



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105593256 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201480054102.X

金基暎 池汉娜 洪详贤 裴正植

(22)申请日 2014.09.01

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105593256 A

代理人 顾晋伟 赵丹

(43)申请公布日 2016.05.18

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08F 293/00(2006.01)

10-2013-0104460 2013.08.30 KR

C08F 220/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.30

C08J 5/18(2006.01)

C09J 7/38(2018.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/008138 2014.09.01

(56)对比文件

EP 1258519 A1,2002.11.20,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/030550 KO 2015.03.05

CN 1675281 A,2005.09.28,

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

JP 特开2001-181591 A,2001.07.03,

EP 2500367 A1,2012.09.19,

WO 2007/089435 A2,2007.08.09,

审查员 王碧云

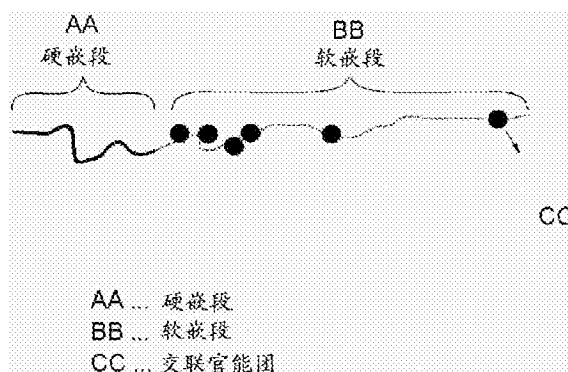
(72)发明人 尹正爱 金秀静 尹圣琇 李愷玟

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称
嵌段共聚物

(57)摘要

本申请涉及嵌段共聚物、用于制备所述嵌段共聚物的方法、树脂组合物和膜。根据本发明的嵌段共聚物,在不增加硬链段的玻璃化转变温度的情况下,通过增加硬链段周围的化学交联密度,即使在苛刻的高温条件下也可以抑制硬链段的完全分离,并因此可以保持高温耐久性。



1. 一种嵌段共聚物,包含:

玻璃化转变温度为25℃或更高并且包含衍生自甲基丙烯酸类单体的聚合单元的硬链段;和

玻璃化转变温度为10℃或更低的软链段,

其中所述软链段包含衍生自可交联单体的聚合单元,并且

所述衍生自可交联单体的聚合单元在邻近所述硬链段的区域中的浓度高于在非邻近所述硬链段的区域中的浓度。

2. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其中所述软链段包含衍生自丙烯酸类单体和可交联单体的聚合单元。

3. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其中所述硬链段的玻璃化转变温度在30℃至200℃的范围内。

4. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其中所述软链段的玻璃化转变温度在-80℃至0℃的范围内。

5. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其中所述可交联单体包含至少一种选自羟基、羧基、环氧基、缩水甘油基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基和烷氧基甲硅烷基中的官能团。

6. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其中基于所述嵌段共聚物的总重量,所述硬链段的含量在按重量计5%至25%的范围内。

7. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其数均分子量为5,000至500,000。

8. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其分子量分布大于1且小于等于3。

9. 一种用于制备嵌段共聚物的方法,包括:

第一聚合反应步骤,使提供玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段的单体聚合;以及

第二聚合反应步骤,当所述提供玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段的单体的转化率大于或等于60%时终止聚合反应,然后将可交联单体和提供玻璃化转变温度为10℃或更低的软链段的单体投入反应器中以使互相反应,

其中所述提供玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段的单体为甲基丙烯酸类单体,以及

其中所述第二聚合反应步骤包括:

(a) 添加基于所述嵌段共聚物中包含的丙烯酸类单体的总重量为按重量计2%至50%的丙烯酸类单体以及基于所述嵌段共聚物中包含的所述可交联单体的总重量为按重量计60%至100%的所述可交联单体,并使所述丙烯酸类单体与所述可交联单体聚合;以及

(b) 当在步骤(a)中添加的单体的转化率在5%至90%的范围内时,进一步添加基于所述嵌段共聚物中包含的所述丙烯酸类单体的总重量为按重量计50%至98%的所述丙烯酸类单体以及基于所述嵌段共聚物中包含的所述可交联单体的总重量为按重量计0至40%的所述可交联单体,并使所述丙烯酸类单体与所述可交联单体聚合,或者

其中所述第二聚合反应步骤包括:

(c) 添加基于所述嵌段共聚物中包含的丙烯酸类单体的总重量为按重量计2%至100%的丙烯酸类单体,和甲基丙烯酸类可交联单体,并使所述丙烯酸类单体与所述甲基丙烯酸类可交联单体聚合;以及

(d) 当在步骤(c)中添加的单体的转化率在5%至90%的范围内时,进一步添加基于所

述嵌段共聚物中包含的所述丙烯酸类单体的总重量为按重量计0至98%的所述丙烯酸类单体,并使所述丙烯酸类单体聚合。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述提供玻璃化转变温度为10°C或更低的软链段的单体为丙烯酸类单体。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中在步骤(c)中进一步添加基于所述嵌段共聚物中包含的丙烯酸类可交联单体的总重量的量为按重量计2%至100%的丙烯酸类可交联单体。

12. 根据权利要求9所述的方法,其使用活性自由基聚合反应方法进行。

13. 一种可固化树脂组合物,包含交联剂和根据权利要求1所述的嵌段共聚物。

14. 一种包含根据权利要求13所述的可固化树脂组合物的固化产物的膜。

15. 根据权利要求14所述的膜,其具有包含球形区域的相分离结构,其中所述嵌段共聚物的分子量分布大于1且小于等于3。

16. 根据权利要求14所述的膜,其中所述膜为压敏粘合膜。

嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本申请涉及嵌段共聚物、用于制备嵌段共聚物的方法、可固化树脂组合物和膜。

背景技术

[0002] 当使用具有两种或更多种不混溶嵌段的嵌段共聚物形成膜时,发生嵌段的相分离。在这种情况下,根据各嵌段的含量比,表现出诸如球形结构、螺旋形结构、柱形结构和层状结构的相。

[0003] 特别地,具有球形结构的相是其中球形区域分散在基体中的相。因此,由于球形区域可以充当物理交联点,这种相可以用于需要热塑性的应用领域,如需要高耐热性和耐久性的技术领域。

