



(10) 授权公告号 CN 110678525 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 06

(21) 申请号 201880035921.8

(22) 申请日 2018.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110678525 A

(43) 申请公布日 2020.01.10

(30) 优先权数据
10-2017-0067763 2017.05.31 KR
10-2018-0061628 2018.05.30 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.11.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/006220 2018.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/221980 KO 2018.12.06

(73) 专利权人 可隆工业株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 安祥铉 李东熙 梁毕礼 白成勋
金杭根 安炳准

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
专利代理师 李琳 陈英俊

(51) Int.Cl.
C09D 183/04 (2006.01)
C08J 7/046 (2020.01)
C08J 5/18 (2006.01)

审查员 钱帅

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

用于涂覆的树脂组合物及含其固化产物作为涂层的涂覆膜

(57) 摘要

本发明涉及用于涂覆的树脂组合物以及包含其固化产物作为涂层的涂覆膜。特别地,本发明涉及用于涂覆的树脂组合物以及包含其固化产物作为涂层的涂覆膜,其中,用于涂覆的树脂组合物包含硅氧烷树脂,所述硅氧烷树脂由在其化学结构内包含环氧树脂或丙烯酸中含烷氧基硅烷和二醇的化合物化学键合得到。

1. 一种涂覆膜,所述涂覆膜包括:

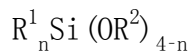
基膜;以及

涂层,所述涂层层叠在所述基膜的至少一个表面上,并且包括用于显示器保护的膜涂覆的树脂组合物的固化产物,

其中,基于10 μ m的涂覆厚度,所述涂覆膜具有使用弯曲试验机JIRBT-620-2的径向模式测量的2.0mm以下的曲率半径,

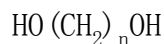
其中,用于显示器保护的膜涂覆的所述树脂组合物包含由下式1表示的硅烷化合物和由下式2表示的线性结构的二醇化合物进行化学键合得到的硅氧烷树脂:

<式1>



其中, R^1 是用环氧树脂或丙烯酸取代的C1-C3直链、支链或环状亚烷基, R^2 是C1-C8直链、支链或环状烷基,n是1至3的整数,

<式2>

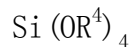


其中,n是1至10的整数,

其中,相对于由式1表示的所述硅烷化合物,以1:0.1至1:1.5的摩尔比包含由式2表示的所述线性结构的二醇化合物,

其中,所述硅氧烷树脂进一步包括由下式3表示的硅烷化合物,所述硅烷化合物与由式1表示的所述硅烷化合物和由式2表示的所述线性结构的二醇化合物化学键合在一起,

<式3>



其中, R^4 是C1-C4直链或支链烷基,

其中,相对于由式1表示的所述硅烷化合物,以1:0.01以上的摩尔比包含由式3表示的所述硅烷化合物。

2. 根据权利要求1所述的涂覆膜,其中,在根据ASTM D3363测量中,所述涂覆膜在形成所述涂层的方向上具有3H以上的表面硬度。

3. 根据权利要求1所述的涂覆膜,其中,基于10 μ m的涂覆厚度,所述涂覆膜具有从所述膜的边缘到底部的5mm以下的距离、即卷曲。

用于涂覆的树脂组合物及含其固化产物作为涂层的涂覆膜

技术领域

[0001] 本公开涉及一种用于涂覆的树脂组合物及包含其固化产物作为涂层的涂覆膜。

背景技术

[0002] 透明聚合物膜在光学、透明和柔性显示的领域中被广泛用作核心材料,特别是由于重量轻、易于加工以及其柔性,在显示工业中开始取代玻璃。然而,由于透明聚合物膜相比于玻璃具有表面硬度和耐磨性低的缺点,因此用于改善聚合物膜的耐磨性的涂覆技术成为重要的问题。

