

發明專利說明書 200422179

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

B29D11/66
108F20/60

※申請案號：92136898

※申請日期：92年12月25日

※IPC分類：

壹、發明名稱：

(中) 可輻射固化且帶有微結構之物件

(外) Radiation curable microstructure-bearing articles

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 通用電機股份有限公司

(英) GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中) 1. 凱瑟琳 溫特

(英) 1. WINTER, CATHERINE J.

地 址：(中) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號

(英) 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 7 人)

1. 姓 名：(中) 布雷特 奇修姆

(英) CHISHOLM, BRET JA

地 址：(中) 美國紐約州克利夫頓公園橡葉路四號

(英) 4 Oakleaf Drive, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.

2. 姓 名：(中) 丹尼爾 歐森

(英) OLSON, DANIEL ROBERT

地 址：(中) 美國紐約州佛希斯維爾新月廣場一號

(英) 1 Crescent Court, Voorheesville, NY 12186, U.S.A.

3. 姓 名：(中) 葛蘭特 海伊

(英) HAY, GRANT

地 址：(中) 美國印地安納州艾凡士維科帕峽谷五六二九號

(英) 5629 Copper Canyon, Evansville, IN 47712, U. S. A.

4. 姓 名：(中) 克里斯 莫列松

(英) MOLAISSON, CHRIS ANTHONY

地 址：(中) 美國紐約州奧巴尼三一廣場三一〇棟六十九號

(英) 69 Trinity Place, Apt 310, Albany, NY 12202, U.S.A.

5. 姓名：(中) 提比亞 西克羅文

(英) SICLOVAN, TIBERIU MIRCEA

地 址：(中) 美國紐約州瑞克斯福布魯傑路二十二號

(英) 22 Blue Jay Way, Rexford, NY 12148, U.S.A.

6. 姓名：(中) 詹姆士 雷蘇

(英) RESUE, JAMES ALAN

地 址：(中) 美國紐約州斯科細亞山脊路二四三號

(英) 243 Ridge Road, Scotia, NY 12302, U.S.A.

7. 姓名：(中) 丹尼斯 科爾

(英) COYLE, DENNIS JOSEPH

地 址：(中) 美國紐約州克利夫頓公園馬鞋灣三號

(英) 3 Horseshoe Turn, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/01/06 ; 10/336,493 ☒ 有主張優先權

(英) 69 Trinity Place, Apt 310, Albany, NY 12202, U.S.A.

5. 姓名：(中) 提比亞 西克羅文

(英) SICLOVAN, TIBERIU MIRCEA

地 址：(中) 美國紐約州瑞克斯福布魯傑路二十二號

(英) 22 Blue Jay Way, Rexford, NY 12148, U.S.A.

6. 姓名：(中) 詹姆士 雷蘇

(英) RESUE, JAMES ALAN

地 址：(中) 美國紐約州斯科細亞山脊路二四三號

(英) 243 Ridge Road, Scotia, NY 12302, U.S.A.

7. 姓名：(中) 丹尼斯 科爾

(英) COYLE, DENNIS JOSEPH

地 址：(中) 美國紐約州克利夫頓公園馬鞋彎三號

(英) 3 Horseshoe Turn, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/01/06 ; 10/336,493 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於帶有微結構表面之複製，且更特別的是關於能如此複製之樹脂組成物之屬。

【先前技術】

樹脂表面之微結構複製在各式各樣的技術領域是很重要的，例如交通號誌的製造，其反射能力是由浮印三角稜鏡之壓花所提供；Fresnel 鏡片元件與可彎曲光碟的生產；以及液晶螢幕用之“亮度加強”或“光控”薄膜（後文中有時簡稱為“LMF”）的製造。為複製目的，樹脂需要具最佳物理性質，包括玻璃轉變溫度（ T_g ）要夠高以在儲存及使用中保持形狀，及有助於成形，通常是藉由鑄模，之黏彈性，以及形狀之長期保持，包括成形物件之微結構方面。合適之黏彈性質包括在某範圍內玻璃與橡膠狀態之模數，以及在該等狀態之間的適當轉變溫度。

許多適用於微結構複製之樹脂組成物在專利文獻中有揭示。對廣多種此類組成物有通盤揭示之一專利為美國專利第 4,576,850 號。其中所述組成物的特徵在於其係“硬”與“軟”節或部份與可輻射聚合部份之結合。最常見的是，相同分子中有所有三種此等類型的節。“硬”節之關鍵特徵為其內有環狀基（例如，碳環或雜環基）。之後核發的專利因此經常參考美國專利第 4,576,850 號中有關其對組成物及其先質之揭示內容。

(2)

不過，開發上述專利或其他出版物所未揭示的其他種樹脂 LMF 材料是有利的。

【發明內容】

本發明係根基於以丙烯酸為基底之樹脂材料具有可用於製造 LMF 與其他帶有微結構的物件之優越性質的發現。

本發明包括可輻射固化為光學樹脂物件之物件，該光學樹脂物件之表面有一複製微結構，該微結構包括眾多具光學用途之實用斷續性，該光學樹脂物件具至少 35°C 之玻璃轉變溫度。也包括依此製備成之固化光學樹脂物件。