发明内容

[0004] 发明概要

[0005] 本申请涉及提供嵌段共聚物、用于制备嵌段共聚物的方法、可固化树脂组合物和膜。

[0006] 技术解决方案

[0007] 本申请的一个方面提供了嵌段共聚物。所述嵌段共聚物包含玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段以及玻璃化转变温度为10℃或更低并且包含衍生自可交联单体的聚合单元的软链段。在这里,衍生自可交联单体的聚合单元在邻近硬链段的区域中具有比在非邻近硬链段的区域中高的浓度。因此,在嵌段共聚物的软链段中,可交联官能团以高密度存在于邻近硬链段的区域中。因此,当使用嵌段共聚物形成相分离膜并使其交联时,可形成具有高交联密度的壳层,其存在于硬链段周围以包围所述硬链段,从而即使在高于硬链段的玻璃化转变温度的苛刻温度条件下,也避免了相因壳层完全解缠而消失的情形。因此,这种膜可以进一步确保在苛刻的高温条件下的耐久性。

[0008] 根据一个示例性实施方案,根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物包含玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段以及玻璃化转变温度为10℃或更低的软链段。

[0009] 因此,“硬链段”指嵌段共聚物中表现出相对刚性物理特性的区域,而术语“软链段”指嵌段共聚物中表现出相对柔性物理特性的区域。

[0010] 根据一个示例性实施方案,硬链段的玻璃化转变温度可为25℃或更高,例如,可在30℃至200℃、50℃至100℃或55℃至90℃的范围内。玻璃化转变温度在此范围内,硬链段可以玻璃相存在,并且表现出刚性物理特性。

[0011] 另外,软链段的玻璃化转变温度可为10℃或更低,例如,可在-80℃至10℃、-80℃至5℃或-80℃至0℃的范围内。玻璃化转变温度在此范围内,软链段可在室温下具有分子流动性,从而表现出柔性物理特性。

[0012] 在本说明书中,术语“室温”可指未经加热或冷却的自然温度,例如,约10℃至约30℃、约15℃至约30℃、约20℃至30℃、约25℃或约23℃的温度。

[0013] 根据一个示例性实施方案,形成硬链段的单体不受特别限制,只要该单体可以提供玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段即可。例如,硬链段可包含衍生自甲基丙烯酸类单体的聚合单元。

[0014] 甲基丙烯酸类单体的类型不受特别限制,并且可为例如,包含具有1到18个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸苄酯等。

[0015] 根据一个示例性实施方案,当包含在甲基丙烯酸烷基酯中的烷基的链过长时,可能难以调节甲基丙烯酸烷基酯的玻璃化转变温度(T_g)。因此,可以优选地使用包含具有1至14个碳原子,优选地1至12个碳原子的烷基的甲基丙烯酸烷基酯。这样的单体可包括选自以下的至少一种:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、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、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异壬酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸金刚烷基酯和甲基丙烯酸十四烷基酯,其可单独使用或者两种或更多种组合使用。

[0016] 具有高玻璃化转变温度的硬链段也可以使用芳香族单体如苯乙烯来形成。然而,当使用芳香族单体时,扩链反应的效率比使用甲基丙烯酸酯时差,导致嵌段共聚物的合成效率差。在根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物中,上述问题可以通过使用甲基丙烯酸类单体形成硬链段来解决。

[0017] 此外,基于嵌段共聚物的总重量,硬链段可以以按重量计5%至25%,例如按重量计5%至15%、按重量计10%至25%或按重量计7%至17%的量包含在内。

[0018] 根据一个示例性实施方案,软链段具有衍生自包含可交联官能团的可交联单体的聚合单元。

[0019] 在不引起硬链段的玻璃化转变温度的增加的情况下,通过提高硬链段周围的化学交联密度来构造可交联单体以抑制硬链段在高温下的完全分离。在这种情况下,可交联单体以聚合状态包含在软链段中。

[0020] 图1为示出根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物的示意图。根据一个示例性实施方案,在嵌段共聚物的软链段中,如图1中所示,衍生自包含可交联官能团的可交联单体的聚合单元在邻近硬链段的区域中具有比在非邻近硬链段的区域中高的浓度。因此,在嵌段共聚物的软链段中,可交联官能团可以以比在非邻近硬链段的区域中更大的量分布在邻近硬链段的区域中。即,在嵌段共聚物的软链段中,可交联官能团以比在非邻近硬链段的区域中高的密度存在于邻近硬链段的区域中。

[0021] 图2为示出当使用根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物形成相分离膜时,出现的包含球形区域的相分离结构的示意图。

[0022] 如图2中所示,当用根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物形成膜并使其交联时,由于可交联官能团在软链段中的上述浓度分布,在硬链段周围形成了包围硬链段的具有高交联密度的壳层。在这种情况下,即使在高于硬链段的玻璃化转变温度的苛刻温度条件下,壳层也可用于避免球形区域因硬链段完全解缠而消失的情形。因此,可以进一步确保膜在苛刻温度条件下的耐久性。

[0023] 因此,在本说明书中,术语“衍生自可交联单体的聚合单元的浓度”指在形成软链

段的聚合物中,每100个丙烯酸类单体重复单元的可交联官能团的数目,其表明随着浓度的增加分布了更大量的可交联官能团。根据一个示例性实施方案,在邻近硬链段的软链段区域中,聚合物中每100个丙烯酸类单体重复单元的可交联官能团的数目可在3个至50个,优选地5个至30个的范围内,并且,在非邻近硬链段的软链段区域中,聚合物中每100个丙烯酸类单体重复单元的可交联官能团的数目可在0.1个至5个,优选地0.5个至3个的范围内。

[0024] 在本说明书中,术语“邻近硬链段的区域”和“非邻近硬链段的区域”也分别指“软链段中相对接近硬链段的区域”和“软链段中相对远离硬链段的区域”。

[0025] 此外,形成软链段的单体不受特别限制,只要其为可以提供玻璃化转变温度为10℃或更低的软链段的单体即可。例如,软链段可包含衍生自丙烯酸类单体和可交联单体的聚合单元。

[0026] 丙烯酸类单体的类型不受特别限制,并且可包括例如包含具有1到18个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇酯丙烯酸烷基酯等。

[0027] 根据一个示例性实施方案,在丙烯酸烷基酯的情况下,在易于控制玻璃化转变温度方面,希望使用包含具有1到14个碳原子,优选地1到12个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯。这样的丙烯酸类单体可包括选自以下中的至少一种:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸仲丁酯、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、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸月桂酯和丙烯酸十四烷基酯,其可单独使用或者两种或更多种组合使用。

[0028] 此外,可交联单体可为包含至少一种选自以下中的可交联官能团的单体:羟基、羧基、环氧基、缩水甘油基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基,和烷氧基甲硅烷基。

