



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106232684 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201580021114.7

(74)专利代理机构 北京市浩天知识产权代理事

(22)申请日 2015.04.21

务所(普通合伙) 11276

(30)优先权数据

代理人 刘云贵 周华宁

10-2014-0048892 2014.04.23 KR

(51)Int.Cl.

C08G 77/16(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 77/42(2006.01)

2016.10.21

C08L 83/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/003990 2015.04.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/163681 K0 2015.10.29

(71)申请人 胡网加成股份有限公司

地址 韩国忠清南道

(72)发明人 车炳镇 朴陈圭

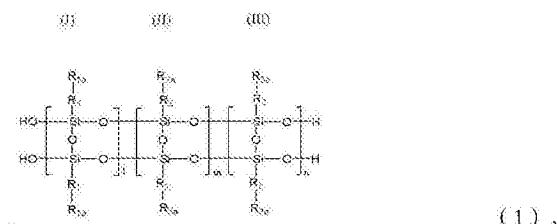
权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

用于透明塑料基材的树脂组合物

(57)摘要

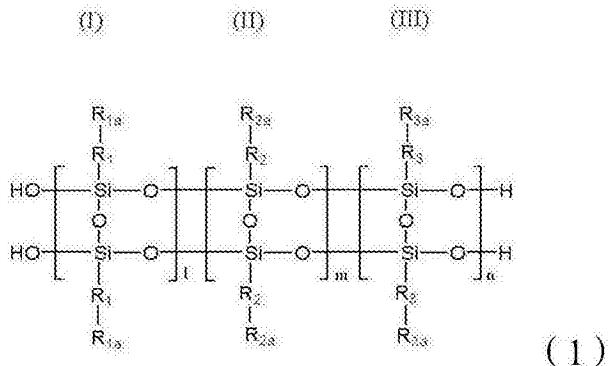
所提供的是一种用于透明塑料基材的树脂组合物。该树脂组合物包括(A)由式1表示的硅倍半氧烷树脂：



以及(B)光聚合起始剂或热固化剂。

1. 一种用于透明塑料基材的树脂组合物,包含:

(A)由式1表示的硅倍半氧烷树脂:



其中R₁、R₂、及R₃各自独立为单键、经取代或未经取代的C₁—C₆伸烷基、经取代或未经取代的C₁—C₆—O—伸烷基、或经取代或未经取代的C₂—C₁₂伸烷基—O—伸烷基，

每个R_{1a}皆独立为经取代或未经取代的C₁—C₁₂烷基、或经取代或未经取代的C₃—C₁₈环烃基，

每个R_{2a}皆独立为经取代或未经取代的、具有乙烯键的C₂—C₁₂烃基，每个R_{3a}皆独立为经取代或未经取代的含C₂—C₁₀环醚基团，

l为2至500的整数，及

m和n各自独立为0至500的整数，前提是m和n中至少一个不为0；以及

(B)光聚合起始剂或热固化剂。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物，其中在R_{1a}中，该经取代或未经取代的C₁—C₁₂烷基为甲基、乙基、丙基、丁基、己基或辛基，该经取代或未经取代的C₃—C₁₈环烃基为环烷基、双环烷基、芳基或杂芳基。

3. 如权利要求1所述的树脂组合物，其中R_{2a}为含有末端3-甲基丙烯酰基、3-丙烯酰基、乙烯基或烯丙基的烃基。

4. 如权利要求1所述的树脂组合物，其中在R_{3a}中，该经取代或未经取代的含C₃—C₁₂环醚基团为含有末端缩水甘油基、2-(3,4-环氧环己基)或氧杂环丁烷-3-基的烃基。

5. 如权利要求1所述的树脂组合物，其中该硅倍半氧烷树脂具有2,000至100,000的重量平均分子量。

6. 如权利要求1所述的树脂组合物，其中该硅倍半氧烷树脂中重复单元(I)、(II)及(III)的比例分别为1至90摩尔%、0至30摩尔%、及0至30摩尔%。

7. 如权利要求1所述的树脂组合物，进一步包含(C)具有乙烯化不饱和键的多官能化合物，(D)增韧剂，(E)用于黏度调整的(甲基)丙烯酸化合物或有机溶剂，及(F)至少一种选自抗氧化剂、光稳定剂、及界面活性剂的添加剂。

8. 一种透明塑料膜，是使用如权利要求1至7中任一项所述的组合物形成并具有在5μm至5,000μm范围中的厚度。

9. 一种基材，包含如权利要求8所述的透明塑料膜。

用于透明塑料基材的树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于透明塑料基材的树脂组合物,更具体地,涉及一种适用于制造具有高挠性和优异机械性能的透明塑料基材的树脂组合物。

背景技术

[0002] 随着现代社会进入一个先进的信息时代,电子显示产业正变得越来越重要。最近平板显示器(FPD)的技术/产品开发,已经基于高质量影像表现和在大面积上制造取得了进展。价格和可挠性被预测为未来显示器产业发展的关键因素。在目前的信息导向社会中,大型、扁平及多功能显示器是视觉产业中不可或缺的装置。还需要随时随地记录和交换信息。在这种情况下,需要便于携带和重量轻的显示器。现有的阴极射线管无法满足这些要求,因为它们很重且不便携带。因此,许多研究聚焦于开发可以在大面积上制造的平板显示器(FPD)及像纸一样超轻的挠性显示器。

