



(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 I789961 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 11 日

(21) 申請案號：110139436

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 25 日

(51) Int. Cl. :	<i>C09D183/04 (2006.01)</i>	<i>C09D163/00 (2006.01)</i>
	<i>C09D7/40 (2018.01)</i>	<i>B05D3/02 (2006.01)</i>
	<i>B05D3/06 (2006.01)</i>	<i>B05D5/08 (2006.01)</i>
	<i>B05D7/04 (2006.01)</i>	<i>B32B27/00 (2006.01)</i>
	<i>B32B27/08 (2006.01)</i>	<i>G09F9/30 (2006.01)</i>

(71) 申請人：南亞塑膠工業股份有限公司 (中華民國) NAN YA PLASTICS CORPORATION
(TW)

臺北市敦化北路 201 號

(72) 發明人：廖德超 LIAO, TE-CHAO (TW)；曹俊哲 TSAO, CHUN-CHE (TW)；周逸蓁 CHOU, YI-CHEN (TW)

(74) 代理人：張耀暉；莊志強

(56) 參考文獻：

TW 202027996A

JP 2008-24894A

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 23 頁

(54) 名稱

具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構、及塗層組成物

(57) 摘要

本發明公開一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構及塗層組成物。塗層的製造方法包含：將一塗層組成物塗佈於一塑膠基板上；及對塗層組成物實施一固化作業，以形成一固化塗層。塗層組成物包含：一多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂 (POSS)、一多官能基環氧樹脂、一陽離子型光固化起始劑、及一有機溶劑。多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構。固化作業的一烘烤溫度是介於 75 °C 至 200 °C、一烘烤時間是介於 30 秒至 120 秒、且一紫外線固化能量是介於 250 mJ/cm² 至 1,250 mJ/cm²。固化塗層具有不小於 4H 的一鉛筆硬度、不大於 3 毫米的一彎曲半徑、及不小於 90% 的一可見光穿透率。

A method for producing a coating with scratch resistance and flexibility resistance, a laminated structure, and a coating composition are provided. The method for producing the coating includes: coating a coating composition onto a plastic substrate; and performing a curing operation on the coating composition to form a cured coating. The coating composition includes: a polyhedral oligomeric silsesquioxane resin (POSS), a multifunctional epoxy resin, a cationic photocuring initiator, and an organic solvent. The polyhedral oligomeric silsesquioxane resin has a cage-like structure. The curing operation has a baking temperature of between 75°C and 200°C, a baking time of between 30 seconds and 120 seconds, and an ultraviolet curing energy of between 250 mJ/cm² and 1,250 mJ/cm². The cured coating has a pencil hardness of not less than 4H, a bending radius of not greater than 3 mm, and a visible light transmittance of not less than 90%.

指定代表圖：

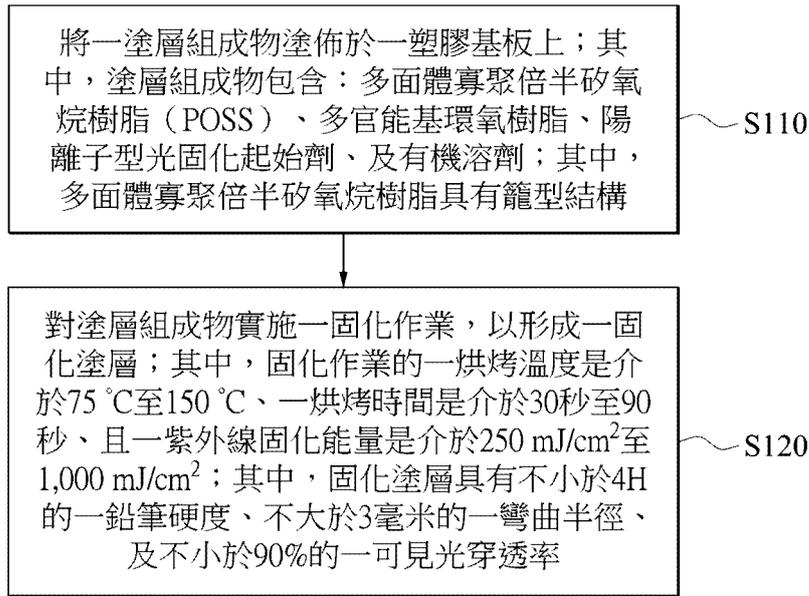


圖1



I789961

【發明摘要】

【中文發明名稱】具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構、及塗層組成物

【英文發明名稱】METHOD FOR PRODUCING COATING WITH SCRATCH RESISTANCE AND FLEXIBILITY RESISTANCE, LAMINATED STRUCTURE, AND COATING COMPOSITION

【中文】

本發明公開一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構及塗層組成物。塗層的製造方法包含：將一塗層組成物塗佈於一塑膠基板上；及對塗層組成物實施一固化作業，以形成一固化塗層。塗層組成物包含：一多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）、一多官能基環氧樹脂、一陽離子型光固化起始劑、及一有機溶劑。多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構。固化作業的一烘烤溫度是介於 75 °C 至 200 °C、一烘烤時間是介於 30 秒至 120 秒、且一紫外線固化能量是介於 250 mJ/cm² 至 1,250 mJ/cm²。固化塗層具有不小於 4H 的一鉛筆硬度、不大於 3 毫米的一彎曲半徑、及不小於 90% 的一可見光穿透率。

