



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8301070**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Matrijs en methode voor de vervaardiging van voorwerpen uit kunststof door toepassing van de matrijs.**
- ⑤1 Int.Cl.³: G11B 7/26.
- ⑦1 Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.
- ⑦4 Gem.: Ir. R.A. Bijl c.s.
Internationaal Octrooibureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8301070.
- ②2 Ingediend 28 maart 1983.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

"Matrijs en methode voor de vervaardiging van voorwerpen uit kunststof door toepassing van de matrijs".

De uitvinding heeft betrekking op een matrijs die geschikt is voor de vervaardiging van afdrukken van kunststof of afdrukken voorzien van een afdeklaag van kunststof, waarbij het oppervlak van de matrijs dat bij gebruik in aanraking komt met de kunststof is vervaardigd uit metaal en voorzien is van een losmiddel.

Een zodanige matrijs is bijvoorbeeld bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 4.251.277. Bij deze bekende matrijs wordt als losmiddel een polymeersamenstelling toegepast die een organopolysiloxaan bevat alsmede een thiofunktionele polysiloxaan vloeistof. De polymeersamenstelling is een heldere vloeistof waarvan de kinematische viscositeit bijvoorbeeld 75 tot 100 cS ($75 \cdot 10^{-6}$ tot $100 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) bedraagt. Het losmiddel wordt, zoals uit de uitvoeringsvoorbeelden van het Amerikaanse octrooischrift blijkt, in relatief dikke lagen aangebracht op een metalen substraat zoals een metalen paneel. Bij voorkeur wordt een laagdikte toegepast van 0,125 mm tot 2,5 mm. In kolom 7, vanaf regel 61 van het Amerikaanse octrooischrift is vermeld dat ook zeer geringe laagdiktes van enkele Angstromeenheden toegepast kunnen worden. Dit lijkt op een misvatting te berusten. De molekuulafmetingen van de toegepaste stoffen zijn zeer veel groter dan de genoemde enkele Angstroms. Ook leent de hoge viscositeit zich niet voor het verkrijgen van uiterst dunne laagjes. Door toepassing van dit bekende losmiddel wordt, evenals bij toepassing van vele andere bekende polysiloxaan losmiddelen, het metalen oppervlak van het substraat veranderd in een SiO oppervlak. Een dergelijk SiO oppervlak vertoont enige polariteit waardoor kunststoffen zoals de enigszins polaire kunststoffen bijvoorbeeld polyacrylaten, polymethacrylaten, polycarbonaat e.d., toch nog een zekere interactie met dit oppervlak vertonen. Voor de goede orde wordt opgemerkt dat de kunststoffen wel goed of redelijk goed van een zodanig gemodificeerd oppervlak gelost kunnen worden. Desalniettemin zal als gevolg van de voornoemde interactie op de duur enig kunststofmateriaal achterblijven op het matrijsoppervlak. Dit geeft problemen bij reproductie processen waarbij van één matrijs zeer vele afdrukken in kunststof moeten worden vervaardigd of waarbij het matrijsoppervlak een verfijnde structuur of

textuur heeft, of anderszins een ultraglas oppervlak bezit. Het achterblijvend kunststof materiaal, hoe gering ook, zal de textuur van het oppervlak van de matrijs versluieren waardoor geen verdere afdrucken van goede kwaliteit vervaardigd kunnen worden. De matrijs moet vroegtijdig worden vervangen.

De uitvinding heeft ten doel een matrijs te verschaffen die voormelde bezwaren niet vertoont.

Deze doelstelling wordt bereikt met een matrijs van het in de aanhef genoemde type die hierdoor is gekenmerkt, dat als losmiddel een monolaag van een alkylmercaptaan of een fluoralkylmercaptaan wordt toegepast.

De moleculen van het alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan zijn op het metaaloppervlak van de matrijs verankerd en geïoriënteerd waarbij de S-atomen van de verbindingen gebonden worden aan het metaaloppervlak. De alkylgroep of fluoralkylgroep strekt zich vanaf het metaaloppervlak naar buiten uit. Hierdoor wordt het metaaloppervlak gemodificeerd tot een immobiel, geheel inert oppervlak van alkyl of fluoralkyl. In de verkregen afscherm laag van alkyl of fluoralkyl zijn geen polaire groepen of andere reaktieve bestanddelen aanwezig zodat op de eerste laag van alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan geen tweede of volgende laag hechtend kan worden aangebracht. De laag van alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan is dus een echte monolaag waarvan de dikte overeenkomt met de grootte van het molecuul. Bij toepassing van bijvoorbeeld hexadecylmercaptaan is de laagdikte omstreeks 3 nm (16 C-atomen dik).