[0029] 例如,含羟基的单体如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸羟基辛酯、(甲基)丙烯酸羟基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甘油酯,或(甲基)丙烯酸羟基丙二醇酯可用作含羟基的可交联单体。此外,含一种或更多种的组合的单体也可用于本文中,但本申请不限于此。可用于本文中的含羧基的单体可包括例如:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸等,但本申请不限于此。此外,可用于本文中的含缩水甘油基的可交联单体可包括例如(甲基)丙烯酸环氧烷基酯,如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或(甲基)丙烯酸环氧环己基甲酯,但本申请不限于此。可用于本文中的含异氰酸酯基的可交联单体可包括例如:(甲基)丙烯酸2-异氰酸基乙酯、1,1-双(丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯、(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、甲基-异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酰基异氰酸酯,或异氰酸烯丙酯;通过使二异氰酸酯化合物或多异氰酸酯化合物与(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯反应获得的丙烯酰基单异氰酸酯;通过使二异氰酸酯化合物或多异氰酸酯化合物与多元醇化合物和(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯反应获得的丙烯酰基单异氰酸酯等,但本发明不限于此。可用于本文中的含酰胺基的单体可包括例如:(甲基)丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺等,但本申请不限于此。此外,可用于本文中的含氨基的单体可包括例如(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基丙酯等,但本申请不限于此。可用于本文中的含烷氧基甲硅烷基的单体可包括例如(甲基)丙烯酸3-(三甲

氧基甲硅烷基)丙酯或(甲基)丙烯酸2-烯丙氧基乙酯,但本申请不限于此。

[0030] 因此,术语“(甲基)丙烯酸酯”指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,并且使用术语“(甲基)”的其他的术语也如上所述。

[0031] 根据一个示例性实施方案,根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物的数均分子量不受特别限制,并且可在5,000至500,000,如30,000至300,000,或50,000至200,000的范围内。当嵌段共聚物的数均分子量小于5,000时,相分离可能因非常小的分子量而不易发生,并且交联过程中的交联效率可能较低。此外,当嵌段共聚物的数均分子量大于500,000时,可能基本上很难使用稍后将描述的活性自由基聚合反应方法来制备所述嵌段共聚物。当具有非常高的分子量的嵌段共聚物被制成溶液时,可加工性可能因高粘度而劣化。

[0032] 此外,嵌段共聚物的分子量分布可以大于1且小于等于3,例如,分子量分布为1.01至3、1.05至2.8,优选地1.1至2.0。当嵌段共聚物的分子量分布大于3时,相分离可能无法发生,或者难以实现期望形态的相分离结构。

[0033] 此外,嵌段共聚物的形态不受特别限制。例如,嵌段共聚物可为A/B型二嵌段共聚物、A/B/A型或B/A/B型三嵌段共聚物,或各嵌段之间的界限不明确的梯度嵌段共聚物(*gradient block copolymer*)。

[0034] 本申请的另一个示例性实施方案提供了用于制备上述嵌段共聚物的方法。

[0035] 根据一个示例性实施方案,制备方法包括第一聚合反应步骤与第二聚合反应步骤。

[0036] 第一聚合反应步骤为使提供玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段的单体聚合的步骤。在这里,提供玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段的单体可为上述甲基丙烯酸类单体。

[0037] 第二聚合反应步骤为当提供玻璃化转变温度为25℃或更高的硬链段的单体的转化率大于或等于60%时终止聚合反应,并且将可交联单体与提供玻璃化转变温度为10℃或更低的软链段的单体投入反应器以使互相聚合的步骤。

[0038] 在第二聚合反应步骤中,提供玻璃化转变温度为10℃或更低的软链段的单体可为上述丙烯酸类单体。在这里,可交联单体如上所述,因此为清楚起见省略了其说明。

[0039] 根据一个示例性实施方案,第二聚合反应步骤可包括:(a)添加基于嵌段共聚物中包含的丙烯酸类单体的总重量为按重量计2%至50%的丙烯酸类单体以及基于嵌段共聚物中包含的可交联单体的总重量为按重量计60%至100%的可交联单体,并使丙烯酸类单体与可交联单体聚合;以及(b)当所添加的单体的转化率在5%至90%的范围内时,进一步添加基于嵌段共聚物中包含的丙烯酸类单体的总重量为按重量计50%至98%的丙烯酸类单体以及基于嵌段共聚物中包含的可交联单体的总重量为按重量计0至40%的可交联单体,并使丙烯酸类单体与可交联单体聚合。在这种情况下,由于在扩链反应开始的反应初期存在相对更高浓度的可交联单体,而在进一步添加单体混合物后存在相对更低浓度的可交联单体,因此在聚合物链的纵向方向自然出现可交联单体的浓度差。

[0040] 根据另一个示例性实施方案,第二聚合反应步骤可进一步包括:(c)添加基于嵌段共聚物中包含的丙烯酸类单体的总重量为按重量计2%至100%的丙烯酸类单体和甲基丙烯酸类可交联单体,并使丙烯酸类单体与甲基丙烯酸类可交联单体聚合;以及(d)当在步骤

(c)中所添加的单体的转化率在5%至90%的范围内时,进一步添加基于嵌段共聚物中包含的丙烯酸类单体的总重量为按重量计0至98%的丙烯酸类单体,并使丙烯酸类单体聚合。在步骤(c)中,可任选地进一步添加按重量计2%至100%的量的丙烯酸类可交联单体。在这种情况下,由于甲基丙烯酸类可交联单体被以高于丙烯酸类可交联单体的速度添加,可制备甲基丙烯酸类可交联单体以更高密度分布于硬链段周围的嵌段共聚物。此外,由于当在步骤(d)中进一步添加丙烯酸类单体时,甲基丙烯酸类可交联单体以相对更低的浓度存在,因此可交联官能团的浓度差在聚合物链的纵向方向进一步增加。

[0041] 在用于制备的方法中,聚合反应可根据可以制备嵌段共聚物的多种已知聚合反应方法进行。在反应条件容易选择和可选官能团的多样性方面,聚合反应可优选地使用活性自由基聚合反应方法进行。

[0042] 术语“活性自由基聚合反应方法”指在活性聚合物链的末端以自由基形式存在的状态下进行聚合反应的活性聚合反应方法。不像自由基聚合反应方法,在这种情况下,该术语指只进行引发反应和增长反应,而基本不进行转移反应和终止反应的聚合反应方法。

[0043] 在活性自由基聚合反应方法中,为了通过由高反应性自由基活性物质引起的副反应来有效控制转移反应和终止反应,可以建立这样的体系:其中自由基活性物质可以被快速且可逆地转化为更稳定的共价键合物质(如休眠物质)。

[0044] 此外,在活性自由基聚合反应方法的引发反应中,自由基活性物质可使用多种方法形成。例如,自由基活性物质可通过外部物理刺激或化学刺激形成。通过化学刺激形成自由基活性物质的方法的实例可包括:使用对聚合引发剂TEMPO施加热量时,通过可逆反应活化的自由基的硝基氧介导的自由基聚合反应(NMP)法;使用通过由过渡金属可逆活化引发剂末端的碳-卤键形成的自由基的原子转移自由基聚合反应(ATRP)法;可逆加成断裂链转移(RAFT)自由基聚合反应方法,其中增长自由基使用在聚合物链的末端受到自由基的攻击时,可逆转移聚合物链末端的官能团的方法形成,等。