該可輻射固化物件不含碳環與雜環系可聚合部份且包括：

(A) 至少一單官能丙烯酸系單體，係由包括下列的群組中選出者：

(1) 至少一單體 (甲基) 丙烯酸第三烷基酯，

(2) 至少一單體 N-取代或 N,N-二取代 (甲基) 丙烯醯胺，及

(3) 至少一 (甲基) 丙烯酸 C_{1-8} 第一或第二烷基酯；

(B) 至少一多官能 (甲基) 丙烯酸酯或 (甲基) 丙烯醯胺單體；

(C) 視需要，至少一低聚物型多官能 (甲基) 丙烯酸酯；及

(3)

(D) 至少一光起始劑。

較佳具體實例之詳細說明

本發明光學樹脂物件之特徵在於有包括眾多實用斷續性，例如突出與凹下，的複製微結構之表面，該表面可在輻射固化後順利地由模中脫離出而不會損失鑄模之細部，且於使用時在廣多種條件下仍可保持此等細部之複製。該物件具有廣多種必要性質，例如韌度，撓性，光學清晰度與均質性，及對一般溶劑之抗性。此類物件之微結構具有高熱尺寸穩定性，耐磨損與衝擊，及即使該物件被彎曲到 180° 仍可保持的完整性。

本文所用之“微結構”一詞在以上提及之美國專利第4,576,850號有定義及解釋，其揭示內容在此以引用方式併入本文。因此，其係意指繪示出或示性出帶有該微結構之物件所具預定的合意實用目的或功能之表面構型。該物件表面內之斷續性例如突出與凹下會在輪廓上從畫過微結構之平均中線偏離，使得中線以上之表面輪廓所包圍之面積總和等於中線以下的面積總和，該中線基本上係與物件之標稱表面（帶有微結構者）平行。該偏離之高度典型地為約 ± 0.005 至 ± 750 微米穿過表面之代表性特性長度，例如1-30公分，其係用光學或電子顯微鏡測量的。該平均中線可為其平面，凹線，凸線，非球狀線，或彼等之組合。偏離是低度的，例如 ± 0.005 至 ± 0.1 ，或較佳者至 ± 0.05 微米，且該偏離是罕見的或有最小發生率者，亦即，

(4)

該表面無任何顯著的斷續性，之物件係所帶微結構之表面基本上為”平坦”或”平滑”的表面者，此類物件可用為精密光學元件或有精密光學介面之元件，例如眼鏡鏡片。該偏離為低度且經常發生之物件包括具抗反射微結構者。有高度偏離，例如 ± 0.1 至 ± 750 微米，且可歸因於包括眾多相同或相異且以隨機或有序方式隔開或連接的實用斷續性之物件為，例如反-反射三稜鏡壓花片，線性 Fresnel 鏡片，光碟以及 LMF 物件。帶有微結構之表面可同時包含低度與高度之實用斷續性。帶有微結構之表面可包含外來或非實用斷續性，只要其量或類型對該物件之預定合意實用性沒有顯著干擾或不利影響即可。可能有需要或宜於選定一特定低聚物型組成物，其在固化後的收縮率不會導致干擾性外來斷續性，例如，只收縮 2-6%之組成物。

LMF 構造與構型之細部在例如美國專利第 5,900,287 號中有提供，其揭示內容也以引文方式併入本文。參考第 1 圖，一概括地以 10 指示的背光液晶顯示器 10 包括一 LMF 11，其典型地係經配置在一漫射體 (diffuser) 12 與一液晶面板 14 之間。該背光液晶顯示器 10 也包括一光源 16，例如螢光燈，一光導 18 用來傳送光以反射至液晶面板 14，以及一白光反射器 20 也用來反射光至液晶面板 14。該 LMF 11 將從光導 18 射出的光準直藉以增加液晶面板 14 之亮度，促成液晶面板產生更銳利的影像且使光源 16 之功率減低而產生選定之亮度。背光液晶顯示器內之 LMF11 可用於多種設備例如電腦，個人電視，攝影機，

(5)

行動通訊裝置，及汽車與航空儀器顯示器等。

本發明物件可輻射固化。這包括在只有物件部份，通常為帶有微結構的塗層，實際被固化，物件之基底及/或其他部份於輻射固化作業之前，之中，與之後都保持未變之情況。該物件之一重要特點為製造彼等之材料。該材料具有三種必需成分，其中所有可聚合成分均為無碳環與雜環部份者。成分 A 為至少一單官能丙烯酸系單體，其本身係選自四個群組之中。本文所用之“丙烯酸系單體”一詞係指丙烯酸與甲基丙烯酸之酯與醯胺，用小括號結構“(甲基)丙烯酸酯”表示包括這兩種酸在內。

第一組成分 A 包括單體型 (甲基) 丙烯酸第三烷基酯；即具有接著於烷氧基氧原子之第三碳原子的 (甲基) 丙烯酸烷基酯。此等大部份為 (甲基) 丙烯酸 C₄₋₈ 烷基酯，特別較佳者為 (甲基) 丙烯酸第三丁基酯且最佳者為丙烯酸第三丁基酯。