[0003] 用于聚合物膜的材料大体上包括有机材料、无机材料和有机-无机复合材料。其中,有机材料由于有机物质的固有特性而具有柔韧性和可成型性的优点,但是具有表面硬度低的缺点,而无机材料具有高表面硬度和透明性的优点,但是具有柔韧性和可成型性差的缺点。由于该原因,具有两种材料的优点的有机-无机合成材料目前受到关注,并且对其积极的研究正在进行。然而,目前不可能实现两种材料的优点。

[0004] 另外,为了使表面涂覆的聚合物膜适合用于光学应用中,最重要的要求是,涂覆剂应具有对膜的优异的粘合性并且应该没有卷曲和彩虹现象。因此,寻找能够展现所有这些优点的涂覆材料已成为技术开发的关键问题。

[0005] 若干专利文献公开了与聚合物膜有关的涂覆组合物。例如,韩国专利公开第2010-0041992号公开了一种包含紫外线可固化聚氨酯丙烯酸酯低聚物的高硬度硬涂覆膜组合物,韩国专利公开第2011-0013891号公开了一种包含金属催化剂的乙烯基低聚硅氧烷杂化组合物。前一种情况能够使卷曲现象最小化并防止由于光学干涉而引起的彩虹现象。后一种情况报道了具有无机网络结构的组合物的低收缩率和优异的光学特性和耐热性。

[0006] 同时,国际专利公开号W0 2014-129768公开了一种包含环状环氧基的高硬度硅氧烷树脂组合物、其制备方法、以及包含其固化产物的光学膜。该专利暗示硬涂层的技术水平已提高使得能够实现9H的高硬度。

[0007] 然而,涂覆材料仍然具有局限性,即,当强调有机材料的优点时,在硬度和渗透性方面的缺点是不可避免的,当强调无机材料的优点时,与柔韧性相关的缺点不能完全克服。特别地,有机材料由于其柔韧性的优点而适合于聚合物膜的表面涂覆。然而,当通过在分子之间形成致密的网络来改善涂层的表面硬度时,增加的收缩率可能导致卷曲和破裂,其由于劣化的粘合性而引起涂层剥离。因此,为了更广泛地使用聚合物膜,迫切需要能够在增加其表面硬度的同时防止由于涂覆引起的膜的柔韧性劣化的技术。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 因此,鉴于上述问题做出了本发明,本公开的一个目的是提供一种用于涂覆的树脂组合物,其具有至少3H的表面硬度以及优异的柔韧性和耐磨性。本公开的另一个目的是提供一种包含该树脂组合物的固化产物作为涂层的涂覆膜。

[0010] 技术方案

[0011] 根据用于解决该技术问题的本公开的第一方面,提供一种用于涂覆的树脂组合,该树脂组合包含由下式1表示的硅烷化合物和由下式2表示的二醇化合物进行化学键合得到的硅氧烷树脂:

[0012] <式1>

[0013] $R^1_n Si (OR^2)_{4-n}$

[0014] 其中, R^1 是用环氧树脂或丙烯酸取代的C1-C3直链、支链或环状亚烷基, R^2 是C1-C8直链、支链或环状烷基,n是1至3的整数,

[0015] <式2>

[0016] $HO (CH_2)_n OH$

[0017] 其中,n是1至10的整数。

[0018] 可以相对于由式1表示的硅烷化合物,以1:0.1至1:1.5的摩尔比包含由式2表示的二醇化合物。

[0019] 由式1表示的硅烷化合物可以包括选自3-甘氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甘氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甘氧基丙基三丙氧基硅烷、3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯氧基丙基三丙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷和2-(3,4-环氧环己基)乙基三丙氧基硅烷中的至少一种。

