



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 20 540 T2 2004.02.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 980 532 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 20 540.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US97/15863

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 940 922.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/050805

(86) PCT-Anmeldetag: 09.09.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 12.11.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 23.02.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.04.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.02.2004

(51) Int Cl.⁷: G02B 1/04

C08F 20/22, C08F 220/22

(30) Unionspriorität:

853998 09.05.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Manufacturing Company,
St. Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

FONG, C., Bettie, Saint Paul, US; OLSON, B.,
David, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: OPTISCHES PRODUKT HERGESTELLT VON BROMIERTEN MONOMEREN MIT HOHEM BRE-
CHUNGSSINDEX

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 eingereicht, 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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft optische Produkte, einschließlich optische Produkte mit einem hohen Brechungsindex, zum Beispiel helligkeitsverstärkende Folien.

[0002] Optische Materialien und optische Produkte sind nützlich, um den Fluss und die Intensität des Lichtes zu regulieren. Beispiele für nützliche optische Produkte beinhalten optische Linsen, wie Fresnel-Linsen, Lichtleitfasern, Lichtleitrohren, optische Folien, einschließlich Folien mit innerer Totalreflexion, retroreflektierende Bahnenmaterialien und mikroreplizierte Produkte, wie helligkeitsverstärkende Folien und Sicherheitsprodukte. Beispiele für einige dieser Produkte sind in den in US-Patenten Nr. 4,542,449, 5,175,030, 5,591,527, 5,394,255 unter anderen beschrieben.

[0003] Optische Produkte können aus Materialien mit hohem Brechungsindex hergestellt werden, die Monomere, wie (Meth)acrylat-Monomere mit hohem Brechungsindex, halogenierte Monomere mit hohem Brechungsindex und andere derartige Monomere mit hohem Brechungsindex, die im Fachgebiet der optischen Produkte bekannt sind, beinhalten vgl. z. B. US-Patente Nr. 4,568,445, 4,721,377, 4,812,032 und 5,424,339. Die Monomere können gehärtet oder polymerisiert werden, um die Form eines Produkts anzunehmen, das fähig ist, den Fluss des Lichts zu modifizieren und zu regulieren. Bei der bestimmten Struktur eines mikroreplizierten optischen Produkts können die Monomere zu einer helligkeitsverstärkenden Folie polymerisiert werden, die ein mikrofeines Prismenmuster trägt, vgl. US-Patente Nr. 5,175,030 und 5,183,597. Helligkeitsverstärkende Folien („brightness enhancement Films“, BEFs) sind in vielen heutigen elektronischen Produkten sehr nützlich, um die Helligkeit von hintergrundbeleuchteten Flachbildanzeigevorrichtungen, wie u. a. Flüssigkristallanzeigen (LCDs), Elektroluminzenzpanele, Anzeigedisplays für Laptop-Computer, Datenverarbeitungssysteme, Desktop-Monitore, Fernsehkameras, Videokameras und Anzeigevorrichtungen für Fahr- und Flugzeuge, zu erhöhen.

[0004] Bromierte Phenoester von (Meth)acrylsäuren sind aus der JP-A-4 285 654 oder JP-A-3 153 715 bekannt.

[0005] Eine wichtige Eigenschaft eines optischen Materials ist sein Brechungsindex, weil der Brechungsindex damit zusammenhängt, wie effektiv ein optisches Material den Fluss des Lichts regulieren kann. Daher besteht ein anhaltender Bedarf für optische Materialien und optische Produkte, die einen hohen Brechungsindex aufweisen.

[0006] Besonders unter Bezugnahme auf helligkeitsverstärkende Folien hängt der Brechungsindex mit dem Helligkeitsgewinn („brightness gain“) oder „Gewinn“, zusammen, die von der helligkeitsverstärkenden Folie, erzeugt wird. Der Gewinn ist ein Maß für die Verbesserung der Helligkeit einer Anzeige aufgrund der helligkeitsverstärkenden Folie und ist eine Eigenschaft des optischen Materials (z. B. seines Brechungsexponenten) und hängt auch von der Geometrie der helligkeitsverstärkenden Folie ab; wenn der Gewinn zunimmt, verringert sich üblicher Weise der Betrachtungswinkel. Für eine helligkeitsverstärkende Folie ist ein hoher Gewinn erwünscht, weil der verbesserte Gewinn eine wirksame Zunahme bei der Helligkeit einer hintergrundbeleuchteten Anzeige bereitstellt. Verbesserte Helligkeit bedeutet, dass das elektronische Produkt effizienter arbeiten kann, indem es weniger Energie verwendet, um die Anzeigevorrichtung zu beleuchten, wodurch der Energieverbrauch verringert wird, eine geringere Wärmefläche auf seine Komponenten gebracht wird und die Lebensdauer des Produkts erhöht wird. Wegen diesen Vorteilen besteht so ein anhaltender Bedarf, optische Produkte zu finden, die verbesserte Werte für den Helligkeitsgewinn bereitstellen, wobei sogar sehr geringe, scheinbar inkrementelle Verbesserungen ganz signifikant sind.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt optische Produkte mit einem hohen Brechungsindex bereit, die einen Träger und eine optische Schicht umfassen. Die optische Schicht kann von einer polymerisierbaren Zusammensetzung abgeleitet sein, die einen alkylsubstituierten, bromierten Phenoester eines (Meth)acrylsäure-Monomers mit einem hohen Brechungsindex umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform kann das optische Produkt eine Mikrostruktur aufweisende helligkeitsverstärkende Folie umfassen. Das optische Produkt kann in eine hintergrundbeleuchtete Flachbildschirmanzeigevorrichtung eingebaut sein, um die Helligkeit der Anzeige zu erhöhen, den Energieverbrauch zu senken und die auf der Elektrode gebrachte Wärmefläche zu verringern und dadurch die Nutzungsdauer des Produkts zu verlängern.

[0008] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein optisches Produkt, das aus einem Träger und einer optischen Schicht aufgebaut ist. Die optische Schicht wird aus Bestandteilen, einschließlich ein bromiertes, alkylsubstituiertes Phenoester eines (Meth)acrylsäure-Monomers, hergestellt.

[0009] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft das vorstehend beschriebene optische Produkt, wobei die optische Schicht eine Mikrostruktur aufweisende Schicht umfasst.

[0010] Die Anmeldung beschreibt auch ein Verfahren zur Herstellung eines Mikroreplikation aufweisenden optischen Produkts. Das Verfahren beinhaltet die Schritte: (a) Herstellen einer polymerisierbaren Zusammensetzung, die einen alkyl-substituierten brominierten Phenoester eines (Meth)acrylsäure-Monomers umfasst, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung vorzugsweise bei Raumtemperatur flüssig ist; (b) Auftragen der polymerisierbaren Zusammensetzung auf die mikrostrukturierte Formoberfläche einer negativen Masterform

in einer Menge, die kaum ausreicht, die Hohlräume der Masterform zu füllen, (c) Füllen der Hohlräume, indem eine Kugel („bead“) der Zusammensetzung zwischen einem vorgeformten Träger und der Masterform bewegt wird, wobei mindestens einer von diesen flexibel ist; und (d) Härteln der Zusammensetzung.

[0011] Die Erfindung stellt auch hintergrundbeleuchtete Flachbildanzeigevorrichtungen, einschließlich Flüssigkristallanzeigen (LCDs), die derartige Gegenstände enthalten, sowie Computer, Fernsehgeräte und andere Produkte, die derartige Anzeigevorrichtungen umfassen, bereit.

[0012] Wie in der vorliegenden Beschreibung verwendet, betrifft "Monomer" ein Monomer auf einer individuellen Stufe und betrifft auch kollektiv eine Zusammensetzung derartiger Monomere auf einer makroskopischen Stufe, so dass die Zusammensetzung durch ihren physikalischen Stoffzustand (z. B. flüssig, fest usw.) und physikalischen Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkt, Viskosität, Glasübergangstemperatur und/oder Brechungsindex) beschrieben werden kann.

[0013] Wie im Bezug auf das Monomer verwendet, bezieht sich "Schmelzpunkt," auf die Temperatur, bei der das Monomer vom festen in einen flüssigen Zustand übergeht, wie er bei Atmosphärendruck bestimmt wird. Der Schmelzpunkt kann zum Beispiel unter Verwendung eines Thomas-Hoover Schmelzpunktsbestimmungsapparats, erhältlich von Thomas Scientific of Swedesboro NJ, bestimmt werden.

[0014] Der „Brechungsindex“ oder „Refraktionsindex“ betrifft den absoluten Brechungsindex eines Materials (z. B. eines Monomers), unter dem man das Verhältnis der Geschwindigkeit einer elektromagnetischen Strahlung im freien Raum zur Geschwindigkeit der Strahlung in diesem Material versteht, wobei die Strahlung das gelbe Licht der Natrium-Linie bei einer Wellenlänge von etwa 589,3 nm ist. Der Brechungsindex kann unter Verwendung eines Abbe-Refraktometers bestimmt werden, wie es im Handel zum Beispiel von Fisher Instruments in Pittsburgh PA erhältlich ist.

[0015] "(Meth)acrylat" bezieht sich sowohl auf Acrylat als auch auf Methacrylat-Verbindungen.

[0016] "Polymerisierbare Zusammensetzung" betrifft eine chemische Zusammensetzung, die eine oder mehrere polymerisierbare Komponenten enthält, wie sie in der vorliegenden Beschreibung beschrieben wurden, einschließlich ein oder mehrere der identifizierten Monomere, Oligomere, usw., und die gehärtet oder polymerisiert werden kann.

[0017] **Fig. 1** ist eine perspektivische Ansicht eines veranschaulichenden, Mikrostruktur aufweisenden optischen Produkts gemäß der vorliegenden Erfindung. **Fig. 1** ist nicht maßstabsgetreu und nur zur Veranschaulichung und nicht als Begrenzung des Schutzmfangs der vorliegenden Erfindung beabsichtigt.

[0018] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein optisches Produkt, das aus einer Trägerschicht und einer optischen Schicht aufgebaut ist. Die Trägerschicht kann eine Beschaffenheit und eine Zusammensetzung haben, die zur Verwendung in einem optischen Produkt geeignet ist; d. h. ein Produkt, das konzipiert ist, den Fluss des Lichts zu regulieren. Fast jedes Material kann als Trägermaterial verwendet werden, solange das Material genügend optisch klar ist und die strukturelle Festigkeit hat, um einem bestimmten optischen Produkt eingebaut und als bestimmtes optisches Produkt oder innerhalb eines bestimmten optischen Produkts verwendet zu werden. Vorzugsweise kann das Trägermaterial so gewählt werden, damit es eine ausreichende Beständigkeit gegenüber Temperatur und Altern hat, dass die Leistung des optischen Produkts mit der Zeit nicht übermäßig beeinträchtigt wird.