第二組包括單體型 N-取代或 N,N-二取代 (甲基) 丙烯酸醯胺，特別是丙烯酸醯胺。此等包括 N-烷基丙烯酸醯胺與 N,N-二烷基丙烯酸醯胺，特別是包含 C₁₋₄ 烷基者。特別較佳者為 N-異丙基丙烯酸醯胺，N-第三丁基丙烯酸醯胺，N,N-二甲基丙烯酸醯胺和 N,N-二乙基丙烯酸醯胺。

第三組包括 (甲基) 丙烯酸 C₁₋₈ 第一或第二烷基酯，該烷基上可包含取代基。範例未取代化合物為丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，與丙烯酸 1-丙酯。範例經取代化合物，也可用來當作反應性稀釋劑，為 (甲

(6)

基) 丙烯酸 2-(N-丁基胺基甲醯基) 乙基酯。通常較佳者為(甲基) 丙烯酸 C₁₋₃ 酯，最佳者為丙烯酸甲酯與丙烯酸乙酯。其他適用的反應性稀釋劑為在上述美國專利第 4,576,850 號中列舉者。

形成本發明物件之輻射可固化組成物也包括成分 B，其係至少一種多官能(甲基) 丙烯酸酯或(甲基) 丙烯酸醯胺單體且其可用為交聯劑。”多官能(甲基) 丙烯酸酯單體”意思是一包含一種以上(甲基) 丙烯酸基的單體型(即，未經聚合的) 化合物。

適用為成分 B 之化合物包括聚(甲基) 丙烯酸多元醇酯，典型地係由含 2-10 個碳原子之脂肪族二醇，三醇，及/或四醇類加以製備。合適的聚(甲基) 丙烯酸酯之例子為乙二醇二-丙烯酸酯，1,6-己二醇二-丙烯酸酯，2-乙基-2-羥甲基-1,3-丙二醇三-丙烯酸酯(三甲醇基丙烷三-丙烯酸酯)，二-三甲醇基丙烷) 四-丙烯酸酯，季戊四醇四-丙烯酸酯，對應的甲基丙烯酸酯及該等多元醇的經烷氧基化(通常為乙氧基化) 衍生物之(甲基) 丙烯酸酯。此外也包括 N,N'-伸烷基雙丙烯酸醯胺，特別是包含一 C₁₋₄ 伸烷基者。特別較佳者為 N,N'-亞甲基雙丙烯酸醯胺。

選用成分 C，於含有時，可提供改善延展性與使聚合時收縮最小化之目的。其係至少一低聚物型多官能(甲基) 丙烯酸酯，通常為二(甲基) 丙烯酸酯。成分 C 適用之材料包括具玻璃轉變溫度至多 23°C 之低聚物型聚醚二(甲基) 丙烯酸酯。實例有聚(乙烯 乙二醇) 以及聚(

(7)

丙 烯 乙 二 醇) 二 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 , 通 常 分 子 量 約 在 300-1,000 之 間 。 此 一 類 型 之 化 合 物 市 上 有 數 品 牌 出 售 。 也 包 括 聚 脂 多 元 醇 之 二 (甲 基) 丙 烯 酸 酯 及 彼 之 低 聚 物 型 物 , 此 類 市 售 化 合 物 之 實 例 爲 " CN-292" , 係 Sartomer Co 出 售 之 低 黏 度 聚 脂 丙 烯 酸 低 聚 物 型 物 。

選 用 成 分 C 也 可 爲 低 聚 物 型 胺 基 甲 酸 酯 二 - (甲 基) 丙 烯 酸 酯 。 此 類 物 質 可 藉 由 , 例 如 , 化 學 式 爲 $\text{OCN-R}^3\text{-NCO}$ 之 伸 烷 基 二 異 氰 酸 酯 與 化 學 式 爲 $\text{HO-R}^4\text{-OH}$ 之 二 醇 反 應 加 以 製 備 , 其 中 R^3 與 R^4 各 獨 立 地 爲 C_{2-100} 伸 烷 基 , 形 成 胺 基 甲 酸 酯 二 醇 二 異 氰 酸 酯 , 隨 後 與 (甲 基) 丙 烯 酸 羥 烷 基 酯 反 應 。 例 如 , 此 一 類 型 之 一 較 佳 化 合 物 可 用 2,2,4-三 甲 基 伸 己 基 二 異 氰 酸 酯 , 聚 (己 內 酯) 二 醇 及 甲 基 丙 烯 酸 2-羥 乙 酯 加 以 製 備 。

本 發 明 輻 射 可 固 化 物 件 之 成 分 D 係 至 少 一 種 光 起 始 劑 , 以 有 效 促 進 暴 露 於 紫 外 光 輻 射 下 的 該 物 件 之 聚 合 。 適 用 爲 光 起 始 劑 之 物 質 在 上 述 美 國 專 利 第 4,576,850 號 , 與 參 考 書 Encyclopedia of Polymer Technology 中 有 確 定 出 。 其 例 子 有 安 息 香 乙 醚 , 羥 基 - 及 烷 氧 基 - 烷 基 苯 基 酮 , 硫 烷 苯 基 嗎 啉 基 烷 基 酮 和 醯 基 膦 氧 化 物 。 在 許 多 情 況 中 特 別 有 用 者 爲 市 售 物 質 " Darocur 4265" , 其 包 括 2-羥 基 -2-丙 基 苯 基 酮 及 (2,4,6-三 甲 基 苯 甲 醯 基) 二 苯 基 膦 氧 化 物 之 混 合 物 。

