

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 9 月 6 日 (06.09.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/165652 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 79/08 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/079213
- (22) 国际申请日: 2018 年 3 月 16 日 (16.03.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810161037.0 2018年2月27日 (27.02.2018) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电半导体显示技术有限公司(SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS SEMICONDUCTOR DISPLAY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区公明街道塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。
- (72) 发明人: 兰松 (LAN, Song); 中国广东省深圳市光明新区公明街道塘明大道9-2号, Guangdong 518132 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳翼盛智成知识产权事务所(普通合伙)(ESSEN PATENT & TRADEMARK AGENCY); 中国广东省深圳市福田区深南大道6021号喜年中心A座1709-1711, Guangdong 518040 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FLEXIBLE MATERIAL HAVING SURFACE PROTECTIVE LAYER

(54) 发明名称: 一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法

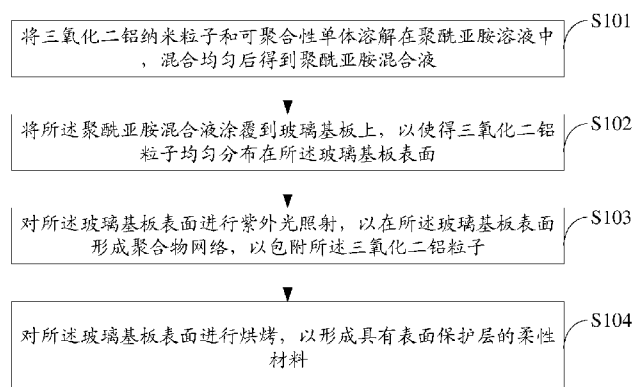


图 1

- S101 Dissolve aluminum oxide nanoparticles and a polymerizable monomer in a polyimide solution, and mix well to obtain a polyimide mixture solution
- S102 Coat the polyimide mixture solution on a glass substrate such that the aluminum oxide particles are evenly distributed on a surface of the glass substrate
- S103 Irradiate the surface of the glass substrate with ultraviolet light so as to form a polymer network on the surface of the glass substrate to encapsulate the aluminum oxide particles
- S104 Bake the surface of the glass substrate to form a flexible material having a surface protective layer

(57) Abstract: By means of dissolving aluminum oxide nanoparticles and a polymerizable monomer in a polyimide solution, obtaining a polyimide mixture solution; coating the polyimide mixture solution on a glass substrate; irradiating a surface of the glass substrate with ultraviolet light so as to form a polymer network on the surface of the glass substrate to encapsulate the aluminum oxide particles; baking the surface of the glass substrate to form a flexible material having a surface protective layer. The flexible material has high wear resistance.

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 通过将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中, 得到聚酰亚胺混合液; 将聚酰亚胺混合液涂覆到玻璃基板上; 对玻璃基板表面进行紫外光照射, 以在玻璃基板表面形成聚合物网络, 以包附三氧化二铝粒子; 对玻璃基板表面进行烘烤, 以形成具有表面保护层的柔性材料; 该柔性材料的耐磨性较高。

一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法

技术领域

本发明涉及液晶显示领域，具体涉及一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法。

背景技术

柔性电子与柔性显示技术是近十年来电子信息领域最为活跃的研究方向之一，同时也是电子信息产业发展的重要方向之一。具有轻质、可弯曲、可折叠甚至可卷曲特性的柔性电子产品，包括柔性薄膜晶体管液晶显示器、柔性有机发光显示器等已经逐渐发展成为最具前景的高科技产业之一。

然而，柔性基板本身存在一些问题，如表面硬度低、耐磨性差、耐药性差、耐热性差等。

技术问题

本发明实施例的目的在于提供一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法，能够提高柔性基板表面的耐擦性。

技术解决方案

本发明实施例提供了一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法，所述制备方法包括：

将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液，其中，所述可聚合性单体为含有酰胺基的丙烯酸类丙烯酸酯及其衍生物；

将所述聚酰亚胺混合液涂覆到玻璃基板上，以使得

三氧化二铝纳米粒子均匀分布在所述玻璃基板表面；

对所述玻璃基板表面进行紫外光照射，以在所述玻璃基板表面形成聚合物网络，以包附所述三氧化二铝纳米粒子；

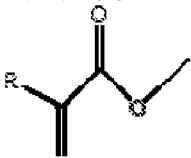
对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料，其中，所述对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料的步骤，包括：

将所述玻璃基板在 100 摄氏度-120 摄氏度之间烘烤 5 分钟-10 分钟；

将所述玻璃基板在 200 摄氏度-250 摄氏度之间烘烤 20 分钟-60 分钟；

将所述玻璃基板在 300 摄氏度-350 摄氏度之间烘烤 5 分钟-15 分钟。

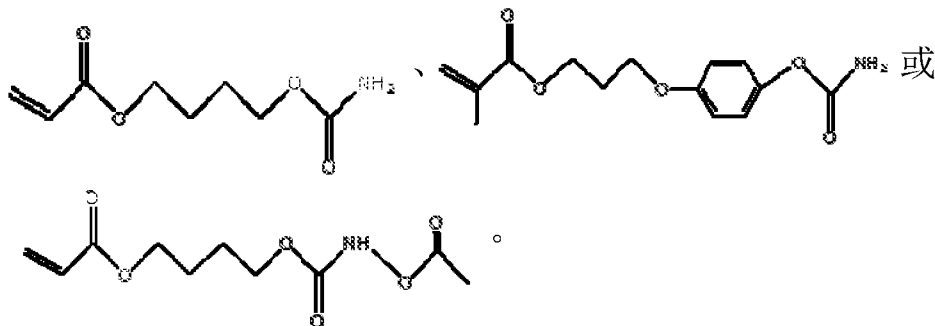
在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中，所述可聚合性单体的结构通式为：Sa-Sp-Sb，其中，

