

公告本

388002

申請日期	86 7 17
案 號	86110119
類 別	G02F 1/339
Int. Cl.	(以上各欄由本局填註)

A4
C4

388002

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含隔離子的液晶顯示器及該隔離子的製法
	英 文	LIQUID CRYSTAL DISPLAYS CONTAINING SPACERS AND METHODS FOR PRODUCING THE SPACER
二、發明人 創作	姓 名	吳 潤 健
	國 籍	美 國
	住、居所	美國紐澤西州羅賓山莊橡林路3號
三、申請人	姓 名 (名稱)	羅門哈斯公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費城獨立西路100號
	代 表 人 姓 名	威廉丹波

裝

訂

線

388002

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1996/7/25案號：60/022,707 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明關於由多功能單體特別是例如1,4-丁二醇二丙烯酸酯及/或1,6-己二醇二丙烯酸酯等多功能丙烯酸酯單體所製成之聚合物組成物，製造聚合物組成物之方法，以及聚合物組成物在液晶顯示器中作為隔離子之用途。本發明之其他實例關於提供具有黏着性質或導電性質之隔離子粒子，或進一步將隔離子粒子予以着色者。

在液晶系顯示器之液晶層，對其厚度予以精確控制乃為非常重要者。液晶層係作為電光光閥(electro-optic light valve)，它與極化鏡合併使用，在兩種狀態之間調節光線傳送經過顯示器，其一為“關”，此時液晶大致將全部光線堵住，另一為“開”，此時液晶可使光線傳送。液晶層厚度之不規則，亦稱為“晶格間隙”(cell gap)，會導致不均的顯示性能，會影響對比、透射率、以及液晶層對電訊號感應時間等性質。

液晶顯示器之構造中有兩個通常為玻璃或塑膠片之基質，配置在視需要裝設在頂部基質(頂部係指朝着目視者之一側)內表面之顏色過濾器兩側；一個調準層；一個電極層；一個隔離子粒子；以及一個液晶層。隔離子粒子之目的在於控制液晶層之厚度，另一目的則在顯示器整個活性區域提供均勻厚度之液晶層。控制晶格間隙之其他方法包括基質材料之平整性(flatness)、基質之間各層之平整性、在任何特定區域之隔離子粒子數目、以及隔離子粒子彼此間之空間分佈(spatial distribution)。

通常在液晶顯示器中適宜作為隔離子之粒子係選自玻

五、發明說明(2)

璃、砂之氧化物、氧化鋁或其他陶瓷、以及塑膠。通常在液晶顯示器中適宜作為隔離子之粒子形狀，係選自長寬比(aspect ratio)由大約1:2至大於1:10之圓筒棒，以及球形球體。隔離子粒子之選擇大多取決於隔離子粒子之特性，包括但不限於：粒徑之均勻性，可被瀝濾至液晶層之雜質數量，與液晶層之相容性，硬度，壓縮性，熱膨脹係數，彈性模數，折射率，熱安定性，及介電常數。

隔離子粒子對維護晶格間隙之重要在此已予說明。此外，在液晶顯示器組合期間，間隔子粒子對於建立正確的晶格間隙十分重要。液晶顯示器組合過程通常需經下述步驟：(1)將間隔子粒子依預定濃度沉積於一片玻璃或塑膠基質上；(2)以密封劑沿同一基質之邊緣施塗之，與相框之施塗方式相同，留下一個小間隙，隨後用於充填液晶物質；(3)將第二片玻璃或塑膠基質置於含有隔離子粒子與黏着劑之第一片基質上；(4)在升溫下將兩基質壓緊，使黏着劑固化，爾後並將基質密封一起。隔離子粒子之性質必須使粒子在密封過程的加熱及加壓期間不致劣化；隔離子粒子必須具有足夠的熱安定性以承受加熱，且具有良好的壓縮強度而在負載下不致斷裂或破裂。

塑膠隔離子在前述邊緣密封過程中會變形。變形程度差異極大，視隔離子之組成、在密封過程中施加的壓力、以及在密封過程中施加的熱量而定。理想的情形是在受熱及加壓時，塑膠隔離子會輕度變形，而在熱及壓力移除後，它會恢復一部份或完全恢復原來形狀。恢復程度，或者

五、發明說明(3)

，隔離子粒子在變形後其一部份或全部回復其原來直徑的此一回復程度，即稱為“回復係數”(recovery factor)。回復係數詳述於W. O. 專利第9206402號，特別請參照此一專利申請案之圖4。在測定回復係數時，係以一已知負載施加於隔離子粒子，再測定負載對隔離子造成之位移(L_1)。隨後將負載移除，測得原來粒徑回復的程度為(L_2)。回復因數即以(L_2/L_1)之計算之。就顯示器品質變異而言，吾人持續需要尋求一種隔離子粒子，它在晶格密封過程期間及爾後對於影響晶格間隙控制之種種性質可以取得平衡，且使隔離子具有熱安定性及回復係數。

W. O. 專利第9206402號揭示之球形體具有某種彈性模數及回復係數性質。這些球形體可作為液晶顯示器元件之隔離子。這些球形體係由聚二乙烯基苯、二乙烯基苯-苯乙烯共聚物、二乙烯基苯-丙烯酸酯共聚物或聚二烯丙基酞酸酯製成。

美國專利第5,231,527號揭示之液晶顯示器有兩片基質彼此分隔配置，且擁有透明電極、導向薄膜(orientation film)、具有某種範圍之彈性模數之隔離子粒子、以及液晶層。隔離子粒子可由經過支聯之乙烯基共聚物製成。

縱使這些文獻中已提及，但吾人仍持續需要尋求大小均勻之改良隔離子粒子，而擁有所欲之物理特徵者。

在一方面，本發明提供一種含有均聚物或共聚物之組成物，其中帶有多功能丙烯酸酯之聚合單元，且提供適宜作為隔離子之粒子的製造方法，包含：

五、發明說明 (4)

(1) 由烯屬不飽和單體之乳化聚合，製造高分子預晶種粒子 (pre-seed particle)；

(2) 藉乳化聚合形成可加大粒徑之晶種粒子，以增大預晶種粒子；

(3) 使晶種粒子膨脹，可視需要令它在多功能單體較理想的是在 1,4-丁二醇二丙烯酸酯及 / 或 1,6-己二醇二丙烯酸酯存在下進行，而適宜作為隔離子。

其次，本發明提供一種試劑，它可將大致不溶於水的多功能單體以及啟發劑透過水相傳送至晶種粒子，並將經過膨脹之晶種粒子聚合以形成隔離子粒子；

(4) 亦可視需要使該隔離子粒子具有黏着性質；

(5) 亦可視需要使該隔離子粒子具有導電性質；

(6) 亦可視需要將該隔離子粒子予以着色。

第三，本發明提供由含有多功能單體單元之均聚物或共聚合物所形成之隔離子粒子的一種液晶顯示器。

本發明之隔離子可用於液晶顯示器裝置，此係業界習知且依文獻所記載者。典型的液晶顯示器佈置已揭示於 PCT 92/06402 號及美國專利第 5,231,527 號。本發明之液晶顯示器佈置包含兩片彼此分隔之基質，透明電極配置於各該基質上，導向薄膜覆蓋透明電極，而本發明之隔離子粒子以及液晶層則覆蓋導向薄膜。

