

90.8.2 修正

90年8月22日

修正

申請日期：88.9.1

案號：88115049

類別：C08F 20/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

475937

一、 發明名稱	中文	許多種聚合物顆粒，其製備方式及含相同之液晶顯示板
	英文	A PLURALITY OF POLYMER PARTICLES, THEIR PREPARATION METHOD, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CONTAINING THE SAME
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 金-誠 武
	姓名 (英文)	1. JIUN-CHEN WU
	國籍	1. 美國
	住、居所	1. 美國紐澤西州羅賓史維爾市歐克伍德路3號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商羅門哈斯公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ROHM AND HAAS COMPANY
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
	代表人 姓名 (中文)	1. 詹姆士 G. 謀諾斯
	代表人 姓名 (英文)	1. JAMES G. VOUROS



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1998/09/14 60/100, 273

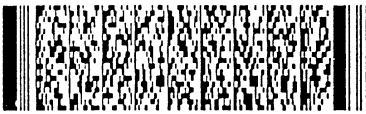
有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



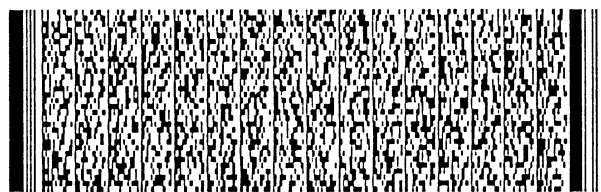
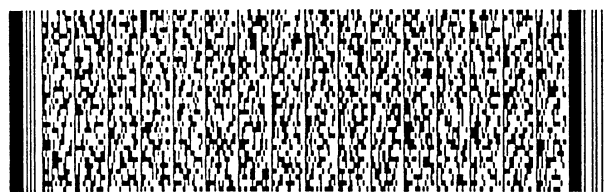
五、發明說明 (1)

本發明總括係關於多官能單體製成的聚合組合物。更特定言之，本發明係關於多官能(甲基)丙烯酸酯單體與多官能芳族單體製成的聚合組合物。

非常重要地是在以液晶為主之顯示板中具有精密控制之液晶層厚度。液晶層具有電光學光閥的作用，其功能與起偏境有關聯，以其調整經由介於兩種狀態之間的顯示板之光透射。其中一種狀態是液體結晶會阻擋所有的光，另一種狀態是液晶會允許光透射。不規則的液晶層厚度(也是已知的槽間隙)會造成不均勻的顯示板性能，影響如對比、透射及液晶層至電信號之感應時間之類的特性。

液晶顯示板具有一種結構，使得通常是玻璃或塑料薄片的兩個基板彼此互相對立排列，可視需要經由在上層基板(上層是面對觀察者)內表面上之彩色濾片、準線層、電極層、間隔板顆粒及液晶層。利用間隔板控制液晶層厚度及提供整個顯示板有效區均勻的液晶厚度。其它控制槽間隙之裝置包括基板材料之平坦度、介於基板之間的層平坦度、在任何特定區域之間隔板顆粒數量及彼此有關的間隔板顆粒之空間分佈。

通常適合於當成液晶顯示板使用之顆粒係選自玻璃、二氧化矽氧化物、氧化鋁或其它陶瓷類及塑料等。通常適合於當成液晶顯示板使用之顆粒形狀係選自具有縱橫比從約1:2至大於1:10之圓筒棒及球珠。間隔板顆粒的選擇主要是由間隔板顆粒特徵為依據，其包括(但不是使其受限制)：顆粒直徑的均勻性、可能會瀝濾至液晶層之雜質

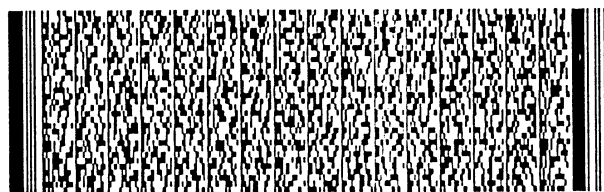
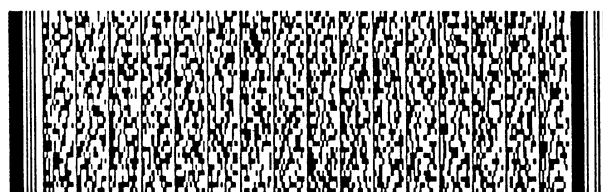


五、發明說明 (2)

量、與液晶層的相容性、硬度、壓縮能力、熱擴張係數、塑性模量、折射率、熱安定性及介電常數。

除了維持槽間隙之外，間隔板顆粒在液晶顯示板組合期間建立正確的槽間隙時非常重要。液晶顯示板組合法通常需要以下的步驟：a) 將預定濃度之間隔板顆粒沉積在第一個玻璃或塑料基板上，b) 將防滲劑沿著相同基板的邊緣以類似於劃框方式塗覆，留下在稍後裝填液晶材料之槽間隙，c) 將第二個玻璃或塑料基板排列在含有間隔板顆粒及黏著劑之第一個基板上，d) 將兩個基板在高溫下壓合在一起，使黏著劑固化，使基板因此密封在一起。間隔板顆粒之特性必須使得顆粒不會在密封過程的熱及壓力施加期間降解；間隔板顆粒必須具有足夠的熱安定性，以便承受起加熱及也具有好的壓縮強度，不至於在裝填時斷裂或破碎。

塑料間隔板會在上述的邊緣密封過程變形。變形程度可能有明顯的變化，並且是隔板組合物、在密封過程期間施加的壓力量及在密封過程期間施加的熱等產生的作用。使塑料間隔板在曝露於熱及壓力時會輕微變形及接著在除去熱及壓力時會部份或完全回復其原來形狀較佳。回復程度或可替換以間隔板在變形及接著部份或完全回復其原來直徑之程度是已知的回復係數。在 W.O. 專利申請案第 9206402 號中詳細說明回復係數，參考特別在本專利申請案說明的圖 4。在測量回復係數時，將特定的載重施加於間隔板顆粒，並測量由載重引起的間隔板移位(L_1)。接著



