

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4166754号
(P4166754)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

(51) Int. Cl.	F I
G 1 1 B 7/24 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 4 1 D
	G 1 1 B 7/24 5 3 5 B
	G 1 1 B 7/24 5 3 5 E
	G 1 1 B 7/24 5 3 5 K
	G 1 1 B 7/24 5 4 1 B
請求項の数 10 (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-534234 (P2004-534234)	(73) 特許権者	390041542
(86) (22) 出願日	平成15年7月1日(2003.7.1)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(65) 公表番号	特表2005-538483 (P2005-538483A)		GENERAL ELECTRIC CO
(43) 公表日	平成17年12月15日(2005.12.15)		MPANY
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/020719		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(87) 国際公開番号	W02004/023469		クタデイ、リバーロード、1番
(87) 国際公開日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(74) 代理人	100093908
審査請求日	平成18年6月30日(2006.6.30)		弁理士 松本 研一
(31) 優先権主張番号	10/233,854	(74) 代理人	100105588
(32) 優先日	平成14年9月4日(2002.9.4)		弁理士 小倉 博
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100106541
			弁理士 伊藤 信和
		(74) 代理人	100129779
			弁理士 黒川 俊久
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 限定再生式記憶媒体とそのデータアクセスを制限する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 第1の基板、
 b) 反射層、
 c) 上記基板と上記反射層の間に設けられたデータ層、
 d) 1種以上のキャリアと1種以上の反応性材料を含む反応性層、及び
 e) 25 における酸素透過率が0.01~1.35 Barrerの光学的に透明な第2の基板であって、反応性層とレーザー入射面の間にある第2の基板を備えるデータ用限定再生式光記憶媒体。

【請求項2】

第2の基板が、100 以上のガラス転移温度を有するポリカーボネート、ポリカーボネート共重合体又はポリカーボネートブレンドを含む、請求項1記載の限定再生式光記憶媒体。

【請求項3】

前記ポリカーボネート、ポリカーボネート共重合体又はポリカーボネートブレンドがさらに添加剤を含んでおり、該添加剤が、該添加剤が存在しない場合に比して、酸素が第2の基板を通して反応性層まで透過するのに要する時間を実質的に増加させる、請求項2記載の限定再生式光記憶媒体。

【請求項4】

前記添加剤が、反可塑剤、顔料、離型剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、脱酸素剤又はこれら

の混合物を含む、請求項 3 記載の限定再生式光記憶媒体。

【請求項 5】

前記脱酸素剤が酸化性化合物を含む、請求項 4 記載の限定再生式光記憶媒体。

【請求項 6】

前記酸化性化合物が、アスコルビン酸、トリヒドロキシ安息香酸、リノール酸、酸化性ポリジエン、酸化性ポリエーテル、不飽和炭化水素、アスコルビン酸化合物、ポリアミド又はこれらの組合せを含む、請求項 5 記載の限定再生式光記憶媒体。

【請求項 7】

前記ポリカーボネート、ポリカーボネート共重合体又はポリカーボネートブレンドがさらに金属触媒を含む、請求項 4 記載の限定再生式光記憶媒体。

10

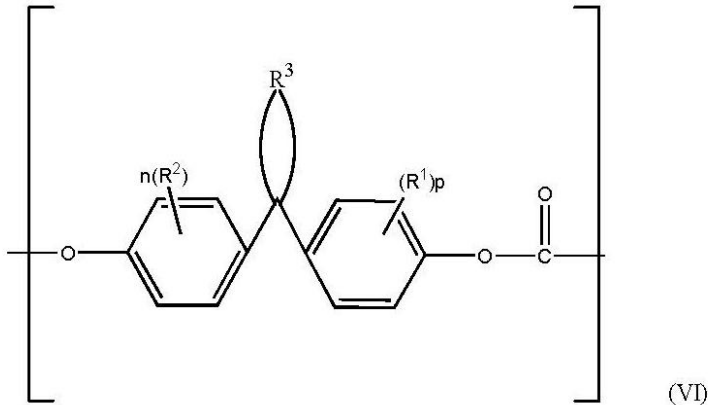
【請求項 8】

前記金属触媒がネオデカン酸コバルトを含む、請求項 7 記載の限定再生式光記憶媒体。

【請求項 9】

前記ポリカーボネートが以下の構造式 (VI)、(VII)、(VIII) 又は (IX) に相当する構造単位を含む、請求項 2 記載の限定再生式光記憶媒体。

【化 1】

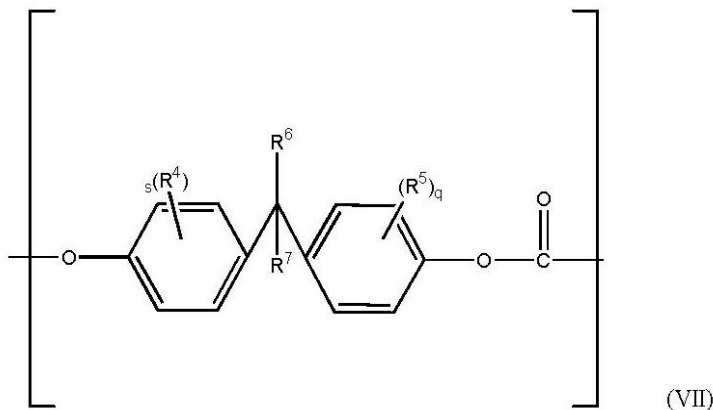


20

[式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に H 又は $C_1 - C_6$ アルキルであり、 R^3 は、 C_{4-13} シクロアルキル基、 C_{1-6} アルキル置換アリール基又は C_{4-13} アリール基 (縮合環系も包含し、アリール基と縮合していても縮合していなくてもよい。) であり、 n は 1 ~ 4 の整数であり、 p は 1 ~ 4 の整数である。]

30

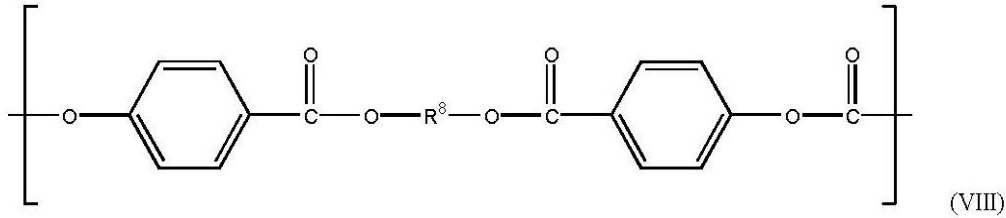
【化 2】



40

[式中、 R^4 及び R^5 は各々独立に H 又は $C_1 - C_6$ アルキルであり、 R^6 及び R^7 は各々独立に $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 $C_1 - C_6$ アルキル置換フェニル又は水素からなる群から選択され、 q は 1 ~ 4 の整数であり、 s は 1 ~ 4 の整数である。]

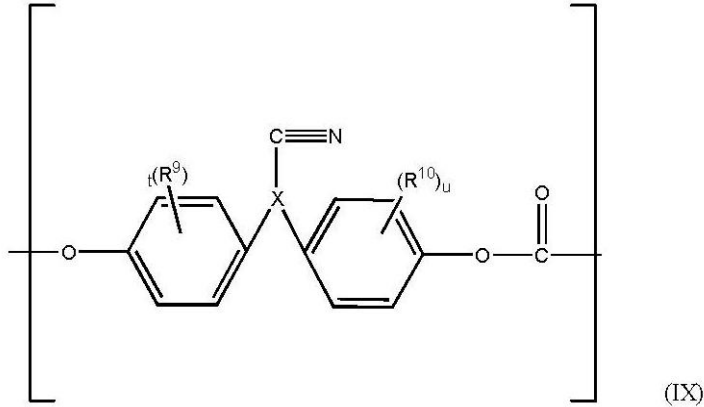
【化 3】



[式中、 R^8 は、二価脂肪族炭化水素基、二価芳香族基及び二価脂肪族エーテル基から選
 択される。]

10

【化 4】



20

[式中、 R^9 及び R^{10} は各々独立に一価炭化水素基又はハロゲン基であり、 X は三価炭化
 水素基であり、 t は0～4の整数であり、 u は0～4の整数である。]

【請求項 10】

前記構造式 (VI) が 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキサ
 ン又はフルオレニリデン - 9 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシベンゼン) からなる、
 請求項 9 記載の限定再生式光記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は記憶媒体に関する。さらに具体的には、本発明は限定再生式記憶媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

光媒体、磁気媒体及び光磁気媒体は、記憶量 1 メガバイト当たり手頃な価格で高い記憶
 容量を可能にする高性能記憶技術の主要資源である。光媒体の使用は、コンパクトディス
 ク (CD)、DVD - 5 や DVD - 9 のような多層構造及び DVD - 10 や DVD - 18
 のような多面フォーマットを始めとするデジタルバーサタイルディスク (DVD)、光磁
 気ディスク (MO)、並びに CD - R、CD - RW、DVD - R、DVD - RW、DVD
 + RW、DVD - RAM などの他の追記型及び書換型フォーマットのようなフォーマット
 (以下、総称して「情報記憶媒体」という。) でオーディオ、ビデオ及びコンピューター
 データ用途に広く普及している。これらのフォーマットでは、データはデジタルデータ列
 として基板にエンコードされる。CD のような光媒体用プリレコード式媒体では、データ
 は、通例、射出成形、スタンピングなどの方法でプラスチック基板表面に形成されたピッ
 ト又は溝である。

40

【0003】

用途によっては、光ディスクの寿命を制限するのが望ましい。例えば、ソフトウェアの
 購入を勧誘するため、試用コンピュータープログラムが潜在的顧客に提供される。かかる

50

プログラムは、限られた期間内での使用を意図したものである。さらに、現在、音楽及び映画が限定期間レンタルされている。こうした各用途では、期間満了時にディスクを返却しなければならない。レンタル期間終了時に返却する必要のない機械読取可能な光ディスクに対するニーズが存在している。限定再生式ディスクは、こうした問題に対する解決策を提供する。

