



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201211171 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100125572

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C09D133/08 (2006.01)

G11B7/245 (2006.01)

G11B7/254 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/22

日本

2010-165204

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：本橋隼 MOTOHASHI, HAYATO (JP)；內藤正弘 NAITOU, MASAHIRO (JP)；小林大祐 KOBAYASHI, DAISUKE (JP)；木戶場潤 KIDOKA, JUN (JP)；松尾雄一朗 MATSUO, YUICHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

光碟用紫外線硬化型樹脂組成物、硬化物及光碟

ULTRAVIOLET CURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL DISC, CURED ARTICLE AND OPTICAL DISC

(57)摘要

本發明係關於一種具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其係含有(A)多官能(甲基)丙烯酸酯和(B)胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯及(C)光聚合起始劑之樹脂組成物，特徵在於其硬化膜於 80°C 之儲存模數 E' 係在 50 至 200MPa 之範圍，該樹脂組成物係適於形成具有有機色素紀錄層之光碟用的光透過層，以鄰接於具有有機色素紀錄層之光碟基板的有機色素紀錄層或界面層的方式，於該等之層上塗佈硬化本發明之樹脂組成物而形成光透過層，藉此，該樹脂組成物之塗佈硬化時之光碟基板的翹曲變小，初期之抖動(jitter)值低至 7% 以下，且高溫多濕下之耐久試驗後，抖動值未達 10%，初期及耐久試驗後的紀錄信號特性皆優異，且形成於該光透過層上之硬塗層在耐久試驗後亦無產生裂縫等，可得到耐久性優異之光碟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201211171 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100125572

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C09D133/08 (2006.01)

G11B7/245 (2006.01)

G11B7/254 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/22

日本

2010-165204

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：本橋隼 MOTOHASHI, HAYATO (JP)；內藤正弘 NAITOU, MASAHIRO (JP)；小林大祐 KOBAYASHI, DAISUKE (JP)；木戶場潤 KIDOKA, JUN (JP)；松尾雄一朗 MATSUO, YUICHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

光碟用紫外線硬化型樹脂組成物、硬化物及光碟

ULTRAVIOLET CURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL DISC, CURED ARTICLE AND OPTICAL DISC

(57)摘要

本發明係關於一種具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其係含有(A)多官能(甲基)丙烯酸酯和(B)胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯及(C)光聚合起始劑之樹脂組成物，特徵在於其硬化膜於 80°C 之儲存模數 E' 係在 50 至 200MPa 之範圍，該樹脂組成物係適於形成具有有機色素紀錄層之光碟用的光透過層，以鄰接於具有有機色素紀錄層之光碟基板的有機色素紀錄層或界面層的方式，於該等之層上塗佈硬化本發明之樹脂組成物而形成光透過層，藉此，該樹脂組成物之塗佈硬化時之光碟基板的翹曲變小，初期之抖動(jitter)值低至 7% 以下，且高溫多濕下之耐久試驗後，抖動值未達 10%，初期及耐久試驗後的紀錄信號特性皆優異，且形成於該光透過層上之硬塗層在耐久試驗後亦無產生裂縫等，可得到耐久性優異之光碟。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適合用於具有有機色素紀錄層之光碟之紫外線硬化型樹脂組成物，以及具有其硬化物層之光碟。

【先前技術】

現在，作為實用化之光碟紀錄媒體，存在(1)於 1.2mm 之聚碳酸酯基板上積層紀錄層、反射層及紫外線硬化型樹脂所成之保護層之光碟，例如 CD-R 或 CD-RW，和(2)將 0.6mm 之聚碳酸酯基板與具備紀錄層及反射層之 0.6mm 的聚碳酸酯基板以紫外線硬化型樹脂貼合之光碟，例如 DVD-R、DVD+R、DVD-RW、DVD+RW 及 DVD-RAM。

又，近年販售具有約單層型 DVD 的 5 倍紀錄容量之藍光光碟(BD-R)。藍光光碟係於 1.1mm 之透明或不透明塑膠製基板上形成反射層、紀錄層及界面層，並於界面層上積層約 0.1mm 的光透過層之構造，而經由光透過層紀錄/播放之圓盤(disc)。紀錄層係使用有機色素和無機化合物，界面層係使用光透過性之無機物，光透過層係使用紫外線硬化型樹脂之硬化物層。

在具有以有機色素所成之紀錄層的藍光光碟中，係照射雷射光於紀錄層，利用有機色素之體積變化所致之變形而施行紀錄。為了補助色素之體積變化，以得到優異紀錄信號特性(例如，抖動(jitter)特性)，已有提案於界面層上形成 25℃ 之彈性模數在 40MPa 以下之光透過層之技術(專利文獻 1)，以及形成 25℃ 之彈性模數在 34 至 96MPa

之光透過層之技術(專利文獻 2)。

又，作為前述之光碟紀錄媒體的信賴性之評價指標，例如，已有提案於溫度 80℃/相對濕度 80%RH 的環境下放置 100 小時，施行觀測試驗開始時和該放置 100 小時後之紀錄信號特性之劣化程度之環境試驗。為了使該環境試驗前後的紀錄信號特性之劣化程度在預想範圍內，而在界面層上形成於 5℃ 和 55℃ 之彈性模數皆係 100MPa 以下、且 5℃ 之彈性模數和 55℃ 之彈性模數的比係 10 以下之光透過層之形成技術(專利文獻 3)。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2008-123631 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2008-269703 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2009-026379 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

專利文獻 1 至 3 中已提案，為了補助色素之體積變化，以得到優異紀錄信號特性(例如，抖動特性)，而使儲存模數於特定值以下。因此，專利文獻 1 至 3 中所提案之使用光透過層用保護塗佈劑而形成之光透過層之物理性強度弱，而必須設置硬塗層於該光透過層表面。

吾人已瞭解到，將形成有該等光透過層且再於光透過層表面施行硬塗處理而作成之光碟，施行於高溫多濕環境下(溫度 80℃/相對濕度 85%RH)放置 100 小時之環境試驗

時，於硬塗層有產生裂縫之情況。光碟的硬塗層產生裂縫之情況下，不僅紀錄信號特性(例如，抖動特性)降低，亦變得無法使用作為光紀錄媒體。

提高光透過層之儲存模數係有效於防止環境試驗後之硬塗層裂縫的產生。然而，因光透過層之儲存模數過高則會抑制紀錄層之膨脹變形，紀錄標記之形成會變困難。又，縱使為高儲存模數和紀錄標記之形成並存之樹脂，在進行塗佈硬化時，若對基板造成之翹曲量大，則有寫入及讀入時會變得容易產生錯誤之問題。

在此，本發明之目的係提供一種紫外線硬化型樹脂組成物，其可用於具有有機色素層之光碟，且放置於高溫多濕下時硬塗層不產生裂縫，可賦予充分之紀錄信號特性，再者，塗佈硬化時基板的翹曲小。

(解決課題之手段)

