



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 187 T2** 2008.01.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 583 987 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 187.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/40457**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 818 839.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/043201**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.12.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.05.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.10.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.05.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **G02B 1/04** (2006.01)

G02B 3/00 (2006.01)

G02B 5/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

336493 06.01.2003 US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**CHISHOLM, Bret Ja, Clifton Park, NY 12065, US;
OLSON, Daniel Robert, Voorheesville, NY 12186,
US; HAY, Grant, Evansville, IN 47712, US;
MOLAISON, Chris Anthony, Albany, NY 12202, US;
SICLOVAN, Tiberiu Mircea, Rexford, NY 12148, US;
RESUE, James Alan, Scotia, NY 12302, US;
COYLE, Dennis Joseph, Clifton Park, NY 12065,
US**

(54) Bezeichnung: **STRAHLUNGSAUSHÄRTBARE, MIKROSTRUKTUR TRAGENDEARTIKEL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft die Replikation von Mikrostruktur tragenden Oberflächen und insbesondere eine Art von Harzzusammensetzungen, die für eine solche Replikation fähig sind.

[0002] Mikrostrukturereplikation bei Harzoberflächen ist wichtig in solch unterschiedlichen technischen Gebieten wie der Herstellung von Straßenschildern, bei denen Reflektivität durch mit kubischen Ecken geprägte Folie zur Verfügung gestellt wird, der Herstellung von ophthalmischen Fresnel-Linsenelementen und flexiblen Videodisks, sowie der Herstellung von „Helligkeitsverbesserungs-“ oder „Lichtmanagement“-Filmen (hier im Folgenden manchmal kurz als „LMF“ bezeichnet) für Flüssigkristalldisplays. Für Replikationszwecke ist es notwendig, dass das Harz optimale physikalische Eigenschaften hat, einschließlich einer Glasübergangstemperatur (T_g) die hoch genug ist für Formerhaltung während Lagerung und Verwendung, sowie viskoelastische Eigenschaften, welche das Formen vereinfachen, typischerweise durch Formen, sowie Langzeitformerhaltung, was die Mikrostrukturlängenverhältnisse der geformten Gegenstände einschließt. Geeignete viskoelastische Eigenschaften beinhalten die Module in den glasartigen und kautschukartigen Zuständen innerhalb gewisser Bereiche, sowie geeignete Übergangstemperaturen zwischen solchen Zuständen.

[0003] Viele geeignete Harzzusammensetzungen für die Replikation von Mikrostruktur sind in der Patentliteratur offenbart. Ein Patent, dessen Offenbarung generisch für eine große Vielzahl von solchen Zusammensetzungen ist, ist US-Patent 4 576 850. Die dort beschriebenen Zusammensetzungen sind durch „harte“ und „weiche“ Segmente oder Einheiten in Kombination mit strahlungspolymerisierbaren Einheiten charakterisiert. Meist sind alle diese drei Arten von Segmenten im gleichen Molekül vorhanden. Ein Schlüsselmerkmal der „Hart“-Segmente ist die Gegenwart von cyclischen (d.h. carbocyclischen oder heterocyclischen) Gruppen darin. Später erteilte Patente nehmen häufig Bezug auf das 4 576 850 aufgrund seiner Offenbarung von geeigneten polymeren Zusammensetzungen und Precursoren dafür. US 5 626 800 offenbart einen Mikrostruktur tragenden Gegenstand, aufweisend eine UV-härtbare Epoxyacrylat-Zusammensetzung.

[0004] Es ist jedoch von Interesse, zusätzliche Harz-LMF-Materialien zu entwickeln, die in dem oben identifizierten Patent oder anderen Veröffentlichungen nicht offenbart sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung basiert auf der Entdeckung einer Art von acrylbasierenden Harzmaterialien mit ausgezeichneten Eigenschaften für die Herstellung von LMFs und anderen Gegenständen mit Mikrostruktur.

[0006] Die Erfindung beinhaltet Gegenstände, die zu optischen Harzgegenständen mit Oberflächen mit einer replizierten Mikrostruktur, aufweisend eine Vielzahl von utilitaristischen Diskontinuitäten mit einem optischen Zweck, strahlungshärtbar sind, wobei die genannten optischen Harzgegenstände eine Glasübergangstemperatur von zumindest 35°C haben. Ebenfalls eingeschlossen sind die so hergestellten gehärteten optischen Harzgegenstände.

[0007] Die genannten strahlungshärtbaren Gegenstände sind frei von carbocyclischen und heterocyclischen polymerisierbaren Einheiten und weisen auf:

- (A) zumindest ein monofunktionelles acrylisches Monomer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
 - (1) zumindest einem monomeren t-Alkyl(meth)acrylat,
 - (2) zumindest einem monomeren N-substituierten oder N,N-disubstituierten (Meth)acrylamid und
 - (3) zumindest einem C_{1-8} primären oder sekundären Alkyl(meth)acrylat,
- (B) zumindest ein multifunktionelles (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomer,
- (C) wahlweise zumindest ein oligomeres multifunktionelles (Meth)acrylat und
- (D) zumindest einen Photoinitiator.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0008] [Fig. 1](#) ist eine schematische Ansicht eines LMF in einem von hinten beleuchteten Flüssigkristalldisplay.

