



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 287 587**

(51) Int. Cl.:

**G02B 1/04** (2006.01)

**G02B 3/00** (2006.01)

**G02B 5/04** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03818839 .7**

(86) Fecha de presentación : **17.12.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1583987**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **12.10.2005**

(54) Título: **Artículos de soporte de microestructuras curables por radiación.**

(30) Prioridad: **06.01.2003 US 336493**

(73) Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**  
**1 River Road**  
**Schenectady, New York 12345, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2007**

(72) Inventor/es: **Chisholm, Bret, Ja;**  
**Olson, Daniel, Robert;**  
**Hay, Grant;**  
**Molaison, Chris, Anthony;**  
**Siclovan, Tiberiu, Mircea;**  
**Resue, James, Alan y**  
**Coyle, Dennis, Joseph**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2007**

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

**ES 2 287 587 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Artículos de soporte de microestructura curables por radiación.

### 5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a la replicación de superficies de soporte de microestructuras y más particularmente a un género de composiciones resinosas capaces de dicha replicación.

10 La replicación de microestructuras en superficies resinosas es de importancia en diversos campos técnicos tales como la fabricación de señales de tráfico, en las cuales la reflectividad es proporcionada por un revestimiento triédrico estampado, la producción de elementos oftálmicos de lente de Fresnel y de discos de vídeo flexibles, y la fabricación de películas de "mejora del brillo" o de "gestión de la luz" (denominadas en lo sucesivo "LMF" para abreviar) para pantallas de cristal líquido. Para propósitos de replicación, es necesario que la resina tenga propiedades físicas óptimas, incluyendo una temperatura de transición vítreo ( $T_g$ ) lo suficientemente alta como para retener la forma durante el almacenamiento y utilización, y propiedades viscoelásticas que faciliten su conformación, típicamente mediante moldeo, y la retención de la forma a largo plazo que incluye aspectos de las microestructuras de los artículos conformados. Las propiedades viscoelásticas adecuadas incluyen los módulos en los estados vítreo y gomoso dentro de ciertos márgenes, así como temperaturas de transición adecuadas entre esos estados.

20 En la literatura de las patentes se presentan muchas composiciones resinasas adecuadas para la replicación de microestructuras. Una patente cuyo descubrimiento es genérico para una amplia variedad de dichas composiciones es la patente US 4.576.850. Las composiciones allí descritas se caracterizan por segmentos o moléculas "duros" y " blandos" en combinación con moléculas curables por radiación. La mayoría de las veces, los tres tipos de segmentos están 25 presentes en la misma molécula. Una característica clave de los segmentos "duros" es la presencia en los mismos de grupos cíclicos (es decir, carbocíclicos o heterocíclicos). Patentes posteriormente publicadas hacen referencia de forma frecuente al documento 4.576.850 para la presentación de composiciones poliméricas adecuadas y sus precursores.

30 El documento US 5.626.800 presenta un artículo de soporte de microestructuras que comprende una composición de epoxi acrilato curable por UV.

Sin embargo, es interesante desarrollar materiales de LMF resinosos adicionales no presentados en la patente antes mencionada ni en otras publicaciones.

### 35 Resumen de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento de un género de materiales resinosos de base acrílica que tienen propiedades excelentes para la fabricación de LMF y de otros artículos que tengan microestructura.

40 La invención incluye artículos que son curables por radiación para artículos ópticos resinosos que tienen superficies con una microestructura replicada que comprenden una pluralidad de discontinuidades utilitarias que tienen un propósito óptico, dichos artículos ópticos resinosos tienen una temperatura de transición vítreo de al menos 35°C. También se incluyen los artículos ópticos resinosos polimerizados preparados de esta manera.

45 Dichos artículos curables por radiación están libres de moléculas carbocíclicas o heterocíclicas polimerizables y comprenden:

(A.) al menos un monómero acrílico monofuncional seleccionado entre el grupo que consta de:

- 50 (1.) al menos un t-alquil (met)acrilato monomérico,  
 (2.) al menos una (met)acrilamida monomérica N-sustituida o N,N-sustituida, y  
 (3.) al menos un alquil (met)acrilato C<sub>1-8</sub> primario o secundario;

55 (B.) al menos un (met)acrilato multifuncional o un monómero de (met)acrilamida,

(C.) opcionalmente, al menos un (met)acrilato oligomérico multifuncional, y

60 (D.) al menos un fotoiniciador.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de una LMF en una pantalla de cristal líquido retroiluminada.

65 La figura 2 es un gráfico de los módulos de tracción dinámica preferidos de artículos polimerizados ilustrativos preparados de acuerdo con la invención.

