

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-536716

(P2008-536716A)

(43) 公表日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(51) Int.Cl.

B29C 33/40

(2006.01)

F 1

テーマコード (参考)

C08F 290/06

(2006.01)

B 29 C 33/40

4 F 2 O 2

C 08 F 290/06

4 J 1 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2008-506728 (P2008-506728)
 (86) (22) 出願日 平成18年4月13日 (2006. 4. 13)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年11月9日 (2007. 11. 9)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/014030
 (87) 國際公開番号 WO2006/113412
 (87) 國際公開日 平成18年10月26日 (2006. 10. 26)
 (31) 優先権主張番号 11/107,554
 (32) 優先日 平成17年4月15日 (2005. 4. 15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

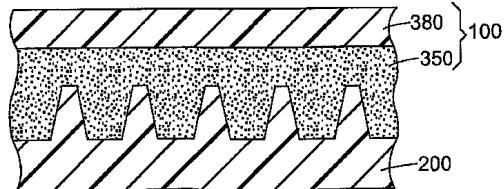
(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国 55133-3427
 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム
 センター ポスト オフィス ボックス
 33427
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化した重合可能な樹脂組成物を含む可撓性成形型

(57) 【要約】

本発明は、重合可能な樹脂組成物(350)から可撓性成形型(100)を製造する方法、可撓性成形型、重合可能な樹脂組成物、並びに可撓性成形型の使用方法に関する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

最終的なバリアリブと実質的に同一なミクロ構造表面を有するポリマー転写型を提供する工程と、

ポリマー転写型のミクロ構造表面の少なくとも凹部に、重合可能な樹脂組成物を提供する工程と、

可撓性ポリマーフィルムを含む支持体をポリマー転写型上に積み重ねる工程と、

重合可能な樹脂組成物を硬化する工程と、

硬化した重合可能な樹脂組成物を支持体と共に、ポリマー転写型から除去し、それにより支持体及び最終的なバリアリブの逆パターンを有する形状付与層を含む可撓性成形型を形成する工程と、

を含み、かつ

ポリマー転写型は少なくとも 5 回再使用される、可撓性成形型の製造方法。

【請求項 2】

ポリマー転写型が、少なくとも 10 回再使用される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ポリマー転写型のミクロ構造表面が、硬化シリコーンゴムを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

重合可能な組成物が、少なくとも 1 つのエチレン性不飽和オリゴマー及び少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマーの反応生成物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

重合可能な組成物が、少なくとも 1 つの(メタ)アクリルオリゴマー及び少なくとも 1 つの(メタ)アクリルモノマーの反応生成物を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

(メタ)アクリルオリゴマーが、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

形状付与層を含む可撓性成形型であって、前記形状付与層が、少なくとも 1 つのウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、並びに

a) 少なくとも 300 g / モルの重量平均分子量を有する、少なくとも 20 重量 % の(メタ)アクリルモノマー、若しくは

b) 少なくとも 350 g / モルの重量平均分子量を有する、少なくとも 1 つの(メタ)アクリルモノマー

を含む重合可能な組成物の反応生成物を含む、可撓性成形型。

【請求項 8】

(メタ)アクリルモノマーが、少なくとも 400 g / モルの重量平均分子量を有する、請求項 7 に記載の可撓性成形型。

【請求項 9】

(メタ)アクリルモノマーが、800 g / モル未満の重量平均分子量を有する、請求項 7 に記載の可撓性成形型。

【請求項 10】

少なくとも 1 つのウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー及び少なくとも 1 つの(メタ)アクリルモノマーを含む重合可能な組成物の反応生成物を含む形状付与層を含む可撓性成形型であって、

a) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、1000 g / モル ~ 3500 g / モルの範囲の重量平均分子量を有し、(メタ)アクリルモノマーは、少なくとも 19 [M J / m³]^{1/2} の溶解パラメーターを有するか、又は

b) 重合可能な組成物は、4500 g / モル ~ 50,000 g / モルの範囲の重量平均分子量を有する、少なくとも 60 重量 % のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、及

10

20

30

40

50

び少なくとも 20 [MJ / m³]^{1/2} の溶解パラメーターを有する、25重量%より多い(メタ)アクリルモノマーを含むか、又は

c) (メタ)アクリルモノマーは、少なくとも 21 [MJ / m³]^{1/2} の溶解パラメーターを有する、少なくとも 1 つの(メタ)アクリルモノマーを含む、可撓性成形型。

【請求項 1 1】

(メタ)アクリルモノマーが、30.0 [MJ / m³]^{1/2} 未満の溶解パラメーターを有する、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。

【請求項 1 2】

重合可能な組成物が、1000 g / モル ~ 3500 g / モルの範囲の重量平均分子量を有する、60重量% ~ 90重量%のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。 10

【請求項 1 3】

重合可能な組成物が、1000 g / モル ~ 3500 g / モルの範囲の重量平均分子量を有する、60重量% ~ 90重量%のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含む、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。

【請求項 1 4】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、1000 g / モル ~ 3500 g / モルの範囲の重量平均分子量を有し、(メタ)アクリルモノマーが、少なくとも 20 [MJ / m³]^{1/2} の溶解パラメーターを有する少なくとも 1 つの(メタ)アクリルモノマーを含む、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。 20

【請求項 1 5】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、1000 g / モル ~ 3500 g / モルの範囲の重量平均分子量を有し、(メタ)アクリルモノマーが、少なくとも 21 [MJ / m³]^{1/2} の溶解パラメーターを有する少なくとも 1 つの(メタ)アクリルモノマーを含む、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。

【請求項 1 6】

(メタ)アクリルモノマーが、1種以上の(メタ)アクリレートモノマーを含む、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。

【請求項 1 7】

重合可能な組成物が、光開始剤を含む、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。 30

【請求項 1 8】

光開始剤が、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパン、及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 7 に記載の可撓性成形型。

【請求項 1 9】

形状付与層が、ポリマー支持体上に提供されている、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。 40

【請求項 2 0】

支持体及び形状付与層が透明である、請求項 1 9 に記載の可撓性成形型。

【請求項 2 1】

支持体が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、延伸ポリプロピレン、ポリカーボネート、及びトリアセテートから成る群から選択される少なくとも 1 つのプラスチック材料である、請求項 1 9 に記載の可撓性成形型。

【請求項 2 2】

重合可能な組成物が、1 Pa · s (1000 cps) ~ 25 Pa · s (25,000 cps) の範囲のブルックフィールド粘度を有する、請求項 1 0 に記載の可撓性成形型。

【請求項 2 3】

反応生成物のガラス転移温度が、-60 ~ 50 の範囲である、請求項 1 0 に記載の 50

可撓性成形型。

【請求項 24】

反応生成物のガラス転移温度が、30℃未満である、請求項10に記載の可撓性成形型。

【請求項 25】

反応生成物のガラス転移温度が10℃未満である、請求項10に記載の可撓性成形型。

【請求項 26】

22℃におけるE'が200MPa未満である、請求項10に記載の可撓性成形型。

【請求項 27】

微細構造体の製造方法であって、

10

請求項10～26のいずれか1項に記載の成形型を提供する工程と、

基材と成形型の形状付与層との間に硬化性材料を提供する工程と、

前記材料を硬化させて、基材に一体的に結合した微細構造体を形成する工程と、

微細構造体を成形型から剥がす工程と

を含む方法。

【請求項 28】

硬化工程が、光硬化を含む、請求項27に記載の方法。

【請求項 29】

基材がプラズマディスプレイパネルの背面板であり、微細構造体がバリアリブである、
請求項27に記載の方法。

20

【請求項 30】

少なくとも1つのウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、及び

a) 少なくとも300g/molの重量平均分子量を有する、少なくとも20重量%の(メタ)アクリルモノマー、若しくは

b) 少なくとも350g/molの重量平均分子量を有する、少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマー

