



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111448264 B

(45) 授权公告日 2022.02.25

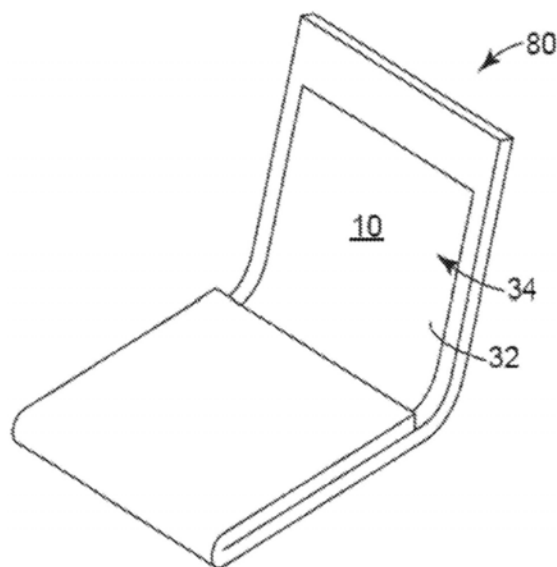
- (21) 申请号 201880079275.5  
(22) 申请日 2018.12.06  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 111448264 A  
(43) 申请公布日 2020.07.24  
(30) 优先权数据  
    62/596,525 2017.12.08 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
    2020.06.08  
(86) PCT国际申请的申请数据  
    PCT/IB2018/059725 2018.12.06  
(87) PCT国际申请的公布数据  
    W02019/111207 EN 2019.06.13  
(73) 专利权人 3M创新有限公司  
    地址 美国明尼苏达州  
(72) 发明人 彼得·D·孔多  
    D·斯科特·汤普森  
    约翰·J·斯特拉丁格  
    凯瑟琳·A·莱瑟达尔  
    理查德·J·波科尔尼  
    史蒂文·D·所罗门松  
(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112  
    代理人 孙微 孙进华  
(51) Int.Cl.  
    G09D 4/00 (2006.01)  
    G09D 5/00 (2006.01)  
    G08K 3/36 (2006.01)  
    G02B 1/14 (2006.01)  
(56) 对比文件  
    CN 105899623 A, 2016.08.24  
    US 2017253774 A1, 2017.09.07  
    WO 2015068682 A1, 2015.05.14  
    US 2013302594 A1, 2013.11.14  
    CN 103299217 A, 2013.09.11  
    CN 106459618 A, 2017.02.22  
    CN 103403073 A, 2013.11.20  
    CN 103881516 A, 2014.06.25  
    TW 200630445 A, 2006.09.01  
    CN 102471525 A, 2012.05.23  
    CN 106094061 A, 2016.11.09  
    审查员 郭超

权利要求书4页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称  
    柔性硬质涂层

(57) 摘要

本发明公开了一种硬质涂层组合物,所述硬质涂层组合物包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体,以及分散在所述一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物。所述纳米粒子混合物包含第一群反应性纳米粒子。所述第一群反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径,以及第二群非反应性纳米粒子。所述第二群非反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径。



1. 一种硬质涂层组合物, 包含:

一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体; 以及

分散在所述一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物, 所述纳米粒子混合物包含:

1%至15%的第一群反应性纳米粒子, 所述第一群反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径, 所述反应性纳米粒子用具有通式 $X' - L' - SiR'_m(OR'')_{3-m}$ 的化合物进行反应性表面处理, 其中 $X'$ 为可自由基聚合的基团,  $L'$ 为 $C_1 - C_{12}$ 亚烷基,  $R'$ 为 $C_1 - C_4$ 烷基,  $R''$ 为 $C_1 - C_4$ 烷基,  $m$ 为0至2的整数; 以及

99%至85%的第二群非反应性纳米粒子, 所述第二群非反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径, 所述非反应性纳米粒子用具有通式 $R - SiR'_m(OR'')_{3-m}$ 的化合物进行非反应性表面处理, 其中 $R$ 为甲基或乙基,  $R'$ 为 $C_1 - C_4$ 烷基,  $R''$ 为 $C_1 - C_4$ 烷基,  $m$ 为0至2的整数。

2. 一种硬质涂层组合物, 包含:

一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体; 以及

分散在所述一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物, 所述纳米粒子混合物包含:

1%至50%的第一群反应性纳米粒子, 所述第一群反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径, 所述反应性纳米粒子用具有通式 $X' - L' - SiR'_m(OR'')_{3-m}$ 的化合物进行反应性表面处理, 其中 $X'$ 为可自由基聚合的基团,  $L'$ 为 $C_1 - C_{12}$ 亚烷基,  $R'$ 为 $C_1 - C_4$ 烷基,  $R''$ 为 $C_1 - C_4$ 烷基,  $m$ 为0至2的整数; 以及

99%至50%的第二群非反应性纳米粒子, 所述第二群非反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径, 所述非反应性纳米粒子用具有通式 $R - SiR'_m(OR'')_{3-m}$ 的化合物进行非反应性表面处理, 其中 $R$ 为甲基或乙基,  $R'$ 为 $C_1 - C_4$ 烷基,  $R''$ 为 $C_1 - C_4$ 烷基,  $m$ 为0至2的整数。

3. 根据权利要求2所述的硬质涂层组合物, 其中所述非反应性表面处理化合物具有式 $R - SiR'_m(OR'')_{3-m}$ , 其中 $R$ 为甲基,  $R'$ 为 $C_1 - C_2$ 烷基,  $R''$ 为 $C_1 - C_2$ 烷基, 并且 $m$ 为0至2的整数。

4. 根据权利要求2所述的硬质涂层组合物, 其中所述非反应性表面处理化合物具有式 $R - SiR'_m(OR'')_{3-m}$ , 其中 $R$ 为甲基,  $m$ 为0, 并且 $R''$ 为甲基。

5. 根据权利要求1所述的硬质涂层组合物, 其中所述反应性表面处理化合物具有通式 $X' - L' - SiR'_m(OR'')_{3-m}$ , 其中 $X'$ 为(甲基)丙烯酰基或乙烯基基团,  $L'$ 为 $C_3$ 亚烷基,  $m$ 为0, 并且 $R''$ 为 $C_1$ 烷基。

6. 根据权利要求2至4中任一项所述的硬质涂层组合物, 其中所述纳米粒子混合物包含:

1%至25%的第一群反应性纳米粒子; 以及

99%至75%的第二群非反应性纳米粒子。

7. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物, 其中所述纳米粒子混合物包含:

1%至10%的第一群反应性纳米粒子; 以及

99%至90%的第二群非反应性纳米粒子。

8. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物, 其中所述纳米粒子混合物包含:

2%至5%的第一群反应性纳米粒子; 以及

98%至95%的第二群非反应性纳米粒子。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体构成所述硬质涂层组合物中的至少95%的单体。

10. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体构成所述硬质涂层组合物中的至少97%的单体。

11. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体构成所述硬质涂层组合物中的至少98%的单体。

12. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述硬质涂层组合物含有少于5重量%的聚氨酯。

13. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述硬质涂层组合物含有少于3重量%的聚氨酯。

14. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述硬质涂层组合物含有少于2重量%的聚氨酯。

15. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述硬质涂层组合物含有少于1重量%的聚氨酯。

16. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述第一群反应性纳米粒子的平均粒径基本上等于所述第二群非反应性纳米粒子平均粒径。

17. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述纳米粒子混合物以30重量%至68重量%总固体范围内的载量存在于所述硬质涂层组合物中,并且所述纳米粒子混合物包含无机氧化物粒子。

18. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述纳米粒子混合物以50重量%至60重量%总固体范围内的载量存在于所述硬质涂层组合物中,并且所述纳米粒子混合物包含无机氧化物粒子。

19. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述第一群反应性纳米粒子具有10nm至40nm范围内的平均粒径,并且所述第二群非反应性纳米粒子具有10nm至40nm范围内的平均粒径。

20. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述第一群反应性纳米粒子具有10nm至30nm范围内的平均粒径,并且所述第二群非反应性纳米粒子具有10nm至30nm范围内的平均粒径。

21. 根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物,其中所述第一群反应性纳米粒子和所述第二群非反应性纳米粒子包含二氧化硅。

22. 一种硬质涂层,包含:根据权利要求1-4中任一项所述的硬质涂层组合物的反应产物。

23. 根据权利要求22所述的硬质涂层,其中所述硬质涂层具有1微米至10微米范围内的均匀厚度。

24. 根据权利要求22所述的硬质涂层,其中所述硬质涂层具有1微米至7微米范围内的均匀厚度。

25. 根据权利要求22所述的硬质涂层,其中所述硬质涂层具有2微米至6微米范围内的均匀厚度。

26. 根据权利要求22所述的硬质涂层,其中所述硬质涂层具有2.5微米至5微米范围内

的均匀厚度。

27. 一种硬质涂膜, 包括;

透明基材; 以及

设置在所述透明基材上的根据权利要求22所述的硬质涂层。

28. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述透明基材为透明热塑性基材, 所述透明热塑性基材具有20微米至150微米范围内的均匀厚度。

29. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述透明基材为透明热塑性基材, 所述透明热塑性基材具有20微米至100微米范围内的均匀厚度。

30. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述硬质涂膜具有20微米至160微米范围内的均匀厚度。

31. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述硬质涂膜具有21微米至110微米范围内的均匀厚度。

32. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述透明基材包括聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、TAC或COP。

33. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述透明基材包括PET、PEN或多层光学膜。

34. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述透明基材包括无色聚酰亚胺。

35. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述硬质涂膜具有大于87%的透光率、小于2%的雾度和大于98%的清晰度。

36. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述基材为75微米厚的PET, 并且所述硬质涂膜在拉伸下在至少100,000次动态折叠循环之后不断裂、开裂或分层, 其中所述动态折叠循环在动态折叠测试方法中所定义。

37. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述基材为75微米厚的PET, 并且所述硬质涂膜在拉伸下在至少200,000次动态折叠循环之后不断裂、开裂或分层, 其中所述动态折叠循环在动态折叠测试方法中所定义。

38. 根据权利要求36所述的硬质涂膜, 其中所述硬质涂膜在至少500次刮擦循环刮擦循环之后未表现出可见的刮痕, 其中所述刮擦循环在磨蚀测试方法中所定义。

39. 根据权利要求37所述的硬质涂膜, 其中所述硬质涂膜在至少500次刮擦循环刮擦循环之后未表现出可见的刮痕, 其中所述刮擦循环在磨蚀测试方法中所定义。

40. 根据权利要求36所述的硬质涂膜, 其中所述硬质涂膜在至少1,000次刮擦循环刮擦循环之后未表现出可见的刮痕, 其中所述刮擦循环在磨蚀测试方法中所定义。

41. 根据权利要求37所述的硬质涂膜, 其中所述硬质涂膜在至少1,000次刮擦循环刮擦循环之后未表现出可见的刮痕, 其中所述刮擦循环在磨蚀测试方法中所定义。

42. 根据权利要求27所述的硬质涂膜, 其中所述硬质涂膜在3mm或更小的弯曲半径下在拉伸或压缩下或在拉伸和压缩两者下不断裂、开裂或分层。

43. 一种制品, 包括:

光学显示器;

根据权利要求27所述的硬质涂膜; 以及

在所述硬质涂膜和所述光学显示器之间的光学粘合剂层。

44. 根据权利要求43所述的制品, 其中所述光学显示器折叠在一起, 使得所述硬质涂膜

的部分彼此接触。

45. 根据权利要求43所述的制品,其中所述光学显示器包括OLED。

## 柔性硬质涂层

### 背景技术

[0001] 显示器和电子装置已演进为弯曲、弯折、卷曲或折叠,并且提供新的用户体验。例如,这些装置架构可包括柔性有机发光二极管(OLED)、塑料液晶显示器(LCD)等。

[0002] 为了实现此类柔性显示器并保护显示器中的元件,柔性覆盖片或柔性窗膜替换常规的玻璃覆盖片。该柔性覆盖片具有多个设计参数诸如:高可见光透射率、低雾度、优异的耐擦伤性和耐穿刺性,以便保护显示装置中包括的元件。在一些情况下,柔性覆盖片还可需要在不显现可见损伤的情况下经受住紧弯曲半径(约5mm或更小)周围的数千个折叠事件。在其它情况下,柔性覆盖片必须能够展开,而不在升高的温度和湿度下弯折之后留下折痕。

[0003] 已开发出多种硬涂塑料基材。更奇特的材料如硬涂的无色透明的聚酰亚胺膜也已显示具有高硬度和良好的耐刮擦性。然而,许多硬涂膜无法在不显现可见损伤的情况下经受住紧弯曲半径周围的折叠事件。

### 发明内容

[0004] 本公开涉及保护显示器窗并且经受挠曲或折叠测试的柔性硬质涂层或柔性硬质涂层制品。该柔性硬质涂层或柔性硬质涂层制品保持显示膜的光学特性,同时向显示器提供耐刮擦性。

[0005] 在一个方面,一种硬质涂层组合物包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体,以及分散在该一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物。纳米粒子混合物包含1%至15%的第一群反应性纳米粒子。第一群反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径,以及99%至85%的第二群非反应性纳米粒子。第二群非反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径。

[0006] 在另一方面,硬质涂层组合物包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体,以及分散在该一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物。纳米粒子混合物包含1%至50%的第一群反应性纳米粒子。第一群反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径,以及99%至50%的第二群非反应性纳米粒子。第二群非反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径。非反应性纳米粒子用具有通式 $R-SiR'_m(OR'')_{3-m}$ 的化合物进行非反应性表面处理,其中R为甲基或乙基,R'为(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,R''为(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,m为0至2的整数。

[0007] 在另一方面,硬质涂层包含本文所述的硬质涂层组合物的反应产物。该硬质涂层可具有1微米至10微米、1微米至7微米、2微米至6微米、或2.5微米至5微米范围内的均匀厚度。

[0008] 在又一方面,硬质涂膜包括透明基材,以及本文所述设置在透明基材上的硬质涂层。该硬质涂膜可表现出优异的柔韧性和耐磨性。

[0009] 在另一方面,制品包括光学显示器、本文所描述的显示膜,以及将显示膜固定到光学显示器的光学粘合剂层。

[0010] 通过阅读以下具体实施方式,这些以及各种其它特征和优点将显而易见。

## 附图说明

[0011] 结合附图,参考以下对本公开的各种实施方案的详细说明,能够更全面地理解本公开,其中:

[0012] 图1为例示性柔性硬质涂层或柔性硬质涂层制品的示意图侧正视图;

[0013] 图2为形成制品的光学显示器上的例示性柔性硬质涂层或柔性硬质涂层制品的示意图侧正视图;并且

[0014] 图3为包括例示性柔性硬质涂层或柔性硬质涂层制品的例示性折叠制品的示意图透视图。

## 具体实施方式

[0015] 在以下详细描述中,参考了形成该详细描述的一部分的附图,并且在附图中以例示的方式示出了若干具体实施方案。应当理解,在不脱离本公开的范围或实质的情况下,能够设想并作出其它实施方案。因此,以下具体实施方式不应被视为具有限制意义。

[0016] 除非另外指明,否则本文所使用的所有科学和技术术语具有在本领域中普遍使用的含义。本文提供的定义将有利于理解本文频繁使用的某些术语,并且不意味着限制本公开的范围。

[0017] 除非另外指明,否则本说明书和权利要求书中所使用的表达特征尺寸、量和物理特性的所有数在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的性质而变化。

[0018] 用端值来表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数字(如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)及该范围内的任何范围。

[0019] 除非内容另外明确指明,否则如本说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖具有多个指代物的实施方案。

[0020] 除非内容另外明确指明,否则如本说明书和所附权利要求书中使用的,术语“或”一般以其包括“和/或”的意义采用。

[0021] 如本文所用,“具有”、“包括”、“包含”等等均以其开放性意义使用,并且一般是指“包括但不限于”。应当理解,“基本上由...组成”、“由...组成”等包含在“包含”等之中。

[0022] 术语“显示膜”、“保护膜”、“覆盖片膜”和“保护显示膜”在本文中可互换使用。

[0023] “透明基材”或“透明层”是指这样的基材或层,其在包括可见光光谱(约380至约750纳米的波长)的光谱(具有约350至约1600纳米的波长)的至少一部分上在基材的表面的至少一部分上具有高透光率(通常大于85%或大于90%)。

[0024] “反应性纳米粒子”是指无机氧化物纳米粒子,例如二氧化硅,该无机氧化物纳米粒子已用有机表面基团(例如,就二氧化硅而言,有机三烷氧基硅烷与二氧化硅粒子的表面的反应产物)进行了表面改性,其中硅烷的有机基团存在能够与硬质涂层的基质树脂发生化学反应的化学部分。

[0025] “非反应性纳米粒子”是指无机氧化物纳米粒子,例如二氧化硅,该无机氧化物纳米粒子已用有机表面基团(例如,就二氧化硅而言,有机三烷氧基硅烷与二氧化硅粒子的表面的反应产物)进行了表面改性,其中硅烷的有机基团存在不能够与硬质涂层的基质树脂

发生化学反应的化学部分。

[0026] “部分反应性纳米粒子”是指无机氧化物纳米粒子,例如二氧化硅,该无机氧化物纳米粒子已用不止一个有机表面基团(例如,就二氧化硅而言,多个有机三烷氧基硅烷与二氧化硅粒子的表面的反应产物)进行了表面改性,其中有机硅烷的有机部分中的至少一者存在能够与硬质涂层的基质树脂发生化学反应的化学部分,并且其中有机硅烷有机部分中的至少一者存在不能够与硬质涂层的基质树脂发生化学反应的化学部分。

[0027] 本公开涉及可保护显示器并且经受磨蚀和折叠测试的柔性硬质涂层或柔性硬质涂层制品。该柔性硬质涂层保持显示膜的光学特性,同时向显示器提供优异的柔韧性和耐刮擦性。硬质涂层组合物包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体,以及分散在该一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物。纳米粒子混合物包含第一群反应性纳米粒子。第一群反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径,以及第二群非反应性纳米粒子。第二群非反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径。与反应性纳米粒子相比,纳米粒子混合物包含更多数量的非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含1%至50%的第一群反应性纳米粒子和50%至99%的第二群非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含1%至25%的第一群反应性纳米粒子和75%至99%的第二群非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含1%至15%的第一群反应性纳米粒子和85%至99%的第二群非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含1%至10%的第一群反应性纳米粒子和90%至99%的第二群非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含2%至5%的第一群反应性纳米粒子和95%至98%的第二群非反应性纳米粒子。非反应性纳米粒子和反应性纳米粒子可具有10nm至40nm、或10nm至30nm范围内的平均粒径。硬质涂膜可经受住5mm或更小、或4mm或更小、或3mm或更小、或2mm或更小、或甚至1mm或更小(在拉伸或压缩下,或在拉伸和压缩两者下)的弯曲半径而不失效或无可见缺陷,诸如分层、断裂、开裂或混浊。通过下文提供的对实施例的阐述,将获得对本公开各方面的认识,但本公开并不受此限制。