【英文】

A method for producing a coating with scratch resistance and flexibility resistance, a laminated structure, and a coating composition are provided. The method for producing the coating includes: coating a coating composition onto a plastic substrate; and performing a curing operation on the coating composition to form a cured coating. The coating composition includes: a polyhedral oligomeric silsesquioxane resin (POSS), a multifunctional epoxy resin, a cationic photocuring initiator, and an organic solvent. The polyhedral oligomeric silsesquioxane resin has a

cage-like structure. The curing operation has a baking temperature of between 75°C and 200°C, a baking time of between 30 seconds and 120 seconds, and an ultraviolet curing energy of between 250 mJ/cm² and 1,250 mJ/cm². The cured coating has a pencil hardness of not less than 4H, a bending radius of not greater than 3 mm, and a visible light transmittance of not less than 90%.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構、及塗層組成物

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING COATING WITH SCRATCH RESISTANCE AND FLEXIBILITY RESISTANCE, LAMINATED STRUCTURE, AND COATING COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種塗層的製造方法，特別是涉及一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構、及塗層組成物。

【先前技術】

【0002】 近年來在顯示器的技術發展上，具備輕薄及可撓曲特性的塑膠基板逐漸取代了傳統的玻璃基板。其中，透明的聚醯亞胺（colorless polyimide，CPI）軟性材料備受市場關注。

【0003】 為了保護塑膠基板的材料表面，現有技術的解決方案之一是於塑膠基板的材料表面塗佈抗刮層，以達到耐刮及可撓曲特性，然而，現有的解決方案的成本昂貴，目前僅能應用於高階產品。

【0004】 再者，在現有技術中，塑膠基板的表面塗佈有具備耐刮、耐磨、或防眩等功能的處理劑做為面板材料或3C電子產品的功能性保護膜。然而，現有保護膜表面的鉛筆硬度等級通常只能到達2H或3H。若保護膜表面的硬度太高，塑膠基板的可撓曲性可能會受影響。

【0005】 於是，本發明人有感上述缺陷可改善，乃特潛心研究並配合科學原理的運用，終於提出一種設計合理且有效改善上述缺陷的本發明。

【發明內容】

【0006】 本發明所要解決的技術問題在於，針對現有技術的不足提供一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構、及塗層組成物。

【0007】 為了解決上述的技術問題，本發明所採用的其中一技術方案是，提供一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，包括：將一塗層組成物塗佈於一塑膠基板上；其中，所述塗層組成物包含：一多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）、一多官能基環氧樹脂、一陽離子型光固化起始劑、及一有機溶劑；其中，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構；以及對所述塗層組成物實施一固化作業，以形成一固化塗層；其中，所述固化作業的一烘烤溫度是介於75 °C至200 °C、一烘烤時間是介於30秒至120秒、且一紫外線固化能量是介於250 mJ/cm²至1,250 mJ/cm²；其中，所述固化塗層具有不小於4H的一鉛筆硬度、不大於3毫米的一彎曲半徑、及不小於90%的一可見光穿透率。

【0008】 優選地，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂經過改質而具有脂環族（alicyclic）改質基團。

【0009】 優選地，所述塑膠基板的選用須符合以下條件：所述塑膠基板依據耐熱性評估，以介於150 °C至250 °C的一烘烤溫度、及介於2小時至4小時的一烘烤時間進行烘烤，所述塑膠基板的一縱向收縮率須不大於0.5，所述塑膠基板的一橫向收縮率須不大於0.3，並且所述塑膠基板於烘烤前以及烘烤後之間的一霧度差異須不大於20%。

【0010】 優選地，所述塑膠基板是由一樹脂材料所形成，並且所述樹脂材料是選自由聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）、聚氯乙烯（polyvinyl chloride，PVC）、聚碳酸酯（polycarbonate，PC）、聚丙烯（polypropylene，PP）、及聚甲基丙烯酸甲酯（poly(methyl methacrylate)，

PMMA)，所組成的材料群組的至少其中之一。

【0011】 優選地，所述有機溶劑是選自由甲乙酮（methyl ethyl ketone，MEK）、丙二醇甲醚乙脂（propylene glycol methyl ether acetate，PMA）、丙二醇甲醚（propylene glycol monomethyl ether，PM）、乙酸乙酯（ethyl ethanoate，EAc）、及甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone，MIBK），所組成的材料群組的至少其中之一。

【0012】 優選地，基於所述塗層組成物的總重為100 wt%，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）的含量介於6 wt%至40 wt%，所述多官能基環氧樹脂的含量介於3 wt%至35 wt%，所述陽離子型光固化起始劑的含量介於1 wt%至10 wt%，並且所述有機溶劑的含量介於30 wt%至70 wt%。