を含む重合可能な組成物。

【請求項 31】

(メタ)アクリルモノマーが少なくとも400g/molの重量平均分子量を有する、請求項7に記載の重合可能な組成物。

30

【請求項 32】

(メタ)アクリルモノマーが800g/mol未満の重量平均分子量を有する、請求項7に記載の重合可能な組成物。

【請求項 33】

少なくとも1つのウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー及び少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマーを含む重合可能な組成物であって、

a) ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、1000g/mol～3500g/molの範囲の重量平均分子量を有し、(メタ)アクリルモノマーは、少なくとも19[MJ/m³]^{1/2}の溶解パラメーターを有するか、又は

b) 重合可能な組成物が、4500g/mol～50,000g/molの重量平均分子量を有する、少なくとも60重量%のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、及び少なくとも20[MJ/m³]^{1/2}の溶解パラメーターを有する、25重量%より多い(メタ)アクリルモノマーを含むか、又は

c) (メタ)アクリルモノマーが、少なくとも21[MJ/m³]^{1/2}の溶解パラメーターを有する、少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマーを含む、重合可能な組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

プラズマディスプレイパネル(PDPs)及びプラズマアドレス液晶(PALC)ディスプレーの開発を包含するディスプレー技術の進歩は、電気的に絶縁したバリアリブをガ

50

ラス基材上に形成することに対する関心に至ってきた。バリアリブは、対向電極の間に印加される電界により不活性ガスが励起され得る、セルを分離する。ガス放電は、セルの中で紫外線（UV）を放射する。PDPの場合、セルの内部は、紫外線により励起されるとき、赤、緑、又は青の可視光線を発するringeでコーティングされている。セルの寸法は、ディスプレイ内の画像素子（ピクセル）の寸法を決定する。PDPs及びPALCディスプレーは、例えば、高解像度テレビ（HDTV）又は他のデジタル電子ディスプレイ装置用のディスプレーとして使用され得る。

【0002】

バリアリブがガラス基材上に形成され得る1つの方法は、直接成形によるものである。これは、成形型を、それらの間に配置されるガラス又はセラミック形成組成物を用いて基材上に積層することを意味してきた。次に、ガラス又はセラミック形成組成物は凝固され、モールドは除去される。最後に、バリアリブは、約550～約1600の温度で焼くことにより、溶解又は焼結される。ガラス又はセラミック形成組成物は、有機結合剤中に分散したマイクロメートル寸法のガラスフリット粒子を有する。焼成により、基材の適所においてガラス粒子が溶解するように、有機結合剤の使用は、バリアリブを緑色状態に凝固することを可能にする。

【0003】

バリアリブを製造するための成形型は、可撓性成形型であってもよい。可撓性成形型は、PCT出願WO2005/021260に記載されているように、支持体、並びに少なくとも1つのウレタンアクリレートオリゴマー及び少なくとも1つの（メタ）アクリルモノマーの反応生成物を含む形状付与層を含んでもよい。可撓性成形型は、最終的なバリアリブと実質的に同一のミクロ構造のパターンを有する転写型から製造されてもよい。

【0004】

バリアリブのモールディングにおいて使用するのに適した様々な転写型及び可撓性成形型が、記載されてきたが、業界は、新しい方法及び成形型における利点を見出すであろう。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本明細書に記載されているのは、可撓性成形型の形状付与層として使用するのに適した特定の重合可能な樹脂組成物である。好ましい実施形態では、樹脂組成物は、改善された特性を付与する。例えば、ある実施形態では、転写型は、転写型の膨潤の度合いが低いために、再使用することができる。この膨潤の度合いの低さは、転写型の凹部に準備される重合可能な樹脂の組成物に起因する。

【0006】

一実施形態では、本発明は、可撓性成形型の製造方法に関する。本方法は、最終的なバリアリブと実質的に同一なミクロ構造表面を有するポリマー転写型を提供する工程と、ポリマー転写型のミクロ構造表面の少なくとも凹部に、重合可能な樹脂組成物を提供する工程と、可撓性ポリマーフィルムを含む支持体をポリマー転写型上に積み重ねる工程と、重合可能な樹脂組成物を硬化する工程と、並びに硬化した重合可能な樹脂組成物を支持体と共に、ポリマー転写型から除去し、支持体及び最終的なバリアリブの逆パターンを有する形状付与層を含む可撓性成形型を形成する工程とを含み、ここで、ポリマー転写型は再使用される（例えば、少なくとも5～10回）。言い換えれば、同一の転写型を使用する方法を繰り返すことにより2つ又はそれ以上の可撓性成形型が提供される。ポリマー転写型のミクロ構造表面は、硬化シリコーンゴムを含んでもよい。重合可能な組成物は、少なくとも1つのエチレン性不飽和オリゴマー及び少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの反応生成物を含む。

【0007】

他の実施形態では、可撓性成形型の形状付与層が、少なくとも1つのウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー及び少なくとも1つの（メタ）アクリルモノマーを含む特定の重

10

20

30

40

50

合可能な組成物の反応生成物を含む、可撓性成形型が記載される。重合可能な組成物は、まさに記載された方法を使用して、可撓性成形型を作製することができる。形状付与層は、好ましくはポリマーフィルム支持体上に準備される。

【0008】

一実施形態では、重合可能な組成物は、少なくとも300g／モルの分子量(Mw)を有する、20重量%の、少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマーを含む。他の実施形態では、重合可能な組成物は、少なくとも350g／モル又は少なくとも400g／モルの分子量を有する少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマーを含む。(メタ)アクリルモノマーは、通常800g／モル未満の分子量(Mw)を有する。

【0009】

他の実施形態では、重合可能な組成物は、(メタ)アクリルモノマーの溶解パラメーター及び／又はウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの分子量に関連する特定の基準を有する。一つの態様においては、少なくとも $19 [M_J / m^3]^{1/2}$ の溶解パラメーターを有する少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマーと組み合わせた1000g／モル～3500g／モルの範囲の分子量(Mw)を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー。別の実施形態では、重合可能な組成物は、4500g／モル～50,000g／モルの範囲の分子量(Mw)を有する、少なくとも60重量%のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、及び少なくとも $20 [M_J / m^3]^{1/2}$ の溶解パラメーターを有する、25重量%超過の(メタ)アクリルモノマーを含む。さらに他の実施形態では、重合可能な組成物は、少なくとも $21 [M_J / m^3]^{1/2}$ の溶解パラメーターを有する少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマーを含む。

【0010】

重合可能な組成物が光硬化される実施形態において、重合可能な組成物は、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、及びこれらの混合物のような、1以上の光開始剤を含む。