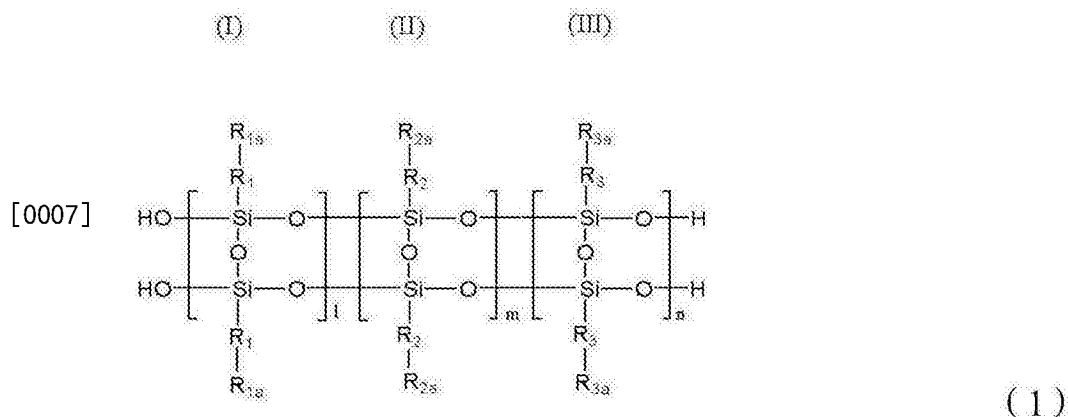
[0003] 目前的显示器玻璃基材具有高的透明度、透射率及铅笔硬度($\geq 7H$),并展现良好的防污性和耐化学性,因此适用于显示器产业。然而,目前的显示器玻璃基材在受到撞击时易脆,因此难以使用,特别是在作为下一代显示器上引起注意的挠性显示器中。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供适用于制造具有良好耐热性、高透射率、高硬度、良好耐刮性、及改良耐撞击性的挠性透明基材的树脂组合物。

[0005] 依据本发明的一个方案提供一种用于透明塑料基材的树脂组合物,包括:

[0006] (A)由式1表示的硅倍半氧烷树脂:



[0008] 其中R₁、R₂、及R₃各自独立为单键、经取代或未经取代的C₁—C₆伸烷基、经取代或未经取代的C₁—C₆—O—伸烷基、或经取代或未经取代的C₂—C₁₂伸烷基—O—伸烷基，

[0009] 每个R_{1a}皆独立为经取代或未经取代的C₁—C₁₂烷基、或经取代或未经取代的C₃—C₁₈环烃基，

[0010] 每个R_{2a}皆独立为经取代或未经取代的、具有乙烯键的C₂—C₁₂烃基，

[0011] 每个R_{3a}皆独立为经取代或未经取代的含C₂—C₁₀环醚基团，

- [0012] 1为2至500的整数,及
- [0013] m和n各自独立为0至500的整数,前提是m和n中至少一个不为0;以及
- [0014] (B)光聚合起始剂或热固化剂。
- [0015] 依据本发明的进一步方案提供一种使用该组合物形成并具有在5μm至5,000μm范围中的厚度的透明塑料膜。
- [0016] 依据本发明的另一个方案提供一种包括该透明塑料膜的基材。
- [0017] 依据本发明用于透明塑料基材的树脂组合物具有高的透射率、可挠性及硬度,并表现出良好的耐热性、耐刮性及耐撞击性。由于这些优点,本发明的树脂组合物可被应用于各种硬涂膜、显示器保护窗、及用于挠性装置的基材。

具体实施方式

- [0018] 现在将详细描述本发明。
- [0019] 本文中使用的术语“烷基”意在包括直链、支链、及环状烃基。术语“伸烷基”是指衍生自烷基的二价基团。例如,伸烷基包括亚甲基、伸乙基、伸异丁基、伸环己基、环戊基伸乙基、2-伸丙烯基、及3-伸丁炔基。
- [0020] 除非另有说明,否则术语“杂烷基”本身或与另一术语组合意指由所述数目的碳原子和一个或更多个选自由O、N、P、Si、及S所组成的群组的杂原子所组成的稳定直链、支链、环状烃基、或上述的组合,而且其中氮、磷、及硫原子可以可选地被氧化,并且氮杂原子可以可选地被季铵化。类似地,术语“杂伸烷基”是指衍生自杂烷基的二价基团。
- [0021] 除非另有陈述,否则术语“芳基”意指多不饱和的芳族烃取代基,其可以是单环或稠合在一起或共价连接的多环(1至3个环)。术语“杂芳基”是指含有一至四个选自N、O及S的杂原子(在多环的情况下在每个单独的环中)的芳基(或环),其中氮和硫原子可选地被氧化,并且氮原子可选地被季铵化。杂芳基可以通过碳或杂原子连接到分子的其余部分。芳基和杂芳基的非限制性实例包括苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基、1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、3-吡唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、吡嗪基、2-恶唑基、4-恶唑基、2-苯基-4-恶唑基、5-恶唑基、3-异恶唑基、4-异恶唑基、5-异恶唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-苯并噻唑基、嘌呤基、2-苯并咪唑基、5-吲哚基、1-异喹啉基、5-异喹啉基、2-喹啉基、5-喹啉基、3-喹啉基、及6-喹啉基。上述芳基和杂芳基中每一个的取代基是选自由下述的可接受取代基所组成的群组。术语“伸芳基”和“杂伸芳基”分别是指芳基和杂芳基的二价基团。
- [0022] 在本文所述“经取代或未经取代的”的表述中,术语“经取代的”意指烃中的一个或更多个氢原子各自独立地被相同或不同的取代基替代。
- [0023] 适当的取代基包括、但不限于-R^a、-卤素、-O⁻、=O、-OR^b、-SR^b、-S⁻、=S、-NR^cR^c、=NR^b、=N-OR^b、三卤甲基、-CF₃、-CN、-OCN、-SCN、-NO、-NO₂、=N₂、-N₃、-S(O)₂R^b、-S(O)₂NR^b、-S(O)₂O⁻、-S(O)₂OR^b、-OS(O)₂R^b、-OS(O)₂O⁻、-OS(O)₂OR^b、-P(O)(O⁻)₂、-P(O)(OR^b)(O⁻)、-P(O)(OR^b)(OR^b)、-C(O)R^b、-C(S)R^b、-C(NR^b)R^b、-C(O)O⁻、-C(O)OR^b、-C(S)OR^b、-C(O)NR^cR^c、-C(NR^b)NR^cR^c、-OC(O)R^b、-OC(S)R^b、-OC(O)O⁻、-OC(O)OR^b、-OC(S)OR^b、-NR^bC(O)R^b、-NR^bC(S)R^b、-NR^bC(O)O⁻、-NR^bC(O)OR^b、-NR^bC(S)OR^b、-NR^bC(O)NR^cR^c、-NR^bC(NR^b)R^b、及-NR^bC(NR^b)NR^cR^c,其中R^a是选自由烷基、环烷基、杂烷基、环杂烷基、芳基、芳烷基、杂芳基、及杂芳基烷基所组成的群

