公告本 發明專利說明書

（填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：92100318 ※IPC分類：B29D 11/00

※ 申請日期：92. 1. 8.

壹、發明名稱

（中文）印模之製備方法及藉由進行UV光起始陽離子聚合而得之印模

（英文）METHOD OF MANUFACTURING A REPLICA AS WELL AS A REPLICA OBTAINED BY CARRYING OUT AN UV LIGHT-INITIATED CATIONIC POLYMERIZATION

貳、發明人（共 4 人）

發明人 1 （如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**）

姓名：(中文) 約翰 喬治 克魯斯特波爾

(英文) JOHAN GEORGE KLOOSTERBOER

住居所地址：(中文) 荷蘭愛因和文市普羅何斯蘭路6號

(英文) PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

參、申請人（共 1 人）

申請人 1 （如申請人超過一人，請填**說明書申請人續頁**）

姓名或名稱：(中文) 荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

(英文) KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

住居所或營業所地址：(中文) 荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號

(英文) GROENEWOUDSEWEG 1, 5621 BA EINDHOVEN, THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

代表人：(中文) J. L. 凡 德 渥

(英文) J. L. VAN DER VEER

發明人 2

姓名：(中文) 福萊德立克斯　約翰尼斯　陶斯萊格

(英文) FREDERICUS JOHANNES TOUWSLAGER

住居所地址：(中文) 荷蘭愛因和文市普羅何斯蘭路6號

(英文) PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

發明人 3

姓名：(中文) 伊邁爾　約翰尼斯　卡爾　維斯提真

(英文) EMILE JOHANNES KAREL VERSTEGEN

住居所地址：(中文) 荷蘭愛因和文市普羅何斯蘭路6號

(英文) PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

發明人 4

姓名：(中文) 漢德利克　羅勒夫　史塔培

(英文) HENDRIK ROELOF STAPERT

住居所地址：(中文) 荷蘭愛因和文市普羅何斯蘭路6號

(英文) PROF. HOLSTLAAN 6, 5656 AA EINDHOVEN, THE NETHERLANDS

國籍：(中文) 荷蘭 (英文) THE NETHERLANDS

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：＿＿＿＿＿＿＿＿

☑ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號　順序註記】

1. 荷蘭；2002年01月11日；1019727
2.
3.

☑ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號　順序註記】

1. 荷蘭；2002年01月11日；1019727
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號　順序註記】

1.
2.
3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐國內微生物　【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

1.
2.
3.

☐國外微生物　【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

1.
2.
3.

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

[技術領域]

本發明係關於一種製備一印模的方法，該方法包含在一具有預成形的表面之前鑄模和一具有預成形的表面之後鑄模之間提供一可聚合樹脂組合物，進行一固化處理以及從該等鑄模中移出以此方式製得的印模，其中印模含有一固態主體，其中該前鑄模之表面形狀和該後鑄模之表面形狀被重現在其上。本發明進一步關於一藉由進行UV光起始陽離子聚合而得之印模。

[先前技術]

這樣的方法從以本申請案的題目申請之美國專利第4,890,905號說明書中可以得知。該印模製程使用具有精確定義的表面輪廓之鑄模或模版，該表面輪廓為該印模之預期光學輪廓的負像。若欲嚴謹的量定該鑄模或模版的表面輪廓，一定要將該印模之合成樹脂的收縮量列入考慮。在該鑄模內提供一些液態的、可固化的合成樹脂組合物。該含有一前部和一後部的鑄模被關閉，因此該合成樹脂散佈至該鑄模之兩個部分的預成形表面之間。此合成樹脂混合物被固化並且該印模形成。然後該印模從該鑄模中被移出。該合成樹脂印模的表面是對應的鑄模之兩個部分的表面的負像。該印模製程的優點是光學構件，例如具有複雜折射表面的透鏡，例如一非球狀面，可以以一比較簡單的方式製備，而不需使一基材，例如玻璃，經受複雜的研磨處理以得到預期的表面形狀。這樣一個利用聚合來複製的缺點