**Descripción detallada; realizaciones preferidas**

Los artículos ópticos resinosos de la presente invención se caracterizan por una superficie con microestructura replicada que comprende una pluralidad de discontinuidades utilitarias, tales como proyecciones y depresiones, dicha superficie puede ser fácilmente liberada de un molde después de su polimerización mediante radiación sin perder los detalles del molde y con la retención de la replicación de dicho detalle bajo una amplia variedad de condiciones durante su uso. Los artículos tienen una amplia variedad de propiedades deseables, tales como tenacidad, flexibilidad, claridad y homogeneidad óptica, y resistencia a los solventes comunes. Las microestructuras de dichos artículos tienen una alta estabilidad dimensional térmica, resistencia a la abrasión y a los impactos, e integridad incluso cuando los artículos se doblan hasta ángulos tan grandes como 180°.

El término "microestructura" se utiliza aquí según se define y explica en la patente antes mencionada US 4.576.850, cuyo descubrimiento se incorpora aquí por referencia. Así, significa la configuración de una superficie que describe o caracteriza el propósito o función utilitaria predeterminada deseada del artículo que tiene la microestructura. Discontinuidades tales como proyecciones e indentaciones en la superficie de dicho artículo se desviarán en el perfil de la línea central media trazada a través de la microestructura de forma que la suma de las áreas incluidas en el perfil superficial por encima de la línea central sea igual a la suma de las áreas por debajo de la línea, dicha línea es esencialmente paralela a la superficie nominal (que soporta la microestructura) del artículo. Las alturas de dichas desviaciones estarán típicamente entre aproximadamente ±0,005 y ±750 micrómetros a través de una longitud característica representativa de la superficie, por ejemplo, 1-30 cm, medida con un microscopio óptico o de electrones. Dicha línea central media puede ser plana, cóncava, convexa, aésférica o sus combinaciones. Los artículos en los que dichas desviaciones son de orden bajo, por ejemplo, desde ±0,005 hasta ±0,1 micrómetros ó, preferiblemente, hasta ±0,05 micrómetros, y dichas desviaciones son de ocurrencia infrecuente o mínima, es decir, la superficie está libre de cualquier discontinuidad significativa, son aquellos en los que la superficie de soporte de microestructuras es una superficie esencialmente "plana" o "lisa", dichos artículos son útiles, por ejemplo, como elementos ópticos de precisión o elementos con una interfaz óptica de precisión, tales como las lentes oftálmicas. Artículos en los que dichas desviaciones son de bajo orden y de frecuente ocurrencia incluyen aquellos que tienen microestructura antirreflectante. Artículos en los que dichas desviaciones son de orden alto, por ejemplo entre ±0,1 y ±750 micrómetros y atribuibles a la microestructura comprenden una pluralidad de discontinuidades utilitarias que son iguales o diferentes y que están separadas o son contiguas de forma aleatoria u ordenada, son artículos tales como revestimientos retro-reflectantes triédricos, lentes de Fresnel lineales, discos de vídeo y LMF. La superficie de soporte de microestructuras puede contener discontinuidades utilitarias de dichos órdenes tanto bajos como altos. La superficie de soporte de microestructuras puede contener discontinuidades extrañas o no utilitarias en tanto que sus cantidades o tipos no interfieran significativamente o afecten adversamente las utilidades deseadas predeterminadas de dichos artículo. Puede ser necesario o deseable seleccionar una composición oligomérica particular cuya contracción una vez polimerizada no dé como resultado tales discontinuidades interferentes extrañas, por ejemplo, una composición que se contraiga solamente un 2-6%.

Se suministran detalles de la construcción y configuración de las LMF, por ejemplo, en la patente US 5.900.287, cuyos descubrimientos también se incorporan aquí por referencia. Con referencia a la figura 1, una pantalla retroiluminada de cristal líquido generalmente indicada por 10 incluye una LMF 11 que se sitúa típicamente entre un difusor 12 y un panel 14 de pantalla de cristal líquido. La pantalla retroiluminada de cristal líquido incluye también una fuente 16 de luz tal como una lámpara fluorescente, una guía 18 de luz para transportar la luz para la reflexión hacia el panel 14 de pantalla de cristal líquido y un reflector blanco 20 para reflejar la luz también hacia el panel de pantalla de cristal líquido. La LMF 11 colima la luz emitida desde la guía 18 de luz incrementando así el brillo del panel 14 de pantalla de cristal líquido, haciendo posible que el panel de pantalla de cristal líquido produzca una imagen más nítida y permitiendo reducir la potencia de la fuente 16 de luz para producir un brillo seleccionado. La LMF 11 de la pantalla retroiluminada de cristal líquido es útil en equipos tales como ordenadores, televisiones personales, grabadoras de vídeo, dispositivos móviles de comunicación y pantallas de instrumentación de automóviles y aviación.