[0009] [Fig. 2](#) ist eine Auftragung der bevorzugten dynamischen Zugmoduli von anschaulichen gehärteten

Gegenständen, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0010] Die erfindungsgemäßen optischen Harzgegenstände sind durch eine Oberfläche mit replizierter Mikrostruktur charakterisiert, aufweisend eine Vielzahl von utilitaristischen Diskontinuitäten, wie z.B. Vorsprüngen und Vertiefungen, wobei die Oberfläche nach Bestrahlungshärtung ohne Verlust von Details der Form und unter Erhalt der Replikation von solchen Details unter einer breiten Vielzahl von Bedingungen während der Verwendung, leicht aus einer Form freigesetzt werden kann. Die Gegenstände haben eine breite Vielzahl von erwünschten Eigenschaften, wie z.B. Festigkeit, Flexibilität, optische Klarheit und Homogenität, sowie Beständigkeit gegenüber gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Mikrostrukturen solcher Gegenstände haben hohe thermische Dimensionsstabilität, Beständigkeit gegenüber Abrieb und Schlag, sowie Integrität, sogar wenn die Gegenstände bis zu einem Winkel von so groß wie 180° gebogen werden.

[0011] Die Bezeichnung „Mikrostruktur“ wird hier verwendet wie in dem zuvor genannten US-Patent 4 576 850 definiert und erklärt, dessen Offenbarung hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen wird. Demzufolge bedeutet sie die Konfiguration einer Oberfläche, welche den gewünschten utilitaristischen Zweck oder Funktion des Gegenstandes mit der Mikrostruktur darstellt oder charakterisiert. Diskontinuitäten, wie z.B. Vorsprünge und Einbuchtungen in der Oberfläche des genannten Gegenstandes, werden im Profil von der mittleren Mittellinie abweichen, die durch die Mikrostruktur so gezogen wird, dass die Summe der Flächen, die durch das Oberflächenprofil oberhalb der Mittellinie einbezogen werden, gleich der Summe der Flächen unterhalb der Linie ist, wobei die genannte Linie im Wesentlichen parallel zu der nominalen Oberfläche (welche die Mikrostruktur trägt) des Gegenstandes ist. Die Höhen der genannten Abweichungen sind typischerweise etwa $\pm 0,005$ bis ± 750 Mikron über eine repräsentative charakteristische Länge der Oberfläche, zum Beispiel 1-30 cm, gemessen durch ein optisches oder Elektronenmikroskop. Die genannte mittlere Mittellinie kann plan, konkav, konvex, asphärisch oder Kombinationen davon sein. Gegenstände, bei denen die genannten Abweichungen in geringer Größenordnung sind, z.B. von $\pm 0,005$ bis $\pm 0,1$ oder vorzugsweise bis $\pm 0,05$ Mikron, und bei denen die genannten Abweichungen nicht häufig oder von minimalem Auftreten sind, d.h. die Oberfläche frei von jeglichen signifikanten Diskontinuitäten ist, sind solche, bei denen die Mikrostruktur tragende Oberfläche eine im Wesentlichen „flache“ oder „glatte“ Oberfläche ist, wobei solche Gegenstände z.B. als optische Präzisionselemente oder Elemente mit einer optischen Präzisionsgrenzfläche geeignet sind, wie z.B. ophthalmische Linsen. Gegenstände, bei denen die genannten Abweichungen in einer geringen Größenordnung sind und häufig auftreten beinhalten solche, die eine antireflektive Mikrostruktur haben. Gegenstände, bei denen die genannten Abweichungen in größerer Größenordnung sind, z.B. von $\pm 0,1$ bis ± 750 Mikron, und der Mikrostruktur zuordenbar sind, aufweisend eine Vielzahl von utilitaristischen Diskontinuitäten, die gleich oder verschieden sind und voneinander getrennt oder in einer statistischen oder geordneten Art und Weise kontinuierlich, sind Gegenstände, wie zum Beispiel rückreflektierende Quaderkantenfolie, lineare Fresnel-Linsen, Videodisks und LMFs. Die Mikrostruktur tragende Oberfläche kann utilitaristische Diskontinuitäten von sowohl den genannten geringen als auch großen Größenordnungen enthalten. Die Mikrostruktur tragende Oberfläche kann belanglose oder nicht utilitaristische Diskontinuitäten enthalten, solange die Mengen oder Arten davon nicht signifikant mit den zuvor bestimmten gewünschten Verwendungen der genannten Gegenstände Wechselwirken oder diese beeinträchtigen. Es kann notwendig oder gewünscht sein, eine spezielle Oligomerzusammensetzung auszuwählen, deren Schrumpfung beim Härten nicht in solchen wechselwirkenden belanglosen Diskontinuitäten resultiert, z.B. eine Zusammensetzung, die lediglich 2-6% schrumpft.