本發明們為解決前述課題而重複深入研究之結果，發現含有多官能(甲基)丙烯酸酯及胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，且硬化膜於 80℃ 之儲存模數 E' 為特定範圍之紫外線硬化型樹脂組成物，即使將具有經施用硬塗之其硬化物層之光碟放置於高溫多濕下，硬塗層亦不產生裂縫，可顯示充分之紀錄信號特性，且塗佈硬化時產生之基板的翹曲亦小，而達到本發明之完成。

亦即，本發明係關於下述(1)至(13)者。

(1) 一種具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其係含有(A)多官能(甲基)丙烯酸酯和(B)胺基甲

酸乙酯(甲基)丙烯酸酯及(C)光聚合起始劑之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其硬化膜於 80°C 之儲存模數 E' 係於 50 至 200MPa 之範圍。

(2) 多官能(甲基)丙烯酸酯(A)之(甲基)丙烯酸基當量係 85g/eq. 至 160g/eq. 之上述(1)所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(3) 胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係分子量為 400 至 10000 之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之上述(1)或(2)所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(4) 多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係由 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、E0 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯、PO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯所成之群組中選出之至少一者之上述(1)至(3)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(5) 胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係多元醇和多異氰酸酯及含有羥基之(甲基)丙烯酸酯之反應物，多元醇係聚酯聚醇及/或聚醚聚醇之上述(1)至(4)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(6) 樹脂組成物中係以含有多官能(甲基)丙烯酸酯

(A)10 至 70 重量%和胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)5 至 80 重量%及光聚合起始劑(C)0.5 至 20 重量%為特徵之上述(1)至(5)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(7) 相對於樹脂組成物所含之(甲基)丙烯酸酯的總量，(A)多官能(甲基)丙烯酸酯和(B)胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的總量係 90%以上之上述(1)至(6)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(8) 多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係(甲基)丙烯酸基當量 85g/eq. 至 160g/eq. 之(甲基)丙烯酸酯，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係聚酯聚醇或聚醚聚醇中至少一者與多異氰酸脂反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應得到分子量為 400 至 10000 之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之上述(1)至(7)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(9) 胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係由聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亞甲二醇所成之群組中選出之聚醚聚醇與異佛酮二異氰酸脂或二異氰酸甲苯酯反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應得到胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之上述(1)至(8)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(10) 多官能(甲基)丙烯酸酯係由 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲

基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯、PO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯及新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯所成之群組中選出之至少一者之上述(1)至(9)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(11) 多官能(甲基)丙烯酸酯係由 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯所成之群組中選出之至少一者之上述(1)至(9)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(12) 胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係由聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亞甲二醇所成之群組中選出之聚醚聚醇與異佛酮二異氰酸脂或二異氰酸甲苯酯反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應得到胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係(甲基)丙烯酸基當量 85g/eq. 至 160g/eq. 之(甲基)丙烯酸酯，環氧基(甲基)丙烯酸酯之含量係相對於樹脂組成物之總量，從 0 至未達 10 重量%之上述(7)所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(13) 光碟用紫外線硬化型樹脂組成物之硬化膜於 25℃ 之儲存模數係在 500 至 1500MPa 之上述(1)至(12)中任一

項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(14) 光碟用紫外線硬化型樹脂組成物之硬化膜於 80℃ 之儲存模數對 25℃ 之儲存模數的比係 0.05 至 0.20 之上述(13)所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物。

(15) 照射活性能量線於上述(1)至(14)中任一項所記載之紫外線硬化型樹脂組成物而得到之硬化物。

(16) 塗佈上述(1)至(14)中任一項所記載之紫外線硬化型樹脂組成物於光碟基板，對其照射活性能量線而得到之具有硬化物層之具有有機色素紀錄層之光碟。

(發明之效果)

於具有有機色素紀錄層之光碟的光透過層，使用本發明之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物(以下稱為本發明之樹脂組成物)，則可得到高溫高濕下長時間使用時，硬塗層不產生裂縫，具有初期及耐久試驗後之抖動值皆未達 10% 之優異紀錄信號特性，塗佈硬化時產生之翹曲小之光碟。

【實施方式】

本發明之樹脂組成物係含有多官能(甲基)丙烯酸酯(A)、胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)及光聚合起始劑(C)。

作為本發明之樹脂組成物所含有之多官能(甲基)丙烯酸酯(A)，除了前述之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)及

後述之環氧基(甲基)丙烯酸酯之外，只要為多官能(甲基)丙烯酸酯，即可無限定地使用。

例如，多官能(甲基)丙烯酸酯之官能基數通常係可使用 2 至 6 者。較佳係 2 至 4 官能之(甲基)丙烯酸酯，更佳係 2 至 3 官能(甲基)丙烯酸酯。

作為該較佳多官能(甲基)丙烯酸酯，例如，可例舉 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如，Cognis Japan 股份有限公司製 Photomer-4017)、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如，日立化成工業股份有限公司製 FANCRYL FA-124AS)、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如，DAICEL-CYTEC 股份有限公司製 TPGDA)、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如，Cognis Japan 股份有限公司製 Photomer-4226)、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯(例如，日本化藥股份有限公司製 KAYARAD R-684)、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如，日本化藥股份有限公司製 KAYARAD NPGDA)、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(例如，日本化藥股份有限公司製 KAYARAD PET-30)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(例如，日本化藥股份有限公司製 KAYARAD TMPTA)、EO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯(較佳係 1 至 4 莫耳 EO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯，例如，日本化藥股份有限公司製 KAYARAD THE-330)、PO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯(較佳係 1 至 3 莫耳 PO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯，例如，日本化藥股份有限公司製 KAYARAD GPO-303)、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(例如，Sartomer 股份有限公司製 SR295)等。

又，本發明中，較佳係不含環狀結構之鏈狀結構之碳數 4 至 12 的 2 至 4 多官能醇的 2 至 4 多官能(甲基)丙烯酸酯，更佳係從上述例示之多官能(甲基)丙烯酸酯，除了三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯以外，以鏈狀結構之 2 至 4 多官能(甲基)丙烯酸酯較佳。

作為再較佳多官能(甲基)丙烯酸酯，可例舉 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等，本發明之樹脂組成物較佳係含有由此等所成之群組中選出之至少一者。

又，該多官能(甲基)丙烯酸酯(A)較佳係有一定範圍之(甲基)丙烯酸基當量之多官能(甲基)丙烯酸酯。作為該(甲基)丙烯酸基當量，較佳係 85 至 160g/eq.，更佳係 86 至 157g/eq.。(甲基)丙烯酸基當量過少時，硬化時之收縮率變大，因初期翹曲變大而不佳。另一方面，(甲基)丙烯酸基當量過大時，樹脂變柔軟，硬塗層和光透過層之溫度所致之彈性模數的變化率之差異變大，因硬塗層變得容易產生裂縫而不佳。