五、發明說明 (3)

除去載重，並將原來顆粒直徑回復的程度定成(L_2)。以(L_2/L_1)計算回復係數。為了考慮到顯示板品質的變化，故持續對間隔板顆粒要求其具有平衡的特性，其會影響在槽密封過程期間及之後的槽間隙之控制及同時對間隔板的熱安定性和回復係數造成衝擊。

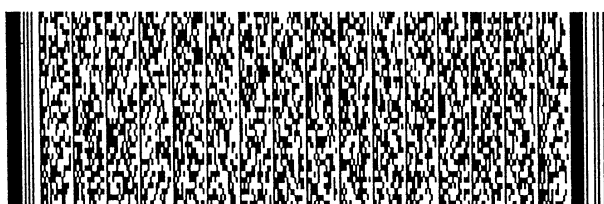
W.O. 專利申請案第9206402號揭示具有特定彈性模量及回復係數特性之圓球。可將圓球當成液晶顯示板元件使用。圓球係由聚二乙烯苯、二乙烯苯-苯乙烯共聚物、二乙烯苯-丙烯酸酯共聚物或二烯丙基酞製成的。

美國專利第5,231,527號顯示一種液晶顯示板，其具有兩個彼此互相對立之薄片基板、透明電極、定位薄膜、具有特定的彈性模量範圍之間隔板顆粒及液晶層。間隔板顆粒可由交聯的乙烯基聚合物製成。

美國專利第5,846,657號(Wu)揭示具有特定壓縮值及回復係數之間隔板顆粒。該顆粒是1,4-丁二醇二丙烯酸酯或1,6-己二醇二丙烯酸酯之聚合物。這些顆粒具有高壓縮強度，使得其在斷裂之前可支撐高載重。但是，這些顆粒具有低初壓縮強度，使得這些顆粒在其原尺寸變形10%之前支撐的載重受到限制。高初載重壓縮強度具有重要性，因為其允許使用較少的顆粒達到相同的結果。

雖然揭示這些技術，但是仍對提供改良均勻尺寸之間隔板顆粒有持續的需求，該顆粒具有可預期的物理特徵。

本發明指向許多聚合物顆粒，其包含以共聚物中的單體總重量計1至30重量%之多官能(甲基)丙烯酸酯單體及以共



五、發明說明 (4)

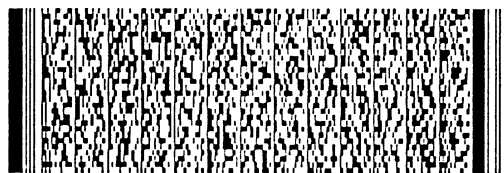
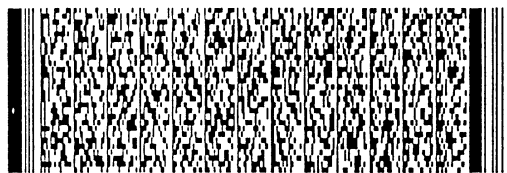
聚物中的單體總重量計70至99重量%之多官能芳族單體，該顆粒具有1至15微米之顆粒尺寸，具有小於4%平均直徑之標準偏差及大於35%之回復係數。

本發明也指向一種以多官能芳族單體與以共聚物中的單體總重量計1至99重量%之多官能(甲基)丙烯酸酯單體共聚合之方式改良(甲基)丙烯酸酯聚合物顆粒之壓縮特徵之方法。

本發明進一步指向含有以共聚物中的單體總重量計1至30重量%之多官能(甲基)丙烯酸酯單體及以共聚物中的單體總重量計70至99重量%之多官能芳族單體形成的間隔板顆粒之液晶顯示板。

根據在說明書全文使用的多官能單體當然包括二或數個可聚合基。適合的多官能單體可以包括二、三、四或數個可聚合基。根據本文使用的"(甲基)丙烯酸酯"術語係指甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。

適合的多官能(甲基)丙烯酸酯單體包括(但不限於) (C_2-C_{18}) 鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯單體以 (C_2-C_{10}) 鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯較佳，並以 (C_4-C_8) 鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯更佳。適合的 (C_2-C_{18}) 鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯包括(但不限於此)1,2-乙烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯及1,10-癸烷二醇二(甲



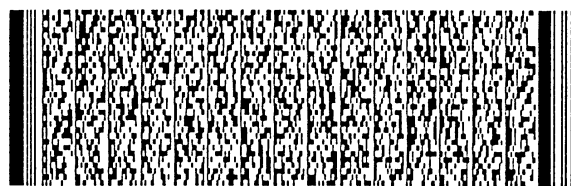
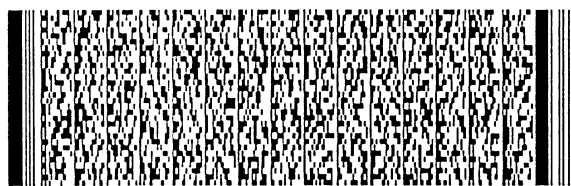
五、發明說明 (5)

基)丙烯酸酯。以二官能丙烯酸酯單體1,6-己烷二醇二丙烯酸酯("HDDA")、1,4-丁烷二醇二丙烯酸酯("BDDA")及其混合物尤其佳。根據在本說明書全文使用的各種(甲基)丙烯酸酯單體混合物當然是在本發明的範圍內。在本說明書全文中使用以下的縮寫:C=百分度;ml=毫升; μ m=微米;wt%=重量百分比;及ASTM=美國測試材料學會。

適合的多官能芳族單體是任何具有二或數個可聚合基及可與多官能(甲基)丙烯酸酯單體共聚合之芳族單體。適合的多官能芳族單體包括(但不限於此)二乙烯苯、二乙烯萘、二烯丙酞及N,N-二乙烯苯胺。二乙烯苯是較佳的多官能芳族單體。根據在本說明書全文使用的各種多官能芳族單體混合物當然是在本發明的範圍內。

