

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03F 7/004 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710097819.4

[43] 公开日 2007年10月24日

[11] 公开号 CN 101059652A

[22] 申请日 2007.4.18

[21] 申请号 200710097819.4

[30] 优先权

[32] 2006.4.18 [33] KR [31] 10-2006-0035021

[71] 申请人 株式会社东进世美肯

地址 韩国仁川广域市

[72] 发明人 孙祯炫 朴钟大 安寅奭

[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限
责任公司

代理人 王达佐 韩克飞

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

光固化树脂组合物

[57] 摘要

本发明公开了光固化树脂组合物。该光固化树脂组合物包括：(A)100重量份的环氧树脂；(B)0.01至20重量份的光聚合引发剂；(C)0.01至10重量份的偶联剂；以及(D)0.01至120重量份的无机填料。该光固化树脂组合物还可包括(E)0.05至10重量份的光酸发生剂。该光固化树脂组合物具有改善的热传导性和隔湿功能，从而可用于生产显示装置，例如有机发光二极管(OLED)、液晶显示器(LCD)和可挠性显示器。

1. 光固化树脂组合物, 包含:
 - (A) 100 重量份的环氧树脂;
 - (B) 0.01 至 20 重量份的光聚合引发剂;
 - (C) 0.01 至 10 重量份的偶联剂; 以及
 - (D) 0.01 至 120 重量份的无机填料。

2. 如权利要求 1 所述的光固化树脂组合物, 其中还包含(E)0.05 至 10 重量份的光酸发生剂。

3. 如权利要求 1 所述的光固化树脂组合物, 其中所述环氧树脂选自双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 AD 型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、酚醛型环氧树脂、脂环族型环氧树脂, 其预聚物、聚酯再生环氧树脂、硅再生环氧树脂、包括上述环氧树脂的共聚物, 及上述材料的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的光固化树脂组合物, 其中所述光聚合引发剂选自芳香重氮盐、芳香铈盐、芳香碘鎓盐、芳香碘鎓铝盐、芳香铈铝盐、茂金属化合物和铁芳烃化合物。

5. 如权利要求 1 所述的光固化树脂组合物, 其中所述偶联剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、硅化合物, 及它们的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的光固化树脂组合物, 其中所述无机填料选自硅石、滑石、氧化镁、云母、蒙脱土、氧化铝、石墨、氧化铍、氮化铝、碳化硅、富铝红柱石、硅, 及它们的混合物。

7. 如权利要求 6 所述的光固化树脂组合物, 其中所述无机填料是

滑石与选自氧化铝、石墨和硅石中的一种的混合物。

8. 如权利要求 2 所述的光固化树脂组合物，其中所述光酸发生剂是硫化物盐化合物或鎘盐化合物。

9. 如权利要求 1-8 中任一权利要求所述的光固化树脂组合物，其中所述无机填料的含量为 0.1-110 重量份，优选为 20-110 重量份，更优选为 40-110 重量份，特别优选为 90-110 重量份。

10. 通过光固化权利要求 1-9 中任一权利要求所述的光固化树脂组合物生产的显示材料。

光固化树脂组合物

发明领域

本发明涉及光固化树脂组合物，具体而言，涉及由于改善了热传导性而能容易地从装置放热并且具有较好的隔湿功能的光固化树脂组合物。此外，该光固化树脂组合物防止在固化过程中收缩，因此不会使物理性质(粘合强度等)受损，且能通过紫外线固化而无需加热。此外，该光固化树脂组合物可用于生产显示装置，例如有机发光二极管(OLED)、液晶显示器(LCD)和可挠式显示器(Flexible Display)。

