



(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 I685550 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：107130957

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl. : C09D183/04 (2006.01)

C08J7/04 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/04 南韓

10-2017-0112517

2018/09/03 南韓

10-2018-0104693

(71)申請人：南韓商可隆股份有限公司(南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)
南韓(72)發明人：梁畢禮 YANG, PIL RYE (KR)；李東熙 LEE, DONG HEE (KR)；安祥鉉 AHN, SANG
HYUN (KR)；金杭根 KIM, HANG GEUN (KR)；白成勳 BACK, SUNG HOON
(KR)；安炳準 AN, BYUNG JOON (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201610023A

JP 2014-186210A

KR 10-2017-0088062A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 39 頁

(54)名稱

具有多層構造的硬塗膜以及包括其的聚醯亞胺膜

(57)摘要

本發明是有關於一種具有多層構造的硬塗膜及包括其的聚醯亞胺膜，具體而言，有關於一種即便維氏硬度(Hv)值較低，亦可獲得耐刮痕性優異且具有柔軟性的效果的具有多層構造的硬塗膜。

The present invention relates to a hard coating film having a multilayer structure, more particularly, relates to a hard coating film having a multi-layer structure which is having an effect of excellent scratch resistance and flexibility even when the Vickers hardness (Hv) value is low, and a polyimide film including the same.

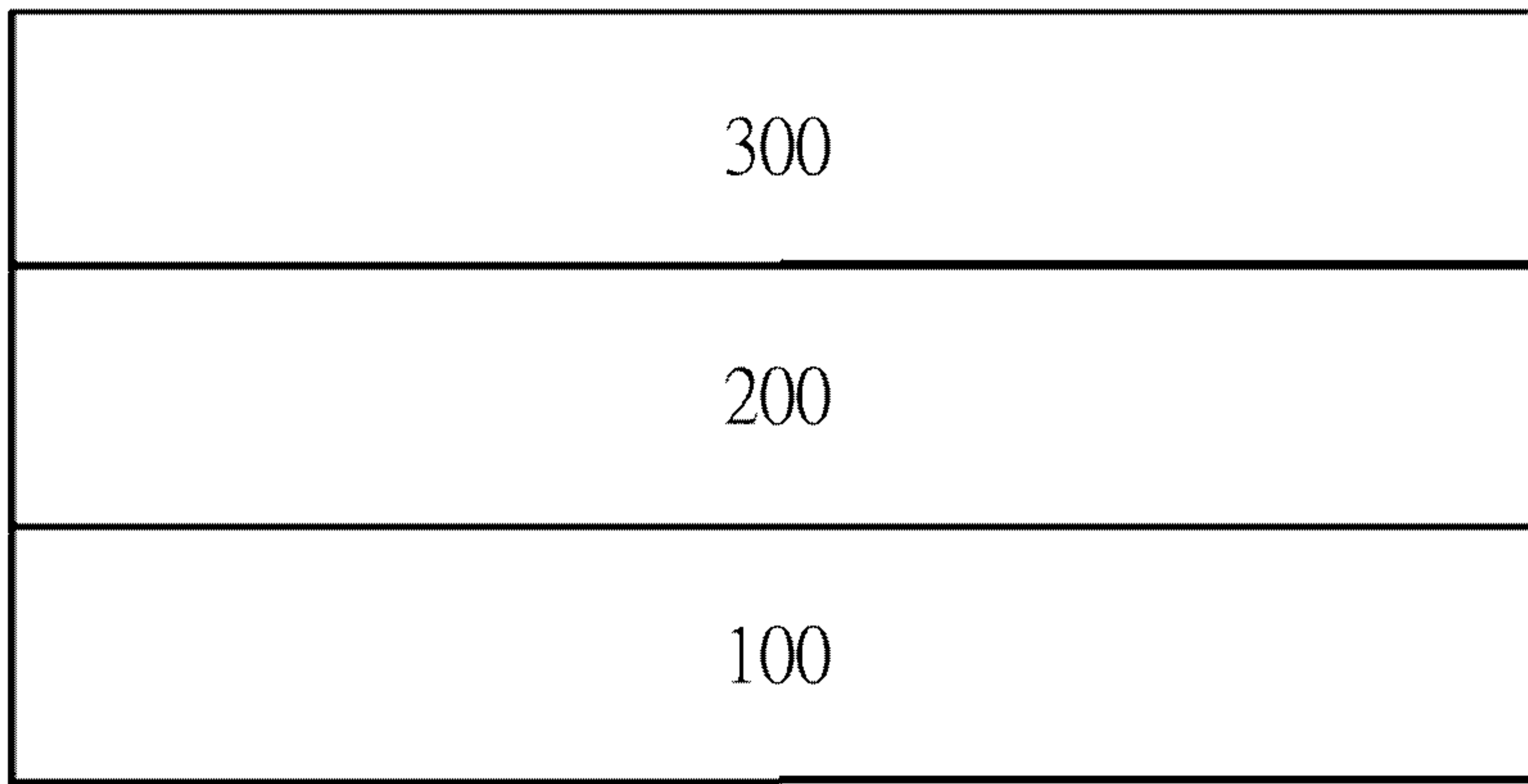
指定代表圖：

符號簡單說明：

100 . . . 透明基材

200 . . . 高彎曲層

300 . . . 高硬度層



【圖1】



I685550

【發明摘要】

【中文發明名稱】具有多層構造的硬塗膜以及包括其的聚醯亞胺膜

【英文發明名稱】HARD COATING FILM HAVING MULTI-LAYER STRUCTURE AND POLYIMIDE FILM INCLUDING THE SAME

【中文】本發明是有關於一種具有多層構造的硬塗膜及包括其的聚醯亞胺膜，具體而言，有關於一種即便維氏硬度（Hv）值較低，亦可獲得耐刮痕性優異且具有柔軟性的效果的具有多層構造的硬塗膜。

【英文】The present invention relates to a hard coating film having a multilayer structure, more particularly, relates to a hard coating film having a multi-layer structure which is having an effect of excellent scratch resistance and flexibility even when the Vickers hardness (Hv) value is low, and a polyimide film including the same.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100：透明基材

200：高彎曲層

300：高硬度層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】具有多層構造的硬塗膜以及包括其的聚醯亞胺膜

【英文發明名稱】HARD COATING FILM HAVING MULTI-LAYER STRUCTURE AND POLYIMIDE FILM INCLUDING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種具有多層構造的硬塗膜及包括其的聚醯亞胺膜。

【先前技術】

【0002】透明聚合物膜廣泛用作光學及可撓性顯示器產業的核心素材，特別是，因其輕量性及易加工性而於顯示器產業中代替玻璃來應用。然而，上述透明聚合物膜具有低於玻璃的表面硬度，因此於耐磨性低方面存在缺點。因此，正在積極地對用以實現高硬度的硬塗層進行研究，但若實現高硬度物性，則存在作為與之相反的物性的柔軟性下降的缺點。為此，用以滿足聚合物膜的表面硬度及柔軟性的高硬度塗層技術成為重點。

【0003】使用於硬塗層的材料大致分為有機材料、無機材料、有機無機複合材料，有機材料因有機物的特性而具有柔軟性、成形性的優點，但存在表面硬度較低的缺點，無機材料雖具有高表面硬度及透明性的優點，但於柔軟性及成形性方面存在缺點。