【0011】

別の実施形態では、微細構造体(例えば、プラズマディスプレイパネル用のバリアリブ)の製造方法が記載されている。本方法は、本明細書に記載された可撓性成形型のいずれかを提供する工程と、基材と成形型の形状付与層との間に硬化性材料(例えば、リブ前駆体)を提供する工程と、その材料を硬化させて、基材に一体的に結合した微細構造体を形成する工程と、微細構造体を成形型から剥がす工程とを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、重合可能な樹脂組成物から可撓性成形型を製造する方法、可撓性成形型、重合可能な樹脂組成物、並びに可撓性成形型の使用方法に関する。以下、本発明の実施形態は、バリアリブのようなミクロ構造を作製するのに適した可撓性成形型に関して説明されるであろう。重合可能な樹脂及び可撓性成形型は、例えば、毛管チャネルを有する電気泳動プレート及び照明用途のような他の(例えばミクロ構造の)装置及び物品と共に利用できる。重合可能な樹脂は、白色度増強フィルムのような他のミクロ構造の物品を形成するに適している可能性がある。特に、成形されたミクロ構造を利用できる装置及び物品は、本明細書に記載された方法を使用して形成できる。本発明の様々な態様の理解は、PDP用のバリアリブを製造するための方法、装置及び物品の考察を通して、得られるであろうが、本発明は、この用途に限定されない。

【0013】

終点による数域の列挙は、範囲内に包括される全ての数を包含する(例えば、範囲1～10は、1、1.5、3.33、及び10を包含する)。

【0014】

10

20

30

40

50

別段の指定がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される成分の量、性質の測定等を表す数字はいずれも、全ての場合において用語「約」によって修飾されていると解されるべきである。

【0015】

「(メタ)アクリル」とは、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、及びメタクリルアミドを包含する官能基を指す。

【0016】

「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物の両方を意味する。

【0017】

図1は、実例となる可撓性成形品100を示す部分的な斜視図である。一般に、可撓性成形型100は、平面的支持体層110と、支持体上に備えられた形状付与層120と本明細書では呼ばれる、ミクロ構造表面とを有する2層構造を有する。図1の可撓性成形型100は、プラズマディスプレイパネルの(例えば、パターン電極)背面板上にバリアリブの格子様リブパターンを製造するのに適している。別の一般的なバリアリブパターン(図示せず)は、互いに平行に並んだ複数個の(交差しない)リブを含む。

10

【0018】

形状付与層のミクロ構造の深さ、ピッチ、及び幅は、所望の最終物品によって変わり得る。ミクロ構造の(例えば、溝)パターン125の深さ(バリアリブ高さに対応する)は、一般に少なくとも100μm、通常少なくとも150μmである。さらに、深さは、通常500μmを超える、通常300μm未満である。ミクロ構造の(例えば、溝)パターンのピッチは、長手方向では、横断方向と比較して異なってもよい。ピッチは、一般に少なくとも100μm、通常少なくとも200μmである。ピッチは、通常600μmを超える、好ましくは400μm未満である。ミクロ構造の(例えば、溝)パターン4の幅は、特に、したがって形成されるバリアリブが先細である場合、上面と下面とで異なってもよい。幅は、一般に少なくとも10μm、通常少なくとも50μmである。さらに、幅は、通常100μmを超える、通常80μm未満である。

20

【0019】

代表的な形状付与層の厚さは、少なくとも5μm、通常少なくとも10μm、より代表的には少なくとも50μmである。さらに、形状付与層の厚さは、1,000μmを超える、通常800μm未満、より代表的には700μmである。形状付与層の厚さが5μm未満である場合、通常、所望のリブ高さを得ることができない。形状付与層の厚さが1,000μmを超える場合、過度の収縮に起因して、モールドの寸法精度のゆがみ及び縮小が生じ得る。

30

【0020】

典型的に、可撓性成形型は、可撓性成形型と対応する逆ミクロ構造表面パターンを有する、転写型から調製される。例えば、図1の可撓性成形型を製造するのに適した実例となる転写型200の斜視図は、図2に描かれる。図2の転写型200の、線IV-IVに沿って取った断面図は、図3Aに描かれる。

40

【0021】

(例えば、図2の)転写型を用いる(例えば、図1の)可撓性成形型の具体的な製造方法において、重合可能な樹脂組成物350は、少なくともポリマー転写型200のミクロ構造表面の凹部に準備される。これは、ナイフ塗工機又はバー塗工機のような既知の慣習的なコーティング手段で、達成できる。樹脂が支持体に接触するように、可撓性ポリマーフィルムを含む支持体380は、重合可能な樹脂充填型の上に積み重ねられる。この様式で積み重ねられている間、重合可能な樹脂組成物は硬化される。光硬化が、通常好ましい。この実施形態において、硬化のために照射される光線が、支持体を通過し得るように、支持体並びに重合可能な組成物は、十分に光学的に透明であることが好ましい。通常、可撓性成形型は、(実施例に記載された試験方法に従って測定して)15%未満、通常10%未満、より代表的には5%を超えない疊り(ヘイズ)を有する。硬化した時点で、硬化

50

した重合可能な樹脂から形成された形状付与層に一体的に結合させた支持体フィルム380を有する、可撓性成形型100を、転写型200から分離する。

【0022】

光硬化性重合可能な組成物は、重合可能な樹脂組成物の0.05重量%～5重量%の濃度の光開始剤を好ましくは1以上含む。好適な光開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0023】

本方法の使用に先立ち、転写型及び支持体フィルムは、それらのあらゆる寸法変化を最小にするように、湿度及び温度が制御されたチャンバ(例えば、22/55%相対湿度)内で通常調節される。そのような調節は、PCT国際公開特許WO2004/010452、PCT国際公開特許WO2004/043664、及び日本特許出願第2004-108999号(2004年4月1日出願)にさらに記載されている。また、転写型から可撓性成形型を製造する方法の間、一定湿度及び一定温度を維持することが望ましい。

【0024】

例えば、凹部を充填するだけに必要な量を超過する量の重合可能な組成物を転写型上にコーティングすることにより、支持体は、所望により形状付与層と同一の材料を含んでもよいが、支持体は、通常事前に形成されるポリマー・フィルムである。ポリマー・支持体・フィルムの厚さは、通常少なくとも0.025ミリメートル、より代表的には少なくとも0.075ミリメートルである。さらに、ポリマー・支持体・フィルムの厚さは、一般に0.5ミリメートル未満、通常0.175ミリメートル未満である。ポリマー・支持体・フィルムの引張り強度は、一般に少なくとも約5kg/mm²、通常少なくとも約10kg/mm²である。ポリマー・支持体・フィルムは、通常約60～約200のガラス転移温度(Tg)を有する。セルロースアセテートブチレート、セルロースアセートプロピオネート、ポリエーテルスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン、ポリエステル、及びポリ塩化ビニルを包含する様々な材料を可撓性成形型の支持体に使用することができる。支持体の表面は、重合可能な樹脂組成物への接着を促進するように処理されてもよい。好適なポリエチレンテレフタレート系材料の例としては、米国特許第4,340,276号に記載された方法に従って形成される表面を有するフォトグレードのポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレート(PET)が挙げられる。

【0025】

転写型200は、それから可撓性成形型を製造する間に、採用される重合可能な樹脂への露出による損傷を受けやすいポリマーミクロ構造表面を有する。転写型は、例えば、米国公開特許出願2005/0206034に記載されるような硬化シリコーンゴムのような硬化高分子材料を含んでもよい。1つの好適な硬化シリコンゴムは、ポリアルキルシリサン、ポリアルコキシリサン、及びシリカ(GE東芝シリコーン社(GE Toshiba Silicone Co., Ltd)から売買表記「TSE3502」として市販)、並びに0.5重量部のジアルキルスズ触媒(GE東芝シリコーン社(GE Toshiba Silicone Co., Ltd)から売買表記「CE62」として市販)の反応生成物を含む。

