



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201710319 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：105122109

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08G73/06 (2006.01)

G02F1/1339 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/14 美國

62/192,086

(71)申請人：漢高智慧財產控股公司 (德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)
德國(72)發明人：斯利達 雷司米沙 SRIDHAR, LAXMISHA (IN)；伍茲 約翰 G WOODS, JOHN G.
(US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

用於滴下式注入法密封劑應用之雙馬來醯亞胺樹脂

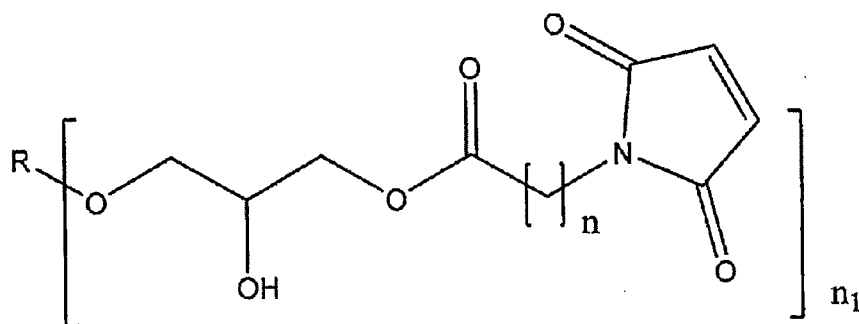
BISMALEIMIDE RESINS FOR ONE DROP FILL SEALANT APPLICATION

(57)摘要

本發明係關於可固化新穎雙馬來醯亞胺樹脂及預聚物，製造方法。特別適用之應用包括用於液晶裝配之滴下式注入法密封劑。特定言之，本發明聚合物及組合物適用於 LCD 面板之裝配。

The present invention relates to curable novel bismaleimide resins and prepolymers, methods of manufacture. Particularly useful applications include one drop fill sealant used in liquid crystal assembly. In particular, the inventive polymers and compositions are useful in the assembly of LCD panels.

特徵化學式：



I

發明摘要

※ 申請案號：105122109

※ 申請日：105.7.17

※IPC 分類：C08G73/06(2006.01)
G02F1/1339(2006.01)

【發明名稱】

用於滴下式注入法密封劑應用之雙馬來醯亞胺樹脂

BISMALEIMIDE RESINS FOR ONE DROP FILL SEALANT
APPLICATION

【中文】

本發明係關於可固化新穎雙馬來醯亞胺樹脂及預聚物，製造方法。特別適用之應用包括用於液晶裝配之滴下式注入法密封劑。特定言之，本發明聚合物及組合物適用於LCD面板之裝配。

【英文】

The present invention relates to curable novel bismaleimide resins and prepolymers, methods of manufacture. Particularly useful applications include one drop fill sealant used in liquid crystal assembly. In particular, the inventive polymers and compositions are useful in the assembly of LCD panels.

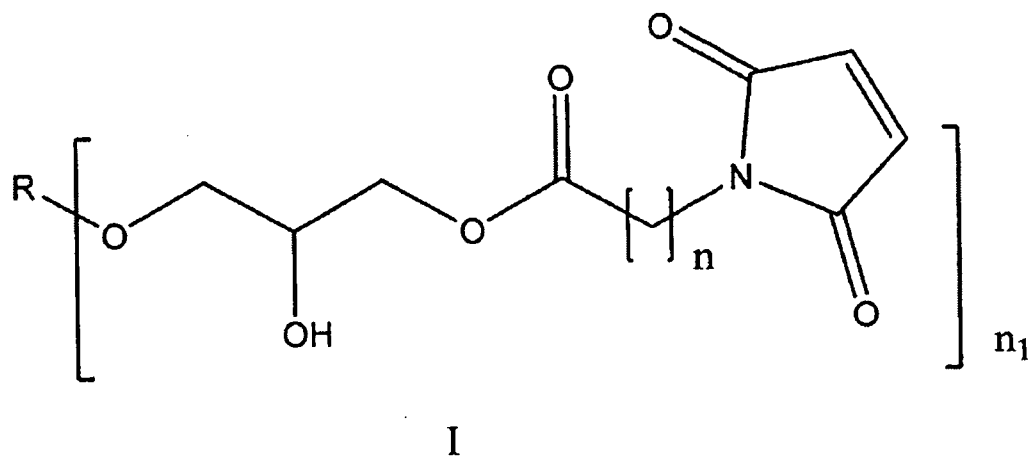
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

用於滴下式注入法密封劑應用之雙馬來醯亞胺樹脂

BISMALEIMIDE RESINS FOR ONE DROP FILL SEALANT
APPLICATION

【技術領域】

本發明係關於可適用作用於液晶應用之密封劑且特別用作滴下式注入法密封劑的單體及寡聚物。特定言之，本發明允許裝配LCD面板而無在LCD裝配及/或樹脂固化期間密封劑樹脂遷移至液晶中或反之亦然。

【先前技術】

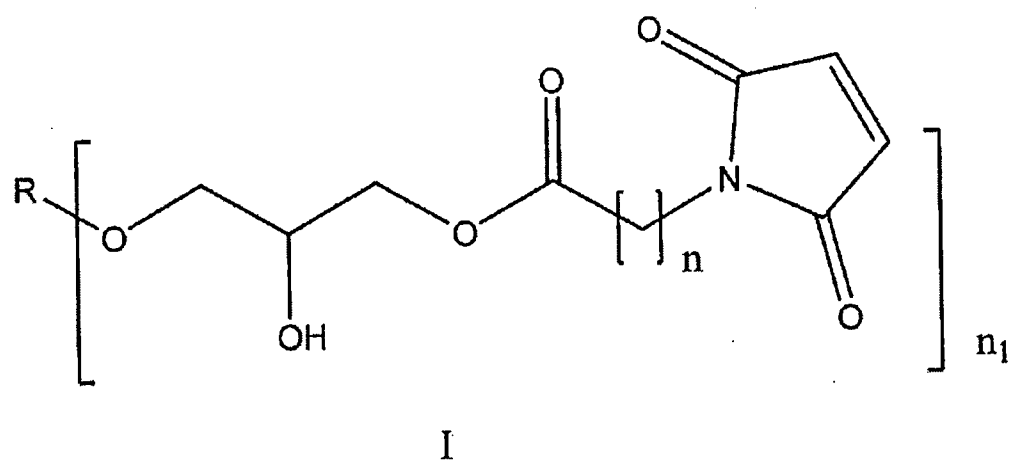
滴下式注入(ODF)方法正成為於顯示應用中裝配LCD面板之主流方法，取代習知真空注射技術以滿足更快的製程需要。於ODF方法中，第一，在裝備電極之基板上施配密封劑以形成顯示元件之框架，及將液晶滴入於所繪製框架中。於該裝配之下步驟中，另一裝備電極之基板於真空下與其接合。接著，密封劑將經歷固化處理，藉由UV及熱之組合或僅藉由熱處理。

ODF方法具有一些問題，在於處於未固化狀態之密封劑材料在裝配過程期間與液晶接觸。此可藉由樹脂遷移至液晶(或反之亦然)或因為可存在之離子雜質造成該液晶之電光性質縮減。因此，顯示良好的液晶抗性(更少污染)以及良好的黏附性及水分障壁性質之用於密封劑材料之樹脂系統的設計仍存在挑戰。