Sa 表示的结构单元为：；R 表示的结构可以

为 H，也可以为： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ，n 为 1~8 的整数，其中 H 原子可以被 F 原子取代；Sp 指的是 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，n 的值为 1~5，其中某个 CH_2 可以被 $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{CO}-$ ， $-\text{CO}-\text{O}-$ ， $-\text{O}-\text{CO}-$ ， $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ， $-\text{OCH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-$ ， $-\text{CF}=\text{CF}-$ ， $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ ， $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ ；

Sb 指的是 , R 表示的结构可以为 H, 也可以为 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$, n 为 1~8 的整数, 其中 H 原子可以被 F 原子取代。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中, 所述可聚合性单体为:



在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中, 所述紫外光的能量为 85~100mW/cm², 所述紫外光照射的时间为 10 分钟-60 分钟。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中, 所述将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中, 混合均匀后得到聚酰亚胺混合液的步骤前, 还包括:

将一种或多种二酐类单体和一种或多种二胺类单体, 溶解在有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮溶液中、N-乙基吡咯烷、 γ -己内酯、二甲基亚砷或二氯甲烷中, 以得到聚酰亚胺溶液。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中, 所述对所述玻璃基板表面进行烘烤, 以形成具有表面

保护层的柔性材料的步骤后，还包括：

将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中，可采用激光镭射或机械剥离的方式将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

本发明实施例还提供了一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法，所述制备方法包括：

将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液；

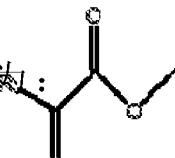
将所述聚酰亚胺混合液涂覆到玻璃基板上，以使得三氧化二铝纳米粒子均匀分布在所述玻璃基板表面；

对所述玻璃基板表面进行紫外光照射，以在所述玻璃基板表面形成聚合物网络，以包附所述三氧化二铝纳米粒子；

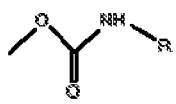
对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中，所述可聚合性单体为含有酰胺基的丙烯酸类丙烯酸酯及其衍生物。

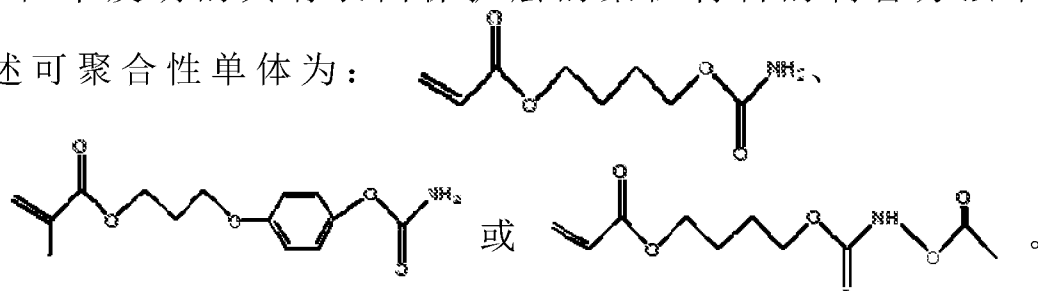
在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中，所述可聚合性单体的结构通式为： $Sa-Sp-Sb$ ，其中，

Sa 表示的结构单元为: ; R 表示

的结构可以为 H, 也可以为: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ 的整数, 其中 H 原子可以被 F 原子取代; Sp 指的是 $-(\text{CH}_2)_n-$, n 的值为 1~5, 其中某个 CH_2 可以被 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}-$;

Sb 指的是 , R 表示的结构可以为 H, 也可以为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$, n 为 1~8 的整数, 其中 H 原子可以被 F 原子取代。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中, 所述可聚合性单体为:



在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中, 所述紫外光的能量为 $85\sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$, 所述紫外光照射的时间为 10 分钟-60 分钟。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中, 所述对所述玻璃基板表面进行烘烤, 以形成具有表面保护层的柔性材料的步骤, 包括:

将所述玻璃基板在 100 摄氏度-120 摄氏度之间烘烤 5 分钟-10 分钟;

将所述玻璃基板在 200 摄氏度-250 摄氏度之间烘烤 20 分钟-60 分钟；

将所述玻璃基板在 300 摄氏度-350 摄氏度之间烘烤 5 分钟-15 分钟。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中，所述将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液的步骤前，还包括：

将一种或多种二酐类单体和一种或多种二胺类单体，溶解在有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮溶液中、N-乙基吡咯烷、 γ -己内酯、二甲基亚砷或二氯甲烷中，以得到聚酰亚胺溶液。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中，所述对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料的步骤后，还包括：

将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

在本发明的具有表面保护层的柔性材料的制备方法中，可采用激光镭射或机械剥离的方式将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

有益效果

本发明通过将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液；

将聚酰亚胺混合液涂覆到玻璃基板上，以使得三氧化二铝粒子均匀分布在玻璃基板表面；对玻璃基板表面进行紫外光照射，以在玻璃基板表面形成聚合物网络，以包附三氧化二铝粒子；对玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料；该柔性材料的耐磨性较高。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法的流程图。

图 2 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法的另一流程图。

图 3 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法中步骤 S102 的示意图。

图 4 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法中步骤 S103 的示意图。

图 5 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法中步骤 S104 的示意图。

本发明的最佳实施方式

下面详细描述本发明的实施方式，所述实施方式的示

例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施方式是示例性的，仅用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请的保护范围。