[0028] 硬质涂层组合物包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体,以及分散在该一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物。纳米粒子混合物包含第一群反应性纳米粒子(即,与多官能(甲基)丙烯酸酯单体反应)和第二群非反应性纳米粒子(即,不与多官能(甲基)丙烯酸酯单体反应)。反应性纳米粒子和非反应性纳米粒子可为无机氧化物纳米粒子。

[0029] 硬质涂层组合物可被固化或反应以形成硬质涂层或硬质涂膜。固化可通过与多官能(甲基)丙烯酸酯单体形成键来引发与反应性纳米粒子的反应,同时,固化可不引发与非反应性纳米粒子与具有多官能(甲基)丙烯酸酯单体的非反应性纳米粒子反应。

[0030] 相对于非反应性纳米粒子,减少反应性纳米粒子相对于非反应性纳米粒子的相对数量令人惊讶地改善了柔韧性,同时保持了硬质涂层或硬质涂膜的耐磨性。此外,将表面处理化合物用于具有短烷基链(例如,甲基或乙基)端基的非反应性纳米粒子看起来令人惊讶地改善了柔韧性,同时保持了耐磨性并减少了硬质涂层或硬质涂膜的卷曲。

[0031] 第一群反应性纳米粒子和第二群非反应性纳米粒子可独立地具有5nm至60nm、或10nm至40nm、或10nm至30nm范围内的平均粒径。第一群反应性纳米粒子和第二群非反应性纳米粒子可具有相同的平均粒径。

[0032] 与反应性纳米粒子相比,纳米粒子混合物包含更多数量的非反应性纳米粒子。纳

米粒子混合物可包含1%至50%的第一群反应性纳米粒子和50%至99%的第二群非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含1%至25%的第一群反应性纳米粒子和75%至99%的第二群非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含1%至15%的第一群反应性纳米粒子和85%至99%的第二群非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含1%至10%的第一群反应性纳米粒子和90%至99%的第二群非反应性纳米粒子。纳米粒子混合物可包含2%至5%的第一群反应性纳米粒子和95%至98%的第二群非反应性纳米粒子。

[0033] 第一群反应性纳米粒子和第二群非反应性纳米粒子为表面改性的无机氧化物粒子,其为硬质涂层增加了机械强度和耐久性。这些纳米粒子形状基本上为球形并且大小相对均匀。这些纳米粒子可具有基本上单分散性的大小分布。这些无机氧化物粒子通常为非聚集性的(基本上离散的)。

[0034] 纳米粒子混合物(无机氧化物纳米粒子)的总浓度可为至少30重量%、40重量%、或50重量%固体,并且一般不大于75重量%、或70重量%、或60重量%。纳米粒子混合物(无机氧化物纳米粒子)的总浓度可以30重量%至68重量%总固体或50重量%至60重量%总固体范围内的负载存在于硬质涂层组合物中。

[0035] 使用透射电子显微镜计数给定直径的无机氧化物粒子的数量可测量无机氧化物粒子的平均粒度。无机氧化物粒子可基本上由或由诸如二氧化硅的单一氧化物组成,或可包含氧化物的组合,或一种类型的氧化物(其上沉积了另一种类型的氧化物)的芯(或除金属氧化物之外的材料的芯)。二氧化硅为用于硬质涂层组合物的常见无机氧化物粒子。无机氧化物粒子通常以溶胶的形式提供,溶胶含有无机氧化物粒子在液体介质中的胶态分散体。可使用多种技术并以多种形式制备溶胶,包括水溶胶(其中水用作液体介质)、有机溶胶(其中有机液体作为介质)和混合溶胶(其中液体介质含有水和有机液体)。

[0036] 水性胶态二氧化硅分散体可以商品名“Nalco Colloidal Silicas”从伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.,Naperville,IL)商购获得,诸如产品2326、1130、1030、1140、1034A、1050、1060、2327和DVSZN004;以商品名Snowtex<sup>TM</sup>从德克萨斯州休斯顿的日产化学美国公司(Nissan Chemical America Corporation,Houston,TX)商购获得,诸如产品ST-XS、ST-S、ST-30、ST-50、ST-20L、ST-XL、ST-NXS、ST-NS、ST-N、ST-N-40、ST-0XS、ST-0S、ST-0、ST-0-40和ST-0L;并且从马萨诸塞州阿什兰的Nyacol Nano Technologies公司(Nyacol Nano Technologies,Inc.,Ashland,MA)商购获得,诸如NexSil<sup>TM</sup>5、6、12、20、85-40、20A、20K-30和20NH4。胶态二氧化硅的有机分散体可从纳尔科化学公司商购获得,诸如产品1057;从日产化学美国公司商购获得,诸如产品NPC-ST-30、MA-ST、MA-ST-M、IPA-ST、IPA-ST-L、EG-ST、MEK-ST-40、MEK-ST-L和TOL-ST;并且从Nyacol Nano Technologies公司商购获得,诸如DP5820和DP5840。

[0037] 可期望采用多种类型的无机氧化物粒子的混合物,以优化光学特性、材料特性或降低组合物的总成本。

[0038] 作为二氧化硅的替代形式或与二氧化硅组合,硬质涂层可包含各种高折射率无机氧化物纳米粒子。此类纳米粒子具有至少1.60、1.65、1.70、1.75、1.80、1.85、1.90、1.95、2.00或更高的折射率。高折射率无机氧化物纳米粒子包括例如氧化锆(“ZrO<sub>2</sub>”)、二氧化钛(“TiO<sub>2</sub>”)、氧化锑、氧化铝、氧化锡中的单独一种或组合。也可采用混合的金属氧化物。

[0039] 用于高折射率层中的氧化锆可以商品名“Nalco 00SS008”购自纳尔科化学公司或

以商品名“Buhler zirconia Z-WO sol”购自瑞士乌兹维尔的布勒公司(Buhler AG Uzwil, Switzerland)并且以商品名NanoUse ZR<sup>TM</sup>购自日产化学美国公司。氧化锆纳米粒子还可如诸如美国专利公开2006/0148950和美国专利6,376,590中所述进行制备。包含由氧化锆覆盖的氧化锡和氧化锆的混合物的纳米粒子分散体(RI~1.9)可以商品名“HX-05M5”从日产化学美国公司商购获得。氧化锡纳米粒子分散体(RI~2.0)可以商品名“CX-S401M”从日产化学美国公司商购获得。氧化锆纳米粒子也可如美国专利7,241,437和美国专利6,376,590所述制备。

[0040] 通常,表面处理化合物具有第一端和第二端,该第一端将附接到粒子表面(共价地、离子键地或通过强物理吸附),该第二端赋予粒子与树脂的相容性,并且在固化期间与树脂发生反应(反应性粒子),或在固化期间不与树脂发生反应(非反应性粒子)。表面处理化合物的示例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐。处理化合物的优选类型部分地取决于无机氧化物纳米粒子表面的化学性质以及粒子是反应性的还是非反应性的。

[0041] 硅烷对于二氧化硅和其它含硅填料来说是优选的。硅烷和羧酸对于金属氧化物诸如氧化锆来说是优选的。表面改性可在与单体混合之后进行或在混合完成后进行。就硅烷而言,优选在硅烷被掺入到树脂之前使硅烷与纳米粒子表面发生反应。所需的表面改性剂的量取决于若干因素,诸如粒度、粒子类型、改性剂的分子量及改性剂的类型。一般来讲,优选将大约单层的改性剂连接到粒子的表面。所需的附接程序或反应条件也取决于所用的表面改性剂。对于硅烷而言,优选在酸性或碱性的条件下,在高温下表面处理大约1-24小时。表面处理剂诸如羧酸可能不需要高温或较长时间。

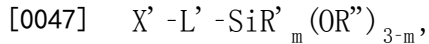
[0042] 硅烷表面处理剂当添加到无机氧化物(例如,二氧化硅)分散体中时包括一个或多个烷氧基硅烷基团。一种或多种烷氧基硅烷基团与水(存在于纳米粒子分散体中)发生水解以形成Si-OH(羟基基团)。这些SiOH基团然后与纳米二氧化硅表面上的SiOH基团反应以形成硅烷表面处理的纳米二氧化硅。

[0043] 无机氧化物(例如二氧化硅)纳米粒子单独地或独立地用反应性表面处理化合物(参见实施例中的A174)或非反应性表面处理化合物(参见实施例中的甲基)进行表面改性。

[0044] 第一群反应性纳米粒子可通过将纳米粒子(例如二氧化硅)与反应性表面处理化合物混合而形成。反应性表面处理化合物包含可自由基聚合的基团,诸如甲基(丙烯酰基)或乙烯基。可自由基聚合的基团与硬质涂层组合物的可自由基聚合的(例如(甲基)丙烯酸酯)单体共聚合。

[0045] 可用的反应性表面处理化合物包括:(甲基)丙烯酰基有机硅烷,例如,(甲基)丙烯酰基烷氧基硅烷诸如3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基甲氧基硅烷和3-(丙烯酰氧基丙基)二甲基甲氧基硅烷。在一些实施方案中,(甲基)丙烯酰基有机硅烷可比丙烯酰基硅烷更有利。合适的乙烯基硅烷包括乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷。合适的氨基有机硅烷描述于例如US2006/0147177中;该专利以引用方式并入本文。

[0046] 反应性(硅烷)表面处理化合物可具有通式:



[0048] 其中X' 为可自由基聚合的基团,

[0049] L' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)亚烷基,

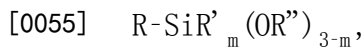
[0050] R' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,

[0051] R'' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,并且

[0052] m为0至2的整数。

[0053] 反应性表面处理化合物可具有式X' -L' -SiR'\_m (OR'')<sub>3-m</sub>,其中X' 为(甲基)丙烯酸基或乙烯基基团,L' 为(C<sub>3</sub>)亚烷基,m为0,并且R'' 为(C<sub>1</sub>)烷基(如实施例中的A174所示)。

