

# 發明專利說明書

**公告本**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95106092

※ 申請日期：95.2.23

※IPC 分類：C08G 61/04 (2006.01)  
B29C 33/42, 39/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G11B 7/26 (2006.01)

硬化性樹脂成形體之製造方法、以及硬化樹脂成形體

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本傑恩股份有限公司/ZEON CORPORATION

代表人：(中文/英文)

古河直純/NAOZUMI FURUKAWA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內一丁目6番2號

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 高橋治彥/HARUHIKO TAKAHASHI

2. 栗原龍太/RYUTA KURIHARA

國籍：(中文/英文)

1.~2. 日本/JAPAN

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2005/2/28、2005-055123

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

提供轉寫性以及脫型性不會降低之硬化性樹脂成形體的製造方法以及藉由該方法製得之硬化樹脂成形體。

硬化性樹脂成形體之製造方法，其包括：

(i)將含有脂環構造聚合體以及包含受阻酚化合物之樹脂組成物成形而成之硬化性樹脂用樹脂型而成形第一硬化樹脂成形體；

(ii)將成形使用後之硬化性樹脂用樹脂型，在該樹脂組成物之玻璃轉移溫度更低 $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱處理30秒 $\sim 100$ 小時；以及

(iii)使用加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型成形第二硬化樹脂成形體。

## 六、英文發明摘要：

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10~多層式光記錄情報媒體用的硬化性樹脂用樹脂型；

12~凹凸形狀；

14~孔。

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

無。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於硬化性樹脂成形體的製造方法以及藉由該方法製得之硬化性樹脂成形體，再詳而言之，係有關於轉寫性以及脫型性不降低之再使用硬化性樹脂用樹脂型製造成形體之方法以及藉由該方法製得之硬化樹脂成形體。

### 【先前技術】

光碟(Compact Disc)、菲涅耳透鏡(Fresnel lens)、LED(發光二極體)、光柵片(Lenticular lens)、稜鏡(Prism Sheet)、導光板等的薄片狀或板狀的樹脂成形體簡易製造方法，是將樹脂型以丙烯酸酯等的硬化性樹脂填充後，以例如紫外線照射使硬化性樹脂硬化而得到硬化樹脂成形體的方法進行之。

習知，前述的硬化性樹脂用樹脂型的樹脂材料是使用聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸酯，但樹脂型會因濕度和硬化時的反應熱等而變形，會產生硬化樹脂成形體的細微凹凸形狀變化(deviation)的問題，在從硬化樹脂成形體脫型硬化性樹脂用樹脂型時，因為硬化性樹脂用樹脂型與硬化樹脂成形體的脫型性惡化，在特別薄的大型的硬化樹脂成形體會有硬化樹脂成形體易破損的問題，以及凹凸形狀無法充分轉寫的問題。

為了解決該等問題，專利文獻 1 中，揭露使用含有脂

環式構造聚合體的樹脂組成物作為硬化性樹脂用樹脂型的樹脂組成物。

又，專利文獻 2 中，揭露為了製造多層式光記錄情報媒體，使用含有脂環式構造聚合體樹脂等的非晶質聚烯烴系樹脂作為硬化性樹脂用樹脂型的樹脂組成物。

【專利文獻 1】特開 2000-108137 號公報

【專利文獻 2】特開 2004-039136 號公報

### 【發明內容】

為了降低硬化樹脂成形體的製造成本和環境負荷，較佳是使用硬化性樹脂用樹脂型。

然而，本發明人等，發現專利文獻 1 以及 2 所記載之使用硬化性樹脂用樹脂型而成形以及脫型具有細微凹凸形狀之第一硬化樹脂成形體，再者，使用成形使用後之硬化性樹脂用樹脂型而進行具有細微凹凸形狀的第二硬化樹脂成形體的成行以及脫型，在第二硬化樹脂成行體的脫型時需要的剝離加重增大，脫型性降低，又，第二硬化樹脂成形體會細微凹凸形狀無法充分轉寫的問題。

因此本發明之課題，是提供轉寫性以及脫型性不降低之再使用硬化性樹脂用樹脂型製造成形體之方法以及藉由該方法製得之硬化樹脂成形體。

本發明人等為了解決前述課題，發現用於硬化性樹脂用樹脂型之含有脂環構造之聚合體之樹脂組成物的配合劑、以及檢討再使用方法後，發現藉由使用受阻酚

(hindered phenol)化合物做為配合劑，再加熱處理使用後的硬化性樹脂用樹脂型，可回復轉寫性以及脫型性而完成本發明。

若根據本發明，即提供

(i)使用含有脂環構造聚合體以及受阻酚化合物之樹脂組成物成形的硬化性樹脂用樹脂型成形第一硬化樹脂成形體，

(ii)將成形使用後的硬化性樹脂用樹脂型，在比該樹脂組成物之玻璃轉移溫度更低  $5\sim 60^{\circ}\text{C}$  的溫度下進行 30 秒~100 小時的加熱處理，

(iii)使用加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型成形第二硬化樹脂成形體之硬化性樹脂成形體的製造方法。

前述樹脂組成物中的受阻酚化合物之含有比例，較佳是對樹脂組成物整體在 0.2~0.9 重量%的範圍。

又，前述的加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型，在以 TOF-SIMS(飛行時間行二次離子質量分析計)測定與硬化性樹脂接觸的面時，對質量 67(m/z)的尖峰值(peak)，質量 150~300(m/z)的範圍之最大尖峰值的相對強度較佳是在 0.05 以上。

前述硬化性樹脂用樹脂型與硬化性樹脂接觸的面較佳是具有凹凸形狀。

又，提供藉由前述硬化性樹脂成形體的製造方法的步驟(iii)而得之硬化樹脂成形體，硬化樹脂成形體較佳是構成多層式光記錄情報媒體

根據本發明，可藉由加熱處理使用之硬化性樹脂用樹脂型，抑制樹脂型的轉寫性以及脫型性之降低，而製造細微凹凸形狀的硬化樹脂成形體。

### 【實施方式】

#### 實施發明之最佳型態

本發明之硬化性樹脂成形體的製造方法，包括(i)使用含有脂環構造聚合體以及受阻酚化合物之樹脂組成物成形的硬化性樹脂用樹脂型成形第一硬化樹脂成形體，(ii)將成形使用後的硬化性樹脂用樹脂型，在比該樹脂組成物之玻璃轉移溫度更低 5~60°C 的溫度下進行 30 秒~100 小時的加熱處理，(iii)使用加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型成形第二硬化樹脂成形體。

本發明所用之硬化性樹脂用樹脂型，是含有脂環構造聚合體之受阻酚化合物而成的樹脂組成物成形的。

(含有脂環式構造聚合體)

本發明使用之含有脂環式構造聚合體，是在聚合體的重複單位中含有脂環式構造的聚合體，亦可為主鏈以及側鏈之任一者具有脂環式構造者。

脂環式構造舉例如環鏈烷烴(cyclo alkane)構造、環鏈烯(cycloalkene)構造等，從聚合體的熱穩定性等的觀點較佳為環烷構造。

構成脂環式構造的碳原子數，通常為 4~30 個，較佳為 5~20 個，更佳為 5~15 個的範圍。碳原子數在該範圍時，



所得之硬化性樹脂用樹脂型的耐熱性為較佳。

含有脂環式構造之聚合體中的具有脂環式構造重複的單位的比例，可依照使用目的選擇適當的，但通常為 50 重量%以上，更佳為 70 重量%以上，再更佳為 90 重量%以上。含有脂環式構造聚合體中的具有脂環式構造的重複單位的比例在該範圍時，所得之硬化性樹脂用樹脂型的耐熱性為較佳。

再者，含有脂環式構造聚合體中的具有脂環式構造的重複單位之外的殘留部，可依照使用目的選擇適當的。

含有脂環式構造之聚合體的具體例，可舉例如 (a) 原蒎烷 (Norbornene) 系聚合體、(b) 單環的環狀烯烴聚合體、(c) 環狀共軛二烯聚合體、(d) 乙烯脂環式烴聚合體以及該等的氫化物等。

該等之中，從所得之硬化性樹脂用樹脂型的耐熱性、機械強度等的觀點，較佳為原蒎烷系聚合體、環狀共軛二烯聚合體、乙烯脂環式烴聚合體以及該等的氫化物，更佳為原蒎烷系聚合體、乙烯脂環式烴聚合體以及該等的氫化物，特佳為原蒎烷系聚合體的氫化物。

#### (a) 原蒎烷系聚合體

原蒎烷系聚合體，可舉例如原蒎烷系單體的開環聚合體、原蒎烷系單體與可與其開環共聚合之其他單體的開環聚合體、該等的氫化物、原蒎烷系單體的附加聚合體、原蒎烷系單體與可與其共聚合之其他單體的附加聚合體等。該等之中，從製得之硬化性樹脂用樹脂型的耐熱性、