其它的多官能單體可以視需要與本發明的(甲基)丙烯酸酯單體及芳族單體共聚合。適合的可視需要之多官能單體包括(但不限於此)二乙烯基硫化物、二乙烯基砒、二烯丙基丙烯醯胺、三烯丙基(異)氰尿酸酯、二乙烯基氧丁烷、二乙烯醇、二烯丙基馬來酸酯、烯丙基丙烯氧基丙烯酸酯、2,2'-雙(4-(甲基)丙烯氧基丙氧基苯基)丙烷及三烯丙基苯偏三酸酯。

以多步驟法可製備發明的聚合物顆粒,其包括:1)預晶種顆粒之乳液聚合作用,將其適度交聯較佳;2)預晶種顆粒之乳液聚合作用,以形成晶種顆粒;3)以單體使晶種膨脹及將該單體聚合,以形成高度交聯之聚合物顆粒;及4)可視需要將黏著劑特性、導電塗料或著色劑併入顆粒中。



五、發明說明 (6)

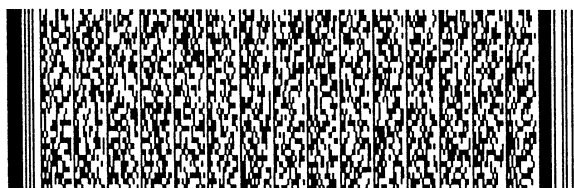
在美國專利第5,846,657號(Wu)中揭示這些乳液聚合技術之說明，將其併入本文以供參考，以其範圍指導這些顆粒之乳液聚合作用。

使本發明的顆粒在聚合之後固化較佳。這樣的固化會改良顆粒的抗壓縮性。固化可以是任何適合的裝置，如化學或熱固化。以熱固化較佳。當顆粒以熱固化時，其可以在聚合之後的反應器中固化，或可以在烘箱中固化。

顆粒可以在低於共聚物分解溫度從100℃至至多10℃的任何溫度下熱固化。例如，如果共聚物的分解溫度是200℃，則熱固化的最高溫度是190℃。使顆粒在其分解溫度之下不超過20℃之溫度下固化較佳。適合於本發明的顆粒熱固化之溫度是從100℃至320℃，以從100℃至250℃較佳，並以從120℃至200℃更佳。聚合物顆粒典型在固化溫度下維持0.5至6小時，並以從1至4小時較佳。

本發明的聚合物顆粒最終的直徑典型是從約1.0至15.0微米，以從3.0至10.0微米更佳，並以從約4.0至7.0微米最佳。本發明顆粒的其中一個好處是其具有非常窄的顆粒尺寸分佈。

顆粒尺寸分佈會使得顆粒尺寸之標準偏差典型係小於4%之平均直徑，顆粒尺寸之標準偏差以等於或小於3%之平均直徑較佳，並且顆粒尺寸之標準偏差以等於或小於2%之平均直徑最佳。令人驚訝地是本發明提供的標準偏差不隨顆粒尺寸直徑改變。使得具有1微米直徑之顆粒具有實質上與具有5微米直徑之顆粒為基礎及另外具有10微米直徑之



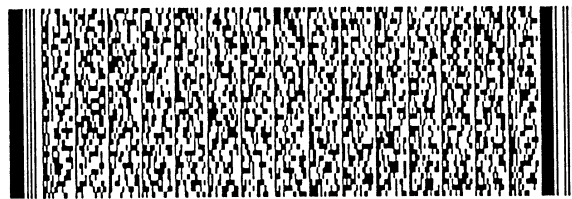
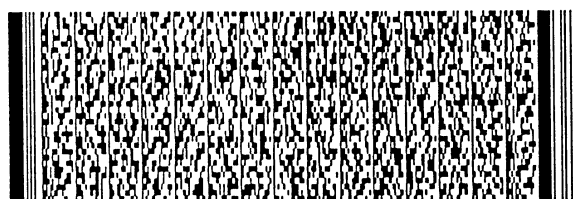
五、發明說明 (7)

顆粒為基礎之標準偏差一樣。先前的揭示具有會隨不同的顆粒尺寸變化之標準偏差。先前的揭示具有以直徑從3.0至11微米為範圍之顆粒直徑為基礎之從4.5%至7.0%為範圍之標準偏差。

本發明進一步的優點是幾乎排除分類的過程，以產生上述的窄顆粒尺寸分佈。令人驚訝地是窄顆粒尺寸分佈製備間隔板顆粒方法的本性。使聚集體及細粒之除去作用降至最低，並不會明顯降低在目標尺寸範圍內之間隔板顆粒產量及具有預期的顆粒尺寸分佈。

可將本發明的聚合物顆粒當成在液晶顯示板設計中的間隔板使用，因為其窄的顆粒尺寸分佈及物理特徵。在本技藝中已知及在文獻中說明這些液晶顯示板。在PCT 92/06402號及美國專利申請案第5,231,527號中說明典型的液晶顯示板排列。本發明的液晶顯示板排列包含兩個彼此互相對立排列的基板薄片、在每一個該基板上排列透明的電極及排列在透明電極上之定位薄膜、本發明的間隔板顆粒及排列在定位薄膜上的液晶顯示板。

由液晶顯示板中的間隔板佔據的區域不包括任何液晶，以間隔板顆粒取代液晶層。因此，澄清的間隔板將使光線散射及以白區域出現。該白區域將增加在非操作狀態中（當沒有任何光線透過顯示板時）的顯示板明亮度及因此減少在操作狀態與非操作狀態之間的對比。一種改良對比的機制是使用黑色或其它加深著色之間隔板。因此，在將本發明的顆粒當成間隔板使用時，則將其著色較佳。在最佳



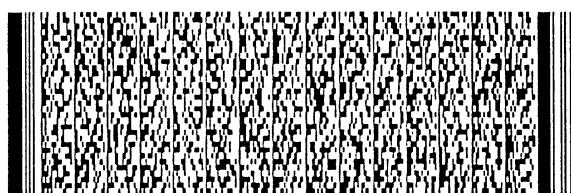
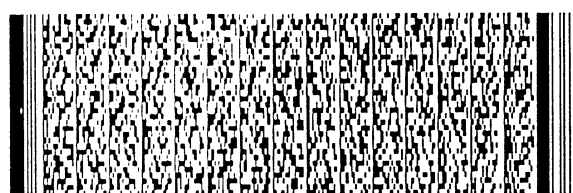
五、發明說明 (8)