本發明之晶種粒子，其大小亦即粒徑係藉由添加多功能單體予以增大。在本說明書中，多功能單體係指帶有兩個或更多個可聚合基團者。適用的單體包括四乙二醇二丙

五、發明說明(5)

烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化之丙二酚-二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三乙烯基環己烷、以及季戊四醇四丙烯酸酯。特別理想者為二功能性丙烯酸酯單體 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、1,4-丁二醇二丙烯酸酯(BDDA)、及其混合物。在本說明書中，必須瞭解的是各種單體之混合物均屬本發明之範圍。

隔離子粒子之最終粒徑宜介於大約 $1.0-15.0\mu$ 之間，更理想的範圍為 $3.0-10.0\mu$ ，最理想者則為大約 $4.0-7.0\mu$ 。本發明對粒徑均勻性提供優越的控制，此即，使粒子達到非常狹窄的粒徑分佈。

粒徑分佈情形為，粒徑之標準差通常為平均粒徑之 5% 或更低，理想的情形是使粒徑標準差達到平均粒徑之 4% 或更低，最理想的情形則是使粒徑標準差達到平均粒徑之 3% 或更低。驚奇的是，本發明提供之標準差並不隨粒徑大小改變，亦即，粒徑 1μ 之粒子，其標準差大致與粒徑 5μ 之粒子相同，再者亦與粒徑 10μ 之粒子大致相同。先前揭示之文獻，其粒徑標準差會隨着粒徑大小而改變。早先文獻揭示之標準差，就大小為 $3.0-11\mu$ 之粒徑而言，將分別介於 4.5% 至 7.0% 之間。

本發明之另一優點為不需使用分類法(classification process)以得到前述狹窄的粒徑分佈。驚奇的是，狹窄的粒徑分佈會伴隨着製造隔離子粒子之方法獲得。因此，可使集料(aggregate)及細粒(fiae)之去除減至最低，

五、發明說明(6)

不會使目標粒徑之隔離子粒子之產率明顯降低，且具有所欲之粒徑分佈。

本發明亦提供對粒子大小之優越控制，因此只要知道晶種粒子之數目並精確控制多功能單體之添加，吾人即可預測隔離子粒子之大小並精確控制隔離子粒子之大小。直徑大小可經由控制以製成直徑約為1.0-15.0 μ 且依每0.1 μ 增加之隔離子粒子。

控制粒徑之方法係根據體積與直徑之幾何關係，以及單體轉化為聚合物後體積會減小之結果。關係式可表示如下：

$$D_{\text{隔離子}} = (D_{\text{晶種}})((\text{體積增加}-1)(\text{收縮係數}))^{0.3}$$

式中

$D_{\text{晶種}}$ 代表晶種粒子之直徑；

$$\text{體積增加} = ((\text{隔離子：目標直徑})/(\text{晶種之粒徑}))^3;$$

以及

收縮係數代表單體轉化為聚合物使體積減小的情形。

就一般的單體/聚合物系統而言，可由 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5, p.93, 1966 查知收縮係數，就較不常見的單體/聚合物系統而言，收縮係數則由膨脹後晶種的測得體積對隔離子粒徑之實驗測得或由單體與形成聚合物之密度計算而得。一般單體其文獻查知之收縮值介於15至35之間。例如，甲基丙烯酸甲酯之收縮係數約為21.2，甲基丙烯酸正丁酯之此一數值為14.3，苯乙烯為14.5，而丙烯腈為31.0。

五、發明說明(7)

本發明之粒子由於其狹窄的粒徑分佈及這些粒子擁有之物理特性，使它特別適宜作為隔離子。性質的改進包括較佳的機械性質如改良的壓縮強度、回復係數以及改良的電阻係數。其他改良性質包括折射率及熱膨脹係數。

液晶顯示器中被隔離子佔有：區域並不含有任何液晶，液晶層係被隔離子粒子置換。因此，透明的隔離子會使某些光線散射而呈現白色區域。此白色區域會在關閉狀態（無光線傳送透過顯示器時）使顯示器增加亮度，因而減低開啟狀態及關閉狀態之對比（contrast）。改良對比之一種機構係使用黑色或其他深暗顏色之隔離子。因此，在實施例中，本發明之隔離子係予以着色。在更理想的實施例中，則將隔離子着色成黑色。一般用於將隔離子粒子着色之方法包括染色（staining）、顏料混合、及在聚合前將染料加入單體內。業界熟知之其他方法包括在隔離子粒子內吸入（imbibing）色料，或使色料與隔離子粒子進行反應性偶合。對隔離子着色之理想方法係使色料與隔離子粒子進行反應性偶合。

在本發明之特別理想的實例中，係使隔離子粒子具有黏着性質。黏着性質有助於在製造過程中避免使基質彼此造成對準不當，且在製造過程完成後使基質之間黏着一起。黏着性質亦可減少隔離子在基質上之移動，因而減少對基質或在基質上之塗層造成損害之潛力或程度。

目前有一些習知之機構可於物品之間產生黏着，其一係藉使用反應性偶合以建立結合（bond），另一者則藉使用

五、發明說明(8)

業界熟知之熱塑性物質。反應性偶合係為藉產生反應性功能基團而在兩物品之間建立化學鍵之一種方法。反應性功能位置可隨着化學鍵形成位置包括但不限於自由基、酸性、鹼性及陽離子位置而改變。產生反應性功能位置之方法可包含紫外線輻射、熱活化及其他習知之方法。

本發明之實例中係使用紫外線輻射產生自由基。一般相信紫外線硬化黏着劑，會使兩個表面經由下述過程黏合：(1)帶有黏着性質之隔離子粒子曝露於紫外線輻射，在黏着劑內之某些分子產生自由基，以及(2)自由基與基質塗層內所含有之反應性基團形成共價鍵(例如，與液晶顯示器內之調準層)，但也可能與黏着劑內以及與在未具有黏着性質之區域的隔離子粒子內的反應性基團形成共價鍵。

一般相信熱硬化黏着劑係經由與紫外線硬化黏着劑不同的過程使兩個物品黏合一起。且進一步相信熱硬化黏着劑係藉由下述過程將物品黏合：(1)含有黏着層之隔離子粒子，其中黏着層係含有熱塑性樹脂者，將它溫和加熱至黏着層中所含之熱塑性樹脂之玻璃轉化溫度以上，以及(2)熱塑性樹脂熔化或變形，而形成物品之附着物(attachment)，或在物品表面形成塗層，其經由的機構(mechanism)相信係屬於熱塑性黏着物質之插入(intercalation)或縫隙充填(pore-filling)，進入物品表面或物品塗層之孔隙或不規格處。

在特別理想之實例中，反應性偶合較理想的是由紫外線吸收生成之自由基，係與熱塑性黏着劑一併使用。熱硬

五、發明說明(9)