機械強度等的觀點，最佳是原蒈烷系單體的開環聚合體氫化物。

在本發明，原蒈烷系單體是以下化學式(1)表示之具有原蒈烷構造的化合物。

【化 1】



原蒈烷系單體，可舉例如雙環[2.2.1]庚-2-烯(ene)(慣用名：原蒈烷)以及其誘導體(環中具有取代基者)、三環[4.3.0.1<sup>2.5</sup>]+(deca)-3,7-二烯(慣用名：二環戊二烯)以及其誘導體、四環[7.4.0.0<sup>2.7</sup>.1<sup>10.13</sup>]三十一-2,4,6,11-四烯(慣用名：甲醇四氫氧芴(fluorine))以及其誘導體、四環[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]十二-3-烯(慣用名：四環十二烯)以及其誘導體等。

取代基可舉例如烷基、亞烷基(alkylene)、乙烯基、烷氧羰基等，上述原蒈烷系單體亦可有該等 2 種以上。

具體言之，可舉例如 8-甲氧羰基-四環[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]十二-3-烯、8-甲基-8-甲氧羰基-四環[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]十二-3-烯等。

取代基之中，以製得之硬化性樹脂用樹脂型的耐熱性等觀點，較佳是沒有烷基、亞烷基、乙烯基等的極性之取代基。

該等原蒈烷系單體，可分別單獨或 2 種以上組合使用。

可與原蒎烷系單體開環共聚合之其他單體，可舉例如環己烯、環戊烯、環辛烯等的單環的環狀烯烴單體等。該等可與原蒎烷系單體開環共聚合之其他單體可分別單獨使用或 2 種以上組合使用。

該等原蒎烷系單體的開環聚合體，或可與原蒎烷系單體開環共聚合之其他單體的開環聚合體，可由單體成分在習知的開環聚合觸媒的存在下聚合而得。

開環聚合觸媒可舉例如鋰以及鐵等的金屬的鹵化物、硝酸鹽或乙酰丙酮(acetyl acetone)化合物、還有還原劑組成之觸媒；鈦、鋯、鎢以及鉬等的金屬的鹵化物或乙酰丙酮化合物、還有有機銨化合物等的助觸媒組成之觸媒；等。

原蒎烷系單體的開環聚合體的氫化物，通常可藉由在前述開環聚合體的聚合溶液中，添加鎳、鈮等的遷移金屬之習知的氫化觸媒，將碳-碳不飽和鍵結氫化而得。

原蒎烷系單體的附加聚合體，或原蒎烷系單體與可與其附加共聚合之其他單體的附加聚合體，可使用習知的附加聚合觸媒例如，鈦、鋯或鈮化合物與有機銨化合物組成之觸媒將該等單體(共)聚合而得。

可與原蒎烷系單體附加共聚合之其他的單體，可使用例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯(decene)、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等的碳數 2~20 的  $\alpha$ -烯烴以及該等的誘導

體；環丁烯、環戊烯、環己烯、環癸烯、3a, 5, 6, 7a-四氫-4, 7-甲醇-1H-異癸烯等的環烯烴以及該等的誘導體；1, 4-己二烯、4-甲基-1, 4-己二烯、5-甲醇-1, 4-己二烯、1, 7-辛二烯等的非共軛二烯；等。該等之中，較佳為  $\alpha$ -烯烴、特佳為乙烯。

該等，與原蒎烷系單體可附加共聚合之其他的單體，可分別單獨或 2 種以上組合使用。將原蒎烷系單體與可與其附加共聚合之其他單體附加聚合的場合，附加共聚合體中的原蒎烷系單體之構造單位與可共聚合之其他單體的構造單位的比例，重量比通常可為 30:70~99:1，較佳為 50:50~97:3，更佳為 70:30~95:5 的範圍選擇適當者。

#### (b) 單環的環狀烯烴聚合體

單環的環狀烯烴聚合體，可舉例如環己烯、環戊烯、環辛烯等的單環之環狀烯烴單體的附加聚合體。

#### (c) 環狀共軛二烯聚合體

環狀共軛二烯聚合體，可舉例如環戊二烯、環己二烯等的環狀共軛二烯單體 1, 2-或 1, 4-附加聚合之聚合體及其氫化物等。

原蒎烷系聚合體、單環的環狀烯烴聚合體或環狀共軛二烯聚合體的分子量，可依照使用目的選擇適當的，但環己烷溶液(聚合體樹脂未溶解的場合為甲苯溶液)之凝膠滲透層析法(GPC)測定之聚異戊二烯或聚乙烯換算之重量平均分子量，通常為 5,000~500,000，較佳為 8,000~200,000，更佳為 10,000~100,000 的範圍時，製得

之樹脂組成物的成形加工性以及製得之硬化性樹脂用樹脂型的機械強度高度平衡而為較佳。

#### (d) 乙烯脂環式烴聚合體

乙烯脂環式烴聚合體，可舉例如乙烯環己烯、乙烯環己烷等的乙烯脂環式烴系單體的聚合體以及其氫化物；乙烯、 $\alpha$ -甲基乙烯等的乙烯芳香族系單體的聚合體之芳香環部分的氫化物；乙烯脂環式烴聚合體和乙烯芳香族系單體，與可與該等單體共聚合之其他的單體的隨機共聚合體、嵌段共聚合體等的共聚合體以及其氫化物等，任一者皆可。嵌段共聚合體可舉例如雙嵌段、三嵌段、數嵌段和傾斜嵌段共聚合體等，沒有特別限制。

乙烯脂環式碳化氫聚合體的分子量可是使用目的選擇適當的，環己烷溶液（聚合體樹脂未溶解的場合為甲苯溶液）的凝膠滲透層析法測定之聚異戊二烯換算的重量平均分子量，通常為 10,000~300,000，較佳為 15,000~250,000，更佳為 20,000~200,000 的範圍。重量平均分子量在該範圍時，所得之樹脂組成物的成形加工性以及製得之硬化性樹脂用樹脂型的機械強度因為高度平衡而為較佳的。

本發明所用之含有脂環式構造聚合體的熔融質量流量（Melt Mass Flow Rate; MFR）沒有特別限制，較佳為 1~100g/10min 的範圍，更佳是在 2~70g/10min 的範圍，特佳是在 3~50g/10min 的範圍。MFR 在該範圍時，以所得之硬化性樹脂用樹脂型的成形性觀點為較佳的。

在本發明，熔融質量流量(MFR)是以溫度 280°C，荷重 2.16kg 的條件以 JIS-K 7210 的標準測定的值。

本發明使用之具有脂環式構造聚合體的玻璃轉移溫度(Tg)，可依照使用目的選擇適當的，但較佳是在 70°C 以上，較佳在 100~250°C 的範圍，特佳在 100~200°C 的範圍，最佳是在 100~140°C 的範圍。Tg 在該範圍時，聚合體的混練性、所得之樹脂組成物的成形加工性還有聚合體以及製得之硬化性樹脂用樹脂型的耐熱性高度平衡而為較佳的。

本發明所用之樹脂組成物中的含有脂環構造聚合體的含有比例，通常為 50~99.99 重量%，較佳為 80~99.99 重量%，更佳為 85~99.9 重量%，特佳為 95~99.5 重量%。

(受阻酚化合物)

本發明所用之受阻酚化合物，在鄰位(ortho)是具有烷基取代基的苯酚化合物。

受阻酚化合物，可舉例如  $\alpha$ -維生素 E(tocopherol)、丁基氫氧甲苯、芥子醇(Sinapyl alcohol)、n-十二基、 $\beta$ -(4'-羥基-3',5'-雙-tert-苯酚)丙酸酯、2-tert-丁基-6-(3'-tert-丁基-5'-甲基-2'-羥基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2,2'-甲撐基雙(4-甲基-6-tert-丁基酚)、2,2'-甲撐基雙(4-乙基-6-tert-丁基酚)、4,4'-甲撐基雙(2,6-雙-tert-丁基酚)、2,2'-甲撐基雙(4-甲基-6-環己酚)、2,2'-二甲撐基-雙(6- $\alpha$ -甲基-苄基-P-甲酚)、2,2'-亞乙基(ethylidene)-雙(4,6-雙-tert-丁基酚)、2,2'-亞丁基(butylidene)-雙(4-甲基-6-tert-丁基酚)、

4,4'-亞丁基-雙(3-甲基-6-tert-丁酚)、三乙二醇-N-雙-3-(3-tert-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯、1,6-己烷二醇雙[3-(3,5-雙-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、季戊四醇四雙[3-3,5-雙-t-丁基-4-甲基-6-(3-tert-丁基-5-甲基-2-羥基苯基)苯基]tere 鄰苯二甲酸酯、3,9-雙{2-[3-(3-tert-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯]-1,1-雙甲基乙基}-2,4,8,10-四氧阿斯匹洛(Oxaspiro)[5,5]十一烷(Undecane)、1,1-3-三(2-甲基-4-羥基-5-tert-丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-雙-tert-丁基-4-羥基苯基)苯、以及四雙[甲撐基-3-(3',5'-雙-tert-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷等。其中，構成的元素較佳是僅有碳、氧、以及氫之受阻酚化合物。