Los artículos de la invención son curables por radiación. Esto incluye la situación en la que sólo una parte del artículo, habitualmente el revestimiento que soporta la microestructura, se polimeriza realmente, el substrato y/u otras partes del artículo permanecen sin cambios antes, durante y después de la operación de polimerización mediante radiación. Una característica importante de dichos artículos es el material a partir del cual están fabricados. Dicho material tiene tres componentes esenciales, de entre ellos todos los componentes polimerizables están libres de moléculas carbocíclicas y heterocíclicas. El componente A es al menos un monómero acrílico monofuncional que se selecciona entre cuatro grupos. El término "monómero acrílico" tal como aquí se utiliza designa esteres y amidos de ácidos acrílicos y meta-acrílicos, la inclusión de ambos ácidos se designa por la construcción con paréntesis "(met)acrílico".

El grupo 1 del componente A incluye t-alquil (met)acrilatos monoméricos; es decir, alquil (met)acrilatos que tienen un átomo de carbono terciario unido al átomo de oxígeno alcóxido. En su mayoría estos son alquil (met)acrilatos C<sub>4-8</sub>, siendo particularmente preferidos los t-butil (met)acrilatos y siendo el más preferido el t-butil acrilato.

El grupo 2 incluye (met)acrilamidas monoméricas N-substituidas y N,N-disubstituidas, especialmente acrilamidas. Estas incluyen N-alquilacrilamidas y N,N-dialquilacrilamidas, especialmente aquellas que contienen grupos alquil C<sub>1-4</sub>. Particularmente se prefiere N-isopropilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dietilacrilamida.

El grupo 3 incluye alquil (met)acrilatos C<sub>1-8</sub> primarios y secundarios que pueden contener substituyentes en los grupos alquil. Compuestos no substituidos ilustrativos son el metil acrilato, el metil metacrilato, el etil acrilato y el 1-propil acrilato. Compuestos substituidos ilustrativos, que también pueden funcionar como diluyentes reactivos, son los 2-(N-butilcarbamilo)etil (met)acrilatos. Habitualmente se prefieren los (met)acrilatos C<sub>1-3</sub>, siendo los más preferidos el 5 metil acrilato y el etil acrilato. Otros diluyentes reactivos se enumeran en la patente US 4.576.850 antes mencionada.

Las composiciones curables por radiación que forman los artículos de la invención también incluyen un componente B, que es al menos un monómero de (met)acrilato o (met)acrilamida funcional y que sirve como agente reticulante. Por "monómero de (met)acrilato funcional" se quiere decir un compuesto monomérico (es decir, no polimerizable) 10 que contiene más de un grupo (met)acrílico.

Compuestos adecuados como componente B incluyen los poliol poli(met)acrilatos, típicamente preparados a partir de dioles, trioles y/o tetraoles que contienen 2-10 átomos de carbono. Ejemplos de poli(met)acrilatos adecuados son etileno glicol diacrilato, 1,6-hexanodiol diacrilato, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol triacrilato (trimetilolpropano 15 triacrilato), di(trimetilolpropano) tetraacrilato, pentaeritritol tetraacrilato, los correspondientes metacrilatos y los (met)acrilatos de los derivados alcoxilados (usualmente etoxilados) de dichos polioles. También se incluyen N,N'-alquilenobisacrilamidas, particularmente aquellas que contienen un grupo alquileno C<sub>1-4</sub>. Particularmente se prefiere N,N'-metilenobisacrilamida.

20 Un componente C opcional, cuando está presente, puede servir para el propósito de aportar una ductilidad mejorada y minimizar la contracción cuando se produce la polimerización. Es al menos un (met)acrilato oligomérico multifuncional, habitualmente un di(met)acrilato. Materiales adecuados para el componente C incluyen los poliéter di(met)acrilatos que tienen una temperatura de transición vítreo como máximo de 23°C. Son ejemplos los poli(etilenglicol) y poli(propileno glicol) di(met)acrilatos, que tienen típicamente pesos moleculares en la banda de aproximadamente 25 300-1.000. Los compuestos de este tipo están comercialmente disponibles bajo diferentes marcas comerciales. También se incluyen di(met)acrilatos de polioles de poliesteres y sus oligómeros, según se ejemplifica mediante compuestos comercialmente disponibles tales como el "CN-292", un oligómero de acrilato de poliéster comercialmente disponible en Sartomer Co.

30 El componente C opcional también puede ser un uretano di(met)acrilato oligomérico. Dichos materiales pueden prepararse, por ejemplo, mediante la reacción de un alquileno diisocianato de la fórmula OCN-R<sup>3</sup>-NCO con un diol de la fórmula HO-R<sup>4</sup>-OH, donde cada R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es independientemente un grupo alquileno C<sub>2-100</sub>, para formar un uretano diol diisocianato, seguida de la reacción con un hidroxialquil (met)acrilato. Por ejemplo, un compuesto preferido de este tipo puede prepararse a partir de 2,2,4-trimetilhexileno diisocianato, poli(caprolactona)diol y 2-hidroxietil 35 metacrilato.