[0045] 本申请的另一个示例性实施方案提供了包含上述嵌段共聚物的可固化树脂组合物。根据一个示例性实施方案,该树脂组合物可为压敏粘合剂组合物。

[0046] 根据一个示例性实施方案,除了嵌段共聚物,所述树脂组合物还可包含交联剂。还可包含交联剂以促进丙烯酰基聚合物间的交联反应,并且可以用于通过在加热时形成交联结构以维持压敏粘合剂层的内聚性来改善粘合可靠性。

[0047] 根据一个示例性实施方案,所述交联剂不受特别限制,不过考虑到包含在树脂组合物中的可交联官能团,多种已知交联剂如单官能交联剂或多官能交联剂可适当地使用。例如,当嵌段共聚物中的可交联官能团为羟基时,可使用基于异氰酸酯的化合物作为交联剂;并且当嵌段共聚物中的可交联官能团为环氧基时,可使用多元酸化合物。此外,可使用选自基于环氧的化合物、基于氮丙啶的化合物和基于金属螯合物的化合物中的至少一种作为交联剂,但本申请不限于此。此外,基于异氰酸酯的化合物不受特别限制。例如,本文中可使用的基于异氰酸酯的化合物可包括选自以下中的至少一种:甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯甲烷三异氰酸酯、亚甲基双(4-苯基甲烷)三异氰酸酯,及与多元醇的反应产物如三羟甲基丙烷。例如,本文中可使用的基于环氧的化合物可包括选自以下中的至少一种:乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、三缩水甘油醚、

甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基乙二胺和N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-二甲苯,但本申请不限于此。此外,本文中可使用的基于氮丙啶的化合物的实例可包括选自以下中的至少一种:N,N'-甲苯-2,4-双(1-氮丙啶甲酰胺)、N,N'-二苯基甲烷-4,4'-双(1-氮丙啶甲酰胺)、三亚乙基三聚氰胺、双间苯二酰-1-(2-甲基氮丙啶)和三-1-氮丙啶膦氧化物,但本申请不限于此。

[0048] 根据一个示例性实施方案,基于按重量计100份的树脂组合物,交联剂可以按重量计0.01份至按重量计10份的量包含在内。例如,基于按重量计100份的树脂组合物,交联剂可以按重量计0.1份至按重量计3份、按重量计1份至按重量计7份、按重量计2份至按重量计5份,或按重量计0.01份至按重量计5份的量包含在树脂组合物中,但本申请不限于此。在此含量范围内,压敏粘合剂层的内聚性和耐久性可得以很好地保持。

[0049] 除上述嵌段共聚物外,树脂组合物中还可进一步包含不影响本申请的效果的含量范围内的选自以下中的至少一种添加剂:增粘树脂、基于硅烷的偶联剂、抗静电剂、近红外吸收剂、UV稳定剂、抗氧化剂、调色剂、增强剂、填充剂、消泡剂、表面活性剂、交联催化剂、流平剂和增塑剂。

[0050] 例如,根据本申请的一个示例性实施方案的树脂组合物可进一步包含增粘树脂。在这种情况下,增粘树脂可使得树脂组合物能够表现出压敏粘合性。增粘树脂的类型不受特别限制。例如,本文中可使用的增粘树脂可包括:环氧树脂、烃树脂或其氢化产物、松香树脂或其氢化产物、松香酯树脂或其氢化产物、萜烯树脂或其氢化产物、萜烯酚树脂或其氢化产物、聚合的松香树脂或聚合的松香酯树脂,其可单独使用或组合使用。

[0051] 基于按重量计100份的树脂组合物,增粘树脂可以按重量计1份至按重量计100份的量包含在内。当增粘树脂的含量为按重量计1份或更多时,添加效果可得以确保。另一方面,当增粘树脂的含量小于或等于按重量计100份时,改善相容性和内聚性的效果可得以确保。

[0052] 此外,树脂组合物可进一步包含基于硅烷的偶联剂。例如,所述基于硅烷的偶联剂可包括:乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)、 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷、 γ -乙酰乙酸丙酯基三甲氧基硅烷、 γ -乙酰乙酸丙酯基三乙氧基硅烷、 β -氰基乙酰基三甲氧基硅烷、 β -氰基乙酰基三乙氧基硅烷或乙酸乙酰基三甲氧基硅烷,其可单独使用或组合使用。特别地,可以使用包含乙酰乙酸酯基或 β -氰基乙酰基的基于硅烷的偶联剂,但本申请不限于此。

[0053] 基于按重量计100份的树脂组合物,基于硅烷的偶联剂可以按重量计0.01份至按重量计5份的量包含在树脂组合物中。例如,基于按重量计100份的树脂组合物,基于硅烷的偶联剂可以按重量计0.1份至按重量计3份、按重量计1份至按重量计4份、按重量计2份至按重量计3份,或按重量计0.01份至按重量计1份的量包含在树脂组合物中,但本申请不限于此。当基于硅烷的偶联剂的含量为按重量计0.01份或更多时,增强压敏粘合性的效果可得

以确保。另一方面,当基于硅烷的偶联剂的含量小于或等于按重量计5份时,耐久可靠性不可能劣化。

[0054] 此外,树脂组合物可进一步包含抗静电剂。在这种情况下,可以使用任何化合物作为抗静电剂,只要其可以为压敏粘合剂提供抗静电性,而不对压敏粘合剂的透明性、可加工性和耐久性产生不利影响即可,因为这些化合物具有与包含在组合物中的其他组分的优异相容性。

[0055] 基于按重量计100份的树脂组合物,抗静电剂可以按重量计0.01份至按重量计5份的量包含在内。例如,基于按重量计100份的树脂组合物,抗静电剂可以按重量计0.1份至按重量计3份、按重量计1份至按重量计4份、按重量计2份至按重量计3份,或按重量计0.01份至按重量计2份的量包含在树脂组合物中,但本申请不限于此。当抗静电剂的含量为按重量计0.01份或更多时,可以实现期望的抗静电效果。另一方面,当抗静电剂的含量小于或等于按重量计5份时,由于与其他组分的优异相容性,压敏粘合剂的耐久可靠性或透明性不可能劣化。

[0056] 此外,树脂组合物可还包含交联催化剂。在这里,交联催化剂不受特别限制,只要其为可以调节固化速率的催化剂即可。可使用选自二月桂酸二丁锡、三乙胺、二亚乙基三胺、羧酸铋和锆螯合物中的至少一种作为交联催化剂。