[0054] 可用的非反应性表面处理化合物包括不含可自由基聚合的基团(诸如(甲基)丙烯酸基或乙烯基基团)的硅烷化合物。非反应性纳米粒子可用具有以下通式的化合物进行非反应性表面处理:



[0056] 其中R为甲基或乙基,

[0057] R' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,

[0058] R'' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,并且

[0059] m为0至2的整数。

[0060] 非反应性表面处理化合物可具有式R-SiR'\_m (OR'')<sub>3-m</sub>,其中R为甲基,R' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基,R'' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基,并且m为0至2的整数。非反应性表面处理化合物可具有式R-SiR'\_m (OR'')<sub>3-m</sub>,其中R为甲基,m为0,并且R'' 为甲基(如实施例中的甲基所示)。

[0061] 例示性硬质涂层组合物包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体,以及分散在该一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物。纳米粒子混合物包含1%至15%的第一群反应性纳米粒子。第一群反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径,以及99%至85%的第二群非反应性纳米粒子。第二群非反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径。

[0062] 另一种例示性硬质涂层组合物包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体,以及分散在该一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体内的纳米粒子混合物。纳米粒子混合物包含1%至50%的第一群反应性纳米粒子。第一群反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径,以及99%至50%的第二群非反应性纳米粒子。第二群非反应性纳米粒子具有5nm至60nm范围内的平均粒径。非反应性纳米粒子用具有通式R-SiR'\_m (OR'')<sub>3-m</sub>的化合物进行非反应性表面处理,其中R为甲基或乙基,R' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,R'' 为(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)烷基,m为0至2的整数。

[0063] 形成硬质涂层的树脂基质可由一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体形成。术语“单体”是指低聚物或单体。

[0064] 可聚合树脂组合物包含至少一种第一(甲基)丙烯酸酯单体,第一(甲基)丙烯酸酯单体包含至少三个(甲基)丙烯酸酯基团和烷氧基(即,亚烷基氧)重复单元。烷氧基(即,亚烷基氧)重复单元通常具有式-[O-L]-,其中L为直链或支链的亚烷基。在一些实施方案中,亚烷基为直链或支链的C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>亚烷基。

[0065] 在一些实施方案中,第一(甲基)丙烯酸酯单体包含直链烷氧基重复单元,诸如亚乙基氧重复单元。此类单体可由以下通式表示:

[0066]  $R((OC_nH_{2n})_mOC(O)C(R^6)=CH_2)_p$

[0067] 其中R为具有化合价p的有机残基,n为烷氧基重复单元的碳原子数,m为烷氧基重复单元数, $R^6$ 为氢或甲基,并且p为至少3。对于每个m,n可独立地在1至4的范围内。在一些实施方案中,烷氧基重复单元数m大于6并且通常小于20。在一些实施方案中,p为至少4或5或6。在一些实施方案中,R为烃残基,任选还包含一个或多个氧、硫或氮原子。在一些实施方案中,R包含至少3、4、5或6个碳原子并且通常不大于12个碳原子。

[0068] 在其它实施方案中,第一(甲基)丙烯酸酯单体包含支链烷氧基重复单元,诸如亚异丙基氧和/或亚异丁基氧重复单元。一些实施的单体可以由以下通式表示:

[0069]  $R((OC_n(CH_3)_qH_{2n-q})_mOC(O)-C(R^6)=CH_2)^p$

[0070] 其中R和p与先前所述相同。就支链亚异丙基氧重复单元而言,n为2并且q为1。就支链亚异丁基氧重复单元而言,n为2并且q为2。

[0071] 包含至少三个(甲基)丙烯酸酯基团和 $C_2$ - $C_4$ 烷氧基重复单元的第一(甲基)丙烯酸酯单体可包含直链和/或支链 $C_2$ - $C_4$ 烷氧基重复单元的任何组合。因此,第一(甲基)丙烯酸酯单体可包含仅仅亚乙基氧重复单元、仅仅亚丙基氧重复单元、仅仅亚丁基氧重复单元,以及它们的组合。在一个实施方案中,第一(甲基)丙烯酸酯单体包含亚乙基氧和亚丙基氧重复单元两者的组合。

[0072] 在一些实施方案中,第一(甲基)丙烯酸酯单体的分子量除以(甲基)丙烯酸酯基团数在约220g/mol至375g/mol的范围内。或换句话说讲,每一(甲基)丙烯酸酯基团的分子量在每一(甲基)丙烯酸酯约220g/mol至375g/mol的范围内。如下面的实施例中所证实,此类第一(甲基)丙烯酸酯单体的加入适于提供既柔韧又耐磨的硬质涂层。在一些实施方案中,当用#4H铅笔和1千克负载测试时,固化的硬质涂层(厚度为至少2.5微米)未表现出裂纹。另选地或除此以外,固化的硬质涂层足够耐用,使得在磨蚀测试(根据实施例中所所述的测试方法)后硬质涂层表现出无刮痕(NS)或轻微刮痕(SS)。磨蚀测试后无刮痕(NS)或轻微刮痕(SS)产生测量的雾度(或测量的雾度增加)小于5%、优选小于4%、更优选小于3%或小于2%或小于1%的膜。

[0073] 满足此标准的可商购获得的乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体包括例如购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛阿科玛集团(Sartomer Arkema Group, Exton, PA)的SR9035和SR502。满足此标准的其它单体可诸如通过聚亚烷基氧多元醇与丙烯酸酯的反应来合成。

[0074] 固化的硬质涂层组合物中第一(甲基)丙烯酸酯单体的浓度通常为至少5重量%并且在一些实施方案中为至少10重量%固体,并且一般不大于40重量%、或35重量%、或30重量%、或25重量%固体。在一些实施方案中,第一单体的浓度为至少11、12、13、14或15重量%固体。在一些实施方案中,第一单体的浓度在5至10重量%固体的范围内。如本文所用,重量%固体是指在使可存在的任何溶剂挥发之后干燥和/或固化的硬质涂层组合物的总量。

[0075] 硬质涂层组合物的可聚合树脂包含至少一种第二多官能(甲基)丙烯酸酯单体。第二(甲基)丙烯酸酯单体为不同于第一单体的单体。

[0076] 可用的多官能(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物包括:

[0077] (a) 含有二(甲基)丙烯酰基的单体,诸如1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙

烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧化脂族二丙烯酸酯、烷氧化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧化己二醇二丙烯酸酯、烷氧化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯(例如,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛阿科玛集团(Sartomer Arkema Group, Exton, PA)的SR344)、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、三环癸二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯;

[0078] (b) 含有三(甲基)丙烯酰基的单体,诸如甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(诸如乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛阿科玛集团(Sartomer Arkema Group, Exton, PA)的SR9035))、丙氧基化三丙烯酸酯(例如,丙氧基化甘油三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)-异氰脲酸酯三丙烯酸酯;

[0079] (c) 含有更高官能度(甲基)丙烯酰基的单体,诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯和己内酯改性的二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0080] 也可采用低聚(甲基)丙烯酰基单体,诸如聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯。

[0081] 此类(甲基)丙烯酸酯单体可从供应商处广泛获得,诸如,宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛阿科玛集团(Sartomer Arkema Group, Exton, PA);乔治亚州阿法乐特的Allnex(Allnex, Alpharetta, GA);以及威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。

[0082] 在一些实施方案中,硬质涂层组合物包含第二(甲基)丙烯酸酯单体,其包含至少三个(甲基)丙烯酸酯官能团。在一些实施方案中,第二单体包含至少四个、五个或六个(甲基)丙烯酸酯官能团。丙烯酸酯官能团往往比(甲基)丙烯酸酯官能团更有利。

[0083] 优选的可商购获得的第二(甲基)丙烯酸酯单体包括例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛阿科玛集团(Sartomer Arkema Group, Exton, PA)的SR351)、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛阿科玛集团(Sartomer Arkema Group, Exton, PA)的SR454)、季戊四醇四丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯的混合物(例如,得自沙多玛阿科玛集团的SR444c)、二季戊四醇五丙烯酸酯(例如,得自沙多玛阿科玛集团的SR399)、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯和乙氧基化季戊四醇三丙烯酸酯的混合物(例如,得自沙多玛阿科玛集团的SR494)、二季戊四醇六丙烯酸酯和三(2-羟乙基)异氰酸酯三丙烯酸酯(例如,得自沙多玛阿科玛集团的SR368)。

[0084] 在一些实施方案中,第二单体不包含C2-C4烷氧基重复单元。

[0085] 固化的硬质涂层组合物中(一种或多种)第二单体总量的浓度通常为至少5重量%或10重量%固体,并且一般不大于40、35或30重量%固体。在一些实施方案中,(一种或多种)第二单体的总量在10至25重量%固体的范围内。在其它实施方案中,(一种或多种)第二单体的总量在5至15重量%固体的范围内。

[0086] 在其它实施方案中,硬质涂层组合物可包含两个或更多个单体的共混物,这些单

体包含至少三个(甲基)丙烯酸酯官能团和至少一个二(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物。二(甲基)丙烯酸酯单体或低聚物的浓度通常不大于总硬质涂层组合物的15重量%、或10重量%、或5重量%固体。

