



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I535740 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

- (21) 申請案號：103130194 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 01 日
- (51) Int. Cl. : *C08F220/10 (2006.01)* *C08F293/00 (2006.01)*
C08L53/00 (2006.01) *C08J5/18 (2006.01)*
C09J153/00 (2006.01) *C09J7/00 (2006.01)*
C09J5/00 (2006.01)
- (30) 優先權：2013/08/30 南韓 10-2013-0104460
 2014/09/01 南韓 10-2014-0115247
- (71) 申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
 南韓
- (72) 發明人：尹正愛 YOON, JEONG AE (KR)；金秀靜 KIM, SU JEONG (KR)；尹聖琇 YOON, SUNG SOO (KR)；李愨磯 LEE, MIN KI (KR)；金基暎 KIM, KEE YOUNG (KR)；池韓那 CHI, HANNA (KR)；洪詳賢 HONG, SANG HYUN (KR)；裴正植 BAE, JEONG SIK (KR)
- (74) 代理人：林志剛
- (56) 參考文獻：
- | | | | |
|----|--------------|----|-----------|
| TW | I274762B | CN | 1620471A |
| JP | 2001-181591A | US | 6989426B2 |
- 審查人員：黃淑雯
- 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 41 頁

(54) 名稱

嵌段共聚物

BLOCK COPOLYMER

(57) 摘要

本發明提供嵌段共聚物、製備嵌段共聚物之方法、樹脂組成物及膜。嵌段共聚物可用於抑制硬鏈段完全分離，即使在嚴峻的高溫條件下，該抑制係藉由增加硬鏈段周圍的化學交聯密度而不引起硬鏈段之玻璃轉換溫度增加，從而維持高溫耐久性。

A block copolymer, a method for preparing a block copolymer, a resin composition, and a film are provided. The block copolymer can be useful in inhibiting complete separation of the hard segment even under a severe high-temperature condition by increasing the chemical cross-linking density around the hard segment without causing an increase in glass transition temperature of the hard segment, thereby maintaining high-temperature durability.

指定代表圖：

圖 1



發明摘要

※申請案號：103130194

※申請日：103年09月01日

※IPC分類：

C08F220/10(2006.01)
C08F293/00(2006.01)
C08L53/00(2006.01)
C08J5/18(2006.01)
C09J153/00(2006.01)
C09J7/00(2006.01)
C09J5/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段共聚物

Block copolymer

● 【中文】

本發明提供嵌段共聚物、製備嵌段共聚物之方法、樹脂組成物及膜。嵌段共聚物可用於抑制硬鏈段完全分離，即使在嚴峻的高溫條件下，該抑制係藉由增加硬鏈段周圍的化學交聯密度而不引起硬鏈段之玻璃轉換溫度增加，從而維持高溫耐久性。

● 【英文】

A block copolymer, a method for preparing a block copolymer, a resin composition, and a film are provided. The block copolymer can be useful in inhibiting complete separation of the hard segment even under a severe high-temperature condition by increasing the chemical cross-linking density around the hard segment without causing an increase in glass transition temperature of the hard segment, thereby maintaining high-temperature durability.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【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】：無

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】(中文/英文)

嵌段共聚物

Block copolymer

【技術領域】

[0001] 本發明關於嵌段共聚物、製備嵌段共聚物之方法、可固化樹脂組成物及膜。

【先前技術】

[0002] 當膜係藉由使用具有二或多個不可混溶性嵌段之嵌段共聚物而形成時，則發生嵌段的相分離。在此例子中，根據各個嵌段的含量比而展現諸如球體結構、螺旋體結構、柱體結構、層狀結構之相。

[0003] 具有球體結構之相特別為其中球體域分散於基質中的相。因此，因為球體域可適合作為物理交聯點，所以此等相可被用於要求熱塑性性質之應用領域中，例如要求高的耐熱性及耐久性之技術領域。

【發明內容】

[0004] 本發明係指向提供嵌段共聚物、製備嵌段共聚物之方法、可固化樹脂組成物及膜。

[0005] 本發明的一個態樣係提供嵌段共聚物。嵌段

共聚物包括具有 25°C 或更高的玻璃轉換溫度之硬鏈段及具有 10°C 或更低的玻璃轉換溫度且包括從可交聯單體所衍生之聚合單元的軟鏈段。在此，從可交聯單體所衍生之聚合單元在鄰接硬鏈段之區域內具有比不鄰接硬鏈段之區域內更高的濃度。因此，在嵌段共聚物的軟鏈段中，可交聯官能基係以高密度存在於鄰接硬鏈段之區域內。因此，當相分離膜係藉由使用嵌段共聚物而形成且交聯時，可形成具有高交聯密度之殼層，其存在於硬鏈段周圍以圍繞硬鏈段，從而防止其中相在殼層完全不纏結時消失的情況，即使在比硬鏈段之玻璃轉換溫度更高的嚴峻高溫條件下。因此，可進一步確保膜在嚴峻的高溫條件下的耐久性。

[0006] 根據一個範例性實施態樣，根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物包括具有 25°C 或更高的玻璃轉換溫度之硬鏈段及具有 10°C 或更低的玻璃轉換溫度之軟鏈段。

[0007] 確切而言，“硬鏈段”係指在嵌段共聚物中展現相對堅硬的物理性質之區域及術語“軟鏈段”係指在嵌段共聚物中展現相對軟的物理性質之區域。

[0008] 根據一個範例性實施態樣，硬鏈段之玻璃轉換溫度可為 25°C 或更高，例如可在 30°C 至 200°C，50°C 至 100°C，或 55°C 至 90°C 之範圍內。在此玻璃轉換溫度範圍內的硬鏈段可以玻化相存在且展現堅硬的物理性質。

[0009] 而且，軟鏈段之玻璃轉換溫度可為 10°C 或更低，例如可在 -80°C 至 10°C，-80°C 至 5°C，或 -80°C 至 0°C

之範圍內。在此玻璃轉換溫度範圍內的軟鏈段在室溫下可具有分子流動性，從而展現軟的物理性質。

[0010] 在此說明書中，術語“室溫”可指未加熱或冷卻之自然溫度，例如約 10°C 至約 30°C，約 15°C 至約 30°C，約 20°C 至 30°C，約 25°C，或約 23°C。

[0011] 根據一個範例性實施態樣，形成硬鏈段的單體未受到特別的限制，只要單體可提供具有 25°C 或更高的玻璃轉換溫度之硬鏈段。例如，硬鏈段可包括從甲基丙烯酸系單體所衍生之聚合單元。

[0012] 甲基丙烯酸系單體的類型未受到特別的限制，且可為例如含有具有 1 至 18 個碳原子之烷基的甲基丙烯酸烷酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸苯甲酯或類似者。

[0013] 根據一個範例性實施態樣，當甲基丙烯酸烷酯中所包括的烷基具有過長的鏈時，則可能難以調整甲基丙烯酸烷酯之玻璃轉換溫度(T_g)。因此，可能較佳地使用含有具有 1 至 14 個碳原子，較佳為 1 至 12 個碳原子之烷基的甲基丙烯酸烷酯。此等單體可包括選自由下列者所組成之群組中至少一者：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸異壬酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異苸酯、甲基丙烯酸金剛烷酯和

甲基丙烯酸十四烷酯，其可單獨或以二或多個之組合使用。

[0014] 具有高玻璃轉換溫度之硬鏈段亦可使用芳族單體(諸如苯乙烯)形成。然而，當使用芳族單體時，鏈延長反應的效率比使用甲基丙烯酸酯時更差，導致差的嵌段共聚物合成效率。在根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物中，上述問題可藉由使用甲基丙烯酸系單體來形成硬鏈段而解決。