[0020] 硅氧烷树脂可以进一步包括由下式3表示的硅烷化合物,所述硅烷化合物与由式1表示的硅烷化合物和由式2表示的二醇化合物化学键合在一起。

[0021] <式3>

[0022] $Si (OR^4)_4$

[0023] 其中, R^4 是C1-C4直链或支链烷基。

[0024] 可以相对于由式1表示的硅烷化合物,以1:0.01以上的摩尔比包含由式3表示的硅烷化合物。

[0025] 硅氧烷树脂可以具有1,000至10,000的重均分子量和1.2至3.4的分子量分布。

[0026] 用于涂覆的树脂组合可以进一步包含选自由有机溶剂、光引发剂、热引发剂、抗氧化剂、流平剂和涂布助剂组成的组中的至少一种添加剂。

[0027] 根据本公开的第二方面,提供一种涂覆膜,该涂覆膜包括基膜和层叠在该基膜的至少一个表面上的涂层,并且该涂层包括根据本发明的第一方面的用于涂覆的树脂组合物的固化产物作为涂层。

[0028] 在根据ASTM D3363测量中,涂覆膜可以在形成涂层的方向上具有3H以上的表面硬度。

[0029] 基于10 μ m的涂覆厚度,涂覆膜可以具有从膜的边缘到底部的5mm以下的距离(卷曲)。

[0030] 基于10 μ m的涂覆厚度,涂覆膜可以具有使用弯曲试验机(JIRBT-620-2)的径向模式测量的2.0mm以下的曲率半径。

[0031] 有益效果

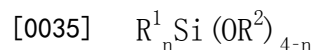
[0032] 本公开可以通过从硅氧烷分子衍生的硅氧烷网络的致密的交联来确保表面硬度

和耐刮擦性的同时,通过在聚合物键合结构中并入线性二醇结构而在固化过程中使柔韧性最大化。

具体实施方式

[0033] 在一个方面,本公开涉及一种用于涂覆的树脂组合物,该树脂组合物包含由下面的式1表示的硅烷化合物和由下面的式2表示的二醇化合物化学键合得到的硅氧烷树脂:

[0034] <式1>



[0036] 其中, R^1 是被环氧树脂或丙烯酸取代的C1-C3直链、支链或环状亚烷基, R^2 是C1-C8直链、支链或环状烷基,并且n是1至3的整数,

[0037] <式2>



[0039] 其中,n是1至10的整数。

[0040] 由式1表示的硅烷化合物可以包括选自3-甘氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甘氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甘氧基丙基三丙氧基硅烷、3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯氧基丙基三丙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷和2-(3,4-环氧环己基)乙基三丙氧基硅烷中的至少一种,但不限于此。

[0041] 然而,当仅使用硅烷化合物来合成硅氧烷树脂时,能够确保高表面硬度,但是由于仅通过致密的硅氧烷交联形成键合结构,所以在确保柔韧性上面存在限制。因此,通过使用包含由式1表示的烷氧基硅烷以及由式2表示的二醇化合物的硅烷化合物来聚合硅氧烷树脂,本公开能够将线性二醇结构并入硅氧烷树脂的聚合物链中,从而对包含硅氧烷树脂的用于涂覆的树脂组合物的固化产物赋予优异的柔韧性。

[0042] 更具体地,根据本公开的由式2表示的二醇化合物优选地具有线性结构。其原因是,当线性二醇化合物具有线性结构时,由于分子中的自由旋转,柔韧性可以最大化。

[0043] 在由式2表示的二醇化合物中,n为1至10的整数,优选为2至6的整数。当n在上述限定的范围内时,可以使硬度的下降最小化。

[0044] 相对于由式1表示的硅烷化合物,由式2表示的二醇化合物的摩尔比为1:0.1至1:1.5,优选为1:0.1至1:1.5,更优选为1:0.1至1:0.5。

[0045] 当由式2表示的二醇化合物的摩尔比小于0.1时,由于柔韧性的增加不充足,因此在实现可弯曲性方面存在限制,当摩尔比超过1.5时,由二醇残基导致的粘度的降低使得难以确定反应时间,这在制备硅氧烷树脂的工艺中引起问题。