再者，含有具該(甲基)丙烯酸基當量之多官能(甲基)丙烯酸酯之本發明之樹脂組成物的硬化物，因從室溫之 25℃ 至高溫下之 85℃ 彈性模數的變化的變化少，而可達成本專利申請案之發明效果。

並且，將含有具該(甲基)丙烯酸基當量之多官能(甲基)丙烯酸酯之本發明之樹脂組成物的硬化物作為光透過層而

設置於基板上之光碟，保存於高溫(50 至 55℃)或低溫(0 至 5℃)之任一者時，皆可將翹曲之變化量抑制為較低者。

在此，(甲基)丙烯酸基當量表示化合物之分子量除以分子內之(甲基)丙烯酸基之數量(官能基數)之值。

又，本說明書所使用之「(甲基)丙烯酸基」之用語係使用「丙烯酸基」或「甲基丙烯酸基」中至少一者之意義，「(甲基)丙烯酸酯」等用語亦以同樣意義使用。

在本發明之樹脂組成物中，該等(A)成分係可使用 1 種或 2 種以上以任意之比例混合。

(A)成分之樹脂組成物中的含量(相對於樹脂組成物的總量之含量，以下同樣的表達表示相同意義)通常係 10 至 70 重量%，較佳係 20 至 70 重量%，更佳係 25 至 50 重量%。

又，相對於本發明之樹脂組成物所含之(甲基)丙烯酸酯成分之總量，更佳係(甲基)丙烯酸基當量為 85 至 160g/eq. 之二(甲基)丙烯酸酯係 60 至 100 重量%，較佳係 80 至 100 重量%，而其他的(甲基)丙烯酸酯成分係 0 至 20 重量%，較佳係 0 至 10 重量%之情況。又，該情況下，其他的(甲基)丙烯酸酯成分最佳係(甲基)丙烯酸基當量為 85 至 160g/eq. 之三至四(甲基)丙烯酸酯(較佳係三(甲基)丙烯酸酯)之情況。但，該情況下，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係用作為多元醇之聚己內酯改質多官能醇所得之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯以外之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

再者，因(A)成分過少時，於 80°C 之儲存模數 E' 有變低之傾向，而放置於高溫多濕下時，光透過層有變得容易產生裂縫之傾向。又，過多時，塗佈硬化時產生之基板的翹曲(塗佈樹脂前的基板的翹曲與塗佈硬化樹脂後的翹曲大小的差異：翹曲之變化量)有變大之傾向。

本發明之樹脂組成物所含有之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係有提昇使用本發明之樹脂組成物貼合之光碟的機械性特性之功能。具體上係減少前述之硬化時產生之翹曲及/或扭曲，以及前述之硬化物之高溫保存(50 至 55 °C)及/或低溫保存(0 至 5°C)而產生之翹曲(保存前的翹曲與保存後的翹曲之差異：翹曲之變化量)等。

又，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯與其他(甲基)丙烯酸酯比較，可在高溫 80°C 維持高的儲存模數。

胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係經多元醇(a)、多異氰酸酯(b)及羥基(甲基)丙烯酸酯(c)反應而得到。

作為胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)之合成所使用之多元醇(a)，分子內具有 2 個以上羥基者即可無特別限定地使用。例如，可例舉下述多元醇。

(i) 新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、三環癸烷二甲醇、雙-[羥基甲基]-環己烷等脂肪族多元醇，通常係碳數為 2 至 10 之脂肪族多元醇。

(ii) 上述(i)所記載之脂肪族多元醇之一種與多元酸之反應而得到之聚酯聚醇。

再者，作為上述多元酸，例如，可例舉琥珀酸、酞酸、六氫酞酸酐、對酞酸、己二酸、壬二酸、四氫酞酸酐等。

(iii) 聚醚聚醇。

例如，聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亞甲二醇等聚 C2 至 C4 伸烷基二元醇，環氧乙烷改質雙酚 A 等氧化 C2 至 C3 伸烷基改質雙酚 A。

上述之中，作為多元醇者，從提昇機械性強度，維持高的 80°C 儲存模數之觀點來看，較佳係聚醚聚醇，更佳係聚 C2 至 C4 伸烷基二元醇，最佳係聚丙二醇。

聚酯聚醇或聚醚聚醇之數平均分子量較佳係 200 至 8000 左右，更佳係 200 至 3000 左右，再更佳係 400 至 2000 左右，最佳係 600 至 1500 左右。

胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)的合成所用之多異氰酸酯(b)係在分子內具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物，例如較佳係在分子內具有 2 至 3 個異氰酸酯基之多異氰酸酯，更佳係二異氰酸酯化合物。

例如，可例舉異佛酮二異氰酸脂、二異氰酸六甲酯、二異氰酸甲苯酯、二異氰酸二甲苯酯或二苯基甲基-4,4'-二異氰酸酯等。

其中，更佳係異佛酮二異氰酸脂或二異氰酸甲苯酯。

作為胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)的合成所用之羥基(甲基)丙烯酸酯(c)，只要為在分子內具有羥基及(甲基)丙烯酸酯基之化合物，即可無特別限制地使用。

例如，可例舉(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸

羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、單(甲基)丙烯酸二甲羥基環己酯等 C2 至 C8 脂肪族二元醇之單(甲基)丙烯酸酯。

前述反應係，例如，可如以下而施行。

亦即，於前述多元醇(a)，其每 1 當量羥基中混合多異氰酸酯(b)使該異氰酸酯基較佳係成 1.1 至 2.0 當量，反應溫度 25 至 90℃，較佳係於 50 至 80℃ 反應，而合成胺基甲酸乙酯寡聚物。然後，於得到之胺基甲酸乙酯寡聚物之每 1 當量異氰酸酯基中混合羥基(甲基)丙烯酸酯(c)使該羥基較佳係成 1 至 1.5 當量，於 70 至 90℃ 反應而可得到目的之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

亦可以縮短該等之反應時間作為目的而使用觸媒，亦可使用聚合抑制劑等。又，亦可從市場取得作為 UX-0937：聚醚系胺基甲酸乙酯丙烯酸酯(日本化藥股份有限公司製)等。胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)之分子量較佳係 400 至 10000，更佳係 500 至 5000，再更佳係 600 至 2500，依情況更佳係 700 至 10000。又，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之分子量係重量平均分子量。

本發明之樹脂組成物中，該等(B)成分之樹脂組成物中之含量通常係 5 至 80 重量%，較佳係 20 至 70 重量%。又，依情況，較佳係 30 至 70 重量%，更佳係 35 至 70 重量%，最佳係 45 至 70 重量%。

未達 5 重量%，則於 80℃ 得到目標彈性模數之材料設計有困難而不佳，超過 80 重量%則彈性模數過低而不佳。

上述(A)成分及(B)成分之合計含量係從得到於 80℃

彈性模數為 50 至 200MPa 之硬化物之觀點來看，相對於該樹脂組成物中所含之光硬化型樹脂成分(以下，亦稱為(甲基)丙烯酸酯成分)之總量，較佳係 70 重量%以上，更佳係 80 重量%以上，特佳係 90 重量%以上。上限係可到 100 重量%。