的具體實施例中，將間隔板著成黑色。使間隔板著色的典型方法包括在聚合之前染色、混合顏料及將染料加入單體中。在本技藝中已知的其它技術包括將著色劑吸入間隔板中或著色劑與間隔板顆粒之反應偶合。使間隔板著色的較佳方法是使著色劑與間隔板顆粒反應偶合。

在本發明特別佳的具體實施例中，提供具有黏著劑特性之顆粒。具有黏著劑特性之聚合物顆粒在液晶顯示器範疇中特別有用。黏著劑特性有助於在製造過程時維持基板不會彼此變成不對稱，並且也提供在製造過程之後基板之間的黏性。黏著劑特性也可以降低間隔板在基板上的移動及藉以降低基板受損或在基板上的塗料受損的潛在性或程度。

有已知機制以獲得在物件之間的黏性，一個經由使用反應性偶合，以產生鍵結，另一個是經由使用在本技藝中已知的熱塑性物質。反應性偶合是一種經由反應性官能基的發生在兩個物件之間產生化學鍵結之方法。反應性官能位置易形成化學鍵結，其包括(但不限於此)自由基、酸性、鹼性及陽離子位置。發明反應性官能位置之方法可以包括UV照射、熱活化作用及其它已知的方法。

一個本發明較佳的具體實施例係使用UV照射，以產生自由基。咸信UV固化黏著劑會經由以下的方法使兩個表面黏合：a)將含有黏著劑特性之間隔板顆粒曝露於紫外線照射，使得在黏著劑範圍內之特定分子產生自由基，及b)自由基會與包含基板上(例如，在液晶顯示板中的準線層)塗



五、發明說明 (9)

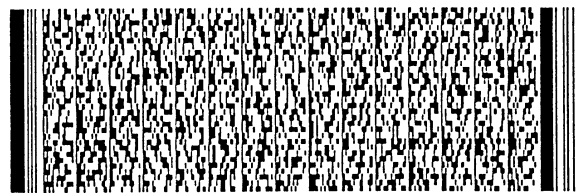
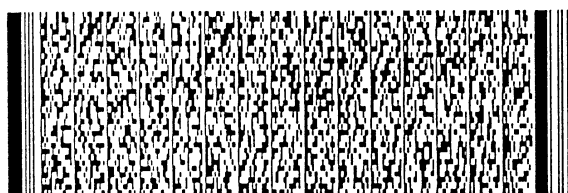
料範圍內之反應基形成共價鍵，但是也可以與包含在黏著劑範圍內及也在不具有黏著劑特性之間隔板顆粒範圍內之反應基形成共價鍵。

咸信熱固化黏著劑會經由不同於UV固化黏著劑之方法使兩個物件黏合。進一步相信熱固化黏著劑會經由以下的方法物件黏合：a)將含有黏著劑層(使黏著劑層含有熱塑性樹脂)之間隔板顆粒通常加熱至大於包含在或實質上容納在黏著劑層範圍內之熱塑性樹脂之玻璃轉換溫度，及b)經由認為會使熱塑性物質需要插入或填入在物件表面中或在物件上的塗料中的孔或凹洞之機制使熱塑性樹脂熔融或以其它方式變形，以形成物件或在物件上的塗料之黏附物。

在本發明特別佳的具體實施例中，利用反應性偶合劑(以來自UV吸收之自由基發生作用較佳)與熱塑性黏著劑組合。同時利用熱固化及UV固化黏著劑的一項改進是可加速在液晶顯示板組合期間的黏著劑固化速度。同時利用熱固化及UV固化黏著劑的另一項改進是以間隔板與基板之間的多點接觸方式增加供給系統之黏著劑強度及達到使熱塑性樹脂與反應性偶合劑的接觸之多機制。

適合於當成熱塑性之物質包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚烯烴、聚胺基甲酸酯及類似物。

適合於在反應性偶合中使用的物質包括芳基重氮鹽、二芳基鎢鹽、三芳基銻鹽、環氧化物、酐、羧酸、含羥基化合物、胺、硝基苄基酯、砒、磷酸鹽、正羥基亞砒胺砒酸

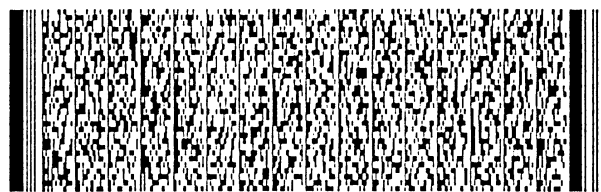
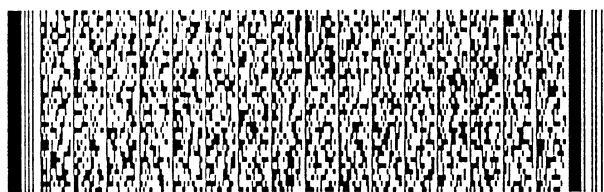


五、發明說明 (10)

鹽、鈷-胺及烷基胺鹽、0-醯肟及重氮萘醌。較佳的具體實施例是使用可併入聚合物之反應性偶合劑。特別性的具體實施例是使用2-羥基-(3-甲基醯氧基)丙基-1-(2-苯醯基)苯甲酸酯，其係取自Rohm及Haas公司。

在一個極佳的具體實施例中，本發明提供一種將具有黏著劑特性及同時含有反應性偶合劑及熱塑料之薄層或在間隔板最外層表面上之塗層(也是已知的連位層)併入間隔板機制，使得連位層是間隔板的一部份及可與在本技藝先前揭示之間隔板表面接觸塗層區別。連位層包括從0.1至90重量%之反應性偶合劑部份及從10至99.9重量%之熱塑料。