【發明內容】

本發明係關於獨特的樹脂及自其製得之ODF組合物。

在本發明之一態樣中，提供一種包含結構I之樹脂：

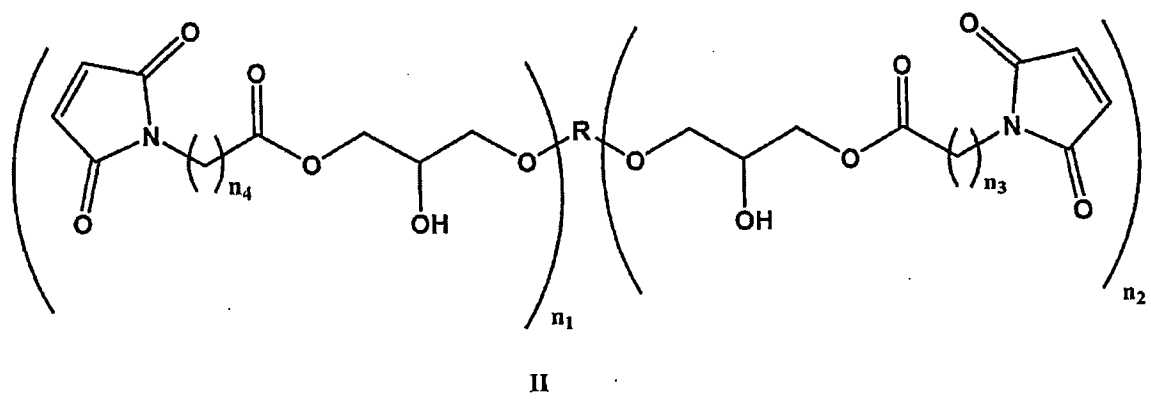


其中：

R為選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羟基；

n及n₁各獨立地為1至10。

在本發明之另一態樣中，包括一種具有結構II之樹脂：

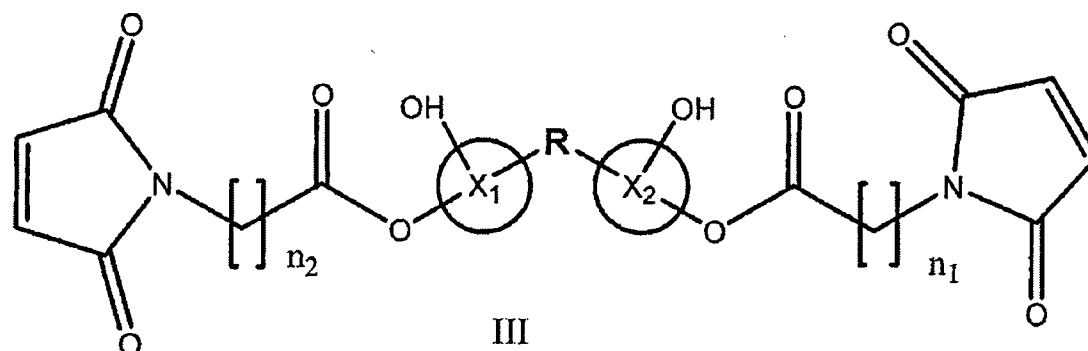


其中：

R為選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或經基；且

n_1 、 n_2 、 n_3 、及 n_4 各獨立地為1至10。

在本發明之另一態樣中，包括一種具有結構III之樹脂：



其中：

X_1 及 X_2 各係獨立地選自官能化或未經官能化之視需要具有一或多個雜原子之脂環基之3至10員環；

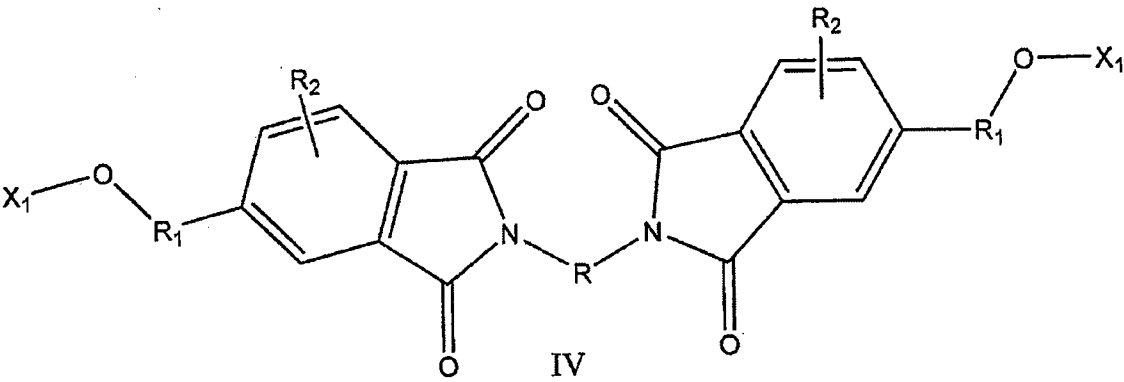
n_1 及 n_2 各獨立地為1至10；

R為選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或經基；且

基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羥基；且

R係連接至該環結構X₁及X₂之任意位置，其限制條件為在X₁及X₂環上之該等羥基與馬來醯亞胺基烷醯基相鄰。

在本發明之另一態樣中，包括一種具有結構IV之樹脂：



其中：

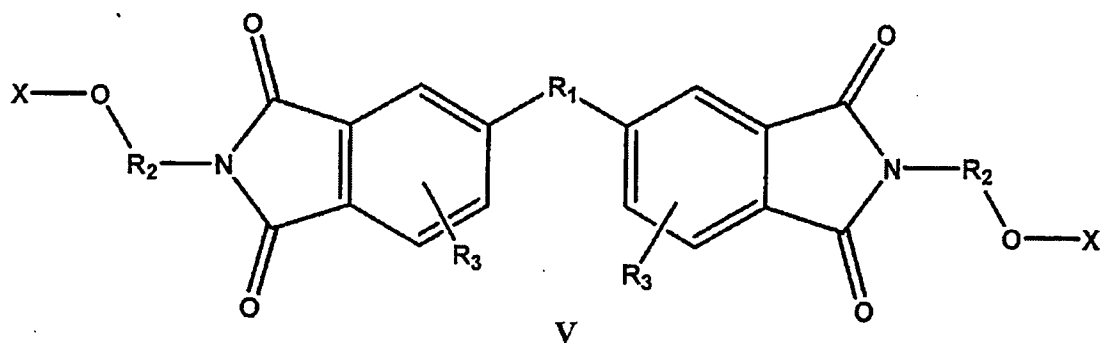
R為選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羥基；

R₁可為羰基，脂族或芳族連接子且可包含脂、醚、羥基或硫醚基中之一或多者；

R_2 為該芳族環上之取代基，其可為H、鹵素、烷基、烷基醚、硫醚基；且

X_1 係選自馬來醯亞胺基烷醯基或馬來醯亞胺基芳醯基。

在本發明之另一態樣中，包括一種具有結構V之樹脂：



其中：

R_1 可為剛好連接兩個芳族基團之鍵；O；羰基；或選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或經基；

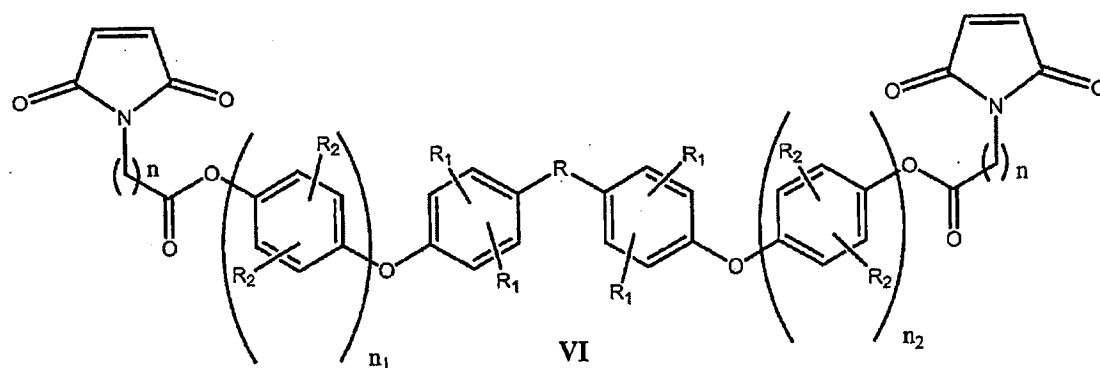
R_2 為可包含酯、醚、羥基、硫醚或碳酸酯基中之一或多者之脂族或芳族連接子基團；

R_3 為該芳基上之取代基，其可為H、鹵素、烷基、烷基醚、或硫醚基；且

X為選自馬來醯亞胺基烷醯基及馬來醯亞胺基芳醯基之可聚合官

能團。

在本發明之另一態樣中，包括一種具有結構**VI**之樹脂：



其中：

R為選自以下之二價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羥基；

R_1 及 R_2 各為視情況包含雜原子之直鏈或分支鏈脂族基；

n 為1至10； n_1 及 n_2 為1至100。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明聚合物適用於包括密封、黏附及塗覆之多種應用。一個特別令人滿意的用途為作為用於裝配LCD面板之ODF密封劑。