[0012] Details der LMF-Konstruktion und -Konfiguration werden z.B. in US-Patent 5 900 287 zur Verfügung gestellt, dessen Offenbarung ebenfalls durch Bezugnahme hierin mit eingeschlossen wird. Bezug nehmend auf [Fig. 1](#) beinhaltet ein von hinten beleuchtetes Flüssigkristalldisplay, allgemein mit **10** gekennzeichnet, ein LMF **11**, welches typischerweise zwischen einem Diffusor **12** und einem Flüssigkristallanzeigefeld **14** positioniert ist. Die von hinten beleuchtete Flüssigkristallanzeige beinhaltet auch eine Lichtquelle **16**, wie zum Beispiel eine Fluoreszenzlampe, einen Lichtleiter **18**, um das Licht für die Reflektion in die Richtung des Flüssigkristallanzeigefeldes **14** zu transportieren, und einen weißen Reflektor **20**, um Licht ebenfalls in Richtung des Flüssigkristallanzeigefeldes zu reflektieren. Das LMF **11** kollimiert Licht, welches aus dem Lichtleiter **18** emittiert wird, wobei die Helligkeit des Flüssigkristallanzeigefeldes **14** erhöht wird, was es ermöglicht, dass das Flüssigkristallanzeigefeld ein schärferes Bild erzeugt und es zulässt, dass die Leistung der Lichtquelle **16** reduziert wird, um eine ausgewählte Helligkeit zu erzeugen. Das LMF **11** in der von hinten beleuchteten Flüssigkristallanzeige ist geeignet für Ausrüstung, wie z.B. Computer, private Fernsehgeräte, Videorekorder, Mobilkommunikationsvorrichtungen und Automobil- und Flugzeuginstrumentendisplays.

[0013] Die erfindungsgemäßen Gegenstände sind strahlungshärtbar. Dies beinhaltet die Situation, wobei le-

diglich ein Teil des Gegenstandes, üblicherweise die Mikrostruktur tragende Beschichtung, tatsächlich gehärtet wird, das Substrat und/oder andere Teile des Gegenstandes vor, während und nach der Strahlungshärtungsoperation unverändert verbleiben. Ein wichtiges Merkmal der genannten Gegenstände ist das Material, aus welchem sie hergestellt werden. Das genannte Material hat drei wesentliche Bestandteile, wobei alle polymerisierbaren Bestandteile darin frei von carbocyclischen und heterocyclischen Einheiten sind. Komponente A ist zumindest ein monofunktionelles Acrylmonomer, welches selbst ausgewählt wird aus vier Gruppen. Die Bezeichnung „Acrylmonomer“, so wie hier verwendet, bezeichnet Ester und Amide von Acryl- und Methacrylsäuren, wobei das Einschließen von beiden Säuren durch die Klammerkonstruktion „(meth)acrylisch“ bezeichnet wird.

[0014] Gruppe 1 von Komponente A beinhaltet monomere t-Alkyl(meth)acrylate, d.h. Alkyl(meth)acrylate mit einem tertiären Kohlenstoffatom, welches an dem Alkoxy-sauerstoffatom befestigt ist. Für den größten Teil sind dies C₄₋₈-Alkyl(meth)acrylate, wobei t-Butyl(meth)acrylate bevorzugt sind und t-Butylacrylat besonders bevorzugt.

[0015] Gruppe 2 beinhaltet monomere N-substituierte und N,N-disubstituierte (Meth)acrylamide, insbesondere Acrylamide. Diese beinhalten N-Alkylacrylamide und N,N-Dialkylacrylamide, insbesondere solche, die C₁₋₄-Alkylgruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind N-Isopropylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid und N,N-Diethylacrylamid.

[0016] Gruppe 3 beinhaltet C₁₋₈ primäre und sekundäre Alkyl(meth)acrylate, die Substituenten an den Alkylgruppen enthalten können. Anschauliche unsubstituierte Verbindungen sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und 1-Propylacrylat. Anschauliche substituierte Verbindungen, die als reaktive Verdünner wirken können, sind die 2-(N-Butylcarbamyl)ethyl(meth)acrylate. Die C₁₋₃-(Meth)acrylate sind üblicherweise bevorzugt, wobei Methylacrylat und Ethylacrylat besonders bevorzugt sind. Andere geeignete reaktive Verdünnungsmittel sind in dem zuvor genannten US-Patent 4 576 850 aufgezählt.

[0017] Die strahlungshärtbaren Zusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Gegenstände bilden, beinhalten auch Komponente B, die zumindest ein multifunktionelles (Meth)acrylat oder (Meth)acrylamid-Monomer ist und welches als ein Vernetzungsmittel dient. Mit „multifunktionellem (Meth)acrylatmonomer“ ist eine monomere (d.h. nicht polymerisierte) Verbindung, enthaltend mehr als eine (Meth)acrylgruppe, gemeint.

[0018] Verbindungen, die für die Verwendung als Komponente B geeignet sind, beinhalten Polyolpoly(meth)acrylate, typischerweise hergestellt aus aliphatischen Diolen, Triolen und/oder Tetraolen, enthaltend 2-10 Kohlenstoffatome. Beispiele für geeignete Poly(meth)acrylate sind Ethylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexandiol-diacrylat, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandioltriacrylat (Trimethylolpropantriacrylat), Di(trimethylolpropan)tetraacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, die korrespondierenden Methacrylate und die (Meth)acrylate von alkoxylierten (üblicherweise ethoxylierten) Derivaten der genannten Polyole. Ebenfalls enthalten sind N,N'-Alkylbisacrylamide, insbesondere solche, die eine C₁₋₄-Alkylengruppe enthalten. Insbesondere bevorzugt ist N,N'-Methylenbisacrylamid.