发明背景

环氧树脂组合物具有优良的对金属的粘合强度、剪切强度和拉伸强度，但是它不具备足够的剥离强度且其耐冲击性能低，从而可能导致裂缝、剥落等等。因此，对环氧树脂组合物已进行了多次改进。通常，环氧树脂组合物根据其使用方法可分为两类：一类是单液型环氧树脂组合物，另一类是双液型环氧树脂组合物。单液型环氧树脂组合物自始就包含潜在的固化剂。然而，对于双液型环氧树脂组合物，仅在使用前让环氧树脂与固化剂(聚酰胺胺、脂族胺等)进行混合。由于混合时难以测量，双液型环氧树脂组合物的固化就存在问题，且双液型环氧树脂组合物的适用期可能减少。另外，如果诸如聚酰胺胺、脂族胺的固化剂被用在双液型环氧树脂组合物中，则固化材料的耐热性可能较差且可能发生性能劣化。因此，近期具有高生产率的单液型环氧树脂组合物倾向于更多地被消费，并被公开号为 2005-239922A、2000-204324、2005-36095、2004-352771、2005-105148 的日本专利和公开号为 2003-0007515、2004-0077879 的韩国专利所公开。但是，这些环氧树脂组合物具有高透湿性能，这可能导致物理性质的受损，并且仍有必要改善热传导性能和粘合强度。

发明概述

因此,本发明的一个目的是提供具有较低透湿性能,并且能够防止在固化过程中收缩的光固化树脂组合物。

本发明的另一目的是提供具有较好的拉伸强度、粘合强度和改善的热传导性,并因此增加了从装置向外的热辐射率的光固化树脂组合物。

为达到这些目的,本发明提供的光固化树脂组合物包含:(A) 100重量份的环氧树脂;(B) 0.01至20重量份的光聚合引发剂;(C) 0.01至10重量份的偶联剂;以及(D) 0.01至120重量份的无机填料。本发明还提供了通过光固化所述光固化树脂组合物而制成的显示材料。

发明的详细描述

参考以下的详细说明,将更好、更充分地理解本发明及其具有的诸多优点。

根据本发明,该光固化树脂组合物包括作为主要组分的(A)环氧树脂。环氧树脂的非限定性例子包括双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、酚醛型环氧树脂、脂环族环氧树脂,其预聚物、聚酯再生环氧树脂、硅再生环氧树脂、该环氧树脂和其他聚合物的共聚物,及它们的混合物。特别地,优选双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂和联苯型环氧树脂,这是由于它们具有较好的耐热性和防潮性。

根据本发明,该光固化树脂组合物包括(B)光聚合引发剂。光聚合引发剂的非限定性例子包括芳香重氮盐、芳香铈盐、芳香碘鎓盐、芳香碘鎓铝盐、芳香铈铝盐、茂金属化合物和铁芳烃化合物。鉴于光固化,使用芳香铈盐是合适的,尤其是芳香铈六氟磷酸盐化合物、芳香铈六氟锑酸盐化合物或其混合物,这是由于它们能够提高固化功能和粘合功能。对于100重量份的环氧树脂总量,光聚合引发剂的用量为0.01至20重量份,优选为0.1至10重量份,更优选为1至6重量份。当光聚合引发剂的用量超过10重量份时,会残留多余量。进一步地,

当光聚合引发剂的用量超过 20 重量份时,物理性质可能由于多余量而被损害,这是不合适的。根据本发明,光固化树脂组合物的固化材料优选具有超过 85%的环氧转化率。

根据本发明,光固化树脂组合物中的(C)偶联剂用于改善粘合功能。偶联剂的非限定性例子包括硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂(titane coupling agent)、硅化合物等等,以及其混合物。对于 100 重量份的环氧树脂,偶联剂的用量为 0.01 至 10 重量份,优选为 0.1 至 5 重量份,更优选为 0.1 至 2 重量份。当偶联剂用量超过 2 重量份时,会残留多余量。进一步地,当偶联剂的用量超过 10 重量份时,物理性质可能由于多余量而被损害,这是不合适的。

