

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年5月11日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049296 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) C08G 18/67 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) C08K 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/020425
- (22) 国際出願日: 2005年11月8日 (08.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-323949 2004年11月8日 (08.11.2004) JP
特願 2005-295993
2005年10月11日 (11.10.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目3番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 江崎 聡 (ESAKI,

Akira) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 松田 修 (MATSUDA, Osamu) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒1076012 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル 12階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

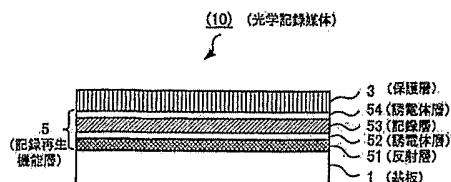
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

/ 続葉有 /

(54) Title: RADIATION CURABLE COMPOSITION AND CURING PRODUCT THEREOF, AND LAMINATE INCLUDING THE SAME

(54) 発明の名称: 放射線硬化性組成物及びその硬化物、並びにその積層体



- 1 (BASE SHEET)
3 (PROTECTION LAYER)
5 (RECORDING REGENERATION FUNCTION LAYER)
(10) (OPTICAL RECORDING MEDIUM)
51 (REFLECTION LAYER)
52 (DIELECTRIC LAYER)
53 (RECORDING LAYER)
54 (DIELECTRIC LAYER)

(57) Abstract: A radiation curable composition that can provide a curing product not only having excellent transparency and mechanical strength but also excelling in a balance between surface hardness and heat resistance/moisture deformation resistance; and a curing product thereof; and a laminate including a layer of the curing product that is suitable for use as an optical recording medium, etc. There is provided a radiation curable composition comprising a monomer having a radiation curing group, which radiation curable composition is cured to provide a curing product having properties such that (1) the light transmittance at a film thickness of $100 \pm 5 \mu\text{m}$ and a wavelength of 550 nm is $\geq 80\%$, (2) with respect to a laminate composed of a polyethylene terephthalate film and, superimposed thereon, a curing product of $100 \pm 5 \mu\text{m}$ film thickness, the surface hardness is $\geq \text{HB}$, and (3) with respect to a laminate composed of a polycarbonate disk and, superimposed thereon, a curing product layer of $100 \pm 5 \mu\text{m}$ thickness, the absolute value of warpage (a mm) measured after being disposed in an environment of 80°C 85% RH for 100 hr, $|a|$ is $\leq 0.5 \text{ mm}$.

perimposed thereon, a curing product layer of $100 \pm 5 \mu\text{m}$ thickness, the absolute value of warpage (a mm) measured after being disposed in an environment of 80°C 85% RH for 100 hr, $|a|$ is $\leq 0.5 \text{ mm}$.

(57) 要約: 優れた透明性、機械的強度を有すると共に、表面硬度と耐熱・耐湿変形性とのバランスに優れた硬化物を与えることができる放射線硬化性組成物、及びその硬化物、並びにその硬化物の層を有し、光記録媒体用等に好適に用いられる積層体を提供する。放射線硬化基を有するモノマー含有放射線硬化性組成物であって、硬化物が、(1) 膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ で、波長 550 nm における光線透過率が 80% 以上、(2) ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物を形成した積層体としての表面硬度が HB 以上、(3) ポリカーボネート製円板上に膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、85% RH の環境下に 100 時間置いた後の反り量 a (mm) の絶対値 $|a|$ が 0.5 mm 以下の物性を有する放射線硬化性組成物。

WO 2006/049296 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

放射線硬化性組成物及びその硬化物、並びにその積層体

技術分野

- [0001] 本発明は、放射線硬化性組成物及びその硬化物、並びにその積層体に関する。詳しくは、優れた透明性、機械的強度を有すると共に、表面硬度と耐熱・耐湿変形性とのバランスに優れた硬化物を与えることができる放射線硬化性組成物、及びその硬化物、並びにその硬化物の層を有し、光記録媒体用等に好適に用いられる積層体に関する。

背景技術

- [0002] 放射線硬化性組成物は、各種被覆材料や接着材料として、或いは、光学用途に広く使用されている。例えば、放射線硬化性組成物の光学用途の具体例として、情報記録媒体、特に光学記録媒体における情報記録層の保護膜が挙げられ、特に、ブルーレーザーを用いる次世代高密度光ディスクに関する検討が近年なされている(特許文献1参照)。この特許文献1には、ウレタン(メタ)アクリレートを保護層に用いているが、保護層を従来のものより厚膜化するため、該保護層のみでは硬度が不十分であり、さらに、コロイダルシリカ微粒子とエチレン性不飽和化合物の硬化物をハードコート層としてその上に積層することで、強度と硬化収縮とのバランスを取っている。しかしながら、このような積層タイプの保護膜は、コスト及び操作性の点等で未だ実用的に不十分であった。
- [0003] 一方、本願出願人は、アルコキシシランのオリゴマーの加水分解物からなるシリカ粒子と、ウレタン(メタ)アクリレート等のウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマー等を含む放射線硬化性組成物を光学用途に用いた場合、基板上に数十 μm 以上の厚膜の硬化物の層を形成した積層体においても、表面硬度、透明性を有すると共に、基板に対する密着性に優れた硬化物の層を与えることができることを見出し、先に特許出願した(特許文献2参照)。しかしながら、本発明者は、この硬化性組成物について更に検討を重ねた結果、基板上に数十 μm 以上の厚膜の硬化物の層を形成した積層体として、高温、高湿の環境下で、積層体に反りが生じ易

いという欠点が内在し、更に、発生した反りが、該環境下を経た常温、常湿下で往々にして増長するという欠点が内在し、これらの反りは、記録されたデータをドライブが読み取ることを妨げたり、或いは、更にその表面にハードコート層が形成されている場合にその割れを引き起こす原因となること等が懸念され、耐熱・耐湿変形性に改良の余地があることが判明した。

[0004] 一方、同様の用途例に対して、シリカ粒子等の無機物を含有せずに、脂環式ジイソシアネートと水酸基含有アルキル(メタ)アクリレートとの反応物としてのウレタンジ(メタ)アクリレート、他のウレタンジ(メタ)アクリレート、及びエチレン性不飽和化合物を含有する放射線硬化性組成物が、透明性、耐磨耗性、記録膜保護性、及び機械特性に優れ、更に、前記耐熱・耐湿変形性にも優れることが知られている(特許文献3)が、本発明者の検討によれば、この組成物は、表面硬度が十分ではないことが判明した。又、アミド基を有するジオールを用いたウレタンアクリレート、脂環式(メタ)アクリレート、及びエチレン性不飽和化合物を含有する放射線硬化性組成物が、基板との密着性、低硬化収縮性、機械的強度、耐腐食性に優れ、前記耐熱・耐湿変形性にも優れることが知られている(特許文献4)が、本発明者の検討によれば、この組成物は、ウレタンアクリレートのジオールがアミド基を含有することに起因し、粘度が高いことが判明した。

[0005] 尚、印刷プラスチックフィルムコーティングの表面特性改質用に好適な放射線硬化性組成物として、従って、シリカ粒子等の無機物を含有するものではないが、ポリエーテルポリオール骨格を有するウレタンアクリレートとポリカーボネートポリオール骨格を有するウレタンアクリレートとの併用により、硬化性に優れ、各種プラスチック基材に対する密着性が良く、耐汚染性、柔軟性、耐磨耗性、耐擦傷性等に優れた膜を形成できることも知られている(特許文献5参照)が、本発明者の検討によれば、この組成物は、硬化収縮が大きいために、硬質の基材上に50 μ m以上の厚膜の硬化物の層を形成した場合、クラックや基材との剥離が生じたり、基材が変形する等の問題があることが判明した。

特許文献1:特開2002-245672号公報

特許文献2:特開2004-169028号公報

特許文献3:特開2003-263780号公報

特許文献4:特開2003-231725号公報

特許文献5:特開平8-92342号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記のように、従来知られているような情報記録層の保護膜に用いられるような透明性を要する放射線硬化性組成物による硬化物では、厚膜化したときの耐熱・耐湿変形性が不十分であることに鑑みてなされたものであって、従って、本発明は、優れた透明性、機械的強度を有すると共に、表面硬度と耐熱・耐湿変形性とのバランスに優れた硬化物を与えることができる放射線硬化性組成物、及びその硬化物、並びにその硬化物の層を有し、光記録媒体用等に好適に用いられる積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、シリカ粒子、及び、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物において、該ウレタン結合を有するモノマー又は／そのオリゴマーに、ポリエーテルポリオール骨格、ポリエステルポリオール骨格、又はポリカーボネートポリオール骨格の複数種の骨格を含ませることにより、前記目的を達成することができることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物であって、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、下記の(1)～(3)の物性を有することを特徴とする放射線硬化性組成物、に存する。

- (1)膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物として、波長 550nm における光線透過率が80%以上であること。
- (2) $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体としての表面硬度がHB以上であること。
- (3)直径 130mm 、厚さ $1.2 \pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板上に膜厚 100 ± 5

μm の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、 $85\%\text{RH}$ の環境下に100時間置いた後の積層体の円周上の反り量 $a(\text{mm})$ の絶対値 $|a|$ が 0.5mm 以下であること。

又、本発明の要旨は、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物であって、 25°C での粘度が $1000\sim 5000$ センチポイズであり、かつ、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、下記の(1)～(3)の物性を有する放射線硬化性組成物、に存する。

(1)膜厚 $100\pm 5\mu\text{m}$ の硬化物として、波長 550nm における光線透過率が 80% 以上であること。

(2) $100\pm 5\mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚 $100\pm 5\mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体としての表面硬度がHB以上であること。

(3)直径 130mm 、厚さ $1.2\pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板上に膜厚 $100\pm 5\mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、 $85\%\text{RH}$ の環境下に100時間置いた後、引き続き 23°C 、 $65\%\text{RH}$ の環境下に168時間置いたときの反り量 $b(\text{mm})$ の絶対値 $|b|$ が 0.5mm 以下であること。

[0008] 又、本発明の要旨は、少なくとも、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物、高分子ポリオール、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、及び、全ての水酸基が炭化水素基によって連結された低分子ポリオールを反応させて得られた、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物であって、 25°C での粘度が $1000\sim 5000$ センチポイズであり、かつ、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、下記の(1)～(3)の物性を有する放射線硬化性組成物、に存する。

(1)膜厚 $100\pm 5\mu\text{m}$ の硬化物として、波長 550nm における光線透過率が 80% 以上であること。

(2) $100\pm 5\mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚 $100\pm 5\mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体としての表面硬度が2B以上であること。

(3)直径 130mm 、厚さ $1.2\pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板上に膜厚 $100\pm 5\mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、 $85\%\text{RH}$ の環境下に100時間置いた後、引き続き 23°C 、 $65\%\text{RH}$ の環境下に168時間置いたときの反り量 $b(\text{mm})$ の絶対

値 $|b|$ が0.5mm以下であること。

発明の効果

- [0009] 本発明によれば、優れた透明性、機械的強度を有すると共に、表面硬度と耐熱・耐湿変形性とのバランスに優れた硬化物を与えることができる放射線硬化性組成物、及びその硬化物、並びにその硬化物の層を有し、光記録媒体用等に好適に用いられる積層体を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明の光学記録媒体用積層体の一実施例を示す断面図である。

符号の説明

- [0011] 1 ;基板
3 ;保護層
5 ;記録再生機能層
51;反射層
52, 54;誘電体層
53;記録層
10;光学記録媒体

発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下、本発明の実施の形態につき代表的な例を示して詳細に説明する。

- [0013] [放射線硬化性組成物の構成成分]

- [0014] (1)放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びそのオリゴマー

本発明の放射線硬化性組成物において、ウレタン結合を有するモノマーとしては、例えば、クロロギ酸エステルとアンモニア又はアミンとを反応させる方法、イソシアネート基を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物とを反応させる方法、尿素とヒドロキシル基を有する化合物とを反応させる方法等により得られる化合物、及び該化合物が反応性基を有する場合にそれをオリゴマー化した化合物を挙げることができる。このうち、一般的にはウレタンオリゴマーを用いるのが簡便であり、該ウレタンオリゴマーは、通常、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物と、ヒドロキシル基

を有する化合物とを常法により付加反応させることにより製造される。

[0015] 分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、テトラメチ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサンジイソシアネート、ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等のポリイソシアネート類が挙げられる。これらのうち、得られるウレタンオリゴマーの色相が良好である点で、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサンジイソシアネート、ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネートの1種類又は2種類以上を組み合わせ用いるのが好ましい。

[0016] ヒドロキシル基を有する化合物としては、2個以上のヒドロキシル基を有するポリオール類が好ましく用いられ、その具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、エオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 3, 5-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、1, 2-ジメチロールシクロヘキサン、1, 3-ジメチロールシクロヘキサン、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン等のアルキレンポリオール類等の低分子ポリオール、及びそれらの多量体としての高分子ポリオールが挙げられる。尚、ここで、低分子ポリオールとしては、分子量が200以下、好ましくは170以下、更に好ましくは150以下のものを言い、高分子ポリオールとしては、分子量が200より大きく、好ましくは400以上、更に好ましくは600以上のものを言う。

[0017] 中でも、本発明においては、低分子ポリオールとしては、例示した如く、全ての水酸基が炭化水素基によって連結されたものであるのが好ましく、又、高分子ポリオールとしては、エーテル結合を有するポリエーテルポリオール、多塩基酸との反応による、

或いは環状エステルの開環重合による、エステル結合を有するポリエステルポリオール、又は、カーボネートとの反応による、カーボネート結合を有するポリカーボネートポリオールであるのが好ましい。尚、本発明においては、アミド結合を有するポリアミドポリオールも挙げられる。又、ポリオール類の少なくとも一部、好ましくはポリオール類合計の15モル%以上、更に好ましくはポリオール類合計の30モル%以上は、分子量500～2500であるのが好ましい。

[0018] そのポリエーテルポリオールとしては、具体的には、例えば、前記ポリオール類の多量体の外、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの開環重合体としてのポリテトラメチレングリコール等、及び、前記ポリオール類の、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン等のアルキレンオキシドの付加物等が挙げられる。

[0019] また、そのポリエステルポリオールとしては、具体的には、例えば、前記ポリオール類と、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等の多塩基酸との反応物、及び、カプロラクトン等の環状エステルの開環重合体としてのポリカプロラクトン等が挙げられる。

[0020] また、そのポリカーボネートポリオールとしては、具体的には、例えば、前記ポリオール類と、エチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート、又は、ジフェニルカーボネート、4-メチルジフェニルカーボネート、4-エチルジフェニルカーボネート、4-プロピルジフェニルカーボネート、4, 4'-ジメチルジフェニルカーボネート、2-トリル-4-トリルカーボネート、4, 4'-ジエチルジフェニルカーボネート、4, 4'-ジプロピルジフェニルカーボネート、フェニルトリルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、フェニルクロロフェニルカーボネート、フェニルナフチルカーボネート、ジナフチルカーボネート等のジアリールカーボネート、又は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、ジ-n-アミルカーボネート、ジイソアミルカーボネート等のジアルキルカーボネート等との反応物等が挙げ

られる。

- [0021] また、そのポリアミドポリオールとしては、具体的には、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ヒドロキシカルボン酸エステルと、アンモニア、または、エタノールアミン等の第一級アミン、または、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等の第二級アミンと、2-アミノ-1-ブタノール等の水酸基を有する化合物とを、例えば化学量論量を添加し攪拌して均一に混合し、70℃以上の温度にて6～48時間加熱して得られた反応物等が挙げられる。
- [0022] また、上記ヒドロキシル基を含有する化合物の一部を、ヒドロキシル基と(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物とすることで、ウレタンアクリレートオリゴマーを製造することができる。その(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物の使用量としては、通常、全ヒドロキシル基含有化合物中の30～70%であり、その割合に応じて、得られるオリゴマーの分子量を制御することができる。
- [0023] ヒドロキシル基と(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物としては、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、グリシジルエーテル化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物、グリコール化合物のモノ(メタ)アクリレート体等が挙げられる。
- [0024] さらに、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物1分子と、ヒドロキシル基と(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物2分子とを付加反応させることにより、両末端に(メタ)アクリロイル基を有する、ウレタンオリゴマーを製造することができる。特に、両末端に(メタ)アクリロイル基を有するウレタンオリゴマーは、得られる樹脂硬化物の密着性や表面硬化度がさらに増すという利点がある。
- [0025] これらのイソシアネート基を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物との付加反応は、公知の方法、例えばイソシアネート基含有化合物存在下に、ヒドロキシル基含有化合物と付加反応触媒、例えばジブチルスズラウレートとの混合物を50～90℃の条件下で滴下することにより行うことができる。
- [0026] 本発明におけるこれらのウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーは、前述のポリエーテルポリオール骨格、ポリエステルポリオール骨格、及びポリカー

ボネートポリオール骨格よりなる群から選択された2種以上の骨格を含むものであることを特徴とする。これにより、本発明の放射線硬化性組成物を、表面硬度と耐熱・耐湿変形性のバランスに優れた硬化物を与えるものとすることができる。

[0027] 前述のポリエーテルポリオール骨格、ポリエステルポリオール骨格、及びポリカーボネートポリオール骨格よりなる群から選択された2種以上の骨格を含む各骨格の組み合わせのケースとしては、3種を同時に含んでもよいが、2種を含むのが好ましく、具体的には、(1)ポリエーテルポリオール骨格とポリエステルポリオール骨格とを含む場合、(2)ポリエーテルポリオール骨格とポリカーボネートポリオール骨格とを含む場合、及び(3)ポリエステルポリオール骨格とポリカーボネートポリオール骨格とを含む場合、が挙げられる中で、(1)の場合は耐熱・耐湿変形性がより優れ、(3)の場合は表面硬度がより高く、(2)の場合は(1)と(3)の中間的な特性を有することとなる。但し、ポリカーボネートポリオール骨格を含む(2)の場合と(3)の場合は、後述のシリカ粒子の分散性が低下し、シリカ粒子の表面処理の程度によっては、組成物中でゲルが発生したり白濁したりする可能性があるので、例えば、前述のシランカップリング剤としてアルキル基を有するトリアルコキシシランの使用量を抑えることが好ましく、アルキル基を有するトリアルコキシシランを用いないのが特に好ましい。従って、これらの(1)～(3)の中では、そのような制約のない(1)の場合が最も好ましい。