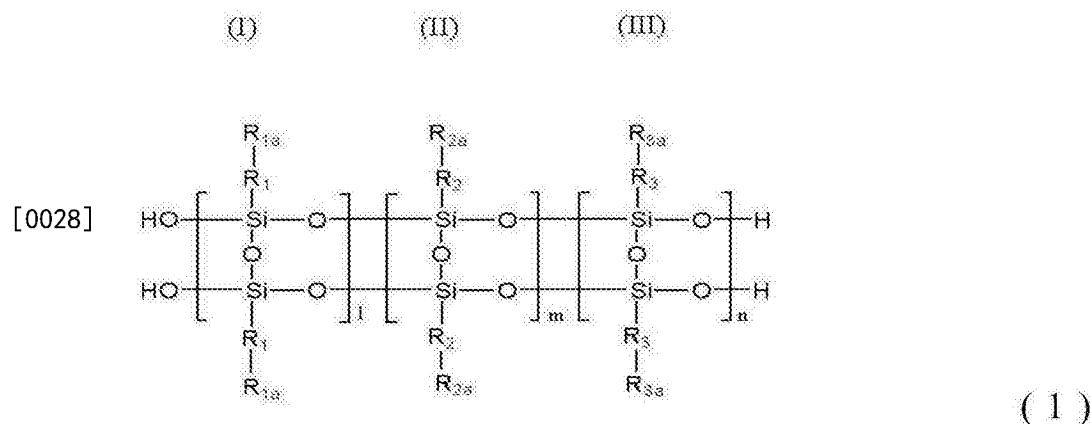
组；每个R^b皆独立为氢或R^a；每个R^c皆独立为R^b，前提是两个R^c基团与它们连接的氮原子可以一起形成4-、5-、6-或7-元环杂烷基，并且可以可选地包括1至4个选自由O、N及S所组成的群组的相同或不同的其它杂原子。作为具体实例，-NR^cR^c意指包括-NH₂、-NH-烷基、N-吡咯啶基、及N-吗福林基。作为另一个实例，经取代的烷基意指包括-伸烷基-0-烷基、-伸烷基-杂芳基、-伸烷基-环杂烷基、-伸烷基-C(0)OR^b、-伸烷基-C(0)NR^bR^b、及-CH₂-CH₂-C(0)-CH₃。该一个或更多个取代基与它们所连接的原子可以一起可选地形成包括环烷基和环杂烷基的环状环。

[0024] 本发明的一个实施例提供一种用于透明塑料基材、包括硅倍半氧烷树脂的组合物。具体来说，该树脂组合物可以包括(A)硅倍半氧烷树脂，(B)光聚合起始剂或热固化剂，(C)具有乙烯化不饱和键的多官能化合物，(D)增韧剂，(E)用于黏度调整的(甲基)丙烯酸化合物或有机溶剂，及(F)添加剂。该树脂组合物可以可选地进一步包括(G)无机颗粒。

[0025] 以下是关于该树脂组合物的个别成分的更详细描述。

[0026] (A)硅倍半氧烷树脂

[0027] 硅倍半氧烷树脂是由式1表示的梯状硅倍半氧烷聚合物：



[0029] 在一个实施例中，硅倍半氧烷树脂在主链中具有硅倍半氧烷结构，并且可以包括感光官能基，例如光固化烯丙基、乙烯基或丙烯酸基团。感光官能基的存在允许在光固化组合物中使用硅倍半氧烷树脂。在进一步的实施例中，硅倍半氧烷树脂在主链中具有硅倍半氧烷结构，并且可以包括环醚基团，例如可热固化环氧基团。环醚基团的存在允许在可热固化组合物中使用硅倍半氧烷树脂。硅倍半氧烷树脂可以包括各种其它官能基来实现所需的物理性质。

[0030] 众所周知，硅倍半氧烷树脂具有与玻璃类似的化学结构。由于此结构，硅倍半氧烷树脂可以表现出良好的耐热性、高透射率、高硬度及改善的耐刮性，上述都是玻璃的特性。

[0031] 在式1中，R₁、R₂及R₃可各自独立为单键、经取代或未经取代的C₁-C₆伸烷基、经取代或未经取代的C₁-C₆-0-伸烷基、或经取代或未经取代的C₂-C₁₂伸烷基-0-伸烷基。

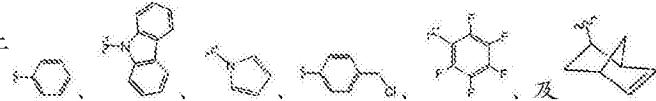
[0032] 在式1中，每个R_{1a}皆可独立为经取代或未经取代的C₁-C₁₂烷基、或经取代或未经取代的C₃-C₁₈环烃基。

[0033] 包括R₁和R_{1a}的重复单元(I)可以是单一形式，但优选的是不同形式的重复单元的组合，以将硅倍半氧烷树脂的物理性质控制于所需水平。例如，聚硅倍半氧烷聚合物可以含有三种不同形式的重复单元(I)'、(I)''及(I)'''的组合作为重复单元(I)，其中R₁和R_{1a}基团可以彼此相同或不同。