化與紫外線硬化黏着劑兩者同時使用之優點，係為在組合液晶顯示器期間可加速黏着劑之硬化速率。熱硬化與紫外線硬化黏着劑兩者同時使用之另一優點，係為隔離子與基質間之許多接觸點整個系統可增加黏着強度，且提供多重機構藉由熱塑性及反應性偶合達到該接觸目的。

適用之熱塑性物質包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚烯烴、聚氨基甲酸酯等。

在反應性偶合中適用之物質包括芳基重氮鹽、二芳基重鹵鹽(diarylhalonium salt)、三芳基鎂鹽、環氧化物、酸酐、羧酸、含羥基化合物、胺類、硝基苯酯、硫類、磷酸鹽、正羥基亞鹽胺磷酸鹽、鈷-胺及烷基胺鹽、0-羥基肪及重氮苯醌。理想的實例係使用可被加入聚合物內之反應性偶合劑。特別理想的實例係使用Rohm & Haas公司供應之2-羥基-(3-甲基丙烯氧基)-丙基-1-(2-苯醌基)苯甲酸酯。

本發明在十分理想的實例中，係提供在隔離子之最外部表面形成一薄層之機構，此薄層亦稱鄰晶層(vicinal layer)，它兼含反應性偶合及熱塑性兩種黏着性質，使鄰晶層成為隔離子之一部份，而有異於業界習知之前述與隔離子表面相接觸之塗層。鄰晶層包含0.1-90重量%之反應性偶合部份及10-99.9重量%之熱塑性部份。

在本發明之另一實例中，係以導電性物質塗覆於隔離子表面。導電性物質可為導電性聚合物、本質導電性聚合物、摻雜聚合物(doped polymer)、及金屬。適用的導電

五、發明說明(10)

性聚合物包括聚丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚氯乙烯等聚合物，聚苯撐系合金，或聚碳酸酯而摻以一種或更多種陰離子化合物(如鹼鹽)、非離子化合物(如脂肪酸酯)及陽離子化合物(如季銨鹽)而使其帶有導電性者。適用之本質導電性聚合物包括例如聚噻吩、聚吡咯、聚(苯撐硫)、聚(苯撐亞乙烯)[poly(phenylenevinylene)]、聚乙炔、聚苯胺、及聚異噻苯(polyisothianaphthene)。適用之摻雜聚合物包括摻雜 I_3^- 或 Na^+ 之聚乙炔、摻雜 BF_4^- 或 ClO_4^- 之聚吡咯、摻雜 BF_4^- 、 ClO_4^- 或 $FeCl_4$ 之聚噻吩、摻雜 BF_4^- 或 ClO_4^- 之聚萘(polyazulene)、以及摻雜 AsF_5 之聚亞噻吩亞乙烯(polythienylenevinylene)。適用之金屬包括高導電性成份，包括但不限於銅、鎳、鋁、金等。特別理想者為金。對隔離子粒子塗覆導電性物質之適用方法示於 W0 9206402 號。

作為隔離子之粒子係由多數過程製成，包括：(1) 預晶粒子(宜為經過溫和交聯者)之乳化聚合；(2) 預晶粒子之乳化聚合以形成晶種粒子；(3) 晶種粒子以單體予以膨脹且將該單體聚合，以形成高度交聯之隔離子粒子；以及(4) 視需要在隔離子粒子內引入黏着性質、導電塗層或色料。

為製造本發明之隔離子粒子，令多功能單體之水性乳化液與晶種粒子之水性乳化液相混合。較理想的情形是，混合後之乳化液於是以使兩種乳化液產生緊密混合但不致劇烈地使剪切力造成粒子凝聚或粒子破裂之速率，予以機

五、發明說明 (11)

械攪拌之。晶種粒子會被單體物質膨脹形成粒滴。經此初步膨脹後，再將軍體聚合。

晶種粒子係於水性乳化液內，由一種或更多種烯屬不飽和單體之乳化聚合而製成。乳化聚合技術係為業界所熟知者。例如，乳化聚合法已揭示於美國專利第 3,037,952 號及第 2,790,736 號。乳化聚合法亦揭示於 Emulsion Polymerization Theory and Practice, D.C. Blackley, Applied Science Publishers Ltd. London (1975)。在乳化聚合法中，一般會使用界面活性劑，形成之晶種粒子的大小部份取決於界面活性劑之用量及種類。為本發明之目的，宜使形成之晶種粒子，其大小介於 $0.1-1.0\mu$ 直徑之間，較理想者為 $0.3-0.8\mu$ ，而以介於 $0.4-0.7\mu$ 直徑之間最為理想 (Wu et al. 美國專利第 5,237,004 號，詳請參閱例如實施例 1、5 及 6)。晶種粒子所欲之粒徑視隔離子之目標粒徑而定。適用粒徑範圍內之粒子，可於佔單體總重量之大約 0.1-5 重量% 之界面活性劑濃度製得，視所使用之界面活性劑種類而定。在使用非離子界面活性劑時，宜使用高達大約 10 重量% 之界面活性劑。

通用的界面活性劑係為業界熟知者，可由例如 Porter, M. R., Handbook of Surfactants, Chopman and Hall, New, York, 1991 查知。例舉之在本發明中適用之界面活性劑包括：離子性界面活性劑，例如月桂基硫酸鈉 (sodium lauryl sulfate)、硫代琥珀酸二辛酯、聚氧乙烯月桂基醚硫酸鈉 (sodium polyoxyethylene lauryl ether sulfate

五、發明說明(12)

)、十二烷基磺酸鈉；非離子界面活性劑例如甘油脂族酯、聚氧乙烯脂族酯、聚氧乙烯醇醚；以及硬脂酸一甘油酯。理想的情形是使用陰離子界面活性劑，例如烷基、芳基或鏈烷基(alkanyl)磺酸酯、磺酸酯、磷酸酯或琥珀酸酯及其乙氧基化衍生物、非離子界面活性劑等。最理想的情形則是以十二烷基磺酸鈉作為安定劑。

水溶性聚合物例如聚乙醇醇、聚乙醇基吡咯烷酮、羧烷基纖維素、及羥烷基纖維素，亦可將它加入聚合混合物內，使預晶及晶種粒子獲得進一步安定化。

晶種粒子包含聚合物鏈。晶種粒子直在預晶乳化液存在下由聚合形成。預晶乳化液係為聚合物粒子之乳化液，它亦由習知之水性乳化法製成。為達到高度膨脹，晶種粒子聚合物鏈之分子量要低乃至為重要。含有晶種粒子之聚合物減低其分子量，可提高膨脹晶種粒子之能力。例如，200至2000之分子量，可使膨脹晶種之能力，以體積計算，增加大約200至1000體積。較高的分子量5000至100,000，則會使膨脹晶種的能力，以體積計算，增加大約5至10體積。