[0028] 尚、本発明におけるウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーが、前述のポリエーテルポリオール骨格、ポリエステルポリオール骨格、及びポリカーボネートポリオール骨格よりなる群から選択された2種以上の骨格を含むものであるためには、前述の各骨格を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーの2種以上の混合物である場合、又は、前述の骨格の2種以上を同一分子内に有するモノマー又は／及びそのオリゴマーである場合、が具体的に挙げられる。中で、組成物としての保存安定性、組成物及び硬化物としての透明性等の面から、前述の骨格の2種以上を同一分子内に有するモノマー又は／及びそのオリゴマーである場合が好ましい。

[0029] また、本発明におけるウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマー中、前述のポリエーテルポリオール骨格、ポリエステルポリオール骨格、又はポリカーボネートポリオール骨格に由来する構成単位の含有割合としては、全ポリオール骨格

に対して、ポリエーテルポリオール骨格は、20重量%以上であるのが好ましく、30重量%以上であるのが更に好ましく、40重量%以上であるのが特に好ましく、又、90重量%以下であるのが好ましく、85重量%以下であるのが更に好ましく、80重量%以下であるのが特に好ましい。ポリエーテルポリオール骨格が前記範囲未満では、硬化物としての表面硬度が低下したり、耐熱・耐湿性が低下し易い傾向となり、一方、前記範囲超過では、硬化物としての吸水率が増大したり、寸法安定性が低下し易い傾向となる。又、ポリエステルポリオール骨格は、10重量%以上であるのが好ましく、15重量%以上であるのが更に好ましく、20重量%以上であるのが特に好ましく、又、80重量%以下であるのが好ましく、70重量%以下であるのが更に好ましく、60重量%以下であるのが特に好ましい。ポリエステルポリオール骨格が前記範囲未満では、硬化物としての耐熱・耐湿性が低下し易い傾向となり、一方、前記範囲超過では、硬化物としての表面硬度が低下したり、寸法安定性が低下し易い傾向となる。

[0030] 本発明におけるウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーは、その基材への密着性を向上させる等の目的で、その一部にスルホン酸基、燐酸基、カルボキシル基等の酸性基、或いは2個以上の水酸基を含むいわゆる酸ポリオールの骨格を有していてもよい。酸ポリオールの具体例としては、2-スルホ-1, 4-ブタンジオール及びそのナトリウム塩等のアルカリ金属塩、5-スルホ-ジ-β-ヒドロキシエチルイソフタレート及びそのナトリウム塩等のアルカリ金属塩、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノエチルスルホン酸及びそのテトラメチルアンモニウム塩、そのテトラエチルアンモニウム塩、そのベンジルトリエチルアンモニウム塩、等のスルホン酸類及びそれらのアルカリ金属塩やアミン塩類、ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェート及びそのテトラメチルアンモニウム塩、そのナトリウム塩等のアルカリ金属塩、等の燐酸エステル類及びそれらのアミン塩やアルカリ金属塩類、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールノナン酸、ジヒドロキシ安息香酸、等のアルカノールカルボン酸類及びこれらのカプロラクトン付加物類、ポリオキシプロピレントリオールと無水マレイン酸或いは無水フタル酸とのハーフエステル化合物、等の1分子中に2個のヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する化合物類、等が挙げられる。本発明におけるウレタン結合を有するモノマー

又は／及びそのオリゴマーにおける酸ポリオール含有量は、30重量%以上であるのが好ましく、20重量%以上であるのが更に好ましく、10重量%以上であるのが特に好ましい。

[0031] 上述のようなウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーとしては、透明性の高い材料が好ましく、例えば、芳香環を有していない化合物であるのが好ましい。芳香環を含有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを用いた硬化性組成物及び硬化物は、得られるものが着色物であったり、最初は着色していなくても保存中に着色したり着色が強まってしまうこと、いわゆる黄変、がある。これは芳香環を形成する二重結合部分が、エネルギー線によってその構造を不可逆的に変化させることがこれらの原因であると考えられている。このため、該モノマー又は／及びそのオリゴマーは、芳香環を有しない構造を持つことで、色相の悪化が無く、かつ光線透過性も低下することなく、オプトエレクトロニクス用途など、無色透明が要求される用途への応用に特に適する利点がある。

[0032] ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーにおいて、芳香環を有しないモノマー又は／及びそのオリゴマーは、上記の中で、芳香環を含まないイソシアネート基含有化合物と芳香環を含まないヒドロキシル基含有化合物とを付加反応することにより製造できる。例えば、イソシアネート化合物として、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサンジイソシアネート、ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネートの1種類又は2種類以上を組み合わせる用いるのが好ましい。

[0033] 本発明の放射線硬化性組成物において、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーとしては、通常、放射線硬化性官能基を有する。これにより、ウレタン結合を有するモノマーやオリゴマーが放射線硬化網目構造に組み込まれて一体となるため、凝集性が増し、結果として凝集破壊が起きにくく、密着性が向上する利点がある。また、酸素の自由な移動を制限する効果も高まるので、表面硬化度も向上する利点がある。

[0034] 放射線硬化性基としては、放射線による重合性を有する基であれば特に制限はないが、ラジカル反応性を有する基、光カチオン硬化型グリシジル基のような光カチオ

ン反応性を有する基、光アニオン反応性を有する基、及びチオール基のような光チオール・エン反応性を有する基が挙げられ、このなかでもラジカル反応性を有する基が好ましい。

[0035] このようなラジカル反応性を有する官能基としては、例えば(メタ)アクリロイル基、ビニル基などが挙げられるが、そのなかでも重合反応速度、透明性、塗布性の点から(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。(メタ)アクリロイル基を用いる場合、全放射線硬化性官能基数の50%以上が(メタ)アクリロイル基であれば構わない。

[0036] さらに該モノマー又は／及びそのオリゴマーは、1分子中に、放射線硬化性基を2個以上有する化合物を主体とするのが好ましい。ここで「主体とする」とは、全モノマー又は／及びそのオリゴマーの50重量%以上を占めることを言う。この場合、放射線による重合反応により3次元の網目構造を形成し、不溶不融の樹脂硬化物を与えることができる。本発明においては、放射線硬化性基を、活性エネルギー線(例えば紫外線)、電子線などの放射線で重合させることにより、高速で硬化させることができる。放射線硬化は一般に秒単位の非常に高速で進み、従って、高度な透明性を有する硬化物を得ることができる。これに対して熱重合は数十分～数時間単位と時間がかかるため好ましくない。

[0037] 本発明においては、ウレタン結合を有するモノマーのみを用いてもよいし、ウレタン結合を有するオリゴマーのみを用いてもよいし、両者を混合して用いても良い。該モノマーは、該オリゴマーと比較して低粘度な液状であるものが多いので、他の成分と混合する場合に有利である。また、コーティングや注型成形等の成形がしやすい利点がある。ただし、中には毒性を有するものがあり、注意が必要である。一方、オリゴマーは、概して粘度が高く、取り扱いが難しい場合がある。しかしながら、表面硬化度に優れ、硬化収縮が小さい傾向があり、また硬化物の機械的特性、特に引っ張り特性や曲げ特性が良好であるものが多い利点がある。

[0038] また、本発明においてウレタン結合を有するモノマーやオリゴマーは親水性であっても良いが、疎水性であることが好ましい。また、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーとしては、なかでも分子量が比較的高いオリゴマーを用いるのが好ましい。好ましくは分子量が1000以上であり、より好ましくは分子量2000以上

である。また、通常、5万以下、好ましくは3万以下、さらに好ましくは2万以下、より好ましくは1万以下、特に好ましくは5000以下である。

[0039] このような比較的高分子量の該オリゴマーを用いることにより、硬化物の表面硬化度、密着性が向上する傾向がある。その理由は明らかではないが、該オリゴマーを含む組成物は、硬化収縮も小さくなる傾向があることから、官能基密度が比較的小さく硬化反応が効率的に行われること、硬化収縮による密着界面における残留歪みが小さいこと等が、表面硬化度及び密着性向上に関係していると推定される。なお、このような高分子量のオリゴマーは1種のみ用いてもよいし、2種以上を混合して用いても良い。また、より低分子量の他のモノマーやオリゴマーと併用しても良い。分子量が著しく高いオリゴマーを用いる場合には、組成物の粘度が上昇し、成形性や作業性が悪化することがあるが、この場合は低分子量のオリゴマーやモノマー、反応性希釈剤の添加量を増加させることにより改善できる。

[0040] 本発明の放射線硬化性組成物に、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを用いると、得られる硬化物の経時密着性や表面硬化度が増すという利点がある。ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを用いたときに密着性が向上する現象は、ウレタン結合の電気的極性によって、被着体との相互作用が強められることに由来すると考えられる。また、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを用いたときに表面硬化度が向上する理由は明らかではないが、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを一定量以上含有する組成物中においては、ウレタン結合の電気的極性に由来する分子内水素結合や分子間水素結合が形成され易いために、有機分子の凝集性が高められ、結果として酸素の組成物中における自由な移動を阻害し、ラジカル重合阻害が抑制されていること等が、その主な理由であると推定される。

[0041] 該モノマー又は／及びそのオリゴマーの含有量としては、通常、放射線硬化性組成物中に40重量%以上が好ましく、さらに好ましくは50重量%以上であり、又、95重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは90重量%以下である。少なすぎると硬化物を形成するときの成形性や機械強度が低下し、クラックが生じやすくなるため好ましくない。逆に多すぎると、硬化物の表面硬度が低下するため好ましくない。

[0042] (2) エチレン性不飽和基を有する化合物

本発明の放射線硬化性組成物には、前記放射線硬化性基を有するモノマー及び／又はそのオリゴマーの外に、その他の放射線硬化性モノマー又は／及びそのオリゴマー、好ましくは2官能又は3官能の(メタ)アクリレート化合物を混合して用いてもよい。

[0043] 該2官能又は3官能の(メタ)アクリレート化合物としては、脂鎖式ポリ(メタ)アクリレート、脂環式ポリ(メタ)アクリレート、芳香族ポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。具体的には、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリイソブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA、F、またはS等のビスフェノールのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、またはブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA、F、またはS等のビスフェノールの水添誘導体のジ(メタ)アクリレート、各種ポリエーテルポリオール化合物と他の化合物とのブロック、またはランダム共重合体のジ(メタ)アクリレート等のポリエーテル骨格を有する(メタ)アクリレート類、及び、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート、p-ビス[β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]キシリレン、4, 4'-ビス[β-(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ジフェニルスルホン等の2価の(メタ)アクリレート類、トリメチロールプロパントリス(メタ)アクリレート、グリセリントリス(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリス(メタ)アクリレート等の3価の(メタ)アクリレート類、ペンタエリスリトールテトラキス(メタ)アクリレート等の4価の(メタ)アクリレート類、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の5価以上の(メタ)アクリレート類等の不定多価の(メタ)アクリレート類等が例示される。これらのうち、架橋生成反応の制御性から上記2価の(メタ)アクリレート類は好ましく用いられる。又、硬化物の架橋構造の耐熱性、表面硬度の向上等を目的として、3官能以上の(メタ)アクリレート類が好ましく用いられる。その具体例としては

、上記に例示されたトリメチロールプロパントリス(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリス(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の外、イソシアヌレート骨格を有する3官能の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

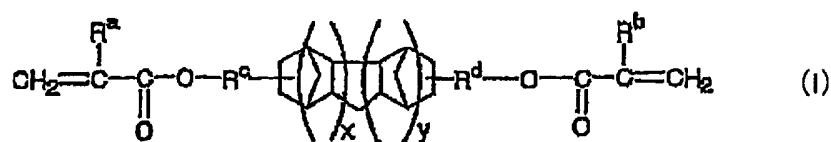
[0044] 又、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ヒドロキシカルボン酸エステルと、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、6-アミノ-1-ヘキサノール等の、第1級又は第2級アミノ基を含むアミノアルコール化合物とを、当量比となるように混合し、90~100℃で6時間以上加熱させてアミド基含有アルコールを合成し、これを前駆体として、触媒の存在下で(メタ)アクリル酸と脱水エステル化する方法、或いは、エステル交換触媒の存在下で(メタ)アクリル酸エステルとエステル交換反応を行う方法等により得られる、2官能又は3官能等の(メタ)アクリレート、具体的には、例えば、N-メチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-3-(メタ)アクリロイルオキシプロパナミド、N-メチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド、N-メチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-5-(メタ)アクリロイルオキシペンタナミド、N-メチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサナミド、N-エチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-3-(メタ)アクリロイルオキシプロパナミド、N-エチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド、N-エチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-5-(メタ)アクリロイルオキシペンタナミド、N-エチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサナミド、N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-3-(メタ)アクリロイルオキシプロパナミド、N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド、N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-5-(メタ)アクリロイルオキシペンタナミド、N-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサナミド、N-メチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-3-(メタ)アクリロイルオキシプロパナミド、N-メチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド、

ド、N-メチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-5-(メタ)アクリロイルオキシペンタナミド、N-メチル-N-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル-6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサナミド、N-メチル-N-4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-3-(メタ)アクリロイルオキシプロパナミド、N-メチル-N-4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド、N-メチル-N-4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-5-(メタ)アクリロイルオキシペンタナミド、N-メチル-N-4-(メタ)アクリロイルオキシブチル-6-(メタ)アクリロイルオキシヘキサナミド、N,N-ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド、N,N-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド、N,N-ビス[2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド、N,N-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシブチル]-4-(メタ)アクリロイルオキシブタナミド等も挙げられる。

[0045] 更に、エチレン性不飽和化合物として、接着性、密着性を向上させる目的で、水酸基を含有した(メタ)アクリレート化合物が好ましく添加される。具体的な化合物の例としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0046] 前記に例示の(メタ)アクリレート類のうち、得られる重合体の透明性と低光学歪みをバランスよく実現する点で特に好ましいのは、下記成分A及び下記成分Bを添加使用することである。成分Aは、下記一般式(I)で示される脂環骨格を有するビス(メタ)アクリレートである。

[0047] [化1]

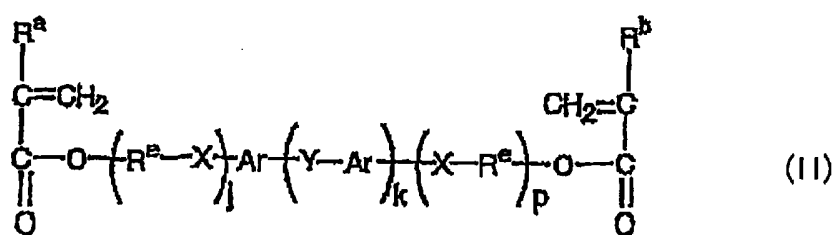


[0048] [式(I)において、 R^a 及び R^b はそれぞれ独立して、水素原子、又はメチル基を示し、 R^c 及び R^d はそれぞれ独立して、炭素数6以下のアルキレン基を示し、 x は1又は2を、 y は0又は1を、それぞれ表す。]

[0049] 上記一般式(I)で示される成分Aの具体例としては、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン=ジアクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビス(ヒドロキシメチル)ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]ペンタデカン=ジアクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]ペンタデカン=ジメタクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)ペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]ペンタデカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物等が挙げられる。これらのトリシクロデカン化合物及びペンタシクロデカン化合物は、複数種を併用してもよい。

[0050] 成分Bは下記一般式(II)で表される硫黄原子を有するビス(メタ)アクリレートである。

[0051] [化2]



[0052] [式(II)において、R^a及びR^bは上記一般式(I)におけるR^a及びR^bと同じものが用い得、各R^eはそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を表す。各Arはそれぞれ炭素数が6～30であるアリーレン基又はアラルキレン基を表し、これらの水素原子はフッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。各Xはそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表し、各Xが全て酸素原子の場合、各Yのうち少なくとも一つは硫黄原子又はスルホン基(−SO₂−)を、各Xのうち少なくとも1つが硫黄原子の場合、各Yはそれぞれ硫黄原子、スルホン基、カルボニル基(−CO−)、並びにそれぞれ炭素数1～12のアルキレン基、アラルキレン基、アルキレンエーテル基、アラルキレンエーテル基、アルキレンチオエーテル基及びアラルキレンチオエーテル基のいずれかを表し、j及びpはそれぞれ独立して1～5の整数を、kは0～10の整数を表す。またkが0の時はXは硫黄原子を表す。]

[0053] 上記一般式(II)で示される成分Bを具体的に例示すれば、 α 、 α' ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ーpーキシレン、 α 、 α' ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ーmーキシレン、 α 、 α' ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ー2, 3, 5, 6ーテトラクロロpーキシレン、4, 4'ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]ジフェニルスルフィド、4, 4'ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ジフェニルスルフィド、4, 4'ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ジフェニルスルホン、4, 4'ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ジフェニルケトン、2, 4'ービス[β ー(メタ)アクリロイルオキシエチルチオ]ジフェニルケトン、5, 5'ーテトラブロモジフェニルケトン、 β 、 β' ービス[pー(メタ)アクリロイルオキシフェニルチオ]ジエチルエーテル、 β 、 β' ービス[pー(メタ)アクリロイルオキシフェニルチオ]ジエチルチオエーテル等が挙げられ、これらは複数種を併用してもよい。