本申请的说明书和权利要求书以及上述附图中的术语“第一”、“第二”、“第三”等（如果存在）是用于区别类似的对象，而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应当理解，这样描述的对象在适当情况下可以互换。此外，术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形，意图在于覆盖不排除的包含。例如，包含了一系列步骤的过程、方法或包含了一系列模块或单元的装置、终端、系统不必限于清楚地列出的那些步骤或模块或单元，还可以包括没有清楚地列出的步骤或模块或单元，也可以包括对于这些过程、方法、装置、终端或系统固有的其它步骤或模块或单元。

下文的公开提供了许多不同的实施方式或例子用来

实现本发明的不同结构。为了简化本发明的公开，下文中对特定例子的部件和设置进行描述。当然，它们仅仅为示例，并且目的不在于限制本发明。此外，本发明可以在不同例子中重复参考数字和/或参考字母，这种重复是为了简化和清楚的目的，其本身不指示所讨论各种实施方式和/或设置之间的关系。此外，本发明提供了的各种特定的工艺和材料的例子，但是本领域普通技术人员可以意识到其他工艺的应用和/或其他材料的使用。

请参阅图 1，图 1 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法的流程图。该制备方法包括以下步骤：

S101、将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液。

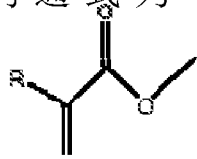
S102、将所述聚酰亚胺混合液涂覆到玻璃基板上，以使得三氧化二铝粒子均匀分布在所述玻璃基板表面；

S103、对所述玻璃基板表面进行紫外光照射，以在所述玻璃基板表面形成聚合物网络，以包附所述三氧化二铝粒子；

S104、对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料。

下面结合附图对该具有表面保护层的柔性材料的制备方法的各个步骤进行详细说明。

在该步骤 S101 中,该可聚合性单体为含有酰胺基的丙烯酸类丙烯酸酯及其衍生物。进一步的,该可聚合性单体的结构通式为 Sa-Sp-Sb, 其中, Sa 表示的结构单元为:



; R 表示的结构可以为 H, 也可以为:



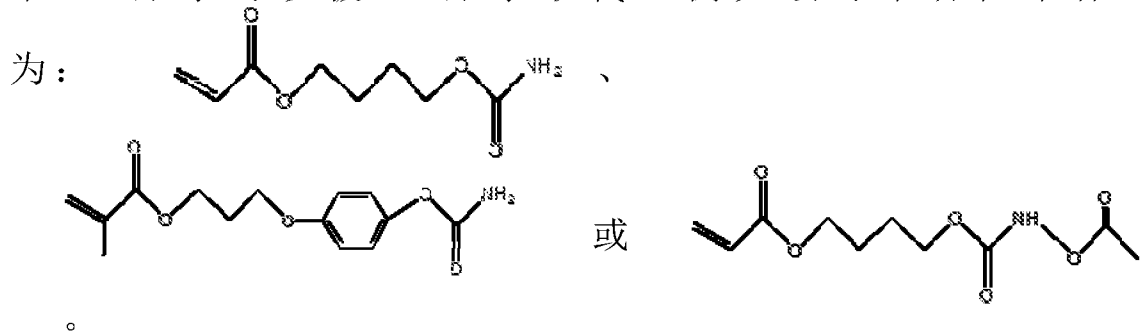
n 为 1~8 的整数, 其中 H 原子可以被 F 原子取代: Sp 指的是 $-(\text{CH}_2)_n-$, n 的值为 1~5, 其中某个 CH₂ 可以被 -O-,

-S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-,

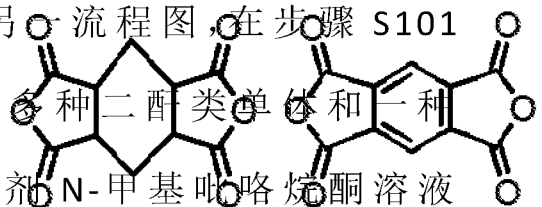
-CH=CH-, -CF=CF-, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, -CH=CH-COO-,

-OCO-CH=CH-; Sb 指的是

, R 表示的结构可以为 H, 也可以为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$, n 为 1~8 的整数, 其中 H 原子可以被 F 原子取代, 例如该可聚合性单体为:

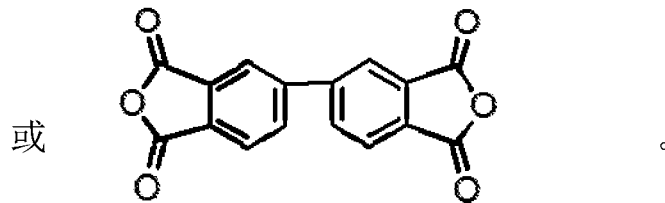


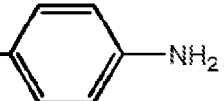
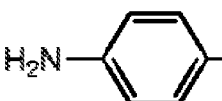
请参阅图 2, 图 2 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法的另一流程图, 在步骤 S101 前, 还包括步骤 S105: 将一种或多种二酐类单体和一种或多种二胺类单体, 溶解在有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮溶液、N-乙基吡咯烷、 γ -己内酯、二甲基亚砷或二氯甲烷

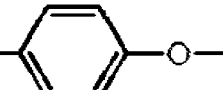


中，以得到聚酰亚胺溶液。

其中，该二酐类单体可以为：



该二胺类单体可以为： H_2N -- NH_2 、 H_2N -- NH_2

或 H_2N -- NH_2 。

例如，可将 N-甲基吡咯烷酮、丙二醇甲醚醋酸酯和 2-丁酮溶液混合均匀共制备 1000g 聚酰胺溶剂，其中 N-甲基吡咯烷酮、丙二醇甲醚醋酸酯和 2-丁酮溶液的质量比为 45%：40%：15%。随后，依次将 75g 酸酐和 75g 二胺混合均匀后得到聚酰亚胺溶液。最后，再将 5g 三氧化二铝纳米粒子和 10g 可聚合性单体，溶解在聚酰亚胺溶液中，制备出聚酰亚胺混合液。需要说明的是，本发明实施例中，各组分的配比可根据实际需要调试，在此不做限制。