[0057] 基于按重量计100份的树脂组合物的固含量,交联催化剂可以按重量计0.001份至按重量计5份的量包含在内。

[0058] 此外,树脂组合物可进一步包含用于光固化的近红外吸收剂和UV稳定剂。任选地,树脂组合物可进一步包含用于弥补物理特性的添加剂,如抗氧化剂、调色剂、增强剂、填充剂、消泡剂、表面活性剂或增塑剂。

[0059] 树脂组合物可广泛用于需要优异的耐久性的技术领域。例如树脂组合物可用作偏光板用压敏粘合剂、各种显示装置保护膜用压敏粘合剂或各种显示装置用间隙填充材料,但本申请不限于此。

[0060] 本申请的另一个示例性实施方案提供了由可固化树脂组合物形成并且包含该树脂组合物的固化产物的膜,例如,压敏粘合膜。

[0061] 所述树脂组合物包含嵌段共聚物。因此,当该树脂组合物形成膜时,该膜具有相分离结构。

[0062] 根据一个示例性实施方案,所述相分离结构包含球形区域。

[0063] 该球形区域充当膜中的物理交联点,并且具有物理交联点的相分离共聚物膜相对于常规共聚物膜表现出优良的物理耐久性。因此,由上述嵌段共聚物制成的具有包含球形区域的相分离结构的膜,可表现出比由具有相同分子量的无规共聚物作为嵌段共聚物制成的膜更高的物理耐久性,并且即使在膜由具有相对低分子量的共聚物制成时也可具有期望的物理耐久性。此外,通过使用具有低分子量的聚合物,可以在制备过程期间容易地调节粘度,从而导致聚合物溶液浓度的相对增加。由于制备了高浓度聚合物溶液,生产能力可得以提高,并且由该聚合物溶液制成的共聚物膜可具有优异的尺寸稳定性。此外,制备膜时可缩短干燥过程,这使得可能以经济的过程形成膜。

[0064] 此外,根据本申请的一个示例性实施方案具有相分离结构的膜为通过化学交联和物理交联二者形成的嵌段共聚物膜。因此,相对于通过化学交联形成的嵌段共聚物膜,该膜

的优势在于：集中于膜或基底中的应力可因硬链段在高温下软化而减轻。因此，该膜可有效地应用于一些需要应力松弛的应用领域，即，在使用薄基底的具有多层结构的膜中用于中间层材料。例如，该膜可有效地应用于施用了薄玻璃基底的显示装置用压敏粘合膜，或间隙填充材料。

[0065] 同时，当在高于玻璃化转变温度的温度下软化时嵌段共聚物膜的硬链段表现出应力松弛效果，但当所述膜重复暴露于高温条件下时耐久性可能劣化。这是因为，相对于膜制备，当没有溶剂时，在高于玻璃化转变温度的温度下互相混合的两相可轻易再分离，并且物理交联点可轻易再形成。此外，硬链段的玻璃化转变温度不可能无限增加以改善在高温下的耐久性。这是因为当硬链段的玻璃化转变温度较高时，在将固含量维持在高浓度时出现的优势可因聚合物粘度的进一步增加而消失。

[0066] 然而，在不增加所述硬链段的玻璃化转变温度的情况下，通过提高硬链段周围的化学交联密度，根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物膜，即使在苛刻的高温条件下也可以抑制硬链段的完全分离。因此，该嵌段共聚物膜可表现出应力松弛特性，并且同时保持高温耐久性。

[0067] 根据一个示例性实施方案，压敏粘合膜可以例如应用于偏光板。例如，本申请涉及包含基层与在该基层的一个或两个表面上形成并且包含树脂组合物的压敏粘合膜的光学构件。

[0068] 所述基层可为起偏器、偏光板、延迟板、视角补偿膜，或增亮膜。根据一个示例性实施方案，该基层可为偏光板。

[0069] 包含在偏光板中的偏光膜的类型不受特别限制。例如，可以不受限制地使用相关技术领域常用类型的偏光膜，如基于聚乙烯醇的偏光膜。

[0070] 偏光膜是一种可以从在所有方向上振动的入射光中提取出在一个方向上振动的光的功能膜。这样的偏光膜可以例如在其上已经吸收二向色染料吸附并定向于基于聚乙烯醇的树脂膜中的结构。构成偏光膜的基于聚乙烯醇的树脂可以例如通过基于聚乙酸乙烯酯的树脂的凝胶化来获得。在这种情况下，本文中可使用的基于聚乙酸乙烯酯的树脂可包括：可与乙酸乙烯酯共聚的其他单体的共聚物，以及乙酸乙烯酯的均聚物。因此，可与乙酸乙烯酯共聚的单体的实例可包括：不饱和羧酸、烯烃、乙烯醚、不饱和磺酸，以及含铵基的丙烯酰胺，但本申请不限于此。

[0071] 偏光膜可以通过使这种基于聚乙烯醇的树脂膜经历一系列包括以下的过程来制备：拉伸这种基于聚乙烯醇的树脂膜的过程（如单轴拉伸），用二向色染料对基于聚乙烯醇的树脂膜进行染色和吸附二向色染料的过程，用硼酸水溶液处理吸附有二向色染料的基于聚乙烯醇的树脂膜的过程，以及洗涤用硼酸水溶液处理过的膜的过程。照此，可使用碘或二向色有机染料作为二向色染料。

[0072] 此外，偏光板可还包含形成在偏光膜的一个或两个表面的保护膜。在这种情况下，压敏粘合膜可以至少形成在保护膜的一个表面上。保护膜的类型不受特别限制。例如，本文中可使用的保护膜可以包括：基于纤维素的膜，如三乙酰基纤维素（TAC）；基于聚酯的膜，如聚碳酸酯膜或聚（对苯二甲酸乙二醇酯）（PET）；基于聚醚砜的膜；或具有单层结构或其中至少两层堆叠起来的结构的膜，如聚乙烯膜、聚丙烯膜，或使用乙烯-丙烯共聚物或具有环类结构或降冰片烯结构的树脂制备的基于聚烯烃的膜。

[0073] 此外,偏光板可还包含至少一种选自以下的功能层:保护层、反射层、防眩层、延迟板、宽视角补偿膜/和增亮膜。

[0074] 在本申请中,在这种偏光板上形成压敏粘合膜的方法不受特别限制。例如,压敏粘合膜可以使用以下方法形成:使用常用工具如逗点涂覆机或棒涂机用树脂组合物或包含树脂组合物的涂覆溶液涂覆基底,并且使树脂组合物或涂覆溶液固化;或者用树脂组合物涂覆可剥离的基底的表面,使树脂组合物固化并转移所形成的压敏粘合膜。