De monolaag van alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan wordt aangebracht door de verbinding op te lossen in een geschikt organisch oplosmiddel zoals chloroform. De concentratie van de mercaptaan verbinding in de oplossing is bij voorkeur gering en bedraagt bijvoorbeeld van 2-20 gram per liter oplosmiddel. De viscositeit van de oplossing is laag. Zo bedraagt de kinematische viscositeit omstreeks 0,4 cS ($0,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). De dynamische viscositeit is $6 \cdot 10^{-4}$ Pa.s. De matrijs wordt gedompeld in de oplossing. Vanzelfsprekend kan ook de oplossing versproeid of verneveld worden op het matrijsoppervlak. Hierna wordt de matrijs of het oppervlak van de matrijs gespoeld met het oplosmiddel zodat resten van de oplossing en van niet gebonden alkylmercaptaan- of fluoralkylmercaptaan-moleculen worden verwijderd. Mede als gevolg van de relatief grote beweeglijkheid en de relatief geringe molecuul-

grootte van de toegepaste mercaptaan verbindingen in vergelijk met polymere stoffen, wordt een goede bezetting van het metaaloppervlak met de mercaptaan moleculen verkregen. De verkregen monolaag heeft een dichte molecuulpakking zodat het metaaloppervlak van de matrijs optimaal is gemodificeerd en dientengevolge afgeschermd.

In een voorkeursvorm van de matrijs volgens de uitvinding wordt een alkylmercaptaan toegepast waarvan de alkylgroep tenminste 12 koolstofatomen bevat. In de regel zal de alkylgroep niet meer dan 20 koolstofatomen bevatten. Met de term alkyl of alkylgroep wordt eveneens vertakt alkyl of een vertakte alkylgroep bedoeld. Een zeer geschikte verbinding is octadecylmercaptaan. Andere verbindingen volgens de uitvinding zijn bijvoorbeeld dodecylmercaptaan en hexadecylmercaptaan. Voorbeelden van een fluoralkylmercaptaanverbinding die in de regel minder dan 12 koolstofatomen bevat zijn perfluorpentylmercaptaan ($C_5F_{11}SH$) en perfluoroctylmercaptaan ($C_8F_{17}SH$).

Het metalen matrijsoppervlak kan bijvoorbeeld vervaardigd zijn uit Ni of Cu. Goede resultaten worden vooral bereikt met een matrijsoppervlak van Ag.

Een zeer interessante matrijs volgens de uitvinding welke geschikt is voor de vervaardiging van optisch uitleesbare informatieschijven van kunststof, is een matrijs waarvan het oppervlak dat in aanraking komt met de kunststof is vervaardigd met metaal en voorzien is van een optisch uitleesbaar informatiespoor van afwisselend op hoger en lager niveau gelegen informatiegebiedjes, op welk oppervlak een monolaag van een alkylmercaptaan of een fluoralkylmercaptaan is verankerd.

De informatiegebiedjes hebben zeer geringe afmetingen. De lengte afmetingen variëren conform de opgeslagen informatie van bijvoorbeeld 0,3 tot 3 μm . Het hoogteverschil is 0,1 tot 0,2 μm . Een uiterst geringe verontreiniging van het oppervlak van de matrijs door achtergebleven restjes van kunststof, heeft een desastreuze invloed op de kwaliteit van het informatiespoor. Door toepassing van de eerder beschreven monolaag van alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan wordt vanwege de geringe dikte van de laag, de kwaliteit van het informatiespoor niet nadelig beïnvloed. Bovendien is de kans op voornoemde verontreiniging van het oppervlak van de matrijs tot een minimum gereduceerd zodat een langdurig gebruik van de matrijs mogelijk is. De matrijs is meestal geheel uit metaal zoals Ni vervaardigd. Desgewenst kan het oppervlak van de matrijs eerst voorzien worden van een laagje Ag en vervolgens van

8301070

de monolaag van alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan.