[0087] 通常将聚氨酯添加到硬质涂层组合物中以增加固化硬质涂层的柔韧性。然而,添加聚氨酯,例如多官能丙烯酸酯聚氨酯低聚物,降低了固化硬质涂层的耐磨性。本文所述的硬质涂层组合物和固化硬质涂层基本上不含聚氨酯。硬质涂层组合物可含有少于5重量%、或少于3重量%、或少于2重量%、或少于1重量%的聚氨酯。该一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体构成硬质涂层组合物中的至少95%、或至少97%、或至少98%的单体。硬质涂层组合物中至少95%、或至少97%、或至少98%的单体由(甲基)丙烯酸酯单体形成。假定术语“单体”包括本文的术语“低聚物”。

[0088] 硬质涂层或硬质涂膜可通过固化(聚合)本文所述的硬质涂层组合物而形成。为方便固化硬质涂层,本文所述的可聚合组合物可进一步包含至少一个自由基热引发剂和/或光引发剂。当此类引发剂和/或光引发剂存在时,基于可聚合组合物的总重量,此类引发剂和/或光引发剂占可聚合组合物的少于约5重量%,更通常地少于约2重量%总固体。自由基固化技术为本领域所熟知,并且包括例如热固化方法以及辐射固化方法诸如电子束或紫外线辐射。可用的自由基光引发剂包括例如已知可用于丙烯酸酯聚合物的UV固化的那些,诸如在W02006/102383中所述。

[0089] 硬质涂层组合物可任选地包含各种添加剂。例如,可添加有机硅或氟化添加剂以降低硬质涂膜的表面能。在一个实施方案中,硬质涂层组合物还包含一种或多种全氟聚醚聚氨酯添加剂,诸如US 7,178,264中所述。单独或与其它氟化添加剂组合的全氟聚醚氨基甲酸酯添加剂的总量通常在0.05重量%至1重量%固体的范围内。

[0090] 也已发现某些有机硅添加剂提供了斥墨性与低棉绒引力,如在WO 2009/029438中所述;该专利以引用方式并入本文。此类有机硅(甲基)丙烯酸酯添加剂通常包含聚二甲基硅氧烷(PDMS)主链和端接有(甲基)丙烯酸酯基团的至少一条烷氧基侧链。烷氧基侧链可任选地包含至少一个羟基取代基。此类有机硅(甲基)丙烯酸酯添加剂可从各种供应商处商购获得,诸如以商品名“TEGO Rad 2300”、“TEGO Rad 2250”、“TEGO Rad 2300”、“TEGO Rad 2500”和“TEGO Rad 2700”得自迪高化学公司(Tego Chemie)。在这些添加剂中,“TEGO Rad 2100”提供了最低的棉绒引力。

[0091] 可使用常规膜涂覆技术将硬质涂层组合物以单层或以多层的形式施加到基材。可使用多种技术施加薄膜,包括浸涂、正向辊涂和反向辊涂、线绕棒涂和模涂。模具涂布机包括刮刀涂布机、槽式涂布机、滑动式涂布机、液压轴承涂布机、滑动幕式涂布机、降模幕式涂布机和挤出涂布机等等。文献中描述了多种类型的模具涂布机。尽管基材通常方便地为连续纤维网的卷的形式,但涂层可以施加到单独的片材。

[0092] 可将硬质涂层组合物在烘箱中进行干燥以除去溶剂,然后优选地在惰性气氛下(氧含量低于50ppm)例如通过暴露于在所需波长下的紫外辐射(使用H灯泡或其它灯)来进行固化。该反应机制引起可自由基聚合的材料交联。

[0093] (固化的)硬质涂层可具有1微米至10微米、1微米至7微米、2微米至6微米、或2.5微米至5微米范围内的均匀厚度。

[0094] 硬质涂膜包括透明基材,以及如本文所述设置在透明基材上的硬质涂层。

[0095] 透明基材层可具有大于70MPa、或大于90MPa、或大于120MPa、或大于160MPa的屈服应力值。短语“屈服应力”或“偏移屈服应力”在本文中是指ASTM D638-14中定义的“0.2%的偏移屈服强度”。ASTM D638-14第A2.6节定义了“偏置屈服强度”的测试方法,并且被定义为应变超过应力应变曲线的初始比例部分的指定量(偏移量)延伸的应力。它以单位面积的力表示,通常为兆帕(磅力/平方英寸)。

[0096] 透明基材层可由任何可用的聚合物材料形成,该聚合物材料向显示膜提供所需的机械特性(诸如尺寸稳定性)和光学特性(诸如透光率和清晰度)。适用于基材层的材料的示例包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯诸如聚(对苯二甲酸乙酯)(PET)或聚(萘酸乙酯)(PEN)、多环烯烃聚合物(COP)、热塑性聚氨酯或三乙酰基纤维素(TAC)。透明基材层可为多层光学膜,该多层光学膜具有相互配合以反射或透射光的多个聚合物材料(诸如PET或PEN)的交替层。

[0097] 用于形成透明聚合物基材层的一种可用聚合物材料为聚酰亚胺。在许多实施方案中,该聚酰亚胺基材层为无色的。可经由化学或经由纳米粒子结合来形成无色的聚酰亚胺。经由化学形成的一些示例性无色聚酰亚胺在WO 2014/092422中有所描述。

[0098] 透明基材可为具有约20微米至100微米范围内的均匀厚度的透明热塑性基材。硬质涂膜可具有约25微米至110微米范围内的总整体均匀厚度。

[0099] 透明基材层可涂有底漆或加以处理以向其表面中的一个或多个赋予某种所需的特性。具体地,透明基材层可涂有底漆以改善具有透明基材层的硬质涂层的粘附性。此类处理的示例包括电晕处理、火焰处理、等离子处理和化学处理(诸如丙烯酸酯或硅烷处理)。

[0100] 磨蚀是一种通过摩擦来磨损或摩擦掉材料的方法。材料的耐磨性可帮助它经受机械作用,并且趋于保护从其表面去除材料。这允许材料保持其完整性并保持其形式。耐磨性可以通过用粗糙材料如钢丝绒或擦洗垫摩擦或擦拭硬质涂膜指定循环数,并且然后检测该层是否有可见变化诸如细微刮痕或雾度来测量。

[0101] 在一个实施方案中,硬质涂膜包括设置在透明聚合物或热塑性基材层(具有20微米至100微米范围内的厚度)上的硬质涂层(具有1微米至10微米范围内的厚度)。

[0102] 硬质涂膜可具有4%或更小、或2%或更小、或1%或更小、或0.5%或更小的雾度值。在一些实施方案中,硬质涂膜可具有5%或更小的雾度值。硬质涂膜可具有98%或更大、或99%或更大的清晰度。硬质涂膜可具有85%或更大、或87%或更大、或90%或更大、或93%或更大的可见透光率。

[0103] 硬质涂膜可具有5或更小、或4或更小、或3或更小、或2或更小、或1或更小的黄度指数或b\*值。在许多实施方案中,显示膜可具有1或更小的黄色指数或b\*值。

[0104] 硬质涂膜可在围绕3mm半径的至少10,000、25,000、50,000或100,000次弯曲或折叠循环之后保持2%或更小、或1.5%或更小、或1%或更小的雾度值。硬质涂膜可在围绕5mm半径、或围绕4mm半径、或围绕3mm半径、或围绕2mm半径、或围绕1mm半径的至少10,000、25,000、50,000或100,000次弯曲或折叠循环之后保持稳定的雾度值,或保持完整而不断裂、开裂或分层。硬质涂膜可在围绕4mm半径或更小半径(在拉伸或压缩下)的至少10,000、25,000、50,000、100,000或200,000次弯曲或折叠循环之后保持完整。

[0105] 图1为例示性硬质涂膜10的示意图侧正视图。

[0106] 图2为形成制品70的光学显示器26上的例示性柔性硬质涂层或柔性硬质涂膜10的

示意图侧正视图。

[0107] 图3为包括例示性柔性硬质涂层或柔性硬质涂膜10的例示性折叠制品80的示意图透视图。

[0108] 硬质涂膜10包括透明基材14,以及本文所述设置在透明基材14上的硬质涂层12。该硬质涂膜10可表现出优异的柔韧性和耐磨性。

[0109] 光学显示器70包括本文所述的显示膜10以及将显示膜10固定到光学显示器26的光学粘合剂层24。

[0110] 显示膜10可设置在光学元件诸如光学显示器34上以形成显示装置80。显示装置80可折叠到其自身上,使得硬质涂膜10的部分彼此接触,如图3中所示。显示装置80可以不是折叠制品,并且可仅在一定范围内挠曲,或者可为静态弯曲的显示装置。

[0111] 光学显示器34可形成显示装置的至少一部分。显示装置80可包括显示窗32。显示装置80可为任何可用的制品,诸如电话或智能电话、电子平板电脑、电子笔记本电脑、计算机等。光学显示器可包括有机发光二极管(OLED)显示面板。光学显示器可包括液晶显示器(LCD)面板或反射显示器。反射显示器的示例包括电泳显示器、电流体显示器(诸如电润湿显示器)、干涉显示器或电子纸显示面板,并且在US 2015/0330597中有所描述。

[0112] 显示膜10和光学显示器34可以是柔性的或可弯曲的或可折叠的,使得显示膜10和光学显示器34的一部分可相对于显示膜10和光学显示器34的另一部分铰接,以在显示膜10中弯曲或折叠线处形成3mm或更小的弯曲半径。显示膜10和光学显示器34可为柔性的或可弯曲的或可折叠的,使得显示膜10和光学显示器34的一部分可相对于显示膜10和光学显示器34的另一部分铰接以形成弯曲半径,使得显示膜10与自身重叠并且彼此隔开10mm或更小、或6mm或更小、或3mm或更小的距离,或者彼此接触。