【0004】

限定再生式ディスクは、様々な方式で製造されている。一つの方法は、反射層が所定期間経過後に酸化されてしまうように反射層を多孔質層で保護したディスクを形成することからなる。反射層が一定の酸化レベルに達すると、ディスクは読取不能となる。上記その他の限定再生技術に関する問題は、こうした技術が無効化し得ることである。光ディスクに再生制限を付与する方法が顧客又は零細企業によって容易に無効化できれば、ディスクはもはや「限定再生式」ではなくなる。例えば、コーティング又は材料によって光ディスクを再生不能にしている場合には、そのコーティング及び/又は材料を単に除去又は変性するだけで、無制限に使用できるディスクを得ることができる。

10

【0005】

映画スタジオ側には、知的財産を保護する強い要望がある。簡単に無効化されて無制限に使用できる情報記憶媒体となりかねない限定再生式情報記憶媒体を商品化すれば、知的財産の損失という容認できないリスクを生じるであろう。

【特許文献】

米国特許第4906498号明細書

20

【特許文献】

米国特許第6343063号明細書

【特許文献】

欧州特許出願公開第385341号明細書

【特許文献】

特開昭59-124891号公報

【特許文献】

特開平02-018728号公報

【特許文献】

特開平02-037539号公報

30

【特許文献】

国際公開第01/93257号パンフレット

【0006】

本発明は、a)第1の基板、b)反射層、c)基板と反射層の間に設けられたデータ層、d)1種以上のキャリアと1種以上の反応性材料からなる反応性層、及びe)25における酸素透過率が約0.01~約1.35Barrierの光学的に透明な第2の基板であって、反応性層とレーザー入射面の間にある第2の基板、を備えるデータ用限定再生式光記憶媒体を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

40

本明細書及び特許請求の範囲では多くの用語を用いるが、以下の意味を有するものと定義される。

【0008】

単数形で記載したものであっても、前後関係から明らかでない限り、複数の場合も含めて意味する。

【0009】

「適宜」という用語は、その用語に続いて記載された事象又は状況が起きても起きなくてもよいことを意味しており、かかる記載はその事象又は状況が起こる場合と起こらない場合を包含する。

【0010】

50

「再生時間」とは、再生装置において限定再生式情報記憶媒体を誤りなく再生できる合計時間として定義される。

【0011】

今回、25における酸素透過率が約0.01~約1.35Barrierの光学的に透明な基板を用いることによって、限定再生式情報記憶媒体の再生時間を効果的に延長できることが判明した。なお、1Barrier = $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ である。光学的に透明な基板は、反応性層とレーザー入射面の間に位置し、「第2基板」と呼ばれる。酸素に曝露されると、例えばロイコメチレンブルーのように基本的に無色の反応性材料が酸化されて、不透明又は半透明層（例えば、濃青色染料であるメチレンブルー）を形成する。不透明/半透明層を有する情報記憶媒体は、もはや媒体再生装置では再生できない。その不透明化に要する時間を調整することによって、色素層を用いて所定の用途に望ましい寿命をもつ限定再生式情報記憶媒体を得ることができる。色素層が当初厚さ0.5~0.7mmの第2基板によって空気から隔離されている場合、25における酸素透過率が約0.01~約1.35Barrierの基板を用いると、第2基板の酸素透過率が約1.35Barrierを上回る情報記憶媒体を用いたときに比べて、色素層が不透明になるまでの時間がかなり延びる。

10

【0012】

色素層の不透明化までの時間を延長する第2基板の有効性は、酸素が第2基板を通して反応性色素層中に拡散する速度にある程度依存する。第2基板を通して酸素の漏れが始まるのは、次式で概算されるラグ時間(Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Oxford University Press, 1975)の後である。

20

【0013】

$$L^2 / (6D)$$

(数式1)

式中、Lは第2基板の厚さ、Dは第2基板における酸素の拡散係数である。拡散係数Dは透過率Pと溶解度Sから $D = P / S$ によって得ることができ、ポリカーボネート中の酸素に関してはSは典型的には $6.69 \times 10^{-3} [\text{cc}] / ([\text{cc}][\text{cmHg}])$ (Encyclopedia of Polymer Science, vol VI, p. 568)である。なお、Dは cm^2 / s 単位である。第2基板の厚さが0.6mmで、第2基板の材料が酸素透過率1.39Barrier及び拡散係数 $2.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$ のポリカーボネートである場合、ラグ時間は約8時間である。しかし、拡散係数が $0.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$ に低下すると、溶解度が変化しなければ透過率は約0.47Barrierとなり、ラグ時間は約24時間になる。

30

【0014】

ある種の光媒体フォーマットでは、第2基板の厚さはDVDに関して規定された範囲から変更されることがある。例えば、提案されているブルーレイビデオディスクでは、データ層は100 μm の膜によって空気から隔離される。この場合、十分な拡散ラグ時間を得るには膜の透過率を低くする必要がある。例えば、透過率1.39Barrierの100 μm 厚のポリカーボネート膜を用いると、ラグ時間は13分と予想される。透過率0.013Barrierの膜では、ラグ時間は24時間と予想される。

40

【0015】

情報記憶媒体は、読取りレーザー波長での複屈折が低く光透過率の高い(即ち、光媒体装置で読取り可能な)第2基板を備える。通例、読取りレーザー波長は約390~約430nmの範囲内(青色及び青紫色レーザー)又は約630~約650nmの範囲内(赤色レーザー)にある。第2基板は、情報記憶媒体を媒体装置で読取ることができるように十分な光学的透明度(例えば、約 $\pm 100 \text{ nm}$ 以下の複屈折)を有する材料からなる。理論的には、こうした性質を示すものであれば、どのようなプラスチック材料でも第2基板として使用できる。

【0016】

情報記憶媒体は、第2基板、第1の基板、反応性層、データ層及び反射層を備える。情

50

報記憶媒体は、さらに光吸収層及び接着層を含んでいてもよい。第1基板及び第2基板に用いられるプラスチック材料は、後段の加工プロセス（例えば、後続層の設層）のパラメーター、例えばほぼ室温（約25）から約150までのスパッタリング温度、後の保存条件（例えば、温度約70にも至る高温自動車内）に耐え得るべきである。即ち、プラスチック材料は各種の層の堆積工程及びエンドユーザーによる保存の際の変形を防ぐのに十分な熱安定性をもつことが望ましい。使用可能なプラスチック材料には、ガラス転移温度が約100以上、好ましくは約125以上、さらに好ましくは約140以上、さらに一段と好ましくは約200以上の熱可塑性樹脂（例えば、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリカーボネートなど）があるが、ガラス転移温度が約250を超える材料がさらに好ましく、特にm-フェニレンジアミンをスルホンジアニン又はオキシジアニンで置換したポリエーテルイミド、並びにポリイミド、及びこれらのプラスチック材料の1種以上を含む組合せなどが挙げられる。一般に、ポリカーボネートが用いられる。

【0017】

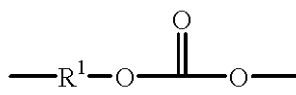
第1基板及び第2基板の材料として可能な例を幾つか挙げると、非晶質材料、結晶質材料及び半結晶質熱可塑性材料、例えばポリ塩化ビニル、ポリオレフィン（特に限定されないが、線状及び環状ポリオレフィンを包含し、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリエステル（特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシルメチレンテレフタレートなど）、ポリアミド、ポリスルホン（特に限定されないが、水素化ポリスルホンなど）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ABS樹脂、ポリスチレン（特に限定されないが、水素化ポリスチレン、シンジオタクチック及びアタクチックポリスチレン、ポリシクロヘキシルエチレン、スチレン-コ-アクリロニトリル、スチレン-コ-無水マレイン酸など）、ポリブタジエン、ポリアクリレート（特に限定されないが、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、メチルメタクリレート-ポリイミド共重合体など）、ポリアクリロニトリル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル（特に限定されないが、2,6-ジメチルフェノール由来のもの、2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体など）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、液晶ポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、芳香族ポリエステル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン及びテトラフルオロエチレン（例えば、テフロン（登録商標））などがあるが、これらに限定されない。

【0018】

本明細書で用いる「ポリカーボネート」及び「ポリカーボネート組成物」という用語は、次の式(I)の構造単位を有する組成物を包含する。

【0019】

【化1】



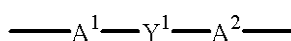
(I)

【0020】

式中、R¹基の総数の約60%以上は芳香族有機基であり、その残部は脂肪族、脂環式又は芳香族基である。好ましくは、R¹は芳香族有機基であり、さらに好ましくは次の式(II)の基である。

【0021】

【化2】



(II)

【0022】

10

20

30

40

50

式中、 A^1 及び A^2 は各々単環式二価アリール基であり、 Y^1 は A^1 と A^2 との 0、1 又は 2 個の原子が介在する橋かけ基である。例示的な実施形態では、 A^1 と A^2 は 1 個の原子で隔てられる。この種の基の非限定的な具体例には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-$ 、メチレン、シクロヘキシルメチレン、2-[2.2.1]-ビシクロヘプチリデン、エチリデン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、アダマンチリデンなどがある。別の実施形態では、 A^1 と A^2 とを隔てる原子は存在せず、その具体例はビフェノールである。橋かけ基 Y^1 は、炭化水素基又は飽和炭化水素基（例えばメチレン、シクロヘキシリデン又はイソプロピリデン）でもよいし、 $-O-$ や $-S-$ のようなヘテロ原子でもよい。