【0026】

出願人は、転写型を再使用できることを見出した(例えば、まさに記載された方法で)。また出願人は、転写型が再使用できる回数(すなわち、サイクル)は、可撓性成形型の形状付与層の製造方法において採用される重合可能な樹脂組成物に関連することも見出した。

【0027】

本明細書に記載されたように、重合可能な樹脂組成物を正しく選択することによって、ポリマー転写型は、少なくとも5回(例えば、少なくとも10回)再使用することができる。好ましい実施形態では、ポリマー転写型は、少なくとも20回、少なくとも25回、

10

20

30

40

50

少なくとも30回、少なくとも35回、あるいは少なくとも40回又はそれ以上再使用することができる。転写型は、(以下の実施例においてさらに詳細に記載されるような)顕微鏡による外観検査により決定できる転写型のミクロ構造表面の膨潤範囲が、10%未満、より典型的に5%未満であるとき、再使用できる。

【0028】

重合可能な組成物は、一般に少なくとも1つのエチレン性不飽和オリゴマー及び少なくとも1つのエチレン性不飽和希釈剤を含む。エチレン性不飽和希釈剤は、エチレン性不飽和オリゴマーと共に重合することができる。オリゴマーは、一般に少なくとも1,000g/mol、通常50,000g/mol未満のゲル透過クロマトグラフィーにより決定される重量平均分子量(Mw)(実施例において非常に詳細に記載されている)を有する。エチレン性不飽和希釈剤は、一般に1,000g/mol未満、より代表的に800g/mol未満のMwを有する。

10

【0029】

重合可能な組成物は、好ましくは放射線硬化性である。「放射線硬化性」とは、硬化エネルギーの好適な供給源への露出に際し反応(例えば、架橋)する、モノマー、オリゴマー、又はポリマー主鎖(場合によっては)からの、直接又は間接な官能的側枝を指す。放射線架橋可能な基の代表例としては、エポキシ基、(メタ)アクリレート基、オレフィン性炭素-炭素二重結合、アリルオキシ基、-メチルスチレン基、(メタ)アクリルアミド基、シアノ酸エステル基、ビニルエーテル基、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。フリーラジカル的に重合可能な基が好ましい。これらの中でも、(メタ)アクリル部分が好ましく、(メタ)アクリレート官能性がより好ましい。通常重合可能な組成物の少なくとも1つの成分、最も代表的にはオリゴマーは、少なくとも2つの(メタ)アクリル基を含む。

20

【0030】

(メタ)アクリル官能基を有する、様々な既知のオリゴマーを採用することができる。好適な放射線硬化性オリゴマーとしては、(メタ)アクリレート化ウレタン(すなわち、ウレタン(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリレート化エポキシ(すなわち、エポキシ(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリレート化ポリエステル(すなわち、ポリエステル(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリレート化(メタ)アクリル、(メタ)アクリレート化ポリエーテル(すなわち、ポリエーテル(メタ)アクリレート)、及び(メタ)アクリレート化ポリオレフィンが挙げられる。

30

【0031】

好ましい実施形態では、重合可能な組成物は、少なくとも1つのウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー及び少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマーを含む。(メタ)アクリレート化脂肪族ウレタンは、ヒドロキシ末端NCO伸張(extended)脂肪族ポリエステル又は脂肪族ポリエーテルのジ(メタ)アクリレートエステルである。ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー及び(メタ)アクリルモノマーは、好ましくはそれぞれ約-80~約60のガラス転移温度(Tg)を有し、これは、そのホモポリマーがそのようなガラス転移温度を有することを意味する。

40

【0032】

(例えば、ウレタン(メタ)アクリレート)オリゴマーは、重合可能な組成物全体の5重量%~90重量%の量で、(メタ)アクリルモノマーと一般に組み合わされる。通常、オリゴマーの量は、少なくとも20重量%、より代表的に少なくとも30重量%、及びより代表的に少なくとも40重量%である。少なくともいくつかの実施形態では、オリゴマーの量は、少なくとも50重量%、60重量%、70重量%、又は80重量%である。重合可能な組成物が、空気を取り込みずに、転写型の凹部を充填するために、重合可能な組成物の粘度(実施例に記載される試験方法により決定される)は、典型的に50Pa·s(50,000cps)未満、好ましくは35Pa·s(35,000cps)未満、より好ましくは25Pa·s(25,000cps)未満である。ブルックフィールド粘度は、少なくとも0.01Pa·s(10cps)、通常少なくとも0.05Pa·s(5

50

0 c p s)、より代表的に少なくとも 0.1 Pa · s (100 c p s)、さらにより代表的に少なくとも 0.5 Pa · s (500 c p s)であり、少なくともいくつかの好ましい実施形態では、少なくとも 1 Pa · s (1000 c p s)である。

【 0 0 3 3 】

様々なウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが既知である。市販の(メタ)アクリレート化ウレタンの例としては、ヘンケル社(Henkel Corp.) (ニュージャージー州ホーボーケン(Hoboken))から売買表記「フォトマー(Photomer)」として市販のもの、UCBラドキュア社(UCB Radcure Inc.) (ジョージア州スミルナ(Smyrna))から売買表記「エベクリル(Ebecryl)」シリーズ 230、244、264、265、270、1290、2001、4830、4833、4835、4842、4866、4883、8301、8402、8800、8803、8804、8807として市販のものが挙げられる。また、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、日本化薬社(Nippon Kayaku Co., Ltd)から売買表記「UX-8101」として、新中村化学工業(Shin-nakamura Chemical Industry)から売買表記「UA-1083F」として、日本合成化学工業社(Nihongosei Chemical Industry)から売買表記「UV3000B」として、新中村化学工業(Shin-nakamura Chemical Industry)から売買表記「UA-512T」として、市販されている。
10

【 0 0 3 4 】

例えば、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール、3-ヒドロキシル-3-フェノキシプロピルアクリレート、及びエチレンオキシド変性ビスフェノールの(メタ)アクリレートを包含する芳香族(メタ)アクリレート；4-ヒドロキシブチルアクリレートのようなヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート及びポリプロピレングリコールジアクリレートのようなアルキレングリコール(メタ)アクリレート及びアルコキシアルキレングリコール(メタ)アクリレート；ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート；エチルカルビトールアクリレート及び2-エチルヘキシルカルビトールアクリレートのようなアルキルカルビトール(メタ)アクリレート；並びに2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート及びトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートを包含する様々な多官能(メタ)アクリルモノマーが包含される、様々な(メタ)アクリルモノマーが既知である。
20
30

【 0 0 3 5 】

好ましくは、(例えば、ウレタン(メタ)アクリレート)オリゴマーのMwは、40,000 g / モル未満である。ある実施形態では、(例えば、ウレタン(メタ)アクリレート)オリゴマーのMwは、30,000 g / モル未満である。他の実施形態では、(例えば、ウレタン(メタ)アクリレート)オリゴマーのMwは、20,000 g / モル未満である。ある実施形態では、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、1000 g / モル～3500 g / モルの範囲のMwを有する。他の実施形態では、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、少なくとも4500 g / モル、又は少なくとも6,000 g / モルの範囲のMwを有する。