[0113] 虽然通过以下实施例进一步说明了本公开的目的和优点,但在这些实施例中列举的具体材料及其量以及其它的条件和细节不应当理解为是对本公开的不当限制。

#### [0114] 实施例

[0115] 这些实施例示出了制备既柔韧又耐磨的硬质涂层的新型有效策略。实施例的硬质涂层组合物基于反应性(例如A174(丙烯酸酯))和非反应性(例如甲基)纳米粒子的混合物。实施例示出了优选的组合物范围,其中硬质涂层表现出兼具如通过芯轴弯曲和动态折叠所表征的柔韧性和耐磨性。包括了对照实施例以示出尝试将柔韧性结合到硬质涂层中。对照实施例使用组合策略,包括在硬质涂层组合物中常用的聚氨酯丙烯酸酯。对照实施例确实表现出了柔韧性,但是代价是牺牲了耐磨性。用于新兴的柔性OLED显示器市场的硬质涂层必须兼具柔韧性和耐磨性,如以下实施例中所示。

#### [0116] 表1:材料

材料	说明	供应商
NALCO 2327	20nm 胶态二氧化硅水性分散体	伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司 (Nalco Co., Naperville, IL)
NALCO 2329K	75nm 胶态二氧化硅水性分散体	纳尔科公司 (NALCO Co.)
[0117] A174	3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯	宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest, Inc., Morrisville, PA)
METHYL-TMOS	甲基三甲氧基硅烷	盖勒斯特有限公司 (Gelest, Inc.)
CYANO-TMOS	3-氰基丙基三甲氧基硅烷	盖勒斯特有限公司 (Gelest, Inc.)
SR344	聚乙二醇(400)二丙烯酸酯	宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛阿科玛集团 (Sartomer Arkema Group, Exton, PA)
SR399	二季戊四醇五丙烯酸酯	沙多玛阿科玛集团 (Sartomer Arkema Group)
SR444c	季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯混合物	沙多玛阿科玛集团 (Sartomer Arkema Group)
SR9035	乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	沙多玛阿科玛集团 (Sartomer Arkema Group)
E8701	EBECRYL 8701, 脂肪族聚氨酯三丙烯酸酯	乔治亚州阿法乐特的 Allnex (Allnex, Alpharetta, GA)
[0118] CN981B88	脂族聚氨酯二丙烯酸酯低聚物和己二醇二丙烯酸酯单体混合物	沙多玛阿科玛集团 (Sartomer Arkema Group)
ESACURE 1	光引发剂	伊利诺伊州圣查尔斯的 IGM 树脂美国公司 (IGM Resins USA Inc., St. Charles, IL)
PM-1501	木材保护器	美国明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN)
PM	1-甲氧基-2-丙醇	马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
MEK	甲基乙基酮	马萨诸塞州比尔里卡的 OmniSolv 公司 (OmniSolv, Billerica, MA)
PET	涂底漆的聚酯膜	3M 公司 (3M Company)

[0119] 表面改性的SiO<sub>2</sub>纳米分散体

[0120] SiO<sub>2</sub>纳米分散体:A174 20nm:将400克NALCO 2327置于32盎司玻璃广口瓶中。开始搅拌并缓慢加入450克PM。缓慢加入22.01克A174。再搅拌纳米分散体20分钟。将纳米分散体在80℃的烘箱中放置24小时,以用来自硅烷的反应性丙烯酸酯官能团对纳米粒子表面进行改性。然后将纳米分散体冷却至室温。向纳米分散体中加入330克PM。使用旋转蒸发(得自特拉华州纽卡斯尔的Buchi公司(Buchi, New Castle, DE))在64℃真空下进行溶剂交换以除去

水。将纳米分散体的最终纳米粒子含量调节为45重量%。

[0121] SiO<sub>2</sub>纳米分散体:甲基20nm:将400克NALCO 2327置于32盎司玻璃广口瓶中。开始搅拌并缓慢加入450克PM。然后加入12.07克METHYL-TMOS。再搅拌纳米分散体20分钟。将纳米分散体在80℃的烘箱中放置24小时,以用来自硅烷的非反应性甲基官能团对纳米粒子表面进行改性。然后将纳米分散体冷却至室温。向纳米分散体中加入330克PM。使用旋转蒸发(得自特拉华州纽卡斯尔的Buchi公司(Buchi,New Castle,DE))在64℃真空下进行溶剂交换以除去水。将纳米分散体的最终纳米粒子含量调节为45重量%。

[0122] SiO<sub>2</sub>纳米分散体:A174/CYANO 20nm:将400克NALCO 2327置于32盎司玻璃广口瓶中。开始搅拌并缓慢加入450克PM。缓慢加入11.00克A174。然后加入8.39克CYANO-TMOS。再搅拌纳米分散体20分钟。将纳米分散体在80℃的烘箱中放置24小时,以用来自硅烷的反应性丙烯酸酯和非反应性氰基官能团对纳米粒子表面进行改性。然后将纳米分散体冷却至室温。向纳米分散体中加入330克PM。使用旋转蒸发(得自特拉华州纽卡斯尔的Buchi公司(Buchi,New Castle,DE))在64℃真空下进行溶剂交换以除去水。将纳米分散体的最终纳米粒子含量调节为45重量%。

[0123] SiO<sub>2</sub>纳米分散体:A174 75nm:将400克NALCO 2329K置于32盎司玻璃广口瓶中。开始搅拌并缓慢加入450克PM。缓慢加入6.92克A174。再搅拌纳米分散体20分钟。将纳米分散体在80℃的烘箱中放置24小时,以用来自硅烷的反应性丙烯酸酯官能团对纳米粒子表面进行改性。然后将纳米分散体冷却至室温。向纳米分散体中加入330克PM。使用旋转蒸发(得自特拉华州纽卡斯尔的Buchi公司(Buchi,New Castle,DE))在64℃真空下进行溶剂交换以除去水。将纳米分散体的最终纳米粒子含量调节为45重量%。

#### [0124] 硬质涂层制剂

[0125] 硬质涂层制剂:HF 1-10用于实施例的硬质涂层制剂示于表2中。将多官能丙烯酸酯(SR344、SR399、SR444c和SR9035)置于棕色玻璃广口瓶中。加入MEK并开始搅拌。加入反应性A174 20nm和/或非反应性甲基20nm一个或多个纳米粒子分散体并继续搅拌,直到硬质涂层制剂形成均匀的纳米分散体。将ESACURE 1溶解于硬质涂层制剂中。将PM-1501添加到硬质涂层制剂中并继续再搅拌20分钟。

[0126] 表2:用于实施例的硬质涂层制剂

HF	SR399 (g)	SR444c (g)	SR9035 (g)	SR344 (g)	A174 20nm (g)	甲基 20nm (g)	PM-1501 (g)	Esacure 1 (g)	MEK (g)
1	22.62	30.45	41.76	3.74	317.54	0.00	0.41	3.3	280.19
2	22.62	30.45	41.76	3.74	238.15	79.38	0.41	3.3	280.19
3	22.62	30.45	41.76	3.74	198.46	119.08	0.41	3.3	280.19
[0127] 4	22.62	30.45	41.76	3.74	158.77	158.77	0.41	3.3	280.19
5	22.62	30.45	41.76	3.74	79.38	238.15	0.41	3.3	280.19
6	22.62	30.45	41.76	3.74	55.57	261.97	0.41	3.3	280.19
7	22.62	30.45	41.76	3.74	31.75	285.78	0.41	3.3	280.19
8	22.62	30.45	41.76	3.74	15.88	301.66	0.41	3.3	280.19
9	22.62	30.45	41.76	3.74	6.35	311.19	0.41	3.3	280.19
10	22.62	30.45	41.76	3.74	0.00	317.54	0.41	3.3	280.19

[0128] 对照硬质涂层制剂:CHF 1用于对照实施例的对照硬质涂层制剂(CHF)示于表3中。

将聚氨酯丙烯酸酯 (E8701) 置于棕色玻璃广口瓶中。加入MEK并开始搅拌。加入部分反应性A174/CYANO 20nm纳米粒子分散体并继续搅拌,直到硬质涂层制剂形成均匀的纳米分散体。将ESACURE 1溶解于硬质涂层制剂中。将PM-1501添加到硬质涂层制剂中并继续再搅拌20分钟。

[0129] 对照硬质涂层制剂:CHF 2用于对照实施例的对照硬质涂层制剂 (CHF) 示于表3中。将聚氨酯丙烯酸酯 (E8701) 置于棕色玻璃广口瓶中。加入MEK并开始搅拌。加入部分反应性A174/CYANO 20nm和反应性A174 75nm纳米粒子分散体并继续搅拌,直到硬质涂层制剂形成均匀的纳米分散体。将ESACURE 1溶解于硬质涂层制剂中。将PM-1501添加到硬质涂层制剂中并继续再搅拌20分钟。

[0130] 对照硬质涂层制剂:CHF 3用于对照实施例的对照硬质涂层制剂 (CHF) 示于表3中。将多官能丙烯酸酯 (SR444c) 置于棕色玻璃广口瓶中。加入聚氨酯丙烯酸酯 (CN891B88)。加入MEK并开始搅拌。加入反应性A174 20nm纳米粒子分散体并继续搅拌,直到硬质涂层制剂形成均匀的纳米分散体。将ESACURE 1溶解于硬质涂层制剂中。将PM-1501添加到硬质涂层制剂中并继续再搅拌20分钟。

[0131] 对照硬质涂层制剂:CHF 4用于对照实施例的对照硬质涂层制剂 (CHF) 示于表3中。将多官能丙烯酸酯 (SR444c) 置于棕色玻璃广口瓶中。加入聚氨酯丙烯酸酯 (CN891B88)。加入MEK并开始搅拌。加入反应性A174 20nm纳米粒子分散体并继续搅拌,直到硬质涂层制剂形成均匀的纳米分散体。将ESACURE 1溶解于硬质涂层制剂中。将PM-1501添加到硬质涂层制剂中并继续再搅拌20分钟。