本 發 明 其 他 重 要 特 性 爲 經 由 固 化 所 形 成 的 光 學 樹 脂 物 件 之 性 質 。 該 等 包 括 至 少 35°C , 較 佳 者 至 少 40°C 之 玻 璃

(8)

轉變溫度 (T_g)。具 35°C 以下之玻璃轉變溫度的固化物件不在本發明範圍之內。

其他較佳之性質包括約在 70-700 千克/平方厘米範圍內之張力強度，約 140-14,000 千克/平方厘米範圍內之彈性模數，在約 5-300%範圍內之斷裂伸長率，至少約 91% 透射率之光學勻質性，小於約 5%之濁度值，小於約 0.002 之雙折射率及落於第 2 圖中範圍 A-B-C-D 邊界內之動態張力模數， E' 。該圖為上述美國專利第 4,576,850 號中第 1 圖之修改版，將動態剪力模數 (G') 單位：達因/平方厘米轉換為動態張力模數，單位：巴斯卡 (Pascals)。

形成本發明可固化物件之諸成分的比例可廣泛地變異，只受限於玻璃轉變溫度 T_g ，及，較佳者，一或更多項上述其他較佳性質輪廓。最常者為，成分 A 與 B 各構成以總可聚合成分（通常為成分 A、B、和 C 之總合）為基準的約 1-98 重量%且成分 C，若有的話，為該物件之約 5-75%。成分 D，光起始劑，係以在紫外光輻射暴光中可有效地促進聚合之少量存在，一般在以可聚合成分總量為基準的約 0.005-3.0%範圍內，且較佳者為 0.005-1.0%範圍內。

本發明可固化物件可單純地將諸成分摻合而製備成，加以有效率地混合可產生勻質混合物。時常較佳地藉由施加真空或類似物來移除氣泡，如果混合物為黏稠者則予以溫和加熱，並用鑄造或其他方法在一合意表面上製成所得摻合物之薄膜。然後可將該薄膜給入帶有要複製的微結構

(9)

之鑄模內並經由暴露於紫外光輻射予以聚合，產生本發明具上述性質之固化光學樹脂物件。如果是在不是要使用的表面上聚合時，可轉移該光學樹脂至另一表面上。

此一聚合方法可快速大量生產物件而不會有害於環境，因為沒有或只有少量溶劑或其他揮發物釋出且聚合可在周遭溫度及壓力下進行之故。該方法也適合複製有包括實用斷續性，例如突出與凹下，的微結構之物件，其可由鑄模順利釋出而不損及鑄模之細部且可於使用時在廣多種條件下保留所複製之細部。該物件可形成為具廣多種合意性質者，例如韌性，撓性，光學清晰度以及勻質性，及對一般溶劑之抗性。此類物件之微結構具高熱尺寸穩定性，耐磨蝕與衝擊性，且即使將該物件彎曲仍可保持的完整性。

【實施方式】

下面諸實施例係用以闡明本發明。所有的份數與百分比皆為以重量計，除非另有不同指示。單體組成分與光起始劑之百分比是以單體組成份之總合為基準。所有實施例中的動態張力模數均落在第 2 圖之 A-B-C-D 區域內。

實施例 1-5

在一裝有加液漏斗，溫度探針與機械攪拌器之 3-頸燒瓶中給入 31.2 毫升 2,2,4-三甲基己烷 1,6-二異氰酸酯及 50 毫克之二月桂酸二丁基錫。於加液漏斗中給入 39.75 克之溫熱聚己內酯二醇（Mn 530），將其於 55-60°C 下添加

(10)

到燒瓶內。然後於 65°C 下攪拌該混合物 14 小時。然後冷卻燒瓶至 55°C 且添加含 18.7 毫升甲基丙烯酸 2-羥基乙基酯和 100 毫克對苯二酚單甲基醚的混合物同時維持溫度於 54-58°C 範圍內。於 55°C 下攪拌混合物 10-12 小時直到以紅外線光譜術確定反應完成為止。產物為所欲低聚物型胺基甲酸酯二丙烯酸甲酯，後文有時以“低聚物型二甲基丙烯酸酯”稱之。

在每一實施例中，將總量為 5-10 克的含低聚物型二甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸甲酯與，在某些實施例中，季戊四醇三-丙烯酸酯之混合物稱取到一閃爍管瓶內且加入 3% “Darocur 4265”光起始劑。用旋渦混合器混合該等成分。將未加蓋之閃爍管瓶置於一真空爐內，將該爐抽真空以去除溶液內的空氣氣泡。如果塗覆混合物係高度黏稠者時，將真空爐溫度增加至 50°C 以幫助氣泡之去除。然後將約 1 克之混合物倒入一直徑 5 公分之鋁盤內。傾斜該盤使混合物展步於整個盤底。如果混合物為黏稠者，將該盤置於一經調定在 80°C 的循環空氣爐內以加熱該混合物，使混合物更容易展佈於整個盤底。然後在一紫外光處理器中將分散開且平化的溶液以紫外光輻射加以聚合。用兩個 600 瓦燈泡，皮帶速度為 12 呎/分，燈至皮帶距離 4 英吋，且將塗層通過該處理器 10 次。將一培養皿翻面置於該包含塗層之鋁鍋上以防止該盤被吹離皮帶。

