



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201825615 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：106127999 (22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 17 日

(51) Int. Cl. : C09D133/08 (2006.01) C09D183/04 (2006.01)
 G02B1/14 (2015.01) G02B5/30 (2006.01)

(30) 優先權：2016/09/05 南韓 10-2016-0113948
 2017/03/08 南韓 10-2017-0029333

(71) 申請人：南韓商東友精細化工有限公司 (南韓) DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD. (KR)
 南韓

(72) 發明人：李昇祐 LEE, SEUNGWOO (KR)；姜敏慇 KANG, MINKYUNG (KR)；金東輝 KIM,
 DONGHWI (KR)

(74) 代理人：祁明輝；林素華；涂綺玲

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 34 頁

(54) 名稱

硬塗膜及具有其之影像顯示裝置

HARD COATING FILM AND IMAGE DISPLAY DEVICE HAVING THE SAME

(57) 摘要

本發明提出一種硬塗膜，其中一第一硬塗層與一第二硬塗層係層壓在一基底膜的一側上，其中，當該第一硬塗層與該第二硬塗層的翹曲值分別為 A 及 B 時， $AB < 0$ 。根據本發明之硬塗膜能最小化翹曲的發生，同時具有優異的抗彎曲性與抗刮擦性。

The present invention provides a hard coating film in which a first hard coating layer and a second hard coating layer are laminated on one side of a substrate film, wherein, $AB < 0$ when the curl values of the first hard coating layer and the second hard coating layer are A and B, respectively. The hard coating film according to the present invention can minimize the occurrence of curling while having excellent bending resistance and scratch resistance.

【發明說明書】

【中文發明名稱】硬塗膜及其之影像顯示裝置

【英文發明名稱】Hard Coating Film and Image Display Device

Having the Same

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種硬塗膜及其之影像顯示裝置，且特別是有關於一種能夠最小化翹曲發生同時具有優異的抗彎曲性與抗刮擦性的硬塗膜，其具有硬塗膜之影像顯示裝置。

【先前技術】

【0002】 硬塗膜已用於保護各種影像顯示器之表面，該等顯示器包括液晶顯示裝置（LCD）、電致發光（EL）顯示裝置、電漿顯示器（PD）、場發射顯示器（FED）及其類似物。

【0003】 近年來，可撓式顯示器作為下一代顯示裝置得到越來越多的關注，因為可撓式顯示器應用諸如塑膠之可撓性材料代替一般不具有可撓性之玻璃基板，使得即使像紙一樣將其彎曲，其仍能夠維持顯示器效能。因此，有需要一種硬塗膜，其不但具有高硬度及良好抗刮擦性，且具有適當的可撓性，使得能夠在其製造或使用期間，膜角落處不會出現翹曲而防止裂紋生成。

【0004】 韓國專利申請公開案第10-2016-0057221號揭示了一種高硬度硬塗膜，其使用硬塗佈組成物形成，硬塗佈組成物包

括具有重量平均分子量800至30,000之環氧矽氧樹脂、含有具有環氧環己烷結構之化合物的交聯劑、及光聚合起始劑。

【0005】 然而，在具有此高硬度之硬塗佈組成物的情況下，會有抗彎曲性及/或抗刮擦性不足且翹曲發生的問題。

【發明內容】

【0006】 【技術問題】

【0007】 本發明之一目的係提供一種硬塗膜，其能夠抑制翹曲發生，同時具有優異的抗彎曲性及抗刮擦性。

【0008】 本發明之另一目的係提供一種具有上述硬塗膜的影像顯示裝置。

【0009】 【技術手段】

【0010】 根據本發明之一概念，係提出一種硬塗膜，其中一第一硬塗層與一第二硬塗層係層壓在一基底膜的一側上，其中，當該第一硬塗層與該第二硬塗層的翹曲值分別為A及B時， $AB < 0$ 。

【0011】 在本發明的一實施例中，該第一硬塗層可由一第一硬塗佈組成物形成，該第一硬塗佈組成物包括一光可固化丙烯酸系樹脂、一光聚合起始劑及一溶劑，且該第二硬塗層可由一第二硬塗佈組成物形成，該第二硬塗佈組成物包括一光可固化環氧樹脂、一光聚合起始劑及一溶劑。