[0019] Die bestimmte chemische Zusammensetzung und die Dicke des Trägermaterials können für jedes optische Produkt von Faktoren abhängen, wie Anforderungen des optischen Produkts, das konstruiert werden soll, z. B. Ausgleichen der Bedürfnisse nach Festigkeit, Klarheit, Temperaturbeständigkeit, Oberflächenenergie, Fähigkeit an der optischen oder an einer anderen Schicht zu haften, usw. Nützliche Trägermaterialien beinhalten Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatepropionat, Polyethersulfon, Polymethylmethacrylat, Polyurethan, Polyester, Polyvinylchlorid, syndiotaktisches Polystyrol, Polyethylennaphthalat (PEN), auf Naphthalindicarbonsäuren (coPEN) basierende Copolymeren oder Gemische und Glas. Gegebenenfalls kann der Träger Gemische oder Kombinationen dieser Materialien enthalten; zum Beispiel kann der Träger mehrschichtig sein oder eine dispergierte Phase suspendiert oder dispergiert in einer kontinuierlichen Phase enthalten.

[0020] Für einige optische Produkte, wie die bevorzugten nachstehend beschriebenen Mikrostruktur aufweisenden Helligkeitsverstärkenden Folienprodukte, beinhalten Beispiele bevorzugter Trägermaterialien Polyethylenterephthalat (PET) und Polycarbonat. Beispiele für nützliche Polyethylenterephthalat-Trägermaterialien beinhalten optisches Polyethylenterephthalat und das von ICI Films von Wilmington, Delaware hergestellte MELINEX PET.

[0021] Einige bevorzugte Trägermaterialien können optisch aktiv sein und als polarisierende Materialien wirken. Von einer Anzahl von Trägermaterialien (hierin auch als Folien oder Substrate bezeichnet) ist im Fachgebiet der optischen Produkte bekannt, dass sie als polarisierende Materialien nützlich sind. Die Polarisation des Lichts durch eine Folie kann zum Beispiel durch Einbringen dichroitischer Polarisatoren in ein Folienmaterial, die selektiv passierendes Licht absorbieren; durch Einbringen anorganischer Materialien, wie ausgerichtete Glimmerspäne; durch eine diskontinuierliche Phase, die in einer kontinuierlichen Folie dispergiert ist, wie Tropfen lichtmodifizierender Flüssigkristalle, die in einer kontinuierlichen Folie dispergiert sind; und durch Herstellen einer Folie aus mikrofeinen Schichten verschiedener Materialien, erreicht werden. Das polarisierende Ma-

terial in der Folie kann in der Polarisationsrichtung ausgerichtet werden, z. B. durch Verfahren wie Strecken der Folie, Anwendung elektrischer oder magnetischer Felder, Beschichtungsverfahren, usw.

[0022] Beispiele für polarisierende Folien beinhalten Polarisationsfolien, die in den gleichzeitig anhängigen US-Patenten US-A-5,825,543 und US-A-5,783,120 der Anmelderin beschrieben sind, die jeweils am 29. Februar 1996 eingereicht wurden. Die Verwendung dieser Polarisationsfolien in Kombination mit einer Helligkeitsverstärkenden Folie wurde im gleichzeitig anhängigen US-Patent US-A-6,111,696 der Anmelderin beschrieben, das am 28. Februar 1997 eingereicht wurde.

[0023] Ein zweites Beispiel für eine Polarisationsfolie, die als Träger verwendet werden kann, sind die Folien, die im gleichzeitig anhängigen US-Patent US-A-5,882,774 der Anmelderin beschrieben sind, das am 10. März 1995 eingereicht wurde. Ein Beispiel für derartige Folien, die im Handel erhältlich sind, sind jene mehrschichtigen Folien, die unter der Handelsbezeichnung DBEF (Dual Brightness Enhancement Film) von 3M Company, St. Paul, MN verkauft werden. Die Verwendung einer derartigen mehrschichtigen optischen Polarisationsfolie in einer Helligkeitsverstärkenden Folie wurde in dem gleichzeitig anhängigen US-Patent US-A-5,828,488 der Anmelderin beschrieben, das am 10. März 1995 eingereicht wurde.

[0024] Diese Liste von Trägermaterialien ist nicht ausschließend und wie es für Fachleute im Bereich der optischen Produkte ersichtlich ist, können auch andere polarisierende und nicht-polarisierende Folien als Träger für das erfindungsgemäße optische Produkt nützlich sein. Eine kurze Liste zusätzlicher Trägermaterialien könnte unter anderem diejenigen Folien beinhalten, die in den US-Patenten Nr. 5,612,820 und 5,486,949 beschrieben wurden, die im März 1997 erteilt wurden. Eine oder mehrere der Oberflächen der Trägerfolie können gegebenenfalls grundiert oder behandelt sein, um die Haftung der optischen Schicht am Trägermaterial zu fördern.

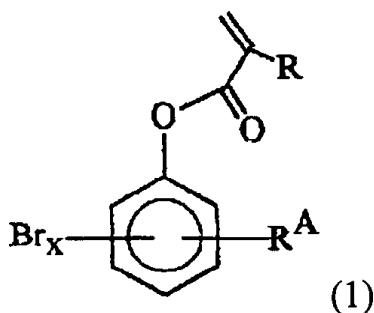
[0025] Die Dicke eines bestimmten Trägers kann auch von den vorstehend beschriebenen Anforderungen des optischen Produktes abhängen. Eine Dicke im Bereich von etwa 0,025mm bis 0,5 mm kann bevorzugt sein, wobei eine Dicke im Bereich von etwa 0,075 mm bis 0,175 mm besonders bevorzugt ist.

[0026] Die optische Schicht steht üblicher Weise direkt mit der Trägerschicht in Kontakt und kann eine Größe, Form und Dicke aufweisen, die erlaubt, dass die optische Schicht den Fluss des Lichts lenkt oder bündelt. So kann die optische Schicht eine flache Folie sein oder die optische Schicht kann eine strukturierte oder eine mikrostrukturierte Oberfläche aufweisen, die ein beliebiges, aus einer Zahl nützlicher Muster aufweist, z. B. regelmäßig oder unregelmäßig prismatisch, ringförmig prismatisch, in Form eines Würfeleck-Musters oder jede andere linseriformige Mikrostruktur. Eine bevorzugte Mikrostruktur ist ein regelmäßiges Prismenmuster, das zu einer Folie mit innerer Totalreflexion zur Verwendung als Helligkeitsverstärkende Folie führen kann.

[0027] Die optische Schicht wird aus einer polymerisierbaren Zusammensetzung hergestellt, die einen alkyl-substituierten bromierten Phenoester eines (Meth)acrylsäure-Monomers umfasst. Wie in der vorliegenden Beschreibung verwendet, bezieht sich der Begriff "polymerisierbar" auf ein chemisches Molekül, wie z. B. ein Monomer oder Oligomer, usw., oder eine chemische Zusammensetzung, wobei das Molekül oder die Zusammensetzung fähig ist, zu härten, d. h. zum Beispiel über ungesättigte Reste zu polymerisieren oder copolymerisieren, um ein Material mit einem höheren Molekulargewicht, wie z. B. ein Polymer, Vorpolymer oder Polymermaterial, zu erzeugen. Die Begriffe "Polymer," "polymerisiertes Material" und "Polymermaterial" werden austauschbar verwendet, um sich auf Materialien zu beziehen, die aus der Umsetzung (d. h.

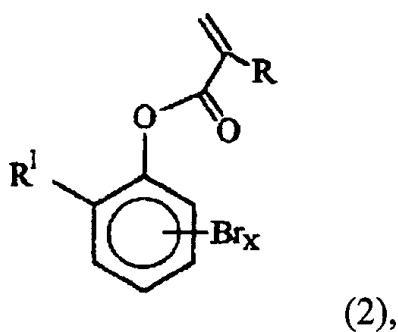
[0028] Polymerisation oder Härten) eines ungesättigten Materials bzw. mehrerer ungesättigten Materialien hergestellt wurden, z. B. eines oder mehrerer Monomere(n), Oligomere(n), Polymere(n), Vorpolymere(n) usw. und beziehen sich z. B. auf Dimer(e), Trimer(e), Oligomer(e), Vorpolymer(e), Copolymer(e), Homopolymer(e) usw.

[0029] Der alkylsubstituierte bromierte aromatische Ester des (Meth)acrylsäure-Monomers (hierin auch als „das Bromierte Monomer“, oder „Bromierte(s) Monomer(e)“ bezeichnet) kann vorzugsweise physikalische Eigenschaften aufweisen, die zulassen, dass eine polymerisierbare Zusammensetzung mit einem derartigen bromierten Monomer bei oder nahe der Raumtemperatur (z. B. im Bereich von etwa 20 bis 25°C) verarbeitet werden kann (z. B. gemischt, gepumpt oder auf andere Weise vor der Polymerisation gehandhabt werden kann), um ein optisches Produkt mit hohem Brechungsindex herzustellen. So kann das Bromierte Monomer vorzugsweise einen relativ hohen Brechungsindex z. B. 1,50 oder höher, bevorzugt mindestens 1,55, aufweisen und kann vorzugsweise einen relativ niedrigen Schmelzpunkt haben. Beispiele für Bromierte Monomere, die zur Herstellung erfindungsgemäßer optischer Produkte nützlich sind, sind in den gleichzeitig anhängigen Patentanmeldungen der Anmelderin WO 98/50340 "High Index of Refraction Monomers", und WO 98/50442 "Chemical Composition and Polymers and Polymeric Material Derived Therefrom" beschrieben, die am gleichen Tag mit dieser Anmeldung eingereicht wurden. Diese Bromierten Monomere können die allgemeine Formel haben:

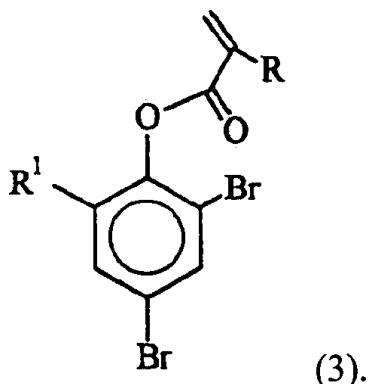


[0030] In Formel 1, kann R Wasserstoff (-H) oder Methyl (-CH₃) sein, R^A kann ein gerad- oder verzweigt-kettiger Alkylrest sein, und x kann im Bereich von etwa 1 bis 4 liegen, wobei die Kombination dieser gewählten Variablen vorzugsweise so gewählt wird, dass das Bromierte Monomer einen Brechungsindex von mindestens 1,50 hat. Am meisten bevorzugt kann R^A ein gerad- oder verzweigtkettiger Alkylrest mit etwa 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sein. R^A und jedes Br können zur Estergruppe entweder ortho-, metaoder paratändig sein.