又，作為上述(A)成分及(B)成分之合計含量的相對於本發明之樹脂組成物之總量的比例，係 80 至 99.5 重量%，更佳係 90 至 99 重量%。

又，本發明之較佳樣態之一，上述多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係為具有前述(甲基)丙烯酸基當量 85 至 160g/eq 之多官能(甲基)丙烯酸酯，而其與胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之合計含量，相對於本發明之樹脂組成物中之(甲基)丙烯酸酯成分之合計含量，較佳係 70 至 100 重量%，更佳係 80 至 100 重量%，最佳係 90 至 100 重量%之樹脂組成物。

又，更佳樣態之一係上述較佳樣態中，具有(甲基)丙烯酸基當量 85 至 160g/eq 之多官能(甲基)丙烯酸酯係為下述樹脂組成物：含二(甲基)丙烯酸酯，且相對於本發明之樹脂組成物中之(甲基)丙烯酸酯成分之總量，至少含有 50 重量%，較佳係 80 至 100 重量%，更佳係 90 至 100 重量%之樹脂組成物。但，在此情況下，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係用作為多元醇之聚己內酯改質多官能醇以外之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

又，更佳樣態之一係上述較佳樣態中，多官能(甲基)

丙烯酸酯係為作為前述較佳多官能(甲基)丙烯酸酯而具體例舉之(甲基)丙烯酸酯之情形。

再更佳樣態之一係上述較佳樣態或更佳樣態中，多官能(甲基)丙烯酸酯係為作為前述更佳多官能(甲基)丙烯酸酯而具體例舉之(甲基)丙烯酸酯之情形。

又，本發明之樹脂組成物中，單獨含有 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯作為多官能(甲基)丙烯酸酯時，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯較佳為：多元醇係聚己內酯改質多官能醇以外之多元醇，較佳係以用由聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亞甲二醇所成之群組中選出之聚醚聚醇而得到之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯；更佳係用聚丙二醇而得到之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。又，較佳係不含作為任意之(甲基)丙烯酸酯成分之環氧基(甲基)丙烯酸酯。

作為本發明之樹脂組成物所含之光聚合起始劑(C)，只要為前述丙烯酸酯化合物之光聚合可經紫外線而開始之化合物，即無特別限定。

例如，可例舉 1-羥基環己基苯基酮(IRGACURE-184；汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals)製)、2-羥基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇寡聚物(ONE-Rifined)、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE-2959；汽巴精化製)、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苯甲基]-苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮(IRGACURE-127；汽巴精化製)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(IRGACURE-651；汽巴精化製)、2-羥基-2-甲基-1-苯基-

丙烷-1-酮(DAROCUR 1173; 汽巴精化製)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(N-嗎啉基)丙烷-1-酮(IRGACURE-907; 汽巴精化製)、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-(N-嗎啉基)苯基)-丁烷-1-酮、2-氯硫雜蒽酮(2-chlorothioxanthone)、2,4-二甲基硫雜蒽酮、2,4-二異丙基硫雜蒽酮、異丙基硫雜蒽酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物等。

本發明之樹脂組成物中，該等(C)成分係可使用 1 種或 2 種以上以任意之比例混合。(C)成分之樹脂組成物中之含量通常係 0.5 至 20 重量%，較佳係 1 至 10 重量%。在此，含量未達 0.5 重量%則照射活性能量線時硬化不充分而不佳，超過 20 重量%則對硬化物之物性有不良影響而不佳。

又，本發明之樹脂組成物之多官能(甲基)丙烯酸酯(A)、胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)及(C)光聚合起始劑，各自較佳之含量比例係，相對於樹脂組成物之總量，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)為 10 至 70 重量%、胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)為 20 至 70 重量%、及光聚合起始劑(C)為 0.5 至 20 重量%，較佳係 1 至 10 重量%，且，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)和胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)之合計含量係 80 至 99.5 重量%，較佳係 90 至 99 重量%。

再者，亦可將可成為光聚合起始助劑之胺類等與上述光聚合起始劑併用。作為可使用之胺類等，可例舉苯甲酸 2-二甲基胺基乙酯、二甲基胺基苯乙酮、對二甲基胺基苯

甲酸乙酯或對二甲基胺基苯甲酸異戊酯等。雖亦可不含該胺類等之光聚合起始助劑，惟因應需要而使用時，於本發明之樹脂組成物中之含量通常係 0.005 至 5 重量%，較佳係 0.01 至 3 重量%。

本發明之樹脂組成物係可因應需要而添加防銹劑、抗氧化劑、有機溶劑、矽烷偶合劑、聚合抑制劑、均平劑(leveling agent)、抗靜電劑、表面潤滑劑、螢光增白劑、光安定劑(例如，受阻胺(hindered amine)化合物等)、填充劑等添加劑。受阻胺化合物係只要為公知者即可無特別限定地使用，作為具體例例如，可例舉 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基醇、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基醇、(甲基)丙烯酸 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基酯(艾迪科(ADEKA)股份有限公司製，LA-82)等。

本發明之樹脂組成物係亦可因應需要，作為任意之(甲基)丙烯酸酯成分而含有環氧基(甲基)丙烯酸酯或/及單官能(甲基)丙烯酸酯。在本發明中，通常亦可不含有，其含量相對於本發明之樹脂組成物之總量係 0 至未達 10 重量%，較佳係 0 至 8 重量%，更佳係 0 至 5 重量%。

環氧基(甲基)丙烯酸酯雖通常大多為多官能(甲基)丙烯酸酯，惟在本發明中，不包含於前述(A)成分之多官能(甲基)丙烯酸酯。然而，就任意之(甲基)丙烯酸酯成分而言，依情況，亦可含有於本發明之樹脂組成物。

就環氧基(甲基)丙烯酸酯而言，只要係環氧丙基醚型環氧基化合物與(甲基)丙烯酸反應而得到者即皆可使用。

作為得到環氧基(甲基)丙烯酸酯而用之環氧丙基醚型環氧基化合物者，可例舉雙酚 A 或其伸烷基氧化物加成體之二(環氧丙基)醚、雙酚 F 或其伸烷基氧化物加成體之二(環氧丙基)醚、氫化雙酚 A 或其伸烷基氧化物加成體之二(環氧丙基)醚、氫化雙酚 F 或其伸烷基氧化物加成體之二(環氧丙基)醚、乙二醇二(環氧丙基)醚、丙二醇二(環氧丙基)醚、新戊二醇二(環氧丙基)醚、丁二醇二(環氧丙基)醚、己二醇二(環氧丙基)醚、環己烷二甲醇二(環氧丙基)醚、聚丙二醇二(環氧丙基)醚等。環氧基(甲基)丙烯酸酯之分子量，較佳係 500 至 10000，更佳係 700 至 10000。