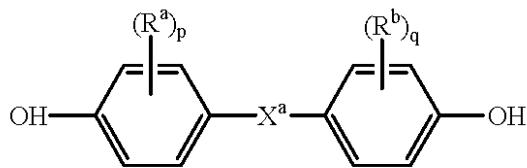
10

【0023】

ポリカーボネートは、 A^1 と A^2 が 1 原子のみで隔てられたジヒドロキシ化合物の反応によって製造できる。本明細書で用いる「ジヒドロキシ化合物」という用語には、例えば、次の一般式 (III) を有するビスフェノール化合物が包含される。

【0024】

【化3】



20

【0025】

式中、 R^a 及び R^b は各々独立に水素、ハロゲン原子又は一価炭化水素基を表し、 p 及び q は各々独立に 0 ~ 4 の整数であり、 X^a は以下の式 (IV) の基のいずれかを表す。

【0026】

【化4】



30

【0027】

式中、 R^c 及び R^d は各々独立に水素原子又は一価線状若しくは環状炭化水素基を表し、 R^e は二価炭化水素基である。

【0028】

適当なジヒドロキシ化合物の幾つかの代表的な非限定例としては、米国特許第 4 2 1 7 4 3 8 号に名称又は式（一般式若しくは具体的式）で開示されているような二価フェノール及びジヒドロキシ置換芳香族炭化水素がある。式 (III) で表されるビスフェノール化合物の具体例を例示すると、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン（以下、「ビスフェノール A」又は「BPA」という。）、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) n - ブタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)プロパン（以下、「DMBPA」という。）、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - プロモフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フ

40

50

ルオレン、4,4 - ビフェノール、並びに1,1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンや1,1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)シクロヘキサン(以下、「DMBPC」又は「BCC」という。)のようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン、並びにこれらのビスフェノール化合物の1種以上を含む組合せが挙げられる。

【0029】

また、ホモポリマーではなくカーボネートコポリマーの使用が望まれる場合には、2種以上の二価フェノールの重合で得られるポリカーボネート、或いは二価フェノールとグリコール、ヒドロキシ末端若しくは酸末端ポリエステル、二塩基酸、ヒドロキシ酸又は脂肪族二酸との共重合体を使用することもできる。一般に、有用な脂肪族二酸は炭素原子数約2 ~ 約40のものである。好ましい脂肪族二酸はドデカン二酸である。

10

【0030】

ポリアリレート及びポリエステル - カーボネート樹脂又はこれらのブレンドも使用できる。枝分れポリカーボネート並びに線状ポリカーボネートと枝分れポリカーボネートのブレンドも有用である。枝分れポリカーボネートは、重合時に枝分れ剤を添加することによって製造できる。

【0031】

こうした枝分れ剤は周知であって、3個以上の官能基を有する多官能性有機化合物及びそれらの混合物があり、官能基としては、ヒドロキシル、カルボキシル、無水カルボキシル、ハロホルミル又はこれらの組合せがある。具体例には、トリメリト酸、トリメリト酸無水物、トリメリト酸三塩化物、トリス - p - ヒドロキシフェニルエタン、イサチン - ビス - フェノール、トリス - フェノールTC(1,3,5 - トリス((p - ヒドロキシフェニル)イソプロピル)ベンゼン)、トリス - フェノールPA(4(4(1,1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル) - エチル) - ジメチルベンジル)フェノール)、4 - クロロホルミルフタル酸無水物、トリメシン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸など、さらにこれらの枝分れ剤の1種以上を含む組合せがある。枝分れ剤は、基板の全重量を基準にして約0.05 ~ 約2.0重量%のレベルで添加できる。枝分れ剤の例及び枝分れポリカーボネートの製造方法は、米国特許第3635895号及び同第4001184号に記載されている。本発明では、あらゆるタイプのポリカーボネート末端基が想定される。

20

【0032】

好ましいポリカーボネートは、A¹及びA²の各々がp - フェニレンでY¹がイソプロピリデンであるビスフェノールAに基づくものである。好ましくは、ポリカーボネートの重量平均分子量は約5000 ~ 約100000原子質量単位の範囲内にあり、さらに好ましくは約10000 ~ 約65000原子質量単位の範囲内にあり、最も好ましくは約15000 ~ 約35000原子質量単位の範囲内にある。

30

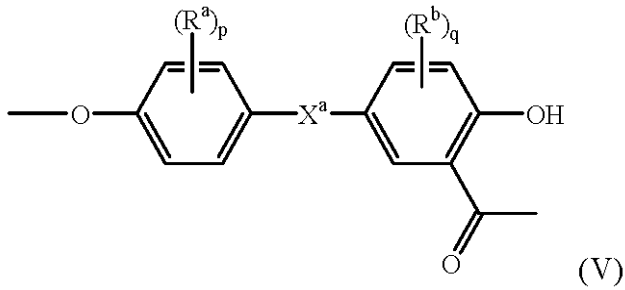
【0033】

ポリカーボネート合成をモニターし、評価するに当たっては、ポリカーボネート生成物中に存在するフリース生成物の濃度を測定することが特に重要である。顕著なフリース生成物の生成はポリマーの枝分れを引き起こし、溶融挙動が制御不能となりかねない。本明細書で用いる「フリース」及び「フリース生成物」という用語は、ポリカーボネート中の次の式(V)の繰返し単位を意味する。

40

【0034】

【化5】



【 0 0 3 5 】

式中、 R^a 、 R^b 、 p 及び q は式(III)に関して記載したものであり、 X^a は式(III)に関して記載した二価基である。

10

【 0 0 3 6 】

ポリカーボネート組成物は、この種の樹脂組成物に通常配合される各種の添加剤を含んでいてもよい。かかる添加剤としては、例えば、充填材又は補強材、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、追加の樹脂、発泡剤など、さらにはこれらの添加剤の1種以上を含む組合せが挙げられる。

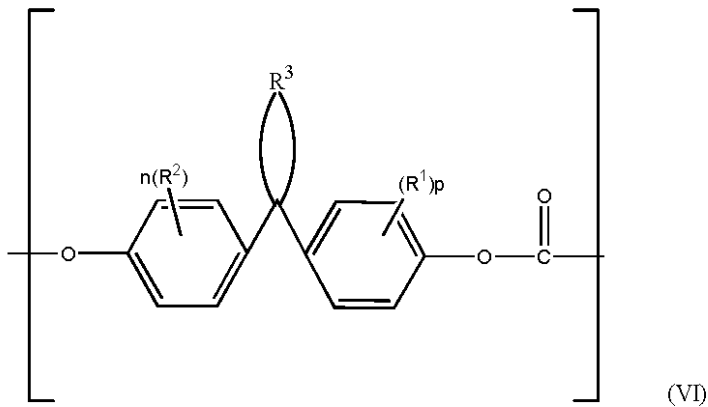
【 0 0 3 7 】

第2基板は25における酸素透過率が約0.01~約1.35 Barrerであることを条件として、通例上述の熱可塑性樹脂である。一般に、第2基板は、ポリカーボネート、ポリカーボネート共重合体又はポリカーボネートブレンドである。典型的には、25における酸素透過率が約0.01~約1.35 Barrerのポリカーボネートの例としては、構造式(VI)及び構造式(VII)に相当する構造単位を含むポリカーボネートが挙げられる。

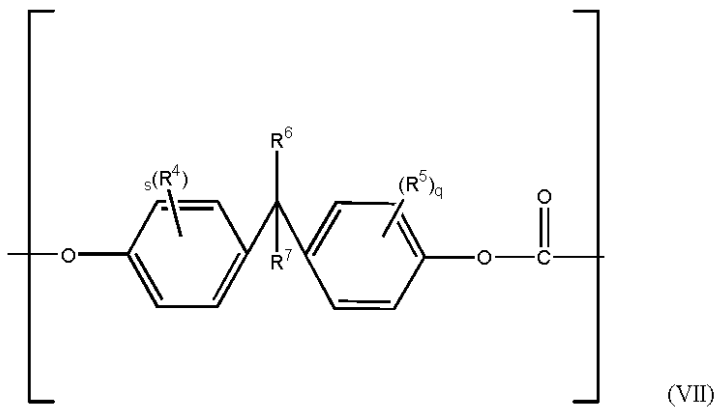
20

【 0 0 3 8 】

【化6】



30



40

【 0 0 3 9 】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 は各々独立にH又は $C_1 - C_6$ アルキルであり、 R^3 は

50

C₃ - 2₀ 脂肪族環であって、適宜ハロゲン、C₁ - 2₀ アルキル、C₃ - 2₀ シクロアルキル、C₃ - 2₀ アリールで置換されていてもよいし、或いはC₃ - 6 芳香族環と縮合していてもよく、R⁶ 及び R⁷ は各々独立に C₁ - C₆ アルキル、フェニル、C₁ - C₆ アルキル置換フェニル又は水素からなる群から選択され、n は 1 ~ 4 の整数であり、p は 1 ~ 4 の整数であり、q は 1 ~ 4 の整数であり、s は 1 ~ 4 の整数である。

【0040】

構造式 (VI) の単位の代表例としては、特に限定されないが、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキサン (DMBPC)、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロペンタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘプタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン (DMBPI)、フルオレニリデン - 9 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシベンゼン) DMBPF 及びこれらの混合物の残基が挙げられる。DMBPC 残基及び DMBPF 残基が構造単位 (VI) として最も好ましい。

10

【0041】

構造式 (VII) の単位の代表例としては、特に限定されないが、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチル) プロパン (DMBPA) 及び 4, 4 - (1 - フェニルエチリデン) ビス (2 - メチルフェニル) (DMbisAP) の残基が挙げられる。

【0042】

本発明の一実施形態では、ポリカーボネートは約 10 ~ 約 100 モル% の DMBPC 残基を含む。DMBPC はシクロヘキサノンとオルトクレゾールから容易に合成できる。