[0015] 而且，可包括的硬鏈段之量係以嵌段共聚物的總重量為基準計為 5 至 25 重量%，例如 5 至 15 重量%，10 至 25 重量%，或 7 至 17 重量%。

[0016] 根據一個範例性實施態樣，軟鏈段具有從含有可交聯官能基的可交聯單體所衍生之聚合單元。

[0017] 可交聯單體係藉由增加硬鏈段周圍的化學交聯密度而不引起硬鏈段之玻璃轉換溫度增加而配置，以抑制硬鏈段在高溫下完全分離。在此例子中，可交聯單體係以聚合狀態包括在軟鏈段中。

[0018] 圖 1 為顯示根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物的示意圖。根據一個範例性實施態樣，在嵌段共聚物的軟鏈段中，從含有可交聯官能基的可交聯單體所衍生之聚合單元在鄰接硬鏈段之區域內具有比不鄰接硬鏈段之區域內更高的濃度，如圖 1 中所示。因此，在嵌段共聚物的軟鏈段中，可交聯官能基在鄰接硬鏈段之區域內分配的量可比在不鄰接硬鏈段之區域內更大。亦即在嵌

段共聚物的軟鏈段中，可交聯官能基在鄰接硬鏈段之區域內存在的密度比不鄰接硬鏈段之區域內更高。

[0019] 圖 2 為顯示包括球體域之相分離結構的示意圖，該球體域係在使用根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物形成相分離膜時發生。

[0020] 如圖 2 中所示，當膜係以根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物形成且交聯時，則由於可交聯官能基在軟鏈段中的上述濃度分配而在硬鏈段周圍形成圍繞硬鏈段之具有高交聯密度的殼層。在此例子中，殼層可適用於防止其中球體域在硬鏈段完全不纏結時消失的情況，即使在比硬鏈段之玻璃轉換溫度更高的嚴峻溫度條件下。因此，可進一步確保膜在嚴峻的溫度條件下的耐久性。

[0021] 確切而言，在本說明書中，術語“從可交聯單體所衍生之聚合單元的濃度”係指在聚合物中形成軟鏈段的每 100 個重複的丙烯酸系單體單元之可交聯官能基的數量，表示當濃度增加時分配較大量的可交聯官能基。根據一個範例性實施態樣，在鄰接硬鏈段之軟鏈段區域內，在聚合物中每 100 個重複的丙烯酸系單體單元之可交聯官能基的數量可在 3 至 50，較佳為 5 至 30 之範圍內，及在不鄰接硬鏈段之軟鏈段區域內，在聚合物中每 100 個重複的丙烯酸系單體單元之可交聯官能基的數量可在 0.1 至 5，較佳為 0.5 至 3 之範圍內。

[0022] 在本說明書中，術語“鄰接硬鏈段之區域”

及“不鄰接硬鏈段之區域”亦分別指“在軟鏈段中相對靠近於硬鏈段之區域”及“在軟鏈段中相對遠離於硬鏈段之區域”。

[0023] 而且，形成軟鏈段之單體未受到特別的限制，只要其為可提供具有 10°C 或更低的玻璃轉換溫度之軟鏈段的單體。例如，軟鏈段可包括從丙烯酸系單體及可交聯單體所衍生之聚合單元。

[0024] 丙烯酸系單體的類型未受到特別的限制，且可包括例如含有 1 至 18 個碳原子之烷基的丙烯酸烷酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸烷酯及類似者。

[0025] 根據一個範例性實施態樣，在丙烯酸烷酯的例子中，在容易控制玻璃轉換溫度的方面，希望使用含有具有 1 至 14 個碳原子，較佳為 1 至 12 個碳原子之烷基的丙烯酸烷酯。此等丙烯酸系單體可包括選自由下列者所組成之群組中至少一者：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-乙基丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異壬酯、丙烯酸月桂酯和丙烯酸十四烷酯，其可單獨或以二或多個之組合使用。

[0026] 而且，可交聯單體可為含有至少一種選自由下列者所組成之群組中的可交聯官能基之單體：羥基、羧基、環氧基、環氧丙基、異氰酸酯基、醯胺基、胺基和烷氧基矽基。

[0027] 可使用例如含羥基之單體作為含羥基之可交

聯單體，諸如(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 6-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基辛酯、(甲基)丙烯酸羥基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甘油酯或(甲基)丙烯酸羥基丙二醇酯。而且，在本文亦可使用包括一或多種之組合的單體，但是本發明不限於此。可在本文使用的含羧基之單體可包括例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、伊康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、巴豆酸及類似者，但是本發明不限於此。而且，可在本文使用的含環氧丙基之可交聯單體可包括例如(甲基)丙烯酸環氧烷酯，諸如(甲基)丙烯酸環氧丙酯或(甲基)丙烯酸環氧基環己基甲酯，但是本發明不限於此。可在本文使用的含異氰酸酯基之可交聯單體可包括例如(甲基)丙烯酸 2-異氰酸基乙酯、異氰酸 1,1-雙(丙烯醯氧基甲基)乙酯、異氰酸(甲基)丙烯醯氧基乙酯、甲基-異丙烯基- α,α -二甲基苯甲基異氰酸酯、甲基丙烯醯基異氰酸酯或異氰酸烯丙酯；藉由二異氰酸酯化合物或聚異氰酸酯化合物與 2-羥基乙基(甲基)丙烯酸反應而獲得的丙烯醯基單異氰酸酯化合物；藉由二異氰酸酯化合物或聚異氰酸酯化合物與多元醇化合物及 2-羥基乙基(甲基)丙烯酸反應而獲得的丙烯醯基單異氰酸酯化合物；及類似者，但是本發明不限於此。可在本文使用的含醯胺基之單體可包括例如(甲基)丙烯醯胺、N-乙基吡咯啉酮、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二

甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸醯胺、二丙酮(甲基)丙烯酸醯胺及類似者，但是本發明不限於此。而且，可在本文使用的含胺基之單體可包括例如(甲基)丙烯酸 2-胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲基胺基丙酯及類似者，但是本發明不限於此。可在本文使用的含烷氧基矽基之單體可包括(甲基)丙烯酸 3-(三甲氧基矽基)丙酯或(甲基)丙烯酸 2-烯丙氧基乙酯，但是本發明不限於此。

[0028] 確切而言，術語“(甲基)丙烯酸酯”係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，及使用“(甲基)(meth)”的其他術語亦如上文所述。

[0029] 根據一個範例性實施態樣，根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物的數量平均分子量未受到特別的限制，且可在 5,000 至 500,000 之範圍內，例如 30,000 至 300,000，或 50,000 至 200,000。當嵌段共聚物的數量平均分子量少於 5,000 時，則由於非常小的分子量而不可輕易地發生相分離且在交聯過程中可能差的交聯效率。而且，當嵌段共聚物的數量平均分子量大於 500,000 時，則實質上可能難以使用稍後說明的活性自由基聚合方法來製備嵌段共聚物。當具有非常高的分子量之嵌段共聚物製備成溶液時，則由於高黏度而使可加工性可能變差。

[0030] 而且，嵌段共聚物可具有大於 1 及 3 或更小的分子量分布，例如 1.01 至 3，1.05 至 2.8，較佳為 1.1 至 2.0 之分子量分布。當嵌段共聚物之分子量分布大於 3