[0075] 此外,这种过程中使树脂组合物固化的方法不受特别限制。例如,树脂组合物可以通过使树脂组合物经历适当的老化过程,以使包含在组合物中的丙烯酰基聚合物与交联剂可以互相反应来固化;或者通过用可以引发可光可聚合的化合物的聚合反应的光照射来固化,例如用紫外(UV)线照射等。根据一个示例性实施方案,用UV线照射可以例如使用诸如高压汞灯、无极灯或氙灯的工具进行。此外,UV线固化时的光照射强度不受特别限制,只要控制其以实现充分固化而不引起一般物理特性的损坏即可。例如,照射强度优选地在 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $1,000\text{mW}/\text{cm}^2$ 的范围内,而光强优选地在 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0076] 此外,本申请涉及通过光学构件的压敏粘合膜贴附在液晶面板上的液晶显示装置。例如,该光学构件可为偏光板。

[0077] 在该装置中,可以使用所有类型的已知面板作为液晶面板,例如,各种被动矩阵面板,如扭转向列(TN)面板、超扭转向列(STN)面板、铁电(F)面板和聚合物分散(PD)面板;各种主动矩阵面板,如双端子面板和三端子面板;共面转换型(IPS)面板和垂直取向型(VA)面板。

[0078] 此外,液晶显示装置中其他组件例如上/下基板如滤色基板或阵列基板的类型不受特别限制。例如,在相关技术领域内已知的组件可以不受限制地使用。

[0079] 有益效果

[0080] 在不引起所述硬链段的玻璃化转变温度的增加的情况下,通过提高硬链段周围的化学交联密度,根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物即使在苛刻的高温条件下也可用于抑制硬链段的完全分离,从而保持高温耐久性。

附图说明

[0081] 图1为示出根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物的示意图;而

[0082] 图2为示出当使用根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物形成相分离膜时出现的包含球形区域的相分离结构的示意图。

具体实施方式

[0083] 下文中,将详述本申请的示例性实施方案。然而,本申请不限于将在下面公开的实施方案,而可以多种形式实施。描述以下实施方案以使本领域的普通技术人员能够表达和实施本申请。

[0084] 共聚物的制备

[0085] 制备例1

[0086] 将作为用于制备硬链段的单体的50g甲基丙烯酸甲酯(MMA)和50g甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、100g乙酸乙酯(EA)溶剂和0.65g 2-溴异丁酸乙酯(EBiB) ATRP引发剂添加至500-

mL圆底烧瓶中,并将烧瓶密封。将反应烧瓶用氮气鼓泡30分钟以移除氧,并浸入加热至60°C的油浴中。将0.24g CuBr放入分开放置的10-mL小瓶中以移除氧,然后添加0.44g N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)与7mL无氧N,N-二甲基甲酰胺(DMF)以制备ATRP催化剂溶液。将在氮气氛下制备的催化剂溶液放入烧瓶中,并引发反应。将之前准备的烧瓶用氮气鼓泡30分钟以从溶液中移除氧,然后在油浴中于60°C加热。加热7小时后,将烧瓶打开并暴露于氧,然后终止反应。结果,制备出单体转化率为72%、数均分子量(Mn)为26,000、PDI(Mw/Mn)为1.22并且玻璃化转变温度为55°C的P(MMA-共聚-BMA)大分子引发剂(MI1)。将30g通过用甲醇沉淀纯化的MI1、27g丙烯酸正丁酯(BA)、15g丙烯酸4-羟丁酯(HBA)和72g EA放入1L反应器中,并用氮气鼓泡30分钟以移除氧。在保持氮气氛的同时将反应温度控制为60°C。制备包含0.016g CuBr₂、0.052g三(2-吡啶基甲基)胺(TPMA)和1.4mL DMF的催化剂溶液并将其放入反应器中,并且添加0.75g二辛酸锡作为催化剂还原剂以引发反应。使用¹H-NMR测量反应转化率,并且当BA的转化率达到30%时,将预先从中移除氧的250g BA与250g EA的混合物放入反应浴中,并且使反应浴的温度保持在60°C。15小时后,终止反应,并且制备出交联官能团不均匀地分布在硬链段周围的P(MMA-共聚-BMA)-b-P(BA-共聚-HBA)共聚物溶液。在这种情况下,据显示,共聚物的单体转化率为68%、数均分子量(Mn)为189,000、PDI(Mw/Mn)为1.31,并且P(MMA-共聚-BMA)含量(¹H-NMR)为14%。

[0087] 制备例2

[0088] 将30g在制备例1中制备的MI1、30g BA、20g甲基丙烯酸2-羟丙酯(HPMA)和65g EA放入1L反应器中,并用氮气鼓泡30分钟以移除氧。在保持氮气氛的同时将反应温度控制为60°C。制备包含0.016gCuBr₂、0.052g TPMA和1.4mL DMF的催化剂溶液并将其放入反应器中,并且添加0.75g二辛酸锡作为催化剂还原剂以引发反应。使用¹H-NMR测量反应转化率,并且当BA的转化率达到50%时,将预先从中移除氧的250g BA与250g EA的混合物放入反应浴中,并且使反应浴的温度保持在60°C。15小时后,终止反应,并且制备出交联官能团不均匀地分布在硬链段周围的P(MMA-共聚-BMA)-b-P(BA-共聚-HPMA)共聚物溶液。在这种情况下,据显示,共聚物的单体转化率为65%、数均分子量(Mn)为163,000、PDI(Mw/Mn)为1.34,并且P(MMA-共聚-BMA)含量(¹H-NMR)为13%。

[0089] 制备例3

[0090] 添加50g MMA、84g甲基丙烯酸环己酯(CHMA)、134g EA、0.65g EBiB、0.24g CuBr和0.44g PMDETA,并且以与制备例1中相同的方式制备P(MMA-共聚-CHMA)大分子引发剂(MI2)(单体转化率为79%、Mn为33,000、PDI(Mw/Mn)为1.18,并且T_g为91°C)。将30g通过用甲醇沉淀纯化的MI2、58g丙烯酸2-乙基己酯(EHA)、12g丙烯酸4-羟丁酯(HBA)和100g EA放入1L反应器中,并用氮气鼓泡30分钟以移除氧。在保持氮气氛的同时将反应温度控制为60°C。制备包含0.016gCuBr₂、0.052g TPMA和1.4mL DMF的催化剂溶液并将其放入反应器中,并且添加0.75g二辛酸锡作为催化剂还原剂以引发反应。使用¹H-NMR测量反应转化率,并且当BA的转化率达到50%时,将预先从中移除氧的250g BA与250g EA的混合物放入反应浴中,并且使反应浴的温度保持在60°C。15小时后,终止反应,并且制备出交联官能团不均匀地分布在硬链段周围的P(MMA-共聚-CHMA)-b-P(EHA-共聚-HBA)共聚物溶液。在这种情况下,据显示,共聚物的单体转化率为75%、数均分子量(Mn)为260,000、PDI(Mw/Mn)为1.42,并且P(MMA-共聚-CHMA)含量(¹H-NMR)为11%。