20

【0043】

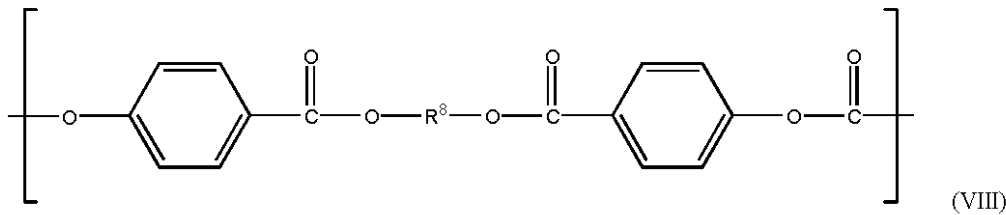
本発明の一実施形態では、ポリカーボネートは約 10 ~ 約 100 モル% の DMBPA 残基を含む。DMBPA はアセトンとオルトクレゾールから容易に合成できる。

【0044】

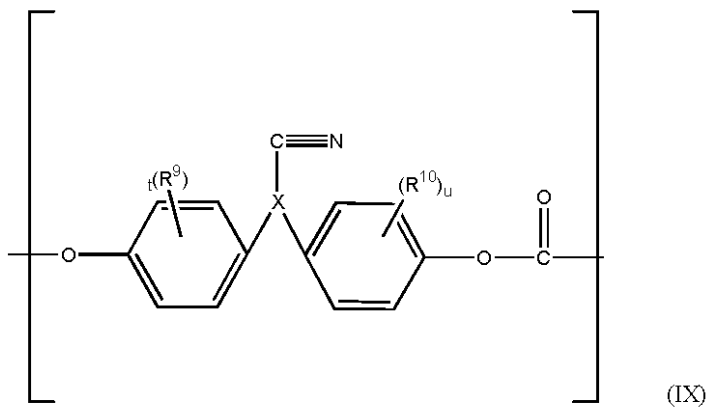
その他、25 における酸素透過率が約 0.01 ~ 約 1.35 Barrier のポリカーボネートとしては、構造式 (VIII) 及び構造式 (IX) に相当する構造単位を含むポリカーボネートが挙げられる。

【0045】

【化7】



30



40

【0046】

式中、R⁸ は、二価脂肪族炭化水素基、二価芳香族基及び二価脂肪族エーテル基から選択

50

され、 R^9 及び R^{10} は各々独立に一価炭化水素基及びハロゲン基であり、 X は三価炭化水素基であり、 t は 0 ~ 4 の整数であり、 u は 0 ~ 4 の整数である。

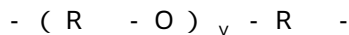
【0047】

構造式 (VIII) の好ましい実施形態では、 R^8 は二価アルキレン、シクロアルキレン、二価アルキレンエーテル又はシクロアルキレンエーテル基である。好ましいアルキレン基は炭素原子数約 1 ~ 約 20 のものであり、直鎖アルキレン基でも、枝分れアルキレン基でもよい。好ましいシクロアルキレン基は環炭素原子数約 4 ~ 約 7 のものである。さらに好ましくは、 R^8 は直鎖二価エチレン基 - $CH_2 - CH_2 -$ 又は直鎖二価ブチレン基 - $CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ である。

【0048】

R^8 で表される二価脂肪族エーテル基は次の一般式を有する。

【0049】



式中、 R^v 及び R^v は各々独立にアルキレン又はシクロアルキレン基であり、 v は約 1 ~ 約 10 の平均値を有する正の数である。 R^v 及び R^v で表される好ましいアルキレン基は炭素原子数約 1 ~ 約 10 のものであり、枝分れアルキレン基でも、直鎖アルキレン基でもよい。 R^v 及び R^v で表される好ましいシクロアルキレン基は環炭素原子数約 4 ~ 約 7 のものである。好ましくは、 R^v 及び R^v はいずれも直鎖エチレン基であり、 v は 1 である。

【0050】

構造式 (IX) の好ましい実施形態では、 t 及び u は 0 又は 1 であり、 R^9 及び R^{10} は各々独立に一価脂肪族基、好ましくはアルキル及びシクロアルキル基である。好ましいアルキル基は炭素原子数約 1 ~ 約 20 のものである。好ましいアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第三ブチル、ペンチル及びネオペンチルがあり、メチルが最も好ましい。好ましいシクロアルキル基は環炭素原子数約 4 ~ 約 7 のものである。好ましいシクロアルキル基の具体例としては、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル及びシクロヘブチルがある。1 個以上の R^9 及び R^{10} 置換基が存在する場合、それらは同一でも異なるものでもよい。好ましくは、 R^9 及び R^{10} はいずれもメチル基であり、最も好ましくはメチル基は芳香族環の X に対して 3, 3 位にある。

【0051】

X は、好ましくは炭素原子数約 1 ~ 約 6 の三価脂肪族基を表す。最も好ましくは、 X は炭素原子数 5 の三価脂肪族基又は炭素原子数 6 の三価脂肪族基である。

【0052】

一般に、構造式 (IX) の芳香族環は、 X で表される炭素鎖中の同じ炭素原子と結合しており、シアノ基は X の末端炭素の 1 つと結合する。

【0053】

酸素透過率の低下したポリカーボネート共重合体又はブレンドを用いてもよい。例えば、モノマーを BPA と共重合して、酸素透過率の低下したポリカーボネートを合成してもよい。モノマーの例としては、脂肪族グリコール、オルト置換ビスフェノール、4, 4 - [2, 2 - オキシビス(エチレン - 1 - オキシカルボニル)ジフェノール] のようなジエステルビスフェノール、5, 5 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサニトリルのようなシアノ置換ビスフェノール並びに芳香族二価フェノールがある。酸素透過率の低いポリマーとポリカーボネートをブレンドして、ポリカーボネートブレンド全体の酸素透過率を下げてよい。ブレンドすることができる酸素透過率の低いポリマーの例としては、ポリアリレート、幾つかの酸素遮蔽グレードのナイロン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレートその他のポリエステルがある。さらに、本発明では、酸素透過率の低下したポリマーポリカーボネートを生成すべく BPA と構造式 (VI)、(VII)、(VIII) 又は (IX) との共重合体も包含される。

【0054】

本発明において、ポリカーボネートに低分子添加剤を添加することによって第2基板の酸素透過率を下げることもできる。例としては、反可塑剤、顔料、離型剤、熱安定剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。酸素透過率を下げるためポリカーボネート基板に分散し得る反可塑剤の具体例としては、ジメチルフタレート及びジフェニルフタレート (Macromolecules 27, 7041-7048, 1994)、その他米国特許第3386935号に開示された反可塑剤が挙げられる。また、染料コーティングの酸化速度(及び反射率減少速度)を下げるため脱酸素剤をポリカーボネート基板に分散させてもよい。光学な透過率を落とさずにポリカーボネートに分散できる脱酸素剤の具体例としては、アスコルビン酸、トリヒドロキシ安息香酸、リノール酸のようなポリ不飽和脂肪酸、その他の酸化性ポリジエン又は酸化性ポリエーテル、不飽和炭化水素、アスコルビン酸化合物、*m*-キシレンジアミンとアジピン酸の縮合ポリマーであるMXD6のようなポリアミド、及びその他の酸化性有機化合物がある。例えば、国際公開第01/83318号、及び米国特許第5049624号、同第5211875号、同第5075372号、同第5529833号参照。酸素を効率よく除去するため、コバルト、銅、ロジウム化合物のような金属触媒を酸化性有機化合物と併用してもよい。最も好ましい触媒としては、ネオデカン酸コバルト(II)、*N,N*-ジアリシリデンエチレンジアミンコバルト(II) (Cosalen)、その他のコバルト塩が挙げられる。

【0055】

通例、第2基板の厚さは約0.5mm~約0.7mmである。本発明の別の実施形態では、第2基板の厚さは約0.05mm~約0.3mmである。

【0056】

第1の基板材料又は第2基板材料の加工(例えば、溶融法によるポリカーボネートの製造)を促進するため、或いは基板材料の特性(例えば粘度)を制御するため、触媒を用いてもよい。使用し得る触媒の具体例としては、水酸化テトラアルキルアンモニウム、水酸化テトラアルキルホスホニウムなどがあり、水酸化ジエチルジメチルアンモニウム及び水酸化テトラブチルホスホニウムが好ましい。触媒は単独で使用しても、酸(例えばリン酸など)のような奪活と併用してもよい。さらに、さらに、コンパウンディング時に水をポリマーメルトに注入し、ベントから水蒸気として除去して残留揮発性化合物を除去してもよい。

【0057】

情報記憶媒体は、まず最初に、単軸又は二軸押出機、混練機、ブレンダーなどの、各種前駆体を適切に混合できる従来の反応器を用いて基板材料を形成することによって製造できる。押出機は、分解を起こさずに基板材料前駆体を溶融するのに十分な高温に維持すべきである。ポリカーボネートに関しては、例えば、約220~約360の範囲の温度、好ましくは約260~約320の範囲の温度を用いることができる。同様に、押出機内の滞留時間は分解が最小限となるように制御すべきである。最高約2分又はそれ以上の滞留時間を用いることができるが、最高約1.5分が好ましく、最高約1分が特に好ましい。所望の形状(通例、ペレット、シート、ウェブなど)に押出す前に、適宜、溶融濾過、スクリーンパック又はその組合せなどによって混合物を濾過して、不都合な夾雑物又は分解生成物を除去してもよい。

【0058】

プラスチック樹脂組成物を製造し終わったら、これを種々の成形技術、加工技術又はそれらの組合せによって、基板に成形すればよい。使用可能な技術としては、射出成形、フィルム流延、押出、プレス成形、ブロー成形、スタンピングなどがある。基板を製造し終わったら、追加の加工、例えば電気メッキ、コーティング技術(スピンコーティング、スプレーコーティング、蒸着、スクリーン印刷、塗装、浸漬など)、積層、スパッタリングなど、並びにこれらの加工技術の1以上を含む組合せを用いて、基板に所望の層を設ければよい。通例、基板の厚さは約600µm以下である。