在步骤 S102 中，请结合图 1、图 3，图 3 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法中步骤 S102 的示意图。将步骤 S101 中制备好的聚酰亚胺混合液 102 以旋转涂布的方式印刷到玻璃基板 101 上，从而使得三氧化二铝纳米粒子 103 均匀分布在玻璃基板 101 表

面。

在步骤 S103 中，请结合图 1、图 4，图 4 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法中步骤 S103 的示意图。对步骤 S102 中涂布聚酰亚胺混合液 102 的玻璃基板 101 表面进行紫外光照射，以在玻璃基板 101 表面形成聚合物网络，以包附三氧化二铝粒子 103。其中，经紫外光照射后，在玻璃基板 101 的表面形成一层聚合物三氧化二铝层 104，在该聚合物三氧化二铝层 104 上为聚酰亚胺溶液层 106。

例如，进行紫外光照射时，紫外光的能量可以为 $85\sim 100\text{mW/cm}^2$ ，所述紫外光照射的时间为 10 分钟-60 分钟。

在步骤 S104 中，请结合图 2、图 5，图 5 是本发明实施例中的一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法中步骤 S104 的示意图，步骤 S104 包括：

步骤 S1041，将所述玻璃基板在 100 摄氏度-120 摄氏度之间烘烤 5 分钟-10 分钟。

步骤 S1042，将所述玻璃基板在 200 摄氏度-250 摄氏度之间烘烤 20 分钟-60 分钟。

步骤 S1043，将所述玻璃基板在 300 摄氏度-350 摄氏度之间烘烤 5 分钟-15 分钟。

其中，在步骤 S1041 中，通过将所述玻璃基板在 100

摄氏度-120 摄氏度之间烘烤 5 分钟-10 分钟，以除去聚酰亚胺混合液中的溶剂。在步骤 S1042 中，通过将所述玻璃基板在 200 摄氏度-250 摄氏度之间烘烤 20 分钟-60 分钟，以使得酸酐同时与酰胺和可聚合性单体中的酰胺键脱水缩合。在步骤 S1043 中，通过将所述玻璃基板在 300 摄氏度-350 摄氏度之间烘烤 5 分钟-15 分钟，以使得反应进行完全，最终在玻璃基板形成聚合物材料，其中，该聚合物材料包括聚合物三氧化二铝层 104 和聚酰亚胺层 106。

进一步的，请参阅图 2，在步骤 S104 之后，还包括步骤 S106：将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。其中，可采用激光镭射或机械剥离的方式将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

本发明通过将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液；将聚酰亚胺混合液涂覆到玻璃基板上，以使得三氧化二铝粒子均匀分布在玻璃基板表面；对玻璃基板表面进行紫外光照射，以在玻璃基板表面形成聚合物网络，以包附三氧化二铝粒子；对玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料；该柔性材料的耐磨性较高。

本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述，以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明。同

时，对于本领域的技术人员，依据本发明的思想，在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处，综上所述，本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

权利要求书

1、一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述制备方法包括：

将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液，其中，所述可聚合性单体为含有酰胺基的丙烯酸类丙烯酸酯及其衍生物；

将所述聚酰亚胺混合液涂覆到玻璃基板上，以使得三氧化二铝纳米粒子均匀分布在所述玻璃基板表面；

对所述玻璃基板表面进行紫外光照射，以在所述玻璃基板表面形成聚合物网络，以包附所述三氧化二铝纳米粒子；

对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料，其中，所述对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料的步骤，包括：

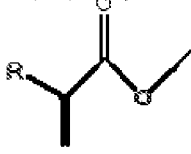
将所述玻璃基板在 100 摄氏度-120 摄氏度之间烘烤 5 分钟-10 分钟；

将所述玻璃基板在 200 摄氏度-250 摄氏度之间烘烤 20 分钟-60 分钟；

将所述玻璃基板在 300 摄氏度-350 摄氏度之间烘烤 5 分钟-15 分钟。

2、根据权利要求 1 所述的具有表面保护层的柔性材

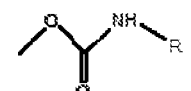
料的制备方法，其中，所述可聚合性单体的结构通式为：

Sa-Sp-Sb，其中，Sa表示的结构单元为：；
R表示的结构可以

为H，也可以为： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ，n为1~8的整数，其中

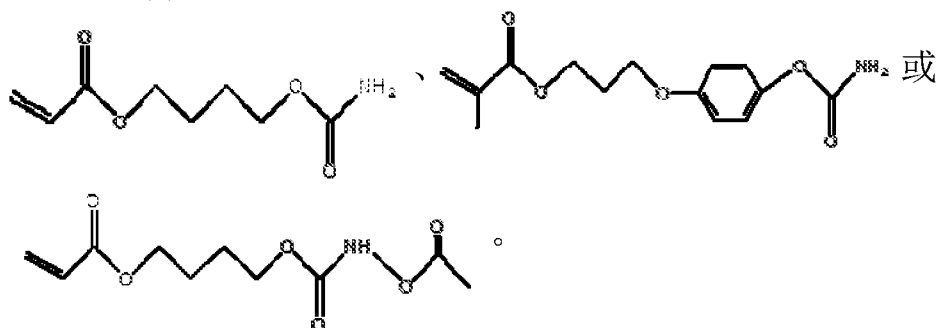
H原子可以被F原子取代；Sp指的是 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，n的值为1~5，其中某个 CH_2 可以被 $-\text{O}-$ ， $-\text{S}-$ ， $-\text{CO}-$ ， $-\text{CO}-\text{O}-$ ， $-\text{O}-\text{CO}-$ ， $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ， $-\text{OCH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{O}-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，