[0034] 经取代或未经取代的C₁–C₁₂烷基可以是例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基或辛基。

[0035] 经取代或未经取代的C₃–C₁₈环烃基可以是环烷基、双环烷基、芳基或杂芳基。环烃基可以在结构中包括至少一个诸如N、P、O或S的杂原子或至少一个双键。优选的是，经取代或未

经取代的C₃–C₁₈环烃基是选自由、但不限于



所组成的群组。

[0036] 经取代或未经取代的C₁–C₁₂烷基使聚硅倍半氧烷聚合物具有足够的挠性并允许聚硅倍半氧烷聚合物具有适当的玻璃转移温度。经取代或未经取代的C₃–C₁₈环烃基提高感光树脂组合物的耐热性和硬度。

[0037] 在式1中，每个R_{2a}都是在光起始剂存在下暴露于光时可参与固化反应的感光官能基，并且独立为具有至少一个乙烯化不饱和键的经取代或未经取代C₂–C₁₂烃基。感光官能基可以是含有末端3–甲基丙烯酰基、3–丙烯酰基、乙烯基或烯丙基的烃基，其具体实例包括3–甲基丙烯酰基丙基、3–丙烯酰基丙基、3–甲基丙烯酰基、3–丙烯酰基、乙烯基及烯丙基。

[0038] 在式1中，每个R_{3a}都是在热固化剂存在下加热时可参与固化反应的官能基并且独立为经取代或未经取代的含C₂–C₁₀环醚基团。经取代或未经取代的含C₂–C₁₀环醚基团可以是含有末端缩水甘油基、2–(3,4–环氧环己基)或氧杂环丁烷–3–基的烃基，其具体实例包括3–缩水甘油基丙基、3–缩水甘油基、2–(3,4–环氧环己基)乙基、3–乙基–3–[3–丙氧基甲基]氧杂环丁烷基、及氧杂环丁烷–3–基甲基。优选的是，经取代或未经取代的含C₂–C₁₀环醚基团含有环氧基。

[0039] 在式1中，1是2至500的整数，m和n各自独立为0至500的整数，前提是m和n中至少一个不是0。

[0040] 硅倍半氧烷树脂中重复单元(I)、(II)及(III)的比例可以分别为1至90摩尔%、0至30摩尔%、及0至30摩尔%。在这些范围内，可以确保使用硅倍半氧烷树脂制造的挠性透明塑料基材的优异物理性质。

[0041] 硅倍半氧烷树脂的重量平均分子量优选为2,000至100,000。假使硅倍半氧烷树脂的平均分子量小于2,000，则难以制造塑料基材。同时，假使硅倍半氧烷树脂的重量平均分子量超过100,000，则树脂组合物的黏性变高，从而在制造塑料基材的处理过程中产生问题。硅倍半氧烷树脂的多分散指数优选为1至10。使用平均多分散指数超过10的硅倍半氧烷树脂可能会引起基材平坦性的问题。

[0042] 在式1中，m可以不是0，n可以是0。也就是说，重复单元(II)可以存在且重复单元(III)可以不存在于硅倍半氧烷树脂中。在这种情况下，硅倍半氧烷树脂可被用于光固化树脂组合物中。或者，在式1中，m可以是0，并且n可以不是0。也就是说，重复单元(II)可以不存在且重复单元(III)可以存在于硅倍半氧烷树脂中。在这种情况下，硅倍半氧烷树脂可被用于热固化树脂组合物中。在一些情况下，重复单元(II)和(III)可以共存于硅倍半氧烷树脂中。在这些情况下，可以在光固化后通过热固化来制造具有改善耐热性的基材。

[0043] 基于树脂组合物的总重量，硅倍半氧烷树脂的优选包括量为5至80重量%。假使硅倍半氧烷树脂的含量少于以上界定的下限，则可能难以制造具有所需厚度的基材。同时，假使硅倍半氧烷树脂的含量超过以上界定的上限，则树脂组合物可能是高黏度的，使得难以制造基材。

[0044] (B)光聚合起始剂或热固化剂

[0045] 依据本发明的树脂组合物的光聚合起始剂是在用可见光、紫外光、远紫外光、带电粒子辐射、X射线等照射时产生能够引发硅倍半氧烷树脂聚合的活性物种的成分。

[0046] 例如,光聚合起始剂可以选自:肟酯化合物、联咪唑化合物、苯偶姻化合物、苯乙酮化合物、二苯甲酮化合物、 α -二酮化合物、多核醌化合物、膦化合物及三嗪化合物。其中,苯乙酮化合物或肟酯化合物是优选的。

[0047] 脲酯化合物可以是例如1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-1-(0-乙酰基肟)和1,3-辛二酮-1[(4-苯硫基)苯基]-2-苯甲酰基肟。

[0048] 苯乙酮化合物可以是例如 α -羟基酮化合物、 α -羧基酮化合物、及其它苯乙酮化合物。

[0049] α -羟基酮化合物的具体实例包括1-苯基-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、及1-羟基环己基苯基酮。 α -羧基酮化合物的具体实例包括2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗福林丙-1-酮和2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-吗福林苯基)-丁酮-1。其它苯乙酮化合物的实例包括2,2-二甲氧基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、及2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。这些苯乙酮化合物可以单独使用或作为其中两者或更多者的混合物使用。使用苯乙酮化合物有助于进一步提高薄膜的强度。

[0050] 联咪唑化合物的具体实例包括2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙氧羰基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-溴苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙氧羰基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4,6-三氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、及2,2'-双(2,4,6-三溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑。

[0051] 在这些咪唑化合物中,2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、及2,2'-双(2,4,6-三氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑是优选的,2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑是特别优选的。