[0046] 硅氧烷树脂可以进一步包括由式3表示的硅烷化合物,该硅烷化合物与由式1表示的硅烷化合物和由式2表示的二醇化合物化学键合在一起。

[0047] <式3>



[0049] 其中, R^4 是C1-C4直链或支链烷基。

[0050] 由式3表示的硅烷化合物在硅氧烷树脂的聚合物链中形成在Si中不具有烷氧基官

能团的硅烷Q结构,从而可以固化用于涂覆的树脂组合物,由此提供与玻璃的硬度相当的硬度。

[0051] 相对于由式1表示的硅烷化合物,优选以1:0.01以上的摩尔比包含由式3表示的硅烷化合物。

[0052] 当由式3表示的硅烷化合物的摩尔比小于0.01时,在硅氧烷树脂中的聚合物链中不能充分地形成在Si中不具有烷氧基官能团的硅烷Q结构,并且硬度和耐刮擦性可能因此降低。

[0053] 在这方面,当由式3表示的硅烷化合物的摩尔比为0.01以上时,能够产生具有令人满意的Q结构的聚合产物,因此能够确保本公开的期望的硬度和耐刮擦性,当由式3表示的硅烷化合物以比0.01以上更高的过量存在时,期望的效果不再进一步被改善,因此,就改善硬度和耐刮擦性而言,增加的含量是没有意义的。

[0054] 在本公开中,硅氧烷树脂的合成可以通过烷氧基-二醇取代反应或通过缩聚进行。反应可以在室温下进行,但是可以可替换地在50℃至120℃下进行搅拌1至120小时的同时进行。用于进行烷氧基与二醇的取代反应(用水水解)和缩聚的催化剂可以是:诸如盐酸、乙酸、氟化氢、硝酸、硫酸或碘酸的酸催化剂;诸如氨、氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钡或咪唑的碱催化剂;以及诸如灰黄琥珀(Amberite)的离子交换树脂。这些催化剂可以单独使用或组合使用。基于100重量份的硅氧烷树脂,催化剂的量可以为约0.0001重量份至约10重量份,但不特别限于此。

[0055] 当进行取代反应和缩聚时,作为副产物产生水或醇。当去除该水或醇时,能够抑制逆反应,并且能够更快地进行正反应,从而可以通过该原理控制反应速率。反应完成后,可以通过在减小的压力下加热来去除副产物。

[0056] 由此合成的本公开的硅氧烷树脂可以具有1,000至10,000的重均分子量和1.2至3.4的多分散指数(PDI)。分子量(Mw)和多分散指数(PDI)对应于通过凝胶渗透色谱法(GPC, Waters Alliance, 型号:e2695)针对聚苯乙烯确定的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)。将待测聚合物以1%的浓度溶解于四氢呋喃中,并且以20 μ l的量注入到GPC中。GPC的流动相为四氢呋喃并且以1.0mL/min的流量被供给,并在30℃下进行分析。本文中使用的柱(column)购自Waters Styragel HR3,两个柱串联连接。本文中使用的检测器是RI检测器(Waters Alliance, 2414),并且在40℃下进行测量。此时,通过将测得的重均分子量除以数均分子量来计算分子量分布(PDI)。

[0057] 同时,除了硅氧烷树脂之外,作为另一成分,用于涂覆的树脂组合物可以进一步包含选自由有机溶剂、光引发剂、热引发剂、抗氧化剂、流平剂和涂布助剂组成的组中的至少一种添加剂。在这种情况下,通过控制所使用的添加剂的种类和含量,可以提供适合于各种应用的用于涂覆的树脂组合物。在本公开中,优选提供能够改善硬度、耐磨性、柔韧性和抗卷曲性的用于涂覆的树脂组合物。