[0054] 上記成分A及び成分Bの中でもビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン＝ジメタクリレートは優れた透明性及び耐熱性を有し、特に好適に用いられる。これらのその他の放射線硬化性モノマー又は／及びそのオリゴマーの使用量は、無機成分以外の組成物に対して50重量%以下が好ましく、さらに好ましくは30重量%以下である。

[0055] (3)反応性希釈剤

本発明の放射線硬化性組成物には、組成物粘度の調整などの目的で、反応性希釈剤を添加しても良い。本発明において反応性希釈剤とは、低粘度の液状化合物であって、通常、単官能の低分子化合物である。例えば、ビニル基又は(メタ)アクリロイル基を有する化合物や、メルカプタン類などが挙げられる。そのような化合物の具体例としては、芳香族ビニル系モノマー類、ビニルエステルモノマー類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリル酸エステル類、ジ(メタ)アクリレート類等が挙げられるが、色相や光線透過性の点で好ましいのは芳香環を有しない構造を持つ化合物である。中でも、(メタ)アクリロイルモルフォリン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシ

クロデカン骨格を有する(メタ)アクリレート等の脂環骨格を有する(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレートが、良好な色相及び粘度を有する点で、特に好ましく用いられる。

また、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)アクリレート等のヒドロキシル基と(メタ)アクリロイル基を併せ持つ化合物も、本目的に使用することができる。組成物のガラスへの密着性が向上する場合があり好ましい。

[0056] これらの反応性希釈剤の使用量は、放射線硬化性組成物中に0.1～30重量%とするのが好ましい。少なすぎると希釈効果が小さく、一方多すぎると硬化物が脆くなりやすく機械強度を低下させる傾向があり、また硬化収縮も大きくなるので好ましくない。

[0057] (4) 重合開始剤

本発明の放射線硬化性組成物においては、活性エネルギー線(例えば紫外線)によって進行する重合反応を開始させるために、通常、重合開始剤を添加することが好ましい。かかる重合開始剤としては、光によりラジカルを発生する性質を有する化合物であるラジカル発生剤が一般的であり、公知のかかる化合物が使用可能である。かかるラジカル発生剤としては、例えば、ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエート、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、2-エチルアントラキノン、*t*-ブ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、メチルベンゾイルホルメート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペン

チルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド等が例示され、これらの複数種を併用してもよい。これらのうち好ましいのは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、及びベンゾフェノンである。

[0058] 又、これらのラジカル発生剤の中で、本発明の放射線硬化性組成物の硬化物を波長380～800nmのレーザーを光源とする光記録媒体等に用いる場合は、読み取りに必要なレーザー光が十分に該硬化物層を通過するように、ラジカル発生剤の種類及び使用量を選択して用いることが好ましい。この場合、得られる硬化物層がレーザー光を吸収し難い短波長感光型のラジカル発生剤を使用するのが特に好ましい。このような短波長感光型ラジカル発生剤としては、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエート、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、メチルベンゾイルホルメート等が挙げられ、中でも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の水酸基を有するものが特に好ましい。

[0059] かかるラジカル発生剤の添加量は、放射線硬化性官能基を含有するモノマー又は／及びそのオリゴマーの総和100重量部に対し、通常0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上、更に好ましくは0.05重量部以上、特に好ましくは0.1重量部以上である。但し、通常10重量部以下、好ましくは9重量部以下、更に好ましくは8重量部以下、特に好ましくは7重量部以下である。この添加量が多すぎると重合反応が急激に進行して光学歪みの増大をもたらすだけでなく色相も悪化する場合があり、また少なすぎると組成物を十分に硬化させることができなくなる場合がある。尚、電子線によって重合反応を開始させる場合には、上記ラジカル発生剤を用いることも出来るが、ラジカル発生剤を使用しない方が好ましい。

[0060] 又、重合開始剤としては、これらのラジカル発生剤と共に、例えば、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増感剤が併用されてもよい。

[0061] (5)表面張力調整剤

本発明の放射線硬化性組成物には、組成物の表面張力を低下させ、基板への塗布性を向上する目的で、表面張力調整剤を添加することもできる。その具体例としては、低分子および高分子界面活性剤や、シリコーン化合物およびその各種変性物（ポリエーテル変性、フッ素変性等）、ソルビタンエステル、その他各種レベリング剤、消泡剤、レオロジーコントロール剤、離型剤などが挙げられる。これらのうち、特に「ポリフローKL510」（共栄化学社製）等のシリコーン化合物が好ましく、さらには「KF351A」（信越化学社製）等のポリエーテル変性シリコーン化合物、フッ素変性界面活性剤が、表面張力を好ましく低下させることが出来るのみならず、塗布欠陥を生じにくい性質を示し、かつ防汚性、滑り性、耐環境性にも優れるため、好ましい。表面張力調整剤の添加量は、種類にもよるが、通常組成物に対して5重量%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは0.01～1重量%の範囲である。

[0062] (6)溶媒

本発明の放射線硬化性組成物には、溶媒を使用しても良い。溶媒は、無色透明なものが好ましい。具体的にはアルコール類、グリコール誘導体、炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類等のうち1種類又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。アルコール類の具体例としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクタノール、n-プロピルアルコール、アセチルアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン類の具体例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。これらの中でも、メタノール、エタノール、又は、アセトンが特に好ましい。但し、溶媒の使用量は、硬化反応時の操作性などの点から考えると少ない方が好ましく、組成物に対して、95重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下、とりわけ好ましくは5重量%以下、最も好ましくは無溶媒である。

[0063] (7)その他の補助成分

本発明の放射線硬化性組成物には、製造される硬化物が本発明の目的を著しく逸脱しない限りにおいて、必要に応じて添加剤などのその他の補助成分を加えてもよ

い。その他の補助成分としては、例えば酸化防止剤、熱安定剤、あるいは光吸収剤等の安定剤類；ガラス繊維、ガラスビーズ、マイカ、タルク、カオリン、金属繊維、金属粉等のフィラー類；炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ、C₆₀等のフラーレン類等の炭素材料類（フィラー類、フラーレン類などを総称して無機充填成分と称する。）；帯電防止剤、可塑剤、離型剤、消泡剤、レベリング剤、沈降防止剤、界面活性剤、チクソトロピー付与剤等の改質剤類；顔料、染料、色相調整剤等の着色剤類；モノマー又は／及びそのオリゴマー、または無機成分の合成に必要な硬化剤、触媒、硬化促進剤類等が例示される。これら補助成分の添加量は、製造される硬化物が本発明の目的を著しく逸脱しない限り制限されないが、通常、放射線硬化性組成物の20重量%以下である。

[0064] これらの中で、フィラー類としてのシリカについて詳述すると、本発明の放射線硬化性組成物において、シリカとは、珪素酸化物一般を指し、珪素と酸素の比率や、結晶であるかアモルファスであるかは問わない。該シリカ粒子としては、工業的に販売されている、溶媒中に分散されている状態のシリカ粒子、粉体のシリカ粒子等の外、アルコキシシランなどの原料から誘導、合成されたシリカ粒子も挙げることができるが、放射線硬化性組成物としての混合や分散のしやすさから、溶媒中に分散されている状態のシリカ粒子、或いは、アルコキシシランなどの原料から誘導、合成されたシリカ粒子がより好ましい。

[0065] 本発明において、シリカ粒子は超微粒子であることが好ましく、数平均粒径は、好ましくは0.5nm以上、より好ましくは1nm以上である。数平均粒径が小さすぎると、超微粒子の凝集性が極端に増大して、硬化物の透明性や機械的強度が極端に低下する傾向となったり、量子効果による特性が顕著でなくなる傾向がある。又、好ましくは50nm以下、より好ましくは40nm以下、さらに好ましくは30nm以下、特に好ましくは15nm以下、最も好ましくは12nm以下である。

また、該シリカ粒子は、好ましくは粒径30nmより大きいシリカ粒子が、さらに好ましくは粒径15nmより大きいシリカ粒子が、放射性硬化性組成物に対して、好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。又は硬化物に対して好ましくは1体積%以下、さらに好ましくは0.5体積%以下である。多く含有していると、光の

散乱が大きくなるので、透過率が低下し、好ましくない。

- [0066] 上記数平均粒径の決定には、透過型電子顕微鏡(TEM)観察像より測定される数値を用いる。即ち、観察される超微粒子像と同面積の円の直径を該粒子像の粒径と定義する。こうして決定される粒径を用い、例えば公知の画像データの統計処理手法により該数平均粒径を算出するが、かかる統計処理に使用する超微粒子像の数(統計処理データ数)はできるだけ多いことが望ましい。例えば、再現性の点で、無作為に選ばれた該粒子像の個数として最低でも50個以上、好ましくは80個以上、更に好ましくは100個以上とする。硬化物中の体積%の計算は、上記により決定される粒径を直径とする球の体積で換算する。
- [0067] 溶媒中に分散されている状態のシリカ粒子としては、例えば、固形分10～40重量%のものを用いることができる。その分散媒の具体例としては、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類;エチレングリコール等のグリコール類;エチルセロソルブ等のエステル類;ジメチルアセトアミド等のアミド類;キシレン等の炭化水素類;ケトン類;エーテル類;およびこれらの混合物が挙げられ、これらの中でも、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、およびこれらの混合物が、有機成分との相溶性がよく、得られる硬化物の透明性の点から好ましい。尚、ここで、シリカ粒子としては、界面活性剤やシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理を施したものをを用いることができる。表面処理剤を用いることで、凝集や粒子の粗大化を防止でき、高分散でかつ透明な放射線硬化性組成物を得ることができる。
- [0068] また、アルコキシシランなどの原料から誘導、合成されたシリカ粒子としては、アルコキシシランのオリゴマーの加水分解物からなるシリカ粒子が挙げられる。従来からある通常のシリカ粒子は、一般にその粒径分布がブロードで、例えば50nmより大きな粒径の粒子を含んでいるために、透明性が不良となることが多く、また粒子が沈降しやすい問題もある。大きな粒径の粒子を分離したもの(いわゆるカット品)も知られているが、2次凝集しやすい傾向があり、透明性が損なわれるものがほとんどである。その点、アルコキシシランのオリゴマーの加水分解という特定の合成法によれば、非常に小さな粒径のシリカ粒子が安定して得られ、かつそのシリカ粒子は凝集しにくい性質を

有しているので、高い透明性を得ることができる利点がある。

[0069] ここで、加水分解物とは、少なくとも加水分解反応を含む反応により得られる生成物を指し、脱水縮合などを伴っていてもよい。また、加水分解反応は脱アルコール反応も含む。アルコキシシランは、珪素原子にアルコキシ基が結合した化合物であって、これらは、また加水分解反応及び脱水縮合反応(或いは脱アルコール縮合)によりアルコキシシラン多量体(オリゴマー)を生成する。後述する水や溶媒に対してアルコキシシランオリゴマーが相溶性を持つために、本発明に用いるアルコキシシランのアルキル鎖は長すぎないことが好ましく、通常炭素数1～5程度であり、好ましくは炭素数1～3程度である。具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。

[0070] 本発明のシリカ粒子は、このアルコキシシランオリゴマーを出発原料とするのが好ましい。アルコキシシラン単量体(モノマー)を出発原料としないのは、粒径の制御が難しいこと、粒径の分布がブロードになりやすく、粒径が揃いにくいこと、等の傾向があるため、透明な組成物を得にくくなること、及びモノマーに毒性を有する種類のものがあり、安全衛生上好ましくないこと、等の理由による。オリゴマーの製造は、例えば特開平7-48454号公報に記載の方法等公知の方法によって行うことができる。

[0071] アルコキシシランオリゴマーの加水分解は、特定の溶媒中にてアルコキシシランオリゴマーに一定量の水を加え、触媒を作用させることによって行う。この加水分解反応により、シリカ超微粒子を得ることができる。その溶媒としてはアルコール類、グリコール誘導体、炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類等のうち1種類ないし2種類以上を組み合わせ使用することができるが、中でもアルコール類、エーテル類、及びケトン類が特に好ましい。

[0072] アルコール類の具体例としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、nブチルアルコール、イソブチルアルコール、オクタノール、n-プロピルアルコール、アセチルアセトンアルコール等が挙げられる。エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、メキシプロパノール、メキシブタノール等が挙げられる。ケトン類の具体例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。親水性であるシリカ粒子を安定に存在させるためには、これらアルコール類やケトン類

のアルキル鎖は短いほうが好ましい。特に好ましくはメタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、メキシプロパノール、メキシブタノールである。中でも、メタノール、テトラヒドロフランは、アルコキシオリゴマーの加水分解の際に発生するメタノールを除去し易い利点がある。

[0073] 該アルコキシシランオリゴマーの加水分解反応に必要な水の量は、アルコキシシランオリゴマーの有するアルコキシ基のモル数の、通常0.05倍以上、より好ましくは0.3倍以上である。水の量が少なすぎると、シリカ粒子が十分な大きさに成長せず、従って所期の特性を発現できないため好ましくない。但し、水の量は、通常、アルコキシシランオリゴマーが有するアルコキシ基のモル数の1.5倍以下、より好ましくは1.3倍以下とする。水の量が過度に多いと、アルコキシシランオリゴマーがゲルを形成しやすくなるため好ましくない。アルコキシシランオリゴマーは使用される溶媒や水に対して相溶性があることが好ましい。

[0074] 加水分解に際して用いる触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、金属アルコキシド、ホウ素化合物等のうち1種類又は2種類以上を組み合わせる用いることができるが、とりわけ金属キレート化合物及び有機酸が好ましい。該金属キレート化合物の具体例としてはアルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、チタニウムテトラキス(アセチルアセトナート)、チタニウムビス(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトナート)、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)、ジルコニウムビス(ブトキシ)ビス(アセチルアセトナート)及びジルコニウムビス(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトナート)等が挙げられ、これらの中から1種類ないし2種類以上を組み合わせる用いることができるが、とりわけアルミニウムトリス(アセチルアセトナート)が好ましく用いられる。

[0075] また、有機酸の具体例としては蟻酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸等が挙げられ、これらの中から1種類ないし2種類以上を組み合わせる用いることができるが、とりわけマレイン酸が好ましく用いられる。マレイン酸を用いた場合は、放射線硬化を行って得た硬化物の色相が良好で、黄色みが小さい傾向があるという利点があり、好ましい。

[0076] これら触媒成分の添加量は、その作用を十分に発揮する範囲であれば特に制限はないが、通常アルコキシシランオリゴマー100重量部に対して0.1重量部以上が好ま

しく、より好ましくは0.5重量部以上である。但しあまり多量でも作用は変わらないため、通常、10重量部以下が好ましく、より好ましくは5重量部以下である。

[0077] アルコキシシランのオリゴマーの加水分解物からなるシリカ粒子を用いることで、従来一般に充填成分として用いられているシリカ粒子に比べて、遙かに粒径の揃った微細な超微粒子を放射線硬化性組成物に添加できる利点がある。また、アルコキシシランのオリゴマーの加水分解物からなるシリカ粒子は凝集しにくい性質もあるため、放射線硬化性組成物に均一に分散できる利点もある。これによれば、シリカ粒子を大量に添加しても放射線透過性を損なうことがないので、寸法安定性や機械的強度を高めるために十分な量のシリカ粒子を添加できる。さらに、このような特定の製法により得られるシリカ粒子と、後述するシランカップリング剤等のシリカ粒子の表面処理剤を併用し、これに後述するモノマー又は／及びそのオリゴマーを添加することで、より大量のシリカ粒子を凝集させずに分散させられる利点がある。従って、本発明により得られる放射線硬化物は、透明性と寸法安定性、機械的強度、密着性等を兼ね備えた優れた性質を持つ利点がある。

[0078] 本発明において、通常、上記シリカ粒子、特に上述のように形成したシリカ粒子は極性が強く水やアルコール等に対して相溶性を有し、後述するモノマー又は／及びそのオリゴマーには相溶性を有しない場合が多い。このため、モノマー及び／又はそのオリゴマーを添加した際に凝集を起こしたり白濁を起こしたりする虞があり、その防止のため、上記シリカ粒子は、必要に応じて、粒子表面を表面処理により保護することができる。

[0079] 即ち、親水性官能基及び疎水性官能基を有する表面処理剤の添加等によりシリカ粒子表面を疎水性化し、モノマー又は／及びそのオリゴマーに対する相溶性を持たせ凝集や白濁を防ぐものである。その表面処理の方法としては、分散剤や界面活性剤の添加、又はシランカップリング剤等で表面を修飾する方法が好ましく用いられる。

[0080] 分散剤としては、各種インク、塗料、電子写真用トナーなどの微粒子分散液に使用される、高分子分散剤から選択して使用することもできる。このような高分子分散剤としては、アクリル系高分子分散剤、ウレタン系高分子分散剤等から適宜選択して使用

される。具体例としては、商品名で、例えば、「EFKA」(エフカ アディティブス社製)、「Disperbyk」(ビックケミー(BYK)社製)、「ディスパロン」(楠本化成社製)等を挙げることができる。分散剤の使用量は、シリカ粒子に対して10～500重量%が好ましく、さらに好ましくは20～300重量%である。

[0081] また、界面活性剤としては特に限定はないが、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、又は両性系の高分子或いは低分子の各種非水系用界面活性剤から選択して用いることができる。具体的には、スルホン酸アミド系(アベシアピグメンツ&アジティブス社製「ソルスパース3000」)、ハイドロステアリン酸系(アベシアピグメンツ&アジティブス社製「ソルスパース17000」)、脂肪酸アミン系、 ϵ -カプロラクトン系(アベシアピグメンツ&アジティブス社製「ソルスパース24000」)、1, 2-ヒドロキシステアリン酸多量体、牛脂ジアミンオレイン酸塩(ライオンアクゾ社製「デュオミンTDO」)などが挙げられる。界面活性剤の使用量は、シリカ粒子に対して10～500重量%が好ましく、さらに好ましくは20～300重量%である。