【0013】 優選地，所述塗層組成物進一步包含有一加工助劑，並且所述加工助劑的含量介於5 wt%至至30 wt%。

【0014】 優選地，在所述塗層組成物塗佈於所述塑膠基板的步驟之前，所述製備方法進一步包括：對所述塑膠基板的一塗佈面實施一電暈處理及/或塗佈一表面化學劑。

【0015】 優選地，所述塑膠基板的厚度是介於38微米至250微米之間，並且所述固化塗層的厚度是介於3微米至50微米之間。

【0016】 為了解決上述的技術問題，本發明所採用的另外一技術方案是，提供一種疊層結構，其包括：一塑膠基板；以及一固化塗層，形成於所述塑膠基板上；其中，所述固化塗層包含多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）及多官能基環氧樹脂，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構；其中，所述固化塗層具有不小於4H的一鉛筆硬度、不大於3毫米的一彎曲半徑、及不小於90%的一可見光穿透率。

【0017】 優選地，所述塑膠基板的選用必須符合以下條件：所述塑膠基

板經過耐熱性評估，以介於150 °C至250 °C的一烘烤溫度、及介於2小時至4小時的一烘烤時間進行烘烤，所述塑膠基板的一縱向收縮率須不大於0.5，所述塑膠基板的一橫向收縮率須不大於0.3，並且所述塑膠基板於烘烤前及烘烤後之間的一霧度差異須不大於20%。

【0018】 為了解決上述的技術問題，本發明所採用的另外一技術方案是，提供一種塗層組成物，其特徵在於，所述塗層組成物包括：一多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）、一多官能基環氧樹脂、一陽離子型光固化起始劑、及一有機溶劑；其中，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構；其中，基於所述塗層組成物的總重為100 wt%，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂的含量介於6 wt%至40 wt%，所述多官能基環氧樹脂的含量介於3 wt%至35 wt%，所述陽離子型光固化起始劑的含量介於1 wt%至10 wt%，並且所述有機溶劑的含量介於30 wt%至70 wt%。

【0019】 本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構、及塗層組成物，其能通過“塗層組成物的材料選用”以及“固化作業的製程條件”的技術方案，以使得固化塗層具有高的抗刮性、耐撓曲性、及透明度，從而使得本發明的固化塗層相當具有潛力取代透明的聚醯亞胺（colorless polyimide，CPI）薄膜於面板材料或3C電子產品上的蓋板或功能性保護膜的應用。再者，本發明實施例的固化塗層在成本價格上較透明的聚醯亞胺薄膜具備市場競爭力。

【0020】 為使能更進一步瞭解本發明的特徵及技術內容，請參閱以下有關本發明的詳細說明與圖式，然而所提供的圖式僅用於提供參考與說明，並非用來對本發明加以限制。

【圖式簡單說明】

【0021】圖1為本發明實施例塗層的製造方法的流程示意圖。

【0022】圖2為本發明實施例塗層的製造方法的步驟S110示意圖。

【0023】圖3為本發明實施例塗層的製造方法的步驟S120示意圖。

【實施方式】

【0024】以下是通過特定的具體實施例來說明本發明所公開的實施方式，本領域技術人員可由本說明書所公開的內容瞭解本發明的優點與效果。本發明可通過其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節也可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明的構思下進行各種修改與變更。另外，本發明的附圖僅為簡單示意說明，並非依實際尺寸的描繪，事先聲明。以下的實施方式將進一步詳細說明本發明的相關技術內容，但所公開的內容並非用以限制本發明的保護範圍。

【0025】應當可以理解的是，雖然本文中可能會使用到“第一”、“第二”、“第三”等術語來描述各種元件或者信號，但這些元件或者信號不應受這些術語的限制。這些術語主要是用以區分一元件與另一元件，或者一信號與另一信號。另外，本文中所使用的術語“或”，應視實際情況可能包括相關聯的列出項目中的任一個或者多個的組合。

【0026】 [塗層的製造方法]

【0027】本發明的改良目的之一在於，突破一般塑膠材料之表面的硬度限制，並且兼顧塑膠材料的輕柔及可撓曲特性，同時具有透明性。

【0028】為了實現上述目的，如圖1至圖3所示，本發明實施例提供一種塗層的製造方法，特別是提供一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法（method for producing coating with scratch resistance and flexibility resistance）。所述塗層的製造方法包含步驟S110及步驟S120。必須說明的是，

本實施例所載之各步驟的順序與實際的操作方式可視需求而調整，並不限於本實施例所載。

【0029】如圖2所示，所述步驟S110包含：將一塗層組成物100（coating composition）塗佈於一塑膠基板200（plastic substrate）上。

【0030】所述塗層組成物100包含：一多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（polyhedral oligomeric silsesquioxane，POSS）、一多官能基環氧樹脂（multifunctional epoxy resin）、一陽離子型光固化起始劑（cationic light initiator）、一有機溶劑（organic solvent）、及一加工助劑（processing aid）。

【0031】在本發明的一些實施例中，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂屬無機及有機的混合材料。所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構（cagelike structure），以提供材料具有耐撓曲的特性。所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂的高分子結構緊密，可以達到高的交聯密度，從而提供材料具有抗刮特性。所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有介於3,000 g/mol至20,000 g/mol之間的一重量平均分子量（Mw）及介於-50 °C至0 °C之間的一玻璃轉移溫度（Tg）。再者，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂優選為一經改質的多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（modified POSS），但本發明不受限於此。具體地說，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）主要為脂環族改質基團，並且可能包含烯鍵型基團、聚氨基甲酸酯基團、環氧丙烷基等，藉由調整分子結構來進行改質，主要是為兼具材料硬度及彎曲性。由於市面上的環氧樹脂及壓克力樹脂能具有較佳硬度但撓曲性相對較差，並且多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）具有立體籠狀結構，因此從分子結構設計上可調性較大，不僅可加強交聯密度又能以側鏈改質加強柔韌性。另，在本發明的一些實施例中，所述多官能基環氧樹脂的官能度可以例如是3-4官能度的脂環族環氧樹脂，或3-4官能度的羧基環氧樹脂，但本發明不受限於此。