是收縮的發生。特別是若該可鍵結的樹脂組合物的流動被凝膠作用(gelation)或黏度實質上的增加所妨礙，則進一步的聚合會導致應力的產生或甚至是早期分層。若該產物接著從該鑄模被移出，特別是如在一印模製程的情況中，應力只會產生部份緩和，特別是如果所形成的產物係由高密度交聯聚合物網絡所形成。但是這樣一個連結的聚合物網絡對所形成之產物的內聚力來說是所欲的。

[發明內容]

因此，本發明之一目的是提供一可聚合的樹脂組合物，其中若其倚靠一鑄模被固化，在從該鑄模中移出之後會展現出盡可能小的緩和，因此表現出盡可能精確的該鑄模的形狀。

本發明之另一個目的是提供一種製備一印模的方法，該方法應用一可聚合的樹脂組合物，其也以一高反應速率和可以被UV光控制的反應為特色。

本發明之再一個目的是提供一種製備一印模的方法，該方法中的可聚合樹脂在固化期間對氧氣是實質上不敏感的，因此部分沒有完全被該鑄模封入的樹脂在環境空氣下仍然是可固化的，由此避免了用惰性氣體圍包該鑄模的需要。

本發明之又一個目的是提供一種製備一印模的方法，該方法應用一可聚合樹脂組合物，其最終產物符合目前在透光度和硬度方面對可用產物的品質要求。

本發明之更進一步的目的是提供一種製備一印模的方

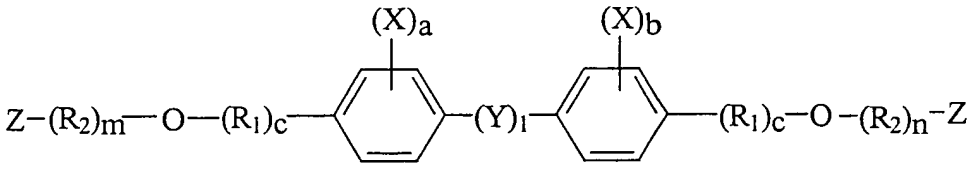
法，其中一可聚合樹脂組合物被應用，其黏度非常低因此可以在該印模製程中精確地控制投入量而不會有任何問題。

在前面段落中提到的方法之特色根據本發明係該固化處理係一UV光起始陽離子聚合，使用之樹脂組合物係一含有至少兩個陽離子上可聚合的環乙醚基團之化合物，其只在至少已發生30%的轉化時才有發生凝膠作用的徵兆，轉化可以在該鑄模中於適當的固化條件下達到。

藉由利用這樣一個可鍵結的樹脂組合物，該最終產物將會因為延遲的凝膠作用和相對小的收縮量而在實質上免除收縮應力。根據申請人，該相對低程度的收縮量對於一事實有所助益，即目前固化處理所植基的開環製程(ring-opening process)並不會導致化學鍵數目的明顯改變，相反的，起始產物中的化學鍵數目和鍵結產物中的化學鍵數目多少會互相對應，因此只會發生小程度的收縮。相反地，在已知的(甲基)丙烯酸酯化合物中，其係從前述的美國專利第4,890,905號說明書中得知，會引起化學鍵數目的增加，其解釋了較大程度的收縮的原因。此外，在根據本發明之化合物中，凝膠作用和玻璃化不會在達到一高的轉換百分比之前發生，因此應力的產生會在非常晚期才開始。根據本申請人，此驚人的效果是來自於一出於意料之外的大量的鏈轉移，因此在鍵結反應開始時主要會形成比較小的分子，其不會形成一凝膠，直到達到高轉換百分比。若根據本發明之方法被應用來複製例如CD隨身聽的半球形透鏡，