[0052] 基于100重量份的硅倍半氧烷树脂,光聚合起始剂的含量为1至30重量份,优选为5至20重量份。假使光聚合起始剂的含量少于以上界定的下限,则不容易发生固化。同时,假使光聚合起始剂的含量超过以上界定的上限,则由于固化后的溶解性低可能会发生沉淀。

[0053] 热固化剂用于固化具有环氧基的化合物。热固化剂可以是通常用于固化环氧树脂的任何固化剂。热固化剂没有特别的限制,只要其能够与环氧树脂反应并固化环氧树脂即可。热固化剂通常是具有酚羟基的化合物、具有酸酐基的化合物、或胺。

[0054] 分子中具有两个或更多个酚羟基的适当化合物的实例包括苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、苯酚芳烷基树脂、由双酚A和间苯二酚合成的酚醛清漆树脂、三(羟基苯基)甲烷、二氢联苯、及多元酚化合物。具有酸酐基团的适当化合物的实例包括马来酸酐、邻苯二甲酸酐、及均苯四酸酐。适当的胺的实例包括芳族胺,例如间苯二胺、二(胺基苯基)甲烷、及二胺基二苯基砜。

[0055] 也可以使用其它类型的固化剂,包括潜性胺固化成分。术语“潜性”意指固化成分

在室温下不反应、但一旦超过环氧固化反应的开始温度则迅速反应以实现固化。这允许结构黏着剂在室温下或在无活化固化剂的温和加热条件下容易施用。

[0056] 适当的潜性胺包括例如胍、经取代的胍(例如甲基胍、二甲基胍、三甲基胍、四甲基胍、甲基异二胍、二甲基异二胍、四甲基异二胍、六甲基异二胍、七甲基异二胍、及双氰胺)、三聚氰胺树脂、胍胺衍生物(例如烷基化苯并胍胺树脂、苯并胍胺树脂、及甲氧基甲基乙氧基甲基苯并胍胺)、环状叔胺、芳香族胺、经取代的脲(例如对氯苯基-N,N-二甲基脲(灭草隆)、3-苯基-1,1-二甲基脲(非草隆)、3,4-二氯苯基-N,N-二甲基脲(敌草隆)、叔丙烯酸-或烷基-胺(例如苄基二甲基胺、三(二甲基胺基)苯酚、哌啶、及哌啶衍生物)、以及咪唑衍生物(例如2-乙基-2-甲基咪唑、N-丁基咪唑、苯并咪唑、N-C₁至C₁₂-烷基咪唑、及N-芳基咪唑)。这些潜性胺可以单独使用或组合使用。

[0057] 市售的潜性胺包括来自日本Adeka公司的Adeca Hardener系列(EH-3615、EH-3842、及EH-4342S)和来自日本Ajinomoto公司的Ajicure系列(PN-40J)。

[0058] 基于100重量份被包括在该树脂组合物中具有环氧基的化合物,热固化剂的用量为50至200重量份,优选为100至145重量份,但不特别限于此含量。更具体来说,每环氧当量被包括在该树脂组合物中具有环氧基的所有化合物,热固化剂的优选用量相当于0.5至1.5当量。假使热固化剂的用量少于以上界定的下限,则无法实现充分的固化,会有使固化产物的韧度降低的倾向。同时,假使热固化剂的用量超过以上界定的上限,则固化产物可能变色,使其颜色劣化。

[0059] (C)具有乙烯化不饱和键的多官能化合物

[0060] 具有乙烯化不饱和键的多官能化合物通常是具有至少两个乙烯化双键的可交联单元。例如,具有乙烯化不饱和键的多官能化合物可以选自:多官能(甲基)丙烯酸单体和寡聚物,例如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、新戊四醇四甲基丙烯酸酯、二新戊四醇五丙烯酸酯、二新戊四醇五甲基丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、二新戊四醇六甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、及悬垂环氧二丙烯酸酯(cardoepoxy diacrylate);通过使(甲基)丙烯酸与聚酯预聚物反应获得的聚酯(甲基)丙烯酸酯,该聚酯预聚物是通过多元醇与一元或多元酸缩合得到的;通过使具有多元醇基和两个异氰酸酯基的化合物反应并使反应产物与(甲基)丙烯酸反应而获得的聚胺酯(甲基)丙烯酸酯;以及通过使(甲基)丙烯酸与环氧树脂反应得到的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,该环氧树脂例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚或甲酚酚醛清漆型环氧树脂、可溶酚醛型环氧树脂、三苯酚甲烷型环氧树脂、聚羧酸聚缩水甘油酯、聚缩水甘油酯、多元醇聚缩水甘油酯、脂族或脂环式环氧树脂、胺环氧树脂或二羟基苯型环氧树脂。当考虑诸如曝光敏感性的因素时,使用多官能(甲基)丙烯酸单体可能是有利的。

[0061] 基于100重量份的硅倍半氧烷树脂,多官能化合物的包括量为10至200重量份,优选为30至150重量份。假使多官能化合物的含量少于以上界定的下限,则感光树脂的固化度

可能降低，使得该组合物不适合用于制造基材。同时，假使多官能化合物的含量超过以上界定的上限，则存在感光树脂的物理性质可能劣化的风险。

[0062] (D)增韧剂

[0063] 增韧剂用于增强固化组合物的韧性。典型的增韧剂包括核-壳聚合物、丁腈橡胶、及丙烯酸聚合物和共聚物。

[0064] 增韧剂可以是核-壳聚合物，其核时常使用丁二烯聚合物或共聚物、苯乙烯聚合物或共聚物、丙烯腈聚合物或共聚物、丙烯酸酯聚合物或共聚物、或上述的组合形成。这些聚合物或共聚物可以是交联的或未交联的。一些例示性的壳是使用被可选交联的聚甲基丙烯酸甲酯形成的。其它例示性的壳是使用被可选交联的丁二烯-苯乙烯共聚物形成的。