本發明包括數種新穎材料，其等包括適用於製備可用於ODF密封

劑之可固化組合物之樹脂、寡聚物及聚合物。本發明亦包括由所揭示之樹脂製成之新穎組合物。出於本發明之目的，術語「樹脂」將包括上述之新穎材料，即，樹脂、寡聚物及聚合物。

本發明之一態樣包括用作ODF密封劑之固化樹脂組合物，其包括由上文所示之一般結構式所表示之樹脂。

適用於合成一些本文所述之本發明樹脂的縮水甘油醚/酯化合物不受特定限制，且在市面上可得之該等化合物之實例包括：雙酚A型環氧樹脂，諸如Epikote 828EL及Epikote 1004 (全部由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造)；雙酚F型環氧樹脂，諸如Epikote 806及Epikote 4004 (全部由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造)；雙酚S型環氧樹脂，諸如Epiclon EXA1514 (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)及由Shin A T&C製造之SE 650；2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧樹脂，諸如RE-81 ONM (由Nippon Kayaku Co., Ltd.製造)；氫化雙酚型環氧樹脂，諸如Epiclon EXA7015 (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)；添加環氧丙烷之雙酚A型環氧樹脂，諸如EP-4000S (由ADEKA Corporation製造)；間苯二酚型環氧樹脂，諸如EX-201 (由Nagase ChemteX Corporation製造)；聯苯型環氧樹脂，諸如Epikote YX-4000H (由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造)；硫化物型環氧樹脂，諸如YSLV 50TE (由Tohto Kasei Co., Ltd.製造)；醚型環氧樹脂，諸如YSLV 80DE (由Tohto Kasei Co., Ltd.製造)；二環戊二烯型環氧樹脂，諸如EP-4088S及EP4088L (由ADEKA Corporation製造)；萘型環氧樹脂，諸如由Shin A T&C製造之SE-80、SE-90；縮水甘油基胺型環氧樹脂，諸如Epikote 630 (由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造)、Epiclon 430 (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)及TETRAD-X (由Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.製造)；烷基多元醇型環氧樹脂，諸如ZX-1542 (由Tohto Kasei Co., Ltd.製造)、Epiclon 726 (由Dainippon Ink and Chemicals

Inc.製造)、Epolight 8OMFA (由Kyoeisha Chemical Co., Ltd.製造)及Denacol EX-611 (由Nagase ChemteX Corporation製造); 橡膠改質型環氧樹脂, 諸如YR-450、YR-207 (全部由Tohto Kasei Co., Ltd.製造)及Epolead PB (由Daicel Chemical Industries, Ltd.製造); 縮水甘油基酯化合物, 諸如Denacol EX-147 (由Nagase ChemteX Corporation製造); 雙酚A型環硫樹脂, 諸如Epikote YL-7000 (由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造); 及其他環氧樹脂, 諸如YDC-1312、YSLV-BOXY、YSLV-90CR (全部由Tohto Kasei Co., Ltd.製造)、XAC4151 (由Asahi Kasei Corporation製造)、Epikote 1031、Epikote 1032 (全部由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造)、EXA-7120 (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)、TEPIC (由Nissan Chemical Industries, Ltd.製造)。市售苯酚清漆酚醛型環氧化合物之實例包括Epiclon N-740、N-770、N-775 (全部由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)、Epikote 152、Epikote 154 (全部由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造)及類似物。市售甲酚清漆酚醛型環氧化合物之實例包括Epiclon N-660、N-665、N-670、N-673、N-680、N-695、N-665-EXP及N-672-EXP (全部由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造); 市售聯苯清漆酚醛型環氧化合物之一實例為NC-3000P (由Nippon Kayaku Co., Ltd.製造); 市售三酚清漆酚醛型環氧化合物之實例包括EP1032S50及EP1032H60 (全部由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造); 市售二環戊二烯清漆酚醛型環氧化合物之實例包括XD-1000-L (由Nippon Kayaku Co., Ltd.)及HP-7200 (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造); 市售雙酚A型環氧化合物之實例包括Epikote 828、Epikote 834、Epikote 1001、Epikote 1004 (全部由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造)、Epiclon 850、Epiclon 860及Epiclon 4055 (全部由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造); 市售雙酚F型環氧化合物之實例包括Epikote 807 (由Japan Epoxy Resin Co., Ltd.製造)及

Epiclon 830 (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)；市售2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧化合物之一實例為RE-81ONM (由Nippon Kayaku Co., Ltd.製造)；市售氫化雙酚型環氧化合物之一實例為ST-5080 (由Tohto Kasei Co., Ltd.製造)；市售聚環氧丙烷雙酚A型環氧化合物之實例包括EP-4000及EP-4005 (全部由ADEKA Corporation製造)；及類似物。HP4032及Epiclon EXA-4700 (全部由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)；苯酚清漆酚醛型環氧樹脂，諸如Epiclon N-770 (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)；鄰位甲酚清漆酚醛型環氧樹脂，諸如Epiclon N-670-EXP-S (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)；二環戊二烯清漆酚醛型環氧樹脂，諸如Epiclon HP7200 (由Dainippon Ink and Chemicals Inc.製造)；聯苯清漆酚醛型環氧樹脂，諸如NC-3000P (由Nippon Kayaku Co., Ltd.製造)；及萘酚清漆酚醛型環氧樹脂ESN-165S (由Tohto Kasei Co., Ltd.製造)。

適用於合成一些本發明樹脂之脂環族環氧化合物之實例包括(但不限於)具有至少一脂環族環及由環氧化含環己烯環或環戊烯環之化合物獲得的含環氧環己烷或環氧環戊烷之化合物之多元醇之聚縮水甘油醚。具體實例包括氫化雙酚A縮水甘油醚、3,4-環氧基環己烷甲酸3,4-環氧基環己基甲酯、環己基-3,4-環氧基-1-甲基環己烷甲酸3,4-環氧基-1-甲酯、6-甲基-3,4-環氧基環己基甲基-6-甲基-3,4-環氧基-環己烷甲酸酯、3,4-環氧基-3-甲基環己烷甲酸3,4-環氧基-3-甲基環己基甲酯、3,4-環氧基-5-甲基環己基甲基-3,4-環氧基-5-甲基環己烷甲酸酯、2-(3,4-環氧基環己基-5,5-螺-3,4-環氧基)環己烷間二噁烷、己二酸雙(3,4-環氧基環己基甲基)酯、甲酸3,4-環氧基-6-甲基環己酯、亞甲基雙(3,4-環氧基環己烷)、二環氧化二環戊二烯、雙(3,4-環氧基環己烷甲酸)乙二酯、環氧基六氫鄰苯二甲酸二辛酯、及環氧基六氫鄰苯二甲酸二-2-乙基己酯。

一些該等脂環族環氧樹脂為呈以下之市售品：UVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128及UVR-6200 (Dow Corporation之產品)；CELLOXIDE 2021、CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2083、CELLOXIDE 2085、CELLOXIDE 2000、CELLOXIDE 3000、CYCLMER A200、CYCLMER M100、CYCLMER M101、EPOLEAD GT-301、EPOLEAD GT-302、EPOLEAD 401、EPOLEAD 403、ETHB及EPOLEADHD 300 (Daicel Chemical Industries, Ltd.之產品)；KRM-2110及KRM-2199 (ADEKA Corporation之產品)。

除了本發明可固化聚合物以外，ODF密封劑組合物亦可包括自由基引發劑(熱或UV產生)及固化劑。ODF組合物之固化可係藉由熱或UV機制或兩者。在其中環氧化物環存在之實施例中，亦可使用潛伏環氧化物固化劑。

適用之熱自由基引發劑包括(例如)此項技術中已知之有機過氧化物及偶氮化合物。實例包括：偶氮自由基引發劑，諸如AIBN (偶氮二異丁腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-乙基丙酸)二甲酯、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,11-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙醯胺]；二烷基過氧化物自由基引發劑，諸如1,1-二-(丁基過氧基-3,3,5-三甲基環己烷)；烷基過酸酯自由基引發劑，諸如TBPEH (過氧化-2-乙基己酸第三丁酯)；二醯基過氧化物自由基引發劑，諸如過氧化苯甲醯；過氧基二碳酸酯自由基引發劑，諸如過碳酸乙酯己酯；過氧化酮引發劑，諸如過氧化甲基乙基酮、雙(過氧化第三丁基)二異丙基苯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧基新癸酸第三丁酯、及其組合。