【 0 0 3 6 】

出願人は、一実施形態では、型の再使用は、少なくとも300 g / モルの分子量(Mw)を有する、少なくとも20重量%(メタ)アクリルモノマーの使用により、向上できることを見出した。別の実施形態では、(メタ)アクリルモノマーの分子量は、少なくとも350 g / モル又は少なくとも400 g / モルである。少なくとも300 g / モルの分子量(Mw)を有する(メタ)アクリレートモノマーは、重合可能な組成物のモノマー部分の全量の、通常少なくとも25重量%、より代表的に少なくとも30重量%を含む。少なくともいくつかの実施形態では、少なくとも300 g / モルの分子量(Mw)を有する(メタ)アクリルモノマーが、少なくとも6,000 g / モルの分子量(Mw)を有するウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと組み合わされる。
40

【 0 0 3 7 】

別の実施形態では、少なくとも1つのウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、特定の溶解パラメーターを有する1以上の(メタ)アクリレートモノマーと組み合わされる。様々なモノマーの溶解パラメーターである(デルタ)は、以下の式を使用して好都合に計算できる:

【0038】

$$= (E_v / V)^{1/2}$$

【0039】

式中、 E_v は所与の温度における蒸発エネルギー、 V は対応するモル体積である。フェドラス(Fedors)の方法に従うと、溶解パラメーター(S P)は、化学構造から計算できる(R. F. フェドラス(R.F.Fedors)、ポリマー化学工学(Polymer Eng. Sci.)、14(2)、147頁、1974年、J. ブランドアップ(J.Brandrup)、E. H. イマーガット(E.H.Immergut)及びE. A. グルルク(E.A.Grulke)により編集されたポリマー便覧第4版「溶解パラメーター値」)。

10

【0040】

それ故に、様々なモノマー希釈剤の溶解パラメーターは、計算できる。様々な実例となる(メタ)アクリレートモノマー、その分子量(M_w)、並びにその溶解パラメーターは、実施例で報告される。当業者に明らかであろうように、そのようなモノマーの様々な組み合わせが、採用できる。

【0041】

溶解パラメーターが $19.0 [MJ/m^3]^{1/2}$ より小さい場合、(メタ)アクリレートモノマーは、(例えば、シリコーンゴム系)転写型を膨潤することができる。これは、重合可能な組成物が $300\text{ g}/\text{モル}$ 未満の分子量(M_w)を有する(メタ)アクリルモノマーを含むとき、特に明らかである。しかし、(メタ)アクリルモノマーが $30.0 [MJ/m^3]^{1/2}$ 超過の溶解パラメーターを有するとき、(メタ)アクリルモノマーは、(例えば、ウレタン(メタ)アクリレート)オリゴマーと組み合わされて、一般に低い溶解度を有する。ある実施形態では、モノマー希釈剤は、少なくとも $20 [MJ/m^3]^{1/2}$ 、又は少なくとも $21 [MJ/m^3]^{1/2}$ の溶解パラメーターを有する(メタ)アクリルモノマーを含む、又はこれから成る。

20

【0042】

1つの組み合わせは、 $1000\text{ g}/\text{モル} \sim 3500\text{ g}/\text{モル}$ の範囲の M_w を有する少なくとも1つのウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含み、ここでモノマー希釈剤は、少なくとも $19 [MJ/m^3]^{1/2}$ の溶解パラメーターを有する少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマーを含む。別の組み合わせは、少なくとも60重量%の、 $4500\text{ g}/\text{モル} \sim 50,000\text{ g}/\text{モル}$ の範囲の分子量(M_w)を有する少なくとも1つのウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、及び25重量%超過の、少なくとも $20 [MJ/m^3]^{1/2}$ の溶解パラメーターを有する(メタ)アクリルモノマーを含む。

30

【0043】

硬化した重合可能な樹脂は、好ましくは、実施例で説明する試験方法に従って測定されるガラス転移温度 T_g が、少なくとも-70、好ましくは少なくとも-60である。硬化樹脂の T_g は、好ましくは50未満、より好ましくは40未満である。少なくともいくつかの好ましい実施形態では、硬化樹脂の T_g は30未満、20未満、又は10未満である。室温(すなわち22)における弾性率(E')は、 $1 \sim 600\text{ MPa}$ ($\text{MPa} = 10^6\text{ Pa}$)の範囲であってもよい。少なくともいくつかの好ましい実施形態では、 E' は 200 MPa 未満である。

40

【0044】

本明細書に記載された可撓性成形型は、当該技術分野において記載されるような様々な既知の方法において使用できる。可撓性成形型100は、プラズマディスプレイパネル用の基材上のバリアリップを製造するために使用できる。使用前に、可撓性成形型は、前記のように、可撓性成形型の製作に先立ち、支持体を事前調節したのと同一な方法で、事前調節されてもよい。図4Aに参照されるように、ストライプの電極パターンを有する平坦な

50

透明（例えば、ガラス）基材41が提供される。本発明の可撓性成形型100は、成形型のバリアパターンが模様付き基材と整列するように、例えば、CCD電荷結合素子カメラのようなセンサーの使用により位置付けられる。硬化性セラミックペーストのようなバリアリブ前駆体45は、様々な方法で、基材と可撓性成形型の形状付与層との間に準備され得る。硬化性材料を成形型のパターンに直接設置し、その後成形型及び材料を基材上に設置することができ、材料を基材上に設置し、その後成形型を基材上の材料に対して押圧することができ、又は材料を、成形型及び基材が機械的に又は他の手段により接合するように、成形型及び基材間のギャップに導入することができる。図4Aに描かれるように、可撓性成形型100をバリアリブ前駆体と係合するために、（例えば、ゴム）ローラー43が採用されてもよい。リブ前駆体45は、ガラス基材41及び成形型100の形状付与表面の間に広がり、成形型の溝部分を充填する。換言すれば、リブ前駆体45は、連続して溝部分の空気を交換する。その後、リブ前駆体は硬化される。リブ前駆体は、図4Bに描写されるように、透明な基材41及び／又は成形型100を通した（例えば、UV）光線への照射露光により、好ましくは硬化される。最後に、図4Cに示されるように、可撓性成形型100は除去され、得られたリブ48は基材41に固着したまま残る。

10

【0045】

好適なリブ前駆体組成物の例は、酸化アルミニウムと鉛ガラス又はリン酸塩ガラスとの混合物、結合剤構成要素、並びに重合開始剤のような硬化剤のようなリブ形状を提供するガラス-又はセラミック-形成構成要素を含む。他の好ましいリブ組成物は、係属中の特許出願11/107608（2005年4月15日出願）に記載されている。リブ前駆体は、空気を取り込みますに、溝部分全体を均一に充填するために、好ましくは20Pa·s（20,000cps）未満、より好ましくは5Pa·s（5,000cps）未満の粘度を有する。

20

【0046】

本明細書に記載された本発明において利用してもよい様々な他の態様は、当該技術分野において既知であり、次の各特許が挙げられるがこれらに限定されない：米国特許第6,247,986号；米国特許第6,537,645号；米国特許第6,352,763号；米国特許第6,843,952号、米国特許第6,306,948号；PCT国際公開特許WO99/60446；PCT国際公開特許WO2004/062870；PCT国際公開特許WO2004/007166；PCT国際公開特許WO03/032354；PCT国際公開特許WO03/032353；PCT国際公開特許WO2004/010452；PCT国際公開特許WO2004/064104；米国特許第6,761,607号；米国特許第6,821,178号；PCT国際公開特許WO2004/043664；PCT国際公開特許WO2004/062870；PCT国際公開特許WO2005/042427；PCT国際公開特許WO2005/019934；PCT国際公開特許WO2005/021260；PCT国際公開特許WO2005/013308；PCT国際公開特許WO2005/052974；及びPCT国際公開特許WO2005/068148。