[0019] Optional kann Komponente C, falls vorhanden, dem Zweck der Erzeugung von verbesserter Duktilität und der Minimierung von Schrumpfung bei der Polymerisation dienen. Sie ist zumindest ein oligomeres multifunktionelles (Meth)acrylat, üblicherweise ein Di(meth)acrylat. Geeignete Materialien für Komponente C beinhalten die oligomeren Polyetherdi(meth)acrylate mit einer Glasübergangstemperatur von zumindest 23°C. Beispiele sind Polyethylenglykol- und Polypropylenglykoldi(meth)acrylate, typischerweise mit Molekulargewichten in dem Bereich von etwa 300 bis 1.000. Verbindungen dieser Art sind kommerziell unter verschiedenen Handelsnamen erhältlich. Ebenfalls eingeschlossen sind Di(meth)acrylate von Polyesterpolyolen und Oligomere davon, wie z.B. durch solche kommerziell erhältlichen Verbindungen wie „CN-292“ beispielhaft verdeutlicht, einem niedrig viskosen Polyesteracrylat-Oligomer, welches kommerziell von Sartomer Co. erhältlich ist.

[0020] Die optionale Komponente C kann auch ein oligomeres Urethandi(meth)acrylat sein. Solche Materialien können zum Beispiel durch die Reaktion eines Alkylendiisocyanats der Formel OCN-R³-NCO mit einem Diol der Formel HO-R⁴-OH hergestellt werden, wobei jedes R³ und R⁴ unabhängig eine C₂₋₁₀₀-Alkylengruppe ist, um ein Urethandioldiisocyanat zu bilden, gefolgt von der Reaktion mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat. Zum Beispiel kann eine bevorzugte Verbindung dieser Art hergestellt werden aus 2,2,4-Trimethylhexylendiisocyanat, Poly(caprolacton)diol und 2-Hydroxyethylmethacrylat.

[0021] Komponente D der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Gegenstände ist zumindest ein Photoinitiator, der dabei wirksam ist, die Polymerisation der genannten Gegenstände beim Bestrahlen mit Ultraviolett-

strahlung voranzutreiben. Geeignete Materialien zur Verwendung als Photoinitiatoren sind in dem zuvor genannten US-Patent 4 576 850 und in solchen Referenzwerken wie Encyclopedia of Polymer Technology bezeichnet. Beispiele sind Benzoinether, Hydroxy- und Alkoxyalkylphenylketone, Thioalkylphenylmorpholinoalkylketone und Acylphosphinoxide. In vielen Fällen besonders geeignet ist ein kommerziell erhältliches Material, bezeichnet als „Darocur 4265“, aufweisend eine Mischung aus 2-Hydroxy-2-propylphenylketon und (2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphinoxid.

[0022] Andere wichtige Merkmale der Erfindung sind die Eigenschaften der optischen Harzgegenstände, die durch Härtung gebildet werden. Diese beinhalten eine Glasübergangstemperatur (T_g) von zumindest 35°C , vorzugsweise zumindest 40°C . Gehärtete Gegenstände mit Glasübergangstemperaturen, die niedriger sind als 35°C , sind nicht innerhalb des Umfangs der Erfindung.

[0023] Andere bevorzugte Eigenschaften beinhalten Zugfestigkeit in dem Bereich von etwa $70\text{--}700\text{ kg/cm}^2$, einen Elastizitätsmodul in dem Bereich von etwa $140\text{--}14.000\text{ kg/cm}^2$, einen Dehnungsbruch in dem Bereich von etwa $5\text{--}300\%$, eine optische Homogenität von zumindest etwa 91% Transmission, einen Trübungswert von weniger als etwa 5% , eine Doppelbrechung von weniger als etwa $0,002$ und einen dynamischen Zugmodul E' , der in die Grenze innerhalb der Fläche A-B-C-D in [Fig. 2](#) fällt. Die genannte Figur ist eine modifizierte Version von [Fig. 1](#) des zuvor genannten US-Patents 4 576 850, wobei der dynamische Schermodul (G') in dynes/cm² zum dynamischen Zugmodul in Pascal umgewandelt ist.

[0024] Die Anteile der Bestandteile, welche die erfindungsgemäßen härtbaren Gegenstände bilden, können weit variiert werden und unterliegen lediglich der T_g -Einschränkung, sowie vorzugsweise einem oder mehreren anderen bevorzugten Eigenschaftsprofilen, die hier oben beschrieben sind. Meist bilden die Komponenten A und B jeweils etwa $1\text{--}98\text{ Gew.}\%$ und Komponente C, falls vorhanden, etwa $5\text{--}75\%$ des Gegenstandes, basierend auf den gesamten polymerisierbaren Bestandteilen (üblicherweise dem Gesamten der Bestandteile A, B und C). Komponente D, der Photoinitiator, ist in einer geringen Menge vorhanden, die wirksam ist, um Polymerisation bei Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlung voranzutreiben, üblicherweise in dem Bereich von $0,005\text{--}3,0\%$ und vorzugsweise etwa $0,005\text{--}1,0\%$, basierend auf den gesamten polymerisierbaren Bestandteilen.

[0025] Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Gegenstände können durch einfaches Vermischen ihrer Bestandteile mit effizienter Vermischung hergestellt werden, um eine homogene Mischung zu erzeugen. Es ist oftmals bevorzugt, Luftblasen durch Aufbringen von Vakuum oder Ähnlichem bei leichtem Erwärmen, wenn die Mischung viskos ist, zu entfernen, und einen Film des resultierenden Elends auf einer gewünschte Oberfläche zu gießen oder auf andere Art und Weise zu erzeugen. Der Film kann dann in eine Form überführt werden, welche die Mikrostruktur trägt, um repliziert und durch Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlen polymerisiert zu werden, wobei erfindungsgemäße gehärtete optische harzartige Gegenstände mit den zuvor genannten Eigenschaften hergestellt werden. Wenn auf einer anderen Oberfläche polymerisiert als derjenigen, auf welcher er verwendet werden soll, kann der optische Harzgegenstand auf eine andere Oberfläche übertragen werden.