$-\text{CF}=\text{CF}-$ ， $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ， $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ ， $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ ；

Sb指的是，R表示的结构可以为H，也可以为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ，n为1~8的整数，其中H原子可以被F原子取代。

3、根据权利要求2所述的具有表面保护层的柔性材料

的制备方法，其中，所述可聚合性单体为：



4、根据权利要求1所述的具有表面保护层的柔性材料

的制备方法，其中，所述紫外光的能量为

85~100mW/cm²，所述紫外光照射的时间为10分钟-60分钟。

5、根据权利要求 1 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液的步骤前，还包括：

将一种或多种二酐类单体和一种或多种二胺类单体，溶解在有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮溶液中、N-乙基吡咯烷、 γ -己内酯、二甲基亚砷或二氯甲烷中，以得到聚酰亚胺溶液。

6、根据权利要求 1 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料的步骤后，还包括：

将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

7、根据权利要求 6 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，可采用激光镭射或机械剥离的方式将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

8、一种具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述制备方法包括：

将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰亚胺混合液；

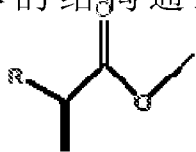
将所述聚酰亚胺混合液涂覆到玻璃基板上，以使得

三氧化二铝纳米粒子均匀分布在所述玻璃基板表面；

对所述玻璃基板表面进行紫外光照射，以在所述玻璃基板表面形成聚合物网络，以包附所述三氧化二铝纳米粒子；

对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料。

9、根据权利要求 8 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述可聚合性单体为含有酰胺基的丙烯酸类丙烯酸酯及其衍生物。

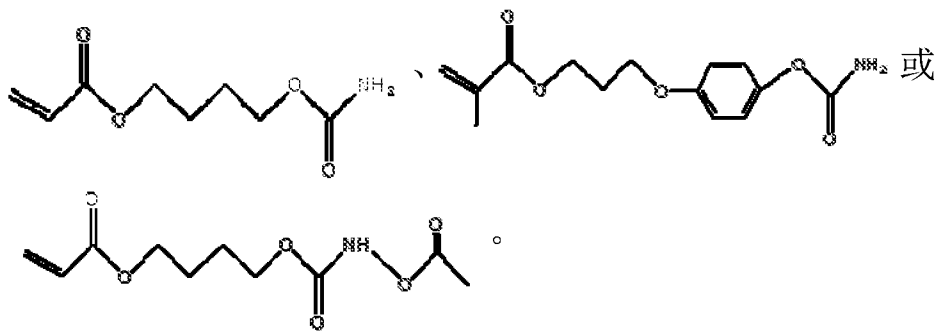
10、根据权利要求 9 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述可聚合性单体的结构通式为：Sa-Sp-Sb，其中，Sa 表示的结构单元为：；R 表示的结构可以

为 H，也可以为： $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ，n 为 1~8 的整数，其中 H 原子可以被 F 原子取代；Sp 指的是 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ，n 的值为 1~5，其中某个 CH_2 可以被 -O- ， -S- ， -CO- ， -CO-O- ， -O-CO- ， -O-CO-O- ， $\text{-OCH}_2\text{-}$ ， $\text{-CH}_2\text{O-}$ ， -CH=CH- ，

-CF=CF- ， $\text{—C}\equiv\text{C—}$ ， -CH=CH-COO- ， -OCO-CH=CH- ；

Sb 指的是，R 表示的结构可以为 H，也可以为 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ，n 为 1~8 的整数，其中 H 原子可以被 F 原子取代。

11、根据权利要求 10 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述可聚合性单体为：



12、根据权利要求 8 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述紫外光的能量为 85~100mW/cm²，所述紫外光照射的时间为 10 分钟-60 分钟。

13、根据权利要求 8 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料的步骤，包括：

将所述玻璃基板在 100 摄氏度-120 摄氏度之间烘烤 5 分钟-10 分钟；

将所述玻璃基板在 200 摄氏度-250 摄氏度之间烘烤 20 分钟-60 分钟；

将所述玻璃基板在 300 摄氏度-350 摄氏度之间烘烤 5 分钟-15 分钟。

14、根据权利要求 8 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述将三氧化二铝纳米粒子和可聚合性单体溶解在聚酰亚胺溶液中，混合均匀后得到聚酰

亚胺混合液的步骤前，还包括：

将一种或多种二酐类单体和一种或多种二胺类单体，溶解在有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮溶液中、N-乙基吡咯烷、 γ -己内酯、二甲基亚砷或二氯甲烷中，以得到聚酰亚胺溶液。

15、根据权利要求 8 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，所述对所述玻璃基板表面进行烘烤，以形成具有表面保护层的柔性材料的步骤后，还包括：