[0082] 特に、シリカ粒子はシランカップリング剤で表面処理することが好ましい。シランカップリング剤は、珪素原子にアルコキシ基及び官能基を有するアルキル基が結合した構造の化合物で、シリカ粒子の表面を疎水性化して組成物の他の成分との相溶性を向上したり、反応性を付与して組成物の機械的特性を向上する役割を持つ。そのシランカップリング剤としては、その目的を達成するものであれば特に限定されないが、放射線硬化性官能基を有するトリアルコキシシランが好ましく、アルキルトリアルコキシシランが特に好ましい。その前者の具体例としては、エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、又、後者の具体例としては、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、エイコシルトリエトキシシラン、トリアコンチルトリエトキシシラン等、及び、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等によってエステル化された構造のアルコキシ

シラン等が挙げられる。

- [0083] シランカップリング剤による表面処理では、基本的には、シランカップリング剤のアルコキシ基とシリカ粒子表面上のヒドロキシ基との間で脱アルコール反応を経てSi—O—Si結合を生じることとなる。但し、該シランカップリング剤は、シリカ粒子の表面処理時に部分的に加水分解される場合がある。従って、シリカ粒子をシランカップリング剤で表面処理した後の組成物としては、シランカップリング剤、シランカップリング剤の加水分解生成物、及び、それらの縮合物からなる群より選ばれる化合物により表面処理されているシリカ粒子を含む。この他、シランカップリング剤同士及び／又はシランカップリング剤とその加水分解生成物との縮合物も存在する場合がある。ここで、シランカップリング剤の加水分解生成物とは、シランカップリング剤が含有するアルコキシシラン基の一部又は全部が加水分解反応を経てヒドロキシシランすなわちシラノール基になったものであり、例えば、シランカップリング剤がエポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランの場合は、エポキシシクロヘキシルエチルヒドロキシジメトキシシラン、エポキシシクロヘキシルエチルジヒドロキシメトキシシラン、エポキシシクロヘキシルエチルトリヒドロキシシランがそれにあたる。また、シランカップリング剤同士及び／又はシランカップリング剤とその加水分解生成物との縮合物とは、アルコキシ基がシラノール基と脱アルコール反応を経てSi—O—Si結合を生じたもの、あるいはシラノール基が他のシラノール基と脱水反応を経てSi—O—Si結合を生じたものである。
- [0084] 本発明において、シランカップリング剤の使用量は、シリカ粒子の1重量%以上が好ましく、より好ましくは3重量%以上、更に好ましくは5重量%以上であるが、100重量%以上が特に好ましく、200重量%以上が最も好ましい。シランカップリング剤の使用量が少なすぎると、シリカ粒子表面が十分に疎水性化されず、モノマー及び／又はそのオリゴマーとの均一な混合に支障を来す場合がある。逆に多すぎるとシリカ粒子と結合しないシランカップリング成分が多数混入することになり、得られる硬化物の透明性、機械物性等に悪影響を及ぼし易くなるため好ましくない。好ましくは400重量%以下、より好ましくは350重量%以下、更に好ましくは300重量%以下である。
- [0085] なお、本発明においては、シリカ粒子以外のその他の無機成分を含有することもで

きる。その他の無機成分には特に制限はないが、例えば無色の金属又は、無色の金属酸化物が用いられる。具体的には銀、パラジウム、アルミナ、ジルコニア、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、粘土鉱物粉末等が挙げられる。好ましくは、アルミナ、酸化亜鉛、又は酸化チタンである。これらのその他の無機成分の製造法としては特に限定はないが、市販品をボールミル等の粉碎機で粉碎する方法、ゾルゲル法で製造する方法等の方法が粒径を小さくできるので好ましい。さらに好ましくは、ゾルゲル法で製造する方法である。また、シリカ粒子以外のこれらの無機成分においても、必要に応じて粒子表面を表面処理により保護することができる。

[0086] 本発明において、その他の無機成分は超微粒子であることが好ましく、数平均粒径は好ましくは0.5nm以上、より好ましくは1nm以上である。数平均粒径が小さすぎると、超微粒子の凝集性が極端に増大して、硬化物の透明性や機械的強度が極端に低下する傾向となったり、量子効果による特性が顕著でなくなる傾向がある。又、好ましくは50nm以下、より好ましくは40nm以下、さらに好ましくは30nm以下、特に好ましくは15nm以下、最も好ましくは12nm以下である。

[0087] また、該その他の無機成分は、好ましくは粒径30nmより大きいその他の無機成分が、さらに好ましくは粒径15nmより大きいその他の無機成分が、放射性硬化性組成物に対して、好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。又は硬化物に対して好ましくは1体積%以下、さらに好ましくは0.5体積%以下である。多く含有していると、光の散乱が大きくなるので、透過率が低下し、好ましくない。これらの数平均粒径の決定方法としては、前述と同様の方法が挙げられる。

[0088] 本発明の放射線硬化性組成物中のシリカ粒子及びその他の無機成分の含有量は、組成物の粘度の温度依存性を低下させるためや、硬化物の寸法安定性や硬度特性、或いは積層体としての層間密着性を高める機能を有するが、放射線硬化性組成物に対する含有量としては、10重量%以下とするのが好ましく、7重量%以下とするのが更に好ましく、5重量%以下とするのが更に好ましく、含有させないのが最も好ましい。

[0089] また、本発明の放射線硬化性組成物には、機械的特性や耐熱性を向上させたり、各種特性のバランスをとるためなどの目的で、放射線硬化性以外のモノマー又は／

及びそのオリゴマーを更に混合してもよい。そのモノマー又は／及びそのオリゴマーの種類は特に限定されないが、具体的には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂モノマー又は／及びそのオリゴマー等が使用される。

[0090] 熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン；ポリメチルメタクリレート；ポリアリレート、「O-PET」（カネボウ社製）等のポリエステル；ポリカーボネート；ポリエーテルスルホン；「ゼオネックス」（日本ゼオン社製）、「アートン」（JSR社製）等の脂環式熱可塑性樹脂；「アペル」（三井化学社製）等の環状ポリオレフィン等が挙げられ、透明性及び寸法安定性の観点からポリカーボネート又はポリエーテルスルホンが好ましい。該熱可塑性樹脂の使用量は、無機成分以外の組成物に対して20重量%以下が好ましい。又、熱硬化性樹脂モノマー又は／及びそのオリゴマーとしては、エポキシ系樹脂；「リゴライト」（昭和電工社製）等が用いられ、透明性及び寸法安定性の観点から高純度のエポキシ系樹脂が好ましい。該熱硬化性樹脂の使用量は、無機成分以外の組成物に対して50重量%以下が好ましい。

[0091] [放射線硬化性組成物の物性]

本発明の放射線硬化性組成物は、25℃における粘度が500センチポイズ以上であることが好ましく、さらに好ましくは1000ポイズ以上であり、特に好ましくは2000センチポイズ以上である。また、15000センチポイズ以下であることが好ましく、さらに好ましくは10000センチポイズ以下であり、特に好ましくは10000センチポイズ以下である。500センチポイズより小さすぎると厚みが50 μ m以上の硬化物を形成するのが困難となるので、そのような厚い硬化物を必要とする情報記録媒体等の用途に対しては用いることができず好ましくない。逆に15000センチポイズより大きすぎると平滑な表面の硬化物を形成しにくくなるため好ましくない。粘度は、E型粘度計、B型粘度計、又は振動型粘度計によって測定すればよい。

粘度を調整する方法としては、希釈剤の添加、溶媒添加、放射線硬化性オリゴマーの分子量制御、増粘剤の添加、又はレオロジー制御剤の添加などの手法があり、好ましくは、希釈剤の添加、放射線硬化性オリゴマーの分子量制御、増粘剤の添加が用いられ、さらに好ましくは希釈剤の添加が用いられる。

[0092] 尚、本発明の放射線硬化性組成物の粘度を前記範囲とするには、組成物を構成

する各成分としてできるだけ低粘度のものを用いることが必要である。例えば、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びオリゴマーの粘度が30,000センチポイズの場合には、分子量100～250程度のエチレン性不飽和基を有する化合物を、前記モノマー又は／及びオリゴマー重量の1.5倍量用いることにより、組成物としての粘度を1000センチポイズに制御でき、その量比を変動させることで粘度を制御できる。又、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びオリゴマーの分子量を10,000以下とすることも有効であり、更に、組成物中の末端ビニル基の含有量が少なすぎると組成物の粘度が高くなることから、その末端ビニル基の含有量を $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.3 \times 10^{-3}$ モル/gの範囲とすることも有効である。加えて、例えば、有機ベントナイト等の粘土化合物やポリメチルメタクリレート等のポリマー等の増粘剤を添加して粘度を制御することもできる。

- [0093] 該放射線硬化性組成物の透明性は、組成物が硬化して得られる硬化物がその用途に応じて透明であればよく、組成物自体の透明性について特に限定はないが、好ましくは550nmにおける光路長0.1mmの光線透過率が85%以上であるのが好ましい。さらに好ましくは、400nmにおける光路長0.1mmの光線透過率が80%以上、より好ましくは85%以上である。この光線透過率が低すぎると、硬化時の透明性が大きく損なわれる傾向があり、硬化物が光学記録媒体に用いられる場合、記録された情報の読み出し時に読み出しエラーが増加するので好ましくない。
- [0094] 該放射線硬化性組成物は、25℃における表面張力が50mN/m以下であることが好ましい。さらに好ましくは、40mN/m以下、より好ましくは35mN/m以下、特に好ましくは30mN/m以下である。表面張力が高すぎると、コーティング時の組成物の塗れ広がり性が悪化し、コーティング時に必要な組成物量が多くなるばかりでなく、欠陥が生じる原因となるため好ましくない。表面張力は小さければ小さいほどよいが、通常10mN/m以上である。表面張力は表面張力計(例えば、協和界面科学(株)社製「CBVP-A3型」)を用いて測定すれば良い。表面張力を調整する方法としては、前記表面張力調整剤の添加が挙げられる。
- [0095] 該放射線硬化性組成物としては実質的に溶媒を含有しないことが好ましい。実質的に溶媒を含有しないとは、揮発性を有するかもしくは低沸点のいわゆる有機溶剤

の含有量が非常に少ない状態を言い、組成物中の溶媒含有量が通常5重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下、とりわけ好ましくは0.1重量%以下である。簡易的には該有機溶剤の臭気が観測されない状態をいう。

[0096] 本発明の放射線硬化性組成物は、組成物中の(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アシル基等の末端ビニル基の含有量が、 2.0×10^{-3} モル/g以上であるのが好ましく、 3.0×10^{-3} モル/g以上であるのが更に好ましく、又、 4.3×10^{-3} モル/g以下であるのが好ましく、 4.0×10^{-3} モル/g以下であるのが特に好ましい。末端ビニル基の含有量が前記範囲未満では、硬化物としての表面硬度が低下し、耐スクラッチ性等が低下する傾向となり、一方、前記範囲超過では、硬化収縮が大きくなり、硬化物としての耐熱・耐湿性が低下する傾向となる。尚、末端ビニル基含有量は、公知の方法で測定することができ、例えば、赤外線分光法により、 810cm^{-1} 付近に現れる末端ビニル基C-H面外変角振動のピーク面積から、絶対検量線法を用いて定量することができる。

[0097] 又、本発明の放射線硬化性組成物は、組成物中の窒素原子量が、 1.3×10^{-3} モル/g以上であるのが好ましく、 1.5×10^{-3} モル/g以上であるのが更に好ましく、又、 2.5×10^{-3} モル/g以下であるのが好ましく、 2.0×10^{-3} モル/g以下であるのが特に好ましい。窒素原子量が前記範囲未満では、放射線硬化性が低下して硬化不良を起こし易くなったり、硬化物として基板に対する密着性が低下し易い傾向となり、一方、前記範囲超過では、硬化物としての吸水率が大きくなり、寸法安定性が低下し易い傾向となる。尚、窒素原子量は、公知の方法で測定することができ、例えば、試料を反応炉で 800°C 以上で気化及び酸化させ、生成した一酸化窒素を化学発光法により定量する方法を用いることができる。

[0098] 又、本発明の放射線硬化性組成物は、組成物中の酸性基の含有量が、 $0.1 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 以上であるのが好ましく、 $1.0 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 以上であるのが更に好ましく、 $1.5 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 以上であるのが特に好ましく、又、 $13 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 以下であるのが好ましく、 $10 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 以下であるのが更に好ましく、 $4.0 \times 10^{-4}\text{eq/g}$ 以下であるのが特に好ましい。酸性基の含有量が前記範囲未満では、硬化物として基板に対す

る密着性が低下し易い傾向となり、一方、前記範囲超過では、硬化物として金属腐食を起こし易い傾向となる。尚、酸性基含有量は、公知の方法で測定することができ、例えば、抽出による水溶媒滴定方や、アミンとの中和反応を用いた逆滴定法により定量することができる。

[0099] [放射線硬化性組成物の製造]

本発明の放射線硬化性組成物は、以上の、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びそのオリゴマー、及び、必要に応じて、エチレン性不飽和基を有する化合物、反応性希釈剤、重合開始剤等の各成分を、紫外線及び可視光線遮光下で、攪拌し均一に混合することにより調製される。その際の攪拌条件は、特に限定されるものではないが、攪拌速度は、通常100rpm以上、好ましくは300rpm以上、通常1000rpm以下とし、又、攪拌時間は、通常10秒以上、好ましくは3時間以上、通常24時間以下とする。又、攪拌温度は、通常、常温とするが、90℃以下、好ましくは70℃以下の温度に加熱してもよい。又、各成分の添加順序としても、特に限定されるものではないが、低粘度の液体成分に高粘度の液体成分及び／又は固体成分を加え攪拌するのが好ましく、又、重合開始剤は、最後に添加するのが好ましい。

[0100] 本発明の放射線硬化性組成物のうちシリカ粒子やその他の無機成分を含むものの製造方法は、次のような方法が挙げられる。以下、シリカ粒子やその他の無機成分として、シリカ粒子を含む場合を代表例として説明する。ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーと任意成分としての他の成分の混合物中に、シリカ粒子が均一に分散混合する方法であれば特に限定はないが、具体的には、例えば、(1a)シリカ粒子粉末を調製し、適当な表面処理を施した後、適当に液状状態にしたモノマー又は／及びそのオリゴマーと任意成分としての他の成分の混合物に直接分散させる方法、(1b)シリカ粒子粉末を調製し、適当な表面処理を施した後、適当に液状状態にしたモノマー又は／及びそのオリゴマーに直接分散させ、次いで、任意成分としての他の成分を加える方法、(2a)適当に液状状態にしたモノマー又は／及びそのオリゴマーと任意成分としての他の成分の混合物中でシリカ粒子を合成する方法、(2b)適当に液状状態にしたモノマー又は／及びそのオリゴマー中でシリカ粒子を合成し、次いで、任意成分としての他の成分を加える方法、(3)液体媒体中においてシ

リカ粒子を調製し、該液体媒体にモノマー及び／又はそのオリゴマーと任意成分としての他の成分を溶解させた後、溶媒を除去する方法、(4a)液体媒体中にモノマー及び／又はそのオリゴマーと任意成分としての他の成分を溶解させ、該液体媒体中においてシリカ粒子を調製した後、溶媒を除去する方法、(4b)液体媒体中にモノマー及び／又はそのオリゴマーを溶解させ、該液体媒体中においてシリカ粒子を調製し、次いで、任意成分としての他の成分を加えた後、溶媒を除去する方法、(5)液体媒体中においてシリカ粒子及びモノマー及び／又はそのオリゴマーを調整した後、任意成分としての他の成分を加え、溶媒を除去する方法等が挙げられる。このうち(1a)、(1b)、及び(3)が、透明性が高く保存安定性の良好なものが得られやすいので好ましく、さらに好ましくは(3)である。

[0101] 上記(1a)及び(1b)の方法として具体的には、(A)表面処理剤でシリカ粒子を改質する工程、(B)ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマー、及び任意成分としての他の成分を混合させる工程、並びに必要に応じて(C)10～100℃の温度下で溶媒を除去する工程、を順次行う方法が挙げられる。この製造方法によれば、シリカ粒子の2次凝集や粒子径の粗大化を防ぎ、高度に分散された放射線硬化性組成物を容易に得ることができる。

[0102] 上記(A)の工程は、室温にて、通常は0.5～24時間攪拌操作を行い、反応を進行させるが、100℃以下の温度で加熱してもよい。加熱すると反応速度が増し、より短時間で反応を行わせることができる。上記(B)の工程は、上記(A)の工程における反応が十分に終了してから行う必要がある。上記(A)の反応が十分に進行する以前に(B)の操作を行うと、モノマーやそのオリゴマーが均一に混ざらなかったり、後工程において組成物が白濁したりするため好ましくない。(B)の工程は室温にて行うことができるが、モノマーやそのオリゴマーの粘度が高い場合や、モノマーやそのオリゴマーの融点が室温以上の場合、加熱して行うことができる。上記(C)の工程においては、主として水及びアルコール、ケトンなどの溶媒の除去が行われる。ただし必要な範囲で除去されれば良く、必ずしも完全に除去されなくても良い。なお、温度が記載された範囲よりも低いと、溶媒の除去が十分に行われず好ましくない。逆に高すぎると、組成物がゲル化しやすくなるため好ましくない。