有機過氧化物自由基引發劑之其他實例包括：過氧化二月桂醯、2,2-二(4,4-二(第三丁基過氧基)環己基)丙烷、二(第三丁基過氧基

異丙基)苯、過氧基二碳酸二(4-第三丁基環己基)酯、過氧基二碳酸二鯨蠟酯、過氧基二碳酸二肉豆蔻酯、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、過氧化二異丙苯、過氧化二苯甲醯、過氧基二碳酸二異丙酯、單過氧基馬來酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、2-乙基己基碳酸第三丁基過氧基酯、過氧基-2-乙基己酸第三戊酯、過氧基特戊酸第三戊酯、2-乙基己基碳酸第三戊基過氧基酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基) hexpe-3、二(3-甲氧基丁基)過氧基二碳酸酯、過氧化二異丁醯、過氧基-2-乙基己酸第三丁酯(Trigonox 21 S)、1,1-二(第三丁基過氧基)環己烷、過氧基新癸酸第三丁酯、過氧基特戊酸第三丁酯、過氧基新庚酸第三丁酯、過氧基二乙基乙酸第三丁酯、1,1-二(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、3,6,9-三乙基-3,6,9-三甲基-1,4,7-三過氧化氧雜環壬烷、過氧化二(3,5,5-三甲基己醯)、過氧基-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧基-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧基新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、過氧基-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯、過氧基新癸酸異丙苯酯、過氧化二-第三丁基、第三丁基過氧基異丙基碳酸酯、過氧基苯甲酸第三丁酯、過氧基二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧基乙酸第三丁酯、氫過氧化異丙基異丙苯、及過氧化第三丁基異丙苯。

通常具有更高分解速率之熱自由基引發劑較佳，因為其可在常用固化溫度(80至130℃)下更容易產生自由基及獲得更快的固化速度，其可減少液態樹脂與液晶之間的接觸時間，且減少液晶污染。另一方面，如果引發劑之分解速率過高，將影響在室溫下之黏度穩定性及因此減少密封劑之工作期限。

表現引發劑於指定溫度下之分解速率之方便方式為就其半衰期而言，即，分解一半原本存在的過氧化物所需之時間。為了比較不同引發劑之反應性，將使用各引發劑具有10小時之半衰期(T1/2)時所在

之溫度。最具反應性(最快)之引發劑為具有最低之10 h T_{1/2}溫度者。

具有30至80°C之10 h T_{1/2}溫度之熱自由基引發劑較佳，且具有40至70°C之10 h T_{1/2}溫度之熱自由基引發劑更佳。

為了平衡組合物之反應性及黏度穩定性，用於該樹脂組合物之熱自由基引發劑之含量通常為0.01至3重量份，且更佳地0.5至2重量份，基於在本發明可固化組合物中之本發明樹脂為100重量份。

適用之UV自由基引發劑包括可自CIBA及BASF購得之Norrish I型裂解光引發劑。彼等光引發劑係以0.1至5重量%，更佳地以約0.2至3重量%之含量用於調配物中。

適用之環氧固化劑之實例包括(但不限於)可自Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.購得之Ajicure系列硬化劑；可自Air products購得之Amicure系列固化劑及可自Mitsubishi Chemical購得之JERCURE™產品。以佔總組合物之約1重量%至約50重量%，更佳地佔總組合物之約5重量%至約20重量%之含量使用該等固化劑或硬化劑。

可固化組合物可視需要包含(按需要)能夠進行光聚合反應的其他組分，諸如乙烯醚化合物。此外，該可固化組合物可進一步包括添加劑、樹脂組分及類似物以改良或修改諸如流動性、施配或列印性質、儲存性質、固化性質及固化後之物理性質之性質。

該組合物按需要可包含多種添加劑，例如，有機或無機填充劑、觸變劑、矽烷偶合劑、稀釋劑、改性劑、諸如顏料及染料之著色劑、表面活性劑、防腐劑、穩定劑、增塑劑、潤滑劑、消泡劑、調平劑及類似物；然而其不限於此等。特定言之，該組合物較佳包括選自由有機或無機填充劑、觸變劑、及矽烷偶合劑組成之群之添加劑。該等添加劑可以佔總組合物之約0.1重量%至約50重量%，更佳地佔總組合物之約2重量%至10重量%之含量存在。

該填充劑可包括(但不限於)無機填充劑，諸如矽石、矽藻土、氧

化鋁、氧化鋅、氧化鐵、氧化鎂、氧化錫、氧化鈦、氫氧化鎂、氫氧化鋁、碳酸鎂、硫酸鋇、石膏、矽酸鈣、滑石、玻璃珠、絹雲母活性白土、膨潤土、氮化鋁、氮化矽、及類似物；同時，有機填充劑，諸如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚苯烯腈、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚戊二烯、聚異戊二烯、聚異丙烯、及類似物。該等可單獨或組合使用。該等填充劑可以佔總組合物之約1重量%至約80重量%，更佳地約5重量%至30重量%之含量存在。

該觸變劑可包含(但不限於)滑石、發煙二氧化矽、經超細表面處理之碳酸鈣、微粒氧化鋁、板狀氧化鋁、如蒙脫石之層狀化合物、如硼酸鋁晶須之毛刺狀化合物、及類似物。其中，滑石、發煙二氧化矽及精細氧化鋁為特別所需。該等試劑可以佔總組合物之約1重量%至約50重量%，更佳地約1重量%至30重量%之含量存在。

該矽烷偶合劑可包含(但不限於) γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯酸鹽氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷及類似物。

根據本發明之可固化組合物可係藉由藉助例如混合器(諸如具有攪拌葉片及三輥磨之攪拌器)混合上述各組分而獲得。該組合物在環境下為液體，其在 1.5 s^{-1} 之剪切速率下黏度為200至400 Pa.s (在 25°C 下)，其允許容易施配。

亦提供一種藉助液晶滴下式注入方法，製造於第一基板與第二基板之間具有液晶層之液晶顯示器之方法。該方法包括以下步驟：

(a)將本發明所述之可固化組合物施覆於該第一基板之表面周邊處之密封區；

(b)將液晶滴到由該第一基板之表面之密封區包圍的中心區域上；

(c)將第二基板上覆於該第一基板上；

(d)視需要藉由UV照射將該可固化組合物進行部分固化，及

(e)藉由加熱該可固化組合物進行最終固化。

用於本發明之該第一基板及該第二基板通常係透明玻璃基板。一般而言，於該兩個基板之相對面之至少一者上形成透明電極、主動矩陣元件(如TFT)、配向膜、彩色濾光片及類似物。可根據LCD之類型修改該等構造。據認為根據本發明之製造方法可應用於任何類型之LCD。

於步驟(a)中，該可固化組合物係施於該第一基板之表面之周邊部分以便以框架形狀圍住該基板圓周周圍。該可固化組合物以框架形狀施覆之該部分係稱為密封區。該可固化組合物可藉由諸如絲網印刷及施配之已知方法進行施覆。

於步驟(b)中，隨後將液晶滴入該第一基板之表面上由以框架形狀之密封區所包圍之中心區域上。該步驟較佳於減壓下進行。

於步驟(c)中，隨後將該第二基板放置在該第一基板上方，且於步驟(d)中進行UV照射。藉由UV照射，該可固化組合物部分固化且顯示處在藉由處理不會發生位移之水平的強度，藉此，該兩個基板被臨時固定。一般而言，照射時間較佳係短，例如不超過5分鐘，較佳地不超過3分鐘，更佳地不超過1分鐘。

於步驟(e)中，加熱該可固化組合物使其達成最終固化強度，藉此，將該兩個基板最終黏合。於步驟(e)中之熱固化一般係在80至130℃，且較佳100至120℃之溫度下加熱，其中加熱時間為30分鐘至3小時，通常1小時。