【0059】

限定再生式ポリカーボネートデータ記憶媒体の一例は、射出成形ポリカーボネート基板

10

20

30

40

50

を備える。基板上に配置できるその他の層としては、データ層、誘電体層、反応性層、接着層、反射層、保護層、第2基板、光吸収層並びにこれらの層の1つ以上を含む組合せがある。

【0060】

記録型の媒体では、データはレーザーでエンコードされる。レーザー照射された活性データ層は相変化を受け、それによってデータストリームを構成する一連の高反射性又は非反射性領域を形成する。これらのフォーマットでは、レーザービームはまず基板を通過してからデータ層に達する。データ層では、ビームはエンコードされたデータに従って反射されるか或いは反射されない。次いで、レーザー光は基板を通過して戻り、光検出装置に入射し、そこでデータが解釈される。したがって、データ層は基板と反射層の間に配置される。光用途のデータ層は、通例、基板層上のピット、溝又はこれらの組合せである。好ましくは、データ層は基板表面に埋め込まれる。通例、射出成形 - 圧縮技術で基板が成形され、本明細書中に定義したような熔融ポリマーが金型に充填される。金型はプレフォーム、インサートなどを含んでいてもよい。ポリマー系を冷却し、少なくとも部分的に熔融状態にあるうちに圧縮することで、らせん状、同心円状その他の整列状態に配列した所望の表面構造（例えば、ピット及び溝）が基板の所望部分（即ち、所望領域の片面又は両面）に刻印される。

10

【0061】

磁気又は光磁気用途用に使用できるデータ層は、読取り可能なデータを保存することができればどのような材料を含んでいてもよく、その例には、酸化物（例えば酸化ケイ素）、希土類元素 - 遷移金属合金、ニッケル、コバルト、クロム、タンタル、白金、テルビウム、ガドリニウム、鉄、ホウ素など、及びこれらの1種以上を含む合金及び組合せ、有機色素（例えばシアニン又はフタロシアニン系色素）、並びに無機相変化化合物（例えば $TeSeSn$ 、 $InAgSb$ など）があるが、これらに限定されない。

20

【0062】

保護層は、ほこり、油その他の夾雑物から媒体を保護し、その厚さは約 $100\ \mu\text{m}$ 超から約 $10\ \mu\text{m}$ 未満とすることができ、ある実施形態では約 $300\ \mu\text{m}$ 以下の厚さが好ましく、約 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚さが特に好ましい。保護層の厚さは通常、少なくとも部分的に、使用する読取り/書込み機構の種類、例えば磁気、光又は光磁気によって決められる。使用可能な保護層としては、特に、耐食性材料、例えば金、銀、窒化物（例えば窒化ケイ素、窒化アルミニウムなど）、炭化物（例えば炭化ケイ素など）、酸化物（例えば二酸化ケイ素など）、ポリマー材料（例えばポリアクリレートやポリカーボネート）、炭素フィルム（ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボンなど）、並びにこれらの材料の1種以上を含む組合せがある。

30

【0063】

誘電体層は、通例、データ層の片側又は両側に配置され、多くの場合熱制御層として用いられ、その厚さは通常約 $1000\ \text{\AA}$ より大きくも小さくもすることができ、約 $200\ \text{\AA}$ 以下のように小さくすることもできる。使用可能な誘電体層には、環境に適合し、好ましくは周囲の層との反応性をもたない材料のうち、窒化物（例えば、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなど）、酸化物（例えば、酸化アルミニウム）、硫化物（例えば、硫化亜鉛）、炭化物（例えば、炭化ケイ素）、及び上述の材料の1種以上を含む組合せがある。

40

【0064】

反射層は、データ取得を可能にするのに十分な量のエネルギー（例えば、光）を反射するのに十分な厚さを有するべきである。通例、反射層は約 $700\ \text{\AA}$ 程度までの厚さを有し得るが、約 $300\ \text{\AA}$ ~ 約 $600\ \text{\AA}$ の厚さが一般に好ましい。可能な反射層には、金属（例えば、アルミニウム、銀、金、ケイ素、チタン、及び上述の金属の1種以上を含む合金や化合物など）を始めとして、特定のエネルギー場を反射し得る材料がある。

【0065】

反応性層は、通例ポリマーマトリックスと反応性材料を共に含有する。反応性層は、当初は情報記憶媒体装置によるデータ読取りが可能な十分な透過性を有するが、後で同装置

50

によるデータ読取りを阻止する（例えば、所定装置のレーザー波長で十分な量の入射光、反射光又はその組合せを吸収する）層を形成する必要がある。典型的には、反射層からの初期反射率を約50%以上とする層を使用でき、約65%以上の初期反射率が好ましく、約75%以上の初期反射率が特に好ましい。媒体が酸素、例えば空気に所望期間（例えば媒体の許容再生時間）曝露された後は、層の反射率が約45%以下、好ましくは約30%以下、さらに好ましくは約20%以下、特に好ましくは約10%未満となるのが望ましい。

【0066】

反応性材料はコーティング処方として記憶媒体に導入することもできるし、接着剤処方中に配合することもできる。反応性層の例としては、反射性層に隣接したPMMAコーティング中の酸素感受性染料又は基板と反射層の間の接着剤層中の反応性染料などが挙げられる。

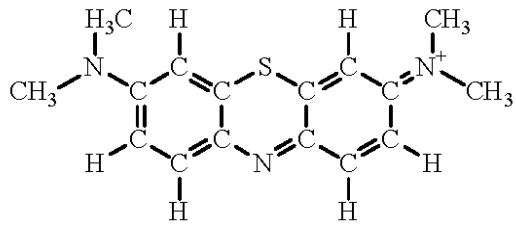
10

【0067】

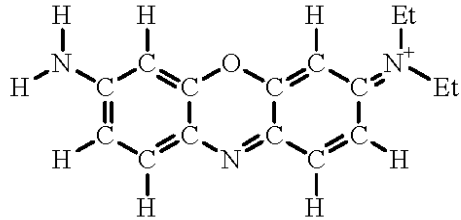
使用可能な反応性材料には、酸素感応性ロイコメチレンブルーもしくは還元型メチレンブルー、プリリアントクレジルブルー、塩基性青3、トルイジン0、及びこれら反応性材料の1種以上を含む反応生成物及び組合せがある。これらの材料の構造を以下に示す。

【0068】

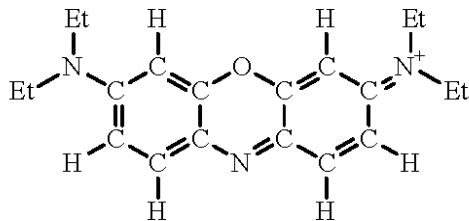
【化8】



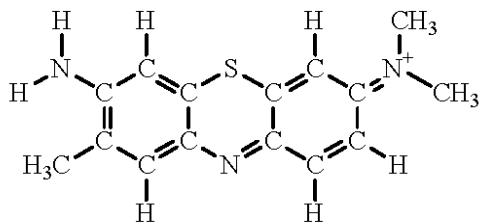
メチレンブルー



ブリリアントクレジルブルー



塩基性青3



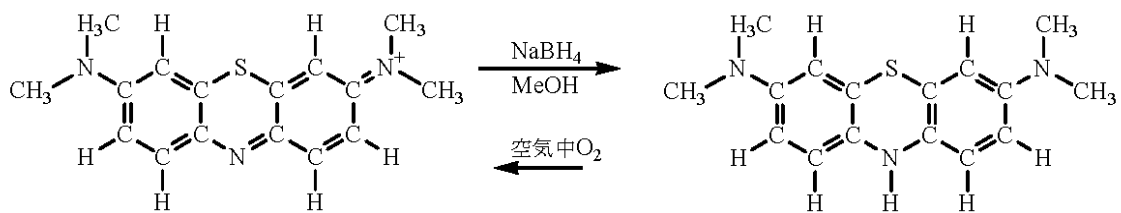
トルイジンブルー O

【 0 0 6 9 】

合成方法及び酸素依存性再酸化による着色型メチレンブルー染料の生成を以下に示す。

【 0 0 7 0 】

【 化 9 】



メチレンブルー

【 0 0 7 1 】

通例、限定再生式情報記憶媒体が再生可能（又は再生不能）となる臨界反射率は約 2 0 % 未満であり、さらに一般的には臨界反射率は約 1 0 % 未満である。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

さらに、基板は、反応性層に達する光を選択的に濾過する染料を含んでもよい。基板を
通って反応性層に達する光の波長を制限することによって光退色耐性が向上する。アント
ラキノン類、ペリレン類、ペリノン類、インダントロン類、キナクリドン類、キサンテン
類、オキサジン類、オキサゾリン類、チオキサンテン類、インジゴイド類、チオインジゴ
イド類、ナフタルイミド類、シアニン類、キサンテン類、メチン類、ラクトン類、クマリ
ン類、ビス-ベンゾオキサキオリルチオフェン(BBOT)類、ナフタレンテトラカルボ
キシル誘導体、モノアゾ系及びジアゾ系顔料、トリアリールメタン類、アミノケトン類、
ビス(スチレル)ピフェニル誘導体、及びこれらの着色剤の1種以上を含む組合せの化学
物質群の染料を基板に配合することによって、適当な光濾過性を得ることができる。光濾
過染料は、脱酸素材料、添加剤及び酸素透過率を低減する構造(VI)、(VII)、(VIII) 10
)及び(IX)の共重合体と、適宜組合せてもよい。

【0073】

上述の酸素感受性ロイコ染料に加えて、データ記憶媒体を限定再生式とするため、その
他多数の他の色素及び光遮蔽材料を合成し反応性層に導入することができる。例えば、使
用可能な他の反応性材料は米国特許第4404257号及び同第5815484号に見い
だされる。さらに反応性材料は、上述の反応性材料のいずれか1種以上を含有する混合物
を含んでいてもよい。