[0031] Eine besonders bevorzugte Klasse von Bromierten Monomeren sind diejenigen, die einen aromatischen Abschnitt umfassen, der in der ortho-Position zum Estersubstituenten mit

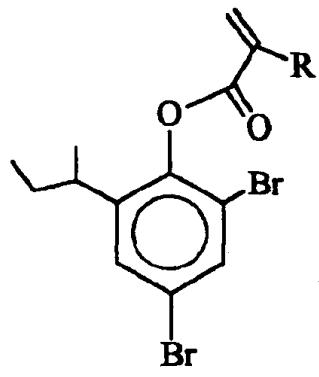


wobei R und x wie vorstehend definiert sind, und R¹ jeder Alkyrest sein kann, der ausreicht, um ein Bromiertes Monomer bereitzustellen, das einen Brechungsindex von mindestens 1,50 hat. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieses Monomers sind die Bromatome in der 4- und 6-Position des aromatischen Rings, ortho und para zum



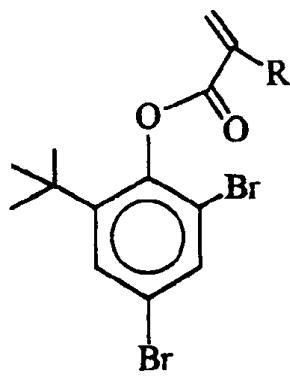
[0032] Bestimmte Monomere gemäß Formel 3 beinhalten 4,6-Dibrom-2-alkylphenoolester von (Meth)acrylsäuren. Bevorzugt unter diesen sind Monomere, bei denen der Alkylrest (R¹) 3 bis 4 Kohlenstoffatome hat, sind beispielsweise die Folgenden:

4,6-Dibrom-2-sec-butylphenyl(meth)acrylat:



(3.1);

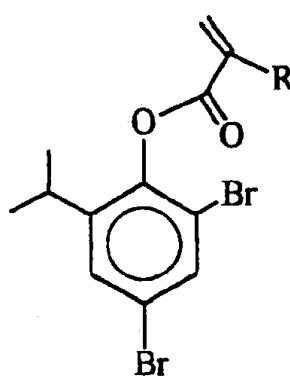
4,6-Dibrom-2-tert-butylphenyl(meth)acrylat:



(3.2);

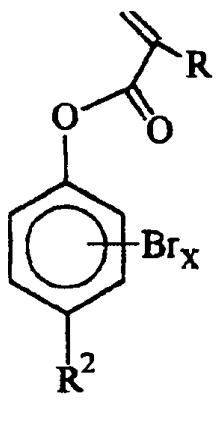
und

4,6-Dibrom-2-isopropylphenyl(meth)acrylat:

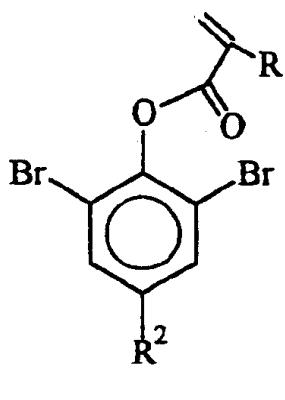


(3.3).

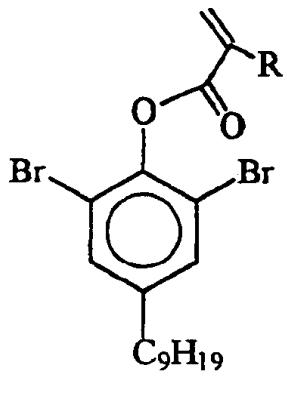
[0033] Eine zweite besonders bevorzugte Klasse von Bromiertem Monomer umfasst einen aromatischen Abschnitt, der in der para-Position zum Estersubstituenten mit einem Alkylrest substituiert ist:



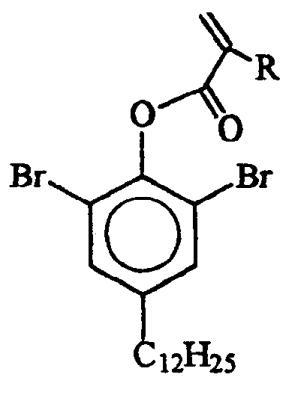
[0034] In **Fig. 4** werden R und x wie im Bezug auf **Fig. 1** definiert und R² ist ein gerad- oder verzweigkettiger Alkylrest. Vorzugsweise kann R² ein Alkylrest mit etwa 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt mit etwa 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, sein. Auch kann das Monomer vorzugsweise mindestens zwei Bromatome haben, die direkt an den aromatischen Ring gebunden sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieses Monomers sind die Bromatome in den 2- und 6-Positionen am aromatischen Ring angeordnet, wobei sie jeweils ortho zum Estersubstituenten stehen:



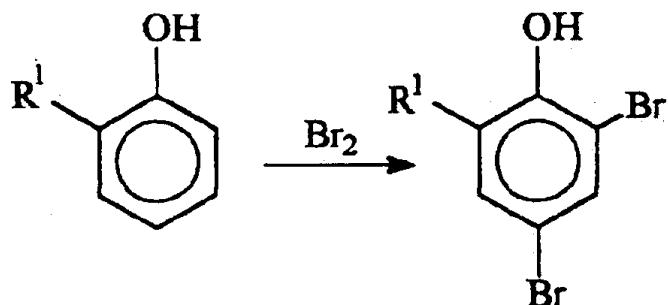
[0035] Ein besonders bevorzugter para-substituierter Alkylrest ist Nonyl, wobei dies dibromierte 4-Nonylphenyl(meth)acrylat-Monomere, wie 2,6-Dibrom-4-nonylphenyl(meth)acrylat ergibt:



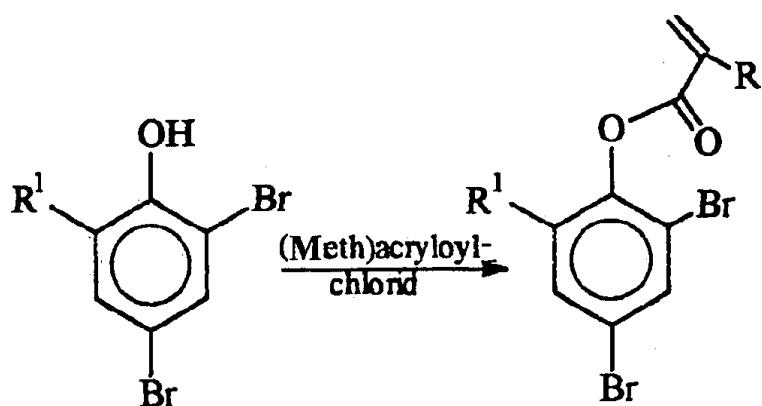
[0036] Ein weiterer besonders bevorzugter para-substituierter Alkylrest ist Dodecyl, wobei dies dibromierte 4-Dodecylphenyl(meth)acrylat-Monomere, wie 2,6-Dibrom-4-dodecylphenyl(meth)acrylat ergibt:



[0037] Die Bromierten Monomere können durch jedes Verfahren hergestellt werden, das im Allgemeinen zur Herstellung bromierter Phenolverbindungen und insbestimmte alkylsubstituierter bromierter Phenolester von (Meth)acrylsäuren zweckmäßig ist. Derartige Verfahren sind im chemischen Fachgebiet bekannt. Bei einem bestimmten Verfahren wird ein alkylsubstituiertes Phenol bromiert, um ein bromiertes Alkylphenol herzustellen. Alkylphenole sind abgesehen von anderen Quellen von Schenectady International, Inc., Chemical Division, Schenectady, NY im Handel erhältlich. Derartige alkylsubstituierte Phenole können durch Verfahren bromiert werden, die allgemein im chemischen Fachgebiet bekannt sind und die zum Beispiel in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Band 4, 543 (4. Ausgabe, 1992) beschrieben sind. Ein Beispiel für ein derartiges Verfahren im Bezug auf ein ortho-substituiertes Alkylphenol ist wie folgt:



[0038] Das bromierte Alkylphenol kann verestert werden, um durch Umsetzung mit einem geeigneten Säurechlorid einen alkylsubstituierten bromierten Phenolester einer (Meth)acrylsäure herzustellen. Die Reaktion zwischen einem Alkohol und einem Säurechlorid ist im chemischen Fachgebiet bekannt und wird z. B. zum Beispiel in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Band 9, 769 (4. Auflage, 1992); vgl. auch US-Patent Nr. 3,845,102, beschrieben. Inhibitoren wie Phenothiazin oder 4-Methoxyphenol (MEHQ) können in so einer Menge verwendet werden, um einen Schutz vor Vorpolymerisation des Monomers während der Synthese und Aufbewahrung bereitzustellen, während sie die folgende Polymerisation nicht nachhaltig beeinflusst. Im Bezug auf das erfindungsgemäße Monomer kann ein bromiertes Alkylphenol mit einem (Meth)acryloylchlorid, wie gezeigt umgesetzt werden:

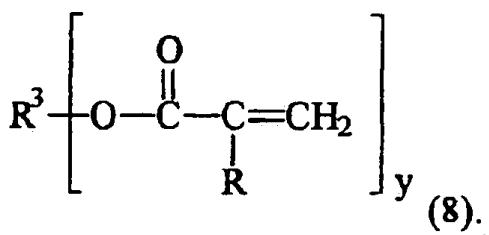


[0039] Das Bromierte Monomer kann entweder allein oder in Kombination mit einem oder mehreren Comonomer(en) oder mit einem oder mehreren Comonomer(en) mit hohem Brechungsindex verwendet werden, um

eine polymerisierbare Zusammensetzung herzustellen, die verarbeitet werden kann, um ein nützliches optisches Produkt herzustellen. Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung betrifft „Comonomer mit hohem Brechungsindex“ jedes polymerisierbare Material (z. B. Monomer, Oligomer, Vorpolymer, Copolymer und Polymere usw.), das fähig ist, in Anwesenheit des bromierten Monomers polymerisiert zu werden, um ein nützliches optisches Produkt herzustellen. Wie es bei Betrachtung der verschiedenen nachstehenden Beispiele offensichtlich wird, kann das Molekulargewicht des Comonomers mit hohem Brechungsindex stark variieren. Bevorzugte Comonomere mit hohem Brechungsindex haben einen Brechungsindex von mindestens 1,50.