預晶粒子亦可由一種或更多種烯屬不飽和單體之乳化聚合製得水性乳化液。在十分理想之本發明實例中，用於形成預晶之單體係選自丙烯酸丁酯、丁二醇二丙烯酸酯、及甲基丙烯酸烯丙酯。在實施例中，晶種粒子係由10-90重量%之丙烯酸丁酯、5-45重量%之苯乙烯、及5-45重量%之己硫醇(hexanethiol)組成，而在最理想之實例中

五、發明說明(13)

，晶種粒子則由50-80重量%之丙烯酸丁酯、10-25重量%之苯乙烯、及10-25重量%之己硫醇所組成。

本發明之乳化聚合法可製得狹窄粒徑分佈之預晶粒子，其平均粒徑在0.05至大約0.5 μ 直徑範圍內，最理想的情形則為粒徑在0.15至0.4 μ 直徑範圍。在理想的實例中，預晶粒子係由40-100重量%之丙烯酸丁酯、0-30重量%之丁二醇二丙烯酸酯、及0-30重量%之甲基丙烯酸烯丙酯所組成。在最理想的實例中，預晶粒子則由80-100重量%之丙烯酸丁酯、0-10重量%之丁二醇二丙烯酸酯及0-10重量%之甲基丙烯酸烯丙酯所組成。

預晶聚合物可經交聯。如同業界所熟知者，交聯可藉使用聚烯屬不飽和單體以達成之。例舉之在形成預晶乳液中適宜作為交聯劑之聚烯屬不飽和單體包括：甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)；二環戊烯基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸縮水甘油酯；丙烯酸縮水甘油酯；新戊二醇單二環戊烯基醚(neopentyl glycol monodicyclopentenyl ether)之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；含有環氧基之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；二乙烯基苯以及二環戊烯氧基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

適用於形成預晶粒子之烯屬不飽和單體包括：乙烯基芳族單體，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘；乙基乙烯基苯以及乙烯基萘。非芳族乙烯基單體例如醋酸乙烯、經水解之醋酸乙烯、氯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸，以及(甲基)丙烯酸之烷基酯或鹽胺(例如，

五、發明說明(14)

丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基甲基丙烯酸鹽胺以及二甲胺基丙基甲基丙烯酸鹽胺)，亦可用於形成本發明之晶種粒子。(甲基)丙烯酸一詞係包括甲基丙烯酸及丙烯酸；同樣的表達方式例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等亦作同解。同樣適用者為：經鹵化之芳族單體，例如甲基丙烯酸五氟苯酯；以及經鹵化之非芳族單體，例如鹵烷基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。而一些共聚合物，例如由任何前述單體之混合物製成者，亦可用於形成本發明之晶種粒子。特別理想者為丙烯酸丁酯、丁二醇二丙烯酸酯及烷基甲基丙烯酸酯之混合物。

鏈移轉劑例如硫醇、聚硫醇、及聚鹵化合物，亦可視需要將它加入單體內，以調節分子量。具體的實例包括：烷基硫醇，如第三-十二烷硫醇及己硫醇；醇類，如異丙醇、異丁醇、月桂醇、及第三辛醇；以及經鹵化之化合物，如四氯化碳、四氯乙烯及三氯溴乙烷。為形成晶種粒子，鏈移轉劑之需用量介於大約5-20重量%之間，但需用量亦可高達20重量%以上，視所欲之分子量而定。理想的情形是使聚合物鏈之分子量介於大約200至大約10,000之間。

在晶種乳化液內之晶種數量係由隔離子粒子所欲之最終大小決定之。晶種粒子之乳化液，其中之晶種粒子可高達50重量%，它並無理論下限。

為形成狹窄粒徑分佈之含有多功能單體之粒滴，可使用單體在水中之乳化液。多功能單體之乳化液，可含有1-

五、發明說明 (15)

80重量%單體，而以50-70重量%之間為宜。多功能單體之乳化液係與晶種粒子之水性乳化液在1批式法或連續添加法中予以混合。在依批式法添加時，添加順序並不重要。晶種藉多功能兩烯酸系單體完成膨脹時，隔離子之最終粒徑通常會達到起始晶種粒子直徑之1.1至大約10倍。由晶種聚合物粒子與水不溶性單體形成在本發明中可作為隔離子之大小均勻聚合物粒子的方法，已於美國專利第5,147,937號中詳細敘述。製造球形聚合物粒子之其他方法則請參照美國專利第5,346,954號。

為確使多功能丙烯酸系單體能將晶種膨脹以形成粒子，宜使用輸送劑(transport agent)。適用之輸送劑包括丙酮、甲醇、異丙醇及二氯甲烷。輸送劑亦可為大分子有機化合物而帶有疏水性凹孔(hydrophobic cavity)者。帶有疏水性凹孔之大分子有機化合物係為一聚合物分子，一般呈圓柱形成近似圓柱形，且通常外部為親水性而內部為疏水性。此種化合物可用於在水性環境中輸送疏水性物質。

在本發明方法中使用之帶有疏水性凹孔之大分子有機化合物，包括：環糊精及其衍生物；帶有疏水性凹孔之環狀寡糖，如cycloinulohexose、cycloinuloheptose及cycloinuloctose；calyxarenes；以及cavitands。

若使用輸送劑且輸送劑為大分子者，則環糊精係作為輸送劑之理想的大分子有機化合物。在本發明方法中使用之環糊精及其衍生物的選擇，係以環糊精及環糊精衍生物

五、發明說明 (16)

在水性介質內之溶解度以及以輸送劑與液晶結合形成之成份的溶解度決定之。本發明方法中適用之環糊精包括： α -環糊精， β -環糊精，及 γ -環糊精。理想的環糊精衍生物為甲基 β -環糊精。

帶有疏水性凹孔之環狀寡糖，如 cycloinulohexose、cycloinuloheptose、及 cycloinuloctose 係揭示於 Takai et al, Journal of Organic Chemistry, 59(11), 2967-2975(1994)。

本發明方法中適用之 calyxarenes 揭示於美國專利第 4,699,966 號。

本發明方法中適用之 cavitands 揭示於義大利專利申請案第 22522 A/89 以及 Moran et al., Journal of the American Chemical Society, 184, 5826-28(1982)。

輸送劑之使用量部份係由輸送劑之組成而定。倘若輸送劑為環糊精，環糊精與單體之重量比例可介於大約 1:1000 至大約 10-100 之間，通常為大約 1:100 至大約 5:100，更典型者為大約 2:100。下限係由所欲之輸送速率等情形而定。

在理想實例中，視需要加入之環糊精，其用量係佔單體與環糊精總量之 0-20 重量%，而在最理想之實例中，視需要加入之環糊精，其用量則佔單體與環糊精總量之 0.5-10 重量%。

在乳化聚合反應中使用之啟發劑可為水溶性或油溶性。水溶性自由基啟發劑對乳化聚合相當理想。在製造隔離

五、發明說明 (17)