- [0103] 前記(3)の方法として具体的には、(a)溶媒、表面処理剤又は希釈剤等の液体媒体中において、アルコキシシランのオリゴマーを10～100℃の温度下で加水分解しシリカ粒子を合成する工程、(b)シリカ粒子を表面保護する工程、(c)ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマー、及び任意成分としての他の成分を混合させる工程、並びに(d)10～75℃の温度下で溶媒を除去する工程、を順次行うことにより行うことが好ましい。この製造方法によれば、粒径が揃ったシリカ超微粒子が高度に分散された放射線硬化性樹脂組成物をより容易に得ることができる。
- [0104] 上記(a)の工程では、液体媒体なかで、アルコキシシランのオリゴマー、触媒及び水を加えてアルコキシシランのオリゴマー加水分解を行いシリカ粒子を合成する。液体媒体は特に限定はないが、モノマー及び／又はそのオリゴマーと相溶性があるものが好ましい。具体的には、溶媒、表面処理剤又は希釈剤等が用いられる。表面処理剤及び希釈剤は前述と同様である。溶媒としては、好ましくはアルコール類又はケトン類が用いられ、特に好ましくはC₁～C₄のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトンが用いられる。液体媒体の量は、アルコキシシランのオリゴマーに対して0.3～10倍用いるのが好ましい。
- [0105] 触媒としては、蟻酸、マレイン酸等の有機酸；塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸；及びアセチルアセトンアルミニウム、ジブチルスズジラウレート、ジズチルスズジオクタエート等の金属錯体化合物等の加水分解触媒が使用される。使用量は、アルコキシシランのオリゴマーに対して0.1～3重量％が好ましい。水はアルコキシシランのオリゴマーに対して10～50重量％が好ましく添加される。加水分解温度は、10～100℃で行い、これより低いと、シリカ粒子が形成される反応が十分に進行せず、好ましくない。逆に高すぎるとオリゴマーのゲル化反応が起こりやすくなるため好ましくない。加水分解時間は30分～1週間が好ましい。
- [0106] 上記(b)の反応は、シリカ粒子を表面保護する工程で、表面保護剤としては、界面活性剤、分散剤、シランカップリング剤等が挙げられる。界面活性剤又は分散剤を用いる場合には、表面保護剤を添加して、室温～60℃の温度にて30分～2時間程度攪拌して反応させる方法、添加して反応させた後、室温にて数日間熟成させる方法等が挙げられる。添加する際は、表面保護剤の溶解性が非常に高い溶媒を選択しな

いことが重要である。表面保護剤の溶解性が非常に高い溶媒を用いた場合、無機成分への保護が十分に行われず、もしくは保護プロセスに多大な時間を要するため、好ましくない。表面保護剤の溶解性が非常に高い溶媒の場合には、例えば、溶媒と表面処理剤の溶解度値(SP値)の差が0.5以上になる溶媒を用いると、無機成分への保護が十分に行われることが多い。

[0107] シランカップリング剤を用いる場合には、表面保護反応は室温(25℃)にて進行する。通常は0.5～24時間攪拌操作を行い、反応を進行させるが、100℃以下の温度で加熱してもよい。加熱すると反応速度が増し、より短時間で反応を行わせることができるが、シランカップリング剤同士の重合が起こって白濁する場合があるので、その加熱の温度は好ましくは90℃以下、より好ましくは80℃以下、更に好ましくは70℃以下とする。

[0108] シランカップリング剤を用いる場合には、系中に水を添加しない方が好ましいが、水を添加しても良い。但しその際、添加する水の量が過度に多いと、シリカ粒子の表面保護が十分になされていない状態で加水分解及び脱水縮合反応が進行し、組成物の白濁やゲル化の原因となる。特に、組成物中のシリカ粒子の濃度が大きい場合は、組成物の白濁やゲル化が顕著となるので注意が必要である。水の好ましい添加量は、シランカップリング剤由来のアルコキシ基及びアルコキシシラン由来の残存アルコキシ基が加水分解するのに必要な量に対して、30モル%以上、より好ましくは50モル%以上、更に好ましくは70モル%以上であり、又、130モル%以下、より好ましくは120モル%以下、更に好ましくは110モル%以下の量である。シランカップリング剤は、複数回に分割して添加してもよい。又、シランカップリング剤を用いる場合には、アルコキシ基の加水分解、及びシラノール結合の生成を促進するために触媒が添加されるのが好ましい。その触媒としては、脱水縮合反応に用いられる公知の触媒が使用できるが、中でも、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート等のスズ化合物が好ましい。

[0109] 上記(c)の工程は、上記(b)の反応が十分に終了してから行う必要がある。その確認は、反応液中のシランカップリング剤の残存量を測定することで行える。通常、反応液中のシランカップリング剤の残存量が、仕込み量に対して10%以下になったとき

である。上記(b)の反応が十分に進行する以前に(c)の操作を行うと、モノマーやオリゴマーが均一に混ざらなかつたり、後工程において組成物が白濁したりするため好ましくない。(c)の工程は室温(25℃)にて行うことができるが、モノマーやオリゴマーの粘度が高い場合や、モノマーやオリゴマーの融点が室温(25℃)以上の場合、30～90℃に加熱して行ってもよい。混合時間は30分～5時間が好ましい。

[0110] 上記(d)の工程においては、主として液体媒体として用いた溶媒やアルコキシシランオリゴマーの加水分解により生成したなどの溶媒の除去が行われる。ただし必要な範囲で除去されれば良く、必ずしも完全に除去されなくても良い。前述の実質的に溶媒を含有しない組成物程度に除去されていることが好ましい。なお、温度が記載された範囲よりも低いと、溶媒の除去が十分に行われず好ましくない。逆に高すぎると、組成物がゲル化しやすくなるため好ましくない。温度は段階的にコントロールしてもかまわない。除去時間は、1～12時間が好ましい。又、20kPa以下、さらに好ましくは10kPa以下の減圧化で除去することが好ましい。又0.1kPa以上で除去することが好ましい。圧力は徐々に減圧にしても構わない。

[0111] 以上説明した好ましい製造方法によれば、組成物に後から充填材(シリカ粒子など)やシランカップリング剤等の表面処理剤を添加し充填材を分散させる方法に比べて、より粒径が小さい超微粒子を、しかも大量に、凝集させることなく分散させられる利点がある。従って得られる放射線硬化性組成物は、放射線透過性を損なうことなく、硬化物の硬化収縮や機械的強度を高めるために適切な量のシリカ粒子が分散されたものとなる。そして、それを硬化させて得られる放射線硬化物は、透明性、低硬化収縮性、機械的強度を兼ね備えると共に、高表面硬度と耐熱・耐湿変形性を併せ持つ利点がある。

[0112] [放射線硬化物の製造]

上記放射線硬化性組成物の硬化物は、組成物に放射線(活性エネルギー線や電子線)を照射して重合反応を開始させるいわゆる「放射線硬化」によって得られる。重合反応の形式に制限はなく、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合などの公知の重合形式を用いることができる。これら重合形式の例示のうち、最も好ましい重合形式はラジカル重合である。その理由は定かではないが、重合反

応の開始が重合系内で均質かつ短時間に進行することによる生成物の均質性によるものと推定される。

- [0113] 上記放射線とは、必要とする重合反応を開始する重合開始剤に作用して該重合反応を開始する化学種を発生させる働きを有する電磁波(ガンマ線、エックス線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波等)、又は粒子線(電子線、 α 線、中性子線、各種原子線等)である。本発明において好ましく用いられる放射線の一例は、エネルギーと汎用光源を使用可能であることから紫外線、可視光線、及び電子線が好ましく、最も好ましくは紫外線及び電子線である。
- [0114] 紫外線を用いる場合、紫外線によりラジカルを発生する光ラジカル発生剤(前記例示参照)を重合開始剤とし紫外線を放射線として使用する方法が採用される。この時、必要に応じて増感剤を併用してもよい。上記紫外線は、波長が通常200～400nmの範囲であり、この波長範囲は好ましくは250～400nmである。紫外線を照射する装置としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、マイクロ波によって紫外線を発生させる構造の紫外線ランプ等、公知の装置を好ましく用いることができる。さらに好ましくは高圧水銀ランプである。該装置の出力は通常10～200W/cmであり、該装置は、被照射体に対して5～80cmの距離に設置するようにすると、被照射体の光劣化や熱劣化、熱変形等が少なく、好ましい。
- [0115] 本発明の組成物は、また電子線によっても好ましく硬化することができ、機械特性、特に引張伸び特性に優れた硬化物を得ることができる。電子線を用いる場合、その光源および照射装置は高価であるものの、開始剤の添加が省略可能であること、及び酸素による重合阻害を受けず、従って表面硬度が良好となるため、好ましく用いられる場合がある。電子線照射に用いられる電子線照射装置としては、特にその方式に制限はないが、例えばカーテン型、エリアビーム型、ブロードビーム型、パルスビーム型等が挙げられる。電子線照射の際の加速電圧は10～1000kVが好ましい。
- [0116] これらの放射線は、照射強度を、通常0.1J/cm²以上、好ましくは0.2J/cm²以上として照射する。又、通常20J/cm²以下、好ましくは10J/cm²以下、さらに好ましくは5J/cm²以下、より好ましくは3J/cm²以下、特に好ましくは2J/cm²以下で照射する。照射強度がこの範囲内であれば、放射線硬化性組成物の種類によって

適宜選択可能である。ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含む放射線硬化性組成物の場合、照射強度は $2\text{J}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。又、縮合脂環式アクリレートからなるモノマー又は／及びそのオリゴマーを含む放射線硬化性組成物の場合、照射強度は強度は $3\text{J}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。

[0117] かかる放射線の照射エネルギーや照射時間が極端に少ない場合は重合が不完全なため放射線硬化物の耐熱性、機械特性が十分に発現されない場合がある。該照射時間は通常1秒以上とし、好ましくは10秒以上とする。ただし、逆に極端に過剰な場合は黄変等光による色相悪化に代表される劣化を生ずる場合がある。従って照射時間は通常3時間以下とし、反応促進と生産性の点で好ましくは1時間程度以下とする。

[0118] 該放射線の照射は、一段階でも、あるいは複数段階で照射してもよく、その線源として通常は放射線が全方向に広がる拡散線源を用い、通常、型内に賦形された前記重合性液体組成物を固定静置した状態又はコンベアで搬送された状態とし、放射線源を固定静置した状態で照射する。また、前記重合性液体組成物を適当な基板（例えば樹脂、金属、半導体、ガラス、紙等）上の塗布液膜とし、次いで放射線を照射して該塗布液膜を硬化させることも可能である。

[0119] [放射線硬化物の物性]

本発明の放射線硬化物は、通常、溶剤等に不溶不融の性質を示し、厚膜化した際であっても光学部材の用途に有利な性質を備え、密着性、表面硬化度に優れていることが好ましい。具体的には、低い光学歪み性（低複屈折性）、高い光線透過率、機械的強度、寸法安定性、高密着性、高表面硬度、及び一定以上の耐熱・耐湿変形性を示すことが好ましい。また、硬化収縮が小さいほど好ましい。

[0120] 本発明の放射線硬化物は、通常5cm以下の膜厚を有する。好ましくは1cm以下、さらに好ましくは1mm以下、より好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下である。又、通常 $20\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上の膜厚を有する。

[0121] そして、本発明の放射線硬化物は、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、下記の(1)～(3)の物性を有するものである。

(1)膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物として、波長550nmにおける光線透過率が80%以上であること。

(2) $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体としての表面硬度が2B以上であること。

(3)直径130mm、厚さ $1.2 \pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板上に膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、85%RHの環境下に100時間置いた後の積層体の円周上の反り量 $a(\text{mm})$ の絶対値 $|a|$ が0.5mm以下であること。

[0122] 前記(1)の光線透過率は、波長550nmにおける光路長0.1mm当たりの光線透過率であり、本発明の硬化物は、80%以上であり、85%以上であるのが好ましく、89%以上であるのが更に好ましい。光線透過率が前記範囲未満では、硬化物としての透明性が劣り、例えば、光学記録媒体に用いた場合、記録された情報の読み出し時にエラーが増加することとなる。光線透過率は、さらに好ましくは、波長400nmにおける光路長0.1mm当たりの光線透過率が80%以上であるのが好ましく、85%以上であるのが更に好ましく、89%以上であるのが特に好ましい。光線透過率は、例えば、ヒューレットパッカード社製HP8453型紫外・可視吸光光度計にて室温で測定すればよい。

[0123] 本発明の硬化物の光線透過率を前記範囲とするには、組成物を構成する各成分として光線透過率の高いものを用いるのが好ましい。更に、各成分中の有色物や分解物等の不純物量の少ないものが好ましく、又、製造時の触媒量が少ないものが好ましく、これらは、可視光領域の光線透過率を低下させないために有効であり、又、芳香環を含まない、脂肪族或いは脂環式骨格のものを選択することが好ましく、これらは、紫外領域の光線透過率を低下させないために有効である。

[0124] 前記(2)の表面硬度は、JIS K5400に準拠した鉛筆硬度試験による表面硬度であり、本発明の硬化物は、2B以上の表面硬度を有するのが好ましく、さらに好ましくはB以上、HB以上であるのが更に好ましい。

[0125] 本発明の硬化物の表面硬度を前記範囲とするには、エチレン性不飽和基を有する化合物として2官能以上の化合物を用いるとか、組成物中の末端ビニル基の含有量を 2.0×10^{-3} 以上とすること、等により、硬化物の架橋密度を上げることが好ましい。

又、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びオリゴマーとして、硬い骨格を有するものを用いることが好ましく、例えば、該モノマー又は／及びオリゴマーがウレタン結合を有するものである場合、そのポリオール成分としてポリカーボネートポリオールやポリエーテルポリオール、より好ましくはポリカーボネートポリオールを用いるのが好ましく、又は／及び、分子量が1000以下のポリオールを用いるのが好ましい。又、ビスフェノールA骨格等の剛直な構造を有するポリオールの使用も有効である。

[0126] 又、前記(3)の耐熱・耐湿変形性は、前記円板状積層体を、80℃、85%RHの環境下に100時間置いた後、該積層体を平板上に静置し、全円周における該平板からの離間距離としての反り量(mm)を、前記円板状積層体の円周を4等分した各点において測定した平均値をa(mm)とし、その後引き続き23℃、65%RHの環境下に168時間置いた後、同様に測定した平均値をb(mm)としたとき、aの絶対値 $|a|$ が0.5mm以下であるのが好ましく、特に好ましくは0.30mm以下、最も好ましくは0.25mm以下であるのが更に好ましい。又、bの絶対値 $|b|$ が0.5mm以下であり、好ましくは0.30mm以下であり、0.25mm以下であるのが好ましい。又、(b-a)の絶対値 $|b-a|$ が0.20mm以下であるのが好ましく、0.10mm以下であるのが更に好ましい。

[0127] $|a|$ が前記範囲を越えると、基板が反り、情報読み出し時及び書き込み時のエラーが生じ易い傾向となる。又、 $|b|$ が前記範囲を越えると、硬化物としてその表面に更にハードコート層を設けた場合にハードコート層が剥離したりひび割れ等の損傷を来すこととなる。又、 $|b-a|$ が前記範囲より大きいと、硬化物としてその表面に更にハードコート層を設けた場合にハードコート層が剥離したりひび割れ等の損傷を来し易い傾向となる。

[0128] 本発明の硬化物の耐熱・耐湿変形性を前記範囲とするには、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びオリゴマーとして、柔軟な骨格を有するものを用いることが好ましく、例えば、該モノマー又は／及びオリゴマーがウレタン結合を有するものである場合、そのポリオール成分としてポリエステルポリオールを用い、又は／及び、分子量の大きいポリオールを用いるのが好ましい。又、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びオリゴマーにおける低分子ジオール成分を少なくし、そのハードセグメント

量を少なくするのが好ましい。又、エチレン性不飽和基を有する化合物として2官能以上の化合物の使用量を抑え、組成物中の末端ビニル基の含有量を 4.3×10^{-3} モル/g以下とすること、等により、硬化物の架橋密度をあまり上げないことが好ましい。更に、組成物を構成する各成分として吸水率の低いものを用いること等により、硬化物の吸水率を下げることも有効である。加えて、組成物の反応性希釈剤として、嵩高い脂環骨格を有する(メタ)アクリレートを用いることが有効である。尚、重合開始剤の使用量を抑え、その残存量を少なくするのが好ましい。

[0129] 本発明の放射線硬化性組成物の前記粘度、及び、その硬化物の前記光線透過率、表面硬度、並びに耐熱・耐湿変形性を同時に達成するためには、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びオリゴマーとして低粘度のものを使用し、かつ柔軟性と硬度のバランスをとった骨格とする。そのためには、例えば、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びオリゴマーがウレタン結合を有するものである場合、そのポリオール成分としてポリエーテルポリオール及びエステルポリオール、或いは、ポリカーボネートポリオール及びポリエステルポリオールを使用するのが好ましい。ポリエーテルポリオールやポリカーボネートポリオールは、硬い骨格であるが、柔軟性のあるポリエステルポリオールと共に使用することで柔軟性とのバランスをとることができる。例えば、全ポリオール骨格に対して、ポリエーテルポリオール骨格を20重量%以上、90重量%以下とし、ポリエステルポリオール骨格を10重量%以上、80重量%以下とする。更に、ウレタン結合を有するモノマー又は／オリゴマーの分子量としては、10,000以下のものを用いるのが好ましい。又、組成物の反応性希釈剤として、嵩高い脂環骨格を有する(メタ)アクリレートを用い、その組成物中の量を0.1~30重量%の範囲とし、更に、組成物中の末端ビニル基の含有量を 2.0×10^{-3} ~ 4.3×10^{-3} モル/gの範囲とすることが有効である。尚、重合開始剤の使用量を、放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びオリゴマー100重量部に対して、0.001重量部以上、10重量部以下の範囲とするのが好ましい。

[0130] また、本発明の放射線硬化物は、基板に対する密着性に優れ、例えば、基板上に膜厚 $100 \pm 15 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、80℃、85%RHの環境下に100時間さらに好ましくは200時間置いた後の基板に対する密着面積の割合が、当初

密着面積に対して、好ましくは50%以上を保持でき、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは100%を保持できるものである。