[0040] Das Comonomer kann jeden aus einer Anzahl bekannter und nützlicher polymerisierbarer ungesättigter Reste, z. B. Vinyl (Meth)acrylat, N-Vinyl, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allyl, Acrylamid, Acrylnitril, usw. umfassen. Das Comonomer kann im Bezug auf den ungesättigten Rest mono- oder multifunktionell sein, und wo er multifunktionell ist, brauchen die ungesättigten Reste chemisch nicht identisch zu sein.

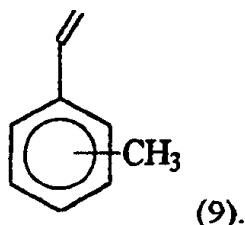
[0041] Eine Klasse von Comonomer, die sich in einer polymerisierbaren Zusammensetzung als nützlich erwiesen hat, ist die Klasse der (meth)acrylat-funktionellen Monomere, vorzugsweise diejenigen, die einen Brechungsindex von mindestens etwa 1,50 haben. Derartige (meth)acrylat-funktionelle Comonomere können eine Struktur mit der allgemeinen Formel haben:



[0042] In Formel 8 kann R ein Wasserstoff (-H) oder eine Methylgruppe (-CH₃) sein, y ist vorzugsweise etwa 1 bis 6 und R³ kann jede chemische Struktur sein, die die Polymerisation des Comonomers durch den ungesättigten Rest oder Reste zulässt und vorzugsweise ein Comonomer mit einem Brechungsindex von mindestens 1,50 bereitstellt. Vorzugsweise kann R³, um einen genügend hohen Brechungsindex zu erreichen, einen oder mehrere chemische Reste beinhalten, die im Fachgebiet der optischen Produkte bekannt sind, um hohe optische Aktivität zu erreichen, wie ein aromatischer Rest, Cyclohexyl, ein Halogen, wie Chlor, Brom oder Iod, oder ein schwefelhaltiger Rest. Darüber hinaus kann jedoch der R³-Rest eine(n) oder mehrerer) anderer) chemischer Reste) oder Strukturen) umfassen, wie zum Beispiel Oxyalkylen, Urethan, Epoxy, Alkyl, Allyl, usw. von denen jede geradkettig, verzweigtkettig, cyclisch oder ungesättigt sein kann.

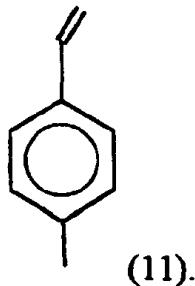
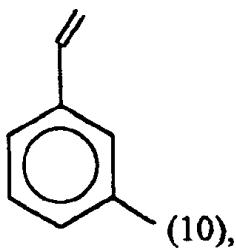
[0043] Beispiele für bestimmte nützliche (meth)acrylat-funktionelle Comonomere beinhalten eine Anzahl mono- und multifunktioneller (Meth)acrylat-Monomere, die ein hexafunktionelles aromatisches Urethaneacrylat-Oligomer, das von UCB Radcure Inc., unter der Bezeichnung EB 220 erhältlich ist; 2-Phenoxyethylacrylat, das unter dem Namen Photomer 4035 von Henkel Corp., in Ambler PA verkauft wird; Cyclohexylchloracrylat; Benzylacrylat; ethoxyliertes Bisphenol-A-Di(meth)acrylat; und Oligomere, wie modifiziertes Epoxyacrylat, das von Sartomer unter den Handelsbezeichnungen CN120M50 und CN131 erhältlich ist, unter anderen umfassen. Diese (meth)acrylat-funktionellen Comonomere sind nicht bromiert. Jedoch umfassen besonders bevorzugte, polymerisierbare Zusammensetzungen, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, das vorstehend definierte bromierte Monomer und zusätzlich ein bromiertes aromatisches (Meth)acrylat-Comonomer. Beispiele für derartige im Handel erhältliche, bromierte Monomere mit hohem Brechungsindex beinhalten bromierte aromatische Monomere, wie das Acrylester des 2-(2,4,6-Tribromphenyl)-1-ethanols, das als BR-31 (CAS #7347-19-5) von Dai-Ichi Kogyo Seiyaka Co., Japan, verkauft wird und bromiertes Epoxydiacrylat, das von UCB Chemicals Corporation, Radcure, in Smyrna, Georgia, unter der Bezeichnung RDX 51027 hergestellt wird. Weitere bromierte Monomere, die nützlich sein können, beinhalten Tribromphenylacrylat, Tetrabrombisphenol-A-diacrylat, ethoxyliertes Tetrabrombisphenol-A-diacrylat, Pentabromphenylacrylat und Tetrabromxylyl-diacrylat.

[0044] Ein weiteres bevorzugtes Comonomer mit hohem Brechungsindex ist Methylstyrol mit der Formel:



[0045] Methylstyrol liegt in der polymerisierbaren Zusammensetzung in jeder der verschiedenen isomeren

Formen, einschließlich ortho-, meta- und para-Isomere, vor, und ist in jeder dieser Formen nützlich. Methylstyrol ist im Handel als Gemisch eines oder mehrerer dieser Isomere erhältlich. Zum Beispiel kann Methylstyrol verwendet werden und ist im Handel erhältlich in den Verhältnissen von 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 55 : 45, und 5 : 95 (meta : para):



[0046] Methylstyrol ist im Handel von Monomer-Polymer & Dajac Laboratory in Feasterville, PA erhältlich. In einer anderen Ausführungsform kann Methylstyrol nach im chemischen Fachgebiet bekannten Verfahren hergestellt werden; vgl. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Band 16, S. 13, (2. Ausgabe, 1985).

[0047] Das bestimmte Bromierte Monomer und das bestimmte Comonomer oder die bestimmten Comonomere mit hohem Brechungsindex, das/die in einer beliebigen, gegebenen polymerisierbaren Zusammensetzung beinhaltet ist/sind, dessen Molekulargewicht oder deren Molekulargewichte und jeweiligen Mengen können gemäß Faktoren gewählt werden, wie gewünschte Natur und Eigenschaften der polymerisierbaren Zusammensetzung und gewünschten Eigenschaften des daraus herzustellenden optischen Produkts (z. B. Brechungsindex, Glasübergangstemperatur, Schmelzpunkt, Viskosität, usw.).

[0048] Die Menge des in der polymerisierbaren Zusammensetzung vorliegenden Bromierten Monomers kann jede Menge sein, die die Herstellung eines optischen Produkts mit den gewünschten optischen und mechanischen Eigenschaften zulässt. Während zum Beispiel auch Mengen außerhalb dieses Bereichs zweckmäßig sein können, kann es bevorzugt sein, etwa 5 bis 50 Gew.-Teile, stärker bevorzugt etwa 25 bis 40 Gew.-Teile bromiertes Monomer, bezogen auf 100 Gew.-Teile polymerisierbare Zusammensetzung, zu verwenden.

[0049] Das Comonomer, z. B. Comonomer mit hohem Brechungsindex, kann in jeder nützlichen Menge in der polymerisierbaren Zusammensetzung vorliegen. Zum Beispiel kann das Comonomer in einer Menge im Bereich von 50 bis 95 Gew.-Teilen, stärker bevorzugt etwa 60 bis 75 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile polymerisierbare Zusammensetzung vorliegen.

[0050] Das Comonomer kann eines oder eine Kombination eines bzw. mehrerer Comonomer(e) oder eines bzw. mehrerer Comonomer(e) mit hohem Brechungsindex umfassen. Zum Beispiel kann das Comonomer ein Gemisch eines oder mehrerer (Meth)acrylat-Monomer(e) umfassen (einschließlich mono- und/oder multifunktionelle Monomere). Das Comonomer kann diesen Typ eines Gemisches umfassen, das zusätzlich ein Methylstyrol-Monomer beinhaltet, oder das Comonomer kann eines der vorstehend beschriebenen Gemische umfassen, die zusätzlich ein aromatisches (Meth)acrylat-Monomer (z. B. ein bromiertes aromatisches (Meth)acrylat-Monomer) umfassen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die polymerisierbare Zusammensetzung etwa 25 bis 40 Gew.-Teile des Bromierten Monomers, etwa 5 bis 15 Gew.-Teile Methylstyrol-Monomer und etwa 45 bis 70 Gew.-Teile eines oder einer Kombination aromatischer (Meth)acrylat-Comonomer(e), wie gegebenenfalls und vorzugsweise eines oder mehrerer aromatischer bromierter (Meth)acrylat-Comonomer(e).

[0051] Wie vorstehend erwähnt, ist die in der vorliegenden Erfindung verwendete Zusammensetzung polymerisierbar. Die Polymerisation kann durch herkömmliche Maßnahmen, wie z. B. Erwärmen in Gegenwart eines Radikalinitiators, Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung, wie ultraviolettes oder sichtbares Licht in Gegenwart eines geeigneten Photoinitiators und durch Elektronenstrahlen erreicht werden. Aus Gründen der Bequemlichkeit und Produktionsgeschwindigkeit ist das bevorzugte Verfahren der Polymerisation die Bestrahlung mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht in Gegenwart eines Photoinitiators. Beispiele für die Photoinitiatoren, die in der polymerisierbaren Zusammensetzung nützlich sind, beinhalten diejenigen, die im Handel von der Ciba Geigy in Tarrytown, New York unter den Handelsbezeichnungen Darocur 1173, Darocur 4265,

Irgacure 651, Irgacure 1800, Irgacure 369, Irgacure 1700 und Irgacure 184 und Irgacure 907 erhältlich sind, sind aber nicht darauf beschränkt. Photoinitiatoren mit Phosphinoxid-Derivaten sind bevorzugt. Ein bevorzugter Photoinitiator ist Lucirin® TPO, (2,4,6-Trimethylbenzoyl)diphenylphosphinoxid, im Handel von BASF in Charlotte, NC erhältlich. Der Photoinitiator kann vorzugsweise in Mengen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, pro 100 Gew.-% polymerisierbare Zusammensetzung (pph) vorliegen.