受阻酚化合物可單獨使用，或2者以上組合使用。

本發明使用之樹脂組成物中的受阻酚化合物之含有比例，對含有脂環構造聚合體100重量部較佳是在0.05~5重量部的範圍，更佳是在0.05~3重量部的範圍，特佳是在0.05~2重量部的範圍，最佳是在0.1~1重量部的範圍。

受阻酚化合物之含有比例在該範圍時，由樹脂型本體的成形時的耐樹脂氧化劣化性，和樹脂型本體成形時的耐模具污染性，樹脂型之透明性等為較佳。

本發明使用之受阻酚化合物之分子量沒有特別限制，較佳在300~2000的範圍，更佳為400~1500的範圍。

受阻酚化合物之分子量在該範圍時，樹脂型本體的成形時的耐模具污染性，以及樹脂型的透明型而為較佳的。

(樹脂組成物)

本發明使用之樹脂組成物，是含有脂環構造聚合體以及受阻酚化合物。

樹脂組成物中，可視需要配合各種配合劑。

配合劑可舉例如氧化防止劑，熱穩定劑，耐候穩定劑等的穩定劑；可塑劑等的樹脂改質劑；碳奈米管(carbon nano tube)和各種界面活性劑等的帶電防止劑；滑劑；其他種類的聚合體(橡膠和樹脂)等。該等的配合劑，可單獨或 2 種以上組合使用，其配合量可在不損及本發明之目的的範圍選擇適當的。

其他種類的聚合體(橡膠和樹脂)可舉例如聚乙烯、聚丙烯等的烯烴系聚合體；聚異丁烯、異丁烯、異戊二烯橡膠等的異丁烯系聚合體；聚丁二烯、聚異戊二烯、丁二烯·乙烯隨機共聚合體；丙烯腈·丁二烯·乙烯共聚合體、丁二烯·乙烯·嵌段共聚合體、乙烯·丁二烯·乙烯·嵌段共聚合體、聚異戊二烯·乙烯·嵌段共聚合體、乙烯·聚異戊二烯·乙烯·嵌段共聚合體等的二烯系聚合體；聚丁基丙烯酸酯、聚羥基乙基甲基丙烯酸酯等的丙烯系聚合體；聚乙烯醇、聚醋酸乙烯、醋酸乙烯·乙烯共聚合體的乙烯化合物之聚合體；聚乙烯氧化物、聚丙烯氧化物、環氧氯丙烷(epichloro hydrin)橡膠等的環氧系聚合體；氟化雙亞乙稀(vinylidene)橡膠、四氟化乙烯-丙烯橡膠等的氟系聚合體等。該等其他種類的聚合體，可為具有交聯構造者，或者以變性反應導入官能基者。在上述聚合體之中



較佳為二烯系聚合體，由橡膠彈性、柔軟性、分散性的點來看，特別是以該聚合體之碳-碳不飽和鍵結氫化之氫化物為較佳。

製造本發明使用之樹脂組成物的方法可舉例如將前述含有脂環構造聚合體、受阻酚化合物、以及視必要配合的配合劑等混練而得顆粒狀的樹脂組成物的方法；在適當的溶媒中混合含有脂環構造聚合體、受阻酚化合物、以及視必要添加的添加劑等，再除去溶媒得到樹脂組成物的方法等。

混練，可使用二軸押出機、班伯理混練機、捏和機(kneader)、進料押出機(feeder extruder)等的熔融混練機等。混練溫度較佳是在 180~400℃ 的範圍，更佳是在 200~350℃ 的範圍。又，混練時，可各成份一併添佳，或分成數次添加同時混練。

本發明使用之樹脂組成物的伸張性沒有特別限制，較佳是在 30%~200% 的範圍，更佳是在 40%~180% 的範圍，特加是在 100%~150% 的範圍。

樹脂組成物的伸張性在該範圍時，從硬化樹脂成形體脫型硬化性樹脂用樹脂型時可使硬化性樹脂用樹脂型變形，因此由脫型的容易性以及硬化性樹脂用樹脂型的破壞防止觀點為較佳的。

在本發明伸張性(%)是以伸張速度 5mm/5min 的條件，依照 ASTM D-683 的標準測定的值。

本發明使用之樹脂組成物的熔融質量流量(MFR)沒有

特別限制，較佳為 1~100g/10min 的範圍，更佳是在 2~70g/10min 的範圍，特佳是在 3~50g/10min 的範圍。MFR 在該範圍時，以模型凹凸形狀到硬化性樹脂用樹脂型的轉寫性觀點為較佳的。

本發明中 MFR，是以溫度 280°C、負荷重量 2.16kg 的條件下以 JIS-K 7210 為準測定的值。

(硬化性樹脂用樹脂型)

本發明使用之硬化性樹脂用樹脂型，可藉由前述樹脂組成物之習知的成形方法成形而製造之。

成形方法可舉例如射出成形、擠壓成形、押出吹氣成形、射出吹氣成形、多層吹氣成形、連接(connection)吹氣成形、二重壁吹氣成形、延伸吹氣成形、真空成形、迴轉成形等。該等之中，射出成形法以及擠壓成形法，凹凸形狀的面內的變化小而為適合的。擠壓成形法，可舉例如在以熔融押出法製作之薄片或薄膜等成形時的凹凸狀的模型內加溫·加壓之方法。

成形條件可依照成形法以及使用之樹脂組成物選擇適當的。

樹脂溫度，通常為 100~400°C，較佳為 200~380°C，更佳為 200~370°C。又，射出壓力通常為較佳為 0.1~100MPa，更佳為 0.5~50Mpa。

本發明使用之硬化樹脂性樹脂型的形狀，可依照製造之硬化樹脂成形體的形狀選擇適當的，但較佳為與硬化性樹脂接觸的面具有凹凸形狀者。在本發明書「凹凸」，是

在構成模型之內面的平坦平面或曲面上，具有凹部以及/或凸部的形狀，亦可包含在平坦面上僅形成凹部或僅形成凸部。

本發明所用之硬化性樹脂用樹脂型的厚度沒有特別限制，較佳是在 0.3~2mm 的範圍，更佳是在 0.3~1.5mm 的範圍。特佳是在 0.5~1.0mm 的範圍。

硬化性樹脂用樹脂型的厚度在該範圍時，因為硬化性樹脂用樹脂型具有適當柔軟性而從硬化樹脂成形體脫型硬化性樹脂用樹脂型時，由於會使硬化性樹脂用樹脂型變形而剝離，脫型容易，且不傷及硬化樹脂成形體的表面而為較佳的。

(硬化性樹脂)

本發明使用之硬化性樹脂沒有特別限制，可舉例如熱硬化性樹脂，活性能量線硬化性樹脂等。其中，活性能量線硬化性樹脂為較佳，紫外線硬化性樹脂為更佳。

前述硬化性樹脂可舉例如苯酚樹脂、尿素樹脂、二烯丙基鄰苯二甲酸酯樹脂、三聚氰胺樹脂、三聚氰二胺(Guanamine)樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚尿酸酯樹脂、環氧樹脂、氨基醇酸酯樹脂、三聚氰胺-尿素共縮合樹脂、矽樹脂，聚環烷樹脂等。又，該等樹脂可視必要，可加入使用交聯劑、聚合起始劑等的硬化劑、聚合促進劑、溶劑、黏度調整劑等。

活性能量線硬化性樹脂，是分子中具有聚合性不飽和鍵結或能量基之預聚合物，低聚物(oligomer)以及/或單體

以能量線之照射硬化而成之樹脂。活性能量線，是指具有電磁波或帶電粒子線中分子聚合或交聯而得之能量線量子者，通常使用紫外線或電子線。

前述分子中所含之聚合性不飽合鍵結或環氧基的預聚物、低聚物可舉例如不飽和二碳酸與多價醇的縮合物等的不飽和聚酯類；聚酯甲基丙烯酸酯、聚醚甲基丙烯酸酯、聚醇甲基丙烯酸酯、三聚氰胺甲基丙烯酸酯等的甲基丙烯酸酯類、聚酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、聚醇丙烯酸酯、三聚氰胺丙烯酸酯等的丙烯酸酯類，以及陽離子聚合型環氧化合物等。