40 El componente D de los artículos curables por radiación de esta invención es al menos un fotoiniciador efectivo para promover la polimerización de dichos artículos cuando se exponen a la radiación ultravioleta. Materiales adecuados para su uso como fotoiniciadores se identifican en la patente antes mencionada US 4.576.850 y en trabajos de la mencionada referencia como "Encyclopedia of Polymer Technology". Son ejemplos los éteres de bonzoín, las hidroxi-45 y alcoxialquil fenil cetonas, las tioalquilfenil morfolinoalquil cetonas y los óxidos de acilfosfina. En muchos casos es particularmente útil un material comercialmente disponible denominado "Darocur 4265", que comprende una mezcla de 2-hidroxi-2-propil fenil cetona y óxido de (2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfina.

45 Otras características importantes de la invención son las propiedades de los artículos ópticos resinosos formados mediante polimerización. Estas incluyen una temperatura de transición vítreo (Tg) de al menos 35°C, preferiblemente al menos 40°C. Los artículos polimerizados que tienen temperaturas de transición vítreo inferiores a 35°C no están dentro del alcance de la invención.

50 Otras propiedades preferidas incluyen una resistencia a la tracción en la banda de aproximadamente 70-700 kg/cm<sup>2</sup>, un módulo de elasticidad en la banda de aproximadamente 140-14.000 kg/cm<sup>2</sup>, una elongación hasta la ruptura en la banda de aproximadamente el 5-300%, una homogeneidad óptica de al menos aproximadamente el 91% de transmisión, un valor de niebla inferior a aproximadamente el 5%, un birrefringencia inferior a aproximadamente 0,002 y un módulo de tracción dinámica, E', que cae dentro de los límites del área A-B-C-D de la figura 2. Dicha figura es una 55 versión modificada de la figura 1 de la patente antes mencionada US 4.576.850, que convierte el módulo de esfuerzo cortante dinámico (G'), expresado en dinas/cm<sup>2</sup>, en módulo de tracción dinámica expresado en Pascales.

Las proporciones de los componentes que forman los artículos polimerizables de esta invención pueden variar ampliamente, estando solamente sujetos a la limitación de la Tg y, preferiblemente, a una o más de las otras propiedades preferidas anteriormente descritas. La mayoría de la veces, los componentes A y B constituyen cada uno aproximadamente un 1-98% del peso y el componente C, cuando está presente, aproximadamente un 5-75% del artículo, basándose en los componentes polimerizables totales (habitualmente el total de los componentes A, B y C). El componente D, el fotoiniciador, está presente en una menor cantidad que es efectiva para promover la polimerización bajo la exposición a la radiación ultravioleta, generalmente en la banda de aproximadamente un 0,005-3% y preferiblemente aproximadamente un 0,005-1%, basándose en los componentes polimerizables totales.

Los artículos curables por radiación de esta invención pueden prepararse simplemente mezclando sus componentes, con una mezcla eficaz para producir una mezcla homogénea. A menudo se prefiere eliminar las burbujas de aire

# ES 2 287 587 T3

mediante la aplicación de vacío o mediante un procedimiento similar, con un suave calentamiento si la mezcla es viscosa y moldeando o creando de cualquier otra forma una película de la mezcla resultante sobre una superficie deseada. La película puede entonces ser cargada en un molde que soporta la microestructura a replicar y se polimeriza mediante la exposición a la radiación ultravioleta, produciendo los artículos ópticos resinosos polimerizados de la invención que tienen las propiedades antes mencionadas. Si se polimeriza sobre una superficie diferente de la superficie sobre la cual se va a utilizar, el artículo óptico resinoso puede transferirse a la otra superficie.

Dicho proceso de polimerización se dirige en sí mismo a la producción rápida en masa de artículos sin impacto medioambiental adverso ya que no sólo está involucrada una menor cantidad de solvente u de otros agentes volátiles sino que la polimerización puede llevarse a cabo a temperatura y presión ambiental. El proceso también se dirige en sí mismo a la replicación de artículos con una microestructura que comprenda discontinuidades utilitarias, tales como proyecciones y depresiones, que son fácilmente liberados del molde sin la pérdida del detalle del molde y con una retención de la replicación de dicho detalle bajo una amplia variedad de condiciones durante su uso. Los artículos pueden formarse con una amplia variedad de propiedades deseadas, tales como tenacidad, flexibilidad, caridad óptica y homogeneidad y resistencia a los solventes comunes, la microestructura de dichos artículos tiene una alta estabilidad dimensional térmica, resistencia a la abrasión y al impacto, e integridad incluso cuando los artículos son doblados.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otra forma. Los porcentajes de los constituyentes monoméricos y del fotoiniciador se basan en los constituyentes monoméricos totales. Los módulos de tracción dinámica de todos los ejemplos caen dentro de la región A-B-C-D de la figura 2.