根據本發明之可鍵結組合物的應用會導致鑄模的形狀實質上完全與最後形成的產物相合，因此需要的收縮校正就小許多。此外，在該產物從該鑄模移出之後，需要的緩和較少，可預期的是在複製的透鏡形狀中擴展的量在前述的製造製程中會小許多。根據本發明之方法特別適合用來複製需要精確的(次微米)複製形狀之表面凹凸不平的結構。

可以適用在根據本發明之方法以製備一印模的化合物包含一通式如下之可鍵結樹脂組合物：



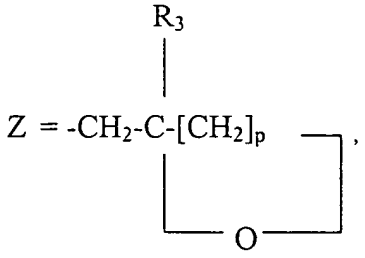
其中：

Y=-O-、$-SO_2-$、$-CH_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-C(CH_3)_2-$、-C(=O)-、-O-C(=O)-、-O-C(=O)-O-，

X=鹵素或CH_3，

R_1=$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$，

R_2=$-OCH_2CH_2-$、$-OCCH_3HCH_2-$、$-OCH_2CCH_3H-$、$-OCH_2CHOHCH_2-$，



R_3=H、C_nH_{2n+1}，

一恰當的印模是要求精確(次微米)的複製成品之任何表面凹凸不平的結構。一恰當的印模之一進一步的實例是一光學構件，特別是一(非)球狀透鏡、一透鏡陣列、一稜鏡、一光閘或其他光學應用上表面凹凸不平的結構或其組合物。

本發明之這些和其他觀點將會因參考如下所述的實施例及其說明而變得顯而易見。

[實施方式]

比較實施例

一非球面透鏡藉由一般熟悉的光學印模方法來製備，其提供一含有一單體、一光起始劑以及，若是需要的話，一感光劑之反應混合物至一非球面鑄模中並壓製(press)，以使該液體在一前鑄模之預成形表面和一後鑄模之預成形表面之間散佈而不會含有氣泡。然後，該反應混合物暴露在源自一高壓汞燈並且穿透該前鑄模和後鑄模之至少一個的UV光下，該高壓汞燈配置有濾光器而使得只有光譜範圍在320至390奈米內的光可以發射。若是需要，該曝光製程可以在UV光穿透該前鑄模和該後鑄模兩者的情況下執行，假如兩個鑄模都具有可以透光的形式的話。在曝光製程之後，該等透鏡從該等鑄模中被移出並且做光學和機械測試。

上述的光學印模方法係利用一在2,2-雙(4-(2-異丁烯氧基乙-1-氧基)苯基)丙烷中具有4%的2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(2,2-dimethyloxy-1,2-diphenylethane-1-on)的溶液之反應混合物來進行。此混合物在室溫下以40毫瓦/平方公分(mW/cm^2)

的強度曝光7秒接著移開，然後在室溫下以10毫瓦/平方公分再曝光1小時並在140℃下靜置在黑暗中16小時。以此方式得到的該等透鏡具有光學及機械特性。

在聚合製程期間，該混合物展現約7%的收縮。使用這樣的反應混合物，該非球面鑄模必須以一反覆的製程校正以得到預期形狀的透鏡。

根據本發明之實施例

在上文之比較實施例中所述的一般熟悉的光學印模方法被使用，除了使用的反應混合物是一在2,2-bis(4-(glycidyloxy)phenyl)propane中具有4.75%的diphenyliodoniumhexafluoroarsenate和0.25%的蒽(anthracene)的溶液之外。此混合物然後在室溫下以100毫瓦/平方公分的強度曝光7秒接著移開，然後在室溫下以10毫瓦/平方公分再曝光1小時，並在110℃下靜置在黑暗中8小時。以此方式得到的該等透鏡具有光學及機械特性。