在本發明的另一個具體實施例中，可將導電性物質塗覆在間隔板表面。導電性物質可以是導電聚合物、特性導電聚合物、含添加劑聚合物及金屬。適合的導電聚合物包括聚合物，如聚丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚氯乙烯、以聚苯撐為主之合金或與一或數個陰離子化合物(如鹼金屬鹽)摻合之聚碳酸鹽，以逐漸輸入導電性、非離子化合物(如脂肪酸脂)及陽離子化合物(如四級銨鹽)摻合之聚碳酸鹽。特性導電聚合物包(但不限於此)聚噻吩、聚吡咯、聚(苯撐硫化物)、聚(苯撐乙烯撐)、聚乙炔、聚苯胺及聚異噻萘。適合的含添加劑聚合物包括如添加 I_3^- 或 Na^+ 之聚乙炔、添加 BF_4^- 或 ClO_4^- 之聚吡咯、添加 BF_4^- 或 ClO_4^- 之聚萘及添加 AsF_5 之聚噻吩撐乙烯撐。適合的金屬包括高導電性物質，如(但不限於此)：銅、鎳、鋁、金及類似物。尤其以金較佳。在WO 9206402有完整的陳述以導電物質塗覆間隔



五、發明說明 (11)

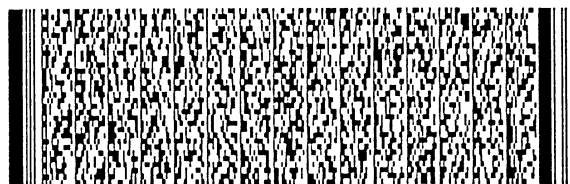
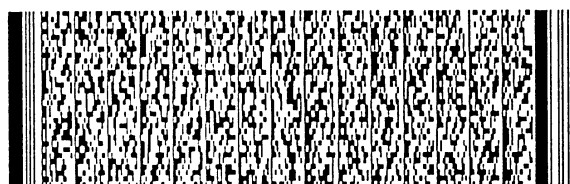
板顆粒之適合的方法。

與已知的顆粒比較，本發明的顆粒具有許多改良的特性。例如，與已知的顆粒比較，本發明的顆粒已增強機械特性，如改良的壓縮強度、回復係數及改良的抵抗性。其他的改良特性包括折射率及熱膨脹係數。

壓縮強度是顆粒在壓碎之前可支撐的力量。本發明的顆粒具有每平方公尺大於150公斤(公斤/平方毫米)之壓縮強度。該壓縮強度值具有大至足以使間隔板顆粒不會在槽密封過程期間斷裂或壓碎。除了高壓縮強度之外，本發明顆粒具有比已知的間隔板顆粒更大的初載重壓縮強度。這種高初載重壓縮強度(也是已知在10%顆粒變形之壓縮強度)在允許於液晶顯示板中使用較少的顆粒時具有重要性。在對操作狀態與非操作狀態之間的對比可能有不利的影響之"外來"物質越少時，則這是非常有利的。

本發明的聚合物顆粒之硬度(K值)典型係以大於600公斤/平方毫米，以大於625公斤/平方毫米較佳，以大於約650公斤/平方毫米更佳及以大於700公斤/平方毫米甚至更佳。聚合物顆粒之硬度以從600至900公斤/平方毫米為範圍較佳，並以625至875公斤/平方毫米更佳。

在當成間隔板使用的本發明顆粒提供大於35%之回復係數，以大於38%較佳，並以大於40%最佳，並以大於45%甚至更佳。回復係數典型係以35至60%為範圍。回復係數是重要的測量，因為在槽密封過程期間，典型係將兩個對立的基板壓縮及間隔板必須收到壓力輕微壓縮及在壓力釋除



五、發明說明 (12)

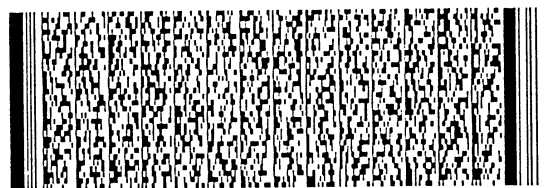
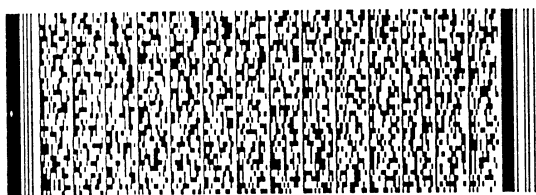
時再膨脹。可利用回復係數預測在槽組合過程之後經維持之槽間隙。

以本發明的間隔板也會明顯改進間隔板之抵抗性。間隔板具有大於 4.0×10^{15} 歐姆-公分之抵抗性。抵抗性以大於 5.0×10^{15} 歐姆-公分較佳。在用於液晶顯示板之間隔板中的抵抗性很重要。液晶分子允許光線經由對應於電場之顯示板透射。在液晶範圍內會使液晶層之介電特性降解或替換使液晶層之導電性增加之物質將對顯示板性能有不利的影響。

以本發明的間隔板也會明顯改進間隔板之熱膨脹係數。間隔板具有大於 $100 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 及小於 $125 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 之熱膨脹係數。熱膨脹係數以大於 $100 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 及小於 $120 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 較佳。間隔板之熱膨脹係數將部份定義成相對於溫度膨脹及收縮之間隔板能力。理想地是間隔板之熱膨脹係數將符合液晶層之熱膨脹係數，使得在液晶顯示板曝露於熱循環時，間隔板顆粒之膨脹及收縮將符合液晶層之膨脹及收縮。在間隔板與液晶層之間未充份符合的熱係數可能造成在熱循環時形成間隙及對顯示板性能有不利的影響。

理想地是使間隔板之折射率符合基板之折射率。在液晶顯示板中使用的玻璃基板之折射率是在1.53至1.55之範圍內。本發明的間隔板具有約1.50之折射率。

本發明的聚合物顆粒在壓縮時具有大於500 公斤/平方釐米之彈性模量。彈性模量以大於520 公斤/平方釐米較佳，以大於550 公斤/平方釐米更佳，並甚至以大於600 公斤/平