【0004】目前，同時具有上述兩種材料的優點的有機無機複合材料倍受關注，且正在對其進行研究，但實情為仍不足以同時實現上

述兩種材料的優點。

【0005】 於韓國公開專利第 2014-0104175 號及國際專利第 2013-187699 號中，亦使用有機材料或無機材料以提高表面硬度，但柔軟性及成形性的物性未達到令人滿意的水準。

【0006】 如上所述，若增加表面硬度，則因塗層的收縮性而會發生捲曲及龜裂，從而會因黏著性減小而產生塗層脫落的剝離現象，若為了確保柔軟性而降低硬度，則耐磨性變弱。

【0007】 因此，期待開發一種確保表面硬度、賦予有柔軟性、無捲曲且具有易加工性的塗層材料來實現聚合物膜的更廣泛的應用。

【發明內容】

【0008】 [發明欲解決的課題]

【0009】 因此，本發明提供一種硬塗膜及包括其的聚醯亞胺膜，上述硬塗膜導入多層構造而於上層構造中滿足高硬度的物性，於下層構造中滿足高彎曲的物性，從而同時確保耐刮痕性及柔軟性。

【0010】 [解決課題的手段]

用以解決上述課題的本發明的一較佳實施例提供一種硬塗膜，其具有於基材上自基材依序積層有高彎曲層及高硬度層的構造，上述高彎曲層的維氏硬度（Hv）值為 40 或小於 40，上述高硬度層的維氏硬度（Hv）值為 55 或大於 55，依序積層有上述高彎曲層及高硬度層的硬塗膜的維氏硬度（Hv）值為 20 至 65。

【0011】 上述硬塗膜的特徵在於：上述基材為透明聚醯亞胺基材。

【0012】 上述硬塗膜的特徵在於：逆 R 值為 2.0 以下。

【0013】 上述硬塗膜的特徵在於：拉伸斷裂點（C/S）為 6%以上。

【0014】 上述硬塗膜的特徵在於：彎曲性（彈性係數（Indentation modulus，EIT）/塑性硬度（Indentation Hardness，HIT））為 8 以上。

【0015】 上述硬塗膜的特徵在於：透射度為 90%以上，霧度為 1.0% 以下。

【0016】 上述硬塗膜的特徵在於：上述高彎曲層具有 1 μm 至 200 μm 的厚度，上述高硬度層具有 30 μm 或 30 μm 以下的厚度。

【0017】 上述硬塗膜的特徵在於：上述高彎曲層包括矽氧烷樹脂，上述矽氧烷樹脂包括選自於下述化學式 1 表示的烷氧基矽烷與下述化學式 2 表示的烷氧基矽烷中的至少一種以上烷氧基矽烷、以及由下述化學式 3 表示的二醇進行聚合來製備。

【0018】 <化學式 1>



【0019】 於上述化學式 1 中，R¹ 為經環氧基或丙烯酸基取代的 C1 至 C3 的直鏈、支鏈或脂環族伸烷基，R² 為 C1 至 C8 的直鏈、支鏈或脂環族烷基，n 為 1 至 3 的整數。

【0020】 <化學式 2>



【0021】 於上述化學式 2 中，R³ 為 C1 至 C4 的直鏈或支鏈烷基。

【0022】 <化學式 3>



【0023】 於上述化學式 3 中，n 為 1 至 10 的整數。

【0024】 上述硬塗膜的特徵在於：上述高硬度層包括矽氧烷樹脂，上述矽氧烷樹脂包括選自於上述化學式 1 表示的烷氧基矽烷及上

述化學式 2 表示的烷氧基矽烷中的至少一種以上的烷氧基矽烷進行聚合來製備。

【0025】 本發明的另一較佳實施例提供一種包括上述硬塗膜的聚醯亞胺膜。

【0026】 [發明效果]

【0027】 本發明的具有多層構造的硬塗膜及包括其的聚醯亞胺膜即便維氏硬度 (Hv) 值較低，但亦可獲得耐刮痕性優異且具有柔軟性的效果。

【圖式簡單說明】

【0028】

圖 1 是概略性地表示本發明的具有多層構造的硬塗膜的圖。

圖 2 是壓痕儀測定設備的照片。

【實施方式】

【0029】 本發明的一較佳實施例提供一種硬塗膜，其具有於基材上自基材依序積層有高彎曲層及高硬度層的構造，上述高彎曲層的維氏硬度 (Hv) 值為 40 以下，上述硬度層的維氏硬度 (Hv) 值為 55 以上，依序積層有上述高彎曲層及高硬度層的硬塗膜的維氏硬度 (Hv) 值為 20 至 65。

【0030】 圖 1 是概略性地表示本發明的具有多層構造的硬塗膜的圖。

【0031】 具體而言，參照圖 1，本發明的硬塗膜具有多層構造，其是於透明基材 100 上積層高彎曲層 200 (以下，稱為"下層")，於

上述高彎曲層 200 上積層高硬度層 300 (以下, 稱為"上層") 而形成多層構造。

【0032】 於上述下層的維氏硬度 (Hv) 值為 40 以下、較佳為 15 至 35、更佳為 20 至 30 的情形時, 可獲得如下效果: 因彎曲性優異而於摺疊時易於彎曲, 具有塗層不會破裂的柔軟性。

【0033】 於上述上層的維氏硬度 (Hv) 值為 55 以上、較佳為 60 或 60 以上的情形時, 可獲得如下效果: 因上層的硬度較高而防止因外部衝擊引起的刮痕。

【0034】 另外, 於包括上述下層及上層的硬塗膜的維氏硬度 (Hv) 值為 20 至 65、較佳為 20 至 55、更佳為 20 至 50 的情形時, 可獲得不產生刮痕且逆 R 值為 2.0 以下的硬塗膜。

【0035】 上述硬塗膜包括具有特定的維氏硬度範圍的下層及上層, 因此可獲得如下物性: 耐刮痕性優異, 逆 R 值為 2.0 以下、較佳為 0.4 至 2.0, 拉伸斷裂點為 6%以上、較佳為 6 至 50, 彎曲性 (EIT/HIT):(EIT: Indentation modulus, 彈性係數; HIT: Indentation Hardness, 塑性硬度) 為 8 以上、較佳為 8 至 40, 透射度為 90% 以上, 且霧度為 1.0%以下。

【0036】 特別是, 上述 EIT/HIT 是利用壓痕儀進行測定時導出的值, EIT 是指彈性係數 (Indentation modulus), HIT 是指塑性硬度 (Indentation Hardness), 因此, 上述 EIT/HIT 可與彎曲性的參數對應, 從而可用作另一表示彎曲性的參數即拉伸斷裂點的參考物性值。

【0037】 此時, 上述下層、上層及包括上述下層與上層的多層硬塗膜的維氏硬度是指利用壓痕儀測定到的硬度。

【0038】 通常，硬塗膜為了防止來自外部的損傷或衝擊而需要優異的表面硬度，但存在若提高此種表面硬度，則柔軟性下降的問題。

【0039】 於本發明中，包括利用壓痕儀測定到的維氏硬度（Hv）值為 40 以下的下層、及利用壓痕儀測定到的維氏硬度（Hv）值為 55 以上的上層的硬塗膜具有利用壓痕儀測定到的 20 至 65 的維氏硬度（Hv）值，因此可同時確保硬度、耐刮痕性及柔軟性。