在聚合製程期間，該混合物展現約2.3%的收縮。使用這樣一種含有一包含至少兩種陽離子上可聚合的環乙醚基團之化合物的反應混合物，就不需要，或幾乎不需要，像在該比較實施例中所使用的反應混合物一般校正該非球面鑄模以求得到預期形狀的透鏡。此有利的結果對於在從該鑄模移出之後，幾乎沒有發生任何應力緩和此一事實有所助益。此非常小程度的應力緩和，與在該比較實施例中所使用的反應混合物相較，根據本申請人，對降低收縮量和延緩凝膠作用的組合是有貢獻的。

製備該等透鏡的設備較佳者應包含在固化製程期間可讓至少一個鑄模在軸方向上移動，如在美國專利第4,477,328號中所揭示者，或在固化期間可執行對單體的補充，如在美國專利第4,812,346號中所揭示者。

肆、中文發明摘要

本發明係關於一種製備一印模的方法，該方法包含在一具有預成形的表面之前鑄模和一具有預成形的表面之後鑄模之間提供一可聚合樹脂混合物，進行一固化處理以及從該等鑄模移出以此方式製得的印模。本發明進一步關於一藉由進行UV光起始陽離子聚合而得之印模。

伍、英文發明摘要

The invention relates to a method of manufacturing a replica, which method comprises the provision of a polymerizable resin composition between a front mold having a pre-shaped surface and a back mold having a pre-shaped surface, carrying out a curing treatment and removing the replica thus manufactured from the molds. The invention further relates to a replica obtained by carrying out a UV light-initiated cationic polymerization.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

97.11.20

n=大於等於1的整數，

p=1-4，

m、a、b、c每一個都是範圍在0-4的整數。

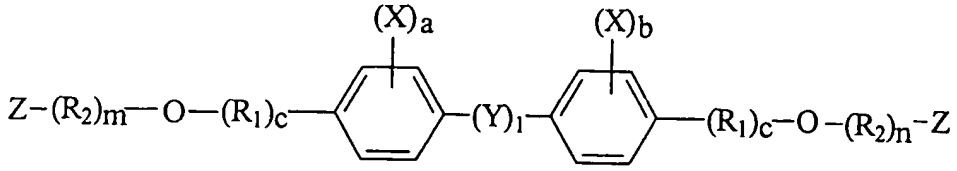
用來做為該可鍵結樹脂組合物者也可以由一係選自1,2,7,8-雙環氧辛烷、3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧羥基環己烷羧酸酯、雙-(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、雙-(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)己二酸酯以及C_{12}-C_{14}-烷基甘油醚和其相對應的氧雜環丁烷化合物之化合物所構成。一特別適用的環氧丙烷化合物是1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯。

取決於所選擇的可鍵結樹脂組合物的黏度，在特定實施例中，該可鍵結樹脂組合物另外含有一反應稀釋液可能是較佳的，該稀釋液較佳者係選自丁基甘油醚、庚基甘油醚、辛基甘油醚、烯丙基甘油醚、對-三級-丁基苯基甘油醚、苯基甘油醚、甲酚甘油醚、1,4-丁二醇之二甘油醚、新戊二醇之二甘油醚、聚丙二醇之二甘油醚、乙烯基二氧環己烷、recorcinol之二甘油醚、以及亞油酸二聚物之二甘油醚以及其對應的氧雜環丁烷化合物。

本發明進一步係關於藉由對一含有至少兩個陽離子上可聚合之環乙醚基團的化合物進行UV光起始陽離子聚合而得之印模，該化合物直到至少已發生30%的轉化時才會產生凝膠現象，轉化可以在該鑄模中於適當的固化條件下達到，若需要的話在一反應稀釋液的存在下。