用一 Rheometrics Solids Analyzer 分析成品薄膜之玻璃平頂模數 (G)，橡膠平頂模數 (R) 及玻璃轉變溫度

(11)

(T_g)。結果列於表 I 之中。

表 I

實施例	1	2	3	4	5
低聚物型二甲基丙烯酸酯，%	30.9	51.6	51.6	72.2	72.2
甲基丙烯酸甲基酯，%	63.9	48.4	43.3	27.8	22.7
季戊四醇三-丙烯酸酯，%	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
T _g ，°C	91	58	81	48	59

實施例 6-14

對一系列含丙烯酸第三丁基酯，在不同實施例中，與“CN-292”聚酯丙烯酸酯，四乙二醇二-丙烯酸，三甲醇基丙烷三-丙烯酸酯及乙氧基化三甲醇基丙烷三-丙烯酸酯之混合物用 0.01% 光起始劑之混合物上進行實施例 1-5 之聚合程序。結果列於表 II 之中。

(12)

表 II

實施例	6	7	8	9	10	11	12	13	14
丙烯酸第三丁基酯，%	95	90	95	90	95	95	90	95	90
"CN-292" 聚 酯 丙 烯 酸 酯，%	5	10	--	--	--	--	--	--	--
四乙二醇二-丙烯酸酯，%			5	10					
三甲醇基丙烷三-丙烯酸酯，%					5				
乙氧基化三甲醇基丙烷三-丙烯酸酯，%								5	10
二-（三甲醇基丙烷）四丙烯酸，%						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

實施例 15-24

對一系列含 N,N-二甲基丙烯醯胺或 N,N-二乙基丙烯醯胺，在不同實施例中與 N,N-亞甲基雙丙烯醯胺及 1,6-己二醇二-丙烯酸酯之混合物進行實施例 6-14 之聚合程序。結果列於表 III 之中。

(13)

表 III

實施例	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
N,N-二乙基丙烯醯胺， %	95	90		I	--	--	71.4	68.2	--	
N,N-二甲基丙烯醯胺， %		--	95	90	95	90	--	--	--	--
N-第三丁基丙烯醯胺， %							23.8	22.7	--	--
N-異丙基丙烯醯胺，%	--	--	--		--	--	--	~	47.6	71.4
N,N-亞甲基雙丙烯醯胺 ， %					5	10				
丙烯酸第三丁基酯，%	--	--	--	--	--	--	--	--	47.6	23.8
1,6-己二醇二-丙烯酸酯 ， %	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

* 第二 Tg 於 232°C.

(14)

實施例 25-31

對一系列含丙烯酸第三丁基酯與 1,6-己二醇二-丙烯酸酯，與在不同實施例中，實施例 1 之聚（丙二醇 Mn 540）二-丙烯酸與低聚物型二甲基丙烯酸酯之混合物進行實施例 6-14 之聚合程序。結果列於表 IV 之中。

(15)

表 IV

實施例	25	26	27	28	29	30	31
丙烯酸第三丁基酯， %	85	80	75	20		50	70
1,6-己二醇二-丙烯酸酯， %	10	10	10	10	10	10	10
聚（丙二醇）二-丙烯酸酯， %	5	10	15				
低聚物型二甲基丙烯酸酯， %	--	--	--	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

(16)

實施例 32-38

對一系列含 N,N-二甲基丙烯醯胺，1,6-己二醇二-丙烯酸酯，與在不同實施例中的實施例 1 之聚（丙二醇 Mn.540）二-丙烯酸酯與低聚物型二甲基丙烯酸酯之混合物進行實施例 6-14 之聚合程序。結果列於表 V 之中。

(17)

表 V

實施例	32	33	34	35	36	37	38
N,N-二甲基丙烯醯胺， %	85	80	75	20	35	50	70
1,6-己二醇二-丙烯醯酯， %	10	10	10	10	10	10	10
聚（丙二醇）二-丙烯醯酯， %	5	10	15				
低聚物型二甲基丙烯醯酯， %				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

(18)

實施例 39-42

對一系列含 N,N-二甲基丙烯醯胺，丙烯酸第三丁基酯，1,6-己二醇二-丙烯酸酯，和聚（丙二醇 Mn.540）二-丙烯酸酯之混合物進行實施例 6-14 之聚合程序。結果列於表 VI。

表 VI

實施例	39	40	41	42
N,N-二甲基丙烯醯胺，%	42.5	37.5	40	37.5
丙烯酸第三丁基酯，%	42.5	37.5	40	37.5
1,6-己二醇二-丙烯酸酯，%	10	20	10	10
聚（丙二醇）二-丙烯酸酯，%	5	5	10	15
G, MPa	12,000	860	840	870
R, MPa	43	--	63	80
Tg, °C	115	124	105	91