[0026] Ein solcher Polymerisationsprozess selbst führt zu schneller Massenproduktion von Gegenständen ohne nachteilige Umweltbeeinflussungen, da keine oder nur eine geringe Menge an Lösungsmittel oder andere flüchtige Stoffe entwickelt werden und die Polymerisation bei Umgebungstemperaturen und Drücken ausgeführt werden kann. Das Verfahren selbst führt zur Replikation von Gegenständen mit Mikrostruktur, aufweisend utilitaristische Diskontinuitäten, wie z.B. Vorsprünge und Vertiefungen, die leicht aus der Form ohne Verlust am Detail der Form und mit Erhalt der Replikation von solchen Details unter einer breiten Vielzahl von Bedingungen während der Verwendung freigesetzt werden können. Die Gegenstände können mit einer breiten Vielzahl von gewünschten Eigenschaften, wie z.B. Festigkeit, Flexibilität, optischer Klarheit und Homogenität sowie Beständigkeit gegen übliche Lösungsmittel gebildet werden, wobei die Mikrostruktur von solchen Gegenständen hohe thermische Dimensionsstabilität, Beständigkeit gegen Abrieb und Schlag sowie Integrität hat, auch wenn die Gegenstände gebogen werden.

[0027] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Alle Teile und Prozente beziehen sich auf Gewicht, sofern nicht anders angegeben. Prozentteile an monomeren Bestandteilen und an Photoinitiator basieren auf den gesamten monomeren Bestandteilen. Dynamische Zugmoduli in allen Beispielen fallen innerhalb des Bereichs A-B-C-D von [Fig. 2](#).

BEISPIELE 1-5

[0028] Zu einem 3-Halskolben, ausgerüstet mit einem Zugabetrichter, Temperaturfühler und mechanischen

Rührer, werden 31,2 ml 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diisocyanat und 50 mg Dibutylzinndilaurat zugegeben. Der Zugabetrichter wird mit 39,75 g warmem Polycaprolactondiol (Mn. 530) beladen, welches bei 55 bis 60°C zu dem Inhalt des Kolbens zugegeben wird. Die Mischung wird dann bei 65°C 14 Stunden gerührt. Der Kolben wird dann auf 55°C abgekühlt und eine Mischung aus 18,7 ml 2-Hydroxyethylmethacrylat und 100 mg Hydrochinonmonomethylether wird zugegeben, während die Temperatur in dem Bereich von 54-58°C gehalten wird. Die Mischung wird bei 55°C 10-12 Stunden gerührt, bis die Vervollständigung der Reaktion durch Infrarotspektroskopie verifiziert ist. Das Produkt ist das gewünschte oligomere Urethandimethacrylat, hier im Folgenden manchmal „oligomeres Dimethacrylat“ genannt.

[0029] In jedem Beispiel wird eine Mischung aus oligomerem Dimethacrylat, Methylmethacrylat und in einigen Beispielen Pentaerythrittriacylat in einer Gesamtmenge von 5-10 g in eine Scintillationsampulle eingewogen und 3% „Darocur 4265“-Photoinitiator werden zugegeben. Die Bestandteile werden mit einem Vortexmischer gemischt. Die unverschlossene Scintillationsampulle wird in einen Vakuumofen gebracht und der Ofen evakuiert, um Luftblasen aus der Lösung zu entfernen. Wenn die Beschichtungsmischung hoch viskos ist, wird die Temperatur des Vakuumofens auf 50°C erhöht, um die Entfernung der Luftblasen zu vereinfachen. Ungefähr 1 g der Mischung wird dann in eine Aluminiumpfanne mit 5 cm im Durchmesser eingegossen. Die Pfanne wird verdreht, um die Mischung quer über den vollständigen Boden der Pfanne auszubreiten. Wenn die Mischung viskos ist, wird die Pfanne in einen Umluftofen gebracht, der auf 80°C eingestellt ist, um die Mischung zu erwärmen, was leichteres Ausbreiten der Mischung über den Boden der Pfanne ermöglicht. Die ausgebreitete und eingeebnete Lösung wird dann durch Ultraviolettstrahlung in einem Ultraviolettprozessor polymerisiert. Zwei 600-Watt-Birnen werden verwendet mit einer Bandgeschwindigkeit von 12 ft./Min, Entfernung von Lampe zu Band 4 Inches, und die Beschichtung wird 10 Mal durch den Prozessor hindurch geleitet. Eine Kulturschale wird umgekehrt über die die Beschichtung enthaltende Aluminiumpfanne platziert, um zu verhindern, dass die Pfanne auf dem Band herumgeblasen wird.