【0040】 表示硬度的基準有布氏硬度、洛氏硬度、蕭氏硬度等多種基準。於先前的硬塗膜中，利用鉛筆硬度測定表示硬度的參數，故而於判定硬度時，因測定人員不同的判定基準及主觀意識而測定結果也不盡相同。於本發明中，利用壓痕儀作為可解決此種鉛筆硬度的缺點且可表示量化的硬度的方法進行測定，藉此可獲得維氏硬度（Hv），可導入該參數而將硬度的參數數值化且定量化。

【0041】 圖 2 是壓痕儀測定設備的照片。如圖 2 所示，上述壓痕儀是根據膜的奈米級的壓痕（Indentation）來測定金屬材料（Metal Material）、硬塗層（Hard Coating）、鍍覆（Plating）、鍍覆（Paint）、液晶顯示裝置（Liquid Crystal Display，LCD）等領域的各種物質（自鑽石至橡膠）的表面及表層的物性的試驗機，以各種用途應用於要求準確度、精確度及可靠性的產業。然而，先前普遍使用鉛筆硬度法作為硬塗膜的硬度測定方法，且設備價格亦低廉，因此價格昂貴的壓痕儀設備未得到廣泛普及，從而難以藉由鉛筆硬度法將硬度定量化。

【0042】 另外，於利用上述壓痕儀測定硬塗膜的硬度時，在測定方法方面存在如下問題：需使基材完全密接至如玻璃基板的平坦的

平台而毫無翹起現象，且需選擇與基材的厚度及基材的模數對應的負荷。然而，於本發明中，可利用膜夾具（是指可安裝膜的單元（Unit））來輕易地解決基材的密接問題，且利用壓痕儀獲得將硬塗膜的參數標準化的效果。

【0043】於上述下層的厚度為 1 μm 至 200 μm 、較佳為 3 μm 至 150 μm 、更佳為 4 μm 至 100 μm 的情形時，可獲得如下效果：因厚度較薄而更易於彎曲，可吸收施加至上層的衝擊而防止膜產生龜裂，保持膜的彎曲性。

【0044】於上述上層的厚度為 30 μm 以下、較佳為 0.5 μm 至 25 μm 、更較佳為 1 μm 至 20 μm 的情形時，可獲得可防止因衝擊產生的刮痕，並且保持彎曲性的柔軟的膜。若上層的厚度過厚，則應對衝擊的耐刮痕性雖變強，但彎曲性變弱，因此無法獲得柔軟的膜。

【0045】上述基材較佳為透明的基材，只要透明則無特別限定。上述基材可使用聚醯亞胺（Polyimide，PI）、聚萘二甲酸二乙酯（Polyethylene Naphthalate，PEN）、三乙酸纖維素（Triacetyl Cellulose，TAC）、環烯烴聚合物（Cyclo Olefin Polymer，COP）、環烯烴共聚物（Cyclic Olefin Copolymer，COC）、丙烯酸（Acryl）等膜，特別是，於將透明聚醯亞胺用作基材的情形時，可具有熱特性優異、模數較高且膜本身的硬度較高的優點，故而較佳。

【0046】上述透明基材的厚度為 10 μm 至 250 μm ，較佳為 15 μm 至 150 μm 。

【0047】可藉由塗覆通常使用於硬塗層的樹脂組成物而形成具有上述維氏硬度值的上層及下層。

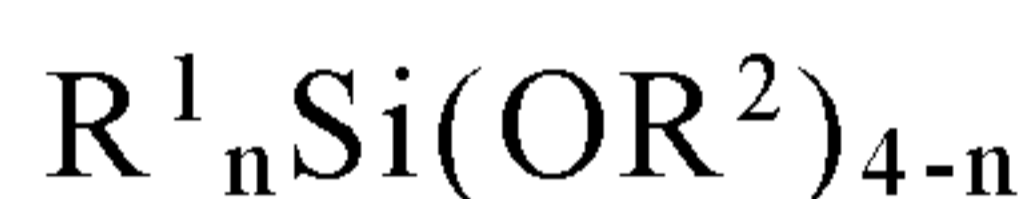
【0048】 於本發明中，作為用以形成硬塗層的樹脂組成物，如下般具體地對可使用於上層及下層的樹脂組成物的一例進行說明。

【0049】 <上層的樹脂組成物 A>

【0050】 本發明中所使用的高硬度層的樹脂可藉由如下方式製備：於存在羥基的條件下，進行包括有機物的烷氧基矽烷間的水解及縮合反應。

【0051】 具體而言，上述高硬度層較佳為包括矽氧烷樹脂，上述矽氧烷樹脂是包括選自以下述化學式 1 表示的烷氧基矽烷及以下述化學式 2 表示的烷氧基矽烷中的至少一種以上的烷氧基矽烷而聚合製備。

【0052】 <化學式 1>



【0053】 於上述化學式 1 中， R^1 為經環氧基或丙烯酸基取代的 C1 至 C3 的直鏈、支鏈或脂環族伸烷基， R^2 為 C1 至 C8 的直鏈、支鏈或脂環族烷基， n 為 1 至 3 的整數。

【0054】 <化學式 2>



【0055】 於上述化學式 2 中， R^3 為 C1 至 C4 的直鏈或支鏈烷基。

【0056】 於包括以上述化學式 1 表示的烷氧基矽烷及以上述式 2 表示的烷氧基矽烷來製備矽氧烷樹脂的情形時，在可確保高表面硬度的同時提高柔軟性的方面而言，較佳為使以上述化學式 1 表示的烷氧基矽烷與以上述化學式 2 表示的烷氧基矽烷以 1:0.05 至 1:1 的莫耳比進行反應，較佳為以 1:0.05 至 1:0.25 的莫耳比進行反應。

【0057】 上述水解及縮合反應可於常溫下進行，但為了促進反應，可使用機械攪拌器於 50°C 至 120°C 下以 100 rpm 攪拌 1 小時至 120 小時，並不限定於此。本發明於進行上述反應時使用氫氧化鈉作為觸媒，但可使用用以進行水解及縮合反應的鹽酸、乙酸、氟化氫、硝酸、硫酸、碘酸等酸觸媒、氨、氫氧化鉀、氫氧化鋇、咪唑等鹼觸媒、及灰黃琥珀（Amberite）等離子交換樹脂。另外，可自由其組合所組成的群組中選擇而使用。觸媒的量並無特別限制，但可添加 0.0001 重量份至約 10 重量份，但並不限制於此。於進行上述水解及縮合反應時，生成作為副產物的水或醇，可藉由去除上述水或醇而減少逆反應來更快速地進行正反應，可藉此調節反應速度。另外，於反應結束後，可藉由減壓並加熱而去除上述副產物。

【0058】 於本發明的一實施例中，可為了聚合上述矽氧烷樹脂而更包括起始劑，例如可使用鎘鹽、有機金屬鹽等光聚合起始劑、及胺、咪唑等熱聚合起始劑，但並不限制於此。起始劑的添加量並無特別限制，可相對於約 100 重量份的矽氧烷樹脂而添加約 0.01 重量份至 10 重量份，但並不限制於此。