【圖式簡單說明】

第 1 圖為在一背光液晶顯示器內的 LMF 之示意圖。

第 2 圖為根據本發明製備之範例固化物件之較佳動態張力模數標繪圖。

【主要元件對照表】

10 背光液晶顯示器

(19)

- 11 LMF 光控薄膜
- 12 漫射體
- 14 液晶面板
- 16 光源
- 18 光導
- 20 白光反射器

伍、中文發明摘要

發明之名稱：可輻射固化且帶有微結構之物件

單官能與多官能（甲基）丙烯酸酯單體，視需要另外添加低聚物型多官能（甲基）丙烯酸酯，之摻合物可與一光起始劑接觸中藉由紫外光輻射加以固化而產生光學樹脂物件，該物件具至少 35°C 的玻璃轉變溫度且其所具物理性質使其適於作為帶有微結構之物件。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

RADIATION CURABLE MICROSTRUCTURE- BEARING ARTICLES

ABSTRACT

Blends of monofunctional and multifunctional (meth)acrylate monomers, optionally in addition to oligomeric multifunctional (meth)acrylates, can be cured by ultraviolet radiation in contact with a photoinitiator to produce optical resinous articles having a glass transition temperature of at least 35°C and having physical properties making them suitable for use as microstructure-bearing articles.

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種物件，其可輻射固化成爲一光學樹脂物件，該物件具有一複製微結構之表面，該微結構包括眾多具光學目的之實用斷續性，該光學樹脂物件具有至少 35°C 之玻璃轉變溫度；

該輻射可固化之物件不含碳環與雜環系可聚合部份，且包括：

(A) 至少一單官能丙烯酸系單體，係由包括下列的群組中選出者：

(1) 至少一單體型 (甲基) 丙烯酸第三烷基酯，

(2) 至少一單體型 N-取代或 N,N-二取代 (甲基) 丙烯醯胺，及

(3) 至少一 (甲基) 丙烯酸第一或第二 C_{1-8} 烷基酯；

(B) 至少一多官能 (甲基) 丙烯酸酯或 (甲基) 丙烯醯胺單體；

(C) 視需要者，至少一低聚物型多官能 (甲基) 丙烯酸酯；及

(D) 至少一光起始劑。

2.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其係輻射可固化爲一具有至少 40°C 的玻璃轉變溫度之光學樹脂物件。

3.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其具有落於第 2 圖中 A-B-C-D 區域的邊界之內的動態張力模數。

4.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其包括成分 A-1

(2)

5.根據申請專利範圍第 4 項之物件，其中該成分 A-1 爲一（甲基）丙烯酸第三烷基酯。

6.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其包括成分 A-2

7.根據申請專利範圍第 6 項之物件，其中該成分 A-2 爲 N-異丙基丙烯酸醯胺，N-第三丁基丙烯酸醯胺，N,N-二甲基丙烯酸醯胺，或 N,N-二乙基丙烯酸醯胺。

8.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其包括成分 A-3

9.根據申請專利範圍第 8 項之物件，其中該成分 A-3 爲丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸 1-丙基酯或（甲基）丙烯酸 2-（N-丁基胺基甲醯基）乙基酯。

10.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其中該成分 B 爲至少一多元醇聚（甲基）丙烯酸酯。

11.根據申請專利範圍第 10 項之物件，其中該成分 B 爲乙二醇二-（甲基）丙烯酸酯，1,6-己二醇二-（甲基）丙烯酸酯，2-乙基-2-羥甲基-1,3-丙二醇三-（甲基）丙烯酸酯，二-（三甲醇基丙烷）四-（甲基）丙烯酸酯或季戊四醇四-（甲基）丙烯酸酯。

12.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其中該成分 B 爲至少一 N,N'-伸烷基雙丙烯酸醯胺。

13.根據申請專利範圍第 12 項之物件，其中該成分 B

(3)

爲 N,N'-亞甲基雙丙烯酸胺。

14.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其包括成分 C

。

15.根據申請專利範圍第 14 項之物件，其中該成分 C 爲一具有至多 23°C 的玻璃轉變溫度之低聚物型聚醚 二 - (甲基)丙烯酸酯。

16.根據申請專利範圍第 14 項之物件，其中該成分 C 爲一聚酯多元醇之二 - (甲基)丙烯酸酯或其低聚物。

17.根據申請專利範圍第 16 項之物件，其中該成分 C 爲聚(乙二醇)二 - (甲基)丙烯酸酯或聚(丙二醇)二 - (甲基)丙烯酸酯。

18.根據申請專利範圍第 14 項之物件，其中該成分 C 爲一低聚物型 胺基甲酸酯 二 - (甲基)丙烯酸酯。

19.根據申請專利範圍第 18 項之物件，其中該成分 C 爲 2,2,4-三甲基己烷 1,6-二異氰酸酯、聚己內酯二醇與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯之反應物。

20.根據申請專利範圍第 1 項之物件，其中該成分 A 構成可聚合成分總量的約 10-98 重量%。

21.一種物件，其可輻射固化爲一有一複製微結構的表面之光學樹脂物件，該微結構包括眾多具光學目的之實用斷續性，該光學樹脂物件具有至少 40°C 的玻璃轉變溫度；

該輻射可固化物件不含碳環與雜環系可聚合部份，且包括：

(4)