[0030] Die hergestellten Filme werden unter Verwendung eines Rheometrics Solids Analyzer auf glasigen Plateaumodul (G), Kautschukplateaumodul (R) und Glasübergangstemperatur (Tg) analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

TABELLE I

Beispiel	1	2	3	4	5
oligomeres Dimethacrylat, %	30,9	51,6	51,6	72,2	72,2
Methylmethacrylat, %	63,9	48,4	43,3	27,8	22,7
Pentaerythrittriacylat, %	5,2	–	5,1	–	5,1
G, MPa	1420	1110	1000	734	1170
R, MPa	8,1	4,7	10,3	7,7	16,6
Tg, °C	91	58	81	48	59

BEISPIELE 6-14

[0031] Das Polymerisationsverfahren aus den Beispielen 1-5 wird an einer Serie von Mischungen von t-Butylacrylat mit „CN-292“-Polyesteracrylat, Tetraethylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat und ethoxyliertem Trimethylolpropantriacylat in verschiedenen Beispielen und unter Verwendung von 0,01% Photoinitiator ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

TABELLE II

Beispiel	6	7	8	9	10	11	12	13	14
t-Butyl- acrylat, %	95	90	95	90	95	95	90	95	90
„CN-29 2“-Poly- ester- acrylat, %	5	10	–	–	–	–	–	–	–
Tetrae- thyleng- lykoldi- acrylat, %	–	–	5	10	–	–	–	–	
Trime- thy- lolpro- pantri- acrylat, %	–	–	–	–	5	–	–	–	–
ethoxy- liertes Trime- thy- lolpro- pantri- acrylat, %	–	–	–	–	–	–		5	10
Di(tri- methy- lolpro- pan) te- tra- acrylat, %	–	–	–	–	–	5	10	–	
G, MPa	1080	1960	1450	1450	1210	849	1560	1140	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

BEISPIELE 15-24

[0032] Das Polymerisationsverfahren der Beispiele 6-14 wird an einer Serie von Mischungen aus N,N-Dimethylacrylamid oder N,N-Diethylacrylamid mit N,N-Methylenbisacrylamid und 1,6-Hexandioldiacrylat in verschiedenen Beispielen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angegeben.

TABELLE III

Beispiel	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
N,N-Diethylacrylamid, %	95	90	--	--	--	--	71,4	68,2	--	--
N,N-Dimethylacrylamid, %	--	--	95	90	95	90	--	--	--	--
N-t-Butylacrylamid, %							23,8	22,7	--	--
N-Isopropylacrylamid, %	--	--	--	--	--	--	--	--	47,6	71,4
N,N-Methylenbisacrylamid, %	--	--	--	--	5	10	--	--	--	--
t-Butylacrylat, %	--	--	--	--	--	--	--	--	47,6	23,8
1,6-Hexandioldiacrylat, %	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

* zweiter Tg bei 232°C

BEISPIELE 25-31

[0033] Das Polymerisationsverfahren aus den Beispielen 6-14 wird an einer Serie von Mischung aus t-Butylacrylat und 1,6-Hexandioldiacrylat und Polypropylenglykol (Mn 540) -diacrylat und dem oligomeren Dime-thacrylat aus Beispiel 1 in verschiedenen Beispielen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

TABELLE IV

Beispiel	25	26	27	28	29	30	31
t-Butylacrylat, %	85	80	75	20	35	50	70
1,6-Hexandioldiacrylat, %	10	10	10	10	10	10	10
Polypropylenglykoldiacrylat, %	5	10	15	–	–	–	–
oligomeres Dimethacrylat, %	–	–	–	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

BEISPIELE 32-38

[0034] Das Polymerisationsverfahren aus den Beispielen 6-14 wird an einer Serie von Mischungen aus N,N-Dimethylacrylamid, 1,6-Hexandioldiacrylat und Polypropylenglykol (Mn 540)-diacrylat und dem oligomeren Dimethacrylat aus Beispiel 1 in verschiedenen Beispielen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle V angegeben.

TABELLE V

Beispiel	32	33	34	35	36	37	38
N,N-Dimethylacrylamid, %	85	80	75	20	35	50	70
1,6-Hexandioldiacrylat, %	10	10	10	10	10	10	10
Polypropylenglykoldiacrylat, %	5	10	15	–	–	–	–
oligomeres Dimethacrylat, %	–	–	–	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

BEISPIELE 39-42

[0035] Das Polymerisationsverfahren aus den Beispielen 6-14 wird an einer Serie von Mischungen aus N,N-Dimethylacrylamid, t-Butylacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat und Polypropylenglykol (Mn 540)-diacrylat ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

TABELLE VI

Beispiel	39	40	41	42
N,N-Dimethylacrylamid, %	42,5	37,5	40	37,5
t-Butylacrylat, %	42,5	37,5	40	37,5
1,6-Hexandioldiacrylat, %	10	20	10	10
Polypropylenglykoldiacrylat, %	5	5	10	15
G, MPa	12.000	860	840	870
R, MPa	43	–	63	80
Tg, °C	115	124	105	91

Patentansprüche

1. Ein Gegenstand, welcher zu einem optischen Kunststoffgegenstand strahlungshärtbar ist, der eine Oberfläche mit einer replizierten Mikrostruktur hat, welche eine Mehrzahl von utilitaristischen Diskontinuitäten umfasst, die einen optischen Zweck haben, wobei der optische Kunststoffgegenstand eine Glasübergangstemperatur von wenigstens 35°C hat;
wobei der strahlungshärtbare Gegenstand frei von carbocyclischen und heterocyclischen polymerisierbaren Resten ist und aufweist:

(A) wenigstens ein monofunktionales acrylisches Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- (1) wenigstens einem monomeren t-Alkyl(meth)acrylat,
- (2) wenigstens einem monomeren N-substituierten oder N,N-disubstituierten (Meth)acrylamid und
- (3) wenigstens einem primären oder sekundären C₁₋₈-Alkyl(meth)acrylat;

(B) wenigstens ein monofunktionales (Meth)acrylat oder (Meth)acrylamidmonomer;

(C) gegebenenfalls wenigstens ein oligomeres multifunktionales (Meth)acrylat; und

(D) wenigstens einen Photoinitiator.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei Komponente A-1 t-Butyl(meth)acrylat ist.

3. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei Komponente A-3 Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, 1-Propylacrylat oder 2-(N-Butylcarbamyl)ethyl(meth)acrylat ist.

4. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei Komponente B wenigstens ein Polyolpolymethacrylat ist.

5. Gegenstand nach Anspruch 4, wobei Komponente B Ethylenglycoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandioltri(meth)acrylat, Di(trimethylpropan)tetra(meth)acrylat oder Pentaerythritoltetra(meth)acrylat ist.

6. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei Komponente B wenigstens ein N,N'-Alkylenbisacrylamid ist.

7. Gegenstand nach Anspruch 6, wobei Komponente B N,N'-Methylenbisacrylamid ist.

8. Gegenstand nach Anspruch 1 aufweisend Komponente C.

9. Gegenstand nach Anspruch 8, wobei Komponente C ein oligomeres Polyetherdi(meth)acrylat ist, das eine Glasübergangstemperatur von höchstens 23°C hat.

10. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei Komponente A etwa 10-98 Gew.-% darstellt, bezogen auf die gesamten polymerisierbaren Komponenten.

11. Gegenstand, welcher zu einem optischen Kunststoffgegenstand strahlungshärtbar ist, welcher eine Oberfläche mit einer replizierten Mikrostruktur hat, die eine Mehrzahl von utilitaristischen Diskontinuitäten umfasst, welche einen optischen Zweck haben, wobei der optische Kunststoffgegenstand eine Glasübergangs-

temperatur von wenigstens 40°C hat;

wobei der strahlungshärtbare Gegenstand frei von carbocyclischen und heterocyclischen polymerisierbaren Resten ist und aufweist:

(A) wenigstens ein monofunktionales acrylisches Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

(1) t-Butyl(meth)acrylat,

(2) N-Isopropylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N,N-dimethylacrylamid oder N,N-diethylacrylamid, und

(3) Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, 1-Propylacrylat oder 2-(N-Butylcarbamyl)ethyl(meth)acrylat,

(B) wenigstens ein multifunktionelles (Meth)acrylat oder (Meth)acrylamidmonomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandioltri(meth)acrylat, Di(trimethylolpropan)tetra(meth)acrylat oder Pentaerythritoltetra(meth)acrylat und N,N'-Methylenbisacrylamid, und

(C) gegebenenfalls wenigstens ein oligomeres multifunktionales (Meth)acrylat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus oligomeren Polyether di(meth)acrylaten, die eine Glasübergangstemperatur von höchstens 23°C haben, Di(meth)acrylaten von Polyesterpolyolen und Oligomeren davon, und oligomeren Urethan di(meth)acrylaten; und

(D) wenigstens einen Photoinitiator.

12. Ein optischer Kunststoffgegenstand gebildet durch ultraviolette Strahlungshärtung eines Gegenstands nach Anspruch 1.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