五、發明說明 (13)

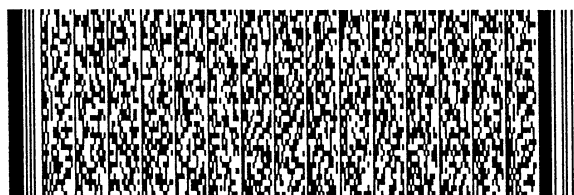
分釐米更佳。特別有用的彈性模量範圍是520至800公斤/平方分釐米，以550至750公斤/平方分釐米較佳，並以600至750公斤/平方分釐米更佳。

企圖由以下實施例例證供製備本發明組合物之方法、本發明的組合物及當成液晶顯示板中的間隔板使用之本發明組合物之意外有利的特性。

實施例1：比較性

在本實施例中，將根據美國專利第5,846,657號(Wu)之實施例2製備之0.69微米之種顆粒利用1,6-己二醇二丙烯酸酯乳液長成至5.00微米之直徑。製備以下的混合物：

混合物	組 份	重量計之份量
A	水	160
	3%之水 Solusol®(取自美國氰胺公司 (American Cyanamid) Fine Chemical Div.)	1.52
B	在 6.73%固體之種乳液(0.69 微米)	3.86
	水	12.5
C	1,4-己二醇二丙烯酸酯("HDDA")	100
	50.8%之水甲基β-環葡聚糖	1.56
	75%之水 Solusol®	0.81
	水	89.0
D	特丁基過辛酸酯	0.50
	3%之水 Solusol®	3.33
	0.11%之水對硝基酚酸鈉	1.48
	水	10.0
E	30%之水聚(正乙基環吡啶酮)	16.7
	水	6.25



五、發明說明 (14)

將混合物A加至反應器中及以攪拌加熱至65℃。接著將混合物B加至反應器中。將混合物C以OMNI均化器經5分鐘摻合，以形成乳液，並接著加入反應器中。將反應器在60℃下攪拌2小時，並接著冷卻至25℃。持續攪拌隔夜。將混合物D以OMNI均化器經3分鐘摻合，以形成乳液。將該乳液接著加入反應器中及接著加入混合物E。在25℃下攪拌1小時之後，將反應器加熱至60℃，並在加熱至90℃之前先在60℃下維持1小時。在90℃下攪拌1小時之後，然後將反應器內容物冷卻至室溫，經由具有125微米開口之耐隆布過濾。

將過濾的混合物轉移至壓力反應器中。啟動攪拌，將反應器加熱至100℃。在100℃下攪拌1小時之後，將反應物以3小時加熱至180℃。在180℃下攪拌1小時之後，將反應器冷卻至室溫，並經由具有125微米開口之耐隆布過濾。

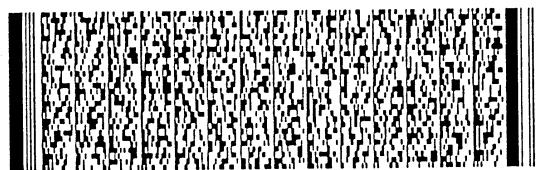
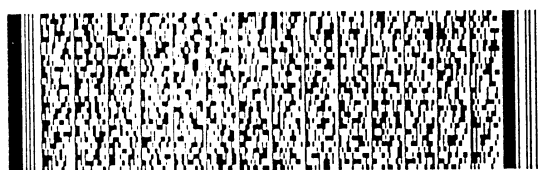
以光學顯微鏡檢查來自反應混合物之聚合物顆粒pHDDA具有均勻的尺寸，其具有5.00微米。

實施例2

根據實施例1製備聚合物顆粒，除了以50份之二乙烯基苯("DVB")與50份之HDDA之混合物取代HDDA之外。生成之聚合物顆粒p(DVB 50/HDDA 50)具有均勻的尺寸，其具有5.00微米。

實施例3

根據實施例1製備聚合物顆粒，除了以75份之DVB與25份之HDDA之混合物取代HDDA之外。生成之聚合物顆粒p(DVB



五、發明說明 (15)

75/HDDA 25) 具有均勻的尺寸，其具有5.00 微米。

實施例4

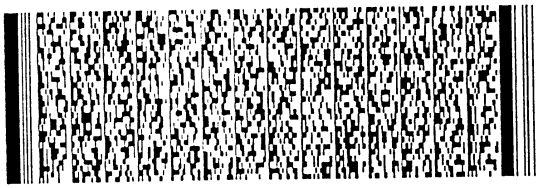
根據實施例1 製備聚合物顆粒，除了以88 份之DVB 與12 份之HDDA 之混合物取代HDDA 之外。生成之聚合物顆粒p(DVB 88/HDDA 12) 具有均勻的尺寸，其具有5.00 微米。

實施例5

在25 °C 下測試根據實施例1-4 製備之聚合物顆粒之初壓力強度。以Shimadzu 科學儀器公司型號MCTM-500 之微壓縮測試儀器測量各個間隔板在10% 變形下之載重。在表1 中報告測試結果。

表 1

聚合物顆粒		組合物，重量%		在 10%變形時之載重
分 類	尺寸，微米	HDDA	DVB	公克力
實施例 1 (比較性)	5.00	100	0	0.123
實施例 2	5.00	50	50	0.147
實施例 3	5.00	75	25	0.163
實施例 4	5.00	88	12	0.172



五、發明說明 (16)

以上的結果例證本發明的組合物在已知的聚合物顆粒上之初變形作用下具有改良的壓縮強度。

實施例6

根據實施例1製備聚合物顆粒，除了以25份之DVB與75份之HDDA之混合物取代HDDA之外。生成之聚合物顆粒p(DVB 25/HDDA 75)具有均勻的尺寸，其具有4.00微米。