[0065] 核-壳聚合物的壳时常是使用苯乙烯聚合物或共聚物、甲基丙烯酸酯聚合物或共聚物、丙烯腈聚合物或共聚物、或上述的组合形成的。壳可以被进一步用环氧基、酸性或乙酰乙酰氧基官能化。这种壳的官能化可以例如通过与甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸共聚或通过羟基与烷基乙酰乙酰氧基(例如叔丁基乙酰乙酰氧基)反应来完成。加入这些官能基使得壳能够与聚合物基质交联。

[0066] 核-壳聚合物具有至少10纳米、至少20纳米、至少50纳米、至少100纳米、至少150纳米或至少200纳米的平均粒径。核-壳聚合物的平均粒径可以是最大400纳米、最大500纳米、最大750纳米或最大1000纳米。核-壳聚合物的平均粒径可以例如在10至1000纳米、50至1000纳米、100至750纳米或150至500纳米的范围内。

[0067] 或者，可以使用改性环氧树脂作为增韧剂。改性环氧树脂主要被用于在热固化期间需要控制树脂流动的黏着剂或需要韧性的结构材料。使用改性环氧树脂的原因是因为固化的硅倍半氧烷树脂由于其低脆性而易于受到撞击或振动，从而限制了其在需要韧性的结构材料中的用途。

[0068] 改性环氧树脂的必要性是由于硅倍半氧烷树脂的可固化环氧基的高交联密度。虽然可固化环氧基的高交联密度为硅倍半氧烷树脂提供了许多优点和高强度，但是它造成硅倍半氧烷树脂的脆性差。改性环氧树脂用于提高硅倍半氧烷树脂的韧性。增加硅倍半氧烷树脂的韧性的其它代表性实例是将软链段引入固化剂和环氧树脂的主链中、在固化期间加入反应材料以降低交联密度、以及添加液体橡胶，例如羧基封端的丁二烯丙烯腈(CTBN)、胺封端的丁二烯丙烯腈(ATBN)、及氯丁二烯橡胶(CR)。提高环氧树脂韧性的最有效方法之一是在硅倍半氧烷树脂中加入橡胶。依据此方法，橡胶颗粒被物理性分散在硅倍半氧烷树脂中或橡胶分子结合于环氧树脂。在这方面已经进行了大量的研究，而且环氧树脂与CTBN的复合物目前可商购。

[0069] 基于100重量份的硅倍半氧烷树脂，增韧剂的优选用量为5至30重量份。使用量少于5重量份的增韧剂几乎不会改善物理性质。同时，使用量超过30重量份的增韧剂产生低硬度，导致耐刮性与加工性之间的不平衡。

[0070] (E)用于黏度调整的(甲基)丙烯酸化合物或有机溶剂

[0071] 用于黏度调整的(甲基)丙烯酸化合物可以提供对树脂组合物的黏度或黏性的控制。在这种情况下，树脂组合物在没有任何溶剂之下被使用。

[0072] 至于用于黏度调整的(甲基)丙烯酸化合物，可以使用例如甲基丙烯酸苄酯、苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸

四氢吡喃酯、N-乙烯基吡咯啶酮、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙烯酯、2-羟基丙烯酸酯、 β -丙烯酰氧基丙酸、或丙烯酸。

[0073] 基于100重量份的硅倍半氧烷树脂，用于黏度调整的(甲基)丙烯酸化合物优选以15至70重量份的量存在。假使用于黏度调整的(甲基)丙烯酸化合物少于以上界定的下限，则组合物的黏度可能过高。同时，假使用于黏度调整的(甲基)丙烯酸化合物超过以上界定的上限，则所生产的基材的物理性质可能劣化。

[0074] 有机溶剂没有特别的限制，只要其能够溶解聚合物即可。有机溶剂可以是一般的光聚合组合物中使用的任何有机溶剂，其实例包括乙酸酯系、醚系、乙二醇系、酮系、醇系、及碳酸酯系有机溶剂。例如，有机溶剂可以选自由乙基赛路苏、丁基赛路苏、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、乙二醇、环己酮、环戊酮、3-乙氧基丙酸、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯啶酮、N-甲基己内酰胺、及上述的混合物所组成的群组。

[0075] 基于100重量份的组合物，有机溶剂可以以0至95重量份、优选10至90重量份的量存在。假使溶剂的含量超过以上界定的上限，则在涂布后可能无法获得具有所需厚度的薄膜。

[0076] (F)添加剂

[0077] 依据本发明的一个实施例，添加剂是选自由抗氧化剂、光稳定剂、及界面活性剂所组成的群组。

[0078] 界面活性剂具有改善基板上的涂布性、组合物的涂布均匀性的功能、及从组合物中移除污渍的能力的成分。界面活性剂可以选自由氟化界面活性剂、硅基界面活性剂、非离子界面活性剂、及上述的混合物所组成的群组。

[0079] 适用于该组合物的抗氧化剂的代表性实例包括Irganox 1010、Irganox 1035、Irganox 1076、及Irganox 1222(Ciba-Geigy,日本)。合适的光稳定剂的实例包括：Tinuvin 292、Tinuvin 144、及Tinuvin 622LD(Ciba-Geigy,日本)；以及sanol LS-770、sanol LS-765、sanol LS-292、及sanol LS-744(Sankyo,日本)。

[0080] 基于100重量份的硅倍半氧烷树脂，添加剂的用量通常为0.001至2重量份，优选为0.01至1重量份。添加剂的量可以依据用户的选择而改变，只要感光树脂组合物中所需的物理性质不改变即可。

[0081] 在一些实施例中，除了成分(A)至(F)之外，树脂组合物可以可选地进一步包括(G)无机颗粒。无机颗粒用以提高树脂组合物的表面硬度和耐磨性。例如，无机颗粒可以是二氧化硅颗粒、二氧化钛颗粒、氧化锆颗粒、氧化锑颗粒或氧化锌颗粒。