時，則不可能發生相分離或可能難以實現所欲形狀的相分離結構。

[0031] 另外，嵌段共聚物的形狀未受到特別的限制。例如，嵌段共聚物可為 A/B-型之二嵌段共聚物、A/B/A-型或 B/A/B-型之三嵌段共聚物、或其中各個嵌段之間的邊界未明確界定之梯度嵌段共聚物。

[0032] 本發明的另一範例性實施態樣係提供一種製備上述嵌段共聚物之方法。

[0033] 根據一個範例性實施態樣，製備方法包括第一聚合步驟及第二聚合步驟。

[0034] 第一聚合步驟為：將提供具有 25°C 或更高的玻璃轉換溫度之硬鏈段的單體聚合之步驟。在此，提供具有 25°C 或更高的玻璃轉換溫度之硬鏈段的單體可為上述甲基丙烯酸系單體。

[0035] 第二聚合步驟為：當提供具有 25°C 或更高的玻璃轉換溫度之硬鏈段的單體之轉化率大於或等於 60% 時，則終止聚合，及將可交聯單體與提供具有 10°C 或更低的玻璃轉換溫度之軟鏈段的單體放入反應器中互相聚合之步驟。

[0036] 在第二聚合步驟中，提供具有 10°C 或更低的玻璃轉換溫度之軟鏈段的單體可為上述之丙烯酸系單體。在此，可交聯單體係如上文所述，而因此以清楚起見而省略其說明。

[0037] 根據一個範例性實施態樣，第二聚合步驟可

包括(a)添加以包括丙烯酸系單體之嵌段共聚物的總重量為基準計為 2 至 50 重量%之丙烯酸系單體及以包括可交聯單體之嵌段共聚物的總重量為基準計為 60 至 100 重量%之可交聯單體，及將丙烯酸系單體與可交聯單體聚合，及(b)當所添加之單體的轉化率係在 5 至 90%之範圍內時，則進一步添加以包括丙烯酸系單體之嵌段共聚物的總重量為基準計為 50 至 98 重量%之丙烯酸系單體及以包括可交聯單體之嵌段共聚物的總重量為基準計為 0 至 40 重量%之可交聯單體，及將丙烯酸系單體與可交聯單體聚合。在此例子中，因為可交聯單體係在其中開始鏈延長反應的反應初期階段以相對較高的濃度存在及在進一步添加單體混合物之後以相對較低的濃度存在，所以可交聯單體的濃度偏差自然發生在聚合物鏈的縱向方向上。

[0038] 根據又另一範例性實施態樣，第二聚合步驟可進一步包括(c)添加以包括丙烯酸系單體之嵌段共聚物的總重量為基準計為 2 至 100 重量%之丙烯酸系單體及甲基丙烯酸系可交聯單體，及將丙烯酸系單體與甲基丙烯酸系可交聯單體聚合，及(d)當步驟(c)所添加之單體的轉化率係在 5 至 90%之範圍內時，則進一步添加以包括丙烯酸系單體之嵌段共聚物的總重量為基準計為 0 至 98 重量%之丙烯酸系單體，及將丙烯酸系單體聚合。在步驟(c)中，可隨意地進一步添加 2 至 100 重量%之量的丙烯酸系可交聯單體。在此例子中，因為丙烯酸系可交聯單體比丙烯酸系可交聯單體更快的速度添加，所以可製備其中甲基丙烯酸

系可交聯單體係以較高的密度分布在硬鏈段周圍的嵌段共聚物。另外，因為當步驟(d)中進一步添加丙烯酸系單體時，甲基丙烯酸系可交聯單體係以相對較低的濃度存在，所以進一步增加在聚合物鏈的縱向方向上之可交聯單體的濃度偏差。

[0039] 在製備方法中，聚合可根據其中可製備嵌段共聚物之各種已知的聚合方法進行。在反應條件的選擇容易性及可選擇的官能基多樣性方面，較佳地可使用活性自由基聚合方法進行聚合。

[0040] 術語“活性自由基聚合方法”係指其中聚合係以其中活性聚合物鏈的末端以自由基形式存在的狀態進行的活性聚合方法。在此例子中，該術語係指其中僅進行引發反應及生長反應而實質上不進行轉移反應及終止反應之聚合方法，其不同於自由基聚合方法。

[0041] 在活性自由基聚合方法中，有可能建立其中活性基種類可快速且可逆地轉變成更穩定的共價鍵結種類(例如，休眠(dormant)種類)之系統，以便藉由高反應性活性基種類所引起之副反應有效地控制轉移反應及終止反應。

[0042] 而且，在活性自由基聚合方法之引發反應中，活性基種類可使用各種方法來形成。例如，活性基種類可藉由外部物理或化學刺激來形成。藉由化學刺激來形成活性基種類之方法的實例可包括氮氧化物媒介之自由基聚合(NMP)方法(其係使用在熱施予聚合引發劑時由可逆式

反應活化之基)、TEMPO、原子轉移自由基聚合(ATRP)方法(其係使用由過渡金屬可逆式活化引發劑末端的碳-鹵素鍵而形成之基)、可逆式加成斷鏈轉移(RAFT)自由基聚合方法(其中生長基係使用當聚合物鏈末端受到基攻擊時可逆式轉移聚合物鏈末端的官能基之方法而形成)及類似方法。

[0043] 本發明的又另一範例性實施態樣提供包括上述嵌段共聚物之可固化樹脂組成物。根據一個範例性實施態樣，樹脂組成物可為壓敏性黏著劑組成物。

[0044] 根據一個範例性實施態樣，樹脂組成物除了嵌段共聚物以外可進一步包括交聯劑。可進一步包括交聯劑以促進丙烯酸聚合物之間的交聯反應，且該交聯劑可適用於藉由形成交聯結構來改進黏著可靠性，以維持壓敏性黏著劑層在加熱時的黏結性。

[0045] 根據一個範例性實施態樣，交聯劑未受到特別的限制，但是可考慮包括在樹脂組成物內的可交聯官能基而適當地使用各種類已知的交聯劑，諸如單官能性交聯劑或多官能性交聯劑。例如，當嵌段共聚物中的可交聯官能基為羥基時，可使用以異氰酸酯為主之化合物作為交聯劑，及當嵌段共聚物中的可交聯官能基為環氧基時，可使用聚酸化合物。另外，可使用選自由下列者所組成之群組中至少一者作為交聯劑：以環氧基為主之化合物、以氮丙啶為主之化合物及金屬螯合物為主之化合物，但是本發明不限於此。而且，以異氰酸酯為主之化合物未受到特別的

限制。例如，可在本文使用的以異氰酸酯為主之化合物可包括選自由下列者所組成之群組中至少一者：甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、亞甲基雙(4-苯基甲烷)三異氰酸酯和其與多元醇(諸如三羥甲基丙烷)之反應產物。例如，可在本文使用的以環氧基為主之化合物可包括選自由下列者所組成之群組中至少一者：乙二醇二環氧丙基醚、聚乙二醇二環氧丙基醚、三環氧丙基醚、甘油二環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、二環氧丙基苯胺、N,N,N',N'-四環氧丙基乙二胺和 N,N,N',N'-四環氧丙基-1,3-二甲基苯，但是本發明不限於此。而且，可在本文使用的以氮丙啶為主之化合物的實例可包括選自由下列者所組成之群組中至少一者：N,N'-甲苯-2,4-雙(1-氮丙啶甲醯胺)、N,N'-二苯基甲烷-4,4'-雙(1-氮丙啶甲醯胺)、三伸乙基三聚氰胺、雙異丙塔羅基(bisisoprotaloyl)-1-(2-甲基氮丙啶)和三-1-氮丙啶基氧化磷，但是本發明不限於此。