[0052] Die polymerisierbare Zusammensetzung kann auch einen oder mehrere weitere nützliche Bestandteile enthalten, wie es für Fachleute im Polymerfachgebiet selbstverständlich ist, und die in einer derartigen polymerisierbaren Zusammensetzung nützlich sein können. Zum Beispiel kann die strahlungshärtbare Zusammensetzung ein Vernetzungsmittel, ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel, Pigmente, Füllstoffe, Polymerisationsinhibitoren und weitere Bestandteile enthalten, die in einer polymerisierbaren Zusammensetzung oder in einem optischen Produkt nützlich sein können. Derartige Bestandteile können in der Zusammensetzung in Mengen eingebracht werden, von denen bekannt ist, dass sie für den jeweiligen Zweck wirksam sind.

[0053] Ein Vernetzungsmittel kann nützlich sein, um die Glasübergangstemperatur des Polymers anzuheben, das durch Polymerisieren der polymerisierbaren Zusammensetzung erhalten wird. Die Glasübergangstemperatur einer Zusammensetzung kann nach im Fachgebiet bekannten Verfahren, wie Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC), modulierter DSC (MDSC) oder Dynamischer Mechanischer Analyse (DMA) bestimmt werden. Veranschaulichende Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel beinhalten Diallylphthalat, Diallyltetrphthalat, 1,3,5-Tri-(2-(meth)acryloxyethyl)-s-triazin und Vernetzungsmittel, die im Handel z. B. als EB 220 (UCB-Radcwe, Smyrna, GA), Ebercyl 3603 (acryliertes Epoxynovolak von UCB-Radcwe), Ebercyl 693, CN112C60 (Sartomer), Ebercyl 6602 (trifunktionelles aromatisches Urethanacrylat) erhältlich sind. Vorzugsweise ist das Polymermaterial ausreichend vernetzt, um eine Glasübergangstemperatur zu liefern, die ausreichend hoch ist, dass das Polymermaterial gegenüber der „Groove-Tip“-Deformation beständig ist. Es ist bevorzugt, dass die Temperatur der Zusammensetzung während der Polymerisation der Zusammensetzung auf einer Temperatur gehalten wird, die bei oder leicht unter der Tg der polymerisierten Zusammensetzung (d. h. leicht unter dem Mittelpunkt der Tg, wie mit der MDSC bestimmt) liegt. Die Temperatur während der Polymerisation der Zusammensetzung kann reguliert werden, indem man die Temperatur der polymerisierbaren Zusammensetzung, die Temperatur der Masterform oder beide reguliert.

[0054] Oberflächenaktive Mittel, wie fluorhaltige oberflächenaktive Mittel können in der polymerisierbaren Zusammensetzung eingebracht werden, um die Oberflächenspannung zu verringern, die Benetzung zu verbessern, eine glattere Beschichtung und weniger Fehler in der Beschichtung, usw. zu erlauben. Bestimmte Beispiele nützlicher oberflächenaktiver Mittel beinhalten nicht-ionische fluorhaltige oberflächenaktive Mittel, wie die, die von 3M Company aus St. Paul, MN unter den Handelsbezeichnungen FC-430, FC-171 und FC-740 verkauft werden. Derartige oberflächenaktive Mittel können in der polymerisierbaren Zusammensetzung in jeder nützlichen Menge, z. B. in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 bis 0,3 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile polymerisierbare Zusammensetzung (pph) beinhaltet sein.

[0055] Polymerkügelchen, anorganische Füllstoffe und/oder Pigmente können der polymerisierbaren Zusammensetzung zugegeben werden, um die Verarbeitung zu verbessern, um dem polymerisierten Material Rutsch- oder Kratzfestigkeit zu vermitteln, oder die optischen Eigenschaften des polymerisierten Materials beeinflussen. Beispiele für nützliche Polymerkügelchen beinhalten diejenigen, die aus Polystyrol, Polyacrylaten, Copolymeren aus Styrol und Acrylaten, Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen oder deren Kombinationen hergestellt sind. Beispiele für anorganische Füllstoffe und Pigmente beinhalten feste oder hohle Glaskügelchen, Siliziumdioxid, Zirkonoxid, Aluminiumtrihydroxid und Titandioxid. Die durchschnittliche Teilchengröße kann zwischen 1 und 20 µm liegen, und die Teilchen können in der polymerisierbaren Zusammensetzung in einer Menge im Bereich von etwa 0,25 bis 7 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 0,25 bis 2 Gew.-%, beinhaltet sein.

[0056] Die polymerisierbare Zusammensetzung kann verwendet werden, um eine Vielzahl bekannter und nützlicher optischer Produkte oder Gegenstände mit hohem Brechungsindex, zum Beispiel optische Linsen, optischen Folien, wie Folien mit hohem Brechungsindex, z. B. mikroreplizierte Folien, wie Folien mit innerer Totalreflexion oder Helligkeitsverstärkende Folien, flache Folien, mehrschichtige Folien, retroreflektierendes Bahnenmaterial, Lichtleitfasern oder -röhren und andere herzustellen. Die Herstellung der optischen Produkte aus polymerisierbaren Zusammensetzungen mit hohem Brechungsindex ist zum Beispiel im US-Patent Nr. 4,542,449 beschrieben.

[0057] Ein bevorzugtes optisches Produkt, das aus der polymerisierbaren Zusammensetzung hergestellt werden kann, ist ein Mikrostruktur aufweisender Gegenstand. Mikrostruktur aufweisende Gegenstände können in einer Vielzahl von Formen konstruiert werden, die auch diejenigen beinhalten, die eine Serie abwechselnder Erhöhungen und Vertiefungen aufweisen, die zur Herstellung einer Folie mit innerer Totalreflexion („totally internal reflecting film“, TIRF) ausreichen. Ein Beispiel für eine derartige Folie ist eine Helligkeitsverstärkende Folie mit einem regelmäßigen Wiederholungsmuster symmetrischer Erhöhungen und Vertiefungen. Andere Beispiele von Vertiefungsmustern beinhalten Muster in denen die Vertiefungen und Erhöhungen nicht symmetrisch sind und in denen die Größe, die Orientierung oder der Abstand zwischen den Erhöhungen und Vertie-

fungen nicht einheitlich ist. Bevorzugte Beispiele für Mikrostruktur aufweisende, als Helligkeitsverstärkenden Folien nützliche Gegenstände sind in Lu et. al., US-Patent Nr. 5,175,030 und Lu, US-Patent Nr. 5,183,597 beschrieben.

[0058] Gemäß den Beschreibungen von Lu und Lu et al., kann ein Mikrostruktur aufweisender Gegenstand durch ein Verfahren hergestellt werden, umfassend die Schritte: (a) Herstellen einer polymerisierbaren Zusammensetzung; (b) Auftragen der polymerisierbaren Zusammensetzung auf die mikrostrukturierte Form-Oberfläche einer negativen Masterform in einer Menge, die kaum ausreicht, die Hohlräume in der Masterform zu füllen; (c) Füllen der Hohlräume durch Bewegen einer Kugel („bead“) der polymerisierbaren Zusammensetzung zwischen einem vorgeformten Träger und der Masterform, von denen mindestens einer flexibel ist; und (d) Härteten der Zusammensetzung. Die Masterform kann aus Metall, wie Nickel, mit Nickelbeschichtetem Kupfer oder Messing sein, oder kann ein thermoplastisches Material sein, das unter den Polymerisationsbedingungen beständig ist und, das vorzugsweise eine Oberflächenenergie aufweist, die eine saubere Entnahme des polymerisierten Materials aus der Masterform erlaubt.

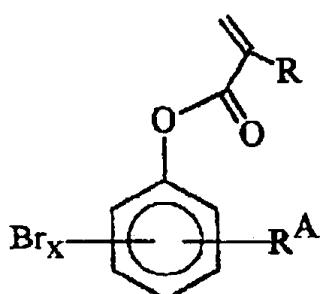
[0059] Eine bevorzugte Ausführungsform eines erfindungsgemäßen optischen Produkts ist in **Fig. 1** gezeigt, die eine Mikrostruktur aufweisende Helligkeitsverstärkende Folie veranschaulicht. Bezug nehmend auf die Figur umfasst die Helligkeitsverstärkende Folie **30** eine Trägerschicht **2** und eine optische Schicht **4**. Die optische Schicht **4** umfasst eine lineare Anordnung regelmäßiger rechtwinkliger Prismen, als Prismen **6**, **8**, **12** und **14** bezeichnet. Jedes Prisma, zum Beispiel Prisma **6**, hat eine erste Facette **10** und eine zweite Facette **12**. Die Prismen **6**, **8**, **12** und **14** sind auf einen Träger **2** gebildet, der eine erste Fläche **18** hat, auf dem die Prismen gebildet sind und eine zweite Fläche **20**, die im Wesentlichen eben oder planar ist und der ersten Fläche **18** gegenüber liegt. Mit „rechtwinkligen Prismen“ ist gemeint, dass der Spitzwinkel α typischer Weise etwa 90° beträgt. Jedoch kann dieser Winkel α im Bereich von 70° bis 120° liegen und beträgt vorzugsweise 80° bis 100° und es ist nicht notwendig, dass die Kante scharf ist, aber sie kann entweder scharf oder abgerundet sein. Die Facetten der Prismen brauchen nicht identisch zu sein, und die Prismen können im Bezug zu einander schräg gestellt sein. Die Relation zwischen der Gesamtdicke **24** des optischen Gegenstandes und der Höhe **22** der Prismen ist nicht kritisch. Jedoch ist es wünschenswert, relativ dünne optische Schichten mit gut definierten Prismenfacetten zu verwenden. Ein typisches Verhältnis von Prismenhöhe **22** zur Gesamtdicke **24** liegt im Allgemeinen zwischen 25/125 und 2/125.

[0060] Eine Helligkeitsverstärkende Folie, wie sie im Fachgebiet bekannt ist, kann typischerweise in eine Anzeigevorrichtung zwischen einem Diffusor und einer von einer Lichtquelle beleuchteten Anzeigevorrichtung angebracht sein, z. B. einer hintergrundbeleuchteten Flüssigkristallanzeige. Die Helligkeitsverstärkende Folie reguliert den Austrittswinkel des von der Lichtquelle ausgesandten Lichts und erhöht die Helligkeit der Anzeigevorrichtung. Die vermehrte Helligkeit ermöglicht, dass ein schärferes Bild durch die Anzeigevorrichtung erzeugt wird und erlaubt, dass die Leistung der Lichtquelle verringert wird, um eine gewählte Helligkeit zu erzeugen. Die Helligkeitsverstärkende Folie in der hintergrundbeleuchteten Flachbildanzeige ist nützlich in Geräten, wie Computern (z. B. Laptop-Computern), Fernsehgeräten (z. B. privaten Fernsehgeräten), Videorekordern, mobilen Kommunikationsvorrichtungen und Instrumentenanzeigen von Fahr- und Flugzeugen.