De matrijs behoeft niet uit metaal vervaardigd te zijn doch kan bijvoorbeeld een kunststofplaat bevatten of voorzien zijn van een kunststoflaag, waarbij het oppervlak van de kunststoflaag of kunststof-
5 plaat is voorzien van het informatiespoor en is afgedekt met een laagje metaal in het bijzonder een laagje Ag, waarop een monolaag van alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan is aangebracht.

In een voorkeursvorm van de uitvinding bevat de matrijs een uit glas of kwarts vervaardigd matrijslichaam waarvan het oppervlak
10 dat bij toepassing van de matrijs in aanraking komt met kunststof is afgedekt met een laagje metaal waarop een monolaag van een alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan is aangebracht.

Een zodanige matrijs is vooral geschikt voor de produktie van optische componenten zoals lenzen en spiegels die geheel vervaardigd zijn
15 uit kunststof of een kunststoflaag bevatten waarbij het oppervlak van de kunststof of kunststoflaag zeer nauwkeurig gedefinieerd moet zijn en bijvoorbeeld ultraglad is. Het matrijslichaam is bij voorkeur vervaardigd uit kwarts. Kwarts heeft een beduidend gunstiger temperatuurge-
20 drag dan metaal zodat indien hoge eisen gesteld worden aan de oppervlak- te kwaliteit van het te produceren kunststof produkt een geslepen kwarts- matrijs wordt toegepast. Het op het glasoppervlak van de matrijs vol-
gens de uitvinding toegepaste metaallaagje is bij voorkeur een mono- moleculaire zilverlaag. Een zodanig laagje kan worden aangebracht door
25 het oppervlak van het glas te behandelen met SnCl_2 en vervolgens een ammoniakale zilverzoutoplossing over het aldus gesensibiliseerde oppervlak te vernevelen. Op het glasoppervlak worden zilveratomen neergesla-
gen volgens de reactie $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Sn}^{4+}$.

De uitvinding heeft voorts betrekking op een methode voor de vervaardiging van voorwerpen van kunststof of voorzien van een afdeklaag
30 van kunststof waarbij op het oppervlak van een matrijs een vloeibare kunststofsamenstelling wordt aangebracht, op de kunststofsamenstelling desgewenst een steunlichaam wordt geplaatst, de vloeibare kunststofsamen-
stelling wordt omgezet in een vaste kunststoflaag en de kunststoflaag waarin het matrijsoppervlak is gekopieerd wordt verwijderd van de
35 matrijs, waarbij in het geval dat een steunlichaam aanwezig is, de kunststoflaag verbonden is met het steunlichaam, welke hierdoor geken-
merkt is, dat een matrijs wordt toegepast die een metaaloppervlak bevat dat voorzien is van een monolaag van een alkylmercaptaan of een fluoralkyl-

mercaptaan. Een geschikt proces is een persproces, spuitgietproces of spuitpersproces. Volgens een spuitgiet- of spuitpersproces wordt bij verhoogde temperatuur en druk een vloeibare plastische kunststof in een mal geperst die voorzien is van één of meer matrijzen. Na aflaten
5 van de druk en na afkoeling wordt een vast kunststofvoorwerp verkregen waarvan het oppervlak een kopie is van dat van de matrijs. Bij een persproces wordt geen mal toegepast maar vervloeit de plastische kunststof bij verhoogde temperatuur en druk tussen de van een matrijs voorziene aandrukplaten van een pers. Een ander interessant proces is een
10 drukloos proces waarmede afdrukken van een verknoopte kunststof verkregen kunnen worden. Volgens dit proces wordt een vloeibare met warmte of licht hardbare monomeersamenstelling op het oppervlak van de matrijs aangebracht. Op de laag kan desgewenst een steunlichaam worden aangebracht zoals een glasplaat of bij voorkeur een plaat van een transparante
15 kunststof zoals polymethylmethacrylaat of polycarbonaat. De laag van de monomeersamenstelling wordt gehard bijvoorbeeld door belichting met ultraviolet licht dat via de transparante steunplaat op de monomeersamenstelling wordt gefocusseerd. Na de verknoping (polymerisatie) wordt de steunplaat en de ermee verbonden geharde laag waarin het oppervlak van
20 de matrijs is gekopieerd van het matrijsoppervlak verwijderd. Een geschikte monomeersamenstelling bevat een mengsel van acrylaten en een foto-initiator zoals een isobutylbenzoïne ether.