[0091] 制备例4

[0092] 添加100g MMA、100g EA、0.65g EBiB、0.24g CuBr和0.44gPMDETA,并且以与制备例1中相同的方式制备PMMA大分子引发剂(MI3)(单体转化率为75%、Mn为25,500、PDI(Mw/Mn)为1.21,并且Tg为105℃)。将30g通过用甲醇沉淀纯化的MI3、92g BA、15g甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和107g EA放入1L反应器中,并用氮气鼓泡30分钟以移除氧。在保持氮气氛围的同时将反应温度控制为60℃。制备包含0.016g CuBr₂、0.052g TPMA和1.4mL DMF的催化剂溶液并将其放入反应器中,并且添加0.75g二辛酸锡作为催化剂还原剂以引发反应。使用¹H-NMR测量反应转化率,并且当BA的转化率达到30%时,将预先从中移除氧的185g BA与185g EA的混合物放入反应浴中,并且使反应浴的温度保持在60℃。此时,GMA的转化率为67%。15小时后,终止反应,并且制备出交联官能团不均匀地分布在硬链段周围的PMMA-b-P(BA-共聚-GMA)共聚物溶液。在这种情况下,据显示,共聚物的单体转化率为72%、数均分子量(Mn)为194,000、PDI(Mw/Mn)为1.33,并且PMMA含量(¹H-NMR)为13%。

[0093] 制备例5

[0094] 添加30g在制备例4中制备的MI3、92g BA、15g N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(DMAEA)、107g EA、0.016g CuBr₂、0.052g TPMA和0.75g二辛酸锡,并且以与制备例4中相同的方式进行反应。当BA和DMAEA的转化率分别达到约30%和65%时,进一步添加185g BA和185g EA以制备PMMA-b-P(BA-共聚-DMAEA)共聚物溶液(单体转化率为77%、Mn为182,000、PDI(Mw/Mn)为1.36,并且PMMA含量(¹H-NMR)为12%)。

[0095] 比较制备例1

[0096] 将30g在制备例1中制备的MI1、277g BA、15g HBA和292g EA放入1L反应器中,并用氮气鼓泡30分钟以移除氧。在保持氮气氛围的同时将反应温度控制为60℃。制备包含0.016g CuBr₂、0.052g TPMA和1.4mL DMF的催化剂溶液并将其放入反应器中,并且添加0.75g二辛酸锡作为催化剂还原剂以引发反应。15小时后,终止反应,并且制备出交联官能团均匀分布在软链段中的P(MMA-共聚-BMA)-b-P(BA-共聚-HBA)共聚物溶液。在这种情况下,据显示,共聚物的单体转化率为69%、数均分子量(Mn)为191,000、PDI(Mw/Mn)为1.31,并且P(MMA-共聚-BMA)含量(¹H-NMR)为14%。

[0097] 比较制备例2

[0098] 将30g在制备例4中制备的MI3、277g BA、15g GMA和292g EA放入1L反应器中,并用氮气鼓泡30分钟以移除氧。在保持氮气氛围的同时将反应温度控制为60℃。制备包含0.016g CuBr₂、0.052g TPMA和1.4mL DMF的催化剂溶液并将其放入反应器中,并且添加0.75g二辛酸锡作为催化剂还原剂以引发反应。15小时后,终止反应,并且制备出交联官能团均匀分布在软链段中的PMMA-b-P(BA-共聚-GMA)共聚物溶液。在这种情况下,据显示,共聚物的单体转化率为69%、数均分子量(Mn)为191,000、PDI(Mw/Mn)为1.31,并且PMMA含量(¹H-NMR)为14%。

[0099] 比较制备例3

[0100] 将15g MMA、15g BMA、190g BA、10g HBA与292g EA的混合物放入1L反应器中,并用氮气鼓泡30分钟以移除氧。将反应温度控制为70℃,并且添加0.18g热聚合引发剂2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),然后反应15小时。然后,终止反应。结果,制备出无规共聚物溶液。在这种情况下,据显示,无规共聚物的单体转化率为96%、数均分子量(Mn)为98,000、PDI(Mw/

Mn)为5.82,并且PMMA含量($^1\text{H-NMR}$)为13%。

[0101] 比较制备例4

[0102] 将100g苯乙烯(S)、100g EA和0.65g EBiB放入圆底烧瓶中,并将烧瓶密封。将反应烧瓶用氮气鼓泡30分钟以移除氧,并浸入加热至60°C的油浴中。将0.24g CuBr放入分开放置的10-mL小瓶中以移除氧,然后添加0.44g PMDETA与7mL无氧DMF以制备ATRP催化剂溶液。将在氮气氛下制备的催化剂溶液放入烧瓶中,并引发反应。将之前制备的烧瓶用氮气鼓泡30分钟以从溶液中移除氧,然后于60°C下在油浴中加热。加热7小时后,将烧瓶打开并暴露于氧,然后终止反应。结果,制备出单体转化率为70%、数均分子量(Mn)为23,800、PDI(Mw/Mn)为1.24,并且玻璃化转变温度为100°C的PS大分子引发剂(MI4)。以与制备例4中相同的方式进行反应以制备交联官能团不均匀地分布在硬链段周围的PS-b-P(BA-共聚-GMA)共聚物溶液,不同之处在于:使用通过用甲醇沉淀纯化的MI4代替MI3。在这种情况下,据显示,共聚物的单体转化率为77%、数均分子量(Mn)为134,000、PDI(Mw/Mn)为2.75,并且PS含量($^1\text{H-NMR}$)为12%。

[0103] 可交联树脂组合物与相分离膜的制备

[0104] 实施例1

[0105] 添加10g(基于固含量)在制备例1中制备的嵌段共聚物、0.2g甲苯二异氰酸酯作为交联剂和0.01g二月桂酸二丁锡作为固化促进剂,然后添加EA作为溶剂以制备固含量为30%的溶液。用该溶液涂覆用硅化合物防粘处理的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)膜(厚度:38 μm ,可从Mitsubishi Corporation购得的MRF-38)的防粘处理的表面以使涂层在干燥后的厚度可为约25 μm ,并且在对流炉中于130°C下干燥30分钟。相分离和交联在干燥过程中被同时引发。在原子力显微镜(AFM)的相位模式下观察如此制备的测试样品的表面以获得图像。结果,可以看出适当地形成了球形相。

[0106] 实施例2和实施例3

[0107] 以与实施例1中相同的方式制备其中适当形成球形相的交联相分离膜,不同之处在于:分别使用在制备例2和制备例3中制备的嵌段共聚物代替实施例1中所使用的制备例1的嵌段共聚物。