## Ejemplos 1-5

En un matraz de tres cuellos equipado con embudo de adición, una sonda de temperatura y una agitador mecánico se cargaron 31,2 ml de 2,2,4-trimetilhexano 1,6-diisocianato y 50 mg de dibutil dilaurato. El embudo de adición se cargó con 39,75 g de policaprolactona diol (Mn. 530) caliente, que se añadió al contenido del matraz a 55-60°C. La mezcla se agitó entonces a 65°C durante 14 horas. Despues se enfrió el matraz hasta 55°C y se añadió una mezcla de 18,7 ml de 2-hidroxietil metacrilato y 100 ml de hidroquinona monometil éter mientras se mantenía la temperatura en la banda de 54-58°C. La mezcla se agitó a 55°C durante 10-12 horas hasta que se verificó la finalización de la reacción mediante espectroscopia de infrarrojos. El producto fue el deseado dimetacrilato de uretano oligomérico, designado algunas veces de ahora en adelante “oligómero dimetacrilato”.

En cada ejemplo, se pesó una mezcla de oligómero dimetacrilato, metil metacrilato y, en algunos ejemplos, pentaeritritol triacrilato en una cantidad total de 5-10 g en un vial de centelleo y se añadió un 3% de fotoiniciador “Darocur 4265”. Los componentes se mezclaron con una mezcladora de torbellino. El vial de centelleo sin tapón se colocó en un horno de vacío y se hizo el vacío en el horno para eliminar las burbujas de aire de la solución. Si la mezcla del revestimiento era altamente viscosa, la temperatura del horno de vacío se aumentó hasta los 50°C para facilitar la eliminación de las burbujas de aire. Entonces se vertió aproximadamente 1 g de mezcla en el interior de una cubeta de aluminio de 5 cm de diámetro. La cubeta se inclinó para extender la mezcla a través del fondo completo de la cubeta. Si la mezcla era viscosa, la cubeta se colocó en un horno de aire circulante fijado a 80°C para calentar la mezcla, lo que permitió que la mezcla se extendiese mejor por el fondo de la cubeta. La solución extendida y nivelada se polimerizó entonces mediante radiación ultravioleta en un procesador de ultravioletas. Se utilizaron dos lámparas de 600 vatios con una velocidad de la cinta de 12 pies/min (366 cm/min), una distancia de la lámpara a la cinta de 4 pulgadas (10,16 cm) y el revestimiento pasó 10 veces a través del procesador. Se colocó un plato de cultivo al revés sobre la cubeta de aluminio que contenía el revestimiento para evitar que la cubeta fuese empujada por el aire sobre la cinta.

Se analizaron las películas para hallar el módulo vítreo de meseta (G), el módulo gomoso de meseta (R) y la temperatura de transición vítreo (Tg) usando un analizador Rheometrics Solids. Los resultados se dan en la tabla I.

TABLA I

Ejemplo	1	2	3	4	5
Oligómero dimetacrilato, %	30,9	51,6	51,6	72,2	72,2
Metil metacrilato, %	63,9	48,4	43,3	27,8	22,7
Pentaeritritol triacrilato, %	5,2	—	5,1	--	5,1
G, MPa	1.420	1.110	1.000	734	1.170
R, MPa	8,1	4,7	10,3	7,7	16,6
Tg, °C	91	58	81	48	59

## ES 2 287 587 T3

## Ejemplos 6-14

Se realizó el procedimiento de polimerización de los ejemplos 1-5 sobre una serie de mezclas de t-butil acrilato, en diferentes ejemplos, con poliéster acrílico "CN-292", tetraetileno glicol diacrilato, trimetilolpropano triacrilato y trimetilolpropano triacrilato etoxilado y se empleó un 0,01% de fotoiniciador. Los resultados se muestran en la tabla II.

TABLA II

10

Ejemplo	6	7	8	9	10	11	12	13	14
t-Butil acrilato, %	95	90	95	90	95	95	90	95	90
Poliéster acrílico "CN-292", %	5	10	--	--	--	--	--	--	--
Tetraetileno glicol diacrilato, %	--	--	5	10	--	--	--	--	--
Trimetilolpropano triacrilato, %	--	--	--	--	5	--	--	--	--
Trimetilolpropano triacrilato etoxilado, %	--	--	--	--	--	--	--	5	10
Di-(trimetilolpropano) tetraacrilato, %	--	--	--	--	--	5	10	--	--
G, MPa	1.080	1.960	1.450	1.450	1.210	849	1.560	1.140	920
R, MPa	0,7	2,8	1,3	3,1	1,8	--	--	1,2	3,6
Tg, °C	55	67	56	60	73	71	83	62	72