根据本发明,光固化树脂组合物中的(D)无机填料用于改善透光性、隔湿功能和热传导性,并且防止在固化过程中收缩。无机填料可以是多层片状结构或球状的无机化合物,例如硅石、滑石、氧化镁、云母、蒙脱土、氧化铝、石墨、氧化铍、氮化铝、碳化硅、富铝红柱石、硅等等。特别是,滑石具有优良的隔湿功能、透光性和防止在固化过程中收缩的功能。并且,氧化铝、石墨和硅石具有高热传导性,因而它们能够从装置中向外界放热。所以,优选地,选自滑石、氧化铝、石墨和硅石的一种可单独使用,或者可与选自所述无机填料的另一种一起使用。更优选地,选自氧化铝、石墨和硅石的一种可与滑石一起使用。无机填料的颗粒大小可以为 0.1 至 50 μm ,也可使用具有不同大小的颗粒,例如 0.1 至 10 μm 的小颗粒与 5 至 50 μm 的大颗粒的颗粒混物。对于 100 重量份的环氧树脂,无机填料的用量为 0.01 至 120 重量份,优选为 0.1 至 110 重量份。更优选地,所述无机填料的用量为约 20-110 重量份,进一步优选为约 40-110 重量份,特别优选为约 90-110 重量份。假如无机填料的用量超过 120 重量份,聚合反应可能被干扰并且物理性质可能被损害,这是不合适的。当任何取代基附着在无机填料上时,增强了树脂组合物的固化材料和玻璃之间的粘合功能,并且增强了树脂中的分散性能和粘合功能。

根据本发明,如果需要,光固化树脂组合物可以还包括与(B)光聚合引发剂一起的(F)光酸发生剂(photo-acid generator)。光酸发生剂具有

通过曝光而产生路易斯酸(Lewis acid)和布朗斯特酸(Bronsted acid)并导致化学放大增幅作用(chemical amplification)的功能。当被曝光时,能够产生酸组分的任意化合物可以作为光酸发生剂使用。优选的光酸发生剂包括硫化合物,例如有机磺酸、鎓类化合物如鎓盐,及其混合物。光酸发生剂的非限定性例子包括苯二酰亚氨基氟代甲烷磺酸酯、二硝基苄基甲苯磺酸酯、正癸基二砷、萘亚氨基三氟甲烷磺酸酯、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟砷酸盐、二苯基碘鎓六氟铋酸盐、二苯基对甲氧基苯基硫三氟甲磺酸酯盐、二苯基对甲苯基硫三氟甲磺酸盐、二苯基对异丁基苯基硫三氟甲磺酸盐、三苯基硫六氟砷酸盐、三苯基硫六氟铋酸盐、三苯基硫三氟甲磺酸盐、二丁基萘基硫三氟甲磺酸盐,及其混合物。对于 100 重量份的环氧树脂,光酸发生剂的优选用量为 0.05 至 10 重量份。当光酸发生剂的用量超过 10 重量份时,树脂组合物的物理性质可能被损害,这是由于组合物吸收大量紫外线和产生了大量酸造成的。

在下文中,提供优选实施例以更好地理解本发明。然而,本发明并不限于以下实施例。在以下实施例和对比实施例中,每一组分的用量单位为重量份。

[实施例 1-8 和对比实施例]

根据表 1 所示的组分和比例制备实施例 1-8 和对比实施例的光固化树脂组合物。首先,将阳离子光聚合引发剂、偶联剂和无机填料加入环氧树脂中,然后将该混合物搅拌均匀。随后,使混合物脱气以获得光固化树脂组合物。将日本 Epoxy Resins Co.生产的“YL980”(双酚 A 型环氧树脂)用作环氧树脂。将 ASAHI DENKA 生产的“Adecaoptomer SP-150”(芳香鎓盐)用作阳离子光聚合引发剂。将 SHINETSU 生产的“KBM-403”(硅烷偶联剂)用作偶联剂。使用不同粒径的氧化铝作为无机填料,它们是 SUMITOMO CHEMICAL 生产的“AES-11C”(平均粒径: 0.4 μm)、“AL-M43”(平均粒径: 2.7 μm)、“AL-M41”(平均粒径: 1.6 μm)、“AMS-9”(平均粒径: 0.6 μm)。还有,可使用 NIPPON TALC 生产的“ACE P-3”滑石。

[表 1]