前述分子中具有聚合性不飽合鍵結或環氧基的單體可舉例如乙烯、 $\alpha$ -甲基乙烯等的乙烯系單體；甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙烯酸-2-乙基己基、丙烯酸甲氧基乙基、丁氧基乙基丙烯酸、丁基丙烯酸；甲氧丁基丙烯酸、丙烯酸酚等的丙烯酸酯類；甲基丙烯甲酸、甲基丙烯乙酸、甲基丙烯丙酸、甲基丙烯甲氧乙酸、乙氧甲基丙烯甲酸、甲基丙烯酸酚、甲基丙烯酸月桂基等的甲基丙烯酸酯類；丙烯酸-2-(N,N-二乙基氨基)乙基、丙烯酸-2-(N,N-二甲基氨基)乙基、丙烯酸-2-(N,N-二乙基氨基)丙基等的不飽和取代的取代氨基醇酯類；丙烯酸醯胺、甲基丙烯醯胺等的不飽和碳酸胺類；乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊醇二丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二丙烯酸酯三乙二醇二丙烯酸酯二丙二醇二丙烯酸酯乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇甲基丙烯酸酯二乙二醇二甲基丙烯酸酯、2-羥基丙烯酸酯、2-己基丙

烯酸酯、苯氧基乙基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇己基丙烯酸酯等的多官能性丙烯酸酯類；三羥甲基丙烷三硫代(thio)乙醇酸酯、三羥甲基丙烷三硫代丙醇酸酯、季戊四醇四硫代乙醇酸酯等的分子中具有 2 個以上硫代基之聚硫醇類等。在本發明，該等分子中具有聚合性不飽和鍵結或環氧基，預聚物、低聚物以及或單體可一種單獨，或 2 種以上組合使用。

活性能量線硬化性樹脂通常是上述分子中具有聚合性不飽和鍵結或環氧基之預聚合物、低聚物同時含有聚合起始劑。

聚合起始劑可為熱聚合起始劑、光聚合起始劑之任一者，由生產性的觀點適合為光聚合起始劑。熱聚合起始劑可舉例如苯甲酰(benzoyl)過氧化物、二異丙基過氧碳酸酯、t-丁基過氧化物(2-乙酸己酯鹽)等。光聚合起始劑可舉例如二苯乙醇酮(benzoin)、苯併(benzo)異單甲基醚、二苯乙醇酮異丙醚、3-羥基-2-丁酮(acetoin)、苯併苯酮、P-甲氧苯併苯酮(phenone)、二乙氧乙酰苯酮、苄基(benzyl)二甲基酮縮醇、2,2-二乙氧乙酰苯酮、1-羥基環己基苯基酮、甲基苯基乙醛酸(glyoxylate)、乙基苯基乙醛酸、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-one、2-乙基蒽醌(anthraquinone)等的羰基化合物；四甲基二烴胺荒酰(thiuram)單硫化物等的硫磺化合物；2,6-二甲基苯甲酰苯

基磷氧化物、2,4,6-三甲基苯甲酰苯基磷氧化物等的戊烷基磷氧化物等。

該等聚合起始劑可分別單獨或2種以上組合使用。

聚合起始劑的配合量可依照使用目的選擇適當的，每100重量部聚合性單體，通常為0.001~5重量部，更佳為0.01~1重量部的範圍。聚合起始劑的配合劑在該範圍時，即使大成形物，亦可有均一的硬化，沒有斑點和變黃，亦可製造良好生產色度適當者。

(使用硬化性樹脂用樹脂型之硬化樹脂成形體的成形)

本發明之硬化性樹脂成形體的製造方法，是使用前述的硬化性樹脂用樹脂型成形第一硬化樹脂成形體，再使用該成形使用後之硬化性樹脂用樹脂型成形第二樹脂成形體。

使用硬化性樹脂用樹脂型之硬化樹脂成形體的成形方法沒有特別限制。

例如在形成硬化性樹脂用樹脂型的凹處(cavity)中填充硬化性樹脂，硬化硬化性樹脂而成型硬化樹脂成形體，接著從硬化樹脂成形體脫型硬化性樹脂用樹脂型的方法；在形成硬化性樹脂用樹脂型、以及其他硬化性樹脂用樹脂型或模具之凹處中填充硬化性樹脂，硬化硬化性樹脂而成型硬化樹脂成形體，接著從硬化樹脂成形體脫型硬化性樹脂用樹脂型的方法；基本上，塗佈硬化性樹脂、在所得之塗膜上重疊本發明之硬化性樹脂用樹脂型，硬化硬化性樹脂後，從基體以及硬化樹脂組成之複合體脫型硬化性樹脂

用樹脂型的法；等。

又，硬化性樹脂的硬化方法沒有特別限制，可舉例如使用含有聚合性單體與光聚合起始劑之硬化性樹脂，藉由照射活性能量線使其硬化的方法，和使用含有聚合性單體與熱聚合起始劑的熱硬化性樹脂作為硬化性樹脂藉由加熱使其硬化之方法等。

以下參照圖示更詳細說明使用硬化性樹脂用樹脂型之硬化樹脂成形體的成形方法的一範例。

首先，使用第 1 圖所示之硬化性樹脂用樹脂型 10。該樹脂型是透明的，表面具有構成用以轉寫多層式光記錄情報媒體之高面精度的溝或凹凸形狀的硬化性樹脂成形體之凹凸形狀 12，以及中心部具有孔 14 的圓盤狀構造。

另一方面，如第 2A 圖所示，使用基體 16。基體 16，中心部具有開孔 18 之圓盤狀構造。基體 16 的材質可舉例如玻璃、陶瓷、合成樹脂等。

再者，如第 2A 圖所示之基體為圓盤狀，基體若可擔持硬化性樹脂層的話，形狀和材質等沒有特別限制。又基體可為單層亦可為積層體。

接著，如第 2B 圖所示，將基體 16 設置於支持板 22 上，在基體 16 上塗佈紫外線硬化性樹脂 20a。塗佈硬化性樹脂 20a 的方法沒有特別限制，可使用習知的塗佈法。塗佈法可舉例如種線(wire)塗佈法、濕式鍍膜(dip coating)方法、噴塗法、旋轉塗佈法、滾輪塗佈法等。

接著，如第 3A 圖所示，夾住前述基體 16 上的紫外線

硬化性樹脂 20a 的層，將硬化性樹脂用樹脂型 10，具有溝或凹凸形狀 12 的面側的側積層於基體 16 側。

之後，如第 3B 圖所示，從圖中垂直方向的上方照射紫外線 24，使硬化性樹脂 20a 硬化，而於基體 1b 上形成硬化樹脂層 20。最後，將硬化性樹脂用樹脂型 10 由硬化樹脂層 20 脫型。脫型的方法如第 4A 圖以及 4B 圖所示，鈎狀的鈎 26，使硬化性樹脂性樹脂型 10 的外周圍或內周圍浮起，再藉由吹氣氣流 28 而脫型。

如上述，如第 5 圖所示，可得到構成具有溝或凹凸形狀，圓盤形狀之多層式光記錄情報媒體之高面精度的溝或凹凸形狀的硬化性樹脂成形體。第 5A 圖係從水平方向觀察具有構成圓盤形狀之多層式光記錄情報媒體之高面精度的溝或凹凸形狀的硬化性樹脂成形體 4 的圖，第 5B 圖係從上觀察的圖。

(加熱處理)

在本發明，因為再使用硬化性樹脂用樹脂型，將第一硬化樹脂成形體使用後之，硬化性樹脂用樹脂型在比該樹脂組成物的玻璃轉移溫度更低  $5\sim 60^{\circ}\text{C}$  的溫度加熱處理 30 秒~100 小時。

加熱處理的方法，若是在比該樹脂組成物的玻璃轉移溫度更低  $5\sim 60^{\circ}\text{C}$  的溫度加熱處理 30 秒~100 小時，則沒有特別限制。且加熱溫度較佳是在常壓在  $35^{\circ}\text{C}$  以上。

加熱溫度，較佳是比該樹脂型使用之樹脂組成物的玻璃轉移溫度更低  $10\sim 40^{\circ}\text{C}$  為較佳。



又，加熱時間較佳是在 0.5 分~10 小時的範圍。

加熱處理的方法，是在加熱容器內保持硬化性樹脂用樹脂型的方法，可舉例如對硬化性樹脂用樹脂型照射紅外線、紫外線的方法，對硬化性樹脂用樹脂型照射微波的方法。

在本發明，將硬化性樹脂用樹脂型的硬化性樹脂接觸的面，使用 TOF-SIMS(飛行時間型二次離子質量分析計)測定時，相對於質量 67(m/z)之高峰值，質量 150~300(m/z)之範圍的最大尖峰值的相對強度較佳是在 0.05 以上，更佳是在 0.1~1 的範圍。

在本發明，相對於質量 67(m/z)之高峰值，質量 150~300(m/z)之範圍的最大尖峰值的相對強度，是以 TOF-SIMS(飛行時間型二次離子質量分析計)測定加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型的硬化性樹脂接觸的面，算出的值(測定條件：測定面積：200x200  $\mu\text{m}^2$ 、1 次離子：Au<sup>+</sup>、1 次離子能量：25keV、目標電流：0.5PA(5kHz)、尖峰室：128x128x74)。