40

## Ejemplos 15-24

Se realizó el procedimiento de polimerización de los ejemplos 6-14 sobre una serie de mezclas de N,N-dimetilacrilamida o N,N-diethylacrilamida, en diferentes ejemplos, con N,N-metilenobisacrilamida y 1,6-hexanodiol diacrilato. Los resultados se muestran en la tabla III.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

TABLA III

Ejemplo	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
N,N-Dietilacrilamida, %	95	90	--	--	--	--	71,4	68,2	--	--
N,N-Dimetilacrilamida, %	--	--	95	90	95	90	--	--	--	--
N-t-Butilacrilamida, %	--	--	--	--	--	--	23,8	22,7	--	--
N-Isopropilacrilamida, %	--	--	--	--	--	--	--	--	47,6	71,4
N,N-Metilenobis-acrilamida, %	--	--	--	--	--	5	10	10--	--	--
t-Butil acrilato, %	--	--	--	--	--	--	--	--	47,6	23,8
1,6-Hexanodiol acrilato, %	5	10	5	10	--	--	4,8	9,1	4,8	4,8
G, MPa	89.300	10.700	10.700	19.000	10.400	20.200	10.000	8.660	11.400	12.100
R, MPa	20,0	60,7	21,9	63,1	25,5	20,6	--	71,2	26,3	32,5
Tg, °C	114	113	155	157	180	198*	145	144	128	156

\*Segunda Tg a 232° C

## ES 2 287 587 T3

## Ejemplo 25-31

Se realizó el procedimiento de polimerización de los ejemplos 6-14 sobre una serie de mezclas de t-butil acrilato y 1,6-hexanodiol diacrilato y, en diferentes ejemplos, poli(propilenglicol Mn 540) diacrilato y el oligómero dimetacrilato del ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla IV.

TABLA IV

Ejemplo	25	26	27	28	29	30	31
t-Butil acrilato, %	85	80	75	20	35	5,0	70
1,6-Hexanodiol diacrilato, %	10	10	10	10	10	10	10
Poli(propilenglicol) diacrilato, %	5	10	15	—	—	—	—
Oligómero dimetacrilato, %	--	—	—	70	55	40	20
G, MPa	6.100	9.800	14.000	—	11.000	17.000	15.000
R, MPa	41	36	47	14	100	88	59
Tg, °C	64,5	57,5	47,7	38	38	44	53

## Ejemplos 32-38

Se realizó el procedimiento de polimerización de los ejemplos 6-14 sobre una serie de mezclas de N,N-dimetilacrilamida, 1,6-hexanodiol diacrilato y, en diferentes ejemplos, poli(propilenglicol Mn 540) diacrilato y el oligómero dimetacrilato del ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla V.

TABLA V

Ejemplo	32	33	34	35	36	37	38
N,N-Dimetilacrilamida, %	85	80	75	20	35	5,0	70
1,6-Hexanodiol diacrilato, %	10	10	10	10	10	10	10
Poli(propilenglicol) diacrilato, %	5	10	15	—	—	—	—
Oligómero dimetacrilato, %	--	—	—	70	55	40	20
G, MPa	7.600	11.000	20.000	26.000	18.000	17.000	13.000
R, MPa	58	59	78	190	150	105	65
Tg, °C	151	136	116	63	74	88	106

# ES 2 287 587 T3

## Ejemplo 39-42

Se realizó el procedimiento de polimerización de los ejemplos 6-14 sobre una serie de mezclas de N,N-dimetilacrilamida, t-butil acrilato, 1,6-hexanodiol diacrilato y poli(propilenglicol Mn 540) diacrilato. Los resultados se muestran en la tabla VI.

TABLA VI

Ejemplo	39	40	41	42
N,N-Dimetil acrilamida, %	42,5	37,5	40	37,5
t-Butil acrilato, %	42,5	37,5	40	37,5
1,6-Hexanodiol diacrilato, %	10	20	10	10
Poli(propilenglicol) diacrilato, %	5	5	10	15
G, MPa	12.000	860	840	870
R, MPa	43	—	63	80
Tg, °C	115	124	105	91

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

5 1. Un artículo que es curable por radiación en un artículo óptico resinoso que tiene una superficie con una microestructura replicada que comprende una pluralidad de discontinuidades utilitarias que tienen un propósito óptico, dicho artículo óptico resinoso tiene una temperatura de transición vítreo de al menos 35°C;

dicho artículo curable por radiación está libre de moléculas carbocíclicas y heterocíclicas polimerizables y comprende:

10 (A) al menos un monómero acrílico monofuncional seleccionado entre el grupo constituido por:

(1) al menos un t-alquil (met)acrilato monomérico,

15 (2) al menos una (met)acrilamida monomérica N-sustituida o N,N-disustituida y

(3) al menos un alquil (met)acrilato C<sub>1-8</sub> primario o secundario;

20 (B) al menos un monómero de (met)acrilato o (met)acrilamida multifuncional;

25 (C) opcionalmente, al menos un (met)acrilato oligomérico multifuncional; y

(D) al menos un fotoiniciador.