30

本発明は、次の非限定的な実施例によりさらに説明される。

40

【実施例】

【0047】

実施例で採用される成分は、下記の第1表に記載される：

【0048】

【表1】

第1表(その1)

化学名	製造供給元名	売買表記/略記	機能
アセトン／イソプロピルアルコール／トルエン (tolune) / n-ブタノール中のポリアルキルシリキサン (Polyalkylsiloxane) / テトラエトキシシラン溶液	GE東芝シリコーン社 (GE Toshiba Silicone Co., Ltd)	M E 1 2 1	S S プレート用のプライマー
ポリアルキルシリキサン (Polyalkylsiloxane) / ポリアルコキシシリキサン / シリカ	GE東芝シリコーン社 (GE Toshiba Silicone Co., Ltd)	T S E 3 5 0 2	シリコーン転写モールド (transfer mold) を形成するためのシリコーン樹脂
水性分散物中のジアルキルスズ化合物	GE東芝シリコーン社 (GE Toshiba Silicone Co., Ltd)	C E 6 2	シリコーン樹脂用の触媒
脂肪族ウレタンジアクリレート	ダイセルUCB社(Daicel-UCB Co., Ltd)	E B 2 7 0	オリゴマー
脂肪族ウレタンジアクリレート	ダイセルUCB社(Daicel-UCB Co., Ltd)	E B 2 3 0	オリゴマー
脂肪族ウレタンジアクリレート	ダイセルUCB社(Daicel-UCB Co., Ltd)	E B 8 4 0 2	オリゴマー
脂肪族ウレタンジアクリレート	日本合成化学工業 (Nihongosei Chemical Industry)	U V 3 0 0 0 B	オリゴマー
アクリレート化ウレタンオリゴマー	日本化薬社 (Nippon Kayaku Co., Ltd)	U X - 8 1 0 1	オリゴマー
アクリレート化ウレタンオリゴマー	新中村化学工業 (Shin-nakamura Chemical Industry)	U A - 1 0 8 3 F	オリゴマー
フェノキシエチルアクリレート	大阪有機化学工業社 (Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.)	P O A	希釈剤
4-ヒドロキシブチルアクリレート	大阪有機化学工業社 (Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.)	4 - H B A	希釈剤
エチルカルビトールアクリレート	大阪有機化学工業社 (Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.)	V # 1 9 0	希釈剤
メトキシポリエチレングリコール (n=9) モノアクリレート	新中村化学工業 (Shin-nakamura Chemical Industry)	A M - 9 0 G	希釈剤
ポリテトラメチレングリコール (n=9) ジアクリレート	新中村化学工業 (Shin-nakamura Chemical Industry)	A - P T M G - 6 5	希釈剤
ポリプロピレングリコール (polypropylene glycol) (n=12) ジアクリレート	新中村化学工業 (Shin-nakamura Chemical Industry)	A P G - 7 0 0	希釈剤
ポリカプロラクトン変性 (n=1) モノアクリレート	ダイセル化学工業 (Diacel Chemical Industry)	F A 1 D D M	希釈剤
ポリカプロラクトン変性 (n=2) モノアクリレート	ダイセル化学工業 (Diacel Chemical Industry)	F A 2 D	希釈剤
フェノキシエチルポリエチレングリコール (n=2) アクリレート	共栄社化学 (Kyoéisya Chemical Co., Ltd)	P 2 H - A	希釈剤

10

20

30

40

【0049】

【表2】

第1表(その2)

化学名	製造供給元名	売買表記/略記	機能
2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート	共栄社化学 (Kyoéisya Chemical Co., Ltd)	B E P G A	希釣剤
エチレンオキシドのジアクリレート ($m+n=4$) 変性ビスフェノール	日本化薬社 (Nippon Kayaku Co., Ltd.)	R - 5 5 1	希釣剤
トリメチロールプロパントリアクリレート	日本化薬社 (Nippon Kayaku Co., Ltd.)	T M P T A	希釣剤
ネオペンチルグリコールヒドロキシビバル酸 エステルのジアクリレート	日本化薬社 (Nippon Kayaku Co., Ltd.)	M A N D A	希釣剤
2-ヒドロキシ-3-フェノキシ プロピルアクリレート	東亜合成社 (Toagosei Co., Ltd)	M - 5 7 0 0	希釣剤
2-エチルヘキシリカルビトル (ethylhexycarbitol) アシレート	東亜合成社 (Toagosei Co., Ltd)	M - 1 2 0	希釣剤
ノニルフェノキシエチルポリエチ レングリコール アクリレート ($n=2,5$)	東亜合成社 (Toagosei Co., Ltd)	M - 1 1 7	希釣剤
カプロラクトン変性ネオペンチル グリコール ヒドロキシビバル酸エステルのジ アクリレート	日本化薬社 (Nippon Kayaku Co., Ltd.)	H X - 2 2 0	希釣剤
2-ヒドロキシ-2-メチル-1 -フェニルプロパン- 1-オン	チバ・ガイギー	ダロカーラ (Darocur) 1173	光開始剤
1-[4-(2-ヒドロキシエトキ シ)-フェニル]- 2-ヒドロキシ-2-メチル-1 -プロパン-1-オン	チバ・ガイギー	イルガノックス (Irganox) 2959	光開始剤
2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフ エニルエタン-1-オン	チバ・ガイギー	イルガノックス (Irganox) 651	光開始剤
2-メチル-1-[4-(メチルチ オ)フェニル]- 2-モルホリノ-1-プロパン	チバ・ガイギー	イルガノックス (Irganox) 907	光開始剤

【0050】

転写型の作製

シリコーン樹脂型用の基材として使用するための 200 mm × 200 mm × 1 mm ステンレス鋼 (SUS) プレートを調製した。シリコーンモールドへの接着を強めるために、SUS プレートを準備した (GE 東芝シリコーン社 (GE Toshiba Silicone Co., Ltd) により製造された ME 121 をコーティングし、150 のオープンで 1 時間乾燥させた)。GE 東芝シリコーン社 (GE Toshiba Silicone Co., Ltd) により製造された 2 部の室温にて硬化性のシリコーン樹脂 (100 重量部の TSE 3502 と 0.5 重量部の触媒 CE 62 との混合物) を、SUS プレートの準備された表面上に厚さ 300 ミクロンでコーティングし、室温で 7 日間硬化した。(非ミクロ構造の) 滑らかな表面の転写型が得られた。

【0051】

重合可能な樹脂組成物の調製

第2表で説明される種類及び量のオリゴマー及びモノマーを組み合わせ、室温にて成分

10

20

30

40

50

を混合することにより、実施例で説明された重合可能な各組成物を調製した。

【0052】

転写型の再使用可能性

UV硬化性樹脂組成物を、滑らかな表面の転写型上に厚さ300ミクロンでコーティングし、デュポン帝人フィルム(Dupont Teijin Films)から売買表記「帝人テトロンフィルム(Teijin Teflon Film)」として市販されている188ミクロンのPETフィルムと積層した。352nmのピーク波長を有する蛍光ランプ(三菱電機オスラム社(Mitsubishi Electric Osram LTD)により製造)を使用して、PETフィルムの側面から、1,000mj/cm²のUVでUV硬化性樹脂を照射した。硬化樹脂の形状付与層を含む可撓性成形型が得られた。