[0082] 基于100重量份的硅倍半氧烷树脂，无机颗粒的用量可以是0.1至15重量份。假使无机颗粒的量少于以上界定的下限，则不能期望树脂组合物的硬度得到充分提高。同时，假使无机颗粒的量超过以上界定的上限，则可能导致树脂组合物的透射率低或雾度高。

[0083] 依据本发明用于透明塑料基材的树脂组合物具有高透射率和可挠性，并且表现出良好的耐热性、耐刮性及耐撞击性。由于这些优点，本发明的树脂组合物可用于制造具有优异物理性质的基材。

[0084] 依据本发明的一个实施例，树脂组合物可用于生产厚的塑料基材。可以在没有限制之下使用所属技术领域中已知的任何技术来形成厚基材，并且其实例包括旋涂、浸涂、辊涂、网涂、流涂、网版印刷、及滴铸。在随后的UV固化步骤中，溶剂在真空下通过使用红外光

照射或通过加热蒸发。接着，使组合物选择性暴露于准分子雷射、远紫外光、紫外光、可见光、电子束、X射线、g线(波长436nm)、i线(波长365nm)、h线(波长405nm)或上述的混合光。例如，可以利用接触、邻近或投影曝光。树脂组合物可以通过加热固化。在这种情况下，可以通过将树脂组合物加热到200℃以下、优选100至150℃来有效获得具有高强度的固化膜。加热优选进行5分钟至2小时，更优选进行10分钟至1小时。

[0085] 本发明的进一步实施例提供使用该树脂组合物形成的透明塑料膜。透明塑料膜的厚度可以在5μm至5,000μm的范围内选择，视预期目的而定。

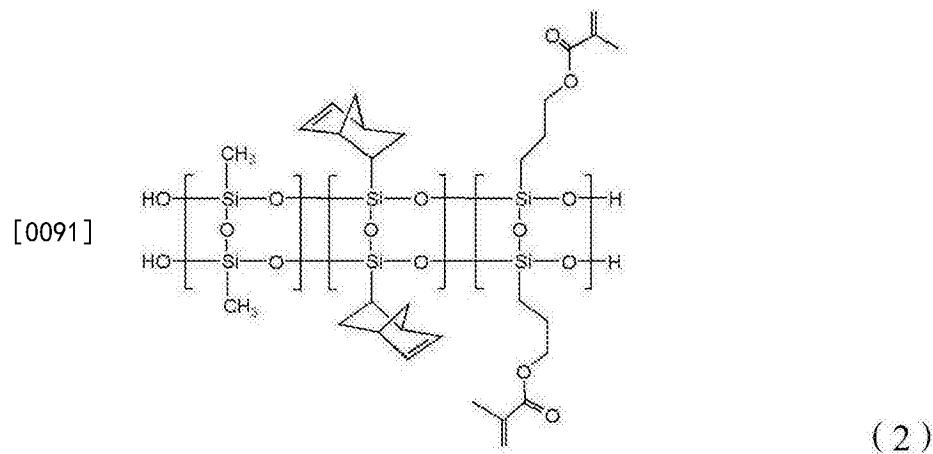
[0086] 本发明的另一个实施例提供包括该透明塑料膜的基材。该基材可被用于半导体组件、液晶显示(LCD)装置、有机发光二极管(OLED)组件、太阳能电池装置、挠性显示设备或触控屏幕装置，或者可被应用于通过纳米压印微影术制造装置。

[0087] 将参照以下实例来更详细地解释本发明。提供这些实例是为了说明的目的，而且本发明的范围并不限于此。

[0088] 实例

[0089] 1. 聚硅倍半氧烷聚合物树脂的合成

[0090] [合成例1]

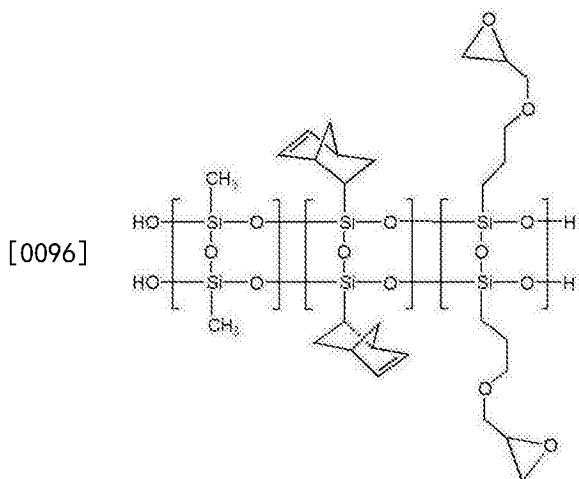


[0092] 通过以下程序制备式2表示的聚合物树脂。

[0093] 在室温搅拌下将碳酸钾(1g)溶解在溶剂四氢呋喃(200mL)中。在2小时的期间向该溶液缓慢滴加甲基三甲氧基硅烷(0.3摩尔)、(5-双环[2.2.1]庚-2-烯基)三乙氧基硅烷(0.3摩尔)、及甲基丙烯酸3-(三乙氧基硅基)丙酯(0.4摩尔)。滴加完成之后，反应12小时。通过微过滤器过滤去除碳酸钾。在减压下蒸除四氢呋喃，得到式2的目标共聚物，为一液体。

[0094] 在聚苯乙烯的基础上通过GPC分析测定产物的分子量和多分散指数。发现聚合物树脂的重量平均分子量为24,000，多分散指数为2.8。

[0095] [合成例2]



(3)

[0097] 以与合成例1相同的方式制备由式3表示的聚合物树脂,不同之处仅在于使用三甲氧基(3-(环氧乙烷-2-基甲氧基)丙基)硅烷(0.4摩尔)取代甲基丙烯酸3-(三乙氧基硅基)丙酯。