環氧基(甲基)丙烯酸酯係該等環氧丙基醚型環氧基化合物與(甲基)丙烯酸經如下述條件反應而得到。

相對於環氧丙基醚型環氧基化合物之環氧基 1 當量，係以(甲基)丙烯酸 0.9 至 1.5 莫耳，較佳以 0.95 至 1.1 莫耳之比例反應。反應溫度較佳係 80 至 120℃，反應時間係 10 至 35 小時左右。為了促進反應，例如，較佳係使用三苯基膦、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)酚(TAP)、三乙醇胺、氯化四乙基銨等觸媒。又，反應中，就抑制聚合用之聚合抑制劑而言，例如，亦可使用對甲氧基酚、甲基氫醌等。

在此，從提昇機械性強度，維持高的 80℃ 儲存模數之觀點來看，不使用特別是環氧基(甲基)丙烯酸酯亦無問題。

本發明之樹脂組成物係如上述，因應需要，亦可含有單官能(甲基)丙烯酸酯，作為(A)成分及(B)成分以外之任

意的(甲基)丙烯酸酯成分。

單官能(甲基)丙烯酸酯例如可例舉(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、嗎啉(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯基環氧丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二(三丙二醇)(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷(甲基)丙烯酸酯、異苡基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二環戊二烯氧基乙酯、丙烯酸二環戊烯基酯(例如，日立化成工業股份有限公司製 FANCRYL^{RTM} FA-511A)、丙烯酸二環戊烯基氧基乙酯(例如，日立化成工業股份有限公司製 FANCRYL^{RTM} FA-512A)、甲基丙烯酸二環戊烯基氧基酯(例如，日立化成工業股份有限公司製 FANCRYL^{RTM} FA-512M)、丙烯酸二環戊烷基酯(例如，日立化成工業股份有限公司製 FANCRYL^{RTM} FA-513A)、甲基丙烯酸二環戊烷基酯(例如，日立化成工業股份有限公司製 FANCRYL^{RTM} FA-513M)、丙烯酸 1-金剛烷基酯(例如，出光興產股份有限公司製 Adamantate AA)、丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯(例如，出光興產股份有限公司製 Adamantate MA)、丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯(例如，出光興產股份有限公司製 Adamantate^{RTM} EA)、甲基丙烯酸 1-金剛烷基酯(例如，出光興產股份有限公司製 Adamantate^{RTM} AM)、環氧乙烷改質苯氧基化磷酸(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質丁氧基化磷酸(甲基)丙烯酸酯及環氧乙烷改質辛基氧基化磷酸(甲基)丙烯酸酯等。

再者，上述中上標之 RTM 係表示登錄商標，以下皆同義。

又，前述說明受阻胺之處所例舉之(甲基)丙烯酸 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基酯雖係單官能(甲基)丙烯酸酯，但在本說明書中分類於受阻胺，不包含於作為任意成分之單官能(甲基)丙烯酸酯。

就上述之任意的(甲基)丙烯酸酯成分之單官能(甲基)丙烯酸酯而言，相對於本發明之樹脂組成物之總量，例如雖亦可含 0 至 20 重量%，較佳係 0 至 10 重量%左右，更佳係 0 至 5 重量%左右之範圍，但不須如實施例所示地含有。

本發明之樹脂組成物係可於常溫至 80°C 混合溶解述各成分而得到，依需要而亦可用過濾等操作而去除雜質。本發明之樹脂組成物，考慮塗佈性，較佳係適宜地調節成分之調配比成 25°C 之黏度為 30 至 2000mPa·s 之範圍，特佳係調整為 25°C 之黏度為 500 至 1800mPa·s。

又，重要者為，本發明之樹脂組成物係調製成該樹脂組成物的硬化物於 80°C 之儲存模數 E' 成為 50 至 200MPa 之範圍。藉此，可達成前述之本發明的效果。

再者，本發明之樹脂組成物中，該樹脂組成物的硬化物於 25°C 之儲存模數與 80°C 之儲存模數 E' 的差異相較地小亦為特徵之一。例如，本發明之樹脂組成物的硬化物於 25°C 之儲存模數較佳係 500 至 1500MPa 之範圍，更佳係 600 至 1000MPa 之範圍。依此，本發明之樹脂組成物的調製較

佳係 25°C 之儲存模數成為上述範圍。

25°C 之儲存模數過低時，則作為光碟之光透過層時，無法有充分之硬度，又，過高時，則硬化時光碟之翹曲變得過大而不佳。

又，本發明之樹脂組成物中，其硬化物於 80°C 之儲存模數 E' 對 25°C 之儲存模數之比例，亦即，80°C 之儲存模數 E' / 25°C 之儲存模數之值係 0.05 至 0.20 之範圍時更佳，再更佳係 0.05 至 0.15 左右，最佳係 0.07 至 0.15 左右。

本發明之樹脂組成物係經由照射紫外線，而可成硬化物。該硬化物係具有上述儲存模數，同時透明度高，藍光光碟等所使用之波長 400nm 左右的光之透過率高，例如，厚度 100 μm 的硬化膜中，波長 405nm 的光之透過率係可 85% 以上者，較佳係可 90% 以上者。

以上說明之本發明之樹脂組成物的較佳樣態係例舉於下述。

(I) 具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物(以下稱為樹脂組成物)，相對於樹脂組成物的總量，含有多官能(甲基)丙烯酸酯(A)10 至 70 重量%和胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)5 至 80 重量%及光聚合起始劑(C)0.5 至 20 重量%之樹脂組成物，

(1) 多官能(甲基)丙烯酸酯(A)之(甲基)丙烯酸基當量係 85g/eq. 至 160g/eq.，

(2) 該樹脂組成物的硬化膜於 80°C 之儲存模數 E' 係

50 至 200MPa 之範圍。

(II) 上述(I)所記載之樹脂組成物，其係含有多官能(甲基)丙烯酸酯(A)20至70重量%和胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)20至70重量%，(A)成分及(B)成分之合計含量係相對於樹脂組成物中所含之(甲基)丙烯酸酯成分的總量{(A)成分、(B)成分及作為任意之(甲基)丙烯酸酯成分之單官能(甲基)丙烯酸酯或/及環氧基(甲基)丙烯酸酯之合計含量}，至少含80重量%。

(III) 上述(I)或(II)所記載之樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係由1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO改質甘油三(甲基)丙烯酸酯、PO改質甘油三(甲基)丙烯酸酯及新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯所成之群組中選出之至少一者。

(IV) 上述(III)所記載之樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係除了三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯以外之多官能(甲基)丙烯酸酯。

(V) 上述(III)所記載之樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係由1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸

酯所成之群組中選出之至少一者。

(VI) 上述(I)或(V)中任一項所記載之樹脂組成物，其中，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係聚酯聚醇或聚醚聚醇之至少一者與多異氰酸酯反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應而得到分子量為 400 至 10000 之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

(VII) 上述(VI)所記載之樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係單獨 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯時，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係除了含內酯結構之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯以外的胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，且，不含作為任意之(甲基)丙烯酸酯成分之環氧基(甲基)丙烯酸酯。