[0058] 例如,根据本公开的引发剂是诸如有机金属盐的光聚合引发剂以及诸如胺和咪唑的光聚合引发剂。在这种情况下,基于100重量份的硅氧烷树脂的总量,添加的引发剂的量优选为约0.5至5重量份。当引发剂的含量小于0.5重量份时,获得充足的硬度所需的涂层的固化时间延长,因此效率降低。当引发剂的含量大于5重量份时,涂层的黄度可能增加,由此使得难以获得透明涂层。

[0059] 另外,有机溶剂可以包括选自酮(例如丙酮、甲乙酮、甲基丁基酮和环己酮)、溶纤剂(例如甲基溶纤剂和丁基溶纤剂)、醚(例如乙醚和二恶烷)、醇(例如异丁醇、异丙醇、丁醇和甲醇)、卤代烃(例如二氯甲烷、氯仿和三氯乙烯)以及烃(例如正己烷、苯和甲苯)组成的组中的至少一种。特别地,由于可以通过控制添加的有机溶剂的量来控制硅氧烷树脂的粘度,因此能够进一步提高可加工性,或者能够控制涂覆膜的厚度。

[0060] 此外,本公开可以提供通过使用诸如涂布、浇铸或模制的方法然后进行光聚合或热聚合而获得的具有高硬度的固化产物。具体地,本公开涉及一种涂覆膜,该涂覆膜包括基膜和层叠在该基膜的至少一个表面上的涂层,并且该涂覆膜包括用于涂覆的树脂组合物的固化产物作为涂层。在根据ASTM D3363测量中,涂覆膜可以在形成涂层的方向上具有至少3H的表面硬度。基于10 μ m的涂覆厚度,涂覆膜可以具有从膜的边缘到底部的5mm以下的距离(卷曲)。基于10 μ m的涂覆厚度,涂覆膜可以具有使用弯曲试验机(JIRBT-620-2)的径向模式测量的2.0mm以下的曲率半径。这意味着树脂组合物具有硬度以及相当优异的卷曲特性和柔韧性。

[0061] 在本公开中,当使用于涂覆的树脂组合物聚合时,适合于光聚合的光的量可以不小于50mJ/cm²且不大于20,000mJ/cm²,并且可以在不低于40℃且不高于约300℃的温度下进行热处理,以便在光聚合之前获得均匀的表面。另外,适于热聚合的温度不低于40℃且不高于300℃,但不限于此。

[0062] 实施方式

[0063] 在下文中,将参考以下示例更详细地描述本公开。提供这些示例仅是为了更好地理解本公开,并且这些示例不应被解释为限制本公开的范围。

[0064] 示例1

[0065] 将KBM-403(信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.);3-甘氧基丙基三甲氧基硅烷)和乙二醇(西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corporation))以472.6g:186.2g(200mmol:300mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套(double-jacket)反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌10小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45 μ m的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为937,重均分子量为1,154,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.23。

[0066] 接下来,相对于100重量份的硅氧烷树脂,将作为光引发剂的3重量份的IRGACURE 250(巴斯夫公司(BASF Corporation))添加到在溶剂中稀释的硅氧烷树脂中,以最终获得用于涂覆的树脂组合物。

[0067] 使用棒将该组合物涂布在聚酰亚胺表面上,在80℃下干燥20分钟,然后将其暴露于波长为315nm的紫外线灯30秒,以制备10 μ m涂覆膜。

[0068] 示例2

[0069] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以472.6g:168g:5.4g(200mmol:270mmol:30mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以

200RPM搅拌10小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45 μ m的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为1,052,重均分子量为1,653,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.57。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0070] 示例3

[0071] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以472.6g:130g:16g(200mmol:210mmol:90mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌10小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45 μ m的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为2,022,重均分子量为3,164,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.56。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0072] 示例4

[0073] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以472.6g:93g:27g(200mmol:150mmol:150mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌10小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45 μ m的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为1,804,重均分子量为2,356,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.31。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0074] 示例5

[0075] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以472.6g:56g:38g(200mmol:90mmol:210mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌10小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45 μ m的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为2,701,重均分子量为4,565,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.69。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0076] 示例6