De kunststof informatieschijven worden bij voorkeur vervaardigd door toepassing van het spuitgietproces, spuitpersproces of drukloze proces.
25

Optische componenten uit kunststof of voorzien van een afdeklaag uit kunststof worden bij voorkeur vervaardigd door middel van het drukloze proces en onder toepassing van de hierboven beschreven matrijs die een uit glas of kwarts vervaardigd matrijslichaam bevat
30 waarvan het oppervlak is afgedekt met een laagje metaal, zoals een monolaag van Ag, waarop een monolaag van alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan is aangebracht.

Bij de vervaardiging van een optische component wordt de matrijs aan de zijde van de monolaag van alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan voorzien van een laagje van bijvoorbeeld een met licht hardbare monomeersamenstelling. Hierop wordt een steunlichaam geplaatst zoals een glazen lens. De monomeersamenstelling wordt belicht bijvoorbeeld via de matrijs. Opgemerkt wordt dat de op de matrijs aanwezige
35

8301070

monolaag van Ag voldoende lichtdoorlatend is. Na harding van de monomeren wordt de lens tezamen met de ermede verbonden geharde kunststoflaag waarvan het oppervlak een kopie is van dat van de matrijs, verwijderd van de matrijs. Op deze wijze kan een glazen lens met een
5 zeer nauwkeurig gedefinieerd kunststofoppervlak worden vervaardigd. Datzelfde geldt voor spiegels en andere voorwerpen met een goed gedefinieerd oppervlak. Er wordt nadrukkelijk op gewezen dat de met behulp van de matrijs volgens de uitvinding vervaardigde afdruk, niet geheel behoeft te bestaan uit kunststof. Het is voldoende indien
10 tenminste dat deel van de afdruk dat in aanraking komt met het matrijsoppervlak uit kunststof bestaat.

De uitvinding wordt met behulp van de tekening nader toegelicht waarbij

figuur 1 een dwarsdoorsnede is van een matrijs volgens de
15 uitvinding,

figuur 2 een dwarsdoorsnede weergeeft van een andere uitvoeringsvorm van de matrijs, en

figuur 3 een dwarsdoorsnede weergeeft van een verdere uitvoeringsvorm van de matrijs.

20 In figuur 1 is met het verwijzingscijfer 1 een uit Ni vervaardigde schijf weergegeven die aan één zijde is voorzien van een optisch uitleesbaar informatiespoor 2. Spoor 2 heeft een kanteelvormig profiel van afwisselend op hoger niveau gelegen informatiegebiedjes 3 en op lager niveau gelegen informatiegebiedjes 4. De gebiedjes hebben
25 zeer geringe afmetingen met bijvoorbeeld een oppervlak van $0,1 \mu^2$. Schijf 1 is aan de zijde van het informatiespoor afgedekt met een monolaag 5 van octadecylmercaptaan. De laagdikte is ongeveer 3-4 nm. Ten behoeve van de duidelijkheid is in de figuur de laagdikte zeer veel groter weergegeven dan deze in werkelijkheid is. Laag 5 is aangebracht
30 door de schijf gedurende enige minuten te dompelen in een oplossing van 7 gram octadecylmercaptaan in 1 liter chloroform. Hierna is de schijf nog 5 keer gespoeld met chloroform. Na droging wordt een monolaag van octadecylmercaptaan verkregen waarvan de molekulen met hun S-atoom verankerd zijn op het Ni-oppervlak. De matrijs kan met voordeel
35 worden gebruikt voor de vervaardiging van replika's van kunststof, in het bijzonder van een plastische kunststof zoals polyacrylaat, polymethacrylaat, polycarbonaat. Bij voorkeur wordt hierbij een spuitgietproces of een spuitpersproces toegepast. De kunststof vertoont

8301070

geen interactie met het oppervlak van de matrijs zodat de lossing van de replika's optimaal verloopt.