[0131] また、本発明の放射線硬化物は、厚膜としたときに、クラック等を有さず、一定値以上の機械的強度を有するのが好ましい。例えば、 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の厚さの硬化物膜を形成したときに、その引張破断強度が20MPa以上であるのが好ましく、25MPa以上であるのが更に好ましく、30MPa以上であるのが特に好ましい。

[0132] 又、本発明の放射線硬化物は、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物として、JIS K7209のA法に準拠して測定した吸水率が2重量%以下であるのが好ましく、1.5重量%以下であるのが更に好ましく、1.0重量%以下であるのが特に好ましい。吸水率が前記範囲超過では、高温・高湿下での耐変形性が低下し易い傾向となり、又、金属腐食を起こし易いものとなる。

[0133] さらに、本発明の放射線硬化物は、硬化収縮が小さく、例えば、好ましくは3体積%以下であり、より好ましくは2体積%以下である。又、熱膨張が小さく、例えば、 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ の板状試験片を用いて、圧縮法熱機械測定(TMA; SSC/5200型; セイコーインスツルメント社製)にて加重1g、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で、 40°C から 100°C までの範囲を 10°C 刻みで測定し、その平均値として算出した線膨張係数が、好ましくは $13 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $12 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $10 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは $8 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 以下である。又、耐熱性に優れるものであり、硬化物のガラス転移温度が、好ましくは 120°C 以上、より好ましくは 150°C 以上、さらに好ましくは 170°C 以上のものである。又、耐溶剤性にも優れ、例えば、トルエン、クロロホルム、アセトン、テトラヒドロフラン等に対して良好な耐溶剤性を有する。

[0134] 又、本発明の硬化物は、シリカ粒子などの無機物質微粒子を含有するが、該微粒子は、有機物である樹脂マトリクスと異なる光学特性を有する物質であるため、硬化物が総体として有機物単独では実現し得ない特異な屈折率とアッペ数とのバランスを有するという特徴を有する場合がある。かかる特異な屈折率とアッペ数とのバランスは、レンズやプリズム等光の屈折を利用し、複屈折が小さいことが望ましい用途において有用である場合があり、具体的にはナトリウムD線波長において 23°C で測定され

る屈折率 n_D とアッベ数 ν_D との関係を表す下記数式の定数項Cが1.70～1.82の範囲を逸脱するような場合をいう。

$$n_D = 0.005 \nu_D + C$$

- [0135] 樹脂材料の成形体では、一般に厚みが大きくなるに従って複屈折も大きくなる。本発明において、上記シリカ粒子を使用することにより、本発明の硬化物は厚みの増大の割には従来になく複屈折の増加率が小さくなるという特徴を獲得する場合がある。従って、後述する本発明の光学部材のように、厚み0.1mm以上という比較的厚い成形体として本発明の硬化物を使用する場合、低複屈折率化の点で有利である。

- [0136] [放射線硬化物の用途]

本発明の放射線硬化物は、複屈折で代表される光学歪みが小さく、良好な透明性を有し、優れた寸法安定性や表面硬度等の機能特性を有するため、光学材料として優れる。ここでいう光学材料とは、それを構成する材料の光学特性、例えば透明性、吸発光特性、外界との屈折率差、複屈折の小ささ、前記の特異な屈折率とアッベ数とのバランス等を利用する用途に用いられる成形体一般を指す。具体例としては、ディスプレイパネル、タッチパネル、レンズ、プリズム、導波路、光増幅器等のオプティクス、オプトエレクトロニクス用部材が挙げられる。

- [0137] 本発明の光学材料は2種類に大別される。第1の光学材料は前記硬化物の成形体である光学材料であり、第2の光学材料は前記硬化物の薄膜を一部の層として有する成形体である光学材料である。つまり、前者は光学材料の主体が前記硬化物でありその他に該硬化物でない材質の任意の薄膜(コート層)を有していてもよいものであり、一方、後者は光学材料の主体は前記硬化物でなくてもよい材質で構成され、一部の層として該硬化物の薄膜を有するものである。いずれの光学材料も、樹脂、ガラス、セラミクス、無機物結晶、金属、半導体、ダイヤモンド、有機物結晶、紙パルプ、木材等の任意の固体素材基板上に密着して成形されたものであってもよい。

- [0138] 上記第1の光学材料の寸法に制限はないが、前記硬化物の部分の光路長は、光学材料の機械的強度の点で下限値は、通常0.01mmであり、好ましくは0.1mm、更に好ましくは0.2mmである。一方、光線強度の減衰の点で該上限値は、通常1000mmであり、好ましくは5000mm、更に好ましくは1000mmである。上記第1の

光学材料の形状に制限はないが、例えば平板状、曲板状、レンズ状(凹レンズ、凸レンズ、凹凸レンズ、片凹レンズ、片凸レンズ等)、プリズム状、ファイバー状等の形状が例示される。

[0139] 上記第2の光学材料の寸法に制限はないが、前記硬化物薄膜の膜厚は、機械的強度や光学特性の点で下限値は、通常 $0.05\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.5\mu\text{m}$ である。一方、該膜厚の上限値は、薄膜の成形加工性や費用対効果バランスの点で、通常 $3000\mu\text{m}$ であり、好ましくは $2000\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $1000\mu\text{m}$ である。かかる薄膜の形状に制限はないが、必ずしも平面状でなくてもよく、例えば球面状、非球面曲面状、円柱状、円錐状、あるいはボトル状等の任意形状の基板上に成形されていてもよい。

[0140] 本発明の光学材料には、必要に応じて任意の被覆層、例えば摩擦や摩耗による塗布面の機械的損傷を防止する保護層、半導体結晶粒子や基材等の劣化原因となる望ましくない波長の光線を吸収する光線吸収層、水分や酸素ガス等の反応性低分子の透過を抑制あるいは防止する透過遮蔽層、防眩層、反射防止層、低屈折率層等や、基材と塗布面との接着性を改善する下引き層、電極層等、任意の付加機能層を設けて多層構造としてもよい。かかる任意の被覆層の具体例としては、無機酸化物コーティング層からなる透明導電膜やガスバリア膜、有機物コーティング層からなるガスバリア膜やハードコート等が挙げられ、そのコーティング法としては真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法、ディップコート法、スピンコート法等公知のコーティング法を用いることができる。

[0141] 本発明の光学材料の具体例を更に詳細に例示すると、眼鏡用レンズ、光コネクタ用マイクロレンズ、発光ダイオード用集光レンズ等の各種レンズ、光スイッチ、光ファイバー、光回路における光分岐、接合回路、光多重分岐回路、光度調器等の光通信部品、液晶基板、タッチパネル、導光板、位相差板等各種ディスプレイ用部材、光ディスク基板や光ディスク用フィルム・コーティングを初めとする記憶・記録用途、更には光学接着剤等各種光通信材料、機能性フィルム、反射防止膜、光学多層膜(選択反射膜、選択透過膜等)、超解像膜、紫外線吸収膜、反射制御膜、光導波路、及び識別機能印刷面等各種光学フィルム・コーティング用途等が挙げられる。

[0142] [光学記録媒体]

本発明でいう光学記録媒体とは特に限定はされないが、好ましくはブルーレーザーを用いる次世代高密度光学記録媒体が好ましい。この光学記録媒体としては、基板において誘電体膜、記録膜、反射膜など(以下、これらの層を総称して記録再生機能層という。)を形成した面に保護膜が形成される光学記録媒体であって、波長380～800nmのレーザー光、好ましくは波長450～350nmのレーザー光を用いる光学記録媒体を意味する。

[0143] 次に、基板について説明する。基板の一主面上には、光情報の記録・再生に使用するための凹凸の溝が設けられており、例えば、スタンプを用いた光透過性樹脂の射出成形によって形成される。基板の材料は、光透過性材料であれば特に限定されないが、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂及びガラスを用いることができる。なかでもポリカーボネート樹脂は、CD-ROM等において最も広く用いられ、安価であるので最も好ましい。基板の厚さは、通常0.1mm以上、好ましくは0.3mm以上、より好ましくは0.5mm以上、一方、20mm以下、好ましくは15mm以下、より好ましくは3mm以下であるが、通常は、 1.2 ± 0.2 mm程度とされる。基板の外径は、一般的には120mm程度である。

[0144] 記録再生機能層は、情報信号を記録再生可能又は再生可能な機能を発揮されるように構成された層であり、単層であっても複数の層からなってもよい。記録再生機能層は、光学記録媒体が、再生専用の媒体(ROM媒体)である場合と、一度の記録のみ可能な追記型の媒体(Write Once媒体)である場合と、記録消去を繰り返し行える書き換え可能型の媒体(Rewritable媒体)である場合とによって、それぞれの目的に応じた層構成を採用することができる。

[0145] 例えば、再生専用の媒体においては、記録再生機能層は、通常、Al、Ag、Au等の金属を含有する単層で構成され、例えば、記録再生機能層は、スパッタ法によりAl、Ag、Au反射層を基板上に成膜することによって形成される。

[0146] 追記型の媒体においては、記録再生機能層は、通常、Al、Ag、Au等の金属を含有する反射層と有機色素を含有する記録層とをこの順に基板上に設けることによって構成される。このような追記型の媒体としては、スパッタ法により反射層を設けた後、

スピコート法により有機色素層を基板上に形成するものを挙げることができる。また、追記型の媒体としての他の具体例としては、記録再生機能層が、Al、Ag、Au等の金属を含有する反射層と、誘電体層と、記録層と、誘電体層とをこの順に基板上に設けることによって構成され、誘電体層と記録層とが無機材料を含有するものも挙げることができる。このような追記型の媒体においては、通常、スパッタ法により反射層と、誘電体層と、記録層及び誘電体層とが形成される。

[0147] 書き換え可能型の媒体においては、記録再生機能層は、通常、Al、Ag、Au等の金属を含有する反射層と、誘電体層と、記録層と、誘電体層とをこの順に基板上に設けることによって構成され、誘電体層と記録層とが無機材料を含有するのが一般的である。このような書き換え可能型の媒体においては、通常、スパッタ法により反射層、誘電体層、記録層、及び誘電体層が形成される。また、書き換え可能型の媒体としての他の具体例としては、光磁気記録媒体を挙げることができる。記録再生機能層には、記録再生領域が設定されている。記録再生領域は、通常、記録再生機能層の内径よりも大きい内径と、記録再生機能層の外径よりも小さい外径との領域に設けられる。

[0148] 図1は、書き換え可能型の光学記録媒体10における記録再生機能層5の一例を説明するための断面図である。記録再生機能層5は、基板1上に直接設けられた金属材料から形成された反射層51と、相変化型材料により形成された記録層53と、記録層53を上下から挟むように設けられた2つの誘電体層52及び54とで構成される。

[0149] 反射層51に使用する材料は、反射率の大きい物質が好ましく、特に放熱効果が期待できるAu、Ag又はAl等の金属が好ましい。また、反射層自体の熱伝導度制御や、耐腐蝕性の改善のため、Ta、Ti、Cr、Mo、Mg、V、Nb、Zr、Si等の金属を少量加えてもよい。少量加える金属の添加量は、通常、0.01原子%以上20原子%以下である。なかでも、Ta及び／又はTiを15原子%以下含有するアルミニウム合金、特に、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ta}_x$ ($0 < x \leq 0.15$)なる合金は、耐腐蝕性に優れており、光学記録媒体の信頼性を向上させる上で特に好ましい反射層材料である。また、Agに、Mg、Ti、Au、Cu、Pd、Pt、Zn、Cr、Si、Ge、希土類元素のいずれか一種を、0.01原子%以上10原子%以下含むAg合金は、反射率、熱伝導率が高く、耐熱性も優れていて好ま

しい。

- [0150] 反射層51の厚さは、通常、40nm以上、好ましくは50nm以上、一方、通常300nm以下、好ましくは200nm以下である。反射層51の厚さが過度に大きいと、基板1に形成されたトラッキング用溝の形状が変化し、さらに、成膜に時間がかかり、材料費も増える傾向にある。また、反射層51の厚さが過度に小さいと、光透過が起こり反射層として機能しないのみならず、反射層51の一部分に、膜成長初期に形成される島状構造の影響が出やすく、反射率や熱伝導率が低下することがある。
- [0151] 2つの誘電体層52及び54に使用する材料は、記録層53の相変化に伴う蒸発・変形を防止し、その際の熱拡散を制御するために用いられる。誘電体層の材料は、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定される。一般的には透明性が高く高融点である金属や半導体の酸化物、硫化物、窒化物、炭化物やCa、Mg、Li等の弗化物等の誘電体材料を用いることができる。これらの酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、弗化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。
- [0152] このような誘電体材料の具体例としては、例えば、Sc、Y、Ce、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Al、Cr、In、Si、Ge、Sn、Sb、及びTe等の金属の酸化物；Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb、及びPb等の金属の窒化物；Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Zn、B、Al、Ga、In、及びSi等の金属の炭化物、又はこれらの混合物を挙げることができる。また、Zn、Y、Cd、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、及びBi等の金属の硫化物；セレン化物もしくはテルル化物；Mg、Ca等の弗化物、又はこれらの混合物を挙げることができる。
- [0153] 繰り返し記録特性を考慮すると誘電体の混合物が好ましい。例えば、ZnSや希土類硫化物等のカルコゲン化合物と酸化物、窒化物、炭化物、弗化物等の耐熱化合物の混合物が挙げられる。例えば、ZnSを主成分とする耐熱化合物の混合物や、希土類の硫化物、特に Y_2O_3 を主成分とする耐熱化合物の混合物は好ましい誘電体層組成の一例である。より具体的には、 $ZnS-SiO_2$ 、 SiN 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CrN 、 TaS_2 、 Y_2O_3 等を挙げることができる。これら材料の中でも、 $ZnS-SiO_2$ は、成膜速度の速さ、膜応力の小ささ、温度変化による体積変化率の小ささ及び優れた耐候性

から広く利用される。誘電体層52及び54の厚さは、通常、1nm以上、500nm以下である。1nm以上とすることで、基板や記録層の変形防止効果を十分確保することができ、誘電体層としての役目を十分果たすことができる。また、500nm以下とすれば、誘電体層としての役目を十分果たしつつ、誘電体層自体の内部応力や基板との弾性特性の差等が顕著になって、クラックが発生するということを防止することができる。

[0154] 記録層53を形成するための材料としては、例えば、GeSbTe、InSbTe、AgSbTe、AgInSbTe等の組成の化合物が挙げられる。なかでも、 $\{(Sb_2Te_3)_{1-x}(GeTe)_x\}_ySb_y$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.1$) 合金または $(Sb_xTe_{1-x})_yM_{1-y}$ (ただし、 $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.7 \leq y \leq 1$, MはGe、Ag、In、Ga、Zn、Sn、Si、Cu、Au、Pd、Pt、Pb、Cr、Co、O、S、Se、V、Nb、Taより選ばれる少なくとも1種) 合金を主成分とする薄膜は、結晶・非晶質いずれの状態も安定でかつ、両状態間の高速の相転移が可能である。さらに、繰り返しオーバーライトを行った時に偏析が生じにくいといった利点があり、最も実用的な材料である。

[0155] 記録層53の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上である。このような範囲とすれば、アモルファス状態と結晶状態との十分な光学的コントラストを得ることができる。また、記録層53の膜厚は、通常30nm以下、好ましくは20nm以下である。このような範囲とすれば、記録層53を透過した光が反射層で反射することによる光学的なコントラストの増加を得ることができ、また熱容量を適当な値に制御することができるので高速記録を行うことも可能となる。特に、記録層53の膜厚を10nm以上、20nm以下とすれば、より高速での記録及びより高い光学的コントラストを両立することができるようになる。記録層53の厚さをこのような範囲にすることにより、相変化に伴う体積変化を小さくし、記録層53自身及び記録層53の上下と接する他の層に対して、繰り返しオーバーライトによる繰り返し体積変化の影響を小さくすることができる。さらに、記録層53の不可逆な微視的変形の蓄積が抑えられ、ノイズが低減され、繰り返しオーバーライト耐久性が向上する。

[0156] 反射層51、記録層53、誘電体層52及び54は、通常スパッタリング法などによって形成される。記録層用ターゲット、誘電体層用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うこ

とが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。また、生産性の面からも優れている。

[0157] 保護層3は、本発明の放射線硬化性組成物をスピコートし、これを放射線硬化させた硬化物からなり、記録再生機能層5に接して設けられ、平面円環形状を有している。保護層3は、記録再生に用いられるレーザー光を透過可能な材料により形成されている。保護層3の透過率は、記録・再生に用いられる光の波長において、通常、80%以上、好ましくは、85%以上、より好ましくは、89%以上であることが必要である。このような範囲であれば、記録再生光の吸収による損失を最小限にすることができる。一方、透過率は、100%になることが最も好ましいが、用いる材料の性能上、通常、99%以下となる。

[0158] このような保護層3は、光ディスクの記録再生に用いる波長405nm付近の青色レーザー光に対して十分に透明性が高く、かつ基板1上に形成された記録層53を、水や塵埃から保護するような性質を持つことが望ましい。加えて、保護層3の表面硬度は、JIS K5400に準拠した鉛筆硬度試験による表面硬度がB以上であるのが好ましい。硬度が小さすぎると、表面に傷が付きやすいため好ましくない。硬度が大きすぎること自体の問題はないが、硬化物が脆くなる傾向となり、クラックや剥離が生じやすく好ましいことではない。

[0159] さらに、保護層3と記録再生機能層5との密着性は高いほうが好ましい。さらに経時密着性も高いほうが好ましく、80℃、85%RHの環境下に100時間、さらに好ましくは200時間置いた後の該保護層3と記録再生機能層5との密着面積の割合が、当初密着面積の50%以上を保持しているのが好ましく、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは100%である。