實施例7-8

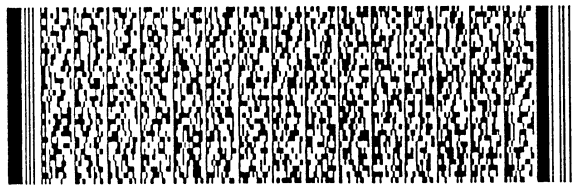
根據實施例1製備聚合物顆粒，除了以DVB與1,4-丁二醇二丙烯酸酯("BDDA")之混合物取代HDDA之外。在表2中報告使用DVB與BDDA量及生成之聚合物顆粒之顆粒尺寸。

表 2

實施例	DVB，重量%	BDDA，重量%	顆粒尺寸(微米)
7	88	12	4.5
8	75	25	4.5

實施例9

本實施例展示在實施例6之乳液中的聚合物顆粒形成作用。製備以下的混合物：



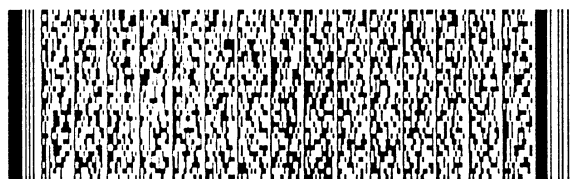
五、發明說明 (17)

混合物	組 份	重量計之份量
F	取自實施例 5 在 24.97%固體之乳液	1732
	水	374
G	甲醛次硫酸鈉	1.62
	水	251
H	甲醇基丙烯醯胺及丙烯醯胺(取自 Rohm and Haas 公司之 45%水溶液)	18.0
	水	108
I	1,6-己二醇二丙烯酸酯	0.22
	甲基丙烯酸正丁酯	10.8
	苯乙烯	89.0
	水	74.8
J	特丁基氫過氧化物 70X® (取自 Pennwalt 公司之 Lucidol Division)	2.43
	3%之水 Solusol®	3.60
	水	195

將混合物F加至反應器中及以攪拌加熱至70℃。接著將一半的混合物G裝入反應器中。將另一半的混合物G與混合物H、I及J以5小時均勻地加入反應器中。在70℃下持續攪拌1小時，然後將反應器內容物冷卻至室溫，並經由具有125微米開口之耐隆布過濾。經發現以光學顯微鏡檢查來自反應混合物之聚合物顆粒具有均勻的尺寸。

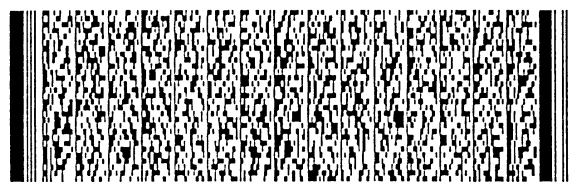
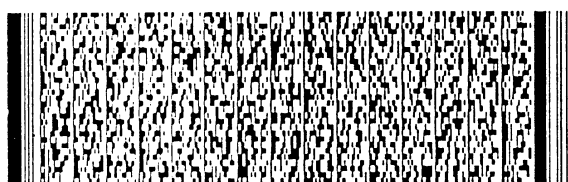
實施例10

本實施例展示在5.00微米之p(DVB 88/HDDA 12)顆粒上之導電性塗層形成作用。



五、發明說明 (18)

將1.00公克清洗過的5.00微米之p(DVB 88/HDDA 12)顆粒裝入50毫升之燒杯中。將加熱至49℃之30毫升調理劑PM-922(Shipley公司)裝入燒杯中。以玻璃攪拌棒間歇性攪拌乳液，並將燒杯放在熱平板上，以維持溫度。在5分鐘之後，利用0.45微米之過濾碟(Micron Separation公司)過濾，自溶液中分離出聚合物顆粒。以20毫升份量之去離子水之清洗3次。接著將顆粒與30毫升之中和劑PM-954(Shipley公司)一起自維持在32℃之加熱槽裝入50毫升之燒杯中。將乳液放在熱平板上，以維持溫度及間歇性攪拌4分鐘。然後收集顆粒及以20毫升份量之去離子水之清洗3次。將顆粒與30毫升之Cataposit44®(Shipley公司)一起裝入50毫升之燒杯中，並加熱至32℃。將乳液放在熱平板上，以維持溫度及間歇性攪拌4分鐘。然後收集顆粒及以20毫升份量之去離子水之清洗3次。再將聚合物顆粒裝入50毫升之燒杯中，並接著加入經加熱至32℃之30毫升之加速劑(Shipley公司)。然後以過濾收集樣品及以20毫升份量之去離子之水清洗3次。再將樣品裝入50毫升之燒杯中，並接著加入經加熱至27℃之30毫升之Niposit®無電鍍(Electroless Nickel)PM-980(Shipley公司)。將懸浮液攪拌3分鐘，並將燒杯放在熱平板上，以維持溫度。一旦加入無電鍍溶液，則會發生反應及聚合物顆粒會自白色轉變成灰色。分離聚合物顆粒，並以去離子水另外清洗3次，以完全除去未反應的鍍鹽或還原劑。接著將樣品在40℃的烘箱中乾燥，以得到0.92公克經塗覆之灰色粉



五、發明說明 (19)

末狀聚合物顆粒。

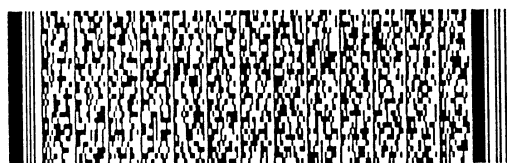
在光學顯微鏡下可在顆粒上觀察到一種似金屬鏡面的塗層。利用在Electroscan環境掃描電子顯微鏡上之PGT分析儀之能量分散x-射線分析樣品。