10

【0053】

この手順を繰り返した。転写型が再使用されたごとに、1サイクルとして記録される。使用後、転写型の膨潤が5%未満であるとき、転写型は使用に適すると見なされた。第2表において報告される重合可能な各樹脂について、転写型の寸法変化が5%を超えるとき、試験は終了された。滑らかな型の寸法変化の量(長さ、幅、及び厚さ)は、レーザー顕微鏡による測定により、決定された(<1ミクロン誤差)。ミクロ構造の型の場合、ミクロ構造の型の表面上におよそ均一に分布する、6つの様々な突き出したミクロ構造の寸法変化が測定された。6つの様々な突き出したミクロ構造のそれぞれについて、上面及び底のミクロ構造の幅は、突出部の高さ及び突出部の深さに沿って、測定された。各再使用後に、同じ6つの位置が再測定される。6つの位置のいかなる1つが、5%を超える寸法変化を有した場合にも、その型は再使用に適さないと考えられる。

20

【0054】

畳り(ヘイズ)

可撓性成形型の50mm×50mmの寸法の試料は、ISO(ISO)-14782に従つて、日本電飾工業社(Nippon Densyoku Industries Co., Ltd.)により製造された畳り計量機(NDH-センサー(SENSOR))により、測定された。

【0055】

GPCによる分子量(Mw)

試料(例えば、オリゴマー)を、THF(テトラヒドロフラン)に、0.5重量%溶液の濃度で溶解した。溶液を、0.5ミクロンの孔径を有するPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)濾紙で濾過した。50マイクロリットルの溶液の試料を、一対の長さ300mm、直径7.5mmのPLゲル(商標)ミックスド(MIXED)-Dカラムを有するHP-1090シリーズ機器(ポリスチレン目盛り付き)に注入した。機器は屈折率検出器を利用した。試料は、室温にて、流量1.0mL/分で実行された。

30

【0056】

粘度

粘度は、東京計器社(Tokyo Keiki Co.)により、売買表記「BM型」として製造された回転粘度計にて、22で測定された。

【0057】

Tg及び弾性率

Tg及び弾性率は、レオメトリック・サイエンティフィック社(Rheometrics Scientific Inc.)により製造されたRSA-IIにて、周波数1.0Hzの張力モードにて、温度範囲-80~+60で測定された。貯蔵弾性率E'(Pa)及び損失係数(tan)が測定された。Tgは、tanのピーク温度として定義された。

40

【0058】

可撓性成形型を調製するために、様々なUV硬化性組成物を採用した。組成物及び試験結果を下記の第2表において報告する:

【0059】

【表3】

サンプル	オリゴマー	Mw	重量%	希釈剤モノマー	Mw	SP	重量%	反応開始剤 (1重量%)	粘度 (Pa-s)	Tg (°C)	22°CにおけるE' (MPa)	再使用 (サイクル回)
実施例1	EB270	5,700	80	POA	192	20.7	20	D-1173	10.8	15	16.9	15
実施例2	EB230	18,000	65	AM-90G	482	19.0	25	D-1173	3.4	-46	4.2	30
実施例3	UX-8101	5,000	60	A-PTMG-65	790	18.8	10	D-1173	8.0	38	534.0	13
				FA1DDM	230	22.3	20					
				POA	192	20.7	10					
				PG-700	838	18.2	10					
実施例5A	EB8402	1,800	80	FA2D	344	21.8	20	D-1173	5.0	17	34.7	5
実施例5B	EB8402	1,800	80	FA2D	344	21.8	20	イルガノツクス (Irg) 2959				50
実施例5C	EB8402	1,800	80	FA2D	344	21.8	20	イルガノツクス (Irg) 651				25
実施例5D	EB8402	1,800	80	FA2D	344	21.8	20	イルガノツクス (Irg) 907				20

【0060】

【表4】

サンプル	オリゴマー	Mw	重量%	希釈剤E/マー	Mw	SP	重量%	反応開始剤 (1重量%)	粘度 (Pa-s)	Tg (°C)	22°CにおけるE (MPa)	再使用 (サイクル回)
実施例6	UA-1083F	7,600	60	FA2D	3.44	21.8	20	イリガノツクス (Ig) 2959	8.3	-17	8.8	55
				HX-220	5.40	20.1	20					
実施例7	UA-1083F	7,600	60	FA2D	3.44	21.8	20	イリガノツクス (Ig) 2959	13.0	-5	11.5	60
				R-551	5.12	21.2	20					
実施例8	UV3000B	26,000	60	4-HBA	1.44	22.3	20	D-1173	14.6	27	77.6	27
				M-5700	2.22	23.3	10					
比較例A	EB230	18,000	45	TMPTA	2.96	20.2	10					
				M-120	2.72	18.0	41	D-1173	0.3	-33	2.8	7
				POA	1.92	20.7	5					
				BEPGA	2.68	18.8	9					
比較例B	UX-8101	5,000	60	M-117	2.72	18.0	20	D-1173	17.3	50	1146.6	3
				POA	1.92	20.7	10					
				MANDA	3.12	19.6	10					
比較例C	EB8402	1,800	80	V#190(EECA)	1.88	18.6	20	D-1173	1.3	14	26.5	6

【0061】

当実施例の硬化UV組成物は、5%を超過しない初期曇り(ヘイズ)を有した。

【0062】

実施例9~11

実施例 1、4、5、及び比較例 A の U V 硬化性樹脂組成物を、ミクロ構造の（滑らかではない）シリコン成形型を使用して再試験した。ミクロ構造のシリコーンゴム系成形型を、米国公開特許出願 2005 / 0206034 にさらに詳細に記載されているように作製した。次のような凹部格子パターンを有する幅 400 mm × 長さ 700 mm の長方形マスター モールドを、作製した。

【0063】

縦の溝；1, 845 線、ピッチ 300 ミクロン、高さ 210 ミクロン、溝底の幅（リブ上端の幅）110 ミクロン、溝上端の幅（リブ底の幅）200 ミクロン

【0064】

横の溝；608 線、ピッチ 510 ミクロン、高さ 210 ミクロン、溝底の幅（リブ上端の幅）40 ミクロン、溝上端の幅（リブ底幅）200 ミクロン

【0065】

米国公開特許出願 2005 / 0206034 にも記載されているように、シリコーン成形型用の基材として使用するために、400 mm × 700 mm × 1 mm の S U S プレートを調製し、マスター モールドの逆格子パターンを有するシリコーン成形型を得た。

【0066】

実施例 1、実施例 4、実施例 5、比較例 A の各 U V 硬化性重合可能な樹脂組成物について、ミクロ構造のシリコーン成形型の再使用能力を、実施例 13 と同一な方法で評価した。

【0067】

ミクロ構造のシリコーン成形型と比較した滑らかなシリコーン成形型の、試験間の相関を実証する同一の結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図 1】バリアリブの製造に適した実例となる可撓性成形型の斜視図である。