[0160] 保護層3の膜厚は、通常10 μ m以上、好ましくは20 μ m以上、より好ましくは30 μ m以上、さらに好ましくは70 μ m以上、特に好ましくは85 μ m以上である。膜厚をこのような範囲とすれば、保護層3表面に付着したゴミや傷の影響を低減することができる。また記録再生機能層5を外気の水分等から保護するのに十分な厚さとすることができる。一方、通常300 μ m以下、好ましくは130 μ m以下、より好ましくは115 μ m以下である。膜厚をこの範囲とすれば、スピコートなどで用いられる一般的な塗布方法で均一な膜厚を容易に形成することができる。保護層3は記録再生機能層5を

カバーする範囲に均一な膜厚で形成されることが好ましい。

[0161] 尚、図1中で図示は省略したが、前記保護層3上にさらにハードコート層が形成されていてもよく、その場合のハードコート層は、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、及びメルカプト基よりなる群から選択された官能基を有する放射線硬化性モノマー又は／及びオリゴマー、フッ素化合物、シリコン化合物、及び前述のシリカ粒子等を含む放射線硬化性組成物を用い、その硬化物により、波長550nmにおける光線透過率が80%以上であり、水に対する接触角が90°以上であり、表面硬度がHB以上となるように形成するのが好ましい。

[0162] 上記のようにして得られた光学記録媒体は、単板で用いてもよく、2枚以上を貼り合わせて用いてもよい。そして、必要に応じてハブを付け、カートリッジへ組み込めばよい。

実施例

[0163] 以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。但し、その要旨の範囲を越えない限り、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例及び比較例に用いたシリカ粒子の調製例、ウレタンアクリレート組成液の調整方法、放射線硬化性組成物の調製例、ハードコート層用硬化性組成物の調製例、放射線硬化物積層体の作製例、並びに、その光線透過率、引張破断強度、表面硬度、耐熱・耐湿変形性、及び、硬度・変形性バランスの測定、評価法を以下に示す。

[0164] <シリカ粒子の調製例>

テトラメキシシラン234gとメタノール74gを混合した後、0.05%塩酸22.2gを加え、65℃で2時間加水分解反応を行った。次いで系内温度を130℃に昇温し、生成したメタノールを除去した後、窒素ガスを吹き込みながら温度を徐々に150℃まで上昇させ、そのまま3時間保ってテトラメキシシランモノマーを除去し、テトラメキシシランのオリゴマーを製造した。引き続いて、得られたテトラメキシシランオリゴマー308gにメタノール624gを加えて均一に攪拌した後、触媒としてのアセチルアセトンアルミニウム3.1gを溶解させ、この溶液に脱塩水65gを攪拌しながら徐々に滴下させ、そのまま60℃で2時間攪拌し、シリカ粒子を成長させた。生成したシリカ粒子の粒子径は、TEM電子顕微鏡による形態観察の結果、2～5μmであった。

次いで、得られたシリカ粒子のアルコール溶液500gにシランカップリング剤としてアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン150g、ジブチルスズジオクトエート0.5gを加え、60℃にて2時間攪拌してシリカ粒子表面にシランカップリング剤を接触させた後、脱塩水67.2gとアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン150gを徐々に追加していき、60℃にて4時間攪拌して加水分解反応させて、シランカップリング剤処理シリカ粒子溶液を調製した。

[0165] <ウレタンアクリレート組成液A>

4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート66.7gを入れ、オイルバスにて70～80℃に加熱し、温度が一定になるまで静かに攪拌する。温度が一定になったら、ジメチロールブタン酸(日本化成社製)を7.4g添加し、さらにポリテトラメチレンエーテルグリコール(三菱化学社製「PTMG850」)42.1gとポリエステルポリオール(クラレ社製「クラレポリオールP-1090」)34.4gとポリエステルポリオール(同「クラレポリオールP-590」)7.1gとの混合物を滴下漏斗にて滴下し、温度を80℃に保ちながら2時間攪拌し、次いで、温度を70℃まで下げてから、ヒドロキシエチルアクリレート43.6gとメキノン0.06gとジブチルスズジオクトエート0.04gの混合物を滴下漏斗にて滴下し、滴下が終わったら温度を80℃に上げて同温度で10時間攪拌することにより、ポリエーテルポリオール骨格とポリエステルポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを合成した。これにイソボルニルアクリレート67.3gを加えて粘度を下げてから抜き出し、ウレタンアクリレート組成液Aを調製した。

[0166] <ウレタンアクリレート組成液B>

4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート66.7gを入れ、オイルバスにて70～80℃に加熱し、温度が一定になるまで静かに攪拌する。温度が一定になったら、ジメチロールブタン酸(日本化成社製)を7.4g添加し、さらにポリテトラメチレンエーテルグリコール(三菱化学社製「PTMG850」)41.4gとポリカーボネートポリオール(クラレ社製「クラレポリオールC-1090」)33.7gとポリカーボネートポリオール(同「クラレポリオールC-590」)8.1gとの混合物を滴下漏斗にて滴下し、温度を80℃に保ちながら2時間攪拌し、次いで、温度を70℃まで下げてから、ヒドロキシエチルアクリレート43.6gとメキノン0.06gとジブチルスズジオクトエート0.04gの混合物を滴下漏斗

にて滴下し、滴下が終わったら温度を80℃に上げて同温度で10時間攪拌することにより、ポリエーテルポリオール骨格とポリカーボネートポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを合成した。これにイソボルニルアクリレート67.3gを加えて粘度を下げてから抜き出し、ウレタンアクリレート組成液Bを調製した。

[0167] <ウレタンアクリレート組成液C>

4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート66.7gを入れ、オイルバスにて70～80℃に加熱し、温度が一定になるまで静かに攪拌する。温度が一定になったら、ジメチロールブタン酸(日本化成社製)を7.4g添加し、さらにポリエステルポリオール(クラレ社製「クラレポリオールP-1090」)34.4gとポリエステルポリオール(同「クラレポリオールP-590」)7.1gとポリカーボネートポリオール(クラレ社製「クラレポリオールC-1090」)33.8gとポリカーボネートポリオール(同「クラレポリオールC-590」)7.7gとの混合物を滴下漏斗にて滴下し、温度を80℃に保ちながら2時間攪拌し、次いで、温度を70℃まで下げてから、ヒドロキシエチルアクリレート43.6gとメキノン0.06gとジブチルスズジオクトエート0.04gの混合物を滴下漏斗にて滴下し、滴下が終わったら温度を80℃に上げて同温度で10時間攪拌することにより、ポリエステルポリオール骨格とポリカーボネートポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを合成した。これにイソボルニルアクリレート67.3gを加えて粘度を下げてから抜き出し、ウレタンアクリレート組成液Cを調製した。

[0168] <ウレタンアクリレート組成液D>

4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート66.7gとジブチルスズラウレート0.02gを入れ、オイルバスにて70～80℃に加熱し、温度が一定になるまで静かに攪拌する。温度が一定になったら、ジメチロールブタン酸(日本化成社製)7.4gとポリテトラメチレンエーテルグリコール(三菱化学社製「PTMG850」)85.0gとの混合物を滴下漏斗にて滴下し、温度を70℃に保ちながら2時間攪拌し、次いで、ヒドロキシエチルアクリレート43.5gとメキノン0.09gとの混合物を滴下漏斗にて滴下し、10時間攪拌することにより、ポリエーテルポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを合成した。これにイソボルニルアクリレート70.0gを加えて粘度を下げてから抜き出し、ウレタンアクリレート組成液Dを調製した。

[0169] <ウレタンアクリレート組成液E>

4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート66.7gを入れ、オイルバスにて70～80℃に加熱し、温度が一定になるまで静かに攪拌する。温度が一定になったら、ジメチロールブタン酸(日本化成社製)を7.4g添加し、さらにポリエステルポリオール(クラレ社製「クラレポリオールP-1090」)68.6gとポリエステルポリオール(同「クラレポリオールP-590」)14.4gとの混合物を滴下漏斗にて滴下し、温度を80℃に保ちながら2時間攪拌し、次いで、温度を70℃まで下げてから、ヒドロキシエチルアクリレート43.6gとメキノン0.06gとジブチルスズジオクテート0.04との混合物を滴下漏斗にて滴下し、滴下が終わったら温度を80℃に上げて同温度で10時間攪拌することにより、ポリエステルポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを合成した。これにアクリロイルモノホリン67.2gを加えて粘度を下げてから抜き出し、ウレタンアクリレート組成液Eを調製した。

[0170] <ウレタンアクリレート組成液F>

4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート66.7gを入れ、オイルバスにて70～80℃に加熱し、温度が一定になるまで静かに攪拌する。温度が一定になったら、ジメチロールブタン酸(日本化成社製)を7.4g添加し、さらにポリカーボネートポリオール(クラレ社製「クラレポリオールC-1090」)67.3gとポリカーボネートポリオール(同「クラレポリオールC-590」)15.7gとの混合物を滴下漏斗にて滴下し、温度を80℃に保ちながら2時間攪拌し、次いで、温度を70℃まで下げてから、ヒドロキシエチルアクリレート43.6gとメキノン0.06gとジブチルスズジオクテート0.04との混合物を滴下漏斗にて滴下し、滴下が終わったら温度を80℃に上げて同温度で10時間攪拌することにより、ポリカーボネートポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを合成した。これにアクリロイルモノホリン67.0gを加えて粘度を下げてから抜き出し、ウレタンアクリレート組成液Fを調製した。

[0171] <ウレタンアクリレート組成液Gの調製>

4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート66.7gを入れ、オイルバスにて70～80℃に加熱し、温度が一定になるまで静かに攪拌する。温度が一定になったら、ジメチロールブタン酸(日本化成社製)を7.4g添加し、さらにポリテトラメチレンエーテルグ

リコール(三菱化学社製「PTMG850」)42.1gとポリエステルポリオール(クラレ社製「クラレポリオールP-1090」)34.4gとポリエステルポリオール(同「クラレポリオールP-590」)7.1gとの混合物を滴下漏斗にて滴下し、温度を80℃に保ちながら2時間攪拌し、次いで、温度を70℃まで下げてから、ヒドロキシエチルアクリレート43.6gとメキノン0.06gとジブチルスズジオクテート0.04gの混合物を滴下漏斗にて滴下し、滴下が終わったら温度を80℃に上げて同温度で10時間攪拌することにより、ポリエーテルポリオール骨格とポリエステルポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを合成した。これにイソボルニルアクリレート26.9g及びジシクロペンタジエニルジメタノールジアクリレート(新中村化学社製「DCPA」)40.4gを加えて粘度を下げ、ウレタンアクリレート組成液Gを調製した。このウレタンアクリレート組成液Gにおける酸性基の含有量は、 1.9×10^{-4} eq/gであった。

[0172] <ウレタンアクリレート組成液Hの調製>

4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート1111.5gとジブチルスズラウレート0.3gを入れ、オイルバスにて70～80℃に加熱し、温度が一定になるまで静かに攪拌する。温度が一定になったら、1,4-ブタンジオール148.0gとポリテトラメチレンエーテルグリコール708.3gの混合物を滴下漏斗にて滴下し、温度を80℃に保ちながら2時間攪拌し、次いで、温度を70℃まで下げてから、ヒドロキシエチルアクリレート725.0gとメキノン1.5gの混合物を滴下漏斗にて滴下し、滴下が終わったら温度を80℃に上げて同温度で10時間攪拌することにより、ポリエーテルポリオール骨格とポリエステルポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーを合成した。

次いで、フラスコに、前記で得られたウレタンアクリレートオリゴマー608.3gを入れ、70℃に加熱してからイソボルニルアクリレート92.8g及び1,6-ヘキサレンジオール139.3gを加えて粘度を下げてから、更に、酸性基を有する(メタ)アクリレートとして2-アクリロイルオキシエチルコハク酸(共栄油脂化学社製「HOA-MS」)44.0gを加え、ウレタンアクリレート組成液Hを調製した。このウレタンアクリレート組成液Hにおける酸性基の含有量は、 2.3×10^{-4} eq/gであった。

[0173] <ウレタンアクリレート組成液Iの調製>

前記ウレタンアクリレート組成液Gにおいて製造した、ポリエーテルポリオール骨格

とポリエステルポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーに、テトラヒドロフルフリルアクリレート26.9g及びジシクロペンタジエニルジメタノールジアクリレート(新中村化学社製「DCPA」)40.4gを加えて粘度を下げ、ウレタンアクリレート組成液Iを調製した。このウレタンアクリレート組成液Iにおける酸性基の含有量は、 $1.9 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ であった。

[0174] <ウレタンアクリレート組成液Jの調製>

前記ウレタンアクリレート組成液Gにおいて製造した、ポリエーテルポリオール骨格とポリエステルポリオール骨格を有するウレタンアクリレートオリゴマーに、ジシクロペンタジエニルアクリレート26.9g及びジシクロペンタジエニルジメタノールジアクリレート(新中村化学社製「DCPA」)40.4gを加えて粘度を下げ、ウレタンアクリレート組成液Jを調製した。このウレタンアクリレート組成液Jにおける酸性基の含有量は、 $1.9 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ であった。

[0175] <ハードコート層用硬化性組成物の調製>

テトラメキシシラン234gとメタノール74gを混合した後、0.05%塩酸22.2gを加え、65℃で2時間加水分解反応を行った。次いで、系内温度を130℃に昇温し、生成したメタノールを除去した後、窒素ガスを吹き込みながら温度を徐々に150℃まで上昇させ、そのまま3時間保ってテトラメキシシランモノマーを除去し、テトラメキシシランのオリゴマーを製造した。引き続いて、得られたテトラメキシシランオリゴマー24.6gにメタノール45.2gを加えて均一に攪拌した後、触媒としてアセチルアセトンアルミニウムの5重量%メタノール溶液4.9gを混合し、この溶液に脱塩水5.2gを攪拌しながら徐々に滴下させ、そのまま60℃で2時間攪拌し、シリカ粒子を成長させた。生成したシリカ粒子の粒子径は、TEM電子顕微鏡による形態観察の結果、2～5 μm であった。

次いで、得られたシリカ粒子のアルコール溶液にシランカップリング剤としてアクリロイルオキシプロピルトリメキシシラン24g、ジブチルスズジオクトエート0.8gを加え、60℃にて2時間攪拌してシリカ粒子表面にシランカップリング剤を反応させた後、脱塩水10.8gとアクリロイルオキシプロピルトリメキシシラン24gを加え、60℃で2時間攪拌して加水分解反応させて、シランカップリング剤処理シリカ粒子溶液を調製した。

。

[0176] 前記で得られたシランカップリング剤処理シリカ粒子溶液7.4gに、前記で得られたウレタンアクリレート組成液H9.9g、ヒドロキシエチルアクリレート1.1g、ジシクロペンタジエニルジメタノールジアクリレート(新中村化学社製「DCPA」)1.1g、ジトリメチロールプロパンヘキサアクリレート(新中村化学社製「AD-TMP」)9.9g、シランカップリング剤としてアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン0.3g及び3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン0.05g、シリコンオイル(信越化学社製「KF-351A」)0.45g、重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1.24g及びベンゾフェノン1.24gを、トルエン/ブタノール/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=1/1/2の混合溶媒59.8gに溶解させ、攪拌して均一に混合することにより、ハードコート層用硬化性組成物を調製した。

[0177] <実施例1>

前記で得られたシランカップリング剤処理シリカ粒子溶液60.0gに、前記で得られたウレタンアクリレート組成液A57.7g、及び、ヒドロキシエチルアクリレート5.8g、イソボルニルアクリレート11.5g、ポリプロピレングリコールジアクリレート(新中村化学社製「APG400」)5.8gを加え、更にラジカル発生剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを1.7gとベンゾフェノンを1.7g加え、室温にて30分間攪拌して、無機物含有量が20重量%の透明な放射線硬化性組成物を得た。更に、この組成物を減圧下50℃で2時間エバポレーションし、組成物に含まれる低沸点成分を除去し、無溶剤の放射線硬化性組成物を調製した。

得られた放射線硬化性組成物につき、以下に示す方法で、末端ビニル基含有量、窒素原子量、酸性基含有量、及び粘度を測定し、結果を表1に示した。

[0178] <末端ビニル基含有量>

赤外線分光法により、 810cm^{-1} 付近に現れる末端ビニル基C-H面外変角振動のピーク面積から、絶対検量線法を用いて定量した。

<窒素原子量>

試料を反応炉で800℃以上で気化及び酸化させ、生成した一酸化窒素を化学発光法により定量した。

<酸性基含有量>

アミンとの中和反応を用いた逆滴定法により定量した。

<粘度>

25℃、65%RHの恒温恒湿室にて、E型粘度計を用いて測定した。

- [0179] 引き続き、光線透過率測定用、引張破断強度測定用、及び表面硬度測定用の基板として $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレート製フィルム、並びに、耐熱・耐湿変形性測定用の基板として直径130mm、厚さ $1.2 \pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板、の各表面に、前記で得られた放射線硬化性組成物を、スピncerコーターを用いて硬化後の膜厚が $100 \pm 5 \mu\text{m}$ となる厚さにて塗布し、該塗布膜より15cm離間した距離に設置した、出力80W/cmの高圧水銀ランプから、照射強度 $1\text{J}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射することにより、硬化物層を有する積層体を作製した。更に、耐熱・耐湿変形性測定用の積層体については、その上面に前記で得られたハードコート層用硬化性組成物をスピncerコーターを用いて硬化後の膜厚が $3.0 \pm 5 \mu\text{m}$ となる厚さにて塗布し、オーブン内にて80℃で2分間乾燥した後、該塗布膜より15cm離間した距離に設置した、出力80W/cmの高圧水銀ランプから、照射強度 $1\text{J}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射することにより、ハードコート層を形成した。得られた各積層体を室温にて1時間放置後、以下に示す方法で、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