[0108] 实施例4和实施例5

[0109] 添加10g(基于固含量)在制备例4或5中制备的嵌段共聚物、0.2g琥珀酸酐和0.03g 2-甲基咪唑,然后添加EA作为溶剂以制备固含量为30%的溶液。用该溶液涂覆用硅化合物防粘处理的PET膜(厚度:38 μm ,可从Mitsubishi Corporation购得的MRF-38)的防粘表面以使涂层在干燥后的厚度可为约25 μm ,并且在对流炉中于130°C下干燥30分钟。相分离和交联在干燥过程中被同时引发。结果,制备出具有在其中形成的球形相的相分离膜。

[0110] 比较例1

[0111] 以与实施例1中相同的方式制备固含量为30%的组合物溶液,不同之处在于:使用了在比较制备例1中制备的嵌段共聚物。其后,使用该溶液以与实施例1中相同的方式制备相分离膜。

[0112] 比较例2

[0113] 以与实施例4中相同的方式制备固含量为30%的组合物溶液,不同之处在于:使用了在比较制备例2中制备的嵌段共聚物。其后,使用该溶液以与实施例1中相同的方式制备

相分离膜。

[0114] 比较例3

[0115] 以与实施例4中相同的方式制备固含量为30%的组合物溶液,不同之处在于:使用了在比较制备例3中制备的无规共聚物。其后,使用该溶液以与实施例1中相同的方式制备膜。在这种情况下,由于使用了无规共聚物树脂而未观察到良好的相。

[0116] 比较例4

[0117] 以与实施例4中相同的方式制备固含量为30%的组合物溶液,不同之处在于:使用了在比较制备例4中制备的嵌段共聚物。其后,使用该溶液以与实施例1中相同的方式制备膜。在这种情况下,因共聚物的分子量分布值(Mw/Mn)相对较高而未观察到球形相的形成。

[0118] 在用作偏光板用压敏粘合剂时耐久性的评估

[0119] 1. 偏光板试样的制备

[0120] 使用包含在实施例1和2与比较例1和3中制备的嵌段共聚物和无规共聚物中的每一种的树脂组合物,在玻璃基底和偏光板之间形成压敏粘合剂层。将在实施例1与比较例1和3中制备的每种树脂膜贴附在偏光板上以制备偏光板试样。将偏光板试样切成尺寸为180cm×320cm(长度×宽度)的片,并贴附在厚度为0.7mm的市售LCD面板上。其后,将所述面板在50℃及5大气压下储存20分钟以制备样品偏光板。

[0121] 2. 耐热耐久性的评估

[0122] 为了评估如此制备的样品偏光板的耐热耐久性,将所制备的样品偏光板在90℃的温度条件下保存约300小时,用肉眼观察压敏粘合剂的表面上气泡的形成以及压敏粘合剂的剥离。

[0123] 根据以下评估标准对耐热耐久性进行评估。

[0124] <用于评估耐热耐久性的标准>

[0125] ○:无气泡形成和剥离

[0126] △:略微观察到气泡形成和剥离

[0127] ×:略微观察到更大数量的气泡形成和剥离

[0128] 下表1中列出了耐久性评估结果。

[0129] 表1

[0130]

	聚合物类型	硬链段的 Tg	耐久性
实施例1	嵌段聚合物	55℃	○
实施例2	嵌段聚合物	55℃	○
比较例1	嵌段聚合物	55℃	×
比较例3	无规聚合物	-	×

[0131] 在用作用于在ITO玻璃退火期间使用的贴附硬涂层保护膜的压敏粘合剂时耐久性的评估

[0132] 将包含在实施例3、4和5与比较例2和4中制备的嵌段共聚物的每种组合物用于贴

附用于保护ITO玻璃的硬涂层的压敏粘合剂。将使用在实施例3、4和5与比较例2和4中制备的树脂组合物制备的每种膜贴附在与ITO玻璃的硬涂层相对的硬涂层上,并使其在150℃下经历ITO退火1小时。

[0133] 以与在用于偏光板的压敏粘合剂中相同的方式使用评估耐久性的标准。下表2中列出了耐久性评估结果。

[0134] 表2

[0135]

	聚合物类型	硬链段的 Tg	耐久性
实施例 3	嵌段聚合物	91°C	○
实施例 4	嵌段聚合物	105°C	○
实施例 5	嵌段聚合物	105°C	○
比较例 2	嵌段聚合物	105°C	×
比较例 4	嵌段聚合物	100°C	×

[0136] 如上表中所列,其示出根据本申请的一个示例性实施方案的嵌段共聚物由于存在物理交联点而保持优异的耐久性并且表现出比无规共聚物高的耐久性,这是因为即使在高于硬链段的玻璃化转变温度的苛刻温度条件下硬链段也未完全拆解。

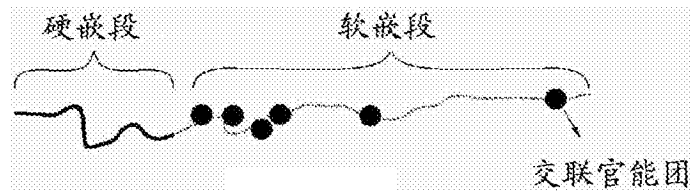


图1

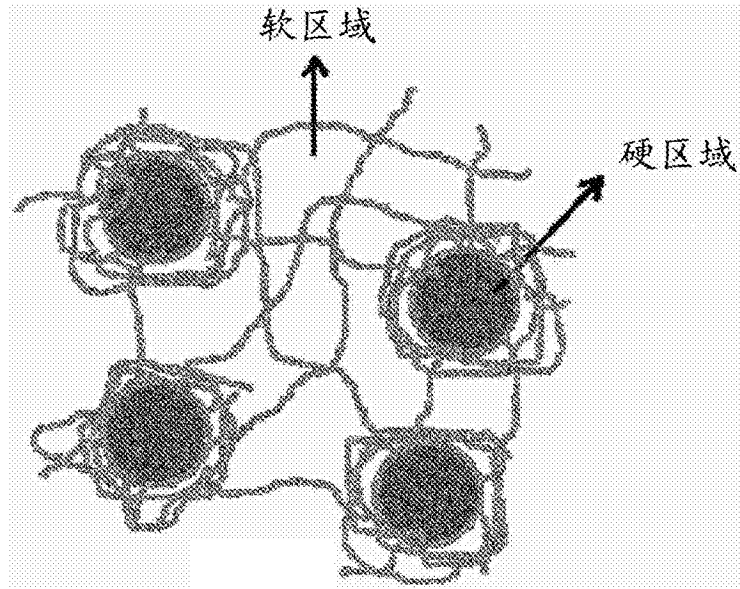


图2