【0012】 在本發明的一實施例中，該第一硬塗層可由一第一硬塗佈組成物形成，該第一硬塗佈組成物包括一具有一端（甲基）丙烯酸酯基的樹枝狀化合物、一單官能（甲基）丙烯酸酯、一光

聚合起始劑及一溶劑，且該第二硬塗層可由一第二硬塗佈組成物形成，該第二硬塗佈組成物包括一具有環氧基的烷氧基矽烷化合物或聚矽氧樹脂、一光聚合起始劑、及一溶劑。

【0013】 根據本發明之另一概念，係提出一種具有上述硬塗膜的影像顯示裝置。

【0014】 **【有利效果】**

【0015】 根據本發明之硬塗膜能最小化翹曲的發生，同時具有優異的抗彎曲性與抗刮擦性，且藉此其能夠有效應用在可撓式顯示裝置的視窗。

【圖式簡單說明】

【0016】

無

【實施方式】

【0017】 本發明將於下文詳述。

【0018】 本發明之一實施例係有關於硬塗膜，其中第一硬塗層與第二硬塗層係層壓在基底膜的一側上，其中，當第一硬塗層與第二硬塗層的翹曲值（curl value）分別為A及B時， $AB < 0$ 。

【0019】 在本發明的一實施例中，第一硬塗層與第二硬塗層的翹曲值是在第一硬塗層或第二硬塗層各自獨立層壓在基底膜上之後所量測出的值。

【0020】 翹曲值可藉由將硬塗膜切斷為10 cm×10 cm之尺寸，留在25°C、48%RH環境下24小時，放置該膜使得其凸形表面係接觸一參考表面，並然後量測從參考表面至四個角落之高度的平均而獲得。正翹曲係以(+)值表示，且相反翹曲係以(-)值表示。

【0021】 當硬塗膜係以基底膜的表面面向參考表面配置時，正翹曲是在硬塗層的表面上具有凹形輪廓的翹曲，凹形輪廓的表面位在基底膜之相反側上，且相反翹曲是硬塗層的表面上具有凸形輪廓的翹曲。

【0022】 因此， $AB < 0$ 表示第一硬塗層與第二硬塗層之翹曲值的其中之一者為(+)值，且剩餘的一者為(-)值。亦即，第一硬塗層與第二硬塗層任一者具有正翹曲，且剩餘的一者具有相反翹曲。

【0023】 根據本發明之一實施例的硬塗膜係符合第一硬塗層與第二硬塗層之翹曲值的相乘值為小於0(亦即， $AB < 0$)的條件，藉此抑制翹曲的發生。

【0024】 在根據本發明之實施例的硬塗膜中，第一硬塗層的翹曲值可為(+)，且第二硬塗層的翹曲值可為(-)。此時，可最小化翹曲的發生機會。

【0025】 根據本發明之實施例的硬塗膜可藉由塗佈硬塗佈組成物於基底膜的一側上，並然後藉由固化從而形成第一硬塗層與第二硬塗層製得。

【0026】 在根據本發明之一實施例的硬塗膜中，是使用以下所述之第一硬塗佈組成物或第二硬塗佈組成物中的任一者形成第一硬塗層，並使用硬塗佈組成物中剩餘的一者形成第二硬塗層。舉例來說，第一硬塗層可由第一硬塗佈組成物形成，且第二硬塗層可由第二硬塗佈組成物形成。