【図 2】図 1 の可撓性成形型を製造するのに適した実例となる転写型の斜視図である。

【図 3 A】転写型から可撓性成形型を製造する実例となる方法の一工程を示す断面図である。

【図 3 B】転写型から可撓性成形型を製造する実例となる方法の一工程を示す断面図である。

【図 3 C】転写型から可撓性成形型を製造する実例となる方法の一工程を示す断面図である。

【図 4 A】可撓性成形型の使用により、微細構造体（例えば、バリアリブ）を製造する実例となる方法の一工程を示す断面図である。

【図 4 B】可撓性成形型の使用により、微細構造体（例えば、バリアリブ）を製造する実例となる方法の一工程を示す断面図である。

【図 4 C】可撓性成形型の使用により、微細構造体（例えば、バリアリブ）を製造する実例となる方法の一工程を示す断面図である。

10

20

30

【図 1】

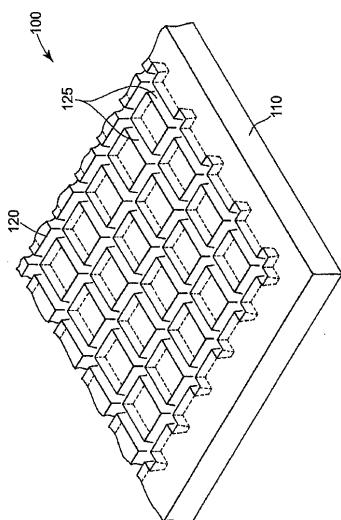


Fig. 1

【図 2】

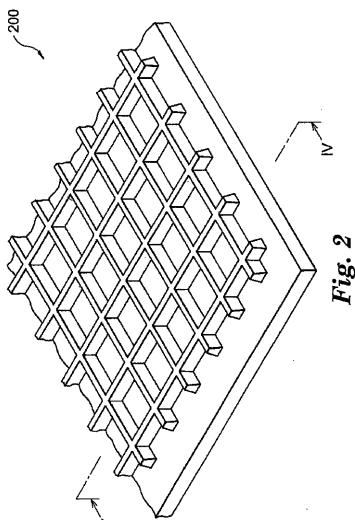


Fig. 2

【図 3 A】



Fig. 3A

【図 3 B】

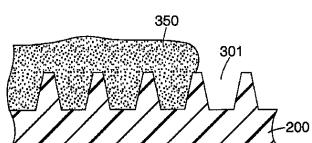


Fig. 3B

【図 4 A】

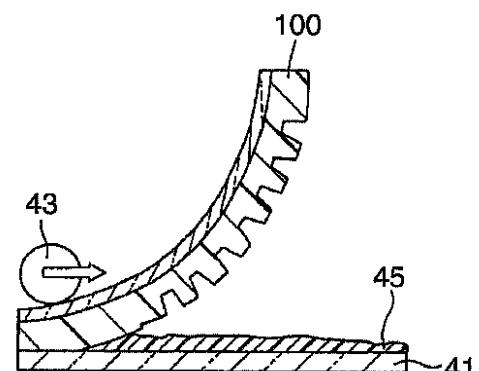


Fig. 4A

【図 3 C】

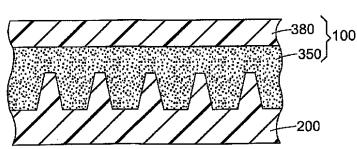


Fig. 3C

【図 4 B】

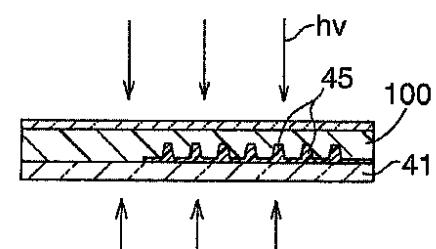


Fig. 4B

【図 4 C】

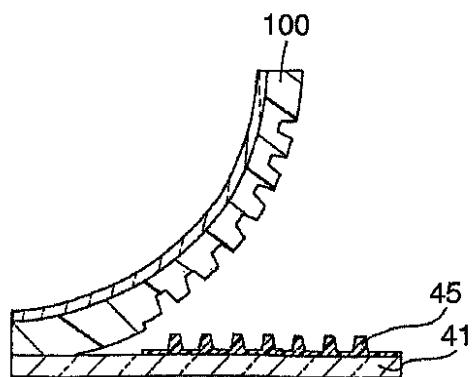


Fig. 4C

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2006/014030												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/67 B29C33/40 B29C33/42														
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) B29C C08G														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 2005/021260 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY; SUGIMOTO, TAKAKI) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application page 12, line 17 - line 18 page 12, line 29 - line 30; claim 12; figures 5A-5C</td> <td style="padding: 2px;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">FR 2 713 977 A (FIRST MATERIELS EQUIPEMENTS SARL) 23 June 1995 (1995-06-23) page 3, line 21 - line 24</td> <td style="padding: 2px;">1,3</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 2004/062870 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY; SUGIMOTO, TAKAKI) 29 July 2004 (2004-07-29) claim 20</td> <td style="padding: 2px;">1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2005/021260 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY; SUGIMOTO, TAKAKI) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application page 12, line 17 - line 18 page 12, line 29 - line 30; claim 12; figures 5A-5C	1-6	A	FR 2 713 977 A (FIRST MATERIELS EQUIPEMENTS SARL) 23 June 1995 (1995-06-23) page 3, line 21 - line 24	1,3	A	WO 2004/062870 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY; SUGIMOTO, TAKAKI) 29 July 2004 (2004-07-29) claim 20	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 2005/021260 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY; SUGIMOTO, TAKAKI) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application page 12, line 17 - line 18 page 12, line 29 - line 30; claim 12; figures 5A-5C	1-6												
A	FR 2 713 977 A (FIRST MATERIELS EQUIPEMENTS SARL) 23 June 1995 (1995-06-23) page 3, line 21 - line 24	1,3												
A	WO 2004/062870 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY; SUGIMOTO, TAKAKI) 29 July 2004 (2004-07-29) claim 20	1-6												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubt 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														
Date of the actual completion of the international search 25 August 2006		Date of mailing of the International search report 07.12.2006												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-9016		Authorized officer Attalla, Giancarlo												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2006/014030

Box 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 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:

see additional 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.:

1-6

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2006/ 014030

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-6

Method of making a flexible mould

2. claims: 7-33

First and second compositions comprising a urethane (meth)acrylate oligomer, flexible moulds made from said compositions and method of using said moulds

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/014030

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005021260 A	10-03-2005	CA 2535827 A1 CN 1839041 A EP 1658176 A1 JP 2005066836 A	10-03-2005 27-09-2006 24-05-2006 17-03-2005
FR 2713977 A	23-06-1995	NONE	
WO 2004062870 A	29-07-2004	AU 2003297794 A1 CA 2512081 A1 CN 1735491 A EP 1581375 A1 JP 2004216641 A KR 20050100607 A TW 229632 B	10-08-2004 29-07-2004 15-02-2006 05-10-2005 05-08-2004 19-10-2005 21-03-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,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

(72)発明者 高松 賴信

東京都世田谷区玉川台2丁目33番1号

(72)発明者 陽田 彰

東京都世田谷区玉川台2丁目33番1号

F ターム(参考) 4F202 AF01 AG05 AG28 AH73 AJ03 AJ05 AJ09 CA01 CB01 CD02
CD05 CD07 CD22 CD23
4J127 AA03 AA04 AA06 BA041 BB031 BB032 BB111 BB112 BB221 BB222
BC021 BC022 BC131 BC152 BD222 BD411 BE24Y BE241 BE34Y BE342
BF14Y BF141 BF19Y BF192 BF61Y BF611 BF62Y BF621 BG14Y BG142
BG17Y BG171 BG172 BG27Y BG271 BG28Y BG281 CB151 CB152 CB281
CB282 CB343 CC031 CC032 CC091 CC092 CC111 CC131 CC132 CC161
CC162 CC171 EA01 FA01 FA21