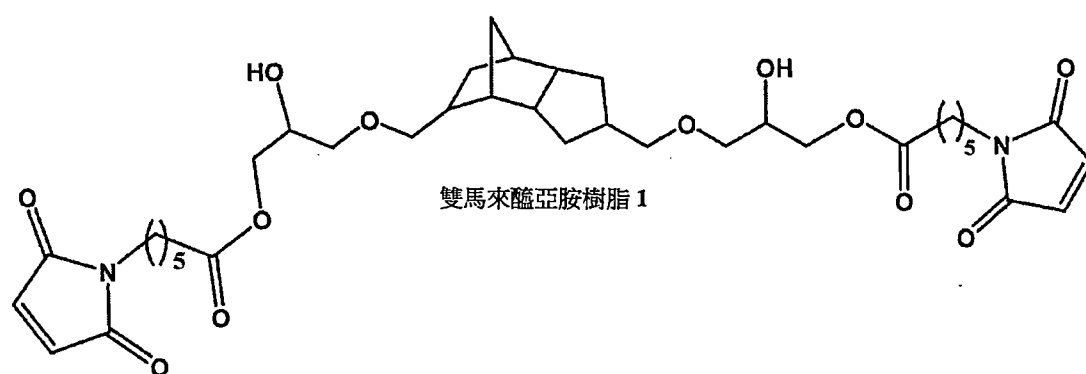
藉由該方法，完成該LCD面板之主要部件。

合成

縮水甘油醚經6-馬來醯亞胺己酸開環之基本程序

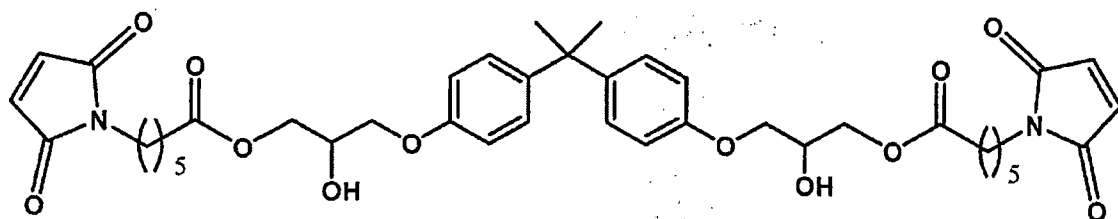
於配備有機械攪拌器及氮氣入口之圓底燒瓶中，取含於甲苯中之環氧樹脂及適當化學計量比之6-馬來醯亞胺己酸。添加甲基氫醌(1000至3000 ppm)及Hycat 2000S環氧樹脂開環催化劑(1重量%)且在60℃下攪拌該混合物約24小時。冷卻至室溫(室溫)後，添加適當量之乙酸乙酯並用NaHCO₃水溶液清洗該混合物兩次及用去離子水清洗數次。經無水Na₂SO₄乾燥後，使該溶劑通過二氧化矽管柱。添加另一份500 ppm之甲基氫醌並蒸發溶劑，獲得本發明雙馬來醯亞胺樹脂。

本發明樹脂合成



本發明雙馬來醯亞胺樹脂1之製法

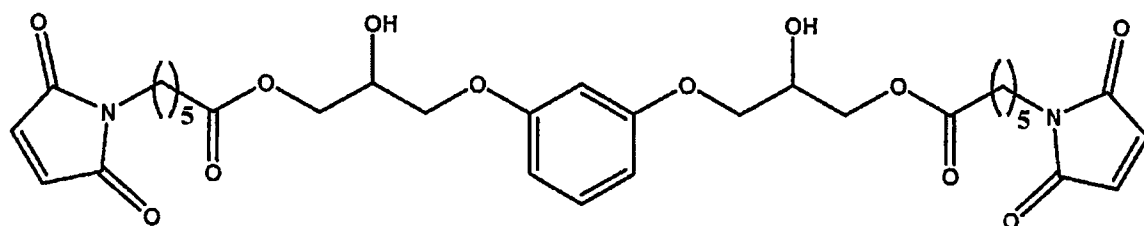
於配備有機械攪拌器之500 mL 4頸燒瓶中，取含於甲苯(200 mL)中之EP 4088S (52.7 g, 171 mmol)、6-馬來醯亞胺己酸(75.8 g, 359 mmol)、甲基氫醌(60 mg, 500 ppm)。於60℃下加熱該混合物直至其變均勻。添加Hycat 2000S (1.28 g, 1重量%)且於相同溫度下攪拌該混合物過夜(約14小時)。冷卻至室溫後，添加300 mL乙酸乙酯並用NaHCO₃水溶液清洗該有機層兩次及用去離子水清洗數次。經無水Na₂SO₄乾燥後，使該有機層通過矽膠管柱並蒸發溶劑以獲得雙馬來醯亞胺樹脂1 (104 g, 81%)。



雙馬來醯亞胺樹脂 2

本發明雙馬來醯亞胺樹脂2之製法

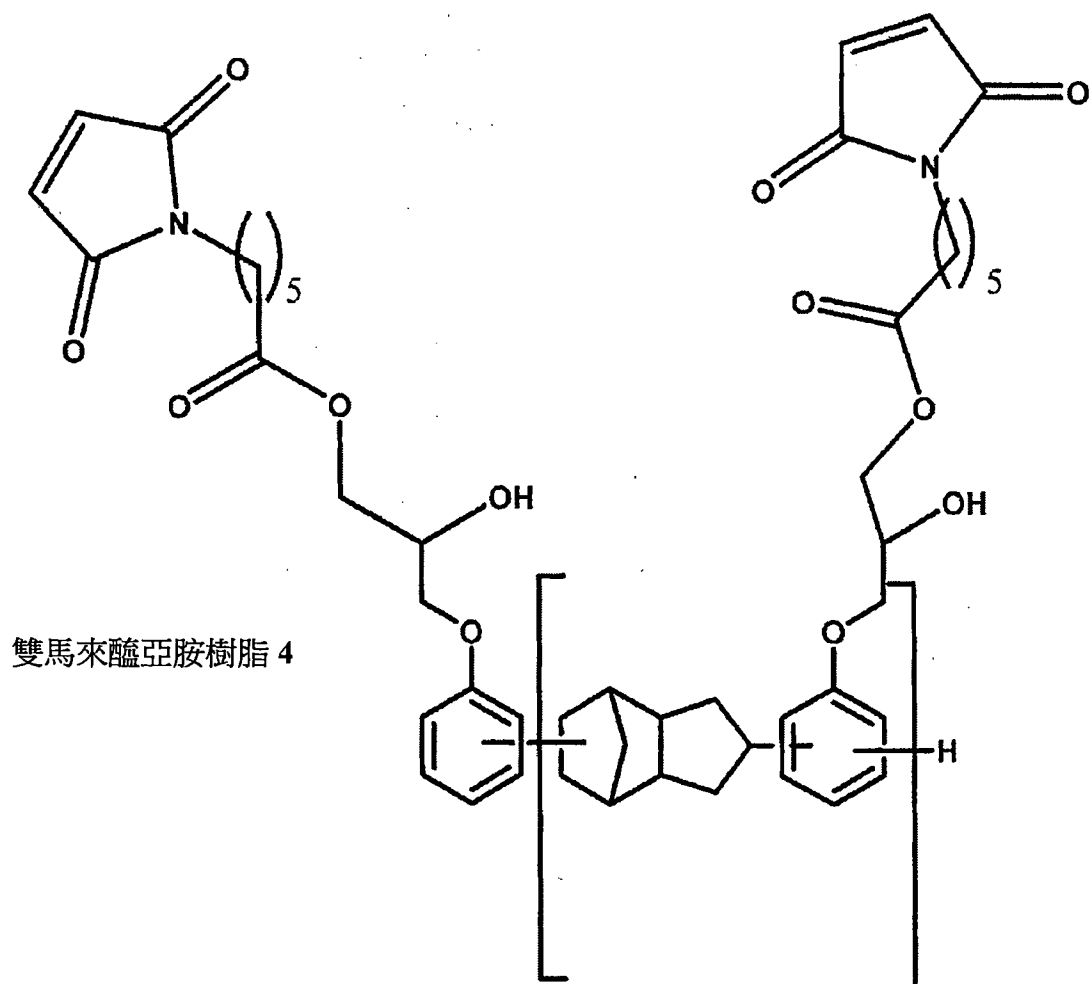
於配備有機械攪拌器之1 L 4頸燒瓶中，取含於甲苯(200 mL)之雙酚A縮水甘油醚(122 g, 358 mmol)、6-馬來醯亞胺己酸(159 g, 752 mmol)。於60℃下攪拌該混合物直至其變均勻。添加Hycat 2000S (2.81 g, 1重量%)並於相同溫度下攪拌該混合物過夜。添加500 mL乙酸乙酯並將該混合物傾倒至分液漏斗並用飽和NaHCO₃水溶液(200 mLx2)清洗兩次及用去離子水清洗數次。經無水Na₂SO₄乾燥該有機層後，使該有機層通過矽膠並蒸發溶劑以獲得基於雙酚A之雙馬來醯亞胺樹脂2 (220 g, 79%)。