(VIII) 上述(VI)所記載之樹脂組成物，其中，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係由聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亞甲二醇所成之群組中選出之聚醚聚醇與異佛酮二異氰酸脂或二異氰酸甲苯酯反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應而得到分子量為 400 至 10000 之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

(IX) 上述(I)或(VIII)中任一項所記載之樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係單獨二(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯與三至六(甲基)丙烯酸酯之兩者所成，相對於樹脂組成物中的(甲基)丙烯酸酯成分之總量，至少含 50 重量%二(甲基)丙烯酸酯，但，此情況下，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係為將聚己內酯改質多

官能醇用作為多元醇所得之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯以外之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

(X) 上述(IX)所記載之樹脂組成物，其中，二(甲基)丙烯酸酯之含量係 70 至 100 重量%，較佳係 80 至 100 重量%，更佳係 90 至 100 重量%。

(XI) 上述(I)或(X)中任一項所記載之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係由聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亞甲二醇所成之群組中選出之聚醚聚醇與異佛酮二異氰酸脂或二異氰酸甲苯酯反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應而得到之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係(甲基)丙烯酸基當量 85g/eq. 至 160g/eq. 之(甲基)丙烯酸酯，環氧基(甲基)丙烯酸酯之含量相對於樹脂組成物之總量，係 0 至未達 10 重量%。

(XII) 上述(I)或(XI)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，光碟用紫外線硬化型樹脂組成物之硬化膜於 25°C 之儲存模數係 500 至 1500MPa。

(XIII) 上述(I)或(XII)中任一項所記載之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，光碟用紫外線硬化型樹脂組成物之硬化膜於 80°C 之儲存模數對 25°C 之儲存模數之比係 0.05 至 0.20。

本發明之樹脂組成物係可藉由照射紫外線而成本發明之樹脂硬化物。本發明之樹脂組成物由於如下述使用於光

透過層，故上述之本發明之樹脂硬化物係利用作為光碟等之硬化物層（光透過層）。

本發明之樹脂組成物係可適宜地使用作為藍光光碟等雷射入射側之光透過層用塗佈劑。具體上，以令塗佈之樹脂膜厚成為 1 至 $100\mu\text{m}$ 之方式，以任意方法（例如，旋轉塗佈法（spin coating）、2P 法、滾筒式塗佈法、網印刷法等）而將組成物塗覆於光碟基板。塗覆後，從單面或雙面照射紫外線至近紫外線（波長 200 至 400nm 附近）之光線而硬化。硬化後之膜厚係幾乎對應塗佈膜厚，而為 1 至 $100\mu\text{m}$ 左右。照射量較佳係約 50 至 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，特佳係 100 至 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右。照射紫外線至近紫外線之光線所致之硬化，只要係照射紫外線至近紫外線之光線的燈即不問光源為何。例如，可例舉低壓、高壓或超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、（脈衝）氙燈、或無電極燈等。

本發明之樹脂組成物之硬化物的儲存模數 E' 係依據 JIS K 7244-5 之動態黏彈性測定法而測定。亦即，使用 Fusion 燈 D 燈泡（bulb）， $1\text{J}/\text{cm}^2$ 之積算光量而製作硬化成為長度 5cm、寬度 1cm、厚度 1mm 大小之樣本片，經由精工盈司電子科技有限公司（SII NanoTechnology Inc.）製之黏彈性裝置 DMS6100 而施行測定。測定係以彎曲模式施行，以振幅荷重 10mN、頻率 10Hz、升溫速度 $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之條件，於 -50°C 至 150°C 之範圍施行測定。

本發明之樹脂組成物係可使用於形成於紀錄層或界面層上之光透過層（樹脂層）之形成。該光透過層（樹脂層）係

可以同一組成之一層構成或以不同組成的二層以上之多層構成。然而，在光透過層為多層之樹脂層所構成之情況，在圓盤之生產上無效率，因在生產速度、成品率、生產裝置方面的成本變高，而光透過層較佳係同一組成之一層構成。本發明之樹脂組成物係可用於作為單層用或多層用之任一者的光透過層，適於作為接連紀錄層或界面層之光透過層，特別適於一層構成之光透過層用。

亦即，使用本發明之樹脂組成物時，就算用前述同一組成之一層構成之情況下，環境試驗後硬塗層亦無產生裂縫之虞慮，在紀錄時以及環境試驗後可得到良好之信號特性。據此，特別有用於一層構成之光透過層用。

本發明之樹脂組成物係適於使用有機色素層(以下，稱為有機色素紀錄層)作為紀錄層之光碟用。

有機色素紀錄層之材料對於使用於紀錄播放之雷射光的波長必須有感光性。再者，有機色素紀錄層之材料係需有經雷射光之照射之物理變化或化學變化所致之折射率的變化。因此，有機色素紀錄層之材料，例如，可用花青色素、氧雜菁(oxonol)色素、偶氮色素、酞花青色素、紫質系色素。該等有機材料例如使用與乙酸賽璐蘇(cellosolve acetate)、四氟丙醇等溶劑混合所得之混合溶液，以旋轉塗佈法等而形成有機色素紀錄層。有機色素紀錄層之膜厚較佳係 15nm 以上 25nm 以下。

界面層係有防止光透過層成膜時有機色素層所含之色素擴散至光透過層，和形成光透過層用之硬化樹脂之溶劑

等對有機色素層之滲透等混合現象之機能。構成該界面層之材料，可例舉氧化矽尤其是二氧化矽和氧化鋅、氧化鈣、氧化釷等氧化物，硫化鋅、硫化釷等硫化物，氮化矽等氮化物，碳化矽，氧化物和硫之混合物，二氧化矽和硫化鋅之混合物，氧化鋁等。該界面層係以濺鍍(sputtering)等方法所形成。

本發明之樹脂組成物係適於如上述之單層構成之光透過層，光透過層係由形成於紀錄層或界面層上之第一樹脂層，和從第一樹脂層來看紀錄層或界面層側的另一面上所形成之第二樹脂層所構成時，亦即，光透過層由不同組成之二層所構成時，亦可使用作為前述第一樹脂層及/或第二樹脂層。

此情況下，前述第一樹脂層的厚度通常係 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ，較佳係 $5\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ ，更佳係 $10\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

又，前述第二樹脂層的厚度通常係 $50\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ，較佳係 $60\mu\text{m}$ 至 $95\mu\text{m}$ ，更佳係 $70\mu\text{m}$ 至 $90\mu\text{m}$ 。

另一方面，光透過層由一層所構成時，樹脂層的厚度通常係 $70\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ，較佳係 $80\mu\text{m}$ 至 $95\mu\text{m}$ 。

使用本發明之樹脂組成物的光透過層較佳係鄰接地設置於前述有機色素紀錄膜或界面層上。如此地以直接接觸有機色素紀錄膜或界面層之方式設置使用了本發明之樹脂組成物的光透過層，藉此，可在耐久性試驗前後得到良好之紀錄特性。