子粒子時用於使多功能單體產生聚合之啟發劑宜為油溶性。

由前述方法形成之隔離子粒子顯示具有許多十分優越的物理性質，例如壓縮強度、回復係數、電阻係數、熱膨脹及折射率。

壓縮強度係為粒子在粉碎前所能承受之力的大小。本發明之隔離子其壓縮強度大於 150 kg/mm^2 。此一高的壓縮強度值係為在晶格密封過程中確保粒子不破碎或粉碎所需者。

本發明之隔離子其回復係數大於 45%，理想的情形大於 50%，而最理想的情形為大於 53% 者。回復係數為一重要測量標的，因為在晶格密封過程中，通常係將兩個分隔的基質壓縮，而隔離子必會稍受壓力壓縮，且在壓力一旦去除能再擴張。回復係數可用於預測晶格組合過程後所能維持之晶格間隙。

隔離子之電阻係數亦可藉本發明之隔離子予以大幅改進。隔離子之電阻係數會大於 4.0×10^{15} 歐姆-厘米，而電阻係數以大於 5.0×10^{15} 歐姆-厘米為宜。在液晶顯示器之隔離子中，高的電阻係數乃為重要者。受到電場感應時，液晶分子可使光線傳送透過顯示器。液晶層內之物質會因液晶層之介電性質而劣化，或者使液晶層之導電性增加，凡此皆對顯示器性能造成不良影響。

隔離子之熱膨脹係數亦可藉本發明之隔離子予以大大改進。隔離子之熱膨脹係數為大於 $100 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 而小於 $125 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。理想的情形是使熱膨脹係數大於 $110 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

五、發明說明(18)

而小於 $120 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。隔離子之熱膨脹係數部份代表隔離子隨溫度膨脹及收縮之能力。理想的情形是，隔離子與液晶層擁有一致的熱膨脹係數，而在液晶顯示器曝露於熱循環時，隔離子粒子之膨脹及收縮與液晶層之膨脹及收縮互為一致。隔離子與液晶層兩者之熱膨脹係數差異太大，一受到熱循環會形成孔隙，而對顯示器性能造成不良影響。

理想的情形是使隔離子與基質擁有一致的折射率。在液晶顯示器中使用之玻璃基質的折射率介於 1.53 至 1.55 之間。本發明之隔離子其折射率為大約 1.50。

以下實施例係用於例示製造本發明組成物之方法、本發明之組成物、以及本發明之組成物作為液晶顯示器之隔離子時所獲得之預料外的優越性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

實施例 1: 預晶之製造

配製下述混合物:

混合物	成份	重量份數 +
A	水	180
	碳酸鈉	0.40
B	丙烯酸丁酯	98.0
	丁二醇二丙烯酸酯	0.25
	甲基丙烯酸烯丙酯	1.75
	22.5% 十二烷基磺酸鈉水溶液	2.22
	水	40.8
C	過硫酸鉀	0.06
	水	11.9

+ 每 100 份單體

裝有攪拌器及冷凝器且以氮氣沖吹之反應器，在其中加入混合物 A，且予加熱至 82℃。在反應器成份內，加入 10% 之混合物 25% 之混合物 C。將溫度維持於 82℃，並對混合物攪拌 1 小時，隨後將其餘的混合物 B 及混合物 C 加入反應器，且予攪拌 90 分鐘。於 82℃ 持續攪拌 2 小時，然後，將反應器成份冷卻至室溫。形成之乳化粒子其粒徑為 0.2 μ ，此係由 Brookhaven Instruments BI-90 測得。

實施例 2: 晶種之製備

使用丙烯酸丁酯及苯乙烯之乳化液，使實施例 1 之粒

五、發明說明(20)

子成長至 0.5μ 直徑。配製下述混合物：

混合物	成份	重量份數+
D	水	185
	碳酸鈉	0.081
	實施例1之乳化液，含29.6%固體	30.30
E	丙烯酸丁酯	82
	苯乙烯	18
	10% 十二烷基磺酸鈉水溶液	2.5
	水	32
F	1-己硫醇	18.8
	10% 十二烷基磺酸鈉水溶液	2.8
	水	11
G	過硫酸鉀	0.11
	水	18
H	t-Butyl hydroperoxide 70X • (Lucidol Division of Pennwalt Corp 供應)	0.18
	水	3.7
I	3% 甲醛次硫酸鈉水溶液	0.41

+ 每100份單體

將混合物D加入反應器內，在攪拌下加熱至 88°C 。隨後，於3小時的時間內，將混合物E、F及G攪拌地加入反應器，然後，令溫度維持於 88°C ，且予攪拌90分鐘。將

五、發明說明 (21)

反應器成份冷卻至 65℃。加入混合物 H 及 I，且使反應器成份 65℃ 維持 1 小時，隨後，將反應器成份冷卻至室溫。形成之乳化聚合物粒子，由 Brookhaven Instruments BI-90 測得其直徑為 0.5 μ 。

實施例 3：4.90 μ pBDDA 粒子之製造

使用 1,4-丁二醇二丙烯酸酯之乳化液，使實施例 2 之粒子成長至 4.9 μ 直徑。配製下述混合物：

混合物	成 份	重量份數 +
J	水	210
	3% Solusol • 水溶液 (供應廠商為 American Cyanamid Fine Chemical Div)	1.52
K	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	100
	50.8% β -環糊精水溶液	1.78
	75% Solusol • 水溶液	0.81
	水	89
L	實施例 2 之乳化液，含 9.76% 固體	1.4275
	水	12.5
M	過辛酸第三丁酯	0.80
	3% Solusol • 水溶液	3.33
	0.11% 對亞硝基酚酸鈉水溶液	1.50
	10% 聚(正乙烯基吡咯烷酮)水溶液	50
	水	17.5

+ 每 100 份單體

五、發明說明(22)

將混合物 J 加入反應器，且在攪拌下加熱至 65℃。混合物 K 於 Waring 攪合器內攪合 5 分鐘以形成乳化液。將混合物 L 及攪合後之乳化液 K 加入反應器。反應器於 60℃ 攪拌 2 小時，並予冷卻至 25℃。混合物 M 於 Waring 攪合器攪合 3 分鐘以形成乳化液。將此乳化液加入反應器，於 25℃ 經 1 小時攪拌後，將反應器加熱至 60℃，且於 60℃ 維持 1 小時，然後予以加熱至 70℃。於 70℃ 持續攪拌 1.5 小時，隨後將反應器成份冷卻至室溫。由反應混合物形成之聚合物粒子，以光學顯微鏡檢測，可發現其大小均勻。以 Coulter 公司之 Multisizer 11E 粒徑分析器予以分析，可發現粒子之平均直徑為 4.90 μ ，標準差為 0.19 μ 。

以本發明之組成物測定壓縮強度及回復係數。在每一測試中，均以商業隔離子樣品，即由 Sekisui Fine Chemical 公司供應之 Micropearl SP-205 作為比較樣品。測試結果示於表 1。

表 1

	SP-205	pHDDA	pBDDA
壓縮強度 (kg/mm ²)	137	172	234
回復係數 (%)	44	53	47

pHDDA = 聚(1,6-己二醇二丙烯酸酯)

pBDDA = 聚(1,4-丁二醇二丙烯酸酯)