[0046] 根據一個範例性實施態樣，可包括的交聯劑量係以 100 重量份樹脂組成物為基準計為 0.01 重量份至 10 重量份。例如，可包括在樹脂組成物中的交聯劑量係以 100 重量份樹脂組成物為基準計為 0.1 重量份至 3 重量份，1 重量份至 7 重量份，2 重量份至 5 重量份，或 0.01

重量份至 5 重量份，但是本發明不限於此。在此含量範圍內可極佳地維持壓敏性黏著劑層的黏結性及耐久性。

[0047] 除了上述嵌段共聚物以外，至少一種選自由下列者所組成之群組中的添加劑亦可進一步包括在樹脂組成物中：增黏性樹脂、以矽烷為主之偶合劑、抗靜電劑、近紅外線吸收劑、UV 穩定劑、抗氧化劑、調色劑、強化劑、填充劑、防沫劑、界面活性劑、交聯觸媒、調平劑和塑化劑，其含量範圍對本發明的效應沒有影響。

[0048] 例如，根據本發明的一個範例性實施態樣之樹脂組成物可進一步包括增黏性樹脂。在此例子中，增黏性樹脂可容許樹脂組成物展現壓敏性黏著性。增黏性樹脂的類型未受到特別的限制。例如，可在本文使用的增黏性樹脂可包括環氧樹脂、烴樹脂或其氫化產物、松香樹脂或其氫化產物、松酯樹脂或其氫化產物、萜烯樹脂或其氫化產物、萜烯酚樹脂或其氫化產物、聚合之松香樹脂或聚合之松酯樹脂，其可單獨或組合使用。

[0049] 可包括的增黏性樹脂量係以 100 重量份樹脂組成物為基準計為 1 重量份至 100 重量份。當增黏性樹脂的含量為 1 重量份或更多時，則可確保添加效應。另一方面，當增黏性樹脂的含量少於或等於 100 重量份時，則可確保改進相容性及黏結性之效應。

[0050] 而且，樹脂組成物可進一步包括以矽烷為主之偶合劑。例如，以矽烷為主之偶合劑可包括乙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4 環氧基環己基)、 γ -環丙氧基丙基三乙氧基

矽烷、 γ -環丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -環丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-巯丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷、 γ -乙醯乙酸酯丙基三甲氧基矽烷、 γ -乙醯乙酸酯丙基三乙氧基矽烷、 β -氰乙醯基三甲氧基矽烷、 β -氰乙醯基三乙氧基矽烷或乙醯氧基乙醯三甲氧基矽烷，其可單獨或組合使用。可特別使用含有乙醯乙酸酯基或 β -氰乙醯基的以矽烷為主之偶合劑，但是本發明不限於此。

[0051] 可包括在樹脂組成物中的以矽烷為主之偶合劑量係以 100 重量份樹脂組成物為基準計為 0.01 重量份至 5 重量份。例如，可包括在樹脂組成物中的以矽烷為主之偶合劑量係以 100 重量份樹脂組成物為基準計為 0.1 重量份至 3 重量份，1 重量份至 4 重量份，2 重量份至 3 重量份，或 0.01 重量份至 1 重量份，但是本發明不限於此。當以矽烷為主之偶合劑的含量為 0.01 重量份或更多時，則可確保增強壓敏性黏著性的效應。另一方面，當以矽烷為主之偶合劑的含量為少於或等於 5 重量份時，則沒有可使耐久可靠性變差的可能性。

[0052] 而且，樹脂組成物可進一步包括抗靜電劑。在此例子中，可使用任何化合物作為抗靜電劑，只要其可

使壓敏性黏著劑具備有抗靜電性能而對壓敏性黏著劑的透明性、可加工性及耐久性不施加負面效應，因為該化合物與包括在組成物中的其他組份(諸如以丙烯酸酯為主之共聚物)具有極佳的相容性。

[0053] 可包括的抗靜電劑量係以 100 重量份樹脂組成物為基準計為 0.01 重量份至 5 重量份。例如，可包括在樹脂組成物中的抗靜電劑量係以 100 重量份樹脂組成物為基準計為 0.1 重量份至 3 重量份，1 重量份至 4 重量份，2 重量份至 3 重量份，或 0.01 重量份至 2 重量份，但是本發明不限於此。當抗靜電劑的含量為 0.01 重量份或更多時，則可達成所欲抗靜電效應。另一方面，當抗靜電劑的含量為少於或等於 5 重量份時，則由於與其他組份極佳的相容性而沒有可使壓敏性黏著劑的耐久可靠性或透明性變差的可能性。

[0054] 再者，樹脂組成物可進一步包括交聯觸媒。在此，交聯觸媒未受到特別的限制，只要其為可調節固化速率之觸媒。可使用選自由下列者所組成之群組中至少一者作為交聯觸媒：二月桂酸二丁錫、三乙胺、二伸乙基三胺、羧酸鈹和鋳螯合劑。

[0055] 可包括的交聯觸媒量係以 100 重量份樹脂組成物固體含量為基準計為 0.001 至 5 重量份。

[0056] 此外，樹脂組成物可進一步包括用於光固化之近紅外線吸收劑及 UV 穩定劑。樹脂組成物可隨意地進一步包括構成物理性質的添加劑，諸如抗氧化劑、調色

劑、強化劑、填充劑、防沫劑、界面活性劑或塑化劑。

[0057] 樹脂組成物可被廣泛地用於要求極佳的耐久性之技術領域中。例如，樹脂組成物可被用作為偏光板的壓敏性黏著劑、各種顯示裝置之保護膜的壓敏性黏著劑、或各種顯示裝置之填縫隙材料，但是本發明不限於此。

[0058] 本發明的又另一範例性實施態樣係提供由可固化樹脂組成物所形成且包括樹脂組成物之固化產物的膜，例如壓敏性黏著劑膜。

[0059] 樹脂組成物包括嵌段共聚物。因此，當樹脂組成物形成膜時，則膜具有相分離結構。

[0060] 根據一個範例性實施態樣，相分離結構包括球體域。

[0061] 球體域適用為膜中的物理交聯點，且具有物理交聯點之相分離共聚物膜可比習知的共聚物膜展現卓越的物理耐久性。因此，從上述嵌段共聚物所製得之具有包括球體域的相分離結構之膜可展現比從具有與嵌段共聚物相同的分子量之無規共聚物可製得之膜更高的物理耐久性，且可具有所欲物理耐久性，即使當膜係從具有相對低的分子量之共聚物製得時。而且，藉由使用具有低分子量的聚合物可在製備過程期間輕易地調整黏度，從而造成相對增加的聚合物溶液濃度。因為製得高濃度的聚合物溶液，所以可改進生產率，且從聚合物溶液所製得之共聚物膜可具有極佳的尺寸穩定性。再者，在製備膜時可縮短乾燥過程，使其有可能以合乎經濟的方法形成膜。

[0062] 而且，根據本發明的範例性實施態樣的具有相分離結構之膜為藉由化學交聯及物理交聯二者所形成的嵌段共聚物膜。因此，由於硬鏈段在高溫下軟化，使該膜具有與以化學交聯所形成的嵌段共聚物膜相比而消除集中於膜或基板中的應力之優點。因此，膜可有效地應用於要求應力鬆弛的一些應用領域，亦即在其中使用薄基板的具有多層結構之膜中使用中間層材料。例如，膜可有效地應用為使用薄玻璃基板的顯示裝置之壓敏性黏著劑膜，或填縫隙材料。