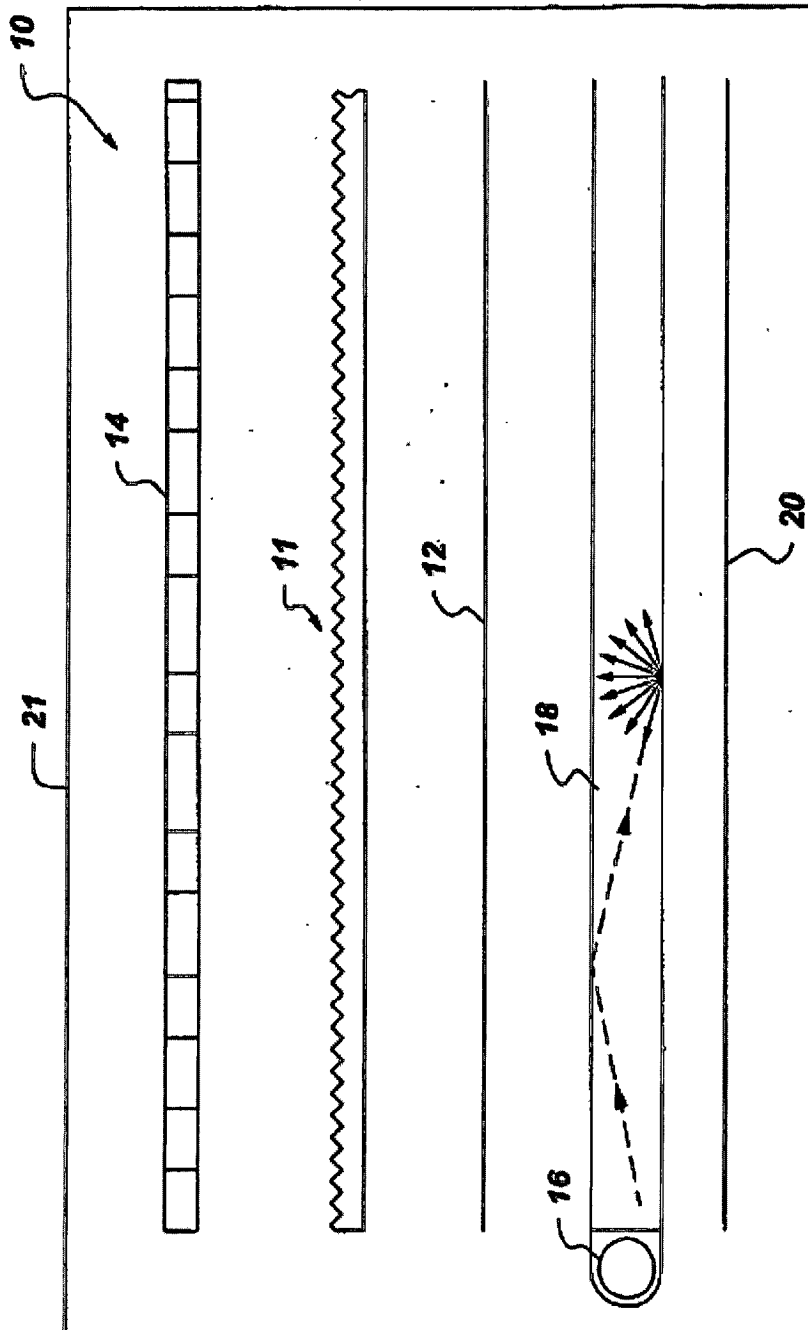


Fig. 1

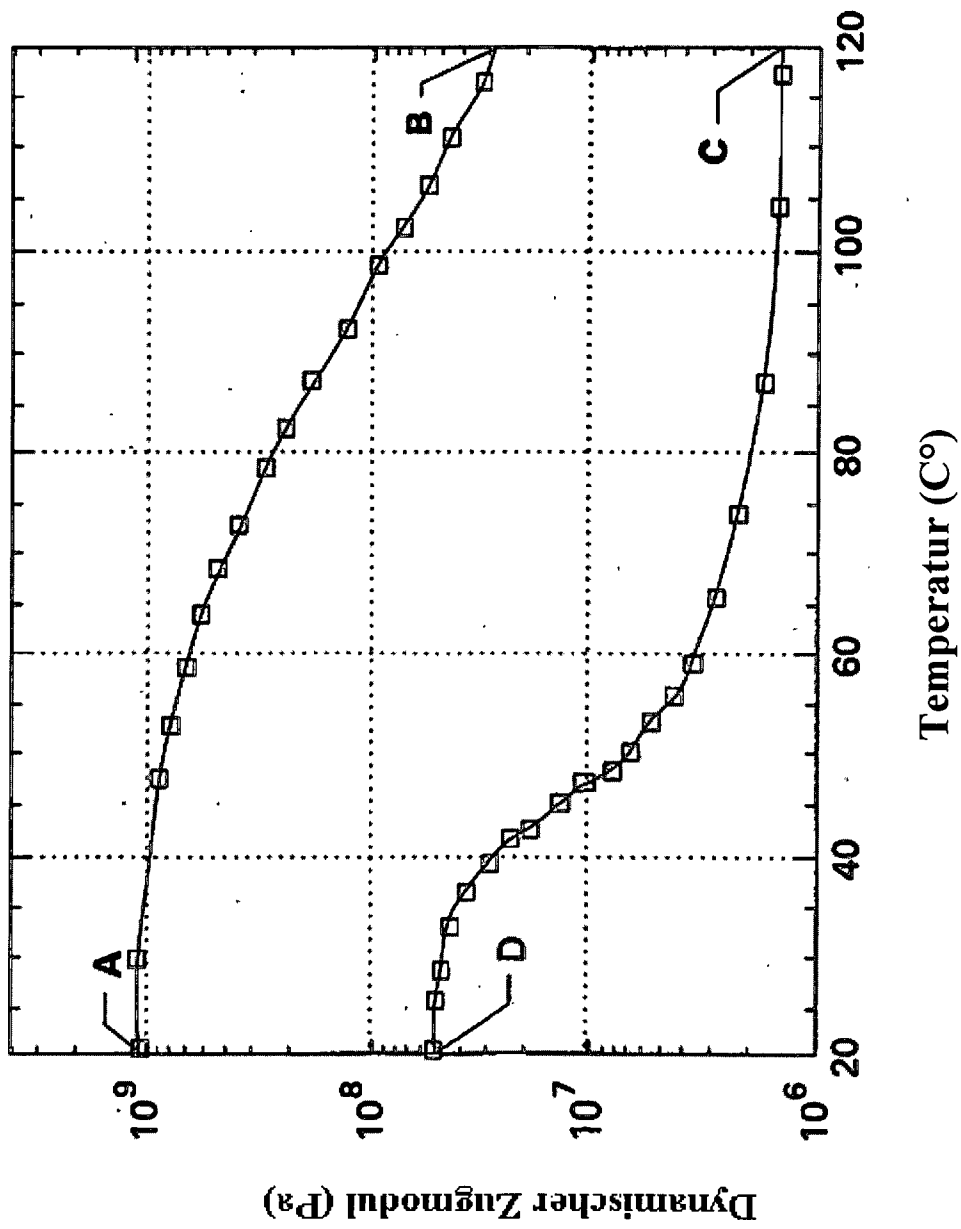


Fig. 2