拾、申請專利範圍

1. 一種製備一印模的方法，該方法包含在一具有預成形的表面之前鑄模和一具有預成形的表面之後鑄模間提供一可聚合樹脂組合物，進行一固化處理以及從該等鑄模中移出以此方式製得的印模，該印模含有一固態主體，其中該前鑄模之表面形狀和該後鑄模之表面形狀被重現在其上，其特徵在於該固化處理係一UV光起始陽離子聚合作用，所使用的樹脂組合物係對氧氣是實質上不敏感(無須惰性氣體)的化合物，且該化合物係由下列通式來表示：



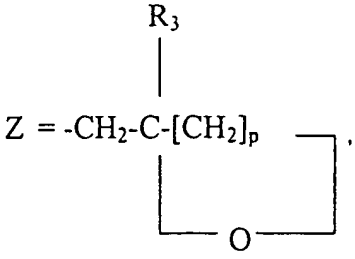
其中：

Y=-O-、$-SO_2-$、$-CH_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-C(CH_3)_2-$、-C(=O)-、-O-C(=O)-、-O-C(=O)-O-，

X=鹵素或CH_3，

R_1=$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$，

R_2=$-OCH_2CH_2-$、$-OCCH_3HCH_2-$、$-OCH_2CCH_3H-$、$-OCH_2CHOHCH_2-$，



R_3=H、C_nH_{2n+1}，

n=大於等於1的整數，

p=1-4，

m、a、b、c每一個都是範圍在0-4的整數，

其只顯示在至少已發生30%的轉化時才有發生凝膠作用的徵兆，轉化可以在該鑄模中於發生有關固化條件下達到。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該樹脂組合物進一步包含一反應稀釋液。

3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於該化合物係選自1,2,7,8-雙環氧辛烷、3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧羥基環己烷羧酸酯、雙-(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、雙-(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)己二酸酯以及C_{12}-C_{14}-烷基甘油醚和其相對應的氧雜環丁烷化合物，特別是環氧丙烷化合物是1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯。

4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於用來做為該反應稀釋液者係由一化合物所構成，其係選自丁基甘油醚、庚基甘油醚、辛基甘油醚、烯丙基甘油醚、對-三級-丁基苯基甘油醚、苯基甘油醚、甲酚甘油醚、1,4-丁二醇之二甘油醚、新戊二醇之二甘油醚、聚丙二醇之二甘油醚、乙烯基二氧環己烷、recorcinol之二甘油醚、聚丙二醇之二甘油醚以及亞油酸二聚物之二甘油醚以及其對應的氧雜環丁烷化合物。

5. 一種如申請專利範圍第1項之方法所製得之具有改良收

縮性之印模，其特徵在於此印模在至少一側上含有一表面凹凸不平的結構，該表面凹凸不平的結構必須符合形狀需要精確度的高標準(次微米)要求。

6. 如申請專利範圍第5項之印模，其特徵在於得到的印模係一光學構件。

7. 如申請專利範圍第6項之印模，其特徵在於所得到的光學構件係一(非)球狀透鏡、一透鏡陣列、一稜鏡、一光閘或其他光學應用上表面凹凸不平的結構、或其組合物。

8. 如申請專利範圍第5項之印模，其特徵在於該化合物係選自1,2,7,8-雙環氧辛烷、3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧羥基環己烷羧酸酯、雙-(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、雙-(3,4-環氧-6-甲基環己基甲基)己二酸酯以及C_{12}-C_{14}-烷基甘油醚和其相對應的氧雜環丁烷化合物，特別是環氧丙烷化合物是1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯。

9. 如申請專利範圍第5項之印模，其特徵在於用來做為該反應稀釋液者係由一化合物所構成，其係選自丁基甘油醚、庚基甘油醚、辛基甘油醚、烯丙基甘油醚、對-三級-丁基苯基甘油醚、苯基甘油醚、甲酚甘油醚、1,4-丁二醇之二甘油醚、新戊二醇之二甘油醚、聚丙二醇之二甘油醚、乙烯基二氧環己烷、recorcinol之二甘油醚、聚丙二醇之二甘油醚以及亞油酸二聚物之二甘油醚以及其對應的氧雜環丁烷化合物。