	环氧 树脂	光聚 合引 发剂	偶 联 剂	无机填料				
				氧化铝				滑石
				AES-11C	AL-M43	AL-M41	AMS-9	
对比实 施例	100	3	0.1	-	-	-	-	-
实施例 1	100	3	0.1	20	-	-	-	-
实施例 2	100	3	0.1	-	20	-	-	-
实施例 3	100	3	0.1	-	-	-	-	20
实施例 4	100	3	0.1	-	20	-	-	20
实施例 5	100	3	0.1	40	20	-	-	20
实施例 6	100	3	0.1	50	50	-	-	-
实施例 7	100	3	0.1	-	40	30	20	-
实施例 8	100	3	0.1	-	40	30	20	20

[测试实施例 1] 透湿性

将实施例 1-8 和对比实施例中制备的光固化树脂组合物沉积在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜释放表面 (release-surface) 上, 尺寸为 100 mm×100 mm×100 μm, 该聚对苯二甲酸乙二醇酯膜使用条形涂布器进行释放表面处理。沉积后, 用 6000 mJ/cm² 的 UV 进行辐射。然后, 在 38°C, 相对湿度 95% 下, 使用透湿性能测量设备 “PERMATRAN-W 3/33” 以 “ASTM F1249” 法测量透湿性, 结果如表 2 所示。

[测试实施例 2] 热传导性

将实施例 1-8 和对比实施例中制备的光固化树脂组合物沉积在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜释放表面上, 尺寸为 100 mm×50 mm×100 μm, 该聚对苯二甲酸乙二醇酯膜使用条形涂布器进行释放表面处理。然后, 用 6000 mJ/cm² 的 UV 进行辐射。24 小时后, 使用热传导性测量设备 “QTM-500” 以 “Quink Thermal Conductivity Meter(QTM)” 法测量热传导性, 结果如表 2 所示。

[测试实施例 3] 粘合强度

将实施例 1-8 和对比实施例中制备的光固化树脂组合物沉积在尺寸为 25 mm×50 mm×2.5 mm 的玻璃片上，沉积厚度为 5 mm。然后，将具有相同尺寸的玻璃片以交叠形式放置在涂层上。随后，用 6000 mJ/cm² 的 UV 进行辐射。24 小时后，使用粘合强度测量设备“SEISHIN SS-30WD”测量粘合强度，结果如表 2 所示。

[表 2]

	透湿性(g/m ² 天, 38°C, 95% RH, 100 μm)	热传导性 (W/mK)	粘合强度 (kgf/cm ²)
对比实施例	25	0.52	23
实施例 1	12	0.41	21
实施例 2	14	0.61	28
实施例 3	7	0.71	28
实施例 4	10	2.60	27
实施例 5	6	2.10	28
实施例 6	12	5.60	29
实施例 7	10	5.79	33
实施例 8	8	5.21	35

如表 2 所示，与对比实施例中制备的未添加任何无机填料的树脂组合物相比，根据本发明在实施例中制备的具有至少一种无机填料的树脂组合物显示出大大降低的透湿性和较好的隔湿功能。关于热传导性，具有 20 重量份无机填料的实施例 1-3 与对比实施例相似；而具有 40 重量份或更多无机填料的实施例 4-8 显示较高的热传导性。特别地，具有 90 重量份或更多不同粒径氧化铝的混合物的实施例 6-8 显示出高得多的热传导性。关于粘合强度，除实施例 1 外，其他的实施例都比对比实施例好。特别地，同时具有 AL-M43、AL-M41 和 AMS-9(氧化铝)的实施例 7 和 8 显示出较高的粘合强度。除滑石外，实施例 7 和 8 具有相同的组分和比例，其显示由于使用滑石使得隔湿功能和粘合强

度稍有增加，而热传导性稍有减小。

如上所述，本发明的光固化树脂组合物具有较好的粘合强度和阻隔湿功能，且能通过紫外线固化而无需加热。此外，该光固化树脂组合物也可防止在固化过程中收缩。特别地，由于热传导性的改善，该光固化树脂组合物增加了从装置向外界的热辐射率。由此，该光固化树脂可以有效地用于生产显示器，例如有机发光二极管(OLED)、液晶显示器(LCD)和可挠式显示器。虽然已参照优选的实施方案对本发明进行了详细描述，但本领域技术人员会意识到，在不偏离所附权利要求所指出的本发明的精神及范围下，可对本发明进行各种修改和替换。