[0063] 而且，當嵌段共聚物膜的硬鏈段在比玻璃轉換溫度更高的溫度下軟化時，其展現應力鬆弛效應，但是當膜重複暴露於高溫條件時，則可能使耐久性變差。這是因為在比玻璃轉換溫度更高的溫度下互相混合的兩個相可輕易地再分離，且與製備膜相比，在沒有溶劑時可輕易地再形成物理交聯點。而且，硬鏈段之玻璃轉換溫度不可能無限地增加而在高溫下改進耐久性。這是因為當固體含量維持在高濃度時出現的優點可能由於當硬鏈段有高的玻璃轉換溫度時進一步增加的聚合物黏度而喪失。

[0064] 然而，根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物膜可藉由增加硬鏈段周圍的化學交聯密度而不引起硬鏈段之玻璃轉換溫度增加而抑制硬鏈段完全分離，即使在嚴峻的高溫條件下。因此，嵌段共聚物膜可展現應力鬆弛特徵，且同時維持高溫耐久性。

[0065] 根據一個範例性實施態樣，可將壓敏性黏著

劑膜例如應用於偏光板。例如，本發明係指向包括基底層及在基底層的一或兩個表面上所形成且包括樹脂組成物之壓敏性黏著劑膜的光學元件。

[0066] 基底層可為偏光器、偏光板、阻滯板、視角補償膜或亮度增強膜。根據一個範例性實施態樣，基底層可為偏光板。

[0067] 在偏光板中所包括的偏光膜類型未受到特別的限制。例如，可使用在相關技術中已知的一般類型之偏光膜而沒有限制，諸如以聚乙烯醇為主之偏光膜。

[0068] 偏光膜為可從在所有方向上振盪的入射光擷取在一個方向上振盪的光之功能性膜。此等偏光膜可具有例如其中二色性顏料被吸附在以聚乙烯醇為主之樹脂膜上且於其中配向的結構。構成偏光膜的以聚乙烯醇為主之樹脂可例如藉由膠凝以聚乙酸乙烯酯為主之樹脂而獲得。在此例子中，可在本文使用的以聚乙酸乙烯酯為主之樹脂可包括與乙酸乙烯酯可共聚合之另一單體的共聚物，以及乙酸乙烯酯的單聚合物。確切而言，與乙酸乙烯酯可共聚合之單體的實例可包括不飽和羧酸、烯烴、乙烯醚、不飽和磺酸和含有銨基團之丙烯醯胺，其可單獨或組合使用，但是本發明不限於此。

[0069] 偏光膜可藉由施予此等以聚乙烯醇為主之樹脂膜一系列的過程而製得，包括拉長此等以聚乙烯醇為主之樹脂膜的過程(例如，單軸拉長)、以二色性顏料染色以聚乙烯醇為主之樹脂膜且吸附二色性染料的過程、以硼酸

水溶液處理具有二色性染料吸附於其中的以聚乙烯醇為主之樹脂膜的過程、及清洗以硼酸水溶液處理之膜的過程。確切而言，可使用碘或二色性有機染料作為二色性染料。

[0070] 而且，偏光板可進一步包括在偏光膜的一或兩個表面上所形成之保護膜。在此例子中，壓敏性黏著劑膜可形成於保護膜的至少一個表面上。保護膜的類型未受到特別的限制。例如，可在本文使用的保護膜可包括以纖維素為主之膜，諸如三乙醯基纖維素(TAC)；以聚酯為主之膜，諸如聚碳酸酯膜或聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)；以聚醚砜為主之膜；或具有單層結構或其中至少兩層堆疊之結構的膜，諸如聚乙烯膜、聚丙烯膜或使用乙烯-丙烯共聚合物或具有以環為主或降莖烯結構之樹脂所製得的以聚烯烴為主之膜。

[0071] 而且，偏光板可進一步包括至少一種選自由下列者所組成之群組中的功能性層：保護層、反射層、抗眩光層、阻滯板、廣視角補償膜及亮度增強膜。

[0072] 在本發明中，在此等偏光板上形成壓敏性黏著劑膜之方法未受到特別的限制。例如，壓敏性黏著劑膜可使用以下方法而形成：以樹脂組成物或包括樹脂組成物之塗佈溶液使用典型的工具(諸如缺角輪塗佈機或塗佈棒)塗佈基底且固化樹脂組成物或塗佈溶液之方法，或以樹脂組成物塗佈可剝離之基底的表面、固化樹脂組成物且轉移所形成的壓敏性黏著劑膜之方法。

[0073] 而且，在此等過程中固化樹脂組成物之方法

未受到特別的限制。例如，樹脂組成物可藉由施予樹脂組成物適當的老化過程，可得以容許組成物中所包括的丙烯酸聚合物與交聯劑互相反應而固化，或藉由以可誘發光可聚合化合物的聚合反應之光照射而固化，例如以紫外(UV)射線及類似者照射。根據一個範例性實施態樣，以UV射線照射可例如使用工具進行，諸如高壓汞燈、無電極燈或氙燈。而且，在UV射線固化時的光照明強度未受到特別的限制，只要經控制以達成充份固化而不引起一般物理性質的損害。例如，照明強度較佳為 50 mW/cm^2 至 $1,000 \text{ mW/cm}^2$ 之範圍內，及光強度較佳為 50 mJ/cm^2 至 $1,000 \text{ mJ/cm}^2$ 之範圍內。

[0074] 而且，本發明係指向藉助於光學元件的壓敏性黏著劑膜而連接至液晶面板的液晶顯示裝置。例如，光學元件可為偏光板。

[0075] 在裝置中，可使用所有類型的已知面板作為液晶面板，例如各種惰性基質面板，諸如扭轉向列型(TN)面板、超扭轉向列型(STN)面板、鐵電型(F)面板和聚合物分散型(PD)面板；各種活性基質面板，諸如二端點面板和三端點面板；平面轉換型(IPS)面板和垂直配向型(VA)面板。

[0076] 而且，在液晶顯示裝置中的其他組件之類型亦未受到特別的限制，例如上/下基板，諸如彩色濾光片基板或陣列基板。例如，可使用在相關技術中已知的組件而沒有限制。

本發明的有利效應

[0077] 根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物可用於抑制硬鏈段完全分離，即使在嚴峻的高溫條件下，該抑制係藉由增加硬鏈段周圍的化學交聯密度而不引起硬鏈段之玻璃轉換溫度增加，從而維持高溫耐久性。

【圖式簡單說明】

[0078] 圖 1 為顯示根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物的示意圖；及

[0079] 圖 2 為顯示包括球體域之相分離結構的示意圖，該球體域係在使用根據本發明的一個範例性實施態樣之嵌段共聚物形成相分離膜時發生。

【實施方式】

範例性實施態樣之詳細說明

[0080] 本發明的範例性實施態樣將於下文詳細說明。然而，本發明不限於下文所揭示之實施態樣，但是可以各種形式執行。說明以下的實施態樣，以便那些熟習所屬技術領域者能夠具體化且實施本發明。