【0059】 於本發明的一實施例中，可為了控制上述矽氧烷樹脂的黏度來使加工性更容易，同時調節塗膜的厚度而添加有機溶劑，但並不限制於此。有機溶劑的添加量並無特別限制。作為可使用的有機溶劑，可包括選自由丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、環己酮等酮類、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑等溶纖劑、乙醚、二噁烷等醚類、異丁醇、異丙醇、丁醇、甲醇等醇類、二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯等鹵化烴類、或正己烷、苯、甲苯等烴類等所組成的族群的至少一種以上，但並不限制於此。

【0060】 於本發明的一實施例中，上述矽氧烷樹脂可為了抑制因聚合反應引起的氧化反應而包括抗氧化劑，但並不限制於此。

【0061】 於本發明的一實施例中，上述樹脂組成物可更包括調平劑或塗覆助劑，但並不限制於此。

【0062】 於本發明的一實施例中，上述聚合可包括光照射步驟或加熱步驟，但並不限制於此。

【0063】 於本發明的一實施例中，可於利用上述矽氧烷樹脂組成物進行塗覆、澆鑄、模塑等成形作業後，藉由光聚合、熱聚合製備高硬度塗層硬化物。於進行光聚合的情形時，可於照射光前藉由進行熱處理而獲得均勻的表面，上述熱處理可於 40°C 以上且約 300°C 以下的溫度下執行，但並不限制於此。另外，於進行光照射的情形時，可於 50 mJ/cm² 以上且 20000 mJ/cm² 以下的條件下執行，但並不限制於此。

【0064】 <下層的樹脂組成物 B>

【0065】 本發明中使用的高彎曲層樹脂包括使含有環氧基或丙烯酸基的烷氧基矽烷與二醇(Diol)進行聚合反應所得的矽氧烷樹脂，因此提高包括塗層硬化物的膜或片的硬度、耐磨性、柔軟性及抗捲曲性。可藉由調節添加的試劑(Reagent)的含量來調節硬度及柔軟性，藉此可提供符合用途的最佳的樹脂組成物。因此，本發明的塗層樹脂組成物因矽烷而具有較高的表面硬度及耐刮痕性，藉由包括環氧基或丙烯酸基的烷氧基矽烷與二醇的聚合反應而製備的矽氧烷的光硬化反應製備包括本發明的高硬度塗層硬化物的膜或片，為了提高反應性及硬度，可添加 H₂O。

【0066】 上述水解及縮合反應可於常溫下進行，但為了促進反應，

可使用機械攪拌器於 50°C 至 120°C 下以 100 rpm 攪拌 1 小時至 120 小時，但並不限制於此。本發明於進行上述反應時使用氫氧化鈉作為觸媒，但可使用用以進行水解及縮合反應的鹽酸、乙酸、氟化氫、硝酸、硫酸、碘酸等酸觸媒，氨、氫氧化鈣、咪唑等鹼觸媒、及灰黃琥珀等離子交換樹脂。另外，可自由其組合所組成的族群中選擇而使用。觸媒的量並無特別限制，可添加 0.0001 重量份至約 10 重量份，但並不限制於此。於進行上述水解及縮合反應時，生成作為副產物的醇，可藉由去除上述醇而更快速地進行反應，可藉此調節反應速度。另外，於反應結束後，可藉由減壓並加熱而去除上述副產物。於本發明的實施例中，用以製備上述樹脂的烷氧基矽烷可自以下述化學式 1 表示的烷氧基矽烷及以下述化學式 2 表示的烷氧基矽烷中選擇至少一種以上而使用，但並不限制於此。用以製備上述樹脂的二醇 (Diol) 可選擇以下述化學式 3 表示的至少一種以上的二醇 (Diol) 而使用，但並不限制於此。

【0067】 <化學式 1>



【0068】 於上述化學式 1 中， R^1 為經環氧基或丙烯酸基取代的 C1 至 C3 的直鏈、支鏈或脂環族伸烷基， R^2 為 C1 至 C8 的直鏈、支鏈或脂環族烷基， n 為 1 至 3 的整數。

【0069】 <化學式 2>



【0070】 於上述化學式 2 中， R^3 為 C1 至 C4 的直鏈或支鏈烷基。

【0071】 <化學式 3>



【0072】 上述化學式 3 中， n 為 1 至 10 的整數。

【0073】 於包括以上述化學式 1 表示的烷氧基矽烷及以上述化學式 2 表示的烷氧基矽烷來製備矽氧烷樹脂的情形時，在可確保高表面硬度的同時提高柔軟性的方面而言，較佳為使以上述化學式 1 表示的烷氧基矽烷與以上述化學式 2 表示的烷氧基矽烷以 1:0.05 至 1:1 的莫耳比、較佳為 1:0.05 至 1:0.25 的莫耳比進行反應。

【0074】 另外，於包括以上述化學式 1 表示的烷氧基矽烷、以上述化學式 2 表示的烷氧基矽烷及以上述化學式 3 表示的二醇來製備矽氧烷樹脂的情形時，較佳為相對於共 100 莫耳的烷氧基矽烷，以 10 莫耳%至 150 莫耳%、較佳為 10 莫耳%至 100 莫耳%、更佳為 50 莫耳%至 80 莫耳%包括以上述化學式 3 表示的二醇。於二醇的莫耳比超過上述範圍的情形時，會因殘留的二醇導致聚合速度變慢，相反地，於未達上述範圍的情形時，柔軟性的提高幅度較小，從而失去添加的意義。

【0075】 於本發明的一實施例中，可為了聚合上述矽氧烷樹脂而更包括起始劑，例如可使用鎊鹽、有機金屬鹽等光聚合起始劑、及胺、咪唑等熱聚合起始劑，但並不限於此。起始劑的添加量並無特別限制，可相對於約 100 重量份的矽氧烷樹脂而添加約 0.01 重量份至 10 重量份，但並不限於此。

【0076】 於本發明的一實施例中，可為了控制上述矽氧烷樹脂的黏度來使加工性更容易，同時調節塗膜的厚度而添加有機溶劑，但本發明並不限於此。有機溶劑的添加量並無特別限制。作為可使用的有機溶劑，可包括選自由丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、環己酮等酮類、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑等溶纖劑、乙醚、二噁烷等

醚類、異丁醇、異丙醇、丁醇、甲醇等醇類、二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯等鹵化烴類、或正己烷、苯、甲苯等烴類等所組成的族群中的至少一種以上，但並不限制於此。

【0077】 於本發明的一實施例中，上述矽氧烷樹脂可為了抑制因聚合反應引起的氧化反應而包括抗氧化劑，但並不限制於此。

【0078】 於本發明的一實施例中，上述樹脂組成物可更包括調平劑或塗覆助劑，但並不限制於此。

【0079】 於本發明的一實施例中，上述聚合可包括光照射步驟或加熱步驟，但並不限制於此。

【0080】 於本發明的一實施例中，可於利用上述矽氧烷樹脂組成物進行塗覆、澆鑄、模塑等成形作業後，藉由光聚合、熱聚合製備高硬度塗層硬化物。於進行光聚合的情形時，可於照射光前藉由進行熱處理而獲得均勻的表面，上述熱處理可於 40°C 以上且約 300°C 以下的溫度下執行，但並不限制於此。另外，於進行光照射的情形時，可於 50 mJ/cm² 以上且 20000 mJ/cm² 以下的條件下執行，但並不限制於此。