TOF-SIMS，在高真空中在固體試料表面照射高速的離子束(ION BEAM)(一次離子)，因濺鍍現象使表面的構成成分飛揚，此時帶著產生的正或負的電荷的離子(二次離子)在電場以同一方向飛出，從在檢出器檢出的時間進行二次離子質量的質量分析法，是可以極高精密度、高感度得到高分子材料表面的構造和微量存在之化合物之情報的分析手法。

質量 67(m/z)之高峰值，是來自含有脂環構造聚合體的  $C_5H_7^+$  片段離子 (fragment ion) 的尖峰值，質量 150~300(m/z)顯現的最大尖峰值，是來自受阻酚化合物的尖峰值。

再者，同樣地測定僅含有脂環構造聚合體成形之成形體表面，僅觀測到在質量 150~300(m/z)的範圍，對質量 67(m/z)之高峰值，相對強度在 0.0007 以下的干擾尖峰 (noise peak)。

以 TOF-SIMS 測定與未加熱處理之使用後的硬化性樹脂用樹脂型的硬化性樹脂接觸的面時，在質量 150~300(m/z)的範圍，未檢測出尖峰值，僅檢測出對質量 67(m/z)之高峰值的相對強度未滿 0.05 的尖峰值。

再者，在使用加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型成形第二硬化樹脂成形體之前，較佳是將加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型冷卻到既定溫度。冷卻方法沒有特別限制，為了不污染硬化性樹脂用樹脂型，較佳對硬化性樹脂用樹脂型以乾淨風吹風冷卻的方式，和在乾淨的環境下將硬化性樹脂用樹脂型快速旋轉冷卻的方法。硬化性樹脂用模型的溫度可以遠紅外線溫度計測定，一般冷卻後的硬化性樹脂用樹脂型的溫度為 20~30°C，較佳為 22~28°C，更佳為 24~26°C 的範圍內，硬化性樹脂用樹脂型的溫度較佳是在  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  以內。

(硬化性樹脂成形體的製造方法)

本發明之硬化性樹脂成形體的製造方法，其特徵為

(i)將含有脂環構造聚合體以及包含受阻酚化合物之樹脂組成物成形而成之硬化性樹脂用樹脂型而成形第一硬化樹脂成形體；

(ii)將成形使用後之硬化性樹脂用樹脂型，在該樹脂組成物之玻璃轉移溫度更低 $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱處理30秒 $\sim 100$ 小時；以及

(iii)使用加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型成形第二硬化樹脂成形體。

使用加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型成形硬化樹脂成形體的方法沒有特別限制，可舉例如(使用硬化性樹脂用樹脂型之硬化樹脂成形體的成形)所記載的方法。

經過上述(ii)步驟的硬化性樹脂用樹脂型，由於具有上述(i)步驟使用之硬化性樹脂型所持之轉寫性以及脫型性，因此可適用於各種硬化樹脂成形體的製造。又，前述步驟(iii)完成後，藉由重複從前述的步驟(ii)到(iii)，1個硬化性樹脂用樹脂型可重複使用3次以上，較佳為5次以上。

其中，適用於要求高凹凸形狀之面經度的光學元件等的用途。

光學元件的具體例可舉例有光學鏡片、導光板、稜鏡薄片、菲涅耳透鏡(Fresnel lens)、光柵片(Lenticular lens)、光盤、光盤基板、藍色雷射用光盤、藍色雷射用光盤基板。光磁性盤、光磁性盤基板、導光基板、光導波路等，特別適合如等導光板等。

## 實施例

以下根據實施例以及比較例更詳細說明本發明，但本發明並不限於該等實施例。

再者，在以下的範例中，不限於特別記號，部以及%為重量基準，壓力為儀器(gauge)壓。

在以下的製造例、比較例中，各種物性的測定方法是如以下所述。

### [重量平均分子量(Mw)]

藉由以己烷為溶劑之凝膠滲透層析(GPC)測定聚異戊二烯(polyisoprene)換算值。

[主鏈氫添加率(%)以及芳香環的氫添加率(核氫添加率%)]

以  $^1\text{H-NMR}$  測定之。

### [玻璃轉移溫度( $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ))]

以昇溫速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$  的條件使用示差掃描熱分析儀熱量計以 JIS-K7121 為標準檢測之。

### [硬化性樹脂用樹脂型的外觀檢查]

以目視及偏光顯微鏡觀察在貼合紫外線硬化性樹脂組成物之前的硬化性樹脂用樹脂型的凹凸形狀表面側(與硬化性樹脂接觸的面)。

以目視觀察硬化性樹脂用樹脂型的凹凸形狀表面側上的附著物為 X，以偏光顯微鏡 50 倍觀察為  $\Delta$ ，以偏光顯微鏡 200 倍觀察為  $\bigcirc$ ，以偏光顯微鏡 200 倍觀察不出為  $\odot$ 。

### [TOF-SIMS(飛行時間型二次離子質量分析計)測定]

將硬化性樹脂用樹脂型的硬化性樹脂接觸的面，使用飛行時間型二次離子質量分析計(ON-TOF 公司製造、TOF-SIMS·4)，以測定條件(測定面積： $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ 、1次離子： $\text{Au}^+$ 、1次離子能量： $25\text{keV}$ 、目標電流： $0.5\text{PA}(5\text{kHz})$ 、尖峰室(peak cell)： $128 \times 128 \times 74$ )測定之，求出相對於質量67(m/z)之高峰值，質量150~300(m/z)之範圍的最大尖峰值的相對強度。

相對強度0.005以上為○，未滿0.005且0.003以上為△，未滿0.003為X。

#### [脫型性評價]

如第7圖所示，使用剝離試驗裝置(萬能引張壓縮試驗機、TCM500CR、(股)MINEBEA製造)硬化性樹脂用樹脂型在以箭頭方向向上延伸時的剝離荷重，測定從硬化樹脂成形體使硬化性樹脂用樹脂型脫型時的剝離荷重。

剝離荷重未滿15N的場合評價為○，15N以上~未滿30N的場合為△，30N以上的場合為X。

剝離荷重小的時候顯示有優良脫型性。

#### [硬化性樹脂成形體的轉寫性試驗]

使用原子間力顯微鏡(AFM)(日本PIKO(股)製造、Nano Scope IIIa)測定脫型後之硬化性樹脂成形體之表面的凹凸形狀的高度(nm)。

轉寫率(%)是將硬化樹脂成形體的表面的凹凸形狀的高度(nm)加上硬化樹脂的收縮率(1.094)的值，以硬化性樹脂用樹脂型的成形所用之金屬母版(stamper)之凹凸形狀

的高度(160nm)相除的值(%)(轉寫率(%))=(硬化樹脂成形體之表面的凹凸形狀的高度) $\times 1.094/160 \times 100$ 。

[硬化性樹脂成形體的外觀檢查]

以目視以及偏光顯微鏡觀察製得之硬化性樹脂成形體的凹凸形狀的表面側的外觀檢查。

以目視觀察到硬化性樹脂成形體之凹凸形狀表面側上之附著物者為 X，以偏光顯微鏡 50 倍觀察者為  $\triangle$ ，以偏光顯微鏡 200 倍觀察者為  $\circ$ ，以偏光顯微鏡 200 倍觀察不到者為  $\odot$ 。

(含有脂環構造聚合體之製造)

[製造例 1]

在氮氛圍氣下，將脫水之環己烷 500 部，1-己烯 0.82 部、二丁基醚 0.15 部、以及三異丁基鋁 0.30 部於室溫加入反應器中混合之後，保持於 45°C，同時與三環 [4.3.0.1<sup>2.5</sup>] + (deca)-3,7-二烯(慣用名：二環戊二烯，以下略稱為「DCP」)170 部，與 8-乙基-四環 [4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]十二 (dodeca)-3-烯(en)(以下略稱為「ETCD」)30 部，與六氯化鎢(0.7%甲苯溶液)80 部並行連續 2 小時持續添加聚合。接著，在聚合溶液中加入縮水甘油丁醚(butyl glycidyl ether)1.06 部與異丙醇 0.52 部使聚合觸媒惰性化之聚合反應停止。將製得之 DCP/ETCD 開環共聚合體含有之反應溶液以氣體層析儀分析，各單體的聚合轉化率，為 99.5%。