[0132] 表3:用于对照实施例的硬质涂层制剂

CHF	SR444c (g)	E8701 (g)	CN981B88 (g)	A174 20nm (g)	A174/CYANO 20nm (g)	A174 75nm (g)	PM- 1501 (g)	Esacure 1 (g)	MEK (g)
[0133] 1	-	111.70	-	-	369.70	-	0.46	3.80	214.34
2	-	69.82	-	-	161.76	318.24	0.46	3.80	145.93
3	192.01	-	82.53	146.73	-	-	0.55	4.69	273.50
4	128.07	-	184.94	66.57	-	-	0.57	4.69	315.21

[0134] 硬质涂膜

[0135] 硬质涂膜:EX 1-10和CE 1-4以连续卷对卷工艺将硬质涂层制剂HC1-10和对照硬质涂层制剂CHC 1-4涂覆到3密耳涂底漆的PET膜上。通过狭槽模具来计量硬质涂层制剂,该狭槽模具带有由计量泵和质量流量计控制的涂层厚度。在3区气浮式烘箱(区1设为65.6°C,区2设为93.3°C,区3设为121.1°C)中去除涂层的挥发性组分,每个区具有大约9.1m的长度。在惰性气氛下使用H灯泡光源,利用具有二向色反射器的内嵌式600W/in融合UV固化站来固化干燥的涂层,其中温度受控的支撑辊设定的温度为48.9°C。固化的硬质涂层厚度示于表4中。

[0136] 硬质涂膜:光学特性表4示出了实施例EX 1-10和对照实施例CE 1-4的硬质涂膜的光学特性,以及硬质涂层组合物的细节:每种类型的纳米粒子的相对浓度、总纳米粒子负载(NP负载)、树脂和硬质涂层厚度。所有硬质涂膜均表现出具有高透射率(T)和清晰度(C)、低雾度(H)以及低黄度指数(b\*)的光学等级质量。光学等级质量对于正面显示器应用是必不可缺的。

[0137] 表4:硬质涂膜的光学特性

实施 例	HF	A174 20nm (重 量%)	甲基 20nm (重 量%)	A174/CYA NO 20nm (重 量%)	A174 75nm (重 量%)	NP 负载 (重 量%)	树脂 <sup>1</sup>	厚度 (um)	T <sup>2</sup> (%)	H <sup>2</sup> (%)	C <sup>2</sup> (%)	b*
1	1	100	0	-	-	58	MFA	5.123	94.2	0.63	100.0	0.74
2	2	75	25	-	-	58	MFA	5.191	94.1	0.65	100.0	0.74
3	3	62.5	37.5	-	-	58	MFA	5.146	94.1	0.64	100.0	0.59
4	4	50	50	-	-	58	MFA	5.123	94.1	0.64	100.0	0.41
5	5	25	75	-	-	58	MFA	5.084	94.2	0.66	99.9	0.57
6	6	16.7	83.3	-	-	58	MFA	5.083	94.1	0.68	99.8	0.61
7	7	10	90	-	-	58	MFA	5.071	94.1	0.66	100.0	0.74
8	8	5	95	-	-	58	MFA	5.132	94.2	0.66	100.0	0.62
9	9	2	98	-	-	58	MFA	5.125	94.2	0.65	100.0	0.69
10	10	0	100	-	-	58	MFA	5.229	94.1	0.65	100.0	0.61
CE 1	CHF 1	-	-	100	-	59	UA	5.136	94.0	0.65	100.0	0.44
CE 2	CHF 2	-	-	35	65	73	UA	5.504	94.1	0.65	100.0	0.31
CE 3	CHF 3	100	-	-	-	19	MFA+ UA	5.100	94.2	0.65	99.9	0.27
CE 4	CHF 4	100	-	-	-	9	MFA+ UA	5.007	94.1	0.64	99.9	0.29

[0139] <sup>1</sup>MFA:多官能丙烯酸酯;UA:聚氨酯丙烯酸酯;<sup>2</sup>T:透射率;H:雾度;C:清晰度。

[0140] 硬质涂膜:机械特征表5示出了EX1-10和CE 1-4的硬质涂膜的机械特征。实施例EX 1-10示出了反应性纳米粒子和非反应性纳米粒子的混合物是用于定制兼具硬质涂层柔韧性和耐磨性的有效策略。EX 1示出了具有所有反应性纳米粒子的纳米复合材料硬质涂层表现出良好的耐磨性,但在拉伸(芯轴弯曲、动态折叠)下表现出较差的柔韧性。EX 1还示出了当因为显示器的正面为刚性玻璃,所以耐磨性为硬质涂层的主要要求时本领域中的常用策略。EX 10示出了具有所有非反应性纳米粒子的纳米复合材料硬质涂层表现出良好的柔韧性,但耐磨性差。EX 4-9,并且尤其是EX 8和EX 9示出了表现出兼具良好柔韧性和耐磨性的新型纳米复合硬质涂层,该新型纳米复合硬质涂层对于下一代显示器是必不可少的。相对于EX 1-3,EX 4-9还表现出改善的卷曲行为。

[0141] 对照实施例CE 1-4使用组合策略,包括常用于向纳米复合材料硬质涂层引入柔韧性的聚氨酯丙烯酸酯。CE 1-4表现出良好的柔韧性(芯轴弯曲),但耐磨性差。此外,铅笔硬度结果表明对照实施例易受凹陷的影响。

[0142] 表5:硬质涂膜的机械特性

实施例	HF	A174 20nm (重量%)	甲基 20nm (重量%)	A174/ CYA NO 20nm (重量%)	A174 75nm (重量%)	NP 负载 (重量%)	树脂 <sup>1</sup>	铅笔硬度 @ 1kg		耐磨性 @ 3kg (循环)			芯轴 弯曲 (mm)		动态 褶皱 (循环)	卷曲 (mm)
								凹陷	断裂	50	500	1,000	tens <sup>2</sup>	comp <sup>2</sup>		
1	1	100	0	-	-	58	MFA	2H	5H	NS	NS	不 锈 钢	6	2	500	5.0
2	2	75	25	-	-	58	MFA	2H	5H	NS	NS	NS	5	2	3,167	2.5
3	3	62.5	37.5	-	-	58	MFA	2H	5H	NS	NS	NS	4	2	10,333	2.0
4	4	50	50	-	-	58	MFA	2H	5H	NS	NS	不 锈 钢	4	2	>200,000	1.0
5	5	25	75	-	-	58	MFA	H	4H	NS	NS	不 锈 钢	3	2	>200,000	1.0
[0143]	6	16.7	83.3	-	-	58	MFA	H	4H	NS	NS	不 锈 钢	3	2	>200,000	0.5
	7	10	90	-	-	58	MFA	H	4H	NS	NS	不 锈 钢	3	2	>200,000	0.5
	8	5	95	-	-	58	MFA	H	4H	NS	NS	NS	3	2	>200,000	0.5
	9	2	98	-	-	58	MFA	H	4H	NS	NS	NS	3	2	>200,000	0.5
	10	0	100	-	-	58	MFA	H	4H	NS	NS	HS	3	2	>200,000	0.5
CE	CHF	-	-	100	-	59	UA	F	4H	HS	HS	HS	2	2	NT <sup>3</sup>	0.5
CE	CHF	-	-	35	65	73	UA	F	4H	HS	HS	HS	3	2	NT	0.5
CE	CHF	100	-	-	-	19	MFA+ UA	H	5H	HS	HS	HS	3	2	NT	0.5
CE	CHF	100	-	-	-	9	MFA+ UA	F	4H	HS	HS	HS	2	2	NT	0.5

[0144] <sup>1</sup>MFA:多官能丙烯酸酯;UA:聚氨酯丙烯酸酯;<sup>2</sup>tens:拉伸,comp:压缩;<sup>3</sup>NT:由于较差的耐磨性和铅笔硬度(凹陷)而未测试。

[0145] 硬质涂膜:EX 11-16如EX 8那样制备EX 11-16的硬质涂膜,不同的是改变了硬质涂层制剂HF8的流速以改变硬质涂层厚度。固化的硬质涂层厚度示于表6中。

[0146] 硬质涂膜:光学特性表6示出了EX 8和EX 11-16的硬质涂膜的光学特性,以及硬质涂层组合物的细节:每种类型的纳米粒子的相对浓度、总纳米粒子负载(NP负载)、树脂和硬质涂层厚度。所有硬质涂膜均表现出具有高透射率(T)和清晰度(C)、低雾度(H)以及低黄度指数(b\*)的光学等级质量。

[0147] 表6:硬质涂膜的光学特性

[0148]

实施例	HF	A174 20nm (重量%)	甲基 20nm (重量%)	A174/CYAN O 20nm (重量%)	A174 75nm (重量%)	NP 负载 (重量%)	树脂 <sup>1</sup>	厚度 (um)	T <sup>2</sup> (%)	H <sup>2</sup> (%)	C <sup>2</sup> (%)	b*
11	8	5	95	-	-	58	MFA	6.059	94.2	0.64	100.0	-0.08
8	8	5	95	-	-	58	MFA	5.132	94.2	0.63	100.0	-0.09
12	8	5	95	-	-	58	MFA	4.540	94.2	0.64	100.0	-0.07
13	8	5	95	-	-	58	MFA	4.047	94.2	0.64	100.0	-0.05
14	8	5	95	-	-	58	MFA	3.542	94.2	0.63	99.9	-0.09
15	8	5	95	-	-	58	MFA	3.060	94.2	0.63	99.8	-0.06
16	8	5	95	-	-	58	MFA	2.881	94.2	0.63	99.9	-0.08