【0074】

反応性層中の反応性材料の量は、情報記憶媒体の所望寿命に依存する。反応性層中の反
応性材料の量は反応性層の全重量を基準にして約0.1重量%を加減とし得るが、約1重
量%が好ましい。反応性材料の上限は約10重量%であり、約7重量%が好ましく、約6
重量%がさらに好ましく、約5重量%がさらに一段と好ましい。 20

【0075】

情報記憶媒体の所望寿命は、反応性材料が酸化してレーザー光吸収染料を形成する速度
に依存する。酸化速度は、反応性層中の反応性材料(例えば、ロイコ染料)と酸素の濃度
に依存する。情報記憶媒体を空気に曝露した後の時間の関数としての反応性層中の酸素濃
度は、基板を通過する酸素の透過率と脱酸素剤の有無に依存する。

【0076】

例えば、ロイコメチレンブルー(LMB)がメチレンブルーに酸化する場合、酸化速度
は次の速度式で表される。 30

【0077】

$$d[LMB]/dt = k_{eff}[O_2][LMB] \quad (\text{数式2})$$

式中、 k_{eff} は実効速度係数であり、特に限定されないが、反応性色素層中の反応体の
温度、圧力、酸性度及び移動度を始めとする環境及び化学的因子に依存する。酸素が基板
に拡散するのに要する時間は、数式1で近似することができる。従って、拡散係数及び透
過率が低いほど、ロイコ染料が酸化を始めるまでの拡散ラグ時間が長くなる。反応性層中
の酸素濃度 $[O_2]$ は、媒体中の各層における適当な境界条件に付されるフィックの拡散
第2法則を解くことによって酸素の拡散係数に戻すことができる(Crank, The
Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Oxford
University Press, 1975)。反応性染料が接着剤中にある 40
場合、透明基板と反応性層の界面での酸素濃度 $[O_2]$ は次のようになる。

【0078】

$$[O_2] = [O_2]_{\infty} \operatorname{erfc}\{L/(4Dt)^{.5}\} \quad (\text{数式3})$$

式中、 erfc は相補的誤差関数であり、 L はcm単位で表す基板の厚さであり、 t は秒
(s)単位で表した時間である。 cm^2/s 単位で表される酸素の拡散係数は一定であると仮定する。
平衡状態での基板中の酸素濃度 $[O_2]_{\infty}$ は、 mol/L 単位で表す酸素
の溶解度と解釈できる。

【0079】

反応性材料は、基板表面への堆積、基板表面の少なくとも一部への含浸又は堆積と含浸
の組合せを行って反応性層を形成するため、好ましくはキャリアと混合される。反応性材 50

料をコーティング処方中に配合する場合、キャリアは、コーティング処方の全重量を基準にして、典型的には約 65 ~ 85 % の範囲、好ましくは約 70 ~ 80 % の範囲で存在する。反応性材料を接着剤処方中に配合する場合、キャリアは接着剤処方の合計重量を基準にして、典型的には約 90 % ~ 約 99.9 % の範囲、さらに典型的には約 95 % ~ 約 99.5 % の範囲にある。使用可能なキャリアには、熱可塑性アクリルポリマー、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリチオレン、UV 硬化性有機樹脂、ポリウレタン、熱硬化性アクリルポリマー、アルキド樹脂、ビニル樹脂など、並びにこれらのキャリアの 1 種以上を含む組合せがある。ポリエステルには、脂肪族ジカルボン酸（例えばフマル酸又はマレイン酸）とグリコール（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなど）との反応生成物、並びにこれらの 1 種以上を含む反応生成物及び混合物がある。

10

【0080】

キャリアとして使用できるエポキシ樹脂には、1 個以上のエポキシ官能基を有するモノマー、二量体、オリゴマー又はポリマー形態のエポキシ材料が含まれる。例えば、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンの反応生成物、エピクロロヒドリンとフェノール - ホルムアルデヒド樹脂の反応生成物などがある。他の有機樹脂は、K e h r 他の特許第 3697395 号及び同第 3697402 号に示されているような、ポリオレフィンとポリチオールの混合物の形態とすることができる。

【0081】

本明細書で用いる「熱可塑性アクリルポリマー」という用語は、1 種以上のアクリル酸エステルモノマーもしくはメタクリル酸エステルモノマーの重合で得られる熱可塑性ポリマーを包含する。これらのモノマーは次の一般式 VII で表される。

20

【0082】



式中、W は水素又はメチル基であり、R^f はアルキル基、好ましくは炭素原子数約 1 ~ 約 20 のアルキル基である。R^f で表されるアルキル基の非限定的な具体例を幾つか挙げると、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシルなどがある。

【0083】

式 VII で表されるアクリル酸エステルモノマーの非限定的な具体例を幾つか挙げると、アクリル酸メチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルなどがある。式 VII で表されるメタクリル酸エステルモノマーの非限定的な具体例を幾つか挙げると、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピルなど、並びにこれらの 1 種以上を含む反応生成物及び組合せがある。

30

【0084】

上述のアクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーの共重合体も、本明細書中で用いる熱可塑性アクリルポリマーという用語に包含される。好ましくは、熱可塑性アクリルポリマーはポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸)のコポリマーである。アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーの重合による熱可塑性アクリルポリマーの製造は、公知の重合法で実施すればよい。熱可塑性アクリルポリマーは、典型的には約 0.300 cm³ g⁻¹ 未満、さらに典型的には約 0.250 cm³ g⁻¹ 未満、最も典型的には約 0.200 cm³ g⁻¹ 未満の固有粘度を有する。

40

【0085】

基板に対する反応性層の接着性を向上させるため、これらの間にプライマーを使用してもよい。プライマーとして有用な熱可塑性アクリルポリマーには、単一種のアクリル酸エステルモノマーから誘導されたアクリルホモポリマー、単一種のメタクリル酸エステルモノマーから誘導されたメタクリルホモポリマー、2 種以上の異なるアクリル酸エステルモノマー、2 種以上の異なるメタクリル酸エステルモノマー又はアクリル酸エステルモノマ

50

ーとメタクリル酸エステルモノマーから誘導された共重合体など、並びにこれらのプライマーの1種以上を含む組合せがある。

【0086】

上述の熱可塑性アクリルポリマーの2種以上の混合物、例えば2種以上の異なるアクリルホモポリマー、2種以上の異なるアクリル共重合体、2種以上の異なるメタクリルホモポリマー、2種以上の異なるメタクリル共重合体、アクリルホモポリマーとメタクリルホモポリマー、アクリル共重合体とメタクリル共重合体、アクリルホモポリマーとメタクリル共重合体、アクリル共重合体とメタクリルホモポリマーの混合物、並びにこれらの反応生成物の混合物も使用できる。

【0087】

適宜、種々のコーティング技術、例えば塗装、浸漬、スプレー、スピンコート、スクリーンプリンティングなどを用いて、反応性層を基板に設層することができる。例えば、反応性層を、ポリカーボネートに実質的に不活性である（即ちポリカーボネートを攻撃したり悪影響を及ぼしたりしない）が、キャリアを溶解することができる比較的揮発性の溶剤、好ましくは有機溶剤と混合することができる。一般に、溶剤中のキャリアの濃度は、約5重量%以上であり、約10重量%以上が好ましく、ポリマーの上限は約25重量%であり、約20重量%以下が好ましい。適当な有機溶剤の例には、エチレングリコールジアセテート、ブトキシエタノール、メトキシプロパノール、低級アルカノールなどがある。一般に、コーティング液中の溶剤濃度は約70重量%以上であり、約75重量%以上が好ましく、ポリマーの上限範囲は約90重量%であり、約85重量%以下が好ましい。

【0088】

反応性層は、適宜、各種添加剤、例えば艶消剤、界面活性剤、チキソトロップ剤など、並びにこれら添加剤の1種以上を含む反応生成物及び組合せを含んでいてもよい。

【0089】

反応性層の厚さは、使用する反応性材料の種類、反応性層中の反応性材料の濃度、及び層の初期及び所望期間後の所望の吸収特性に依存する。反応性材料をコーティング処方中に加えるとき、反応性層の厚さは約1 μ m程度であり、約2 μ mが好ましく、約3 μ mがさらに好ましい。厚さの上限は約15 μ m又はそれ以上であり、約10 μ m以下が好ましく、約6 μ m以下がさらに好ましい。反応性材料を接着剤に加えるとき、反応性層は30~80 μ mの範囲であり、さらに好ましくは40~60 μ mである。

【0090】

反応性層が初期の光を吸収していない状態にあるコーティングなしのディスク又は限定再生式ディスク用のメタライズド反射層から反射される、光ヘッド検出器で測定される光量 $I_{initial}$ は、光ディスクに入射するレーザー光の強度 I_0 と、式 $I_{initial} / I_0 = R_{initial}$ の関係にある。反射率因子 $R_{initial}$ は、反射層の固有反射率と、時間0におけるすべての層内における吸収と散乱による光強度の減衰を考慮したものである。その後反応性層を酸素に曝露すると、染料は光を吸収して光ヘッド検出器に反射して戻る光量が減少する。反応性層中の吸光度 A はベール-ランバールの法則を用いて次のように計算できる。

【0091】

$$A = -\log(I_t / I_0) = cl \quad (\text{数式4})$$

式中、 I_i は反応性層への入射光、 ϵ は染料のモル吸光係数（メチレンブルーでは650nmで約54000L/mole \cdot cm \cdot ）、 l は反応性層の厚さ、 c は経時的に変化する染料の濃度である。従って、反射率 R は、光吸収層を通過する両経路で光を吸収する光吸収反応性層を有する限定再生式ディスクに対して、次の式で近似できる。

【0092】

$$R = I / I_0 = R_{initial} 10^{-2\epsilon cl} \quad (\text{数式5})$$

数式5を用いて、特定の反射率を得るのに必要な染料濃度と反応性層厚さを計算できる。例えば、反応性層厚さが3 μ m、染料がメチレンブルーで濃度0.027mole/Lで反応性層中に存在し、光吸収染料なしのディスクの反射率が70%である場合、光吸収