(A) 至少一單官能丙烯酸系單體，係由包括下列的群組中選出者：

(1) (甲基)丙烯酸第三烷基酯，

(2) N-異丙基丙烯醯胺，N-第三丁基丙烯醯胺，N,N-二甲基丙烯醯胺或 N,N-二乙基丙烯醯胺，及

(3) 丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸 1-丙基酯或 (甲基)丙烯酸 2-(N-丁基胺基甲醯基)乙基酯，

(B) 至少一多官能 (甲基)丙烯酸酯或 (甲基)丙烯醯胺單體，係由包括下列的群組中選出者：乙二醇二-(甲基)丙烯酸酯，1,6-己二醇二-(甲基)丙烯酸酯，2-乙基-2-羥基甲基-1,3-丙烷二醇三-(甲基)丙烯酸酯，二-(三甲醇基丙烷)四-(甲基)丙烯酸酯，季戊四醇四-(甲基)丙烯酸酯及 N,N'-亞甲基雙丙烯醯胺，及

(C) 視需要者，至少一低聚物型多官能 (甲基)丙烯酸酯，係由包括下列的群組中選出者：具有至多 23°C 的玻璃轉變溫度之低聚物型聚醚二-(甲基)丙烯酸酯，聚酯多元醇之二-(甲基)丙烯酸酯及其低聚物，及低聚物型胺基甲酸酯二-(甲基)丙烯酸酯；及

(D) 至少一光起始劑。

22. 根據申請專利範圍第 21 項之物件，其中該成分 C 為 2,2,4-三甲基己烷 1,6-二異氰酸酯，聚己內酯二醇與甲基丙烯酸 2-羥基乙酯之反應物。

23. 一種光學樹脂物件，係藉由紫外光輻射固化根據

(5)

申請專利範圍第 1 項所述物件而形成的。

24.一種光學樹脂物件，係藉由紫外光輻射固化根據申請專利範圍第 4 項所述物件而形成的。

25.一種光學樹脂物件，係藉由紫外光輻射固化根據申請專利範圍第 6 項所述物件而形成的。

26.一種光學樹脂物件，係藉由紫外光輻射固化根據申請專利範圍第 8 項所述物件而形成的。

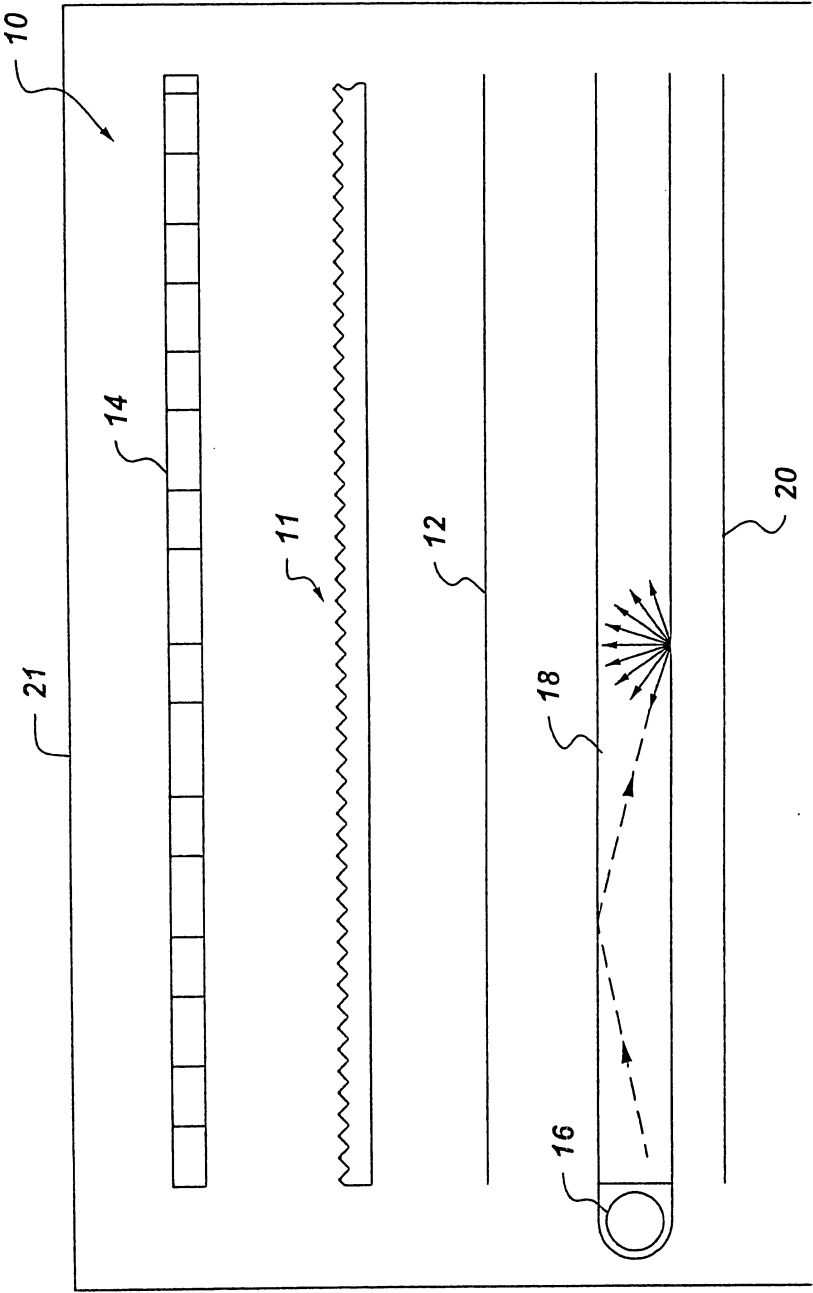
27.一種光學樹脂物件，係藉由紫外光輻射固化根據申請專利範圍第 10 項所述物件而形成的。