又，藉由將使用了本發明之樹脂組成物的光透過層作

成如同前述之一層構成，就算在光透過層上設置硬塗層，亦可防止因耐久性試驗而硬塗層產生裂縫。

使用了本發明之樹脂組成物而形成之光透過層的物理性強度弱時，可因應需要而於該光透過層的表面施行硬塗處理。

如同上述，藉由在具有有機色素紀錄膜或有機色素紀錄膜與界面層之光碟基板的有機色素紀錄膜上或者界面層上塗佈本發明之樹脂組成物，使其硬化，形成光透過層，並因應需要而在該光透過層上設置硬塗層，藉此可得到本發明之光碟。

（實施例）

以下，雖藉由實施例而更具體說明本發明，但本發明並不限於該等實施例。

經以表 1 所示之組成調製實施例 1 至 4 及比較例 1 至 2 之紫外線硬化型樹脂組成物。

[表 1] 樹脂組成物及評價結果

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2
多官能(甲基)丙烯酸酯(A)						
A-1	33			33	26	
A-2			37			40
A-3		40				
A-4			3	7	14	
胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)						
UA-1	62	55	55	55	55	55
光聚合起始劑(C)						
C-1	4	4	4	4	4	4
光安定劑(D)						
D-1	1	1	1	1	1	1
25℃之儲存模數(MPa)	660	980	720	1380	-	-
80℃之儲存模數(MPa)	75	55	51	196	240	31
初期翹曲						
初期翹曲(度)	-0.8	-0.7	-0.5	-1.4	-1.6	-0.4
判定	○	○	○	○	×	○
耐久試驗前後的記錄信號特性						
耐久試驗前的抖動值(%)	6.5	6.4	6.6	7	6.9	6.8
判定	○	○	○	○	○	○
耐久試驗後的抖動值(%)	8.9	8.4	8.8	9.3	9.4	-
判定	○	○	○	○	○	×
裂縫評價						
耐久試驗後裂縫的有無	無	無	無	無	無	有

再者，表 1 中以簡稱所示之各成分係如同下述。

A-1：1,6-己二醇二丙烯酸酯，Cognis Japan 股份有限公司製 Photomer-4017(丙烯酸基當量：127g/eq)

A-2：三丙二醇二丙烯酸酯，DAICEL-CYTEC 股份有限公司製 TPGDA(丙烯酸基當量：150g/eq)

A-3：二丙二醇二丙烯酸酯，Cognis Japan 股份有限公司製

公司製 Photomer-4226(丙烯酸基當量：121g/eq)

A-4：新戊四醇三丙烯酸酯，日本化藥股份有限公司製
KAYARAD PET-30(丙烯酸基當量：87g/eq)

UA-1：聚丙二醇(分子量 1000)、二異氰酸甲苯酯、丙烯酸 2-羥基乙基酯之 3 個成分以莫耳比 1：2：2 經如同前述之反應而得到之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯

C-1：1-羥基環己基苯基酮，汽巴精化股份有限公司製
IRGACURE-184

D-1：甲基丙烯酸 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基酯，旭電化股份有限公司製 LA-82

本發明之 80°C 的儲存模數 E' 及 25°C 的儲存模數之值係依據 JIS K 7244-5 之動態黏彈性測定法而測定。亦即，使用 Fusion 燈 D 燈泡(bulb)， $1\text{J}/\text{cm}^2$ 之積算光量而製作硬化成為長度 5cm、寬度 1cm、厚度 1mm 大小之樣本片，經由精工盈司電子科技有限公司製之黏彈性裝置 DMS6100 而施行測定。測定係以彎曲模式施行，以振幅荷重 10mN、頻率 10Hz、升溫速度 2°C/分鐘之條件，於 -50°C 至 150°C 之範圍施行測定。

使用得到的本發明之樹脂組成物製作具有色素紀錄層之藍光光碟，施行特性評價。

藍光光碟之製作

1. 將銀合金以成為 100nm 膜厚的方式濺鍍於具有軌矩 $0.32\mu\text{m}$ 的引導溝槽之直徑 12cm、厚度 1.1mm 的聚碳酸酯基板而形成反射層。其後，將偶氮色素溶解於 TPF(四氟丙

醇)溶劑之色素溶液經旋轉塗佈法塗佈，於 80℃ 乾燥 30 分鐘而形成色素紀錄層。再者，將 ZnS-SiO₂(莫耳比 80:20)以成為約 15nm 厚度的方式濺鍍，而形成界面層，製作出藍光光碟基板。

2. 使藍光光碟基板之界面層朝上方地放置於旋轉台上，施行圓狀之蓋(cap)處理而覆蓋至內徑 11.5mm，接著提供本發明之樹脂組成物於 2.0g 中心部之蓋上。

3. 配合本發明之樹脂組成物的黏度，於 70rpm 至 1200rpm 之速度範圍旋轉塗佈 4 秒至 7 秒，各塗佈膜厚係成 95 μ m 的方式塗佈。旋轉塗佈結束時，以氬氣閃光燈照射 2 次，硬化至無表面流動性的程度。

4. 使用高壓水銀燈，從上方以 400mJ/cm² 照射 3 秒而完全硬化本發明之樹脂組成物。

5. 使硬化之本發明之樹脂組成物朝上方地放置於旋轉台上，施行圓狀之蓋處理而覆蓋至內徑 11.5mm，接著提供 HOD-3950B(日本化藥股份有限公司製藍光光碟用硬塗用樹脂)於 3.0g 中心部之蓋上。

6. 以 4000rpm 的速度範圍旋轉塗佈 4 秒至 7 秒，塗佈成塗佈膜厚為 5 μ m。旋轉塗佈結束後，使用高壓水銀燈，從上側以 400mJ/cm² 照射 3 秒而完全硬化 HOD-3950B，製作本發明之藍光光碟。

(a)初期翹曲

光碟的翹曲的數值係用光碟的機械特性測定裝置之 Argus blue(Dr. schwab 公司製)施行。翹曲值隨著成為圓

盤的邊緣而顯現出顯著的差異，因此以接近外圍端半徑 58mm 的值做評價。

表中的初期翹曲係以下述數式計算出。

初期翹曲 = 塗佈後的基板的翹曲 - 塗佈前的基板的翹曲

翹曲的單位以度表示。以下述基準施行判定。

○ $0 \geq \text{初期翹曲} > -1.5$

× $\text{初期翹曲} \leq -1.5$

(b) 藍光光碟的耐久性試驗前後的紀錄信號特性

將本發明之光碟及比較例之光碟於 80℃、85%RH 環境下放置 100 小時。用藍光光碟資料信號測定裝置 PULSTEC INDUSTRIAL 股份有限公司製 ODU-1000，測定耐久性試驗前後的藍光光碟的紀錄信號特性(抖動值)，以下述基準評價。抖動值係光碟的電氣信號之一，該等之數值高，表示藍光光碟的信號資料有劣化，而 10% 以上則資料的讀寫變困難。再者，測定為以半徑 48mm 的值評價。