10

20

30

40

50

染料を有するディスクの反射率は10%と予測される。

【0093】

典型的には、成形基板を脱気してから、反応性層を基板上に配置する。さらに、反応性層を形成するのに用いる反応体は典型的には不活性環境中に保持される。記憶媒体を製造し終わった後、通常ディスクを使用準備が整うまで不活性環境に保持する。典型的には、脱気は不活性ガス、例えば窒素、アルゴン又はヘリウムで行うことができる。

【0094】

上記層の任意の組合せを接着することのできる接着剤層が存在してもよい。接着剤層は、酸素透過性層を形成することができ、データ読取り装置からの光が媒体を通して伝送されるのを実質的に妨害しない(例えば、該装置が使用する光の波長で実質的に透明であり、及び/又は媒体からの反射率を約50%以上、好ましくは約65%以上、さらに好ましくは約75%以上にする)材料であれば、どのような材料からなるものでもよい。適宜、接着層を反応性層としてもよく、すなわち接着層が酸素感受性染料を含んでいてもよい。可能な接着材料には、アクリレート(例えば、架橋アクリレートなど)、シリコンハードコートなど、並びに上述の材料の1種以上を含む反応生成物及び組合せのようなUV材料がある。UV材料の他の例は、米国特許第4179548号及び同第4491508号に記載されている。有用なモノアクリレートモノマーの例としては、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、及びドデシルアクリレートなどがある。有用な多官能価アクリレートモノマーの例としては、ジアクリレート、トリアクリレート、テトラアクリレート、及びこれらの組合せがある。

【0095】

接着層は前記多官能性アクリレートモノマーの1種のみを含んでいてもよいし、或いは多官能性アクリレートモノマーの1種以上を含む混合物(及びそのUV光反応生成物)を含んでいてもよいが、好ましいコーティング組成物は、2種の多官能性モノマーの混合物(及びそのUV光反応生成物)、好ましくはジアクリレートとトリアクリレートの混合物(及びそのUV光反応生成物)を含み、場合によってはモノアクリレートを含有する。接着コーティングは、適宜、未硬化接着コーティングの約50重量%以下の量で、非アクリル系UV硬化性脂肪族不飽和有機モノマーを含んでいてもよい。かかる不飽和有機モノマーには、例えば、N-ビニルピロリドン、スチレンなどの材料、並びに上述の材料の1種以上を含む反応生成物及び組合せがある。

【0096】

接着剤層がアクリレートモノマーの混合物を含有する場合、ジアクリレート対トリアクリレートの重量比が約10/90~約90/10の範囲にあるのが好ましい。ジアクリレートとトリアクリレートの混合物の例には、ヘキサジオールジアクリレートとペンタエリトリールトリアクリレートの混合物、ヘキサジオールジアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートの混合物、ジエチレングリコールジアクリレートとペンタエリトリールトリアクリレートの混合物、ジエチレングリコールジアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートの混合物などがある。

【0097】

接着層は、光増感量(即ち、接着コーティングの光硬化を達成するのに有効な量)の光開始剤を含んでいてもよい。一般に、その量は接着コーティングの全重量を基準にして約0.01重量%(好ましくは約0.1重量%)~約10重量%(好ましくは約5重量%)である。可能な光開始剤には、紫外線露光時に適当な硬質皮膜を形成するケトン型及びヒンダードアミン型物質のブレンドがある。ケトン化合物とヒンダードアミン化合物の重量比は約80/20~約20/80であるのが好ましい。通常、約50/50又は約60/40混合物が極めて満足できる。

【0098】

窒素のような非酸化性雰囲気中で使用される他の可能なケトン型光開始剤には、ベンゾフェノンその他のアセトフェノン、ベンジル、ベンズアルデヒド及びO-クロロベンズアルデヒド、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、9,10-フェナ

10

20

30

40

50

PMMA 溶液	wt (g)	
Dowanol PM [g]	67.1	
合計 Elvacite [g]	15.2	
Elvacite 2008:	15.2	
Elvacite 2010:	0.0	
染料溶液	wt (g)	
メチレンブルー三水和物 [g]	0.66	
カンファースルホン酸 [g]	0.28	
Dowanol PM [g] (染料に対する dowanol 比 5:1)	14.87	
オクタン酸第一スズ [g]	2.85	10
Fluorad 固形分 50% FC-431 [ml]	0.15	

【 0 1 0 5 】

スピナーを 800 rpm で 60 秒間用いて、0.6 mm メタライズド BPA - ポリカーボネート DVD 第 1 基板に、上記溶液を用いて PMMA / ロイコメチレンブルーベースコート塗工した。平均塗膜厚は約 3 μm であった。PMMA / ロイコメチレンブルーベースコート塗工したディスクの 1 枚を窒素チャンバー内で一晩保管した後、塗工メタライズド DVD 第 1 基板の中間部に UV 樹脂 D a i c u r e S D - 6 4 0 を薄いリング状に供給した。次に、非メタライズド BPA - ポリカーボネート第 2 基板を、UV 樹脂のリングを有する第 1 基板ディスクの上面に頂部に置いた。このサンドイッチ体を 1000 rpm で 10 秒間回転させて、UV 接着剤を均一に分散させた。次に、サンドイッチ体をフラッシュキセノン UV ランプの下に 25 秒間通した。このサンドイッチ体を窒素チャンバー中に 48 時間以上保管してから、空気に曝露して反射率の動特性を測定した。

【 0 1 0 6 】

例 3

本例では、本発明の限定再生式ディスクの製造を例示する。限定再生式ディスクは例 2 に記載の通り製造した。ただし、従来技術の BPA - PC 基板に代えて、BPA / DMBPC / DDDA ターポリマー (モル比 49 : 49 : 2) から成形した非メタライズド第 2 基板を用いた。メタライズド第 1 基板も、BPA / DMBPC / DDDA ターポリマーから成形した。ターポリカーボネートの合成は米国特許第 6395364 号に記載されている。

【 0 1 0 7 】

例 2 及び例 3 の塗工ディスクを室温条件に放置し、その間に平均 % 反射率を測定した。% 反射率の低下に伴い、ディスクの色は実質的に無色から青に変化した。BPA - PC 基板 (例 2) 及び BPA / DMBPC / DDDA ターポリマー基板 (例 3) を用いてサンドイッチ構成で製造した限定再生式 DVD の反射率の経時的動特性を図 1 に示す。

【 0 1 0 8 】

例 4

例 2 に記載の通り、限定再生式ディスクを製造した。ただし、従来技術の BPA - PC 基板に代えて、DMBPC ホモポリマーから成形した非メタライズド第 2 基板を用いた。メタライズド第 1 基板は、BPA / DMBPC / DDDA ターポリマーから成形した。

【 0 1 0 9 】

例 5

スピナーを 800 rpm で 60 秒間用いて、0.6 mm 非メタライズド BPA - ポリカーボネート DVD 半ディスクに、例 2 で用いた染料溶液を用いて PMMA / ロイコメチレンブルーベースコート塗工した。平均塗膜厚は約 3 μm であった。PMMA / ロイコメチレンブルーベースコート塗工したディスクの 1 枚を窒素チャンバー内で一晩保管した後、塗工メタライズド DVD 第 1 基板の中間部に UV 樹脂 D a i c u r e S D - 6 4 0 を薄いリング状に供給した。次に、PMMA / ロイコメチレンブルーベースコート塗工したディスクの 1 枚を、UV 樹脂のリングを有する第 1 基板ディスクの上面に頂部に

置いた。このサンドイッチ体を1000rpmで10秒間回転させて、UV接着剤を均一に分散させた。次に、サンドイッチ体をフラッシュキセノンUVランプの下に25秒間通した。このサンドイッチ体を窒素チャンバー中に48時間以上保管した。

【0110】

例6

例5に記載の通り、限定再生式ディスクを製造した。ただし、BPA-PC基板に代えて、BPA/DMBPC/DDDAターポリマーから成形した非メタライズド第2基板を用いた。メタライズド第1基板は、BPA-ポリカーボネートから成形した。

【0111】

例7

例5に記載の通り、限定再生式ディスクを製造した。ただし、BPA-PC基板に代えて、DMBPCホモポリカーボネートから成形した非メタライズド第2基板を用いた。メタライズド第1基板は、BPA-ポリカーボネートから成形した。例2~7についての反射率の動特性及び遅延動特性の結果を、表1及び図1に示す。

【0112】

【表2】

表1

実施例	PMMA/染料コーティングの位置	非メタライズド基板用材料	メタライズド基板用材料	R [%]	5% [hrs]	0% [hrs]
2	メタライズド基板と接着剤の間	BPA-PC	BPA-PC	60.4	19	44
3	メタライズド基板と接着剤の間	DMBPC/BPA/DDDAターポリマー	DMBPC/BPA/DDDAターポリマー	81.4	56	94
4	メタライズド基板と接着剤の間	DMBPCホモポリマー	DMBPC/BPA/DDDAターポリマー	81.4	147	>150
5	接着剤と非メタライズド基板の間	BPA-PC	BPA-PC	51.4	9	32
6	接着剤と非メタライズド基板の間	DMBPC/BPA/DDDAターポリマー	BPA-PC	58.0	32	72
7	接着剤と非メタライズド基板の間	DMBPCホモポリマー	BPA-PC	59.0	94	170