實施例11

測試實施例4及7之聚合物的物理特性，將結果陳列在表3中。

表 3

特 性	實施例4	實施例7	形 狀	備 註
壓縮強度，公斤／平方釐米	10	9.5	塊狀	ASTM D695
壓縮彈性模量，公斤／平方釐米	310	320		
比重	1.08	1.08	薄片狀	ASTM D792
熱膨脹係數， $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	5.4	5.6	薄片狀	ASTM D696，改良成 20-80°C
體積阻力， 10^{17} 歐姆公分	1.0	1.0	薄片狀	ASTM D257
介電常數，1kHz	2.7	2.7	薄片狀	ASTM D150
介電分散	0.0080	0.0073		
透射比	91%	90%	薄片狀	ASTM D1003
濁霧度	1.0%	0.8%		
折射指數	1.59	1.59	薄片狀	



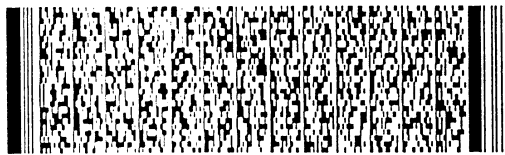
五、發明說明 (20)

實施例12

評估本發明的聚合物顆粒，以決定其彈性模量、硬度及回復係數。利用在美國專利申請案第5,486,941號 (Saiuchi 等人) 及美國專利申請案第5,231,527號 (Takanashi 等人) 中揭示之配方計算彈性模量及硬度。在表4中報告這些數據。

表 4

實施例	顆粒尺寸(微米)	彈性模量	硬度	回復係數(%)
3	5.0	529	619	44
3	4.5	574	671	41
4	4.1	588	687	40
4	4.5	600	701	37
4	6.0	521	609	52
8	4.5	640	748	44
9	3.4	732	856	39



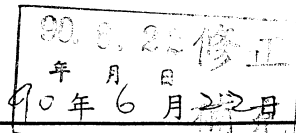
四、中文發明摘要 (發明之名稱：許多種聚合物顆粒，其製備方式及含相同之液晶顯示板)

本發明揭示由多官能(甲基)丙烯酸酯單體與多官能芳族單體之共聚物製成的聚合物顆粒。也揭示一種以多官能芳族單體與多官能(甲基)丙烯酸酯單體共聚合之方式改良(甲基)丙烯酸酯聚合物顆粒之壓縮特徵之方法。顆粒具有均勻的尺寸，並包括使其在觀念上適合於當成在液晶顯示板設計之間隔板使用之物理特徵。

英文發明摘要 (發明之名稱：A PLURALITY OF POLYMER PARTICLES, THEIR PREPARATION METHOD, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CONTAINING THE SAME)

Polymer particles made from copolymers of multifunctional (meth)acrylate monomer and multifunctional aromatic monomers are disclosed. Also disclosed are methods of improving the compression characteristics of (meth)acrylate polymer particles by copolymerizing with a multifunctional (meth)acrylate monomer a multifunctional aromatic monomer. The particles are of a size, uniformity, and contain physical characteristics that make them ideally suitable

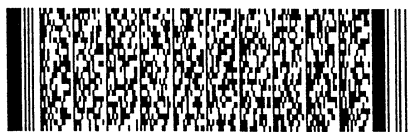




四、中文發明摘要 (發明之名稱：許多種聚合物顆粒，其製備方式及含相同之液晶顯示板)

英文發明摘要 (發明之名稱：A PLURALITY OF POLYMER PARTICLES, THEIR PREPARATION METHOD, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CONTAINING THE SAME)

for use as spacers in liquid crystal display devices.



六、申請專利範圍

1. 許多種聚合物顆粒，其包含1至30重量%之多官能(甲基)丙烯酸酯單體及70至99重量%之多官能芳族單體，該顆粒具有小於4%平均直徑之標準偏差之1至15微米之顆粒尺寸及大於35%之回復係數，其中該多官能(甲基)丙烯酸酯單體是(C₂-C₁₈)鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。

2. 根據申請專利範圍第1項之顆粒，其中(C₂-C₁₈)鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯係選自由1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯及1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯等組成各物。

3. 根據申請專利範圍第1項之顆粒，其中多官能芳族單體係選自由二乙烯基苯、二乙烯基萘及N,N-二乙烯基聯胺。

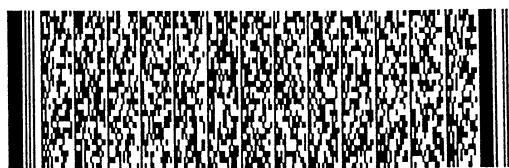
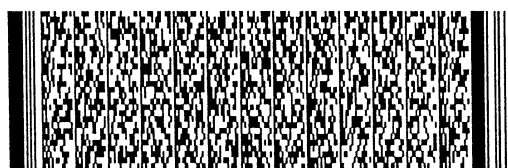
4. 根據申請專利範圍第1項之顆粒，其中多官能(甲基)丙烯酸酯單體是5至20重量%及多官能芳族單體是80至95重量%。

5. 根據申請專利範圍第1項之顆粒，其進一步包含具有黏著劑特性之塗層。

6. 根據申請專利範圍第1項之顆粒，其進一步包含具有導電特性之塗層。

7. 根據申請專利範圍第1項之顆粒，其進一步包含著色劑。

8. 根據申請專利範圍第1項之顆粒，已將其熱固化。



六、申請專利範圍

9. 一種改良(甲基)丙烯酸酯聚合物顆粒之壓縮特徵之方法，係從1至99%之多官能芳族單體與多官能(甲基)丙烯酸酯單體共聚合之方式，其中該多官能(甲基)丙烯酸酯單體是(C₂-C₁₈)鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中(C₂-C₁₈)鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯係選自由1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯及1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯等組成各物。

11. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中多官能芳族單體係選自由二乙烯基苯、二乙烯基萘及N,N-二乙烯基聯胺。

12. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中多官能芳族單體是70至99重量%。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中多官能芳族單體是80至95重量%。

14. 一種液晶顯示板，其包括以1至30重量%之多官能(甲基)丙烯酸酯單體與70至99重量%之多官能芳族單體之共聚物組成的間隔板顆粒，該顆粒具有小於4%平均直徑之標準偏差之1至15微米之顆粒尺寸及大於35%之回復係數，其中該多官能(甲基)丙烯酸酯單體是(C₂-C₁₈)鏈烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。