五、發明說明(23)

以上結果證明本發明組成物，在與文獻所述之隔離子相較下，擁有預料外優越之壓縮強度及回復係數。

實施例4：1.48 μ pBDDA 粒子之製造

在此實施例中，係使用1,4-丁二醇二丙烯酸酯之乳化液使實施例2之乳化液的粒子成長至1.48 μ 直徑。配製下述之混合物。

混合物	成 份	重量份數+
N	水	210
	3% Solusol [®] 水溶液	1.52
O	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	100
	50.8% 甲基 β -環糊精水溶液	1.78
	75% Solusol [®] 水溶液	0.81
	水	89
P	實施例2之乳化液，含30.44%固體	16.31
	水	12.5
Q	過辛酸第三丁酯	0.80
	3% Solusol [®] 水溶液	3.33
	0.11% 對亞硝基酚酸鈉水溶液	1.50
	10% 聚(正乙基吡咯烷酮)水溶液	50
	水	17.5

+ 每100份單體

將混合物N加入反應器內，且在攪拌下加熱至65℃。令混合物O於Waring攪合器內摻合5分鐘以形成一乳化液。將混合物P及摻合後之乳化液O加入反應器。反應器

五、發明說明 (24)

於 60℃ 攪拌 2 小時且予冷卻至 25℃。令混合物 Q 於 Waring 摻合器內摻合 3 分鐘以形成乳化液。將此乳化液加入反應器。於 25℃ 攪拌 1 小時後，令反應器於 60℃ 加熱且於 60℃ 維持 1 小時，隨後將其加熱至 70℃。持續於 70℃ 攪拌 1.5 小時，然後將反應器成份冷卻至室溫。由反應混合物形成之聚合物粒子，以光學顯微鏡視察，可發現其大小十分均勻。以粒徑分析器 Coulter Corporation Multisizer 11E 分析，發現粒子之平均直徑為 1.48μ ，且標準差為 0.05μ 。

實施例 5 1.52 μ pBDDA 之製造

使用 1,4-丁二醇二丙烯酸酯之乳化液使實施例 2 之乳化液的粒子成長至 1.52 μ 直徑。配製下述混合物：

混合物	成 份	重量份數 +
R	水 3% Solusol • 水溶液	210 1.52
S	1,4-丁二醇二丙烯酸酯 50.8% 甲基 β -環糊精水溶液 75% Solusol • 水溶液 水	100 1.78 0.81 89
T	實施例 2 之乳化液，含 30.44% 固體 水	13.31 12.5
U	過辛酸第三丁酯 3% Solusol • 水溶液 0.11% 對亞硝基酚酸鈉水溶液 10% 聚(正乙烯基吡咯烷酮)水溶液 水	0.80 3.33 1.50 50 17.5

+ 每 100 份單體

五、發明說明 (25)

將混合物 R 加入反應器且在攪拌下加熱至 65℃。令混合物 S 於 Waring 摻合器內摻合 5 分鐘以形成一乳化液。將混合物 T 及摻合後之乳化液 S 加入反應器。反應器於 60℃ 攪拌 2 小時，並予冷卻至 25℃。混合物 U 於 Waring 摻合器內摻合 3 分鐘，以形成乳化液。將此乳化液加入反應器。於 25℃ 攪拌 1 小時後，將反應器加熱至 60℃，且於 60℃ 維持 1 小時，然後予以加熱至 70℃。持續於 70℃ 攪拌 1.5 小時，將反應器成份冷卻至室溫。由反應混合物得到之聚合物粒子，以光學顯微鏡測試時，發現其大小均勻。由粒徑分析器即 Coulter Corporation Multisizer 11E 予以分析，發現粒子之平均直徑為 1.52 μ ，且標準差為 0.05 μ 。

實施例 6 在 4.90 μ pBDDA 粒子內引入黏着性質

黏着性質係將它引入實施例 3 之乳化液的粒子內。配製下述混合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(26)

混合物	成 份	重量份數+
V	實施例3之乳化液，含21.74%固體 水	5000 139
W	3% Solusol • 水溶液 甲醛次硫酸鈉 水	2.28 0.07 1276
X	2-羥基-(3-甲基丙烯氧基)-丙基-1-(2-苯醌) 苯甲酸酯(Rohm and Haas Company) 甲基丙烯酸第三丁酯	8.33 91.67
Y	tert-Butyl hydroperoxide 70X • (由Lucidol Division of Pennwalt Cirp. 供應) 3% Solusol • 水溶液 水	0.15 5.07 634

+ 每100份單體

將混合物V加入反應器，且在攪拌下加熱至75℃，然後將混合物W的一半加入反應器，於3小時內，將另一半的混合物W，以及混合物X與Y加入反應器內。於75℃持續攪拌1小時，隨後將反應器成份冷卻至室溫。由反應混合物之聚合物粒子，以光學顯微鏡測試時，發現其大小均勻。加入2-羥基-(3-甲基丙烯醌氧基)-丙基-1-(2-苯醌基)苯甲酸酯及甲基丙烯酸第三丁酯單體，可使粒子帶有黏着性質。

實施例7 4.47 μ pBDDA 粒子之製造

使用1,4-丁二醇二丙烯酸酯之乳化液，使實施例2之

五、發明說明 (27)

乳化液內的粒子成長至 4.47μ 直徑。配製下述混合物：

混合物	成 份	重量份數 +
A	水	210
	3% Solusol • 水溶液	1.52
B	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	100
	50.8% 甲基 β -環糊精水溶液	1.78
	75% Solusol • 水溶液	0.81
	水	89
C	實施例 2 之乳化液，含 7.76% 固體	1.7636
	水	12.5
D	過辛酸第三丁酯	0.80
	3% Solusol • 水溶液	3.33
	0.11% 對亞硝基酚酸鈉水溶液	1.50
	10% 聚(正乙烯基吡咯烷酮)水溶液	50
	水	17.5

+ 每 100 份單體

將混合物 A 加入反應器，且在攪拌下加熱至 65°C 。混合物 B 於 Waring 摻合器內予以摻合 5 分鐘以形成乳化液。將混合物 C 及經過摻合之乳化液 B 加入反應器。反應器於 60°C 攪拌 2 小時再冷卻至 25°C 。混合物 D 於 Waring 摻合器內摻合 3 分鐘以形成乳化液。將此乳化液加入反應器。於 25°C 攪拌 1 小時後，將反應器加熱至 60°C ，於 60°C 維持 1 小時，然後予以加熱至 70°C 。於 70°C 持續攪拌 1.5 小時，然後將反應器成份冷卻至室溫。由反應混合物形成之

五、發明說明 (28)

聚合物粒子，以光學顯微鏡檢測，發現其大小均勻。由粒徑分析器 Coulter Corporation Multisizer 11E 予以分析，發現粒子之平均直徑為 4.47μ ，標準差為 0.14μ 。