In figuur 2 is met het verwijzingscijfer 6 een glazen steunplaat weergegeven die aan één zijde voorzien is van een kunststof-
5 laag zoals een positieve fotoresistlaag 7. In de kunststoflaag is een optisch uitleesbaar informatiespoor 8 aangebracht met afwisselend op hoger en lager niveau gelegen informatiegebiedjes 9 en 10. Het oppervlak van de kunststoflaag 7 is aan de zijde van het informatie-
spoor 8 afgedekt met een zeer dunne zilverlaag 11 met een dikte van 0,5
10 nm en vervolgens met een monolaag 12 van hexadecylmercaptaan. De monolaag 12 heeft een dikte van ongeveer 3 nm. Monolaag 12 is aangebracht op een wijze zoals is beschreven bij fig. 1. Van de matrijs kunnen kunststofreplika's worden vervaardigd, bij voorkeur door toepassing van het eerder beschreven drukloze proces. Hiertoe wordt op
15 monolaag 12 een met licht hardbare lak op basis van acrylaten aangebracht. Hierop wordt een steunplaat geplaatst van bijvoorbeeld glas of een transparante kunststof. De laklaag wordt via de steunplaat belicht en de verkregen replika die bestaat uit de steunplaat en de ermee verbonden geharde laklaag waarin het oppervlak van de matrijs
20 is gekopieerd wordt van het matrijsoppervlak verwijderd. Er is geen interactie tussen het matrijsoppervlak en de geharde laklaag zodat de replika optimaal gelost kan worden van de matrijs.

In figuur 3 is met het verwijzingscijfer 13 een uit kwarts vervaardigd lichaam weergegeven die een ultraglad gepolijst oppervlak
25 met een optisch profiel 14 heeft (Schmidt-corrector profiel). Lichaam 13 is aan de zijde van profiel 14 voorzien van een monolaag 15 van zilver. Hierop is een monolaag 16 van hexadecylmercaptaan aangebracht op een wijze aangegeven bij de beschrijving van figuur 1. Van de verkregen matrijs worden kunststof replika's gemaakt bij voorkeur
30 door toepassing van het drukloze proces. Hierbij wordt op monolaag 16 een met licht hardbare, vloeibare lak aangebracht waarop een steunlichaam wordt geplaatst. Het steunlichaam is bijvoorbeeld uit glas vervaardigd en heeft een profiel dat ongeveer het negatief is van profiel 14. De laklaag wordt belicht via het steunlichaam of via de
35 matrijs. Het steunlichaam met de ermee verbonden geharde laklaag wordt van het matrijsoppervlak verwijderd. Op deze wijze wordt een replika vervaardigd waarvan het oppervlak dat uit geharde kunststof bestaat, een exakte kopie is van dat van de matrijs.

8301070

Conclusies:

1. Matrijs geschikt voor de vervaardiging van afdrukken van kunststof of afdrukken voorzien van een afdeklaag van kunststof, waarbij het oppervlak van de matrijs dat bij gebruik in aanraking komt met de kunststof is vervaardigd uit metaal en voorzien is van een losmiddel, met het kenmerk, dat als losmiddel een monolaag van een alkylmercaptaan of een fluoralkylmercaptaan wordt toegepast.
2. Matrijs volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een alkylmercaptaan wordt toegepast, waarvan de alkylgroep tenminste 12 koolstofatomen bevat.
3. Matrijs volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat octadecylmercaptaan als losmiddel wordt toegepast.
4. Matrijs volgens conclusie 1 die geschikt is voor de vervaardiging van optisch uitleesbare informatieschijven van kunststof, waarbij het oppervlak van de matrijs dat bij gebruik in aanraking komt met de kunststof is vervaardigd uit metaal en voorzien is van een optisch uitleesbaar informatiespoor van afwisselend op hoger en lager niveau gelegen informatiegebiedjes, op welk oppervlak een monolaag van een alkylmercaptaan of een fluoralkylmercaptaan is verankerd.
5. Matrijs volgens conclusie 1, welke een uit glas of kwarts vervaardigd matrijslichaam bevat waarvan het oppervlak dat bij toepassing van de matrijs in aanraking komt met kunststof is afgedekt met achtereenvolgens een metaallaagje en een monolaag van een alkylmercaptaan of fluoralkylmercaptaan.
6. Methode voor de vervaardiging van voorwerpen van kunststof of voorzien van een afdeklaag van kunststof waarbij op het oppervlak van een matrijs een vloeibare kunststofsamenstelling wordt aangebracht, op de kunststofsamenstelling desgewenst een steunlichaam wordt geplaatst, de vloeibare kunststofsamenstelling wordt omgezet in een vaste kunststoflaag en de kunststoflaag waarin het matrijsoppervlak is gekopieerd wordt verwijderd van de matrijs, waarbij in het geval dat een steunlichaam aanwezig is, de kunststoflaag verbonden is met het steunlichaam, met het kenmerk, dat een matrijs wordt toegepast die een metaaloppervlak bevat dat voorzien is van een monolaag van een alkylmercaptaan of een fluoralkylmercaptaan.