接著，對製得之含有開環聚合體之反應溶液 100 部，加入環己烷 270 部，再加入矽酸鈉土担持鎳(鎳担持率 58

重量%、細孔容積 0.25ml/g、比表面積 180m<sup>2</sup>/g)5 部作為氫化觸媒，以氫加壓 5MPa 並攪拌加溫到溫度 200°C 後，反應 8 小時，得到含有 DCP/ETCD 開環共聚合體氫添加物之反應溶液。以過濾除去氫化觸媒，接著，使用圓桶型濃縮乾燥器(日立製作)，在溫度 270°C，壓力 1kPa 以下，從溶液將溶媒環己烷以及其他的揮發成分除去，接著於熔融狀態從押出機將 DCP/ETCD 開環共聚合體氫添加物壓成為條(strand)狀，冷卻後得到顆粒化之顆粒 PM。該顆粒化之開環共聚合體氫添加物(含有脂環構造聚合體)之 Mw 為 30,000、聚合體中的碳碳結合中，不飽和鍵結的比例為 0.0029%、Tg 為 100°C、比重為 1.01g/cm<sup>3</sup>、金屬原子含有量鋁、鎢、鎳的總含有量為 1ppm 以下。

(硬化性樹脂用樹脂型的製造)

[製造例 2-1]

在製造例 1 得到之具有脂環構造聚合體(顆粒 PM)100 部中，添加軟質聚合體(旭化成公司製造；TUFTEC H1052)0.05 部、以及 1,6-己烷二醇雙[3-(3,5-雙-t-丁基-4-氫氧基苯基)丙酸酯(Ciba-Geigy 公司製造；Irganox259)0.3 部作為障礙苯酚化合物，以 2 軸混練機(東芝機械公司製造 TEM-35B、螺栓(screw)直徑 37mm、L/D=32、螺栓迴轉數 250rpm、樹脂溫度 240°C、進料速度 10kg/小時)混練，押出，得到樹脂組成物的顆粒 P1。顆粒 P1 之玻璃轉移溫度為 100°C。

將製得之顆粒 P1，使用如第 6 圖所示之樹脂成形裝置

成形，得到如第 1 圖所示之構造的硬化性樹脂用樹脂型 S1(直徑 120mm、厚度 0.6mm)5 枚。

如第 6 圖所示之樹脂成形裝置，是空搬式樹脂搬送裝置(圖示省略)，是具備樹脂儲藏筒 46、呼吸閥(breather valve)47、惰性氣體注入裝置 42、可塑化裝置 55 之熱可塑性樹脂的樹脂成形裝置，空搬式樹脂搬送裝置之搬送氣體/樹脂分離部 53 的底部與樹脂儲藏筒部相接，在該樹脂儲藏筒上部連接呼吸閥 47，在該樹脂儲藏筒底部連接可塑化裝置 55 的原料供給口，在該可塑化裝置 55 之原料供給口附近設置惰性氣體注入裝置 42，且在螺栓軸接受 49 部分與螺栓 52 之間具有塗佈真空滑脂(grease)的填料(grind packing)50。

使用記錄系 DVD 用的金屬母版(裝備有凹凸形狀高度 160nm)之射出成形機(SD40ER、住友中機械工業公司製造))作為可塑化裝置 55。

使用富士工程公司製造；BR-205(HEPA)作為呼吸閥 47。又，射出成形機的螺栓 52，是使用塗佈氮化鈦鋁者。

成形條件是將樹脂成形裝置設置為乾淨度為 class 6 之防塵室(clean room)內，樹脂溫度(反應槽(barrel)設定最高溫度)為 360°C、模具溫度在固定側、可動側皆為 90°C。樹脂組成物是在成形之前，於乾燥機中 80°C、進行 4 小時加熱處理。惰性氣體是使用純度 99.99%的氮，以 10L/分鐘的速度導入。

[製造例 2-2]



除了將受阻酚化合物的添加量從 0.3 部改成 3.0 部之外與製造例 2-1 同樣地製得顆粒 P2 以及硬化性樹脂用樹脂型 S2。顆粒 P2 之玻璃轉移溫度為 98°C。

[製造例 2-3]

除了不使用受阻酚化合物之外與製造例 2-1 同樣地製得顆粒 P3 以及硬化性樹脂用樹脂型 S3。顆粒 P3 之玻璃轉移溫度為 100°C。

[製造例 2-4]

除了添加季戊四醇四雙[3-(3,5-雙-t-丁基-4-氫氧苯基)丙酸酯](Ciba-Geigy 公司製造; Irganoxs1010)0.3 部取代 1,6-己烷二醇雙[3-(3,5-雙-t-丁基-4-氫氧苯基)丙酸酯](Ciba-Geigy 公司製造; Irganoxs 259)0.3 部作為受阻酚化合物之外與製造例 2-1 同樣地製得顆粒 P4 以及硬化性樹脂用樹脂型 S4。顆粒 P4 之玻璃轉移溫度為 100°C。

[製造例 2-5]

除了添加 n-十八烷- $\beta$ -(4'-氫氧基-3',5'-雙-t-丁基苯基)丙酸酯(Ciba-Geigy 公司製造; Irganoxs1076)0.3 部取代 1,6-己烷二醇雙[3-(3,5-雙-t-丁基-4-氫氧苯基)丙酸酯](Ciba-Geigy 公司製造; Irganoxs 259)0.3 部作為受阻酚化合物之外與製造例 2-1 同樣地製得顆粒 P5 以及硬化性樹脂用樹脂型 S5。顆粒 P5 之玻璃轉移溫度為 100°C。

(實施例 1)

以製造例 2-1 製得之硬化性樹脂用樹脂型 S1 之內，進

行任意 1 枚的外觀檢查以及 TOF-SIMS 測定。結果示於表 1。

[硬化性樹脂成形體的製造]

在圓盤狀的聚碳酸酯基板上，以旋轉塗佈法將硬化性樹脂(大日本 INK 化學工業製造 UV 硬化性樹脂 SD-347、收縮率 9.4%)塗佈而形成硬化性樹脂層。在該硬化性樹脂層上，將具有硬化性樹脂用樹脂型 S1(使用於前述的外觀檢查以及 TOF-SIMS 測定使用之外者)之凹凸形狀之面側與硬化性樹脂層側貼合。

接著，從硬化性樹脂用樹脂型側，使用紫外線照射裝置(型名：UVH-0251C、USHIO 電機(股)製造)，以照射強度  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  的紫外線照射 3 秒鐘，使硬化性樹脂層硬化，得到聚碳酸酯基板/硬化樹脂層/硬化性樹脂用樹脂型的複合體。

之後，藉由脫型硬化性樹脂用樹脂型，得到如第 5 圖所示之構成片面 2 層式記錄系 DVD 基板的硬化樹脂成形體。對製得之硬化樹脂成形體進行外觀檢查。

脫型後的硬化性樹脂用樹脂型，使用加熱烤箱，進行  $80^\circ\text{C}$ 、10 分鐘的加熱處理。

加熱處理後，使用以乾淨空氣吹涼至  $25^\circ\text{C}$  的硬化性樹脂用樹脂型與前述同樣地，重複與硬化性樹脂貼合、硬化、脫型以及加熱處理。在第 5 次的脫型時進行脫型性評價，使用此時製得的硬化樹脂成形體進行轉寫性試驗。該等結果示於表 1。

(實施例 2)

除了使用硬化性樹脂用樹脂型 S2 取代硬化性樹脂用樹脂型 S1 之外，與實施例 1 同樣地，進行硬化性樹脂成形體的製造。結果示於表 1。

(實施例 3)

除了使用硬化性樹脂用樹脂型 S4 取代硬化性樹脂用樹脂型 S1，加熱處理條件溫度 50°C、時間 30 分鐘之外，與實施例 1 同樣地，進行硬化性樹脂成形體的製造。結果示於表 1。

(實施例 4)

除了使用硬化性樹脂用樹脂型 S5 取代硬化性樹脂用樹脂型 S1，加熱處理條件溫度 40°C、時間 80 分鐘之外，與實施例 1 同樣地，進行硬化性樹脂成形體的製造。結果示於表 1。

(比較例 1)

除了不進行加熱處理之外，與實施例 1 同樣地，進行硬化性樹脂成形體的製造。結果示於表 1。

(比較例 2)

除了加熱處理條件為 30°C、時間 10 分鐘之外，與實施例 1 同樣地，進行硬化性樹脂成形體的製造。結果示於表 1。

(比較例 3)