實施例 8 4.58μ pBDDA 粒子之製造

使用 1,4-丁二醇二丙烯酸酯之乳化液，使實施例 2 之乳化液內的粒子成長至 4.58μ 直徑。配製下述混合物：

混合物	成份	重量份數 +
A	水	210
	3% Solusol • 水溶液	1.52
B	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	100
	50.8% 甲基 β -環糊精水溶液	1.78
	75% Solusol • 水溶液	0.81
	水	89
C	實施例 2 之乳化液，含 7.76% 固體	1.6462
	水	12.5
D	過辛酸第三丁酯	0.80
	3% Solusol • 水溶液	3.33
	0.11% 對亞硝基酚酸鈉水溶液	1.50
	10% 聚(正乙烯基吡咯烷酮) 水溶液	50
	水	17.5

+ 每 100 份單體

將混合物 A 加入反應器，且於攪拌下加熱至 65°C 。混合物 B 於 Waring 摻合器內予以摻合 5 分鐘以形成乳化液。將混合物 C 及經過摻合之乳化液 B 加入反應器。反應器

五、發明說明 (29)

於 60℃ 攪拌 2 小時，並予冷卻至 25℃。混合物 D 於 Waring 摻合器內摻合 3 分鐘以形成乳化液。將此乳化液加入反應器。於 25℃ 攪拌 1 小時後，將反應器加熱至 60℃，於 60℃ 維持 1 小時，再將它加熱至 70℃。持續於 70℃ 攪拌 1.5 小時後，將反應器成份冷卻至室溫。由反應混合物形成之聚合物粒子，以光學顯微鏡檢測，發現其大小均勻。由粒徑分析器 Coulter Corporation Multisizer 11E 分析，發現粒子之平均直徑為 4.58 μ ，標準差為 0.16 μ 。

實施例 9 1.99 μ pBDDA 粒子之製造

使用 1,4-丁二醇二丙烯酸酯之乳化液，使實施例 2 之乳化液內的粒子成長至 1.99 μ 直徑。配製下述混合物：

混合物	成 份	重量份數 +
A	水	210
	3% Solusol • 水溶液	1.52
B	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	100
	50.8% 甲基 β -環糊精水溶液	1.78
	75% Solusol • 水溶液	0.81
	水	89
C	實施例 2 之乳化液，含 30.49% 固體	5.6681
	水	12.5
D	過辛酸第三丁酯	0.80
	3% Solusol • 水溶液	3.33
	0.11% 對亞硝基酚酸鈉水溶液	1.50
	10% 聚(正乙烯基吡咯烷酮)水溶液	50
	水	17.5

+ 每 100 份單體

五、發明說明 (30)

將混合物 A 加入反應器，且於攪拌下加熱至 65℃。混合物 B 於 Waring 摻合器內摻合 5 分鐘以形成乳化液。將混合物 C 及經過摻合之乳化液 B 加入反應器。反應器於 60℃ 攪拌 2 小時，再予冷卻至 25℃。混合物 D 於 Waring 摻合器內摻合 3 分鐘以形成乳化液。將此乳化液加入反應器。於 25℃ 攪拌 1 小時後，將反應器加熱至 60℃，於 60℃ 維持 1 小時，然後予以加熱至 70℃。持續於 70℃ 攪拌 1.5 小時後，再將反應器成份冷卻至室溫。由反應混合物形成之聚合物粒子，以光學顯微鏡檢測，發現其大小均勻。由粒徑分析器 Coulter Corporation Multisizer 11E 分析，發現粒子之平均直徑為 1.99 μ ，標準差為 0.07 μ 。

實施例 10 2.11 μ pBDDA 粒子之製造

使用 1,4-丁二醇二丙烯酸酯之乳化液，使實施例 2 之乳化液內粒子成長至 2.11 μ 直徑。配製下述混合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (31)

混合物	成份	重量份數 +
A	水	210
	3% Solusol • 水溶液 (供應商: American Cyanamid Fine Chemical Div.)	1.52
B	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	100
	50.8% 甲基 β -環糊精水溶液	1.78
	75% Solusol • 水溶液	0.81
	水	89
C	實施例 2 之乳化液, 含 30.49% 固體	4.8757
	水	12.5
D	過辛酸第三丁酯	0.80
	3% Solusol • 水溶液	3.33
	0.11% 對亞硝基酚酸鈉水溶液	1.50
	10% 聚(正乙烯基吡咯烷酮) 水溶液	50
	水	17.5

+ 每 100 份單體

將混合物 A 加入反應器，且於攪拌下加熱至 65℃。混合物 B 於 Waring 摻合器內摻合 5 分鐘以形成乳化液。將混合物 C 及經過摻合之乳化液 B 加入反應器。反應器於 60℃ 攪拌 2 小時，再予冷卻至 25℃。混合物 D 於 Waring 摻合器內摻合 3 分鐘以形成乳化液。將此乳化液加入反應器。於 25℃ 攪拌 1 小時後，將反應器加熱至 60℃，於 60℃ 維持 1 小時，再予加熱至 70℃。持續於 70℃ 攪拌 1.5 小時，然後將反應器成份於冷卻至室溫。由反應混合物形成之聚合物粒子，以光學顯微鏡檢測，發現其大小均勻。由粒徑

五、發明說明 (32)

分析器 Coulter Corporation Multisizer 11E 分析，發現粒子之平均直徑為 2.11μ ，標準差為 0.10μ 。

實施例 11 導電性塗層塗覆於粒子

在 50ml 燒杯內加入 1.00 克之平均粒徑 5.1μ 之本發明隔離子粒子。將 30ml 調節劑 PM-922 (Shipley 公司供應) 加熱至 49°C ，並予加入燒杯內。此懸浮液間歇地以玻璃攪拌棒予以攪拌，並將燒杯置於加熱板以維持溫度。5 分鐘後，使用 0.45μ 濾片 (Micron Separation 公司供應) 自溶液中將粒子濾出。粒子以 $3 \times 20\text{ml}$ 脫礦水予以沖洗。然後，將粒子連同 30ml 中和劑 PM-954 (來自維持於 32°C 之加熱容器) 一齊加入 50ml 燒杯內。將懸浮液置於加熱板以維持溫度，並間歇地攪拌 5 分鐘。然後將粒子收集並以 $3 \times 20\text{ml}$ 脫礦水清洗之。隨之，將粒子連同加熱至 32°C 之 30ml Cataposit 44 • (Shipley 公司供應) 一齊加入 50ml 燒杯內。將懸浮液置於加熱板以維持溫度，並間歇地攪拌 4 分鐘，將粒子收集且以 $3 \times 20\text{ml}$ 脫礦水清洗之。將聚合物粒子再加 50ml 燒杯內，然後加入已加熱至 32°C 之 30ml 加速劑 19 (Shipley 公司供應)。將懸浮液置於加熱板以維持溫度，並間歇地攪拌 3 分鐘。隨之，藉過濾收集樣品，且以 $3 \times 20\text{ml}$ 脫礦水清洗之。樣品再置入 50ml 燒杯內，然後加入 30ml Niposit • Electroless Nickel PM-980 (Shipley 公司供應)，且予加熱至 27°C 。將懸浮液攪拌 3 分鐘，燒杯置於加熱板以維持溫度。一旦加入 Electroless Nickel 溶液即發生反應，且聚合物粒子由白色轉變為灰