【0032】 在本發明的一些實施例中，所述陽離子型光固化起始劑是選自由偶氮鹽化合物（azo compound）、丙烯酸酯化合物（acrylate compound）、含氟碘磷酸鹽類（fluorine-containing iodine phosphates）、及含氟銻酸鹽（fluorinated antimonate），所組成的材料群組的至少其中之一。所述陽離子型光固化起始劑的反應機制是利用樹脂接受紫外光照射以使樹脂的分子產生激發態，並使分子進一步發生分解反應而產生質子酸，從而引發環氧化合物、乙烯基醚、縮醛…等聚合。另外，環氧型的光硬化高分子在照光時會產生陽離子來進行聚合，且在停止照光時，陽離子還可存活幾天，而這段期間反應仍持續進行，可利用熱處理來確保完全硬化。

【0033】 在本發明的一些實施例中，所述有機溶劑是選自由甲乙酮（methyl ethyl ketone, MEK）、丙二醇甲醚乙脂（propylene glycol methyl ether acetate, PMA）、丙二醇甲醚（propylene glycol monomethyl ether, PM）、及甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone, MIBK），所組成的材料群組的至少其中之一。上述選用的有機溶劑特別適合用於對多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂進行溶解。更具體而言，上述選用的有機溶劑與本發明實施例樹酯的極性相近，上述有機溶劑能對本發明實施例的樹酯材料提供較佳的溶解度。有機溶劑的選用主要是依製程條件作設計，考量成膜乾燥曲線搭配多款溶劑，使樹酯溶解又易於製程中去除溶劑使樹脂固化，若溫度太高會使基材變形，若溫度太低造成溶劑殘存易影響物性。

【0034】 在本發明的一些實施例中，所述加工助劑是選自由有機改質矽氧化物（organic modified silicon oxide）、鋁氧化物奈米材料（aluminum oxide nanomaterials）、流平劑（leveler）、及消泡劑（defoamer），所組成的材料群組的至少其中之一。上述選用的加工助劑可以使後續形成的塗層具有抗刮性、耐磨性、耐化學性、及疏水性…等特性。所述有機改質矽氧化物或鋁氧

化物奈米材料可提高耐刮性、耐磨性、及韌性。所述流平劑例如多丙烯酸酯官能基改質之聚矽氧烷、有機矽丙烯酸指、聚醚聚酯改質有機矽氧烷、氟改性丙烯酸酯等，可改善流平性以及提高表面滑性。所述消泡劑例如聚氧乙烯聚氧丙稀季戊四醇醚、聚氧乙烯聚氧丙醇胺醚、聚氧丙稀甘油醚和聚氧丙稀聚氧乙烯甘油醚及聚二甲基矽氧烷等，可減少塗液中氣泡，使塗膜更均勻。

【0035】 所述塗層組成物中的各成份具有特定的含量範圍。具體而言，基於所述塗層組成物的總重為100 wt%，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂的含量介於6 wt%至40 wt%，並且優選介於9 wt%至30 wt%。所述多官能基環氧樹脂的含量介於3 wt%至35 wt%，並且優選介於5 wt%至25 wt%。所述陽離子型光固化起始劑的含量介於1 wt%至10 wt%，並且優選介於2 wt%至6 wt%。所述有機溶劑的含量介於30 wt%至70 wt%，並且優選介於40 wt%至55 wt%。所述加工助劑的含量介於5 wt%至至30 wt%，並且優選介於8 wt%至18 wt%，但本發明不受限於此。

【0036】 根據上述塗層組成物的材料選擇及含量範圍，所述塗層組成物特別適用於後續的塗佈製程，以利於形成具備抗刮性及耐撓曲性的塗層。

【0037】 在本發明的一些實施例中，所述塑膠基板200的選用須符合以下條件：所述塑膠基板200依據耐熱性評估，以介於150 °C至250 °C的一烘烤溫度、及介於2小時至4小時的一烘烤時間進行烘烤，所述塑膠基板200的一縱向（MD）收縮率須不大於0.5，所述塑膠基板200的一橫向（TD）收縮率須不大於0.3，並且所述塑膠基板200於烘烤前及烘烤後之間的一霧度差異須不大於20%。

【0038】 根據上述配置，所述塑膠基板200在通過本案的下述固化作業後，能維持良好的尺寸穩定性及可見光透光率。

【0039】 在本發明的一些實施例中，所述塑膠基板是由一樹脂材料所形

成，並且所述樹脂材料是選自由聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）、聚氯乙烯（polyvinyl chloride，PVC）、聚碳酸酯（polycarbonate，PC）、聚丙烯（polypropylene，PP）、聚甲基丙烯酸甲酯（poly(methyl methacrylate)，PMMA），所組成的材料群組的至少其中之一。上述塑膠基板材料選用皆具有可撓性及高可見光穿透率等特性。