【0081】 另外，於本發明的另一實施例中，提供一種包括上述硬塗層的聚醯亞胺膜。

[具體實施方式]

【0082】 以下，藉由實施例而更詳細地對本發明進行說明。這些實施例僅用以具體地說明本發明，本發明並不限定於此。

【0083】 於本發明的實施例及比較例中所使用的化合物中，KBM-403 是 <化學式 1> $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ 中的 R^1 為縮水甘油氧基伸丙基 (glycidoxypropylene)、 R^2 為甲基、 n 為 1 的烷氧基矽烷。

【0084】 < 實施例 1 >

【0085】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、正矽酸四乙酯 (Tetraethylorthosilicate, TEOS) (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Ethylene Glycol) (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮 (2-butanone) 中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 EPOLIGHT 80MF (共榮公司) 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0086】 將上述組成物以 8 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0087】 然後，以 8:2:15 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 60°C 下以 100 rpm 攪拌 10 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0088】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之

後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm² 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0089】 <實施例 2>

【0090】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 EPOLIGHT 80MF (共榮公司) 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0091】 將上述組成物以 15 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm² 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0092】 然後，以 8:2:15 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、H₂O 而放入至 1,000 mL 燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 60°C 下以 100 rpm 攪拌 10 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0093】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0094】 < 實施例 3 >

【0095】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 UFC012 (共榮公司)，且添加 2 重量份的 IRGACURE 184 (BASF 公司) 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0096】 將上述組成物以 15 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0097】 然後，以 8:2:15 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 60°C 下以 100 rpm 攪拌 10 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，以固體成分 50 wt% 稀釋至 2-丁酮，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧

烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250（BASF 公司）而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0098】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0099】 <實施例 4>

【0100】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403（Shinetsu 公司）、TEOS（Sigma-Aldrich 公司）、乙二醇（Sigma-Aldrich 公司）、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250（BASF 公司），相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 EPOLIGHT 80MF（共榮公司）而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0101】 將上述組成物以 8 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜（TH80，科隆工業公司）上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0102】 然後，以 9:1:15 的莫耳比混合 KBM-403（Shinetsu 公司）、TEOS（Sigma-Aldrich 公司）、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 60°C 下以 100 rpm 攪拌 10 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm

的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0103】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0104】 < 實施例 5 >

【0105】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 UFC012 (共榮公司)，且添加 2 重量份的 IRGACURE 184 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0106】 將上述組成物以 15 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0107】 然後，以 9:1:15 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 60°C 下

以 100 rpm 攪拌 10 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0108】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0109】 <實施例 6>

【0110】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 EPOLIGHT 80MF (共榮公司) 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0111】 將上述組成物以 8 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0112】 然後，以 9.5:0.5:15 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒

瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 60 °C 下以 100 rpm 攪拌 10 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0113】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0114】 < 實施例 7 >

【0115】 使用聚醯亞胺膜 (TH50, 科隆工業公司) 作為基材，除此之外，以與實施例 4 相同的條件製備塗層硬化物。

【0116】 < 實施例 8 >

【0117】 使用聚醯亞胺膜 (TH30, 科隆工業公司) 作為基材，且將下層的厚度設為 50 μm ，除此之外，以與實施例 1 相同的條件製備塗層硬化物。

【0118】 < 實施例 9 >

【0119】 使用聚醯亞胺膜 (TH30, 科隆工業公司) 作為基材，將下層的厚度設為 150 μm ，除此之外，以與實施例 1 相同的條件製備塗層硬化物。

【0120】 < 實施例 10 >

【0121】 使用聚醯亞胺膜 (TH30, 科隆工業公司) 作為基材，將上層的厚度設為 15 μm ，除此之外，以與實施例 1 相同的條件製備塗層硬化物。

【0122】 <比較例 1>

【0123】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 EPOLIGHT 80MF (共榮公司) 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0124】 將上述組成物以 10 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0125】 <比較例 2>

【0126】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 UFC012 (共榮公司)，

且添加 2 重量份的 IRGACURE 184 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0127】 將上述組成物以 10 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜(TH80, 科隆工業公司) 上, 之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0128】 <比較例 3>

【0129】 以 8:2:15 的莫耳比混合 KBM-403(Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶, 之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒, 使用機械攪拌器於 60 $^\circ\text{C}$ 下以 100 rpm 攪拌 10 小時, 藉此製備樹脂 A。此後, 於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋, 之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次, 相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂, 添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0130】 將上述組成物以 10 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜(TH80, 科隆工業公司), 之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0131】 <比較例 4>

【0132】 以 9:1:15 的莫耳比混合 KBM-403(Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶, 之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒, 使用機械攪拌器於 60 $^\circ\text{C}$ 下以 100 rpm 攪拌 10 小時, 藉此製備樹脂 A。此後, 於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋, 之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次, 相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂, 添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250

(BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0133】 將上述組成物以 10 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜(TH80, 科隆工業公司), 之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0134】 <比較例 5>

【0135】 以 9.5:0.5:15 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶, 之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒, 使用機械攪拌器於 60 $^\circ\text{C}$ 下以 100 rpm 攪拌 10 小時, 藉此製備樹脂 A。此後, 於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋, 之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次, 相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂, 添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0136】 將上述組成物以 10 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜(TH80, 科隆工業公司) 上, 之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0137】 <比較例 6>

【0138】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶, 之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒, 使用機械攪拌器於 90 $^\circ\text{C}$ 下以 100 rpm 攪拌 8 小時, 藉此製備樹脂 A。此後, 於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋, 之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次, 相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂, 添加 3 重

量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0139】 將上述組成物以 10 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上, 之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0140】 <比較例 7>

【0141】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶, 之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒, 使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時, 藉此製備下層的樹脂 A。此後, 於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋, 之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次, 相對於 100 重量份的上述樹脂, 添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0142】 將上述組成物以 8 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上, 之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0143】 然後, 以 9.5:0.5:15 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶, 之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒, 使用機械攪拌器於 60°C 下以 100 rpm 攪拌 10 小時, 藉此製備上層的樹脂 A。此後, 於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋, 之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次, 相對於 100

重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250（BASF 公司）而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0144】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0145】 <比較例 8>

【0146】 以 9:1:15 的莫耳比混合 KBM-403(Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 60 $^\circ\text{C}$ 下以 100 rpm 攪拌 10 小時，藉此製備下層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250（BASF 公司）而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0147】 將上述組成物以 8 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜（TH80，科隆工業公司）上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。然後，以 8:2:15 的莫耳比混合 KBM-403(Shinetsu 公司)、TEOS(Sigma-Aldrich 公司)、 H_2O 而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 60 $^\circ\text{C}$ 下以 100 rpm 攪拌 10 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250（BASF 公司）而獲得

矽氧烷樹脂組成物。

【0148】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0149】 <比較例 9>

【0150】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 EPOLIGHT 80MF (共榮公司) 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0151】 將上述組成物以 8 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0152】 然後，以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而

獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0153】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0154】 <比較例 10>

【0155】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 EPOLIGHT 80MF (共榮公司) 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0156】 將上述組成物以 15 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0157】 然後，以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，

藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0158】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0159】 <比較例 11>