[0081] 製備共聚物

[0082] 製備實施例 1

[0083] 將用作為製備硬鏈段的單體之 50 克甲基丙烯

酸甲酯(MMA)與 50 克甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、100 克乙酸乙酯(EA)溶劑及 0.65 克 2-溴異丁酸乙酯(EBiB) ATRP 引發劑添加至 500 毫升圓底燒瓶中且將燒瓶密封。將反應燒瓶以氮氣起泡 30 分鐘以移除氧，且浸入在 60°C 下加熱之油浴中。將 0.24 克 CuBr 放入分開安排的移除氧之 10 毫升小瓶中，且接著添加 0.44 克 N,N,N',N'',N'''-五甲基二仲乙基三胺(PMDETA)及 7 毫升無氧的 N,N-二甲基甲醯胺(DMF)，以製備 ATRP 觸媒溶液。將在氮氛圍下所製得之觸媒溶液放入燒瓶中且引發反應。將先前準備之燒瓶以氮氣起泡 30 分鐘以移除溶液的氧，且接著在 60°C 之油浴中加熱。在加熱 7 小時之後，將燒瓶打開且暴露於氧，接著終止反應。結果製得 P(MMA-co-BMA)巨引發劑(MI1)，其具有 72%之單體轉化率，26,000 之數量平均分子量(Mn)，1.22 之 PDI (Mw/Mn)及 55°C 之玻璃轉換溫度。將藉由以甲醇沉澱而純化之 30 克 MI1、27 克丙烯酸正丁酯(BA)、15 克丙烯酸 4-羥基丁酯(HBA)及 72 克 EA 放入 1 公升反應器中且以氮氣起泡 30 分鐘以移除氧。控制反應溫度為 60 °C 且維持氮氛圍。製備包括 0.016 克 CuBr₂、0.052 克參(2-吡啶基甲基)胺(TPMA)及 1.4 毫升 DMF 之觸媒溶液且放入反應器中，並添加 0.75 克二辛酸錫作為觸媒還原劑，以引發反應。使用 ¹H-NMR 測量反應轉化率，且當 BA 之轉化率到達 30%時，將事先移除氧的 250 克 BA 與 250 克 EA 之混合物放入反應浴中，且將反應浴溫度維持在 60°C。在 15 小時之後終止反應，且製得其中交聯官能

基不均勻地分布在硬鏈段周圍的 P(MMA-co-BMA)-b-P(BA-co-HBA)共聚物溶液。在此例子中揭露共聚物具有 68%之單體轉化率，189,000 之數量平均分子量(Mn)，1.33 之 PDI (Mw/Mn) 及 14% 之 P(MMA-co-BMA) 含量 (¹H-NMR)。

[0084] 製備實施例 2

[0085] 將在製備實施例 1 中所製得的 30 克 MI1、30 克 BA、20 克甲基丙烯酸 2-羥基丙酯(HPMA)及 65 克 EA 放入 1 公升反應器中，且以氮起泡 30 分鐘以移除氧。控制反應溫度為 60°C，同時維持氮氛圍。製備包括 0.016 克 CuBr₂、0.052 克 TPMA 及 1.4 毫升 DMF 之觸媒溶液且放入反應器中，並添加 0.75 克二辛酸錫作為觸媒還原劑，以引發反應。使用 ¹H-NMR 測量反應轉化率，且當 BA 之轉化率到達 50%時，將事先移除氧的 250 克 BA 與 250 克 EA 之混合物放入反應浴中，且將反應浴溫度維持在 60 °C。在 15 小時之後終止反應，且製得其中交聯官能基不均勻地分布在硬鏈段周圍的 P(MMA-co-BMA)-b-P(BA-co-HPMA)共聚物溶液。在此例子中揭露共聚物具有 65%之單體轉化率，163,000 之數量平均分子量(Mn)，1.34 之 PDI (Mw/Mn)及 13%之 P(MMA-co-BMA)含量 (¹H-NMR)。

[0086] 製備實施例 3

[0087] 添加 50 克 MMA、84 克甲基丙烯酸環己酯

(CHMA)、134 克 EA、0.65 克 EBiB、0.24 克 CuBr 及 0.44 克 PMDETA，且與製備實施例 1 相同的方式製得 P(MMA-co-CHMA)巨引發劑(MI2)(具有 79%之單體轉化率，33,000 之 Mn，1.18 之 PDI (Mw/Mn)及 91°C 之 Tg)。將藉由以甲醇沉澱而純化之 30 克 MI2、58 克丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)、12 克丙烯酸 4-羥基丁酯(HBA)及 100 克 EA 放入 1 公升反應器中，且以氮起泡 30 分鐘以移除氧。控制反應溫度為 60°C，同時維持氮氛圍。製備包括 0.016 克 CuBr₂、0.052 克 TPMA 及 1.4 毫升 DMF 之觸媒溶液且放入反應器中，並添加 0.75 克二辛酸錫作為觸媒還原劑，以引發反應。使用 ¹H-NMR 測量反應轉化率，且當 BA 之轉化率到達 50%時，將事先移除氧的 250 克 BA 與 250 克 EA 之混合物放入反應浴中，且將反應浴溫度維持在 60°C。在 15 小時之後終止反應，且製得其中交聯官能基不均勻地分布在硬鏈段周圍的 P(MMA-co-CHMA)-b-P(EHA-co-HBA)共聚物溶液。在此例子中揭露共聚物具有 75%之單體轉化率，260,000 之數量平均分子量(Mn)，1.42 之 PDI (Mw/Mn) 及 11% 之 P(MMA-co-CHMA) 含量 (¹H-NMR)。

[0088] 製備實施例 4

[0089] 添加 100 克 MMA、100 克 EA、0.65 克 EBiB、0.24 克 CuBr 及 0.44 克 PMDETA，且與製備實施例 1 相同的方式製得 PMMA 巨引發劑(MI3)(具有 75%之單

體轉化率，25,500 之 Mn，1.21 之 PDI (Mw/Mn)及 105°C 之 Tg)。將藉由以甲醇沉澱而純化之 30 克 MI3、92 克 BA、5 克甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)及 107 克 EA 放入 1 公升反應器中，且以氮起泡 30 分鐘以移除氧。控制反應溫度為 60°C，同時維持氮氛圍。製備包括 0.016 克 CuBr₂、0.052 克 TPMA 及 1.4 毫升 DMF 之觸媒溶液且放入反應器中，並添加 0.75 克二辛酸錫作為觸媒還原劑，以引發反應。使用 ¹H-NMR 測量反應轉化率，且當 BA 之轉化率到達 30%時，將事先移除氧的 185 克 BA 與 185 克 EA 之混合物放入反應浴中，且將反應浴溫度維持在 60°C。在此時，GMA 之轉化率為 67%。在 15 小時之後終止反應，且製得其中交聯官能基不均勻地分布在硬鏈段周圍的 PMMA-b-P(BA-co-GMA)共聚物溶液。在此例子中揭露共聚物具有 72%之單體轉化率，194,000 之數量平均分子量(Mn)，1.33 之 PDI (Mw/Mn)及 13%之 PMMA 含量(¹H-NMR)。

[0090] 製備實施例 5

[0091] 添加在製備實施例 4 中所製得的 30 克 MI3、92 克 BA、15 克甲基丙烯酸 N,N-二甲基胺基乙酯(DMAEA)、107 克 EA、0.016 克 CuBr₂、0.052 克 TPMA 及 0.75 克二辛酸錫，且與製備實施例 4 相同的方式進行反應。當 BA 及 DMAEA 之轉化率分別到達約 30%及 65%時，則進一步添加 185 克 BA 及 185 克 EA，以製備

PMMA-b-P(BA-co-DMAEA)共聚物溶液(具有 77%之單體轉化率，182,000 之 M_n ，1.36 之 PDI (M_w/M_n)及 12%之 PMMA 含量($^1\text{H-NMR}$))。