抖動值的評價

○ 抖動值未達 10.0%。

× 抖動值 10.0% 以上。或無法測定。

(c) 裂縫評價

耐久試驗後，以目視確認光碟的硬塗層的裂縫的有無。

由表 1 的結果，確認實施例 1 至 4 的本發明之樹脂組成物係在耐久性試驗前後得到良好的紀錄信號特性，硬塗層未產生裂縫，又，塗佈硬化時的翹曲的變化量亦少。另一方面，80℃ 之儲存模數 E' 比特定範圍高的比較例 1 對基

板造成的翹曲量大，又，80℃之儲存模數 E' 比特定範圍小的比較例 2 於耐久性試驗中硬塗層產生裂縫，而不可能測定紀錄信號特性。

（產業上之可利用性）

本發明之樹脂組成物係適於形成具有有機色素紀錄層之光碟用光透過層，以鄰接具有有機色素紀錄層之光碟基板的有機色素紀錄層或界面層之方式，於該等之層上塗佈硬化本發明之樹脂組成物而形成光透過層，藉此，該樹脂組成物的塗佈硬化時的光碟基板的翹曲小，初期之抖動值低至 7% 以下，且在高溫多濕下的耐久試驗後，抖動值未達 10%，初期及耐久試驗後的任一者紀錄信號特性皆優異，且，形成於該光透過層上的硬塗係耐久試驗後亦未產生裂縫等，可得到耐久性優異的光碟。據此，本發明之樹脂組成物作為具有有機色素紀錄層之光碟用光透過層形成的樹脂組成物係於產業上非常有用。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100123572

COPD 133/68 (2006.01)

※申請日：110.10.20

※IPC 分類：G11B 7/345 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

7/345 (2006.01)

光碟用紫外線硬化型樹脂組成物、硬化物及光碟

ULTRAVIOLET CURABLE RESIN COMPOSITION FOR

OPTICAL DISC, CURED ARTICLE AND OPTICAL DISC

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其係含有(A)多官能(甲基)丙烯酸酯和(B)胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯及(C)光聚合起始劑之樹脂組成物，特徵在於其硬化膜於 80°C 之儲存模數 E' 係在 50 至 200MPa 之範圍，該樹脂組成物係適於形成具有有機色素紀錄層之光碟用的光透過層，以鄰接於具有有機色素紀錄層之光碟基板的有機色素紀錄層或界面層的方式，於該等之層上塗佈硬化本發明之樹脂組成物而形成光透過層，藉此，該樹脂組成物之塗佈硬化時的光碟基板的翹曲變小，初期之抖動(jitter)值低至 7% 以下，且高溫多濕下之耐久試驗後，抖動值未達 10%，初期及耐久試驗後的紀錄信號特性皆優異，且形成於該光透過層上之硬塗層在耐久試驗後亦無產生裂縫等，可得到耐久性優異之光碟。

三、英文發明摘要：

This invention relates an ultraviolet curable resin composition for optical disc having an organic pigment layer, which contains (A) multifunctional (meth) acrylate, (B) urethane (meth) acrylate and (C) photo polymerization initiator, wherein the storage modulus E' in 80°C of a cured film of the resin composition is in the range of 50~200MPa. The resin composition is appropriate for formation of a light transparent layer of an optical disc having an organic pigment recording layer. By coating and curing the resin composition of this invention on the organic pigment recording layer or an interface layer of an optical disc substrate having the organic pigment recording layer so as to form a light transparent layer, such that the light transparent layer contacts the organic pigment recording layer or the interface layer, an optical disc having excellent durability can be obtained, in which the warpage of the optical disc substrate during coating and curing of the resin composition is small, the jitter value in an initial period is 7% or lower, the jitter value is less than 10% even after a durability test in hot and humid conditions, and the recording signal properties are excellent either in the initial period or after the durability test, without any crack or the like occurring in a hard coat formed on the light transparent layer after the durability test.

七、申請專利範圍：

1. 一種具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其係含有(A)多官能(甲基)丙烯酸酯、(B)胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯及(C)光聚合起始劑之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其硬化膜於 80°C 之儲存模數 E' 係於 50 至 200MPa 之範圍。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)之(甲基)丙烯酸基當量係 85g/eq. 至 160g/eq.。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係分子量為 400 至 10000 之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係由 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、E0 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯、P0 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯所成之群組中選出之至少一者。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係多元醇和多異氰酸酯及含有羥基之(甲基)丙烯酸酯之反應物，多元醇係聚酯聚醇及/或聚醚聚醇。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，樹脂組成物中係含有多官能(甲基)丙烯酸酯(A)10 至 70 重量%、胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)5 至 80 重量%及光聚合起始劑(C)0.5 至 20 重量%。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，相對於樹脂組成物所含之(甲基)丙烯酸酯的總量，(A)多官能(甲基)丙烯酸酯和(B)胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯的總量為 90 % 以上。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係(甲基)丙烯酸基當量 85g/eq. 至 160g/eq. 之(甲基)丙烯酸酯，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係聚酯聚醇或聚醚聚醇中至少一者與多異氰酸酯反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應得到分子量為 400 至 10000 之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，胺基甲酸乙酯(甲

基)丙烯酸酯(B)係由聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亞甲二醇所成之群組中選出之聚醚聚醇與異佛酮二異氰酸脂或二異氰酸甲苯酯反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應得到胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯。

10. 如申請專利範圍第 7 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯係由 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯、PO 改質甘油三(甲基)丙烯酸酯及新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯所成之群組中選出之至少一者。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯係由 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯所成之群組中選出之至少一者。
12. 如申請專利範圍第 7 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(B)係由聚乙二醇、聚丙二醇及聚四亞甲二

醇所成之群組中選出之聚醚聚醇與異佛酮二異氰酸脂或二異氰酸甲苯酯反應所得之反應物，與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應得到胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯，多官能(甲基)丙烯酸酯(A)係(甲基)丙烯酸基當量85g/eq. 至 160g/eq. 之(甲基)丙烯酸酯，環氧基(甲基)丙烯酸酯之含量相對於樹脂組成物之總量，係從 0 至未達 10 重量%。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，光碟用紫外線硬化型樹脂組成物之硬化膜於 25°C 之儲存模數係在 500 至 1500MPa。
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之具有有機色素層之光碟用紫外線硬化型樹脂組成物，其中，光碟用紫外線硬化型樹脂組成物之硬化膜於 80°C 之儲存模數對 25°C 之儲存模數的比係 0.05 至 0.20。
15. 一種硬化物，其係由照射活性能量線於申請專利範圍第 1 項至第 14 項中任一項所述之紫外線硬化型樹脂組成物而得到。
16. 一種具有硬化物層之具有有機色素紀錄層之光碟，其係由塗佈申請專利範圍第 1 項至第 14 項中任一項所述之紫外線硬化型樹脂組成物於光碟基板，並照射活性能量線於該處而得到。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(本案無圖式)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式