【0160】 以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 的燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備下層的樹脂 B。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司)，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 60 重量份的 UFC012 (共榮公司)，且添加 2 重量份的 IRGACURE 184 而獲得硬塗層用樹脂組成物。

【0161】 將上述組成物以 8 μm 的厚度棒塗至聚醯亞胺膜 (TH80, 科隆工業公司) 上，之後利用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0162】 然後，以 2.3:0.4:1.9:1.9 的莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu

公司)、TEOS (Sigma-Aldrich 公司)、乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司)、蒸餾水而放入至 1,000 mL 燒瓶，之後添加 0.1 當量的氫氧化鈉作為觸媒，使用機械攪拌器於 90°C 下以 100 rpm 攪拌 8 小時，藉此製備上層的樹脂 A。此後，於 2-丁酮中以固體成分成為 50 wt% 的方式進行稀釋，之後使用 0.45 μm 的鐵氟龍過濾器進行過濾而獲得矽氧烷樹脂。其次，相對於 100 重量份的上述矽氧烷樹脂，添加 3 重量份的作為光起始劑的 IRGACURE 250 (BASF 公司) 而獲得矽氧烷樹脂組成物。

【0163】 將上述組成物以 2 μm 的厚度棒塗至下層的塗層上部，之後使用 315 nm 波長的紫外線燈以 2000 mJ/cm^2 的光量進行硬化而製備塗層硬化物。

【0164】 <測定例>

【0165】 以根據上述實施例及比較例製備的硬塗膜為對象而藉由下述方法實施物性評估，將其結果示於下述表 2 及表 3。

【0166】 (1) 利用壓痕儀測定到的維氏硬度 (Hv)：利用 Helmut Fischer 公司的 FISCHERSCOPE HM-2000 設備以 12 mN 的負荷、12 秒的負載時間進行測定。

【0167】 (2) 拉伸斷裂點：利用萬能試驗機 (Universal Testing Machine, UTM) 設備 (INSTRON 公司, UTM-5967) 將試片切割成 10 mm \times 100 mm 的尺寸，於標距 50 mm、速度 10 mm/min、荷重計 (Load Cell) 30 kN 的條件下進行拉伸來測定。

【0168】 (3) 耐刮痕性：利用 #0000 鋼絲絨 (Steel Wool) 以 1 kg 的負荷往返 10 次，以肉眼確認是否產生劃痕，根據下述基準評估耐刮痕性。

-OK：未產生劃痕

-NG：產生劃痕

【0169】（4）逆 R：利用彎曲試驗機（Bending Tester）（JUNILTECH 公司，JIRBT-620）以塗覆面朝上的方式裝載樣品，逐漸縮小半徑來測定產生龜裂的時點的半徑（R）。

【0170】（5）透射度：利用 MURAKAMI 公司的 HM-150 設備，根據美國材料試驗協會（American Society for Testing Materials，ASTM）D1003 測定標準進行測定。

【0171】（6）霧度：利用 MURAKAMI 公司的 HM-150 設備，根據 ASTM D1003 測定標準進行測定。

【0172】（7）彎曲性（EIT/HIT）（EIT：Indentation modulus，彈性係數；HIT：Indentation Hardness，塑性硬度）：利用 Helmut Fischer 公司的 FISCHERSCOPE HM-2000 設備以 12 mN 的負荷、12 秒的負載時間進行測定。

【0173】另外，下述表 1 表示上層及下層的組成物的成分。

【0174】 [表 1]

A1	矽氧烷樹脂（100 重量份）	以 8:2:15 的莫耳比混合 KBM-403（Shinetsu 公司）：TEOS（Sigma-Aldrich 公司）：H ₂ O
	光起始劑（3 重量份）	IRGACURE 250（BASF 公司）
A2	矽氧烷樹脂（100 重量份）	以 9:1:15 莫耳比混合 KBM-403（Shinetsu 公司）：TEOS（Sigma-Aldrich 公司）：H ₂ O
	光起始劑（3 重量份）	IRGACURE 250（BASF 公司）
A3	矽氧烷樹脂（100 重量份）	以 9.5:0.5:15 莫耳比混合 KBM-403（Shinetsu 公司）：TEOS（Sigma-Aldrich 公司）：H ₂ O
	光起始劑（3 重量份）	IRGACURE 250（BASF 公司）
A4	矽氧烷樹脂（100 重量份）	以 2.3:0.4:1.9:1.9 莫耳比混合 KBM-403（Shinetsu 公司）：TEOS（Sigma-Aldrich 公司）：乙二醇（Sigma-Aldrich 公司）：H ₂ O
	光起始劑（3 重量份）	IRGACURE 250（BASF 公司）
B1	矽氧烷樹脂（100 重量份）	以 2.3:0.4:1.9:1.9 莫耳比混合 KBM-403（Shinetsu 公

	份)	司):TEOS (Sigma-Aldrich 公司):乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司):H ₂ O
	光起始劑 (3 重量份)	IRGACURE 250 (BASF 公司)
	單體 (60 重量份)	EPOLIGHT 80MF (共榮公司)
B2	矽氧烷樹脂 (100 重量份)	以 2.3:0.4:1.9:1.9 莫耳比混合 KBM-403 (Shinetsu 公司):TEOS (Sigma-Aldrich 公司):乙二醇 (Sigma-Aldrich 公司):H ₂ O
	光起始劑 (3 重量份)	IRGACURE 250 (BASF 公司)
	低聚物 (60 重量份)	UFC012 (共榮公司)
	光起始劑 (2 重量份)	IRGACURE 184 (BASF 公司)

【0175】 [表 2]

分類	組成種類、厚度		維氏硬度 (Hv)		
	下層	上層	下層	上層	硬塗膜
實施例 1	B1、8 μm	A1、2 μm	22.9	79.1	27.4
實施例 2	B1、15 μm	A1、2 μm	18.5	79.1	21.8
實施例 3	B2、8 μm	A1、2 μm	21.6	79.1	25.1
實施例 4	B1、8 μm	A2、2 μm	22.9	67.8	26.6
實施例 5	B2、8 μm	A2、2 μm	21.6	67.8	22.6
實施例 6	B1、8 μm	A3、2 μm	22.9	56.2	24.3
實施例 7	B1、8 μm	A2、2 μm	22.9	46.5	26.1
實施例 8	B1、50 μm	A1、2 μm	12.0	79.1	20.6
實施例 9	B1、150 μm	A1、2 μm	10.2	79.1	20.0
實施例 10	B1、8 μm	A1、15 μm	22.9	90.3	29.3
比較例 1	B1、10 μm		無	無	24.3
比較例 2	B2、10 μm		無	無	24.2
比較例 3	A1、10 μm		無	無	84.5
比較例 4	A2、10 μm		無	無	75.0
比較例 5	A3、10 μm		無	無	65.2
比較例 6	A4、10 μm		無	無	50.3
比較例 7	A4、8 μm	A3、2 μm	43.2	56.2	57.2
比較例 8	A2、8 μm	A1、2 μm	61.6	79.1	76.4
比較例 9	B1、8 μm	A4、2 μm	22.9	46.5	24.2
比較例 10	B1、15 μm	A4、2 μm	18.5	46.5	20.4
比較例 11	B2、8 μm	A4、2 μm	21.6	46.5	24.5

【0176】 [表 3]