[0061] Die vorliegende Erfindung wird besser durch Bezug auf die folgenden nicht einschränkenden Beispiele verstanden werden.

[0062] In den folgenden Punkten sind Merkmale der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Anmeldung zusammengefasst:

1. Ein optisches Produkt, umfassend
einen Träger und
eine optische aus einer polymerisierbaren Zusammensetzung hergestellte Schicht,
wobei die polymerisierbare Zusammensetzung einen alkylsubstituierten, bromierten Phenolester eines (Meth)acrylsäure-Monomers der allgemeinen Formel:



umfasst,

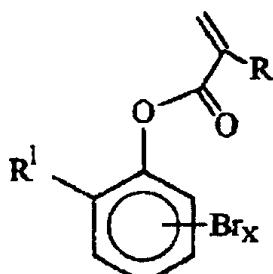
wobei x 1 bis 4 ist, R -H oder $-\text{CH}_3$ ist und R^A ein gerad- oder verzweigter Alkylrest ist.

2. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei das bromierte Monomer einen Brechungsindex von mindestens etwa 1,50 hat.

3. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei das bromierte Monomer einen Brechungsindex von mindestens etwa 1,55 hat.

4. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei R^A ein gerad- oder verzweigtkettiger Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

5. Das optische Produkt nach Punkt 4, wobei das bromierte Monomer die allgemeine

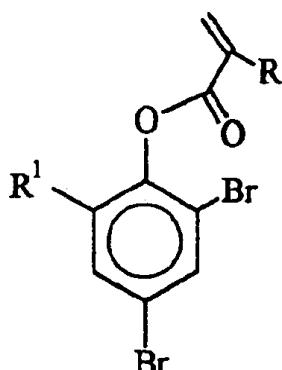


hat, wobei R und x wie definiert sind, und wobei R^1 ein Alkylrest ist, der 1 bis 18 Kohlenstoffatome hat.

6. Das optische Produkt nach Punkt 5, wobei R^1 ein Alkylrest ist, der etwa 3 bis 4 Kohlenstoffatome hat.

7. Das optische Produkt nach Punkt 5, wobei x 2 ist.

8. Das optische Produkt nach Punkt 5, wobei das bromierte Monomer die allgemeine Formel:



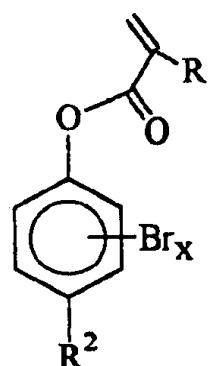
hat, wobei R^1 wie definiert ist.

9. Das optische Produkt nach Punkt 8, wobei das bromierte Monomer 4,6-Dibrom-2-sec-butylphenylacrylat umfasst.

10. Das optische Produkt nach Punkt 8, wobei das bromierte Monomer 4,6-Dibrom-2-tert-butylphenylacrylat umfasst.

11. Das optische Produkt nach Punkt 8 wobei das bromierte Monomer 4,6-Dibrom-2-isopropylphenylacrylat umfasst.

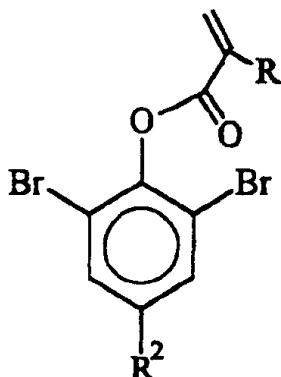
12. Das optische Produkt nach Punkt 4, wobei das bromierte Monomer die allgemeine



hat, wobei R und x wie definiert sind, und R² ein Alkylrest ist, der etwa 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist.
 13. Das optische Produkt nach Punkt 12, wobei R² ein Alkylrest ist, der etwa 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist.

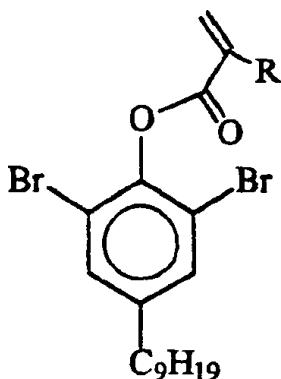
14. Das optische Produkt nach Punkt 12, wobei x 2 ist.

15. Das optische Produkt nach Punkt 12, wobei das bromierte Monomer die Formel:



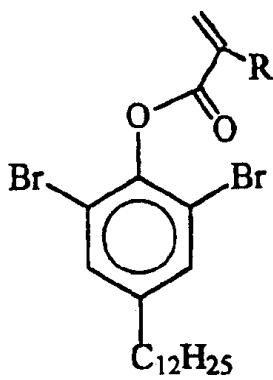
hat, wobei R wie definiert ist.

16. Das optische Produkt nach Punkt 15, wobei das bromierte Monomer die Formel:



hat.

17. Das optische Produkt nach Punkt 15, wobei das bromierte Monomer die Formel:



hat.

18. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung zusätzlich ein Comonomer mit hohem Brechungsindex umfasst.

19. Das optische Produkt nach Punkt 18, wobei das Comonomer mit hohem Brechungsindex einen Brechungsindex von mindestens etwa 1,50 hat.

20. Das optische Produkt nach Punkt 18, wobei das Comonomer mit hohem Brechungsindex ein (Meth)acrylat-Monomer umfasst.

21. Das optische Produkt nach Punkt 18, wobei das Comonomer mit hohem Brechungsindex ein aromatisches Monomer umfasst.

22. Das optische Produkt nach Punkt 18, wobei das Comonomer mit hohem Brechungsindex ein bromiertes, aromatisches Monomer umfasst.

23. Das optische Produkt nach Punkt 18, wobei das Comonomer mit hohem Brechungsindex ein bromiertes aromatisches (Meth)acrylat-Comonomer umfasst.

24. Das optische Produkt nach Punkt 18, wobei das Comonomer mit hohem Brechungsindex ein Methylstyrol umfasst.

25. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung etwa 25 bis 40 Gew.-Teile des bromierten Monomers und etwa 5 bis i 5 Gew.-Teile Methylstyrol-Monomer umfasst.

26. Das optische Produkt nach Punkt 25, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung zusätzlich etwa 45 bis 70 Gew.-% aromatisches (Meth)acrylat-Monomer, wie z. B. bromiertes aromatisches (Meth)acrylat-Monomer umfasst.

27. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei die Zusammensetzung bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck flüssig ist.

28. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei der Brechungsindex der Zusammensetzung mindestens etwa 1,56 beträgt.

29. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei der Träger aus Materialien hergestellt ist, die aus Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatpropionat, Polyethersulfon, Polymethylmethacrylat, Polyurethan, Polyester, Polyvinylchlorid, syndiotaktischem Polystyrol, Polyethylennapthalat, auf Naphthalindicarbonsäwen basierenden Copolymeren oder Gemischen und Glas ausgewählt sind.

30. Das optische Produkt nach Punkt 29, wobei der Träger einen Polarisator umfasst.

31. Das optische Produkt nach Punkt 1, wobei die optische Schicht eine Mikrostruktur aufweisende Schicht umfasst.

32. Das optische Produkt nach Punkt 31, wobei das optische Produkt eine Helligkeitsverstärkende Folie umfasst.

33. Eine hintergrundbeleuchtete Flachbildanzeigevorrichtung, die eine Helligkeitsverstärkende Folie nach Punkt 31 umfasst.

34. Eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung, die eine hintergrundbeleuchtete Flachbildanzeigevorrichtung nach Punkt 33 umfasst.

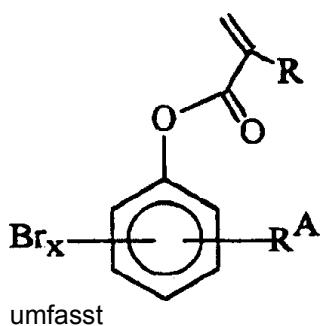
35. Ein Computer oder Fernsehgerät, der/das die Flüssigkristallanzeigevorrichtung nach Punkt 34 umfasst.

36. Ein Mikrostruktur aufweisendes optisches Produkt, das einen Träger und eine optische Schicht umfasst, wobei die optische Schicht aus einer polymerisierbaren Zusammensetzung hergestellt ist, die: einen alkylsubstituierten, bromierten Phenoester eines (Meth)acrylsäure-Monomers; ein Methylstyrol-Monomer; und aromatisches (Meth)acrylat-Comonomer umfasst.

37. Das Mikrostruktur aufweisende optische Produkt nach Punkt 36, wobei das Mikrostruktur aufweisende optische Produkt einen Gewinn von mindestens 1,59 erzeugt.

38. Ein Verfahren zur Herstellung eines Mikroreplikation aufweisenden, optischen Produkts, umfassend die Schritte: Herstellen einer polymerisierbaren Zusammensetzung, die einen alkylsubstituierten bromierten Phenoester eines (Meth)acrylsäure-Monomers umfasst, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung bei Raumtemperatur flüssig ist; Auftragen der polymerisierbaren Zusammensetzung auf eine mikrostrukturierte Form-Oberfläche einer negativen Masterform in einer Menge, die kaum ausreicht, die Hohlräume der Masterform zu füllen; Füllen der Hohlräume durch Bewegen einer Kugel der Zusammensetzung zwischen dem vorgeformten Träger und der Masterform, von denen zumindest eines flexibel ist; und Härten der Zusammensetzung.

39. Eine Helligkeitsverstärkende Folie, umfassend: einen Träger; und eine aus einer polymerisierbaren Zusammensetzung hergestellte, optische Schicht, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung einen alkylsubstituierten bromierten Phenoester des (Meth)acrylsäure-Monomers der allgemeinen Formel:



wobei x von 1 bis 4 ist, R -H oder -CH₃ ist und R^A ein gerad- oder verzweigtkettiger Alkylrest ist.

Beispiele

Herstellung von 4,6-Dibrom-2-sec-butylphenol (DBsBP)

[0063] In einem entsprechend großen Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührer, Kühler, Stickstoffeinleitung, Zugabetticher und Temperatursensor ausgerüstet war, wurden 850 g 2-sec-Butylphenol mit 5097 g entionisiertem Wasser gemischt. Das Gemisch wurde mit einem mechanischen Rührer gerührt und für etwa 10 Minuten mit Stickstoff begast. Dem Gemisch wurden 1881 g Brom unter Verwendung des Zugabettichters zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde unter Verwendung eines Eisbads bei etwa 30°C oder darunter gehalten. Nach der Zugabe des Broms wurde das Reaktionsgemisch während 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde durch Gaschromatographie (GC) ermittelt, indem man das Verschwinden der Reaktionsteilnehmer und monobromierten Verbindungen überwachte.