【0040】如圖3所示，所述步驟S120包含：對所述塗層組成物100實施一固化作業，以形成一固化塗層100'（cured coating）。

【0041】更具體而言，所述步驟S120包含：對所述塗層組成物100實施一固化作業（curing operation），以使得所述塗層組成物100中的多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）及多官能基環氧樹脂進行固化反應，並且使得所述塗層組成物100於塑膠基板200上形成為一固化塗層100'。

【0042】在所述固化作業中，所述塗層組成物100中的有機溶劑受熱蒸發而被去除，並且所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）及多官能基環氧樹脂會進行交聯反應而使分子量被提高。

【0043】在本發明的一些實施例中，所述固化作業的一烘烤溫度（baking temperature）是介於75 °C至200 °C、且優選是介於75 °C至150 °C。

【0044】在本發明的一些實施例中，所述固化作業的一烘烤時間（baking time）是介於30秒至120秒、且優選是介於30秒至90秒。

【0045】在本發明的一些實施例中，所述固化作業的一紫外線固化能量（UV curing energy）是介於250 mJ/cm²至1,250 mJ/cm²、且優選是介於250 mJ/cm²至1,000 mJ/cm²。

【0046】在本發明的一些實施例中，所述固化作業至少需於控溫及控濕（溫度23度/濕度50度）的操作環境下進行，並且操作環境優選為無塵室1000等級，並於氮氣環境下進行UV燈照射。

【0047】 在本發明的一些實施例中，為了提升所述固化塗層100'與塑膠基板200間的結合力，在所述塗層組成物100塗佈於塑膠基板200的步驟之前，所述製備方法進一步包括：對所述塑膠基板200的一塗佈面實施一電暈處理及/或塗佈一表面化學劑，以降低所述塗佈面的表面張力及增加固化塗層100'與塑膠基板200之間的接著力。所述電暈處理後的基材表面潤濕張力需達48至60 dyne/cm。所述表面化學劑為聚酯類、聚氨酯類、或壓克力類樹脂表面處理劑。

【0048】 在本發明的一些實施例中，所述固化塗層100'與塑膠基板200各具有一優選的厚度範圍。更具體而言，所述塑膠基板200的厚度D1是介於38微米至250微米之間，並且所述固化塗層100'的厚度D2是介於3微米至50微米之間，但本發明不受限於此。

【0049】 根據上述塗層的製造方法，本發明實施例的固化塗層100'同時具備抗刮性、耐撓曲性、及高透明度。具體而言，所述固化塗層100'具有不小於4H的一鉛筆硬度（pencil hardness）、不大於3毫米的一彎曲半徑（bending radius）、及不小於90%的一可見光穿透率（visible light transmittance）。

【0050】 藉此，本發明實施例的固化塗層100'相當具有潛力取代透明的聚醯亞胺（colorless polyimide, CPI）薄膜於面板材料或3C電子產品上的蓋板或功能性保護膜的應用。再者，本發明實施例的固化塗層100'在成本價格上較透明的聚醯亞胺薄膜具備市場競爭力。

【0051】 [疊層結構]

【0052】 上述為本發明實施例塗層的製造方法，以下接著描述通過所述製造方法所形成的疊層結構。需說明的是，所述疊層結構雖然是通過上述實施例的製造方法所形成，但本發明不受限於此。舉例而言，所述疊層結構也可以通過不同於上述實施例製造方法的其它合適的製造方法所形成。

【0053】 如圖3所示，本發明的一實施例也提供一種疊層結構，所述疊層

結構包含：一塑膠基板200以及一固化塗層100'，並且所述固化塗層100'形成於塑膠基板200上。其中，所述固化塗層100'包含多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS），並且所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構。再者，所述固化塗層100'具有不小於4H的一鉛筆硬度、不大於3毫米的一彎曲半徑、以及不小於90%的一可見光穿透率。

【0054】 [塗層組成物]

【0055】 本發明的一實施例也提供一種塗層組成物100。所述塗層組成物100包含：一多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）、一多官能基環氧樹脂、一陽離子型光固化起始劑、及一有機溶劑。所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構。基於所述塗層組成物的總重為100 wt%，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂的含量介於6 wt%至40 wt%，所述多官能基環氧樹脂的含量介於3 wt%至35 wt%，所述陽離子型光固化起始劑的含量介於1 wt%至10 wt%，並且所述有機溶劑的含量介於30 wt%至70 wt%。

【0056】 [實驗數據測試]

【0057】 以下，參照實施例1至3與比較例1詳細說明本發明之內容。然而，以下實施例僅作為幫助了解本發明，本發明範圍並不限於這些實施例。

【0058】 實施例1：混合10.2重量份的多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）、23.8重量份的多官能基環氧樹脂、及50重量份的有機溶劑（例如選用MEK、PMA、PM的混合溶劑），並且攪拌20分鐘直到所有樹脂完全溶解於有機溶劑中；接續加入13重量份的助劑（例如選用有機改質矽氧化物、流平劑、消泡劑）及3重量份的陽離子型光固化起始劑，並且攪拌均勻，以形成塗層組成物；接續將該塗層組成物塗佈於塑膠基板（例如選用PET基板）上，而後送入烘箱烘烤以120°C的溫度，烘烤90sec，並且以UV燈固化，UV燈能量600mJ/cm²，塗膜後靜置室溫1-3天，再進行物性量測。