- [0180] <光線透過率>

前記で得られた積層体から硬化物層を剥離し、その硬化物層について、ヒューレットパッカード社製HP8453型紫外・可視吸光光度計を用いて、波長550nmにおける光路長0.1mm当たりの光線透過率を測定した。

<引張破断強度>

前記で得られた積層体から硬化物層を剥離し、その硬化物層について、JIS K7127に準拠して引張破断強度を測定した。

<表面硬度>

ポリエチレンテレフタレート製フィルムと硬化物層との積層体について、JIS K5400に準拠した鉛筆硬度試験により測定した。

＜耐熱・耐湿変形性＞

積層体を、80℃、85%RHの環境下に100時間置いた後、該積層体を平板上に静置し、全円周における該平板からの離間距離としての反り量(mm)を、前記円板状積層体の円周を4等分した各点において測定し、その平均値a(mm)とし、その後引き続き23℃、65%RHの環境下に168時間置いた後、同様にして反り量を測定し、その平均値b(mm)としたときの $|b-a|$ の値(mm)を算出した。

更に、後者環境を経た後におけるハードコート層表面に生じたヒビ割れ状況を目視観察し、長さ1mm以上のヒビ割れ本数を数えた。

＜硬度・変形性バランス＞

硬度が2B以上で、且つ、耐熱・耐湿変形性における反り量の平均値が0.5mm以下の場合を「○」、それ以外を「×」とした。

[0181] 実施例2

ウレタンアクリレート組成液Aに換えてウレタンアクリレート組成液Bを用いた外は、実施例1と同様として、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0182] 実施例3

ウレタンアクリレート組成液Aに換えてウレタンアクリレート組成液Cを用いた外は、実施例1と同様として、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0183] 実施例4

ウレタンアクリレート組成液Aに換えてウレタンアクリレート組成液Dと、ウレタンアクリレート組成液Eとの1:1の混合物を用いた外は、実施例1と同様として、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0184] 実施例5

ウレタンアクリレート組成液Aに換えてウレタンアクリレート組成液Dと、ウレタンアクリレート組成液Fとの1:1の混合物を用いた外は、実施例1と同様として、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

した。

[0185] 実施例6

ウレタンアクリレート組成液Aに換えてウレタンアクリレート組成液Eと、ウレタンアクリレート組成液Fとの1:1の混合物を用いた外は、実施例1と同様として、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0186] 実施例7

ウレタンアクリレート組成液Aに換えてウレタンアクリレート組成液Eを用いた外は、実施例1と同様として、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0187] 実施例8

前記で得られたウレタンアクリレート組成液G80g、ヒドロキシエチルアクリレート10g、イソボルニルアクリレート10gを室温にて1時間攪拌して混合した後、重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.5gとベンゾフェノン0.5gを加え、更に室温にて3時間攪拌することにより、放射線硬化性組成物を得た。

[0188] 実施例9

前記で得られたウレタンアクリレート組成液G50g、前記で得られたウレタンアクリレート組成液H30g、ヒドロキシエチルアクリレート10g、イソボルニルアクリレート10gを室温にて1時間攪拌して混合した後、重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン4.0gを加え、更に室温にて3時間攪拌することにより、放射線硬化性組成物を得た。得られた放射線硬化性組成物につき、前記と同様の方法で、末端ビニル基含有量、窒素原子量、酸性基含有量、及び粘度を測定し、結果を表1に示した。更に、前記と同様にして、積層体を作製し、前記と同様の方法で、光線透過率、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0189] 実施例10

前記で得られたウレタンアクリレート組成液I80g、ヒドロキシエチルアクリレート10g、テトラヒドロフルフリルアクリレート10gを室温にて1時間攪拌して混合した後、重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.5gとベンゾフェノン0.5g

を加え、更に室温にて3時間攪拌することにより、放射線硬化性組成物を得た。得られた放射線硬化性組成物につき、前記と同様の方法で、末端ビニル基含有量、窒素原子量、酸性基含有量、及び粘度を測定し、結果を表1に示した。更に、前記と同様にして、積層体を作製し、前記と同様の方法で、光線透過率、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0190] 実施例11

前記で得られたウレタンアクリレート組成液J80g、ヒドロキシエチルアクリレート10g、ジシクロペンタジエニルアクリレート10gを室温にて1時間攪拌して混合した後、重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3.5gとベンゾフェノン0.5gを加え、更に室温にて3時間攪拌することにより、放射線硬化性組成物を得た。得られた放射線硬化性組成物につき、前記と同様の方法で、末端ビニル基含有量、窒素原子量、酸性基含有量、及び粘度を測定し、結果を表1に示した。更に、前記と同様にして、積層体を作製し、前記と同様の方法で、光線透過率、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0191] 実施例12

ウレタンアクリレート組成液G80gに代えて、ウレタンアクリレート組成液G40gとジシクロペンタジエニルジメタノールジアクリレート40gを用いた外は、実施例1と同様にして、放射線硬化性組成物を得、得られた放射線硬化性組成物につき、前記と同様の方法で、末端ビニル基含有量、窒素原子量、酸性基含有量、及び粘度を測定し、更に、前記と同様にして、積層体を作製し、前記と同様の方法で、光線透過率、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0192] 比較例1

ウレタンアクリレート組成液Aに換えてウレタンアクリレート組成液Dを用いた外は、実施例1と同様として、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0193] 比較例2

ウレタンアクリレート組成液Aに換えてウレタンアクリレート組成液Fを用いた外は、実施例1と同様として、光線透過率、引張破断強度、表面硬度、及び耐熱・耐湿変形

性を測定、評価し、結果を表1に示した。

[0194] [表1]

表1

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	1	2
<放射線硬化性組成物>																	
ウレタン結合含有モノマー/オリゴマー																	
全ポリオール骨格に対する	(wt%)	50.4	49.8	0.0	50.0	50.0	0.0	0.0	50.4	76.8	50.4	50.4	50.4	100.0	0.0		
ポリエーテルポリオール骨格割合	(wt%)	49.6	0.0	50.0	50.0	0.0	50.0	100.0	49.6	23.2	49.6	49.6	49.6	0.0	0.0		
全ポリオール骨格に対する	(wt%)	25.4	25.5	25.5	25.6	25.6	25.4	25.4	28.9	24.7	28.9	28.9	28.9	25.8	25.4		
脂環骨格(メチレンアクリレート(反応性希釈剤)含有量	(wt%)																
末端ビニル基含有量	($\times 10^{-3}$ mol/g)	2.8	2.8	2.8	3.0	3.0	3.1	3.1	3.6	3.8	3.8	3.5	5.0	2.8	3.1		
窒素原子量	($\times 10^{-3}$ eq/g)	1.3	1.3	1.3	1.8	1.8	2.3	2.3	1.8	1.7	1.7	1.7	0.9	1.3	2.3		
酸性基含有量	($\times 10^{-4}$ eq/g)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.4	1.6	1.4	1.4	0.7	1.1	1.1		
粘度	(cps)	4000	4700	4800	3900	4700	4800	4200	4000	2200	3800	4100	1800	2900	4900		
<放射線硬化物>																	
光線透過率 550nm	(%)	90	89	90	88	87	87	89	90	89	90	90	89	89	90		
400nm	(%)	89	88	87	89	88	87	87	89	88	88	88	88	89	86		
表面硬度		B	HB	H	B	HB	H	2B	HB	HB	HB	HB	HB	B	HB		
引張破断強度	(Mpa)	37	40	40	38	40	39	35	50	50	47	45	47	40	42		
耐熱・耐湿変形性																	
80°C・85%RH, 100時間(a)	(mm)	0.48	0.48	0.50	0.49	0.47	0.47	0.44	0.08	0.13	0.15	0.18	0.22	0.65	0.68		
+23°C・65%RH, 168時間(b)	(mm)	0.57	0.70	0.70	0.58	0.68	0.72	0.65	0.18	0.19	0.23	0.27	0.45	0.69	0.95		
lb-al	(mm)	0.09	0.22	0.20	0.09	0.21	0.25	0.21	0.10	0.06	0.08	0.09	0.23	0.04	0.27		
ハートコート層ビ割れ	(本)	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	0	0	5	5	≥ 20	≥ 20	≥ 20		
硬度・変形性バランス		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	x	x		

[0195] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2004年11月8日付けで出願された日本特許出願(特願2004-323949)、及び2005年10月11日付けで出願された日本特許出願(特願2005-295993)に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0196] 本発明によれば、優れた透明性、機械的強度を有すると共に、表面硬度と耐熱・耐湿変形性とのバランスに優れた硬化物を与えることができる放射線硬化性組成物、及びその硬化物、並びにその硬化物の層を有し、光記録媒体用等に好適に用いられる積層体を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物であって、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、下記の(1)～(3)の物性を有することを特徴とする放射線硬化性組成物。
- (1)膜厚 $100 \pm 5\ \mu\text{m}$ の硬化物として、波長 550nm における光線透過率が80%以上であること。
- (2) $100 \pm 5\ \mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚 $100 \pm 5\ \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体としての表面硬度がHB以上であること。
- (3)直径 130mm 、厚さ $1.2 \pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板上に膜厚 $100 \pm 5\ \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、85%RHの環境下に100時間置いた後の積層体の円周上の反り量 $a\ (\text{mm})$ の絶対値 $|a|$ が 0.5mm 以下であること。
- [2] 放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物であって、 25°C での粘度が $1000 \sim 5000$ センチポイズであり、かつ、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、下記の(1)～(3)の物性を有することを特徴とする放射線硬化性組成物。
- (1)膜厚 $100 \pm 5\ \mu\text{m}$ の硬化物として、波長 550nm における光線透過率が80%以上であること。
- (2) $100 \pm 5\ \mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚 $100 \pm 5\ \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体としての表面硬度がHB以上であること。
- (3)直径 130mm 、厚さ $1.2 \pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板上に膜厚 $100 \pm 5\ \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、85%RHの環境下に100時間置いた後、引き続き 23°C 、65%RHの環境下に168時間置いたときの反り量 $b\ (\text{mm})$ の絶対値 $|b|$ が 0.5mm 以下であること。
- [3] 放射線硬化性基を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーが、ウレタン結合を有するものである請求項1又は2に記載の放射線硬化性組成物。
- [4] ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーが、少なくとも、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物、高分子ポリオール、及び、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとを反応させて得られたものであって、かつ、該高分子が

リオールが、ポリエーテルポリオール骨格、ポリエステルポリオール骨格、及びポリカーボネートポリオール骨格よりなる群から選択された2種以上の骨格を含むものである請求項3に記載の放射線硬化性組成物。

- [5] ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーが、更に、全ての水酸基が炭化水素基によって連結された低分子ポリオールを反応させて得られたものである請求項4に記載の放射線硬化性組成物。

- [6] 少なくとも、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物、高分子ポリオール、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、及び、全ての水酸基が炭化水素基によって連結された低分子ポリオールを反応させて得られた、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物であって、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、下記の(1)～(3)の物性を有することを特徴とする放射線硬化性組成物。

(1)膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物として、波長550nmにおける光線透過率が80%以上であること。

(2) $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体としての表面硬度が2B以上であること。

(3)直径130mm、厚さ $1.2 \pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板上に膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、85%RHの環境下に100時間置いた後の円周上の反り量 $a(\text{mm})$ の絶対値 $|a|$ が0.5mm以下であること。

- [7] 少なくとも、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物、高分子ポリオール、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、及び、全ての水酸基が炭化水素基によって連結された低分子ポリオールを反応させて得られた、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物であって、 25°C での粘度が1000～5000センチポイズであり、かつ、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、下記の(1)～(3)の物性を有することを特徴とする放射線硬化性組成物。

(1)膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物として、波長550nmにおける光線透過率が80%以上であること。

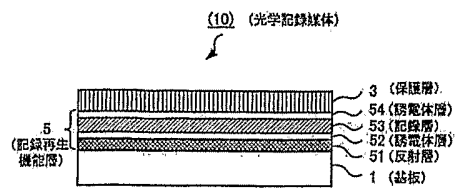
(2) $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体としての表面硬度が2B以上であること。

(3) 直径130mm、厚さ $1.2 \pm 0.2\text{mm}$ のポリカーボネート製円板上に膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ の硬化物層を形成した積層体を、 80°C 、85%RHの環境下に100時間置いた後、引き続き 23°C 、65%RHの環境下に168時間置いたときの反り量 $b(\text{mm})$ の絶対値 $|b|$ が 0.5mm 以下であること。

- [8] 更に、エチレン性不飽和基を有する化合物を含有する請求項1～7のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。
- [9] 少なくとも、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物、高分子ポリオール、及び、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートを反応させて得られた、ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマー、エチレン性不飽和基を有する化合物、脂環骨格を有する(メタ)アクリレート、及び、水酸基を有する光重合開始剤を含有する放射線硬化性組成物であって、該高分子ポリオールが、全ポリオール骨格に対するポリエーテルポリオール骨格の割合が20～90重量%、ポリエステルポリオール骨格の割合が10～80重量%のものであり、組成物中の末端ビニル基の含有量が $2.0 \times 10^{-3} \sim 4.3 \times 10^{-3}$ モル/gであり、組成物中の窒素原子量が $1.3 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ モル/gであることを特徴とする放射線硬化性組成物。
- [10] ウレタン結合を有するモノマー又は／及びそのオリゴマーが、更に、全ての水酸基が炭化水素基によって連結された低分子ポリオールを反応させて得られたものである請求項9に記載の放射線硬化性組成物。
- [11] 酸性基の含有量が、 $0.1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ 以上、 $13 \times 10^{-4} \text{eq/g}$ 以下である請求項9又は10に記載の放射線硬化性組成物。
- [12] シリカ粒子を含有する請求項1～11のいずれかに記載の放射線硬化性組成物。
- [13] シリカ粒子が表面処理剤により表面処理されたものであって、該表面処理剤のシリカ粒子に対する割合が200重量%以上である請求項12に記載の放射線硬化性組成物。
- [14] 請求項1～13のいずれかに記載の放射線硬化性組成物を、放射線照射により硬化させて得られたものであることを特徴とする硬化物。

- [15] 光学材料用である請求項14に記載の硬化物。
- [16] 請求項14又は15に記載の硬化物の層を有することを特徴とする積層体。
- [17] 硬化物層の上に更にハードコート層を有し、該ハードコート層における表面硬度がHB以上である請求項16に記載の積層体。
- [18] 請求項16又は17に記載の積層体からなる光学記録媒体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L75/04 (2006.01), **B05D7/24** (2006.01), **B32B27/40** (2006.01), **C08F290/06** (2006.01), **G08G18/67** (2006.01), **C08K3/36** (2006.01), **C08K9/00** (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L75/00-75/12, B05D7/24, B32B27/40, C08G18/00-18/87, C08K3/36, 9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-321764 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), (Family: none)	1-11, 14, 16
X	JP 11-292942 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), (Family: none)	1-11, 14-16
X	JP 3-273017 A (Toyobo Co., Ltd.), 04 December, 1991 (04.12.91), (Family: none)	1-11, 14, 16
X	JP 64-51474 A (Desoto Inc.), 27 February, 1989 (27.02.89), (Family: none)	1-11, 14, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 February, 2006 (08.02.06)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2006 (14.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020425

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-96146 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), & WO 2002/44285 A & EP 1350816 A1 & US 2004-13976 A1	1-18
A	JP 6-128525 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 10 May, 1994 (10.05.94), (Family: none)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020425

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

With respect to the inventions of claims 1-8, it can be stated that they all share the following special technical feature, and that among them there is a technical relationship involving the same special technical feature. However, with respect to the inventions of claims 9-11, as the special technical feature is not shared, they do not satisfy the requirement of unity of invention as prescribed in PCT Rule 13.1. With respect to the inventions of claims 12-18 as well, regarding parts relating to the inventions of claims 9-11, the requirement of unity of invention is also not satisfied.

"A radiation curable composition comprising a monomer having a radiation (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020425

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

curing group or/and an oligomer thereof, characterized in that upon irradiation with ultraviolet rays of 1 J/cm² irradiation intensity, there is obtained a curing product having properties (1) to (3)."

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L75/04(2006.01), B05D7/24(2006.01), B32B27/40(2006.01), C08F290/06(2006.01), C08G18/67(2006.01), C08K3/36(2006.01), C08K9/00(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L75/00 - 75/12, B05D7/24, B32B27/40, C08G18/00 - 18/87, C08K3/36, 9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-321764 A (日立化成工業株式会社) 2000.11.24 (ファミリーなし)	1~11, 14, 16
X	JP 11-292942 A (日本化薬株式会社) 1999.10.26 (ファミリーなし)	1~11, 14~16
X	JP 3-273017 A (東洋紡績株式会社) 1991.12.04 (ファミリーなし)	1~11, 14, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.02.2006

国際調査報告の発送日

14.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松浦 新司

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

8314

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 64-51474 A (デソト インコーポレーテッド) 1989.02.27 (ファミリーなし)	1~11, 14, 16
A	J P 2003-96146 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.04.03 & WO 2002/44285 A & EP 1350816 A1 & US 2004-13976 A1	1~18
A	J P 6-128525 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1994.05.10 (ファミリーなし)	1~18

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1～8に係る発明については、いずれも下記の点を特別な技術的特徴とすることができ、同一の特別な技術的特徴を含む技術的な関係があるといえるが、請求の範囲9～11に係る発明については、この特別な技術的特徴を有していないから、PCT規則13.1に規定する発明の単一性の要件を満たしていない。そうすると、請求の範囲12～18に係る発明についても、請求の範囲9～11に係る発明に関連する部分については、同様に単一性の要件を満たしていない。

「放射線硬化性基を有するモノマー又は/及びそのオリゴマーを含有する放射線硬化性組成物であって、1J/cm²の照射強度で紫外線を照射して得られる硬化物が、(1)～(3)の物性を有することを特徴とする放射線硬化性組成物。」

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。