雙馬來醯亞胺樹脂 3

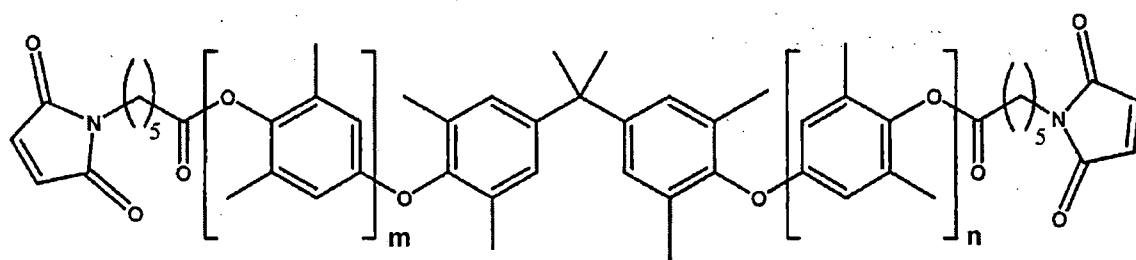
本發明雙馬來醯亞胺樹脂3之製法

於配備有機械攪拌器之500 mL 4頸燒瓶中，取含於甲苯(200 mL)中之間苯二酚二縮水甘油醚(RDGE) (66.5 g, 300 mmol)、6-馬來醯亞胺己酸(139 g, 658 mmol)、甲基氫醌(100 mg, 500 ppm)並於60℃下加熱該混合物直至其變均勻。添加Hycat 2000S (2.05 g, 1重量%)並於60℃下攪拌該混合物過夜。冷卻至室溫後，添加500 mL乙酸乙酯並用飽和NaHCO₃水溶液(2 x 200 mL)清洗該有機層兩次及用去離子水清洗數次。經無水Na₂SO₄乾燥後，使該有機層通過二氧化矽管柱以獲得雙馬來醯亞胺樹脂3 (175 g, 85%)。



本發明雙馬來醯亞胺樹脂4之製法

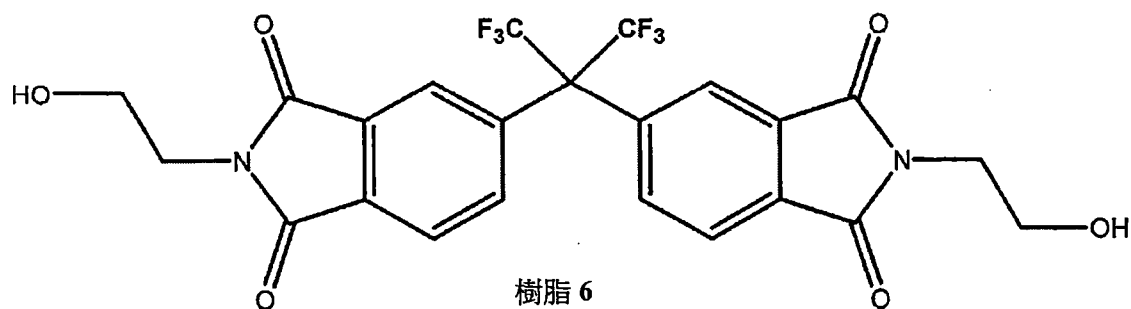
於配備有機械攪拌器之500 mL 4頸燒瓶中，取Tactix 756 (92.5 g，366 mmol，基於環氧樹脂官能度)、6-馬來醯亞胺己酸(80 g，378 mmol)、甲基氫醌(87 mg，500 ppm)。添加甲苯(200 mL)並於60℃下攪拌該混合物直至其變均勻。添加Hycat 2000S (1.7 g，1重量%)並於相同溫度下攪拌該混合物約16小時。冷卻至室溫後，添加400 mL乙酸乙酯並用NaHCO₃水溶液清洗該有機層兩次及用去離子水清洗數次。經無水Na₂SO₄乾燥後，使該有機層通過二氧化矽管柱並蒸發溶劑以獲得雙馬來醯亞胺樹脂4 (142 g，82%)。



雙馬來醯亞胺樹脂 5

本發明雙馬來醯亞胺樹脂5之製法

於配備有氮氣入口、機械攪拌器之500 mL 4頸燒瓶中，取6-馬來醯亞胺己酸粉末(26.2 g, 124.1 mmol)。添加三氟乙酸酐(26 g, 124 mmol)並於室溫下攪拌該混合物約7小時。此時該混合物變得均勻。添加聚苯醚PPO SA 90 (79.5 g, 49 mmol)，接著添加60 mL二氯甲烷。於室溫下攪拌該所得混合物過夜。添加飽和NaHCO₃水溶液，並攪拌該混合物30分鐘。添加300 mL乙酸乙酯並用去離子水清洗該有機層數次並經無水Na₂SO₄乾燥。使該有機層通過矽膠管柱以獲得呈棕色固體之雙馬來醯亞胺樹脂5(64 g, 61%)。

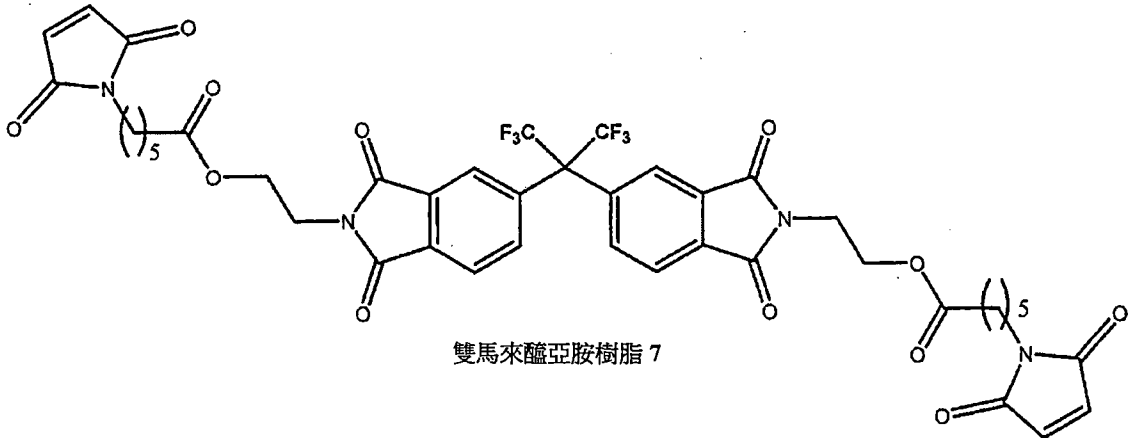


樹脂 6

本發明樹脂6之製法

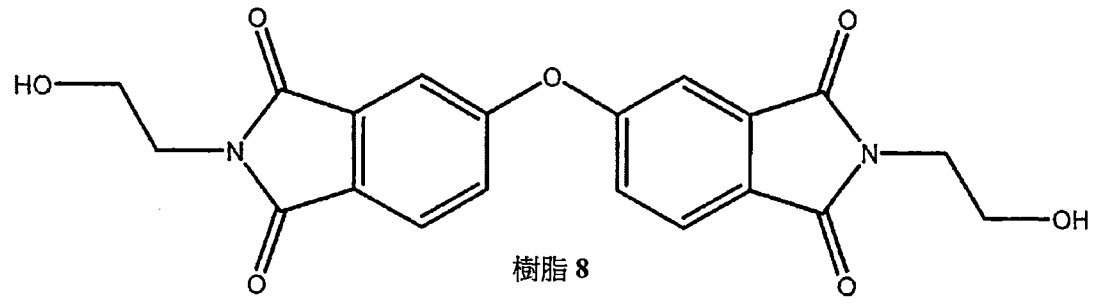
於配備有機械攪拌器及加熱罩之1 L 3頸燒瓶中，取含於DMF(400 mL)及二甲苯(80 mL)之混合物中之4,4'-六氟亞異丙基雙鄰苯二甲酸酐(100 g, 225 mmol)。立即添加乙醇胺(31 g, 506 mmol) (低放熱，因為溫度升高至約45°C)。加熱該混合物至170°C，因為當共沸蒸餾開始時反應溫度逐漸升高至139°C。在約30分鐘內，溫度最終升高至約160°C。在此刻，反應停止且IR指示亞胺化達到完全。冷卻後，