25 2. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el componente A-1 es un t-butil (met)acrilato.

30 3. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el componente A-3 es metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, 1-propil acrilato o un 2-(N-butilcarbamilo)etil (met)acrilato.

35 4. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el componente B es al menos un poliol poli(met)acrilato.

5 5. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 4 en el que el componente B es etilenglicol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol tri(met)acrilato, di(trimetilolpropano) tetra(met)acrilato o pentaeritritol tetra(met)acrilato.

35 6. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el componente B es al menos un N,N'-alquilenbisacrilamida.

40 7. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el componente B es N,N'-metilenbisacrilamida.

8. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende el componente C.

45 9. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el componente C es un poliéster di(met)acrilato oligomérico que tiene una temperatura de transición vítreo de al menos 23°C.

10. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el componente A constituye aproximadamente un 10-98% del peso en base a los componentes polimerizables totales.

50 11. Un artículo que es curable por radiación en un artículo óptico resinoso que tiene una superficie con una microestructura replicada que comprende una pluralidad de discontinuidades utilitarias que tienen un propósito óptico, dicho artículo óptico resinoso tiene una temperatura de transición vítreo de al menos 40°C;

dicho artículo curable por radiación está libre de moléculas carbocíclicas y heterocíclicas polimerizables y comprende:

55 (A) al menos un monómero acrílico monofuncional seleccionado entre el grupo constituido por:

(1) t-butil (met)acrilato,

60 (2) N-isopropilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida o N,N-dietilacrilamida, y

(3) metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, 1-propil acrilato o un 2-(N-butilcarbamilo)etil (met)acrilato,

65 (B) al menos al menos un monómero de (met)acrilato o (met)acrilamida multifuncional seleccionado entre el grupo constituido por etilenglicol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol tri(met)acrilato, di(trimetilolpropano) tetra(met)acrilato, pentaeritritol tetra(met)acrilato y N,N'-metilenobisacrilamida,

ES 2 287 587 T3

(C) opcionalmente al menos un (met)acrilato oligomérico multifuncional seleccionado entre el grupo constituido por poliéster di(met)acrilatos oligoméricos que tienen una temperatura de transición vítrea como máximo de 23°C, di(met)acrilatos de poliéster polioles y sus oligómeros y uretano di(met)acrilatos oligoméricos; y

5 (D) al menos un fotoiniciador.

12. Un artículo óptico resinoso formado curando por radiación ultravioleta un artículo de acuerdo con la reivindicación 1.