【0059】 實施例2：混合20.4重量份的多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）、13.6重量份的多官能基環氧樹脂、及50重量份的有機溶劑（例如選用MEK、PMA、PM的混合溶劑），並且攪拌20分鐘直到所有樹脂完全溶解於有機溶劑中；接續加入13重量份的助劑（例如選用有機改質矽氧化物、流平劑、消泡劑）及3重量份的陽離子型光固化起始劑，並且攪拌均勻，以形成塗層組成物；接續將該塗層組成物塗佈於塑膠基板（例如選用PET基板）上，而後送入烘箱烘烤以120°C的溫度，烘烤90sec，並且以UV燈固化，UV燈能量600mJ/cm²，塗膜後靜置室溫1-3天，再進行物性量測。

【0060】 實施例3：混合27.2重量份的多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）、6.8重量份的多官能基環氧樹脂、及50重量份的有機溶劑（例如選用MEK、PMA、PM的混合溶劑），並且攪拌20分鐘直到所有樹脂完全溶解於有機溶劑中；接續加入13重量份的助劑（例如選用有機改質矽氧化物、流平劑、消泡劑）及3重量份的陽離子型光固化起始劑，並且攪拌均勻，以形成一塗層組成物；接續將該塗層組成物塗佈於塑膠基板（例如選用PET基板）上，而後送入烘箱烘烤以120°C的溫度，烘烤90sec，並且以UV燈固化，UV燈能量600mJ/cm²，塗膜後靜置室溫1-3天，再進行物性量測。

【0061】 比較例1：混合34重量份的多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）及50重量份的有機溶劑（例如選用MEK、PMA、PM的混合溶劑），並且攪拌20分鐘直到所有樹脂完全溶解於有機溶劑中；接續加入13重量份的助劑（例如選用有機改質矽氧化物、流平劑、消泡劑）及3重量份的陽離子型光固化起始劑，並且攪拌均勻，以形成一塗層組成物；接續將該塗層組成物塗佈於塑膠基板之上（例如選用PET基板）上，而後送入烘箱烘烤以120°C的溫度，烘烤60sec，並以UV燈固化，UV燈能量600mJ/cm²，塗膜後靜置室溫1-3天，再

進行物性量測。值得一提的是，比較例1與上述實施例1-3的最大不同之處在於，比較例1未使用多官能基環氧樹脂。

【0062】 其中，各成分的製程參數條件整理如下表1。

【0063】 接著，將實施例1至3與比較例1所製得的具塗層的疊層結構進行物化特性的測試，諸如：鉛筆硬度（pencil hardness）、彎曲半徑（bending radius）、及可見光穿透率（visible light transmittance）。相關測試方法說明如下，並且相關測試結果整理如表1。

【0064】 鉛筆硬度：儀器：鉛筆式硬度計B-3084T3。手法：將HC PET膜放至玻璃平面上，以硬度計(0.765 kgf)滑過膜材表面至少10公分，肉眼及雷射顯微鏡觀察表面有無刮痕。若有鉛筆痕跡會利用橡皮擦擦拭再確認是否無刮痕，測試次數至少5次，5次取3次通過，規範為ASTM D3363。

【0065】 彎曲半徑：儀器：Yuasa常溫耐屈折試驗機(DMLHP-CS)。手法：將薄膜裁切成2*10cm以膠帶固定於機台載臺上，可測試彎折半徑0.5-3mm，彎折速度30 cycle/min，計數設定二十萬次。

【0066】 可見光穿透率及霧度：儀器：NDK NDH7000霧度計。手法：將薄膜裁切成8*8cm置入機台治具載臺中，測量全光線透過率Tt及霧度，規範為ASTM D1003。

【0067】 [表1 實驗條件與測試結果]

項目		實施例 1	實施例 2	實施例 3	示範例 1
塗層組成物	多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂含量 (重量份)	10.2	20.4	27.2	34
	多官能基環氧樹脂 (重量份)	23.8	13.6	6.8	0
	陽離子型光固化起始劑含量 (重量份)	3	3	3	3

項目		實施例 1	實施例 2	實施例 3	示範例 1
	有機溶劑含量 (重量份)	50	50	50	50
	助劑含量 (重量份)	13	13	13	13
固化條件	烘烤溫度 (°C)	120	120	120	120
	烘烤時間 (秒)	90	90	90	90
	UV 固化能量 (mJ/cm ²)	600	600	600	600
物化特性	鉛筆硬度	5H	5H	4H	3H
	彎曲半徑(mm)	3	2	2	2
	可見光穿透率	90-91%	90-91%	90-91%	90-91%

【0068】 [測試結果討論]

【0069】 在實施例1-3中，是在探討POSS樹脂與環氧樹脂的添加比例，由於POSS樹脂之籠狀結構可讓材料成膜後，可具有較佳的柔韌性及硬度，環氧樹脂可增加整體樹脂之交聯密度，交聯密度高，成膜之硬度、機械強度及耐熱性都會提升，但若環氧樹脂比例過高，成膜易脆裂，耐彎折性差，因此需針對兩者添加比例做調控，以達高硬度又耐撓屈性。實施例1中環氧樹脂的含量>20%，雖硬度可達5H但彎曲半徑明顯提高。實施例3中環氧樹脂含量<10%，整體交聯密度稍差，硬度為4H。因此實施例2為能得到較佳物性之配方組合，可同時兼顧硬度及耐撓屈性。比較例1為探討若不加入環氧樹脂，硬度會明顯下降。另外光學性質(穿透率及霧度)於配方調整上並不會有明顯差別。