添加500 mL水並攪拌30分鐘。過濾出沉澱之固體並用水清洗數次並乾燥以獲得呈淺橙色固體之亞胺二醇6 (101 g, 85%)。



本發明雙馬來醯亞胺樹脂7之製法

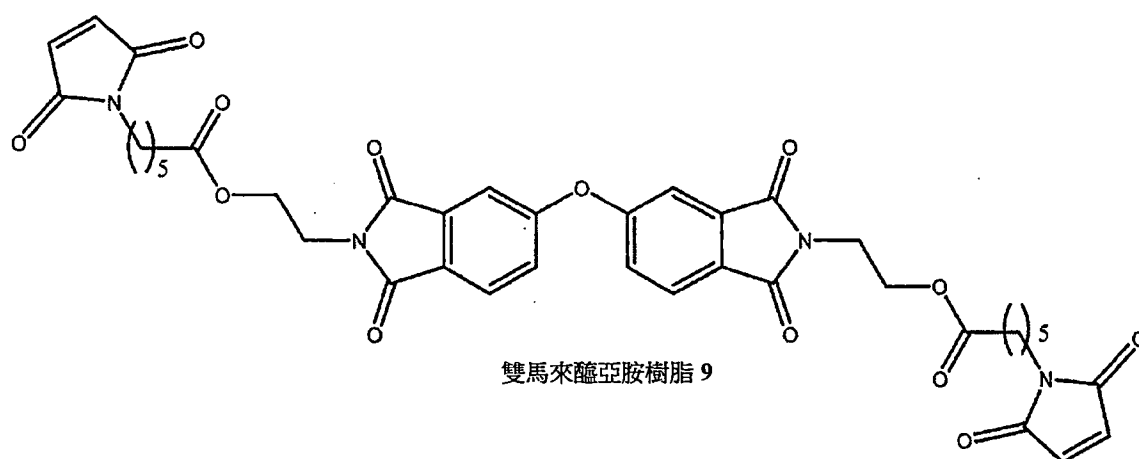
於配備有機械攪拌器及水冷凝器之1 L 3頸燒瓶中，取含於甲苯(400 mL)中之亞胺二醇6 (47.7 g, 89 mmol)、6-馬來醯亞胺己酸(45.6 g, 215 mmol)、單水合PTSA (1.71 g, 8.9 mmol)、4-甲氧苯酚(100 mg, 1000 ppm)。利用水之共沸蒸餾使混合物回流約7小時。冷卻至室溫後，用乙酸乙酯稀釋該混合物，用NaHCO₃水溶液清洗兩次，用去離子水清洗直至離子導電率為約2uS。使有機層通過在二氧化矽層間含矽麗粉(sillitin)短塞之二氧化矽管柱。添加另一份500 ppm之4-甲氧苯酚並在旋轉蒸發器上蒸發溶劑，以獲得呈棕色黏性液體之雙馬來醯亞胺樹脂7 (72 g, 87%)。



本發明樹脂8之製法

於配備有機械攪拌器及加熱罩之1 L 3頸燒瓶中，取含於DMF

(400 mL)及二甲苯(100 mL)之混合物中之4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(104 g, 335 mmol)。立即添加乙醇胺(47 g, 769 mmol) (低放熱，因為溫度升高至約48℃)。加熱該混合物至170℃，因為當共沸蒸餾開始時反應溫度逐漸升高至139℃。在約30分鐘內，溫度最終升高至約170℃。餾出大部分溶劑後，冷卻混合物至室溫。添加500 mL水並充分攪拌30分鐘。過濾出沉澱之白色固體，用水清洗數次並乾燥以獲得呈灰白色固體之亞胺二醇**8** (108 g, 81%)。



本發明雙馬來醯亞胺樹脂**9**之製法

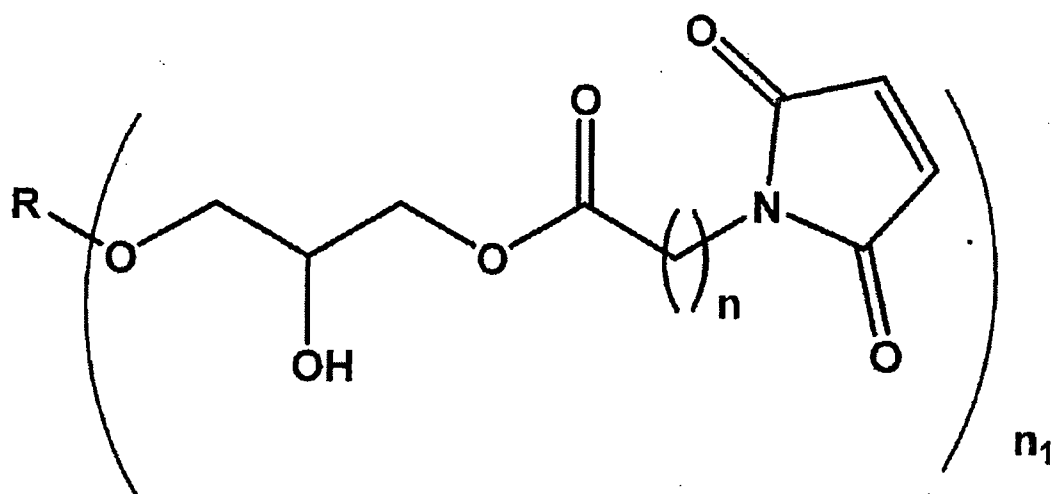
於配備有機械攪拌器及水冷凝器之1 L 3頸燒瓶中，取含於甲苯(400 mL)中之亞胺二醇**8** (56.71 g, 143 mmol)、6-馬來醯亞胺己酸(72.6 g, 343 mmol)、單水合PTSA (2.71 g, 14.3 mmol)、4-甲氧苯酚(120 mg, 1000 ppm)。利用水之共沸蒸餾使混合物回流約8小時。冷卻至室溫後，用乙酸乙酯稀釋該混合物，用NaHCO₃水溶液清洗兩次，用去離子水清洗直至離子導電率為約2uS。使有機層通過在二氧化矽層間含矽麗粉(sillitin)短塞之二氧化矽管柱。添加另一份500 ppm之4-甲氧苯酚並在旋轉蒸發器上蒸發該溶劑，以獲得呈棕色黏性液體之雙馬來醯亞胺樹脂**9** (89 g, 79%)，其於室溫下靜置時固化。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種包含以下結構之樹脂：