将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

16、根据权利要求 15 所述的具有表面保护层的柔性材料的制备方法，其中，可采用激光镭射或机械剥离的方式将所述玻璃基板与所述具有表面保护层的柔性材料进行剥离。

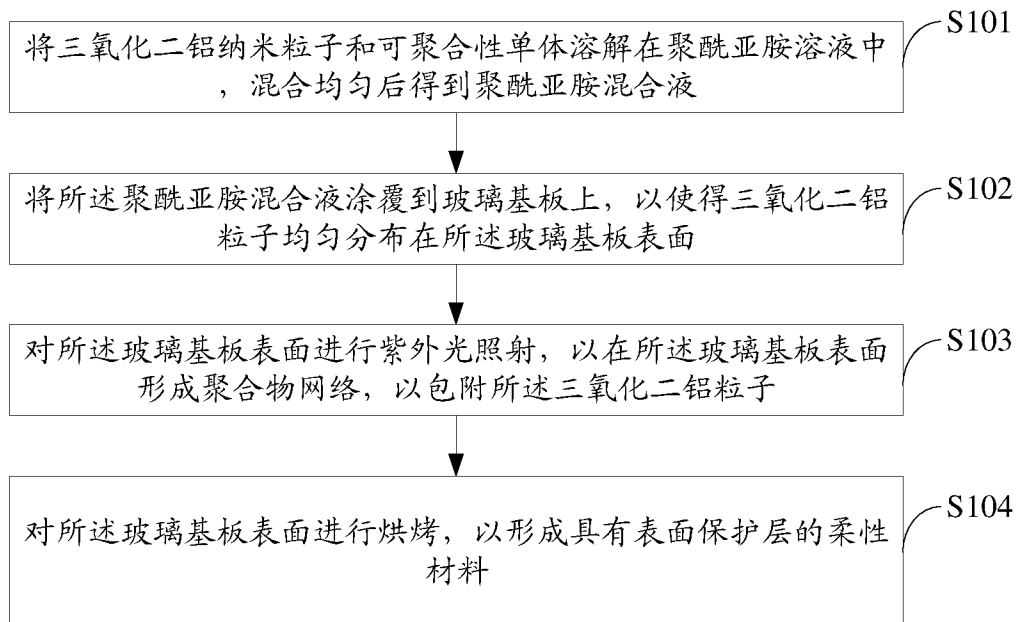


图 1

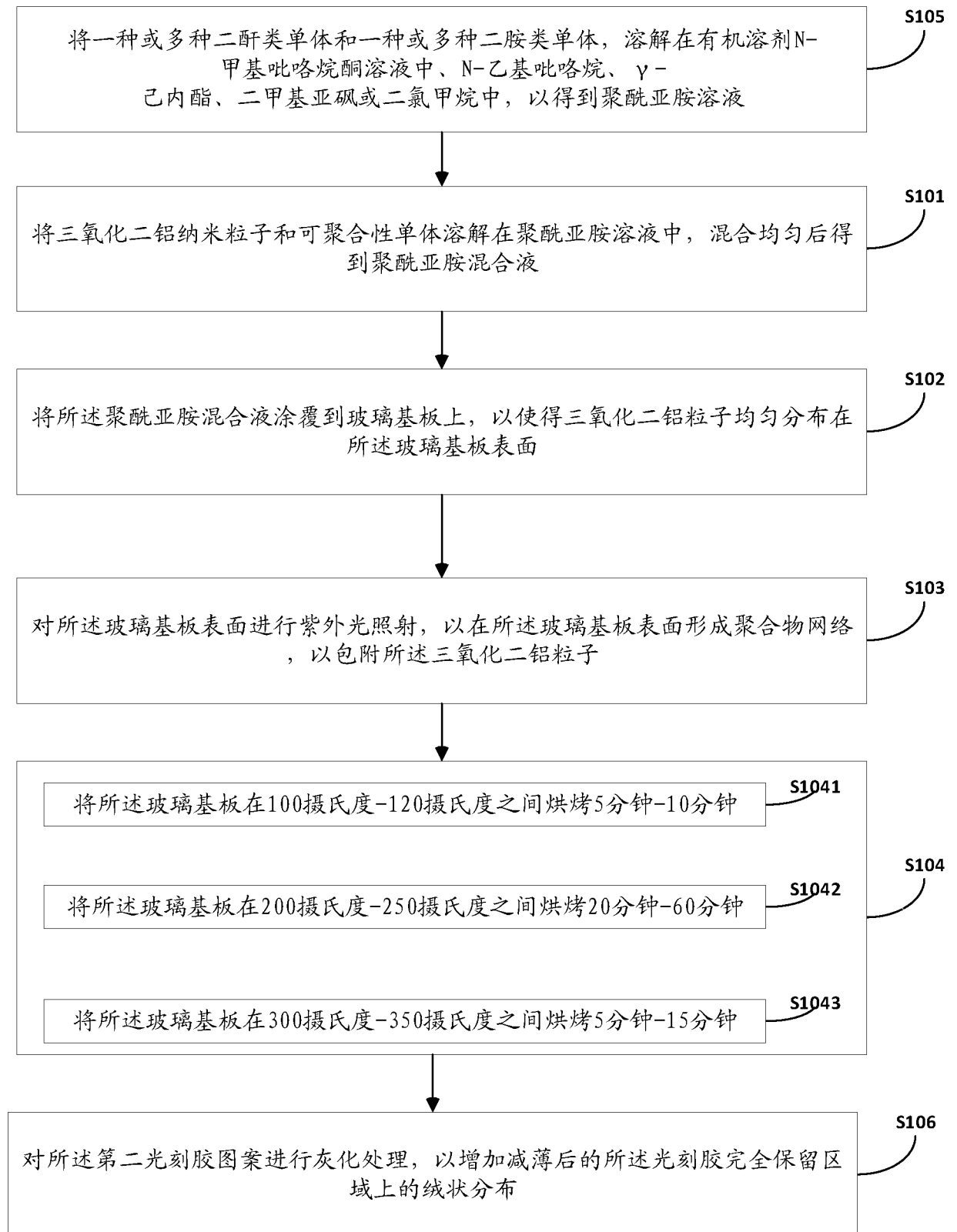


图 2

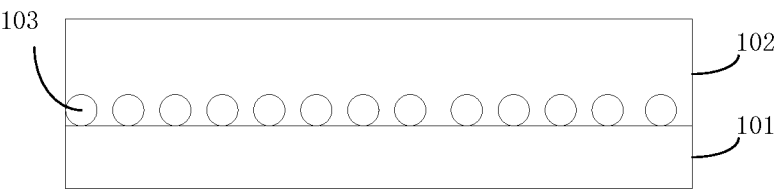


图 3

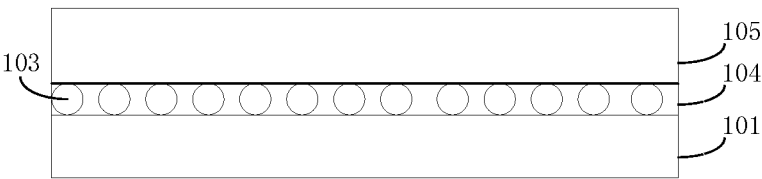


图 4

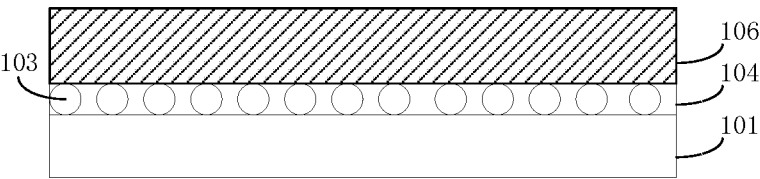


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/079213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 79/08(2006.01)i; C08K 9/10(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08K3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, Web of Science, EI, CA, STN, Patents: 柔性, 保护层, 耐磨层, 三氧化二铝, 氧化铝, AL2O3, 聚合, 光, 紫外, 丙烯酸, 酰胺, 聚酰亚胺, flexible, protecting layer, wear layer, aluminum oxide, polymerization, light, UV, ultraviolet, acrylic, acrylamide, polyimide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011070413 A1 (LAUSCH ROBERT C. ET AL.) 24 March 2011 (2011-03-24) entire document	1-16
A	CN 105121159 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 02 December 2015 (2015-12-02) entire document	1-16
A	CN 104508020 A (LG CHEMICAL LTD.) 08 April 2015 (2015-04-08) entire document	1-16
A	CN 104736613 A (LG CHEMICAL LTD.) 24 June 2015 (2015-06-24) entire document	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 November 2018

Date of mailing of the international search report

22 November 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/079213

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2011070413	A1	24 March 2011	EP	2504128	B1	08 November 2017
				US	2016059526	A1	03 March 2016
				EP	2504128	A1	03 October 2012
				EP	2504128	A4	03 September 2014
				WO	2011037872	A1	31 March 2011
CN	105121159	A	02 December 2015	EP	2981413	A4	19 July 2017
				CN	105121159	B	08 March 2017
				KR	20140120058	A	13 October 2014
				US	2016040027	A1	11 February 2016
				JP	6276839	B2	07 February 2018
				KR	101545779	B1	19 August 2015
				JP	2016521216	A	21 July 2016
				EP	2981413	A1	10 February 2016
				WO	2014163352	A1	09 October 2014
CN	104508020	A	08 April 2015	US	9884977	B2	06 February 2018
				TW	201410808	A	16 March 2014
				WO	2013180511	A1	05 December 2013