28.一種光學樹脂物件，係藉由紫外光輻射固化根據申請專利範圍第 12 項所述物件而形成的。

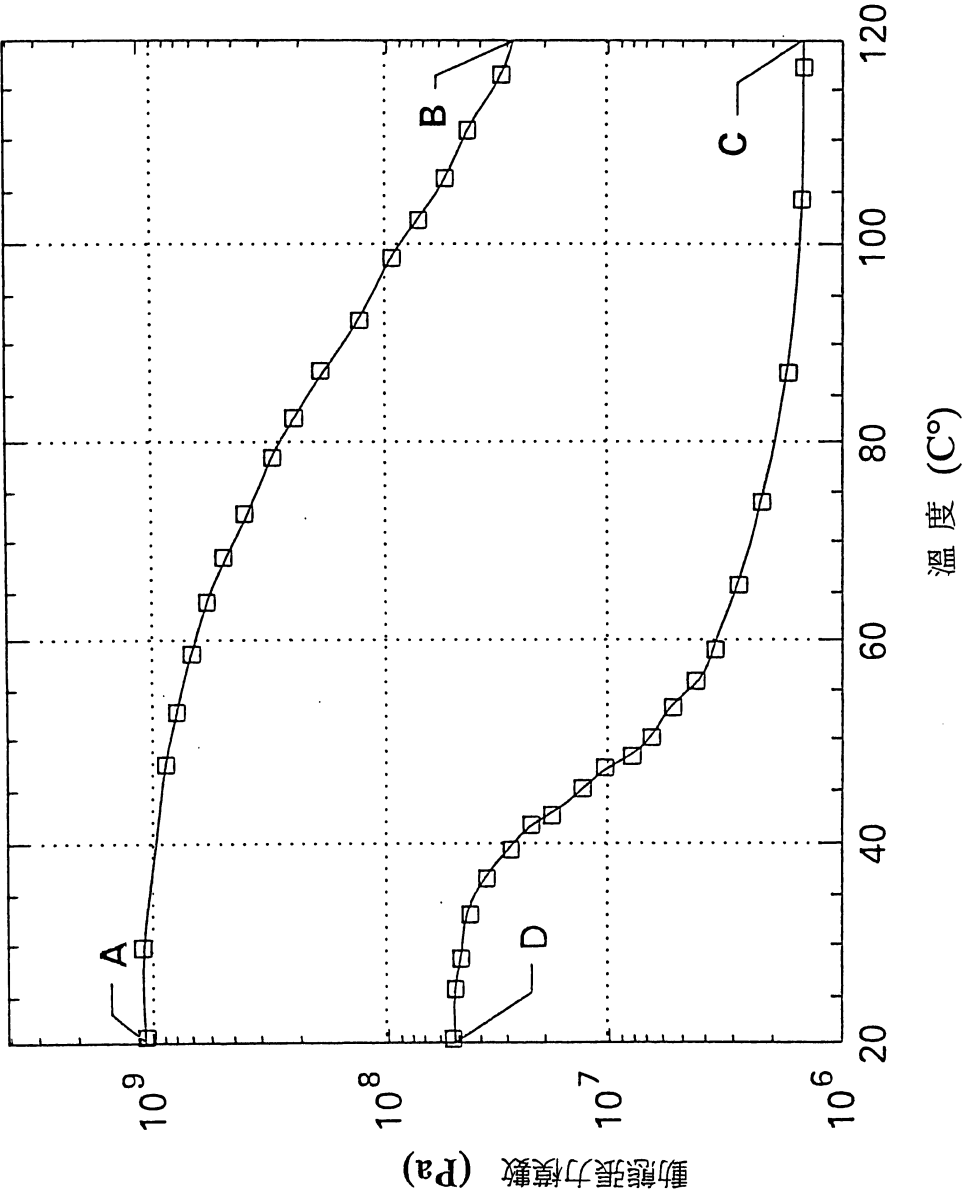
29.一種光學樹脂物件，係藉由紫外光輻射固化根據申請專利範圍第 14 項所述物件而形成的。

30.一種光學樹脂物件，係藉由紫外光輻射固化根據申請專利範圍第 21 項所述物件而形成的。

第1圖



第2圖



- 柒、 (一)、本案指定之代表圖為：第 2 圖
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無