【0070】 [實施例的有益效果]

【0071】 本發明的其中一有益效果在於，本發明所提供的一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法、疊層結構、及塗層組成物，其能通過“塗層組成物的材料選用”以及“固化作業的製程條件”的技術方案，以使得固

化塗層具有高的抗刮性、耐撓曲性、及透明度，從而使得本發明的固化塗層相當具有潛力取代透明的聚醯亞胺（colorless polyimide，CPI）薄膜於面板材料或3C電子產品上的蓋板或功能性保護膜的應用。再者，本發明實施例的固化塗層在成本價格上較透明的聚醯亞胺薄膜具備市場競爭力。

【0072】 以上所公開的內容僅為本發明的優選可行實施例，並非因此侷限本發明的申請專利範圍，所以凡是運用本發明說明書及圖式內容所做的等效技術變化，均包含於本發明的申請專利範圍內。

【符號說明】

【0073】

100：塗層組成物

100'：固化塗層

200：塑膠基板

D1、D2：厚度

【發明申請專利範圍】

- 【請求項1】** 一種具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，包括：
將一塗層組成物塗佈於一塑膠基板上；其中，所述塗層組成物包含：一多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂（POSS）、一多官能基環氧樹脂、一陽離子型光固化起始劑、及一有機溶劑；其中，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構；其中，基於所述塗層組成物的總重為 100 wt%，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂的含量介於 9 wt%至 30 wt%，所述多官能基環氧樹脂的含量介於 5 wt%至 25 wt%，所述陽離子型光固化起始劑的含量介於 2 wt%至 6 wt%，並且所述有機溶劑的含量介於 40 wt%至 55wt%；以及
對所述塗層組成物實施一固化作業，以形成一固化塗層；其中，所述固化作業的一烘烤溫度是介於 75 °C 至 200 °C、一烘烤時間是介於 30 秒至 120 秒、且一紫外線固化能量是介於 250 mJ/cm² 至 1,250 mJ/cm²；
其中，所述固化塗層具有不小於 4H 的一鉛筆硬度、不大於 3 毫米的一彎曲半徑、及不小於 90%的一可見光穿透率。
- 【請求項2】** 如請求項 1 所述的具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，其中，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂為經過改質而具有脂環族（alicyclic）改質基團。
- 【請求項3】** 如請求項 1 所述的具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，其中，所述塑膠基板的選用須符合以下條件：所述塑膠基板依據耐熱性評估，以介於 150 °C 至 250 °C 的一烘烤溫度、及介於 2 小時至 4 小時的一烘烤時間進行烘烤，所述塑膠基板的一縱向收縮率須不大於 0.5，所述塑膠基板的一橫向收縮率須不大於 0.3，並且所述塑膠基板於烘烤前及烘烤後之間的一霧度差異須不大於 20%。

- 【請求項4】** 如請求項1所述的具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，其中，所述塑膠基板是由一樹脂材料所形成，並且所述樹脂材料是選自由聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate, PET）、聚氯乙烯（polyvinyl chloride, PVC）、聚碳酸酯（polycarbonate, PC）、聚丙烯（polypropylene, PP）、聚甲基丙烯酸甲酯（poly(methyl methacrylate), PMMA），所組成的材料群組的至少其中之一。
- 【請求項5】** 如請求項1所述的具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，其中，所述有機溶劑是選自由甲乙酮（methyl ethyl ketone, MEK）、丙二醇甲醚乙脂（propylene glycol methyl ether acetate, PMA）、丙二醇甲醚（propylene glycol monomethyl ether, PM）、乙酸乙酯（ethyl ethanoate, EAc）、及甲基異丁基酮（methyl isobutyl ketone, MIBK），所組成的材料群組的至少其中之一。
- 【請求項6】** 如請求項5所述的具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，其中，所述塗層組成物進一步包含有一加工助劑，並且所述加工助劑的含量介於5 wt%至至30 wt%。
- 【請求項7】** 如請求項1所述的具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，其中，在所述塗層組成物塗佈於所述塑膠基板的步驟之前，所述製備方法進一步包括：對所述塑膠基板的一塗佈面實施一電暈處理及/或塗佈一表面化學劑。
- 【請求項8】** 如請求項1所述的具備抗刮性及耐撓曲性的塗層的製造方法，其中，所述塑膠基板的厚度是介於38微米至250微米之間，並且所述固化塗層的厚度是介於3微米至50微米之間。
- 【請求項9】** 一種疊層結構，其包括：
一塑膠基板；以及
一固化塗層，形成於所述塑膠基板上；其中，所述固化塗層

包含多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂 (POSS) 及多官能基環氧樹脂，並且所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構；