1/1

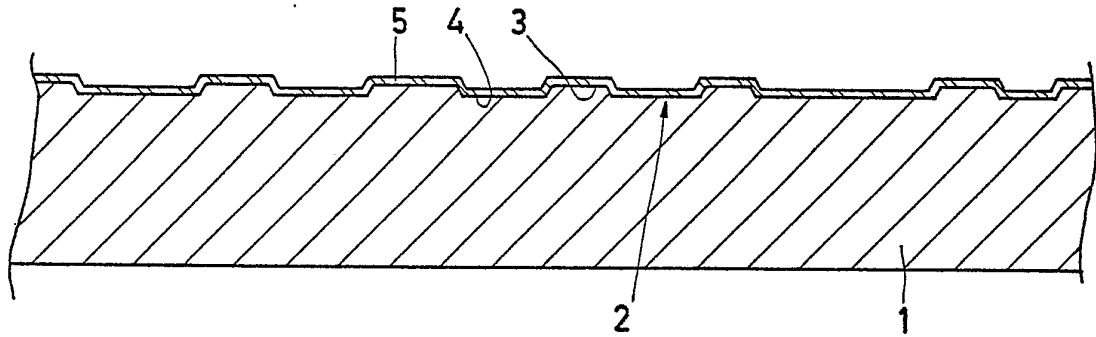


FIG.1

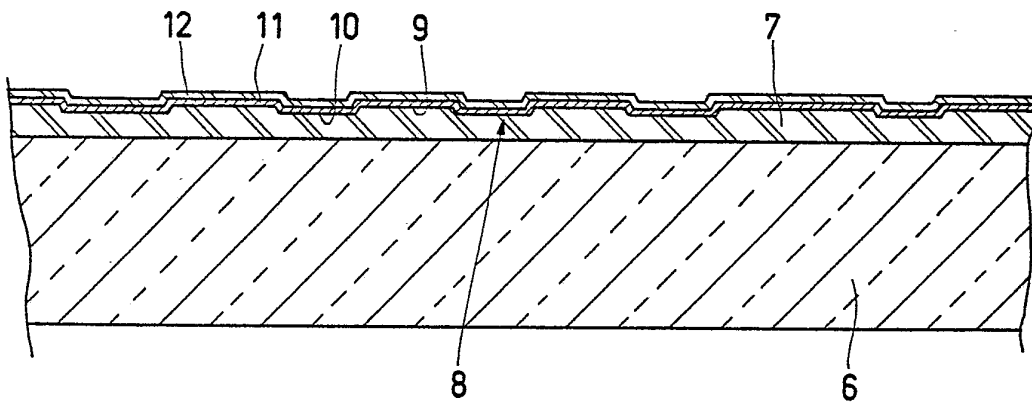


FIG.2

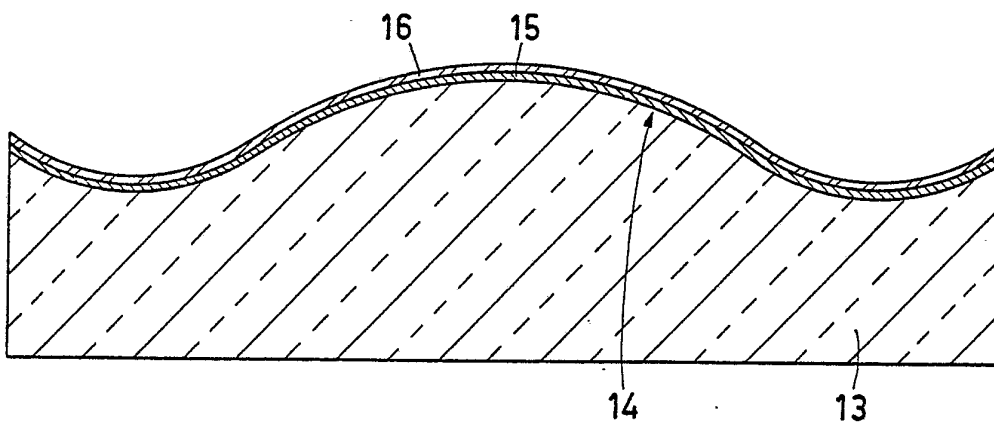


FIG.3

8301070

PHN 10624