				WO	2013180510	A1	05 December 2013
				US	9403991	B2	02 August 2016
				TW	201412535	A	01 April 2014
				EP	2843007	A4	27 January 2016
				EP	2842989	A4	27 January 2016
				JP	6280918	B2	14 February 2018
				US	2015132552	A1	14 May 2015
				KR	101451848	B1	16 October 2014
				KR	20130135154	A	10 December 2013
				US	9896597	B2	20 February 2018
				EP	2840110	A1	25 February 2015
				TW	1558561	B	21 November 2016
				CN	104487497	A	01 April 2015
				JP	2015523241	A	13 August 2015
				JP	2015527414	A	17 September 2015
				EP	2840109	A1	25 February 2015
				KR	20130135151	A	10 December 2013
				EP	2840110	A4	20 January 2016
				TW	1596169	B	21 August 2017
				TW	1572684	B	01 March 2017
				JP	6155329	B2	28 June 2017
				US	9701862	B2	11 July 2017
				JP	2015523202	A	13 August 2015
				CN	104508023	A	08 April 2015
				US	2015175808	A1	25 June 2015
				EP	2840109	A4	20 January 2016
				KR	20130135153	A	10 December 2013
				KR	101389967	B1	30 April 2014
				KR	101418409	B1	09 July 2014
				JP	2015519453	A	09 July 2015
				CN	104520387	A	15 April 2015
				TW	201412836	A	01 April 2014
				CN	104520387	B	24 May 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/079213

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
				KR	20130135155	A	10 December 2013
				TW	I500667	B	21 September 2015
				TW	201412895	A	01 April 2014
				JP	6194354	B2	06 September 2017
				JP	6055541	B2	27 December 2016
				US	2015148443	A1	28 May 2015
				WO	2013180512	A1	05 December 2013
				WO	2013180509	A1	05 December 2013
				EP	2843007	A1	04 March 2015
				KR	101436617	B1	02 September 2014
				US	2016304737	A1	20 October 2016
				EP	2842989	A1	04 March 2015
				US	2015166750	A1	18 June 2015
				CN	104736613	A	24 June 2015
				US	2015299507	A1	22 October 2015
				KR	20140027024	A	06 March 2014
				JP	6155334	B2	28 June 2017
				JP	2015533676	A	26 November 2015
				EP	2873693	A4	20 January 2016
				CN	104736613	B	02 March 2018
				TW	201425493	A	01 July 2014
				EP	2873693	A1	20 May 2015
				TW	I577755	B	11 April 2017
				KR	101470466	B1	08 December 2014
				WO	2014030847	A1	27 February 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/079213