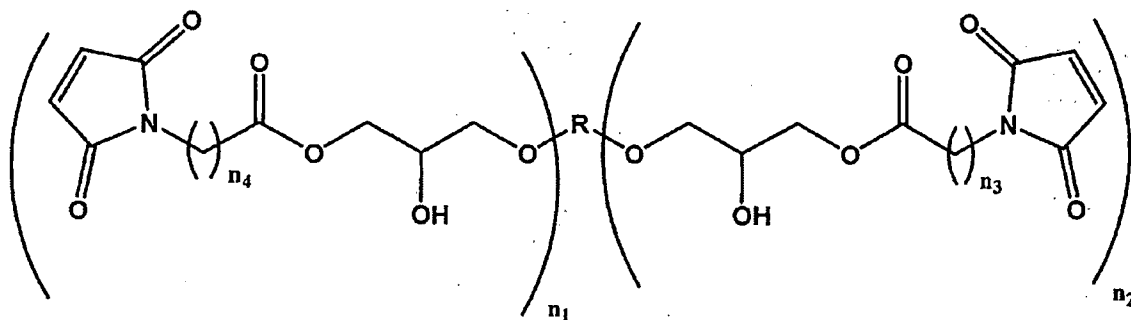


其中：

R為選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羟基；且

n 及 n_1 各獨立地為1至10。

2. 一種包含以下結構之樹脂：

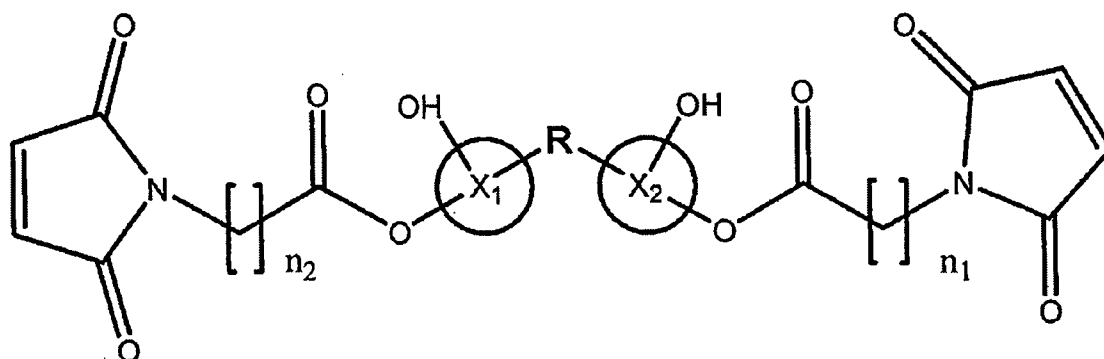


其中：

R為選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羟基；且

n_1 、 n_2 、 n_3 、及 n_4 各獨立地為1至10。

3. 一種包含以下結構之樹脂：



其中：

X_1 及 X_2 各係獨立地選自經官能化或未經官能化之視需要含有

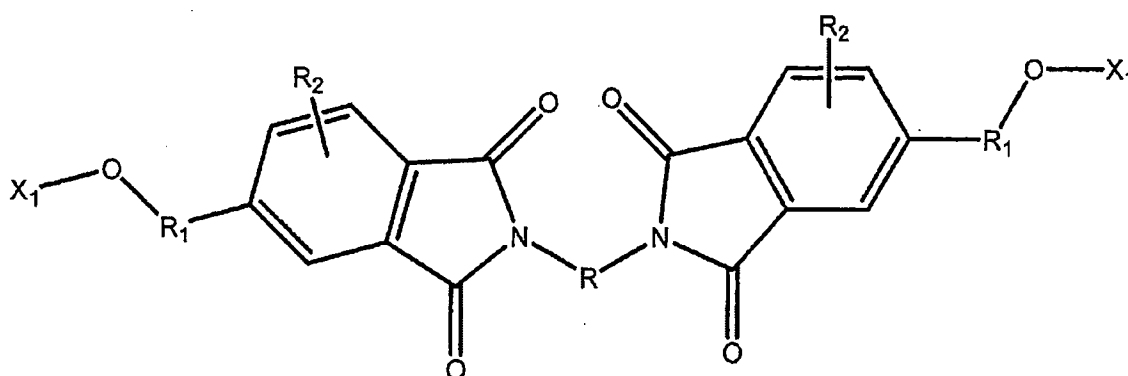
一或多個雜原子之脂環基之3至10員環基；

n_1 及 n_2 各獨立地為1至10；

R為選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或經基；且

R連接至該環結構 X_1 及 X_2 之任意位置，其限制條件為在 X_1 及 X_2 環上之該等經基與馬來醯亞胺基烷醯基相鄰。

4. 一種包含以下結構之樹脂：



其中：

R為選自以下之多價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或經基；且

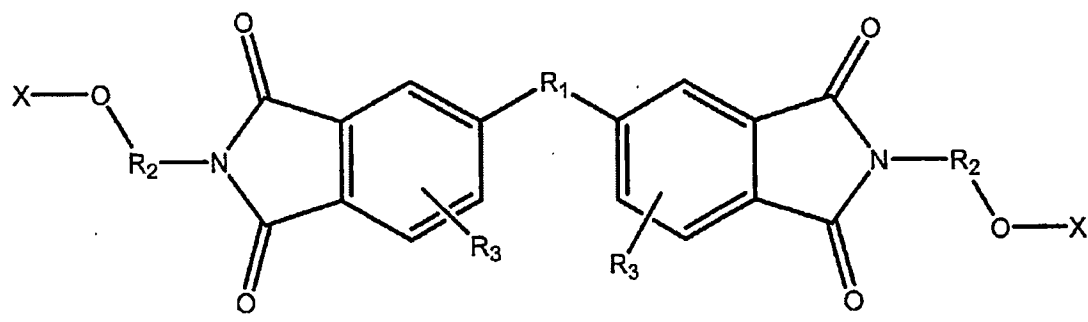
環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羥基；

R₁為羰基，可包含一或多個酯、醚、羥基或硫醚基之脂族或芳族連接子；

R₂為在該芳環上之取代基，其可以為H、鹵素、烷基、烷基醚、硫醚；且

X₁係選自馬來醯亞胺基烷醯基或馬來醯亞胺基芳醯基。

5. 一種包含以下結構之樹脂：



其中：

R₁可為剛好連接兩個芳族之鍵，O，羰基，或選自以下之多價羥基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯

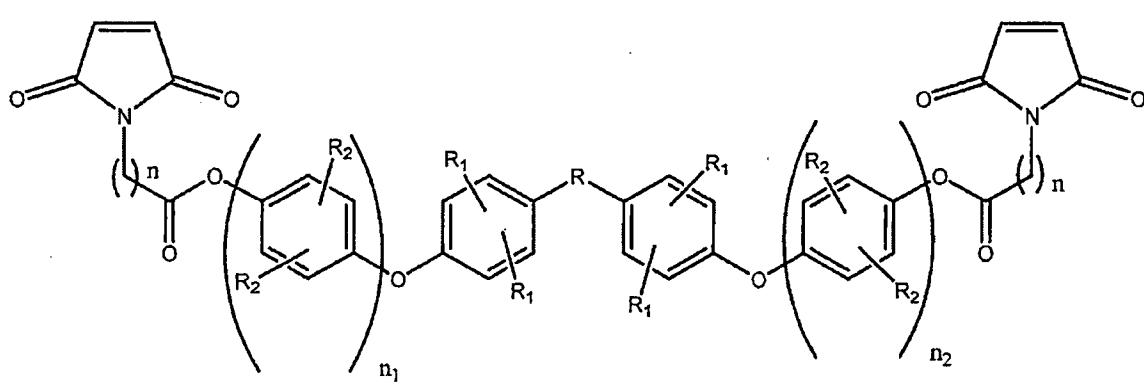
基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羥基；

R₂為可包含一或多個酯、醚、羥基、硫醚或碳酸酯基之脂族或芳族連接子基團；

R₃為該芳基上之取代基，其可為H、鹵素、烷基、烷基醚、或硫醚基；且

X為選自馬來醯亞胺基烷醯基與馬來醯亞胺基芳醯基之可聚合官能度。

6. 一種包含以下結構之樹脂：



其中：

R為選自以下之二價烴基連接子：直鏈或分支鏈烷基、直鏈或分支鏈環烷基、伸烷基、伸環烷基、二伸環烷基、三伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烷基、直鏈或分支鏈伸環烷基、直鏈或分支鏈伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基或伸雜環芳基，該等烷基、環烷基、伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸芳基、伸芳烷基、芳基二伸環烷基、芳基三伸環烷基、二環伸烷基芳基、三環伸烷基芳基、伸

雙苯基、環伸烷基芳基、伸雜環烷基及伸雜環芳基可視需要包含O或S或羥基；

R_1 及 R_2 各為視情況含雜原子之直鏈或分支鏈脂族基；

$n=1$ 至 10 ；且

n_1 與 n_2 為 1 至 100 。