[0064] Bei Beendigung der Umsetzung wurden 4487 g Ethylacetat zugegeben. Man ließ das Gemisch für 15 Minuten röhren und unterwarf es anschließend einer Phasentrennung. Untere (wässrige) Schicht wurde entfernt und 750,5 g einer wässrigen 13% (W/W) Natriumhydrogensulfit wurden zugegeben. Das Gemisch wurde gut gerührt und anschließend einer Phasentrennung unterworfen. Die untere wässrige Schicht wurde entfernt und 856,4 g einer 13% (W/W) wässrigen Natriumchlorid-Lösung wurde zugegeben. Das Gemisch wurde gut gerührt und anschließend einer Phasentrennung unterworfen. Die untere (wässrige) Schicht wurde entfernt und das Lösungsmittel von der oberen Schicht unter Verwendung eines Rotationsverdampfers abgetrennt.

[0065] Danach wurde das Rohprodukt unter Verwendung Destillationsaufsatzes und einer Vigeraux Kolonne destilliert. Das Produkt geht bei 0,1 mm Hg, einer Gefäßtemperatur von 151°C und einer Kopftemperatur von 97°C über. Dieses Verfahren liefert etwa 1500 g DBsBP.

Herstellung von 4,6-Dibrom-2-isopropylphenol-(DBiPP)

[0066] Das zur Herstellung von DBsBP beschriebene Verfahren wurde unter Verwendung von 800 g 2-Isopropylphenol, anstelle des 2-sec-Butylphenol, mit 5291 g Wasser, 1953 g Brom, 4658 g Ethylacetat, 780 g einer 13% (W/W) wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung und 890 g einer 13% (W/W) wässrigen Natriumchlorid nachvollzogen, um 1598 g DBiPP herzustellen.

Synthese von 4,6-Dibrom-2-sec-butylphenylacrylat (DBsBPA)

[0067] In einem angemessen großen Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührer, Kühler, Zugabetticher und Temperatursensor ausgerüstet war, wurden 140 g 4,6-Dibrom-2-secbutylphenol, 360 g t-Butylmethyl-ether, 55,2 g Triethylamin und 0,02 g Phenothiazin gemischt. (In diesen Beispielen war die verwendete Base Triethylamin; jedoch könnte auch eine stöchiometrisch äquivalente Menge jeder anderen geeigneten Base, wie z. B. Natriumhydroxid oder Pyridin, unter anderen, verwendet werden). 47,3 g Acryloylchlorid wurden tropfenweise zugegeben und unter Verwendung eines Eisbads wurde die Reaktionstemperatur unter 20°C gehalten. Man ließ die Reaktion bis zur vollständigen Umsetzung etwa 30 Minuten laufen.

[0068] Anschließend wurde das Produkt durch aufeinander folgendes Waschen mit entionisiertem Wasser (257 g); 0,7% wässriger Salzsäure (51 g); 16 % (W/W) wässriger Natriumcarbonatlösung (59,6 g) und 8% (W/W) wässriger Natriumchlorid (54,5 g) aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wurde unter Verwendung eines Rotationsverdampfers entfernt und das Rohprodukt wurde Vakuum destilliert, um 155 g (94%) zu erhalten.

Synthese von 4,6-Dibrom-2-isopropylphenylacrylat (DBiPPA)

[0069] Ein Verfahren, das dem in der Synthese des DBsBPA beschriebenen ähnelt, wurde verwendet, um 4,6-Dibrom-2-isopropylphenylacrylat herzustellen, jedoch wurde 4,6-Dibrom-2-isopropylphenol anstelle von 4,6-Dibrom-2-sec-butylphenol verwendet.

Synthese von 2,6-Dibrom-4-nonylphenylacrylat (DBNPA)

[0070] In einem angemessen großen Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührer, Kühler, Stickstoffeinlass, Zugabetticher und Temperatursensor ausgerüstet war, wurden 44 g 4-Nonylphenol und 180 g entionisiertes Wasser gemischt. Zu diesem gerührten Gemisch wurden 77,4 g Brom tropfenweise zugegeben, wobei man vorsichtig war, um die Reaktionstemperatur unter 30°C zu halten. Nach Zugabe des Broms ließ man das Gemisch für etwa eine Stunde reagieren. Sofort nachdem die Umsetzung, wie mit der Gaschromatographie ermittelt, vollständig war, wurde das Produkt in eine organische Phase von 160 g Ethylacetat aufgenommen.

Anschließend wurde die organische Phase mit aufeinander folgenden Ausschüttelungen von 13% (W/W) wässriger Natriumhydrogensulfit (26,5 g) und 13% (W/W) wässriger Natriumchlorid-Lösung (30,2 g) gewaschen. Danach wurde das Ethylacetat mit einem Rotationsverdampfer abrotiert und das Rohprodukt unter Verwendung einer kurzen Vigeraux-Kolonne Vakuum destilliert, um etwa 66 g 2,6-Dibrom-4-nonylphenol (DBNP) zu erhalten.

[0071] In einem angemessen großen Rundkolben, der mit einem mechanischen Rührer, Kühler, Zugabetticher und Temperatursensor ausgerüstet war, wurden 30,5 2,6-Dibrom-4-nonylphenol, 64 g t-Butylmethyl-ether, 9,8 g Triethylamin und 0,005 g Phenothiazin gemischt. Zu diesem gerührten Gemisch wurden 8,4 g Acryloylchlorid während einer Zeitspanne von 30 Minuten gegeben, wobei man vorsichtig war, die Reaktionstemperatur unter 35°C zu halten. Nach Zugabe des Acryloylchlorids ließ man das Gemisch bei Raumtemperatur (etwa 25°C) für eine Zeitspanne von 2 Stunden reagieren, wobei an diesem Zeitpunkt die Analyse mittels Gaschromatographie eine vollständige Umwandlung des 2,6-Dibrom-4-nonylphenol zum 2,6-Dibrom-4-nonylphenylacrylat (DBNPA) anzeigen. Dann wurde das Produkt mit aufeinander folgenden Ausschüttelungen mit entionisiertem Wasser (45,6 g) 0,7% (W/W) wässriger Salzsäure (8,9 g); 16,4% (W/W) wässriger Natriumcarbonat-Lösung (10,4 g) und 8,7% (W/W) wässriger Natriumchlorid-Lösung (9,5 g) gewaschen. Die organische Schicht wurde anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, um etwa 32 g 2,6-Dibrom-4-nonylphenylacrylat zu erhalten.

Bestimmung des Brechungsindexes

[0072] Der Brechungsindex der Harzzusammensetzungen und gehärteten Folien wurde unter Verwendung eines Abbe-Refraktometers, hergestellt von Erma Inc., Tokyo, Japan und vertrieben von Fisher Scientific, bestimmt.

Bestimmung der Viskosität

[0073] Die Viskosität der nicht gehärteten Harzzusammensetzungen wurde unter Verwendung eines Brookfield Viskometers vom Typ LV bestimmt, das auf 30 Umdrehungen pro Minute eingestellt war und eine #3 Spindel verwendete.

Bestimmung des Helligkeitsgewinns

[0074] Der Helligkeitsgewinn oder "Gewinn" ist das Verhältnis der photopischen Helligkeit einer hintergrundbeleuchteten Anzeigevorrichtung (z. B. einer Flüssigkristallanzeige oder LCD) mit einer helligkeitsverstärkenden Folie (BEF) im Vergleich zur photopischen Helligkeit der Anzeige ohne der BEF (nur hintergrundbeleuchtet).

Photopische Helligkeit mit BEF

Photopische Helligkeit ohne BEF

[0075] Die Helligkeit einer hintergrundbeleuchtete Anzeige von Sharp Modell C12 P, die von einer Energieversorgung Hewlett Packard E3611A DC versorgt wurde, wurde mit und ohne einer BEF unter Verwendung eines Minolta Luminance Meter LS-100-Photometers gemessen. Die BEF wurde auf der Hintergrundbeleuchtung angebracht, wobei die mikrofeinen Prismen parallel zur Längsachse der Hintergrundbeleuchtung lagen und dem Beleuchtungsmesser gegenüberstanden. Ein Rahmen aus Acrylharz wurde oben auf der BEF angebracht, um sie gegen die Hintergrundbeleuchtung flach zu halten. Nach drei Minuten Warten wurde die Helligkeit der Anzeige in der Achse in Foot-Lambert als Einheit gemessen. Danach wurde die BEF entfernt und sofort danach die Helligkeit, gemessen. Das Verhältnis der beiden abgelesenen Werte wurde als Gewinn aufgezeichnet.

Beispiel-7 und Vergleichsbeispiel 1

[0076] Herstellung der polymerisierbaren Zusammensetzungen

[0077] Die polymerisierbaren Zusammensetzungen wurden hergestellt, in dem die Bestandteile in den in Tabelle 1 gezeigten Mengen gemischt wurden. Die Werte für Monomere/Oligomere sind auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogene Gew.-% der Komponente. Die Werte für das oberflächenaktive Mittel, FC430, und den Initiator, TPO, sind Teile pro hundert (Teile) Zusammensetzung.

[0078] Das allgemeine Verfahren, das bei der Herstellung dieser Zusammensetzungen befolgt wurde, beinhaltete zuerst, dass ein einzelnes Reaktionsgefäß mit RDXS 51027, PEA und BR31 (Vergleichsbeispiel 1) be-

füllt und anschließend bis zum Schmelzen auf 100°C erwärmt wird und danach gemischt wird. Das Methylstyrol, (Meth)acrylat-Monomer und EB220 wurden anschließend nacheinander in das vorstehende Gemisch eingearbeitet. Dann wurden das FC430 und das TPO für mindestens 15 Minuten eingemischt. Anschließend wurde das Gemisch bei 60–70°C für 30 bis 60 Minuten in einem Wärmeschrank erwärmt.