10

15

20

25

30

35

40

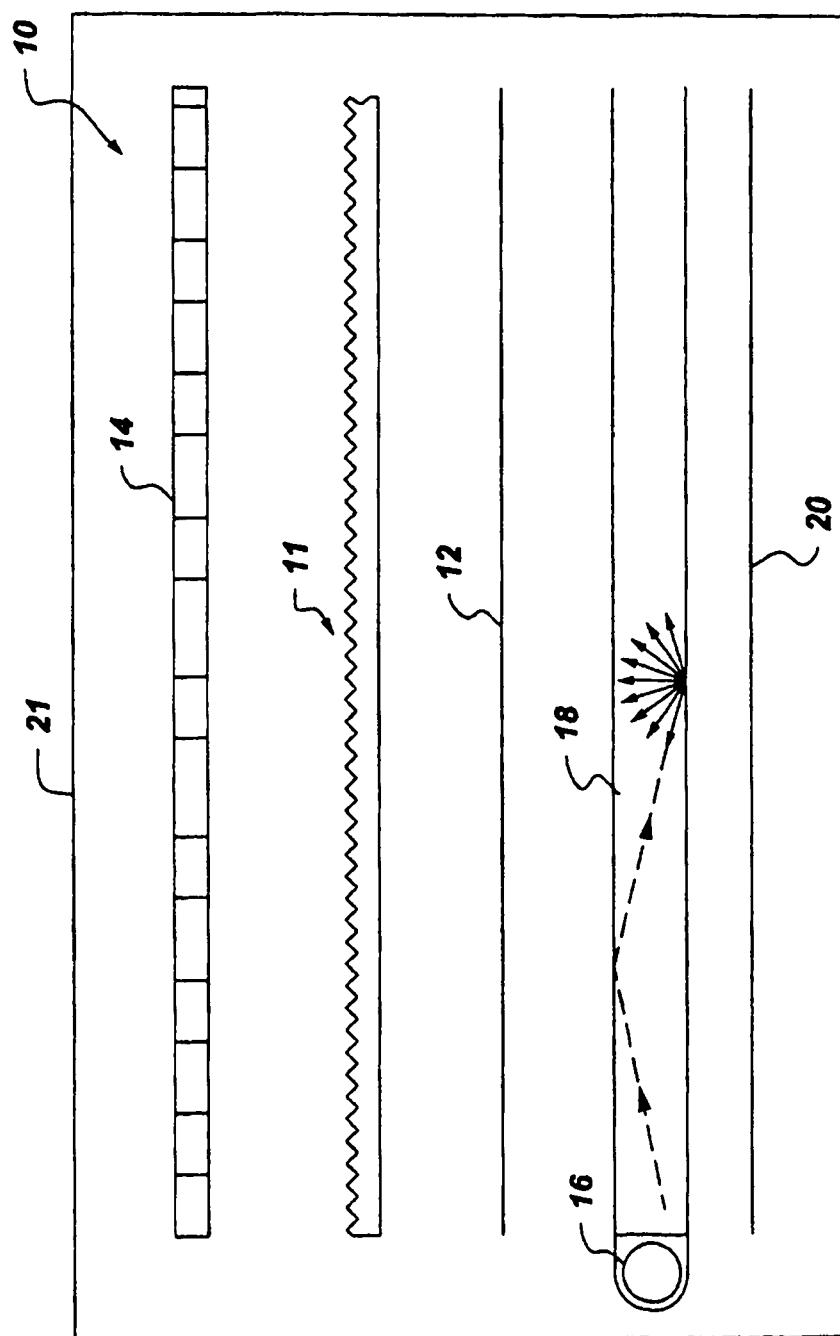
45

50

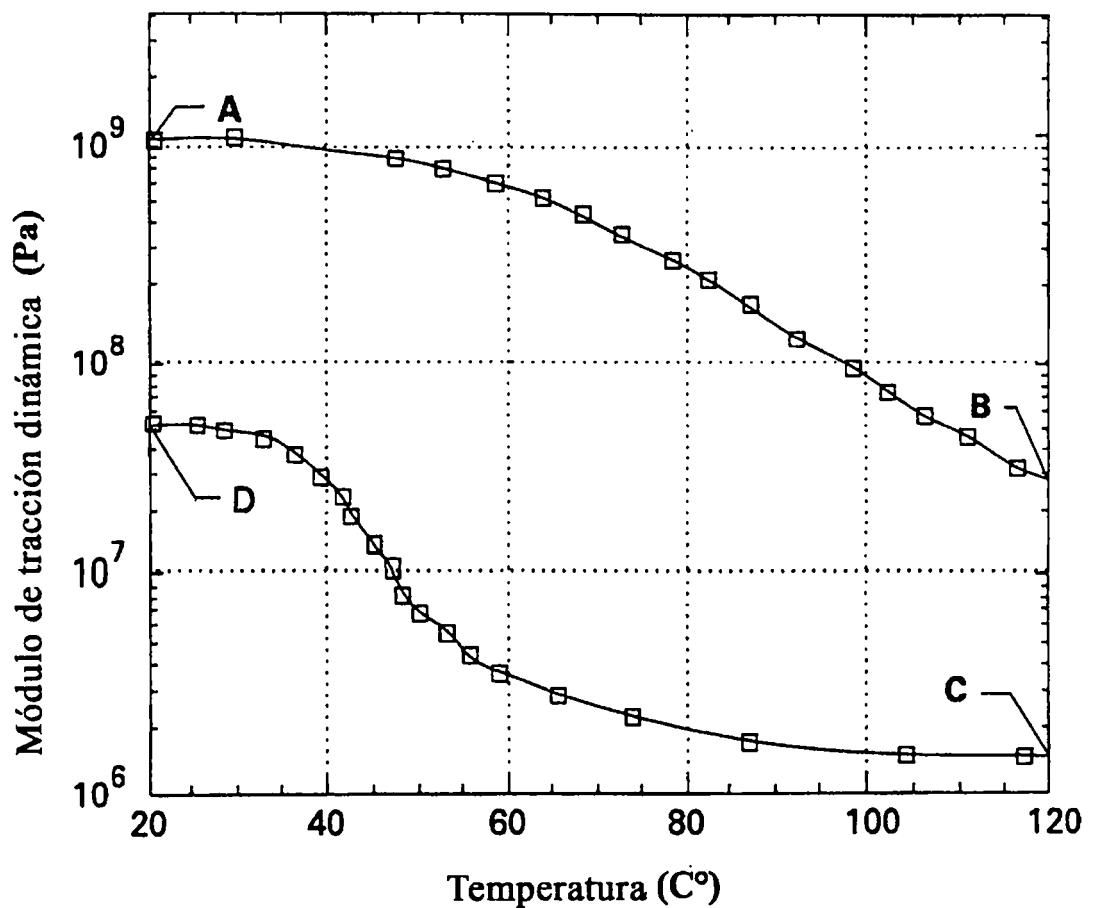
55

60

65



*Fig. 1*



*Fig. 2*