A. 主题的分类 C08L 79/08 (2006.01)i; C08K 9/10 (2006.01)i; C08K 3/22 (2006.01)i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C08L; C08K3/22 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI, Web of Science, EI, CA, STN, Patentics: 柔性, 保护层, 耐磨层, 三氧化二铝, 氧化铝, AL2O3, 聚合, 光, 紫外, 丙烯酸, 酰胺, 聚酰亚胺, flexible, protecting layer, wear layer, aluminum oxide, polymerization, light, UV, ultraviolet, acrylic, acrylamide, polyimide																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>US 2011070413 A1 (LAUSCH ROBERT C等) 2011年 3月 24日 (2011 - 03 - 24) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105121159 A (克隆工业株式会社) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104508020 A (株式会社LG化学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104736613 A (株式会社LG化学) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	US 2011070413 A1 (LAUSCH ROBERT C等) 2011年 3月 24日 (2011 - 03 - 24) 全文	1-16	A	CN 105121159 A (克隆工业株式会社) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 全文	1-16	A	CN 104508020 A (株式会社LG化学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-16	A	CN 104736613 A (株式会社LG化学) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 全文	1-16
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
A	US 2011070413 A1 (LAUSCH ROBERT C等) 2011年 3月 24日 (2011 - 03 - 24) 全文	1-16															
A	CN 105121159 A (克隆工业株式会社) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 全文	1-16															
A	CN 104508020 A (株式会社LG化学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-16															
A	CN 104736613 A (株式会社LG化学) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 全文	1-16															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2018年 11月 5日		国际检索报告邮寄日期 2018年 11月 22日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 童晓晨 电话号码 86-(10)-53962313															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/079213

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2011070413	A1	2011年 3月 24日	EP	2504128	B1	2017年 11月 8日
				US	2016059526	A1	2016年 3月 3日
				EP	2504128	A1	2012年 10月 3日
				EP	2504128	A4	2014年 9月 3日
				WO	2011037872	A1	2011年 3月 31日
CN	105121159	A	2015年 12月 2日	EP	2981413	A4	2017年 7月 19日
				CN	105121159	B	2017年 3月 8日
				KR	20140120058	A	2014年 10月 13日
				US	2016040027	A1	2016年 2月 11日
				JP	6276839	B2	2018年 2月 7日
				KR	101545779	B1	2015年 8月 19日
				JP	2016521216	A	2016年 7月 21日
				EP	2981413	A1	2016年 2月 10日
				WO	2014163352	A1	2014年 10月 9日
CN	104508020	A	2015年 4月 8日	US	9884977	B2	2018年 2月 6日
				TW	201410808	A	2014年 3月 16日
				WO	2013180511	A1	2013年 12月 5日
				WO	2013180510	A1	2013年 12月 5日
				US	9403991	B2	2016年 8月 2日
				TW	201412535	A	2014年 4月 1日
				EP	2843007	A4	2016年 1月 27日
				EP	2842989	A4	2016年 1月 27日
				JP	6280918	B2	2018年 2月 14日
				US	2015132552	A1	2015年 5月 14日
				KR	101451848	B1	2014年 10月 16日
				KR	20130135154	A	2013年 12月 10日
				US	9896597	B2	2018年 2月 20日
				EP	2840110	A1	2015年 2月 25日
				TW	1558561	B	2016年 11月 21日
				CN	104487497	A	2015年 4月 1日
				JP	2015523241	A	2015年 8月 13日
				JP	2015527414	A	2015年 9月 17日
				EP	2840109	A1	2015年 2月 25日
				KR	20130135151	A	2013年 12月 10日
				EP	2840110	A4	2016年 1月 20日
				TW	1596169	B	2017年 8月 21日
				TW	1572684	B	2017年 3月 1日
				JP	6155329	B2	2017年 6月 28日
				US	9701862	B2	2017年 7月 11日
				JP	2015523202	A	2015年 8月 13日
				CN	104508023	A	2015年 4月 8日
				US	2015175808	A1	2015年 6月 25日
				EP	2840109	A4	2016年 1月 20日
				KR	20130135153	A	2013年 12月 10日
				KR	101389967	B1	2014年 4月 30日
				KR	101418409	B1	2014年 7月 9日
				JP	2015519453	A	2015年 7月 9日
				CN	104520387	A	2015年 4月 15日
				TW	201412836	A	2014年 4月 1日
				CN	104520387	B	2017年 5月 24日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/079213

检索报告引用的专利文件				公布日 (年/月/日)		同族专利		公布日 (年/月/日)	
				KR	20130135155	A	2013年 12月 10日		
				TW	I500667	B	2015年 9月 21日		
				TW	201412895	A	2014年 4月 1日		
				JP	6194354	B2	2017年 9月 6日		
				JP	6055541	B2	2016年 12月 27日		
				US	2015148443	A1	2015年 5月 28日		
				WO	2013180512	A1	2013年 12月 5日		
				WO	2013180509	A1	2013年 12月 5日		
				EP	2843007	A1	2015年 3月 4日		
				KR	101436617	B1	2014年 9月 2日		
				US	2016304737	A1	2016年 10月 20日		
				EP	2842989	A1	2015年 3月 4日		
				US	2015166750	A1	2015年 6月 18日		
CN	104736613	A	2015年 6月 24日	US	9765234	B2	2017年 9月 19日		
				US	2015299507	A1	2015年 10月 22日		
				KR	20140027024	A	2014年 3月 6日		
				JP	6155334	B2	2017年 6月 28日		
				JP	2015533676	A	2015年 11月 26日		
				EP	2873693	A4	2016年 1月 20日		
				CN	104736613	B	2018年 3月 2日		
				TW	201425493	A	2014年 7月 1日		
				EP	2873693	A1	2015年 5月 20日		
				TW	I577755	B	2017年 4月 11日		
				KR	101470466	B1	2014年 12月 8日		
				WO	2014030847	A1	2014年 2月 27日		