五、發明說明 (33)

色。將聚合物粒子分離，且再以脫礦水清洗三次，以完全去除任何未反應鎳鹽或還原劑。然後在烘箱內以 40℃ 將樣品乾燥。可得到 0.92 克灰色粉末。

在光學顯微鏡下，可觀察到在粒子表面有一金屬鏡狀塗層。樣品在電子掃描 (Electroscan) 環境的掃描電子顯微鏡上以 PGT 分析器藉能量分散 X 射線予以分析。鎳可在經過塗覆的粒子表面測得，在非在起始的聚合物粒子上。

實施例 12 物理測試結果

以 HDDA 及 BDDA 製成之隔離子粒子令它與 Sekisui Fine Chemicals 公司銷售之隔離子 Micropearl SP-205 相比較。物理性質測試結果如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (34)

性 質	pBDDA	pHDDA	SP-205+	樣 品	備 註
壓縮強度, kg/mm ²	234	172	137	隔離子	在25℃測定
壓縮強度, kpsi	16	13	16+	塊 狀	ASTM D695, JIS K7208+
熱膨脹係數, 10 ⁶ /℃	110	120	98+	薄 片	平均, 由20-80℃
回復係數 (%)	47	53	44	隔離子	
分解溫度, ℃, 在空氣中 (在氮氣中)	267 (346)	256 (366)	327+	隔離子	TGA, 1% 重量損失 (在空氣及氮氣中)
體積電阻係數, 10 ¹⁵ Ohm cm	5.3	4.2	0.36+	薄 片	ASTM D257
介電常數, @1kHz	1.6	1.7	2.9+	薄 片	ASTM D150
透射率	92%	92%	86%+	薄 片	
濁度	2.6%	1.2%	3.5%+	薄 片	
折射率	1.51	1.50	1.57+	薄 片	
揮發成份	0.02%	0.04%	0.03%	隔離子	105℃, 1 小時
抗化學性 水 0.1N NaOH 0.1N HCl 丙酮 甲苯	0.7% 0.7% 0.7% 1.0% 0.4%	0.3% 0.3% 0.3% 2.2% 1.2%	0.5%+ -0.2%+ 0.4%+ 1.0%+ --	薄 片	在20℃浸泡10天後 之重量變化%

+ 由 Sekisui Fine Chemical 公司之 Micropearl, SP

級 產 品 文 獻

四、中文發明摘要(發明之名稱： 含隔離子的液晶顯示器及該隔離子)
的製法

本發明提供一種由聚(1,4-丁二醇二丙烯酸酯)及聚(1,6-己二醇二丙烯酸酯)等多功能單體組成之大小均勻的聚合物粒子之製造方法。這些粒子大小均勻，且擁有使它理想地在液晶顯示器裝置中作為隔離子(spacer)之物理特性。

英文發明摘要(發明之名稱： LIQUID CRYSTAL DISPLAYS CONTAINING
SPACERS AND METHODS FOR PRODUCING
THE SPACER)

Methods for preparing uniformly sized polymer particles comprised of multifunctional monomers such as poly(1,4-butanediol diacrylate) and poly(1,6-hexanediol diacrylate) are disclosed, The particles are of a size, uniformity, and contain physical characteristics that make them ideally suitable for use as spacers in liquid crystal display devices.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

第 86110119 號專利申請案

民國 88 年 12 月 15 日 呈

修正申請專利範圍

1. 一種隔離子 (spacer), 包含:
多功能單體之經過交聯的粒子;
粒徑介於 $1-15\mu$ 之間, 而粒徑之標準差小於平均直徑之 4%;
壓縮值大於 150kg/mm^2 ; 且回復係數大於 45% 者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其中多功能單體係選自 1,4-丁二醇二丙烯酸酯及 1,6-己二醇二丙烯酸酯者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其熱膨脹係數係介於 $100 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 至 $125 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之間者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其中隔離子為帶有黏着性質者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其中隔離子係塗覆導電性塗層者。
6. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其中隔離子係予着色者。

第 86110119 號專利申請案

民國 88 年 12 月 15 日 呈

修正申請專利範圍

1. 一種隔離子 (spacer), 包含:
多功能單體之經過交聯的粒子;
粒徑介於 $1-15\mu$ 之間, 而粒徑之標準差小於平均直徑之 4%;
壓縮值大於 150kg/mm^2 ; 且回復係數大於 45% 者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其中多功能單體係選自 1,4-丁二醇二丙烯酸酯及 1,6-己二醇二丙烯酸酯者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其熱膨脹係數係介於 $100 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 至 $125 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之間者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其中隔離子為帶有黏着性質者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其中隔離子係塗覆導電性塗層者。
6. 如申請專利範圍第 1 項之隔離子, 其中隔離子係予着色者。

7. 如申請專利範圍第4項之隔離子，其中黏着性質係由反應性偶合及熱塑性樹脂之組合衍生者。

8. 如申請專利範圍第7項之隔離子，其中反應性偶合劑含有由吸收紫外線輻射所產生之自由基者。

9. 如申請專利範圍第8項之隔離子，其中反應性偶合劑係為2-羥基-(3-甲基丙烯氧基)-丙基-1-(2-苯鹽基)苯甲酸酯者。

10. 如申請專利範圍第7項之隔離子，其中熱塑性樹脂係為甲基丙烯酸第三丁酯者。

11. 如申請專利範圍第5項之隔離子，其中導電性塗層係為鍍或金者。

12. 如申請專利範圍第1項之隔離子，其係用於液晶顯示器裝置者。

13. 如申請專利範圍第12項之隔離子，其中該液晶顯示裝置之隔離子帶有黏着性質者。

14. 如申請專利範圍第13項之隔離子，其中黏着性質係藉由加入2-羥基-(3-甲基丙烯氧基)-丙基-1-(2-苯鹽基

) 苯甲酸酯而達成者。

15. 一種適於作為隔離子之粒子之製造方法，包含：

(1) 藉烯屬不飽和單體之乳化聚合，形成高分子預晶粒子；

(2) 藉乳化聚合增加預晶粒子之大小，以形成可將直徑增加之晶種粒子；

(3) 以多功能單體或視需要亦可於相轉移劑存在下使晶種粒子膨脹，以形成粒徑介於 $1-15\mu$ ，而粒徑之標準差小於平均直徑之4%的一種粒子，其壓縮值大於 150kg/mm^2 ，且回復係數大於45%者。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中隔離子粒子係帶有黏着性質者。

17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中黏着性質係藉使用紫外線活化及熱塑性黏着劑而達成者。

18. 如申請專利範圍第15項之方法，其中黏着性質係藉使用2-羥基-(3-甲基丙烯氧基)-丙基-1-(2-苯醌基)苯甲酸酯而達成者。

19. 如申請專利範圍第15項之方法，其中導電性物質係予施塗於隔離子表面者。