[0098] 在聚苯乙烯的基础上通过GPC分析测定产物的分子量和多分散指数。发现聚合物树脂的重量平均分子量为28,000,多分散指数为3.2。

[0099] 实例1-10

[0100] 使用合成例1-2的聚合物树脂制备光固化和热固化组合物。具体来说,将40重量份合成例1或2的聚合物树脂、2重量份的Irgacure 184或TPM-P07(TAKOMA技术股份有限公司)作为光聚合起始剂或5重量份的Jeffamine D230作为胺基热聚合起始剂、15重量份的二季戊四醇基(dipentahexaerythritol-based)丙烯酸多官能化合物(M500, MIWON特用化学股份有限公司)、10重量份的五乙烯基五甲基环戊硅氧烷(Gelest)或改性环氧树脂(KDSF180, Kukdo化学股份有限公司)作为增韧剂、二甲苯作为有机溶剂、及2重量份的黏合增强剂(KBM 403, SHIN-ETSU)混合在一起。在室温下搅拌4小时后,将混合物通过10μm过滤器过滤以得到固体含量调整到35%的组合物。将组合物(实例1至10)的成分及其含量列于表1。

[0101] 表1

[0102]

实例编号	聚合物树脂 (重量份)	多官能性单体 (重量份)	光聚合起始剂 (重量份)	热聚合起始剂 (重量份)	增韧剂 (重量份)
<u>1</u> 成分	合成例 1		Irgacure 184		五乙烯基五甲基环戊硅氧烷
含量	40		2		10
<u>2</u> 成分	合成例 1		Irgacure 184		
含量	40		2		
<u>3</u> 成分	合成例 1		TPM-P07		五乙烯基五甲基环戊硅氧烷
含量	40		2		10
<u>4</u> 成分	合成例 1		TPM-P07		
含量	40		2		
<u>5</u> 成分	合成例 1	M500	Irgacure 184		五乙烯基五甲基环戊硅氧烷
含量	40	15	2		10
<u>6</u> 成分	合成例 1	M500	Irgacure 184		
含量	40	15	2		
<u>7</u> 成分	合成例 1	M500	TPM-P07		五乙烯基五甲基环戊硅氧烷
含量	40	15	2		10
<u>8</u> 成分	合成例 1	M500	TPM-P07		
含量	40	15	2		
<u>9</u> 成分	合成例 2			D230	KDSF180
含量	40			5	10
<u>10</u> 成分	合成例 2			D230	
含量	40			5	

[0103] [比较例1]

[0104] 使用800μm厚的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)片作为透明塑料基材的材料。

[0105] [物性评估]

[0106] 将实例1至8中制备的每种光固化组合物以600-1000rpm施加到旋涂机上进行15秒，并在90℃的热板上干燥100秒。使干燥的组合物暴露于使用UVA波长作为光源的金属灯，以形成100μm厚的膜。旋涂实例9和10中制备的每种热固化组合物并在90℃的热板上干燥100秒，而且在150℃下固化30分钟以形成100μm厚的膜。对膜评估以下参数。

[0107] (1)铅笔硬度

[0108] 按照KS D6711测试方法,使用Mitsubishi铅笔在1kg的负载下以45°的铅笔导角量测每个膜的硬度。按照最低到最高硬度的顺序使用铅笔。将涂布表面的硬度定义为目视观察到划痕或压痕形成之前的等级。铅笔的硬度等级以2B<B<HB<H<2H<3H<4H<5H<6H的顺序提高。

[0109] (2)耐磨性

[0110] 在1kg的负荷下将橡皮擦附着于涂布表面,并以69次/分钟的速率往复2,000次。观察表面上是否发生雾化。

[0111] (3)耐刮性

[0112] 将钢丝棉(#0000)在500g/cm²的负荷下以69mm/sec的速率在涂布表面上往复移动100次之后,观察表面上是否形成划痕。

[0113] (4)耐化学性

[0114] 按照ASTM D 2792测试方法评估每个膜的耐化学性。首先,将5%盐酸、5%硫酸、MEK、丙酮、及DMF滴到涂布表面上。在室温下静置4小时后,观察表面的变化。

[0115] (5)防垢性

[0116] 按照KS M 3332测试方法评估每个膜的防垢性。首先,将咖啡、牛奶、大豆汁、泡菜汁、可乐、西红柿酱、5%乙酸、5%氨水等滴在涂布表面上。在室温下静置24小时后用水清洗表面。观察表面是否被污染。

[0117] (6)透射率

[0118] 在400~800nm下使用UV光谱仪测量每个膜的透射率并平均。

[0119] (7)裂纹

[0120] 光固化和热固化后目视观察各个膜的状态,以判断膜上是否形成裂纹。

[0121] 将结果记录在表2。

[0122] 表2

[0123]

参数	铅笔硬度	耐磨性	耐刮性	耐化学性	防垢性	透射率	裂纹
实例 1	2H	轻微刮伤	轻微刮伤	稍微变白	无变化	98%	未观察到
实例 2	3H	轻微刮伤	轻微刮伤	稍微变白	无变化	98%	观察到
实例 3	5H	无变化	无变化	无变化	无变化	98%	未观察到
实例 4	5H	无变化	无变化	无变化	无变化	98%	观察到
实例 5	3H	无变化	无变化	无变化	无变化	97%	未观察到
实例 6	3H	无变化	无变化	无变化	无变化	97%	观察到
实例 7	4H	无变化	无变化	无变化	无变化	97%	未观察到
实例 8	5H	无变化	无变化	无变化	无变化	97%	观察到
实例 9	5H	无变化	无变化	无变化	无变化	96%	未观察到
实例 10	5H	无变化	无变化	无变化	无变化	98%	观察到
比较例 1	<2H	发生雾化	严重刮伤	裂纹形成, 严重变白	渗透的污 染物	92%	-

[0124] 从表2的结果可以看出,与一般的塑料基材(PMMA)相比,实例1、3、5、7及9的透明塑料基材膜表现出优异的物理性质。