[0149] <sup>1</sup>MFA:多官能丙烯酸酯; <sup>2</sup>T:透射率; H:雾度; C:清晰度。

[0150] 硬质涂膜:机械特性表7示出了具有相同硬质涂层制剂但硬质涂层厚度不同的EX 8和EX 11-16的硬质涂膜的机械特性。结果表明,柔韧性和耐磨性即使在非常薄的硬质涂层厚度下也得以保持。

[0151] 表7:硬质涂膜的机械特性

[0152]

实施例	HF	A174 20nm (重量%)	甲基 20nm (重量%)	A174/ CYA NO 20nm (重量%)	A174 75nm (重量%)	NP 负载 (重量%)	厚度 (um)	树脂 <sup>1</sup>	铅笔 硬度 @ 1kg		耐磨性 @ 3kg (循环)			芯轴 弯曲 (mm)		动态 褶皱 (循环)	卷曲 (mm)
									凹 陷	断 裂	50	500	1,000	tens <sup>2</sup>	comp <sup>2</sup>		
11	8	5	95	-	-	58	6.059	MFA	2H	5H	NS	NS	NS	4	2	NT <sup>3</sup>	2.0
8	8	5	95	-	-	58	5.132	MFA	2H	5H	NS	NS	NS	3	2	>200,000	0.5
12	8	5	95	-	-	58	4.540	MFA	2H	5H	NS	NS	NS	2	2	NT	1.0
13	8	5	95	-	-	58	4.047	MFA	2H	5H	NS	NS	NS	2	2	NT	0.5
14	8	5	95	-	-	58	3.542	MFA	H	4H	NS	NS	不锈 钢	2	2	NT	0.5
15	8	5	95	-	-	58	3.060	MFA	H	5H	不锈 钢	不锈 钢	NS	2	2	>200,000	0.5
16	8	5	95	-	-	58	2.881	MFA	H	4H	NS	NS	NS	2	2	NT	0.5

[0154] <sup>1</sup>MFA:多官能丙烯酸酯; <sup>2</sup>tens:拉伸, comp:压缩; <sup>3</sup>NT:未测试。

[0155] 测试方法

[0156] 硬质涂层厚度:使用白光干涉测量法测量硬质涂层厚度,使用FTM-ProVis Lite软件进行分析。

[0157] 透射率、清晰度和雾度:使用Gardner Haze-Guard Plus型号4725(得自马里兰州哥伦比亚的BYK Gardner公司(BYK-Gardner Columbia,MD))根据ASTM D1003-00测量光学特性。

[0158] 黄度指数或b\*:通过用D65光源测量b\*来评估黄度。在Konica Minolta分光光度计型CM3700d的透射中进行测量。

[0159] 铅笔硬度:使用源自Mitsubishi的硬度为6B至8H重量为1kg的铅笔,使用JIS K5600-5-4:1999测试程序测量铅笔硬度。目视检查硬质涂膜以确定硬质涂层下基材的任何变形的第一视觉缺陷或外观,然后使用显微镜来确定观察到硬质涂层开裂的开始处的铅笔。报告的值为样品通过的最高值。

[0160] 磨蚀:使用能够使附着到触头的磨料横跨硬质涂层振荡的机械装置来测试磨蚀。垂直于涂覆方向执行振荡。触头以210mm/秒(每秒2次擦拭)的速率在60mm宽的扫描宽度上摆动,其中擦拭被定义为60mm的单次行进。触头为具有平坦的基部和3.2cm直径的圆筒。用于该测试的磨料为钢丝绒,钢丝绒以商品名“#0000超细”购自Rhodes美国公司(Rhodes-American)(华盛顿贝灵汉市的豪迈产品公司(Homax Products,Bellingham,WA)的分公司)并且按原样使用。从垫材切下直径3.2cm的圆盘,并使用3M Scotch永久性粘合剂转移胶带粘附到触头的基部。以3.0kg重量以及50、500和1,000次擦拭进行测试。磨蚀后,针对刮痕基于该视觉标准在视觉上对这些硬质涂层进行分级。NS是指无刮痕,SS是指轻微刮痕。NS和SS两者均示出了在磨蚀测试之前和之后雾度基本上没有变化。S是指刮痕,HS是指重刮痕,两者均示出了雾度的显著变化(>1%)。

[0161] 芯轴弯曲:使用ASTM方法D522/522M-13“附着有机涂层的芯轴弯曲测试”,测试方法B,圆柱形芯轴测试的改进版本测试芯轴的弯曲。不是如ASTM方法中所规定弯曲到90度,而是将所有样品围绕芯轴缠绕180度,然后评估损坏情况。测试所有样品,其中硬质涂层在外半径上(即,在拉伸下的硬质涂层)并且面向芯轴的硬质涂层在内半径上(即,在压缩下的硬质涂层)。没有观察到开裂的最小圆柱尺寸被报告为最小弯曲半径(以通过/失败为基础)。

[0162] 动态折叠:使用双枢轴动态折叠测试仪评估动态折叠。动态折叠测试仪具有两个共面的板,这些板具有平行的枢转轴线,其中两个板均可旋转90度以彼此面对,在它们之间具有指定的间隙。当闭合时,板之间的间隙被设定为大约8mm。调节马达驱动器,使得两个板同时从零旋转到90度。使用机械切割器将每个样品的7.0"×1.0"片转换加工并移除衬垫。使用1.0"宽的双面胶带条将每个样品构造的三个重复样品附接到折叠板涂层侧朝下(在拉伸下的硬质涂层)。将胶带施加到板,使得存在大约24mm宽(3倍于间隙)的中央自由区域,其中膜不受约束。折叠率设定为大约30次折叠/分钟,并且测试进行200,000次循环或直到所有样品均失效。样品在前10,000次循环中大约每1,000次循环进行目视检查,在100,000次循环中大约每5,000至10,000次循环进行目视检查,然后在至多200,000次循环中介于10,000和25,000之间次循环进行目视检查,以发现失效迹象诸如涂层断裂、开裂、分层或混浊等。

[0163] 卷曲:通过以下方式测量卷曲:切割硬质涂膜的3"×3"样品,其中正方形被切割使得膜的两个拐角与横维方向对齐并且膜的两个拐角与膜的顺维方向对齐。将3"×3"样品置于台面上,测量膜角的边缘升力并记录平均值。

[0164] 因此,公开了柔性硬质涂层的实施方案。

[0165] 本文中引用的所有参考文献及出版物全文以引用方式明确地并入本公开中,它们可能与本公开直接冲突的内容除外。虽然本文已经例示并描述了具体实施方案,但本领域

域的普通技术人员将会知道,在不脱离本公开范围的情况下,可用多种另选的和/或等同形式的具体实施来代替所示出和所描述的具体实施方案。本申请旨在涵盖本文所讨论的具体实施方案的任何改型或变型。因此,本公开旨在仅受权利要求及其等同形式的限制。所公开的实施方案仅为举例说明目的,而非出于限制的目的。

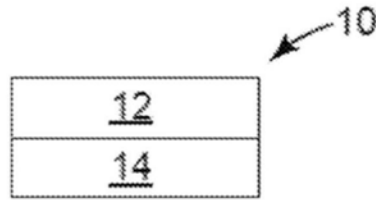


图1

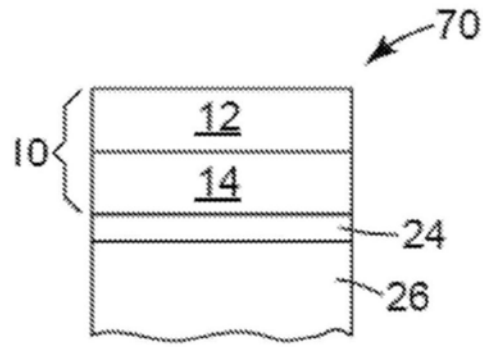


图2

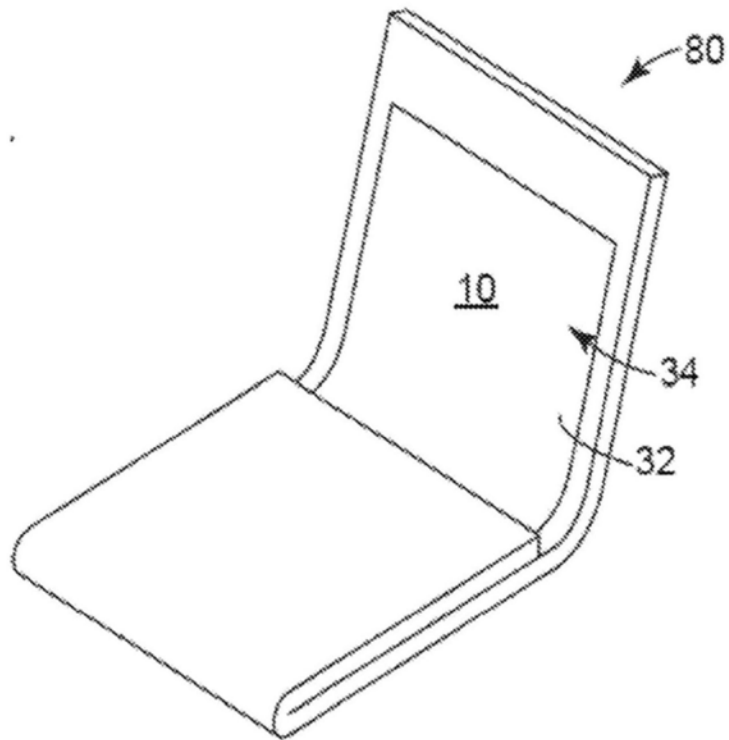


图3