除了使用硬化性樹脂用樹脂型 S3 取代硬化性樹脂用樹脂型 S1 之外，與實施例 1 同樣地，進行硬化性樹脂成形體的製造。結果示於表 1。

表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
受阻酚 化合物	種類	IRAGONAX 259	IRAGONAX 259	IRAGONAX 1010	IRAGONAX 1076	IRAGONAX 259	IRAGONAX 259	-
	對含有脂環構造 聚合體 100 部之 配合量	0.3	3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
加熱處理	溫度	80°C	80°C	50°C	40°C	-	30°C	80°C
	時間	10 分鐘	10 分鐘	30 分鐘	80 小時	-	10 分鐘	10 分鐘
硬化性樹脂用樹脂型 的外觀檢查/ (TOF-SIMS 相對強度)	未使用品	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	◎	◎	◎
	第 2 次使用前品 (加熱處理後)	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	◎/X	X/△	◎/X
	第 3 次使用前品 (加熱處理後)	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	◎/X	X/△	-
	第 4 次使用前品 (加熱處理後)	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	-	X/△	-
	第 5 次使用前品 (加熱處理後)	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	-	X/△	-
第 5 次脫型時的剝離荷重		○	○	○	○	-	X	-
硬化樹脂成形體 的外觀檢查	第 1 次	◎	○	◎	◎	◎	◎	X
	第 2 次	◎	○	◎	◎	X	△	未剝離
	第 3 次	◎	○	◎	◎	未剝離	△	-
	第 4 次	◎	○	◎	◎	-	△	-
	第 5 次	◎	○	◎	◎	-	△	-
第 5 次之硬化樹脂成形體的轉寫性		99%	98%	99%	99%	-	30%	-

由表 1 可得到以下的結果。

硬化性樹脂成形體的製造方法，(1)該硬化性樹脂用樹脂型是由包含有之環構造之聚合體以及受阻酚化合物之樹脂組成物成形的，(2)將使用完成後的硬化性樹脂用樹脂型在比該樹脂型使用之樹脂組成物的玻璃轉移溫度更低 5~60 °C 之溫度加熱處理 30 秒~100 小時，(3)使用加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型成形硬化樹脂成形體，上述方法，轉寫性以及脫型性不會降低(實施例 1~3)。相對於此，不進行熱處理之硬化性樹脂成形體的製造方法，因為轉寫性以及脫型性降低，硬化性樹脂用樹脂型無法 2 次以上重複使用(比較例 1)。又，加熱處理溫度，比該樹脂型使用之樹脂

組成物的玻璃轉移溫度更低 60°C 以上之溫度(樹脂組成物的玻璃轉移溫度 100°C、加熱處理溫度 30°C)時轉寫性以及脫型性降低(比較例 2)。使用不具有受阻酚化合物之樹脂組成物成形之硬化性樹脂用樹脂型時，因為轉寫性以及脫型性降低，因此硬化性樹脂用樹脂型無法 2 次以上重複使用(比較例 3)。

### 【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示硬化性樹脂用樹脂型一範例的構造剖面圖。

第 2A 圖至第 2B 圖係使用硬化性樹脂用樹脂型，製造具有表面的凹凸形狀之多層式光記錄情報媒體用硬化性樹脂成形體的步驟剖面圖。

第 3A 圖至第 3B 圖係使用硬化性樹脂用樹脂型，製造具有表面的凹凸形狀之多層式光記錄情報媒體用硬化性樹脂成形體的步驟剖面圖。

第 4A 圖至第 4B 圖係說明在製造具有表面的凹凸形狀之多層式光記錄情報媒體用硬化性樹脂成形體的步驟，從硬化樹脂層脫型多層式光記錄情報媒體用硬化性樹脂用樹脂型的操作圖。

第 5A 圖係顯示使用本發明之多層式光記錄情報媒體用硬化性樹脂用樹脂型而得之表面具有凹凸形狀之多層式光記錄情報媒體用硬化性樹脂成形體，從水平方向看的剖面圖。

第 5B 圖係從第 5A 圖之成形體的上方看的平面圖。

第 6 圖係實施例使用之樹脂成形裝置的概念圖。

第 7 圖係實施例使用之剝離試驗裝置的概念圖。

### 【主要元件符號說明】

- |                           |                |
|---------------------------|----------------|
| 12~凹凸形狀；                  | 14, 18~孔；      |
| 16~基板；                    | 20a~紫外線硬化性樹脂；  |
| 22~支持板；                   | 20~硬化性樹脂成形體；   |
| 24~紫外線；                   | 26~鉤；          |
| 28~氣流；                    | 30~楔(wedge)；   |
| 32~吸盤；                    | 34~上部支持板；      |
| 41~螺栓支持架；                 | 42~惰性氣體注入裝置；   |
| 43~過濾器；                   | 44~搬送氣體排氣管；    |
| 45~搬送管；                   | 46~樹脂儲藏筒；      |
| 47~呼吸閥；                   | 48~氧濃度計；       |
| 49~螺栓軸；                   | 50~填料；         |
| 51~驅動裝置；                  | 52~螺栓；         |
| 54~水平計；                   | 53~搬送氣體/樹脂分離部； |
| 55~可塑化裝置；                 | P~樹脂組成物；       |
| 11~多層式光記錄情報媒體用基板；         |                |
| 10~多層式光記錄情報媒體用的硬化性樹脂用樹脂型。 |                |

## 十、申請專利範圍：

1. 一種硬化性樹脂成形體之製造方法，其包括：

(i) 將原蒽烷系聚合體以及包含受阻酚化合物之樹脂組成物成形而成之硬化性樹脂用樹脂型而成形第 1 硬化樹脂成形體；

(ii) 將成形使用後之硬化性樹脂用樹脂型，在該樹脂組成物之玻璃轉移溫度更低  $5\sim 60^{\circ}\text{C}$  之溫度加熱處理 30 秒 $\sim$ 100 小時；以及

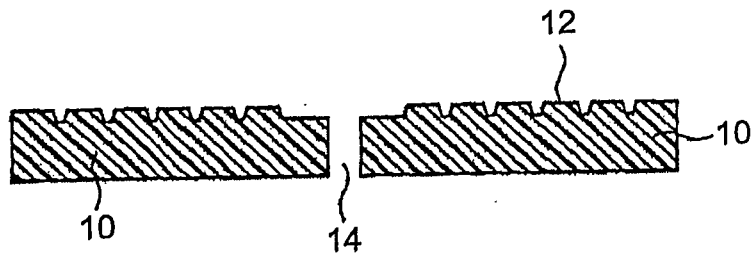
(iii) 使用加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型成形第 2 硬化樹脂成形體。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性樹脂成形體之製造方法，其中前述樹脂組成物中的受阻酚化合物之含有比例，對樹脂組成物全體是在  $0.2\sim 0.9$  重量%的範圍。

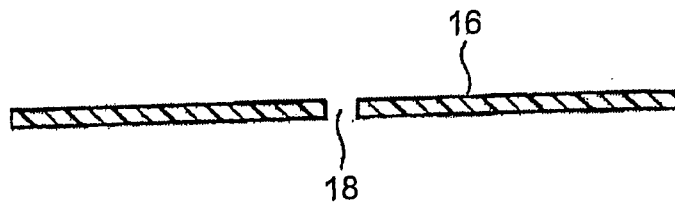
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性樹脂成形體之製造方法，其中在以 TOF-SIMS(飛行時間型二次離子質量分析計)測定硬化性樹脂接觸的面時，加熱處理之硬化性樹脂用樹脂型的，對質量  $67(m/z)$  之尖峰值，質量  $150\sim 300(m/z)$  之範圍的最大尖峰值的相對強度為 0.05 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性樹脂成形體之製造方法，其中該硬化性樹脂用樹脂型是與硬化性樹脂接觸的面上具有凹凸形狀者。

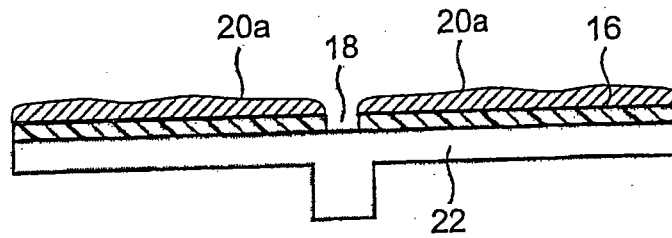
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性樹脂成形體之製造方法，其中還包括在步驟(iv)完成後，重複步驟(ii)到步驟(iii)。