[0092] 比較用製備實施例 1

[0093] 將在製備實施例 1 中所製得的 30 克 MI1、277 克 BA、15 克 HBA 及 292 克 EA 放入 1 公升反應器中，且以氮起泡 30 分鐘以移除氧。控制反應溫度為 60 °C，同時維持氮氛圍。製備包括 0.016 克 CuBr_2 、0.052 克 TPMA 及 1.4 毫升 DMF 之觸媒溶液且放入反應器中，並添加 0.75 克二辛酸錫作為觸媒還原劑，以引發反應。在 15 小時之後終止反應，且製得其中交聯官能基均勻地分布在軟鏈段中的 P(MMA-co-BMA)-b-P(BA-co-HBA)共聚物溶液。在此例子中揭露共聚物具有 69%之單體轉化率，191,000 之數量平均分子量(M_n)，1.31 之 PDI (M_w/M_n)及 14%之 P(MMA-co-BMA)含量($^1\text{H-NMR}$)。

[0094] 比較用製備實施例 2

[0095] 將在製備實施例 4 中所製得的 30 克 MI3、277 克 BA、15 克 GMA 及 292 克 EA 放入 1 公升反應器中，且以氮起泡 30 分鐘以移除氧。控制反應溫度為 60 °C，同時維持氮氛圍。製備包括 0.016 克 CuBr_2 、0.052 克 TPMA 及 1.4 毫升 DMF 之觸媒溶液且放入反應器中，並添加 0.75 克二辛酸錫作為觸媒還原劑，以引發反應。在 15

小時之後終止反應，且製得其中交聯官能基均勻地分布在軟鏈段中的 PMMA-b-P(BA-co-GMA)共聚物溶液。在此例子中揭露共聚物具有 69%之單體轉化率，191,000 之數量平均分子量(Mn)，1.31 之 PDI (Mw/Mn)及 14%之 PMMA 含量(¹H-NMR)。

[0096] 比較用製備實施例 3

[0097] 將 15 克 MMA、15 克 BMA、190 克 BA、10 克 HBA 與 292 克 EA 之混合物放入 1 公升反應器中，且以氮起泡 30 分鐘以移除溶解之氧。將反應溫度控制為 70 °C 且添加 0.18 克熱聚合引發劑 2,2'-偶氮雙異丁腈 (AIBN)，並接著反應 15 小時。接著終止反應。結果製得無規共聚物溶液。在此例子中揭露無規共聚物具有 96%之單體轉化率，98,000 之數量平均分子量(Mn)，5.82 之 PDI (Mw/Mn)及 13%之 PMMA 含量(¹H-NMR)。

[0098] 比較用製備實施例 4

[0099] 將 100 克苯乙烯(S)、100 克 EA 及 0.65 克 EBiB 放入圓底燒瓶中且將燒瓶密封。將反應燒瓶以氮起泡 30 分鐘以移除氧，且浸入在 60°C 下加熱之油浴中。將 0.24 克 CuBr 放入分開安排的移除氧之 10 毫升小瓶中，且接著添加 0.44 克 PMDETA 及 7 毫升無氧 DMF，以製備 ATRP 觸媒溶液。將在氮氛圍下所製備之觸媒溶液放入燒瓶中且引發反應。將事先準備之燒瓶以氮起泡 30 分鐘以

移除溶液的氧，且接著在 60°C 之油浴中加熱。在加熱 7 小時之後，將燒瓶打開且暴露於氧，接著終止反應。結果製得 PS 巨引發劑(MI4)，其具有 70%之單體轉化率，23,800 之數量平均分子量(Mn)，1.24 之 PDI (Mw/Mn)及 100°C 之玻璃轉換溫度。與製備實施例 4 相同的方式進行反應，除了使用藉由以甲醇沉澱而純化之 MI4 代替 MI3 以外，以製得其中交聯官能基不均勻地分布在硬鏈段周圍的 PS-b-P(BA-co-GMA)共聚物溶液。在此例子中揭露共聚物具有 77%之單體轉化率，134,000 之數量平均分子量(Mn)，2.75 之 PDI (Mw/Mn)及 12%之 PS 含量(¹H-NMR)。

[0100] 製備可交聯樹脂組成物及相分離膜

[0101] 實施例 1

[0102] 添加 10 克(以固體含量為基準計)以製備實施例 1 所製得的嵌段共聚物、0.2 克甲苯二異氰酸酯作為交聯劑及 0.01 克二月桂酸二丁錫作為固化促進劑，且接著添加 EA 作為溶劑，以製備具有 30%之固體含量的溶液。將經矽化合物釋出處理之聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)膜(厚度：38 微米，在市場上取自 Mitsubishi Corporation 的 MRF-38)的經釋出處理之表面以溶液塗佈，使得塗層在乾燥之後可具有約 25 微米厚度且在對流烘箱中以 130°C 乾燥 30 分鐘。在乾燥過程中同時誘發相分離及交聯。以原子力顯微術(AFM)之相模式觀察因此製得的試驗樣品之表面，以獲得影像。結果可看出適當地形成球體相。

[0103] 實施例 2 和 3

[0104] 其中適當地形成球體相的交聯之相分離膜係與實施例 1 相同的方式製得，除了分別使用在製備實施例 2 和 3 中所製得的嵌段共聚物來代替實施例 1 中所使用的製備實施例 1 之嵌段共聚物以外。

[0105] 實施例 4 和 5

[0106] 添加 10 克(以固體含量為基準計)以製備實施例 4 或 5 中所製得的嵌段共聚物、0.2 克丁二酸酐及 0.03 克 2-甲基咪唑，且接著添加 EA 作為溶劑，以製備具有 30%之固體含量的溶液。將經矽化合物釋出處理之 PET 膜(厚度：38 微米，在市場上取自 Mitsubishi Corporation 的 MRF-38)的經釋出處理之表面以溶液塗佈，使得塗層在乾燥之後可具有約 25 微米厚度且在對流烘箱中以 130°C 乾燥 30 分鐘。在乾燥過程中同時誘發相分離及交聯。結果製得具有於其中形成的球體相之相分離膜。

[0107] 比較用實施例 1

[0108] 與實施例 1 相同的方式製得具有 30%之固體含量的組成物溶液，除了使用在比較用製備實施例 1 中所製得的嵌段共聚物以外。隨後與實施例 1 相同的方式使用該溶液製備相分離膜。

[0109] 比較用實施例 2

[0110] 與實施例 4 相同的方式製得具有 30%之固體含量的組成物溶液，除了使用在比較用製備實施例 2 中所製得的嵌段共聚物以外。隨後與實施例 1 相同的方式使用該溶液製備相分離膜。

[0111] 比較用實施例 3

[0112] 與實施例 4 相同的方式製得具有 30%之固體含量的組成物溶液，除了使用在比較用製備實施例 3 中所製得的無規共聚物以外。隨後與實施例 1 相同的方式使用該溶液製備膜。在此例子中，由於使用無規共聚物樹脂而未觀察到細微相。

[0113] 比較用實施例 4

[0114] 與實施例 4 相同的方式製得具有 30%之固體含量的組成物溶液，除了使用在比較用製備實施例 4 中所製得的嵌段共聚物以外。隨後與實施例 1 相同的方式使用該溶液製備膜。在此例子中，未觀察到球體像的形成，因為共聚物具有相對高的分子量分布值(M_w/M_n)。

[0115] 在用作為偏光板的壓敏性黏著劑時的耐久性評估

[0116] 1. 製備偏光板樣本

[0117] 使用在實施例 1 和 2 及比較用實施例 1 和 3

中所製得的包括嵌段共聚物及無規共聚物之每一樹脂組成物在玻璃基板與偏光板之間形成壓敏性黏著劑層。將實施例 1 及比較用實施例 1 和 3 中所製得的每一樹脂膜連接至偏光板，以製備偏光板樣本。將偏光板樣本切割成具有 180 公分×320 公分(長度×寬度)大小的片且連接至市場上可取得的具有 0.7 毫米厚度之 LCD 面板。隨後將面板貯存在 50°C 及 5 大氣壓下 20 分鐘，以製備樣品偏光板。