[0077] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以472.6g:19g:49g(200mmol:30mmol:270mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。

然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌10小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45μm的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为2,801,重均分子量为7,565,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为2.70。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10μm涂覆膜。

[0078] 示例7

[0079] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、TEOS(西格玛奥德里奇公司)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以236g:208g:152g:19g(100mmol:100mmol:245mmol:105mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌8小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45μm的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为2,949,重均分子量为9,791,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为3.32。

[0080] 然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10μm涂覆膜。

[0081] 示例8

[0082] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、TEOS(西格玛奥德里奇公司)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以330g:125g:143g:18g(140mmol:60mmol:231mmol:99mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌10小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45μm的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为2,036,重均分子量为3,400,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.67。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10μm涂覆膜。

[0083] 示例9

[0084] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、TEOS(西格玛奥德里奇公司)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以425g:42g:135g:17g(180mmol:20mmol:217mmol:93mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌10小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45μm的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为1,653,重均分子量为2,512,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.52。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10μm涂覆膜。

[0085] 示例10

[0086] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、TEOS(西格玛奥德里奇公司)、乙二醇(西格

玛奥德里奇公司)和蒸馏水以449g:21g:133g:17g (190mmol:10mmol:214mmol:92mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌6小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45μm的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为1,610,重均分子量为2,271,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.41。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10μm涂覆膜。

[0087] 示例11

[0088] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、TEOS(西格玛奥德里奇公司)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以489g:4.2g:131g:16g (198mmol:2mmol:211mmol:90mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌6小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45μm的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为1,610,重均分子量为2,271,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.41。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10μm涂覆膜。

[0089] 示例12

[0090] 将KBM-503(信越化学工业株式会社;3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷)、TEOS(西格玛奥德里奇公司)、乙二醇(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以447g:42g:135g:17g (180mmol:20mmol:217mmol:93mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在90℃下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌6小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45μm的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为1,672,重均分子量为2,951,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.76。然后,除了使用IRGACURE127(BASF Corporation)而不使用IRGACURE 250(BASF Corporation)之外,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10μm涂覆膜。

[0091] 示例13

[0092] 除了使用丙二醇(西格玛奥德里奇公司)而不使用乙二醇(西格玛奥德里奇公司)之外,以与示例9相同的方式通过聚合获得树脂,并且发现该树脂的数均分子量为1,072,重均分子量为1,634,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.52。以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10μm涂覆膜。

[0093] 示例14

[0094] 除了使用丁二醇(西格玛奥德里奇公司)而不使用乙二醇(西格玛奥德里奇公司)之外,以与示例9相同的方式通过聚合获得树脂,并且发现该树脂的数均分子量为1,021,重均分子量为1,419,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.39。以与示例1相同的方式制备用于涂覆的

树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0095] 示例15

[0096] 除了使用戊二醇(西格玛奥德里奇公司)而不使用乙二醇(西格玛奥德里奇公司)之外,以与示例9相同的方式通过聚合获得树脂,并且发现该树脂的数均分子量为1,352,重均分子量为1,795,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.33。以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0097] 示例16

[0098] 除了使用己二醇(西格玛奥德里奇公司)而不使用乙二醇(西格玛奥德里奇公司)之外,以与示例9相同的方式通过聚合获得树脂,并且发现该树脂的数均分子量为749,重均分子量为1,213,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.62。以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0099] 比较例1

[0100] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)和蒸馏水以473g:54g(200mmol:300mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在80 $^{\circ}$ C下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌1小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45 μ m的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为1,872,重均分子量为5,862,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为3.13。

[0101] 然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0102] 比较例2

[0103] 将KBM-403(信越化学工业株式会社)、TEOS(西格玛奥德里奇公司)和蒸馏水以425g:42g:56g(180mmol:20mmol:310mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在80 $^{\circ}$ C下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌1小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45 μ m的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为2,003,重均分子量为7,053,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为3.52。然后,以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0104] 比较例3