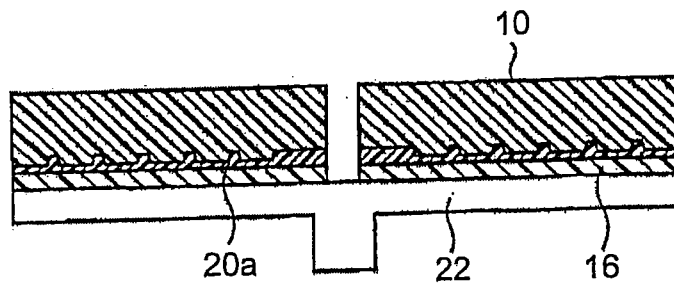
第1圖



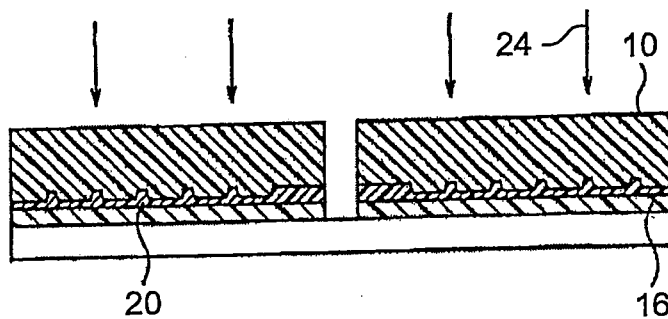
第2A圖



第2B圖

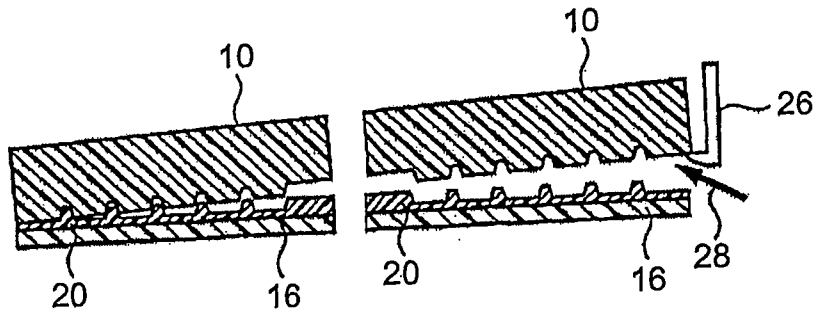


第3A圖

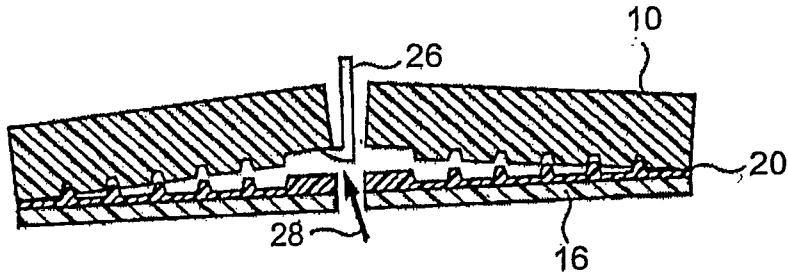


第3B圖

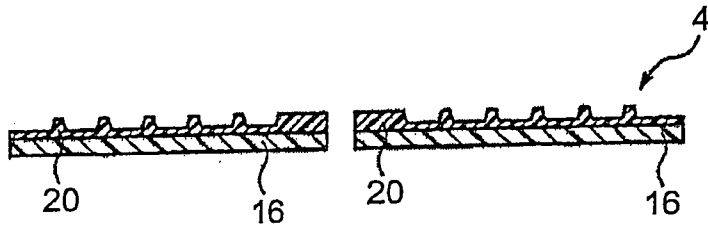




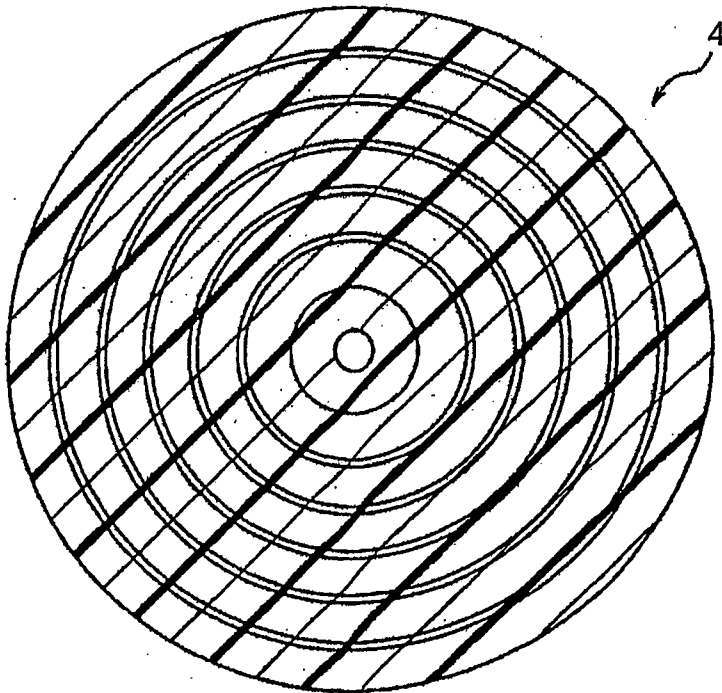
第4A圖



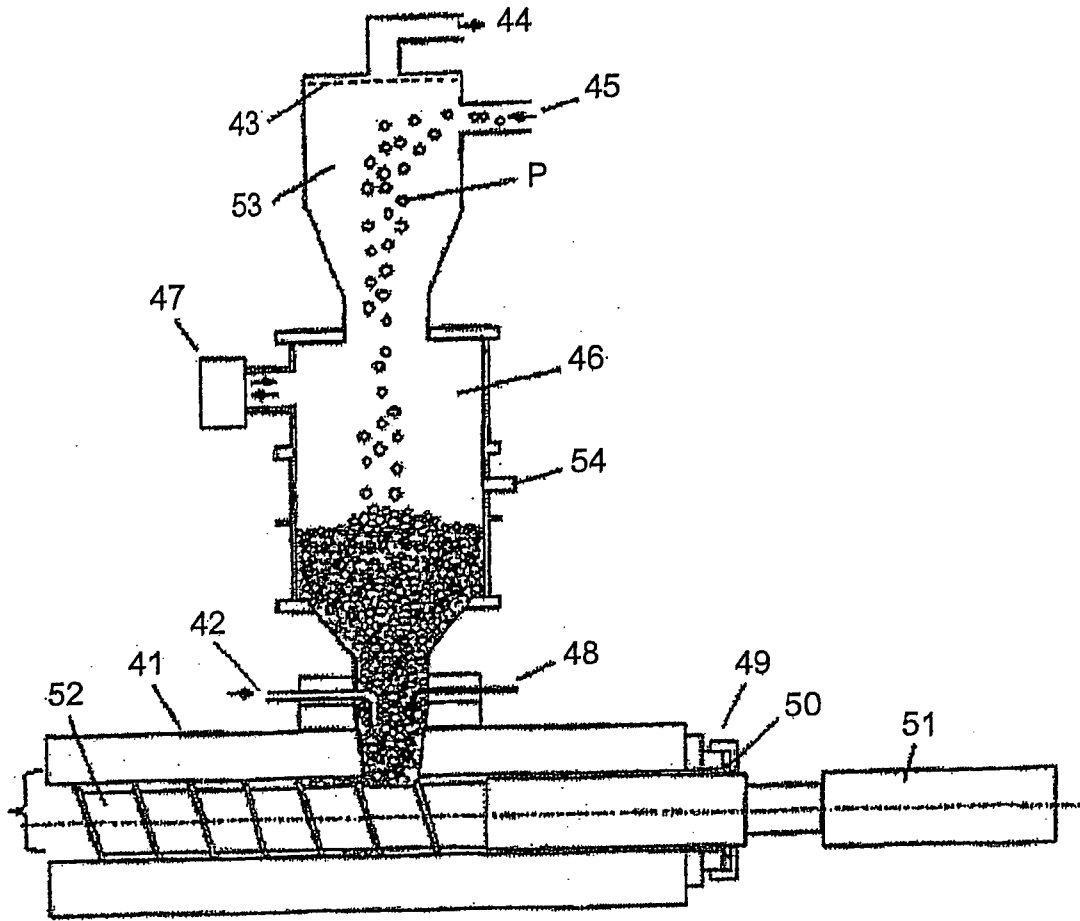
第4B圖



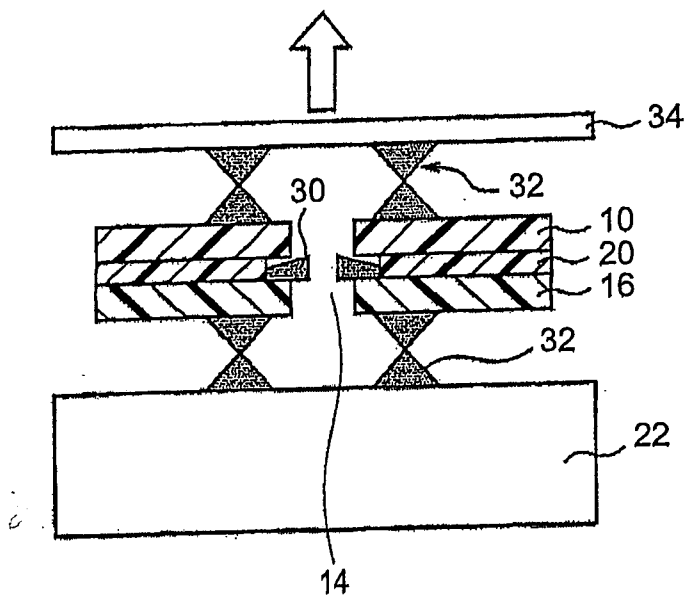
第5A圖



第5B圖



第6圖



第7圖