[0118] 2. 抗熱耐久性評估

[0119] 為了評估因此製得的樣品偏光板之抗熱耐久性，將製得的樣品偏光板在 90°C 之溫度條件下保持約 300 小時，且以肉眼觀察在壓敏性黏著劑之表面上的氣泡形成及壓敏性黏著劑的剝離。抗熱耐久性係根據以下的評估準則評估。

[0120] < 評估抗熱耐久性的準則 >

[0121] ○：沒有氣泡形成且未剝離

[0122] △：稍微觀察到氣泡形成且剝離

[0123] ×：稍微觀察到較多數量的氣泡形成且剝離

[0124] 將耐久性評估結果列示於下表 1 中。

[0125] 表 1

	聚合物類型	硬鏈段之 Tg	耐久性
實施例 1	嵌段聚合物	55°C	○
實施例 2	嵌段聚合物	55°C	○
比較用實施例 1	嵌段聚合物	55°C	×
比較用實施例 3	無規聚合物	-	×

[0126] 在用作為連接在 ITO 玻璃退火期間所使用的硬塗層-保護膜之壓敏性黏著劑時的耐久性評估

[0127] 在實施例 3、4 和 5 及比較用實施例 2 和 4 中所製得的包括嵌段共聚物之每一組成物用作為連接用於保護 ITO 玻璃之硬塗層的膜之壓敏性黏著劑。使用在實施例 3、4 和 5 及比較用實施例 2 和 4 中所製得的樹脂組成物所製得的每一膜連接至與 ITO 玻璃之硬塗層對立的硬塗層且在 150°C 下接受 1 小時的 ITO 退火。

[0128] 與用於偏光板的壓敏性黏著劑相同的方式用於耐久性評估的準則。將耐久性評估結果列示於下表 2 中。

[0129] 表 2

	聚合物類型	硬鏈段之 Tg	耐久性
實施例 3	嵌段聚合物	91°C	○
實施例 4	嵌段聚合物	105°C	○
實施例 5	嵌段聚合物	105°C	○
比較用實施例 2	嵌段聚合物	105°C	×
比較用實施例 4	嵌段聚合物	100°C	×

[0130] 如表 2 中所列示，其揭露根據本發明的一個

範例性實施態樣之嵌段共聚物維持極佳的耐久性，且由於物理交聯點的存在而展現比無規共聚物更高的耐久性，因為硬鏈段未完全解散，即使在比硬鏈段之玻璃轉換溫度更高的嚴峻溫度條件下。

申請專利範圍

1. 一種嵌段共聚物，其包含
具有 25°C 或更高的玻璃轉換溫度及包含從甲基丙烯酸系單體所衍生之聚合單元之硬鏈段；及
具有 10°C 或更低的玻璃轉換溫度及包含從丙烯酸系單體及可交聯單體所衍生之聚合單元之軟鏈段，且
該從可交聯單體所衍生之聚合單元在鄰接該硬鏈段之區域內具有比不鄰接該硬鏈段之區域內更高的濃度。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該硬鏈段之玻璃轉換溫度係在 30°C 至 200°C 之範圍內。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該軟鏈段之玻璃轉換溫度係在 -80°C 至 0°C 之範圍內。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該可交聯單體包含至少一種選自由下列者所組成之群組中的官能基：羥基、羧基、環氧基、環氧丙基、異氰酸酯基、醯胺基、胺基和烷氧基矽基。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該硬鏈段的含量係以該嵌段共聚物的總重量為基準計在 5 至 25 重量%之範圍內。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其具有 5,000 至 500,000 之數量平均分子量。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其具有大於 1 及 3 或更小的分子量分布。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物，其中該

嵌段共聚物為選自由下列者所組成之群組中至少一者：
A/B-型之二嵌段共聚物；A/B/A-型或 B/A/B-型之三嵌段
共聚物；及梯度嵌段共聚物。

9. 一種製備如申請專利範圍第 1 項的嵌段共聚物之
方法，其包含：

第一聚合步驟：將提供具有 25°C 或更高的玻璃轉換
溫度之硬鏈段的單體聚合；及

第二聚合步驟：當提供具有 25°C 或更高的玻璃轉換
溫度之硬鏈段的單體之轉化率大於或等於 60%時，則終止
聚合，及接著將可交聯單體與提供具有 10°C 或更低的玻
璃轉換溫度之軟鏈段的單體放入反應器中互相反應。

10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中該提供具
有 25°C 或更高的玻璃轉換溫度之硬鏈段的單體為甲基丙
烯酸系單體。

11. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中該提供具
有 10°C 或更低的玻璃轉換溫度之軟鏈段的單體為丙烯酸
系單體。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該第二
聚合步驟包含：

(a)添加以包括該丙烯酸系單體之該嵌段共聚物的總重
量為基準計為 2 至 50 重量%之該丙烯酸系單體及以包括
該可交聯單體之該嵌段共聚物的總重量為基準計為 60 至
100 重量%之該可交聯單體，及將該丙烯酸系單體與該可
交聯單體聚合；及

(b)當步驟(a)所添加之該單體的轉化率係在 5 至 90% 之範圍內時，則進一步添加以包括該丙烯酸系單體之該嵌段共聚物的總重量為基準計為 50 至 98 重量%之該丙烯酸系單體及以包括該可交聯單體之嵌段共聚物的總重量為基準計為 0 至 40 重量%之該可交聯單體，及將該丙烯酸系單體與該可交聯單體聚合。

13. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中該第二聚合步驟包含：

(c)添加以包括該丙烯酸系單體之嵌段共聚物的總重量為基準計為 2 至 100 重量%之該丙烯酸系單體及甲基丙烯酸系可交聯單體，及將該丙烯酸系單體與該甲基丙烯酸系可交聯單體聚合；及

(d)當步驟(c)所添加之該單體的轉化率係在 5 至 90% 之範圍內時，則進一步添加以包括該丙烯酸系單體之該嵌段共聚物的總重量為基準計為 0 至 98 重量%之該丙烯酸系單體，及將該丙烯酸系單體聚合。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中在步驟(c)中進一步添加 2 至 100 重量%之量的丙烯酸系可交聯單體。

15. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其係使用活性自由基聚合方法來進行。

16. 一種可固化樹脂組成物，其包含如申請專利範圍第 1 項之嵌段共聚物及交聯劑。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之可固化樹脂組成

物，其進一步包含選自由下列者所組成之群組中至少一者的添加劑：增黏性樹脂、以矽烷為主之偶合劑、抗靜電劑、近紅外線吸收劑、UV 穩定劑、抗氧化劑、調色劑、強化劑、填充劑、防沫劑、界面活性劑、共交聯劑、調平劑和塑化劑。

18. 一種膜，其包含如申請專利範圍第 16 項之可固化樹脂組成物的固化產物，其中該膜具有包括球體域之相分離結構。

19. 根據申請專利範圍第 18 項之膜，其中該膜為壓敏性黏著劑膜。

圖式

圖 1

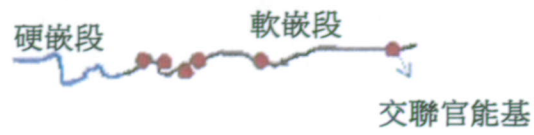


圖 2