[0105] 将KBM-503(信越化学工业株式会社)和蒸馏水以497g:54g(200mmol:300mmol)的比率混合,将得到的混合物注入1,000mL双夹套反应器中,并使用磁力搅拌器将0.1g的氢氧化钠溶解在10mL小瓶中的1mL的蒸馏水中。然后,加入氢氧化钠水溶液作为催化剂,并使用恒温器在80 $^{\circ}$ C下用机械搅拌器将混合物以200RPM搅拌1小时。然后,将得到的混合物用2-丁酮稀释至50wt%的固体含量,然后经由0.45 μ m的聚四氟乙烯过滤器过滤以获得硅氧烷树脂。使用GPC测量树脂的分子量,结果表明该树脂的数均分子量为1,765,重均分子量为2,862,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.62。然后,以与示例11相同的方式制备用于涂覆的树脂组

合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0106] 比较例4

[0107] 除了使用对苯二酚(西格玛奥德里奇公司)而不使用乙二醇(西格玛奥德里奇公司)之外,以与示例6相同的方式通过聚合获得树脂,并且发现该树脂的数均分子量为1,120,重均分子量为1,503,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.34。以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0108] 比较例5

[0109] 除了使用1,12-十二烷二醇(西格玛奥德里奇公司)而不使用乙二醇(西格玛奥德里奇公司)之外,以与示例9相同的方式通过聚合获得树脂,并且发现该树脂的数均分子量为712,重均分子量为893,多分散指数(PDI,Mw/Mn)为1.25。以与示例1相同的方式制备用于涂覆的树脂组合物,并将其涂布在聚酰亚胺膜上以制备10 μ m涂覆膜。

[0110] <测量例>

[0111] 根据以下方法评价示例和比较例的所制备的涂覆膜的物理性质,结果示于下表1中。

[0112] (1) 表面硬度:使用由IMOTO(日本)制造的铅笔硬度计,根据ASTM D3363,在1kgf的载荷下以180mm/min的速率测量铅笔硬度。

[0113] (2) 卷曲:当样品被切割成尺寸为100mm $\times$ 100mm的正方形并且被放置在平坦的平面上时,测量从底部到边缘的最大距离。

[0114] (3) 耐刮擦性:使用胶带(3M)将切割成尺寸20cm $\times$ 5cm的矩形的膜固定使得涂覆表面面朝上,并且当用#0000(LIBERON)无纺布包裹的棒在1.5kgf的载荷下以45rpm在平坦平面上往复运动10次时观察是否形成刮痕。当形成刮痕时,刮痕的尺寸大于5mm(>5mm)的情况表示为“L”,刮痕的尺寸不大于5mm($\leq$ 5mm)的情况表示为“S”,确定是否存在显著差异,并且用数字表示划痕的数量。没有划痕形成的情况被确定为“良好(good)”。

[0115] (4) 弯曲性能:根据示例和比较例制备的最终膜被切割成尺寸为50mm $\times$ 100mm的矩形。银在涂层的上表面上被沉积至约100nm以形成银纳米薄膜,并且在监测电导率时检测到电导率损失处的部位,而使用弯曲试验机(JIRBT-620-2)的径向模式测量的最终膜的曲率半径从20R减小了0.1R,并且将检测到的点确定为“弯曲性能(裂缝)”。

[0116] (5) 透射率和雾度:根据示例和比较例生产的最终膜被切割成尺寸为50mm $\times$ 50mm的正方形,并使用由村上株式会社(MURAKAMI Co.)制造的雾度计(型号:HM-150)根据ASTM D1003测量其透射率和雾度五次,并且计算这五个值的平均值。

[0117] [表1]

[0118]