	Hv	彎曲性 (EIT/HIT)	拉伸斷裂點 (C/S)	逆 R	耐刮痕性	透射度	霧度
實施例 1	27.4	10.8	6.3%	R1.2	OK	≥90%	≤1.0%
實施例 2	21.8	11.4	7.0%	R1.4	OK	≥90%	≤1.0%
實施例 3	25.1	12.5	8.4%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
實施例 4	26.6	10.2	6.7%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
實施例 5	22.6	13.6	9.3%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
實施例 6	24.3	12.7	8.7%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%

實施例 7	26.1	10.8	6.4%	R1.0	OK	≥90%	≤1.0%
實施例 8	20.6	12.4	7.2%	≤R2.0	OK	≥90%	≤1.0%
實施例 9	20.0	12.3	6.9%	≤R2.0	OK	≥90%	≤1.0%
實施例 10	29.3	10.3	6.0%	≤R2.0	OK	≥90%	≤1.0%
比較例 1	24.3	20.6	31%	≤R1.0	NG	≥90%	≤1.0%
比較例 2	24.2	21.3	34%	≤R1.0	NG	≥90%	≤1.0%
比較例 3	84.5	4.0	3.0%	R3.0	OK	≥90%	≤1.0%
比較例 4	75.0	5.2	4.0%	R2.4	OK	≥90%	≤1.0%
比較例 5	65.2	5.8	4.5%	R2.2	OK	≥90%	≤1.0%
比較例 6	50.3	6.5	5.0%	R1.8	NG	≥90%	≤1.0%
比較例 7	57.2	6.7	4.8%	R2.0	OK	≥90%	≤1.0%
比較例 8	76.4	5.0	3.3%	R2.9	OK	≥90%	≤1.0%
比較例 9	24.2	14.7	10.8%	≤R1.0	NG	≥90%	<1.0%
比較例 10	20.4	15.2	11.6%	R1.2	NG	≥90%	<1.0%
比較例 11	24.5	18.1	17.1%	≤R1.0	NG	≥90%	<1.0%

*註釋：於上述表中，"≤"表示以下，"≥"表示以上。

【0177】 如上述表 2 及表 3 所示，實施例 1 至實施例 6 即便 Hv 低至 20 至 30，耐刮痕性亦優異，且逆 R 值為 2.0 以下、拉伸斷裂點為 6%以上，從而可獲得彎曲性優異的柔軟的硬塗膜。若拉伸斷裂點未達 6%以上，則於如塗層方向朝向外側方向反覆進行摺疊、展平等的需要柔軟性的情形時會產生龜裂。

【0178】 與此相對，可確認到如下情形：與實施例 1 至實施例 6 相比，比較例 1 至比較例 2 具有相似的 Hv 值，逆 R 值為 2.0 以下且彎曲性亦良好，但耐刮痕性均為 NG。可確認到比較例 3 至比較例 5 因 Hv 值較高而耐刮痕性顯示為 OK，但逆 R 值為 2.0 以上，彎曲性為 6 以下。

【0179】 另外，於比較例 7 中可確認到如下結果：於下層的硬度為 Hv 40 以上的情形時，逆 R 值為 2.0 以上，彎曲性下降。另外，於比較例 8 中可確認到如下結果：於硬塗層的硬度過高的情形時，耐刮痕性雖優異，但彎曲性下降。

【0180】 另外，於比較例 9 至比較例 10 中可確認到如下結果，即，

於上層的硬度為 Hv 55 以下的情形時，彎曲性雖優異，但耐刮痕性下降，且可確認到如下情形：多層塗膜具有低於單層塗膜的 Hv，但耐刮痕性優異，且彎曲性優異。如上所述，可知於本發明中可獲得如下的具有多層構造的硬塗膜：Hv 雖較低，但逆 R 值為 2.0 以下，彎曲性優異，光學特性優異且耐刮痕性優異的膜。

【0181】 [產業上的可利用性]

【0182】 本發明可應用於廣泛用作光學、透明、可撓性顯示器產業的核心素材的透明聚合物膜。

【符號說明】

【0183】

100：透明基材

200：高彎曲層

300：高硬度層

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種硬塗膜，其具有於基材上自所述基材依序積層有彎曲層及硬度層的構造，

其中所述彎曲層包含矽氧烷樹脂，所述彎曲層的維氏硬度（Hv）值為 40 或小於 40，

其中所述硬度層包含矽氧烷樹脂，所述硬度層的維氏硬度（Hv）值為 55 或大於 55，

其中包含在所述彎曲層中的矽氧烷樹脂與包含在所述硬度層中的矽氧烷樹脂彼此不同，

其中依序積層有所述彎曲層及所述硬度層的所述硬塗膜的維氏硬度（Hv）值為 20 至 65。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的硬塗膜，其中所述基材為透明聚醯亞胺基材。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的硬塗膜，其逆 R 值為 2.0 以下。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述的硬塗膜，其拉伸斷裂點為 6%以上。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的硬塗膜，其彎曲性（彈性係數/塑性硬度）為 8 以上。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述的硬塗膜，其透射度為 90%以上，霧度為 1.0%以下。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項所述的硬塗膜，其中所述彎曲層具有 1 μm 至 200 μm 的厚度，所述硬度層具有 30 μm 或 30 μm 以下的厚度。

【第8項】如申請專利範圍第1項所述的硬塗膜，其中包含在所述彎曲層中的矽氧烷樹脂包括選自於下述化學式1表示的烷氧基矽烷與下述化學式2表示的烷氧基矽烷中的至少一種以上的烷氧基矽烷、以及由下述化學式3表示的二醇進行聚合製備而成：

<化學式1>



於所述化學式1中， R^1 為經環氧基或丙烯酸基取代的C1至C3的直鏈、支鏈或脂環族伸烷基， R^2 為C1至C8的直鏈、支鏈或脂環族烷基， n 為1至3的整數，

<化學式2>



於所述化學式2中， R^3 為C1至C4的直鏈或支鏈烷基，

<化學式3>



於所述化學式3中， n 為1至10的整數。

【第9項】如申請專利範圍第1項所述的硬塗膜，其中包含在所述硬度層中的矽氧烷樹脂包括選自於下述化學式1表示的烷氧基矽烷及下述化學式2表示的烷氧基矽烷中的至少一種以上的烷氧基矽烷進行聚合製備而成：