TABELLE 1
Zusammensetzungen

Beispiele	DBiPPA	DBsBPA	DBNPA	Methyl-styrol	RDX	EB220	BR31	PEA	FC-430	TPO (pph)
Vergleichsbeisp. 1					51027					
1	15,0	11,0		10,0	30,0	20,0	37,5	12,5	0,3	1,0*
2	25,0			10,0	52,0	3,0		9,0	0,3	3,0
3		25,0			55,0	5,5			4,5	0,3
4			25,0	11,0	52,0	3,0			9,0	0,3
5				25		50	3,0		22	0,3
6				30		48	3,0		19	0,3
7				20		50	3,0		27	0,3
					1,0pph Darocur 1173	anstelle 3,0 pph TPO	verwendet			

In Vergleichsbeisp. 1 wurden

[0079] Helligkeitsverstärkende Folien (BEFs), die eine mikrostrukturierte, auf einem Substrat vorhandene Schicht umfassen, wurden hergestellt, in dem die polymerisierbare Zusammensetzung zwischen einem PET-Substrat und einer Masterform mit einem mikrofeinen Prismenmuster gebracht wurde. Der Prismenwinkel betrug 90 Grad und die Prismensteigung betrug 50µm (90/50). Die Zusammensetzungen wurden mittels eines Streichbeschichters aufgetragen, um eine Beschichtung mit einer Dicke von 25 µm zu ergeben. Die Kombination aus PET-Substrat, polymerisierbarer Zusammensetzung und Masterform wurde auf die in Tabelle 2 angegebene Temperatur erwärmt und unter einer UV-Lampe (300 Watt pro Quadratzoll/300 W pro 6,4516 cm²) gebracht. Der PET und die gehärtete Zusammensetzung wurden danach vom Werkzeug getrennt, wobei die gehärtete Zusammensetzung die replizierte negative Form der Prismen-Struktur aufwies. Die auf diese Weise hergestellte Verbundfolie wird als helligkeitsverstärkende Folie oder BEF bezeichnet.

Tabelle 2
Beschichtungsbedingungen

Beispiel	Temperatur der Zusammensetzung während der Polymerisation	Bandgeschwindigkeit (ft/min)
Vergleichsbeispiel 1		
1	54°C	25
2	25°C	15
3	54°C	45
4	25°C	25
5	54°C	25
6	54°C	25
7	54°C	25

[0080] Für die nach Tabelle 2 hergestellten Zusammensetzungen wurden die in nachstehender Tabelle 3 dargestellten physikalischen Eigenschaften gefunden.

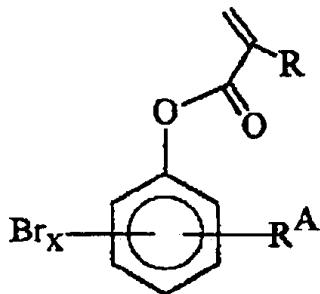
Tabelle 3
Physikalische Eigenschaften der Zusammensetzungen und Folien

Beispiel	Brechungsindex		Gewinn	Viskosität (cps bei 23°C)
	nicht polymerisiert	Gehärtete Folie		
Vergleichsbeisp. 1	1,5592	1,5890	1,572	fest
1	1,5745	1,5975	1,607	2760
2	1,5755	1,5945	1,612	6400
3	1,5740	1,5936	1,610	2400
4	1,5675	1,5892	1,596	3800
5	1,5665	1,5919	1,597	7400
6	1,5685	1,5944	1,608	9200
7	1,5640	1,5912	1,608	4600

[0081] Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass die für die vorliegende Erfindung geeigneten Zusammensetzungen einen höheren Brechungsindex aufweisen, eine Viskosität bei Raumtemperatur haben, die für die Verarbeitung und Beschichtung geeignet ist, und dass die Zusammensetzungen fähig sind, Folien mit hohen Gewinnwerten zu bilden.

Patentansprüche

1. Optisches Produkt, umfassend:
 einen Träger und
 eine optische aus einer polymerisierbaren Zusammensetzung hergestellte Schicht,
 wobei die polymerisierbare Zusammensetzung einen alkylsubstituierten, bromierten Phenolester eines (Meth)acrylsäure-Monomers der allgemeinen Formel:

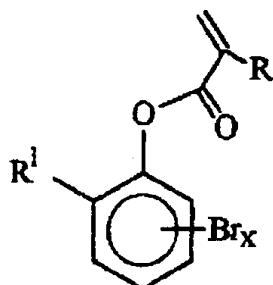


umfasst,
 wobei x von 1 bis 4 ist, R -H oder -CH₃ ist und R^A ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest ist.

2. Optisches Produkt nach Anspruch 1, wobei das bromierte Monomer einen Brechungsindex von mindestens etwa 1,50 hat.

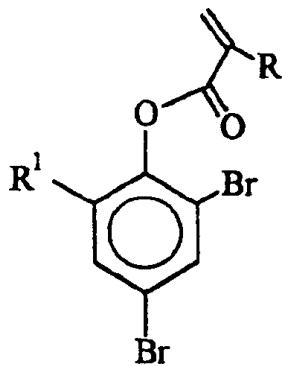
3. Optisches Produkt nach Anspruch 1, wobei R^A ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

4. Optisches Produkt nach Anspruch 3, wobei das bromierte Monomer die allgemeine Formel:



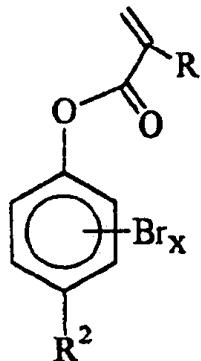
hat, wobei R und x wie in Anspruch 1 definiert sind, und wobei R¹ ein Alkylrest ist, der von 1 bis 18 Kohlenstoffatome hat.

5. Optisches Produkt nach Anspruch 4, wobei das bromierte Monomer die allgemeine Formel



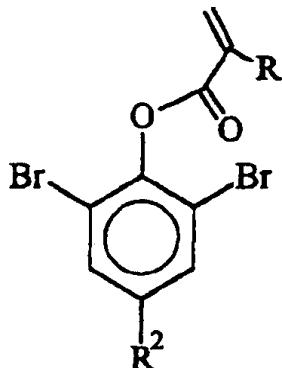
hat, wobei R^1 wie in Anspruch 4 definiert ist.

6. Optisches Produkt nach Anspruch 1, wobei das bromierte Monomer die allgemeine



hat, wobei R und x wie in Anspruch 1 definiert sind und R^2 ein Alkykest ist, der von etwa 1 bis 18 Kohlenstoffatome hat.

7. Optisches Produkt nach Anspruch 6, wobei das bromierte Monomer die Formel:



hat, wobei R^2 wie in Anspruch 6 definiert ist.

8. Optisches Produkt nach Anspruch 1, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung zusätzlich ein Co-monomer mit hohem Brechungsindex von mindestens 1,50 umfasst.

9. Optisches Produkt nach Anspruch 1, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung etwa 25 bis 40 Gew.-Teile bromiertes Monomer und etwa 5 bis 15 Gew.-Teile Methylstyrol-Monomer umfasst.

10. Optisches Produkt nach Anspruch 9, wobei die polymerisierbare Zusammensetzung zusätzlich etwa 45 bis 70 Gew.-% aromatisches (Meth)acrylat-Monomer, wie z. B. bromiertes aromatisches (Meth)acrylat-Monomer umfasst.

11. Optisches Produkt nach Anspruch 1, wobei der Brechungsindex der Zusammensetzung mindestens etwa 1,56 beträgt.
12. Optisches Produkt nach Anspruch 1, wobei die optische Schicht eine Mikrostruktur aufweisende Schicht ist.
13. Hintergrundbeleuchtete Flachbildanzeigevorrichtung, umfassend das optische Produkt nach Anspruch 12.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

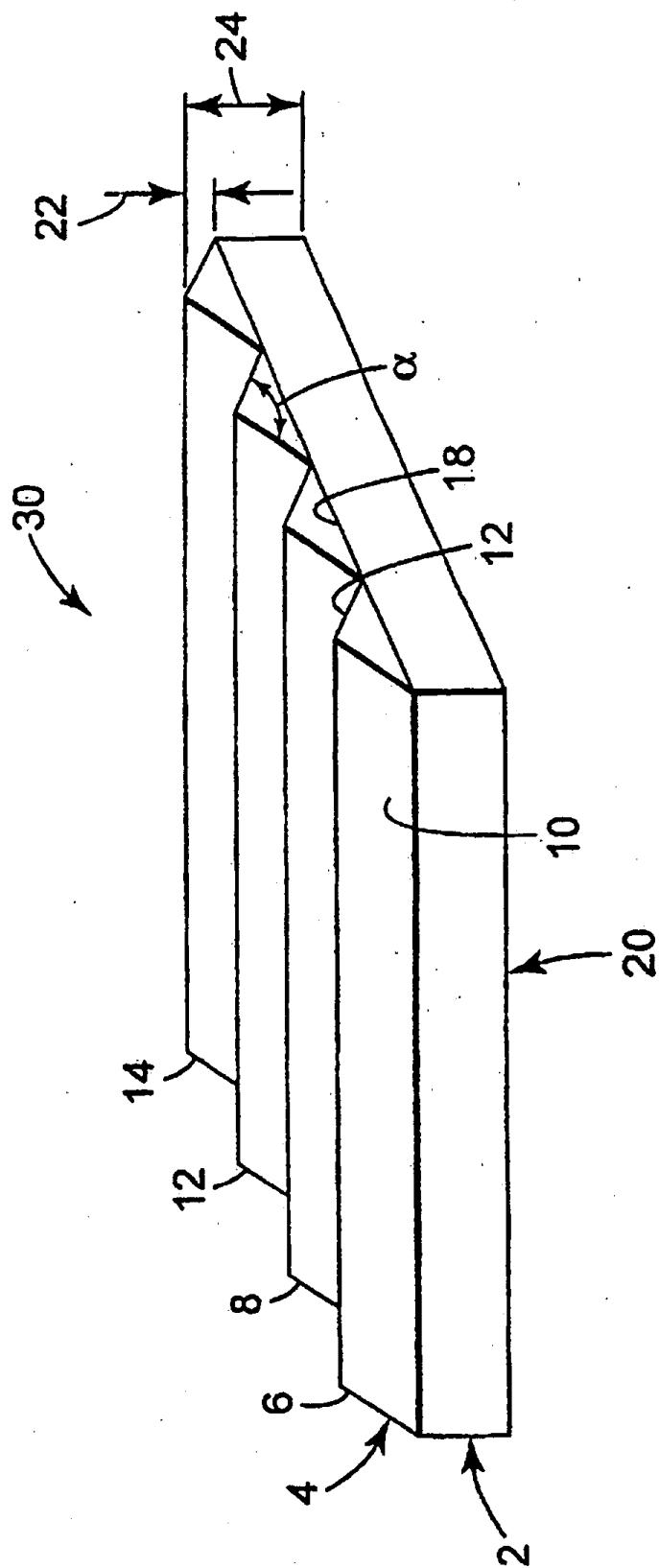


Fig. 1