【0113】

表1及び図1のデータから明らかな通り、BPA-PCに比べて酸素透過率の低減したポリカーボネート基板を使用すると、反応性染料の酸化速度が低下し、限定再生式DVDの再生時間が延びる。反射層は良好な酸素拡散障壁であり、問題とする時間尺度ではメタライズド基板から色素層に透過する酸素はほとんど或いは全くない。従って、反射率の減衰速度は、非メタライズド基板を通しての酸素の透過によってほぼ制御される。例5、例6及び例7を対比すると、酸素透過率が次第に低下するポリカーボネートを用いると酸化の開始(ここでは反射率が45%未満に落ちるまでの時間で示す。)が、BPA-PCの9時間から、BPA/DMBPC/DDDAターポリマーの32時間、さらにはDMBPC-PCホモポリマーの94時間へと遅くなる。これらのポリカーボネートの酸素透過率

10

20

30

40

50

は、それぞれ1.38、0.36及び0.10 Barrerである(J. Applied Polym. Sci. 39, 2083-2096, 1990)。例2、例3及び例4で反射率45%となるまでの時間を対比しても、同様の効果がみられる。ただし、これらのサンプルでは、接着層によって追加の酸素拡散障壁が与えられるため、反射率45%反射率に達する時間がほぼ2倍に延びている。(例2、例3及び例4のサンプルは、反射層と接着層の間の反応性色素層と共に製造された。また、例3及び例4での初期反射率は、反射層の厚さの増加のため、他のサンプルよりも高かった。)(1)例5、例6及び例7と同様、反応性色素層が非メタライズド基板と接着層の間にある場合、又は(2)染料が接着層とメタライズド層の間にあるが、接着層が酸素拡散に対する十分な抵抗を与えない場合、又は(3)染料が接着層中にある場合には、酸素透過率がBPA-PCよりも低い非メタライズド基板を用いることが特に重要である。ただし、酸素透過率は、目標破壊時間を超えても限定再生式DVDが再生できるほど遅くすべきではない。非メタライズド基板中の共重合体の組成を変化させることにより、拡散ラグ時間を調整して目標破壊時間を達成することができる。例えば、BPA/DMBPC共重合体を用いて、BPA-PCの9時間からDMBPC-PCホモポリマーの約100時間までラグ時間を変化させることができる。

10

【0114】

例8~15

例5に記載の通り、一連の限定再生式ディスクを製造した。ただし、BPA-PC基板に代えて、種々のDMBPC-ポリカーボネート及びDMBPA-ポリカーボネート、ポリカーボネート共重合体及びポリカーボネートブレンドから成形した非メタライズド第2基板を用いた。メタライズド第1基板はBPA-PCから成形した。さらに、以下の量の原材料を用いた点以外は、例1と同様にコーティング液を調製した。

20

【0115】

【表3】

PMMA 溶液	<u>wt (g)</u>
Dowanol PM [g]	67.1
PMMA Elvacite 2008:	15.2
染料溶液	<u>wt (g)</u>
メチレンブルー三水和物 [g]	1.10
ビフェノール	1.52
カンファースルホン酸 [g]	0.55
Dowanol PM [g]	14.87
オクタン酸第一スズ [g]	2.38
Fluorad 固形分 50% FC-431 [ml]	0.15

30

【0116】

例2~7と同様、これらのサンプルは、非メタライズド基板中の共重合体の組成を変化させることによって、拡散ラグ時間を調整して目標破壊時間を達成することができることを示している。例8~15について、反射率減衰開始に達するまでに要した時間(反射率の10%低下で測定)を、表2に示す。10%反射率に達するのに要した時間で測定された目標破壊時間も表に示す。図2は、例8~15に対する反射率の動特性を示すグラフである。

40

【0117】

【表4】

表 2

実施例	組成	初期	減衰開始	R=10%ま
		反射率	(10%)まで の時間	での時間
		[%]	[hrs]	[hrs]
8	BPA-PC	33.1	9	38
9	DMBPA-BPA 50-50 コポリマー	35.5	31	97
10	DMBPA/BPA-PC 25/75 ブレンド	35.4	15	56
11	DMBPA/BPA-PC 50/50 ブレンド	36.5	28	92
12	DMBPC/BPA/DDDA 49/49/2 ターポリマー	41.1	43	150
13	DMBPC-PC	40.5	>200	>200
14	DMBPC-PC/BPA-PC 75/25 ブレンド	40.5	89	>200
15	DMBPC-PC/BPA-PC 50/50 ブレンド	42	38	136

10

【 0 1 1 8 】

例 1 6

数式 2 ~ 5 を同時に解いて、反応性層中のロイコ染料の酸化に伴う限定再生式 DVD の反射率の減少動特性を予測した。ロイコ染料の初期濃度や実効速度係数 k_{eff} などのパラメータは、例 5 の反射率動特性に最も合致するものを用いた。初期反射率 R_0 は 65% と仮定した。境界条件は、無限小の薄い反応性層が非メタライズド基板と接着層の間に配置されるシミュレーション条件として選択した。これらの環境下において、非メタライズド基板中を拡散する際の反応性層中の酸素濃度は、数式 3 を用いて予測できる。基板材料中の酸素拡散係数を $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ から $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{ s}$ まで変化させた一連のシミュレーションにおいて、反射率の時間依存性を計算した。1.35 ~ 0.067 Barrer の透過率範囲に対して、酸素溶解度は $6.69 \times 10^{-3} [\text{ cc } / (\text{ cc } [\text{ cmHg }])$ で一定であると仮定した。この一連の計算結果から得られる図 3 に示す反射率動特性は、酸素透過率の種々異なる非メタライズド基板の組成を用いることによって限定再生式 DVD についてある範囲の破壊時間が設計できることを例示している。図 3 において、拡散係数 (D) の単位は $\text{ cm}^2 / \text{ s}$ であり、透過率 (P) の単位は Barrer である。

20

30

【 0 1 1 9 】

以上、好ましい実施形態を例示し説明してきたが、本発明の技術思想及び技術的範囲から逸脱せずに様々な修正及び置換を行うことができる。したがって、本発明は単に例示を目的として記載されたことを理解すべきであり、本明細書中に開示した実施例及び実施形態は特許請求の範囲を限定するものと解すべきでない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 2 0 】

【 図 1 】非メタライズド基板の酸素透過率を変化させた限定再生式 DVD に対する反射率動特性を示す。

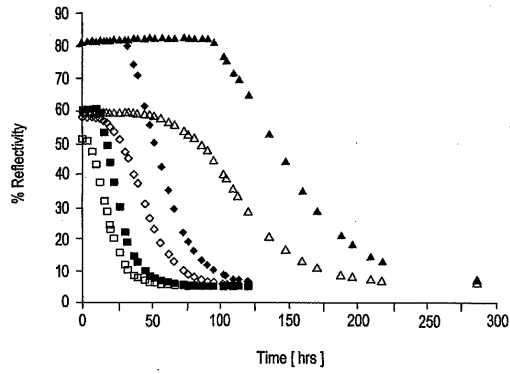
40

【 図 2 】非メタライズド基板が種々の DMBPC - ポリカーボネート又は DMBPA - ポリカーボネートからなる限定再生式 DVD に対する反射率動特性を示す。

【 図 3 】非メタライズド基板の酸素拡散係数を変化させた一連の限定再生式 DVD に対する予想反射率動特性を示す。

【 図 1 】

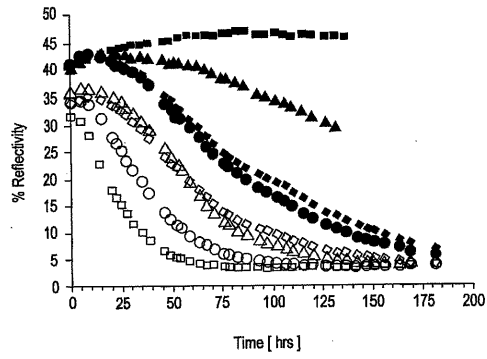
FIG 1



- Example 2
- ◆ Example 3
- ▲ Example 4
- Example 5
- ◇ Example 6
- △ Example 7

【 図 2 】

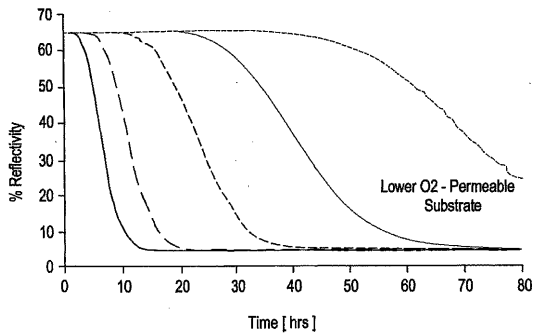
FIG. 2



- BPA - PC
- ◇ DMBPA - BPA 50 - 50 copolymer
- DMBPA / BPA - PC 25/75 blend
- △ DMBPA / BPA - PC 50/50 blend
- ◆ DMBPC/BPA/DDDA 49/49/2 terpolymer
- DMBPC - PC 100%
- ▲ DMBPC - PC / BPA - PC 75/25 blend
- DMBPC - PC / BPA - PC 50/50 blend

【 図 3 】

FIG. 3



- D= 2E-8; P= 1.35
- D= 1E-8; P= 0.67
- - - D= 4E-8; P= 0.27
- D= 2E-9; P= 0.13
- - - D= 1E-9; P= 0.067

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 1 1 B 7/24 5 4 1 M

- (72)発明者 ウィスヌーデル, マーク・ブライアン
アメリカ合衆国、1 2 0 6 5、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、アミティ・ポアント・コート、4 番
- (72)発明者 オルソン, ダニエル・ロバート
アメリカ合衆国、1 2 1 8 6、ニューヨーク州、ボールヒーズビル、クレセント・コート、1 番
- (72)発明者 ランス, ヤン・プレーン
オランダ、エンエル - 4 8 1 5・エーデー・ブレダ、カナリーストラート、1 2 番

審査官 中野 和彦

- (56)参考文献 特表2002-516017(JP, A)
特表2002-516014(JP, A)
特公平05-021753(JP, B2)
国際公開第01/094469(WO, A1)
特開平08-151082(JP, A)
特開2000-163808(JP, A)
特開2002-069320(JP, A)
特開平08-073724(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G11B 7/24