<化學式1>



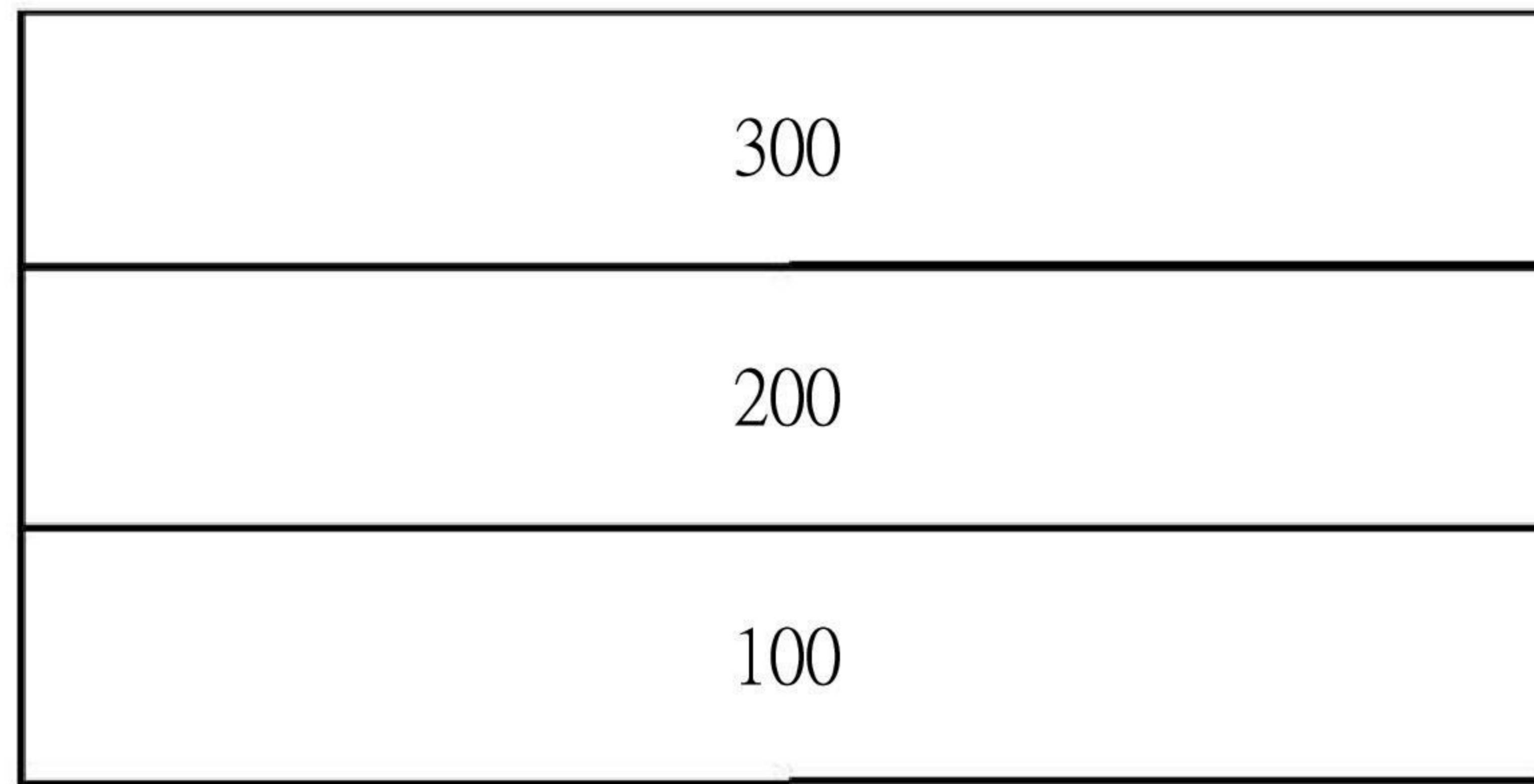
於所述化學式1中， R^1 為經環氧基或丙烯酸基取代的C1至C3的直鏈、支鏈或脂環族伸烷基， R^2 為C1至C8的直鏈、支鏈或脂環式族烷基， n 為1至3的整數，

< 化學式 2 >

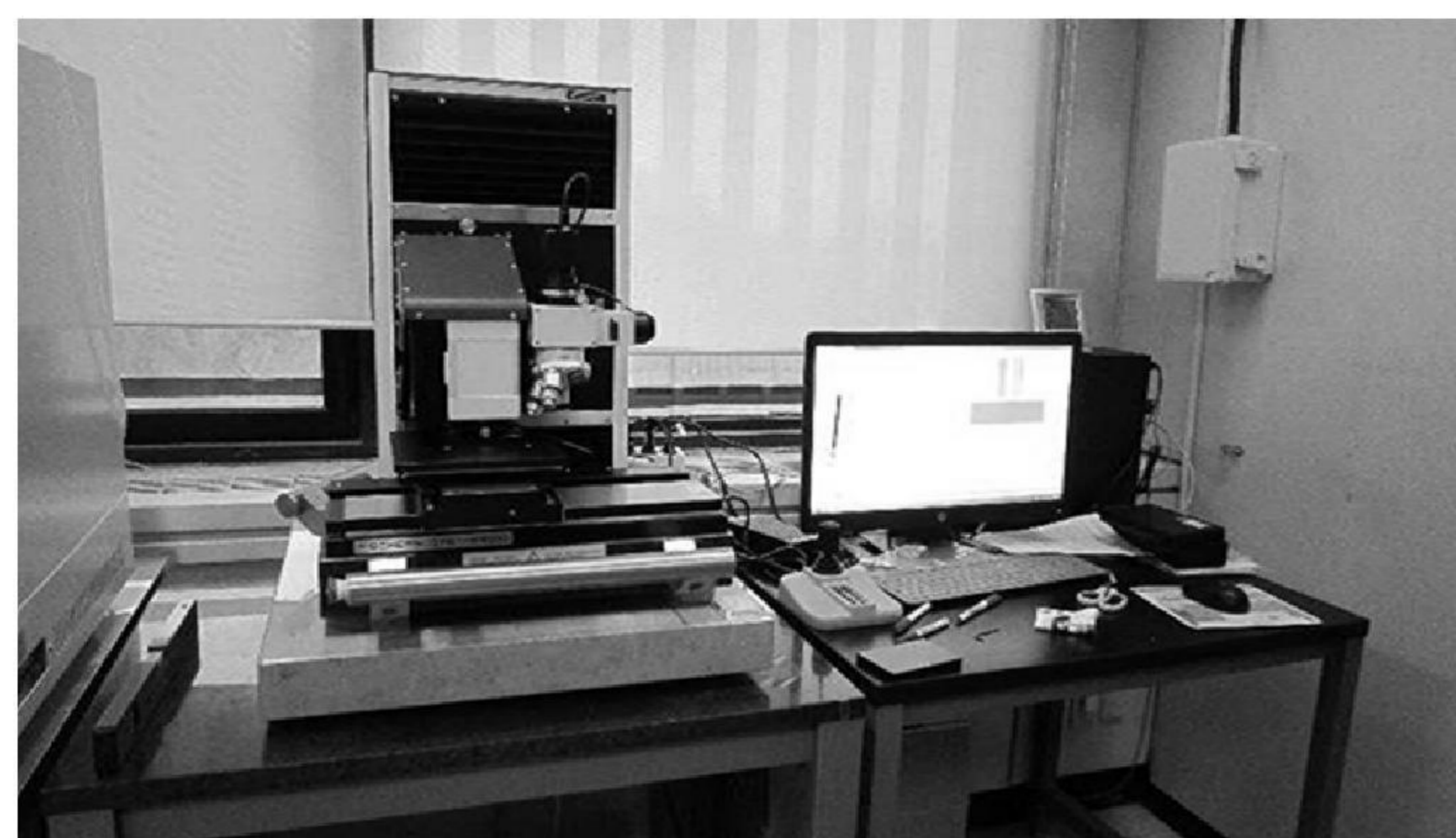


於所述化學式 2 中， R^3 為 C1 至 C4 的直鏈或支鏈烷基。

【第 10 項】 一種聚醯亞胺膜，其包括如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述的硬塗膜。



【圖1】



【圖2】