	表面硬度	卷曲 (mm)	耐刮擦性	弯曲性能 (R)	透射率(%)	雾度 (%)
示例 1	4H	0	L2 S7**	<1.0*	91.0	0.8
示例 2	4H	0	L1 S5**	1.2	91.0	0.8
示例 3	4H	0	S4	1.2	91.0	0.8
示例 4	4H	0	S4	1.2	91.0	0.8
示例 5	4H	0	S5	1.4	91.0	0.8
示例 6	4H	0	S4	1.8	91.0	0.8
示例 7	5H	0	良好	1.8	91.0	0.8
示例 8	5H	0	良好	1.4	91.0	0.8
示例 9	5H	0	良好	1.2	91.0	0.8
示例 10	4H	0	良好	1.2	91.0	0.8
示例 11	4H	0	良好	1.2	91.0	0.8
示例 12	4H	5	良好	1.8	91.0	0.8
示例 13	4H	0	良好	1.4	91.0	0.8

[0119]

示例 14	4H	0	良好	1.4	91.0	0.8
示例 15	4H	0	良好	1.2	91.0	0.8
示例 16	4H	0	良好	1.2	91.0	0.8
比较例 1	4H	20	L2 S6**	3.0	91.0	0.8
比较例 2	5H	30	良好	3.4	91.0	0.8
比较例 3	4H	40	L2 S8**	5.0	91.0	0.8
比较例 4	3H	5	L3 S7**	3.0	90.8	0.9
比较例 5	2H	0	L10 S15**	<1.0*	90.9	0.8

[0120] 注)*: “<1.0”表示弯曲性能小于1.0,由于测量设备的限制,不可能测量小于1.0的值。**: L和S的同时标示表示在耐刮擦性测试的期间在同一试验中同时形成了长刮痕(>

5mm) 和短刮痕 ($\leq 5\text{mm}$), 并且表示由于耐刮擦性差而形成刮痕并且还形成短刮痕。

[0121] 从表1可以看出, 在未添加乙二醇的比较例1和2中, 曲率半径为3.0mm以上, 表示柔韧性显著劣化并且卷曲特性也较差。

[0122] 另外, 从示例7至12可以看出, 具有硅烷Q结构的烷氧基硅烷的额外并入能够改善硬度和耐刮擦性。从示例13至16可以看出, 取决于链长的弯曲性能的改善效果是使用具有更长的链的二醇而不是乙二醇来确定的。然而, 发现二醇的弯曲性能与乙二醇的弯曲性能类似。

[0123] 同时, 从示例12和比较例3中可以看出, 发现具有丙烯酸官能团的烷氧基硅烷受到取决于二醇的添加或者不添加的卷曲特性和弯曲性能更大程度的影响, 并且当不添加二醇时, 受到丙烯酸官能团影响的卷曲特性比环氧树脂的卷曲特性更差。

[0124] 另外, 在比较例4中, 使用对苯二酚而不使用具有线性结构的由式2表示的二醇化合物来制备用于涂覆的树脂组合物, 发现与示例1至16相比, 比较例4的弯曲性能显著降低。在比较例5中, 使用1,12-十二烷二醇制备用于涂覆的树脂组合物, 其中, 在由式2表示的二醇化合物中n大于10, 并且比较例5的耐刮擦性与示例1至16相比显著降低。

[0125] 从上述示例可以看出, 本公开的用于涂覆的树脂组合物通过在其分子结构中并入硅烷网络的致密的交联以及二醇的线性分子链, 具有改善的卷曲特性和显著优异的柔韧性, 而不会引起表面硬度或耐刮擦性的降低。另外, 通过添加具有Q结构的烷氧基硅烷, 用于涂覆的树脂组合物可以被赋予进一步改善的耐刮擦性和硬度。因此, 本发明的用于涂覆的树脂组合物适合作为聚合物膜, 特别是柔性显示器保护膜。

[0126] 工业可应用性

[0127] 本公开可应用于能够被广泛用作光学、透明和柔性显示器领域中的核心材料的透明聚合物膜。