其中，所述固化塗層具有不小於 4H 的一鉛筆硬度、不大於 3 毫米的一彎曲半徑、及不小於 90% 的一可見光穿透率。

【請求項10】 如請求項 9 所述的疊層結構，其中，所述塑膠基板的選用必須符合以下條件：所述塑膠基板經過耐熱性評估，以介於 150 °C 至 250 °C 的一烘烤溫度、及介於 2 小時至 4 小時的一烘烤時間進行烘烤，所述塑膠基板的一縱向收縮率須不大於 0.5，所述塑膠基板的一橫向收縮率須不大於 0.3，並且所述塑膠基板於烘烤前及烘烤後之間的一霧度差異須不大於 20%。

【請求項11】 一種塗層組成物，其特徵在於，所述塗層組成物包括：一多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂 (POSS)、一多官能基環氧樹脂、一陽離子型光固化起始劑、及一有機溶劑；其中，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂具有籠型結構；其中，基於所述塗層組成物的總重為 100 wt%，所述多面體寡聚倍半矽氧烷樹脂的含量介於 9 wt% 至 30 wt%，所述多官能基環氧樹脂的含量介於 5 wt% 至 25 wt%，所述陽離子型光固化起始劑的含量介於 2 wt% 至 6 wt%，並且所述有機溶劑的含量介於 40 wt% 至 55 wt%。

【發明圖式】

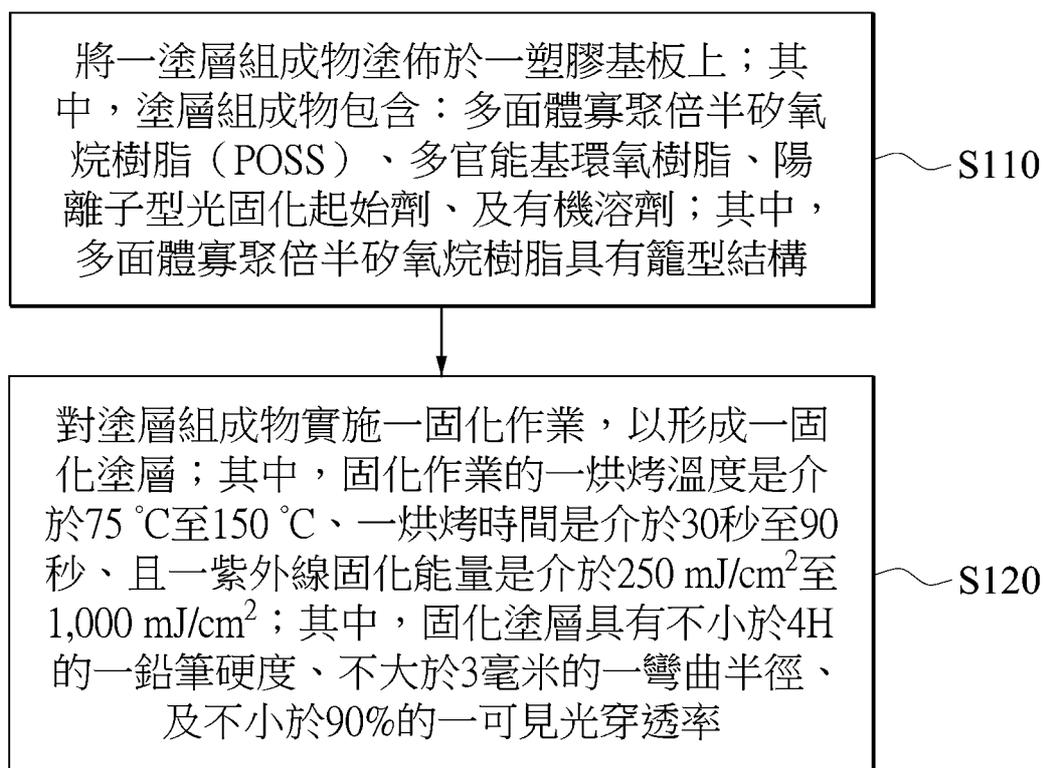


圖1

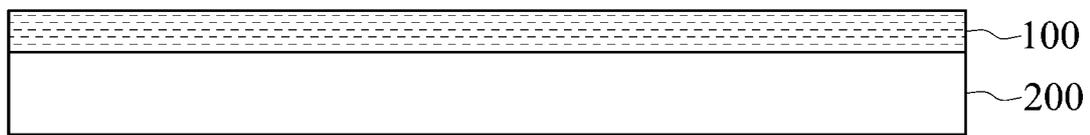


圖2

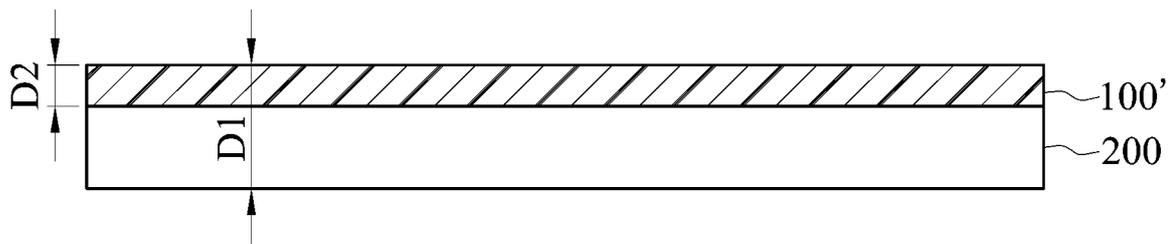


圖3