【0027】 對於基底膜而言，可使用任何具有透明性質的聚合物膜。聚合物膜可藉由根據分子量的膜形成方法或押出方法及膜的製造方法製得，且只要其是商業上可獲得的透明聚合物膜，使用上並沒有限制。其範例包括各種透明的聚合物基底，例如三乙醯纖維素(triacetyl cellulose)、乙醯基丁酸纖維素(acetyl cellulose butyrate)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (ethylene-vinyl acetate copolymer)、丙醯基纖維素 (propionyl cellulose)、丁醯基纖維素 (butyryl cellulose)、乙醯丙醯纖維素 (acetylpropionyl cellulose)、聚酯 (polyester)、聚苯乙烯 (polystyrene)、聚醯胺 (polyamide)、聚醚醯亞胺 (polyether imide)、聚丙烯 (polyacryl)、聚亞醯胺 (polyimide)、聚醚磺 (polyether sulfone)、聚磺 (polysulfone)、聚乙烯 (polyethylene)、聚丙烯 (polypropylene)、聚甲基戊烯 (polymethyl pentene)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride)、聚二氯亞乙烯 (polyvinylidene chloride)、聚乙烯醇 (polyvinylalcohol)、聚乙烯縮醛 (polyvinylacetal)、聚醚酮 (polyether ketone)、聚醚醚酮 (polyether ether ketone)、聚醚磺 (polyether sulfone)、聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl

methacrylate)、聚乙烯對苯二甲酸酯 (polyethylene terephthalate)、聚對苯二甲酸丁二酯 (polybutylene terephthalate)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (polyethylene naphthalate)、聚碳酸酯 (polycarbonate)、及其類似物。

【0028】 基底膜的厚度並未特別限制，但可為10至1000 μm ，較佳為20至150 μm 。當基底膜的厚度小於10 μm 時，膜的強度下降且因此可加工性質降低。當基底膜的厚度大於1000 μm 時，透明性質下降或硬塗膜的重量提高。

【0029】 第一硬塗層與第二硬塗層可分別具有1至10 μm 的厚度。當第一硬塗層與第二硬塗層的厚度分別小於1 μm 時，會難以保證硬度。若厚度大於10 μm 時，可能會降低抗彎曲性或可能發生嚴重的翹曲。

【0030】 <第一硬塗佈組成物>

【0031】 在本發明的一實施例中，第一硬塗佈組成物可包括光可固化丙烯酸系樹脂、光聚合起始劑及溶劑。

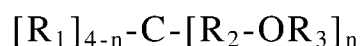
【0032】 光可固化丙烯酸系樹脂可包括擇自由具有端(甲基)丙烯酸酯基的樹枝狀化合物 (dendrimer compound having a terminal (meth)acrylate group) 及單官能(甲基)丙烯酸酯 (monofunctional (meth)acrylate) 所構成之群組其中至少一者。

【0033】 在本發明的一實施例中，具有端(甲基)丙烯酸酯基的樹枝狀化合物可使用紫外光藉由以(甲基)丙烯酸酯基取代

分支結構的末端而固化，並具有中心完全為脂肪族並由三級酯鍵結構成的結構特性。因此，相較於一般的多官能丙烯酸酯單體，具有端（甲基）丙烯酸酯基的樹枝狀化合物具有隨著生成提高而具有更多相對於分子量之官能基的結構特性。當官能基分佈在末端時，核心部分在其固化期間能幫助提升彎曲性質。藉此，可獲得具有高硬度與提升之翹曲性質及可撓性的硬塗膜。

【0034】 具有端（甲基）丙烯酸酯基的樹枝狀化合物可由以下化學式1表示：

[化學式1]

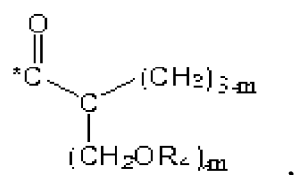
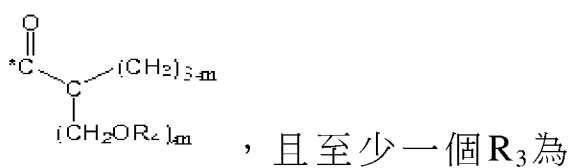


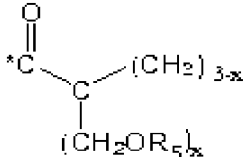
其中，

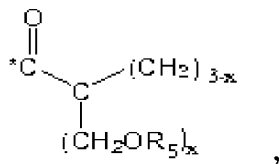
R_1 為 C_1-C_6 烷基，

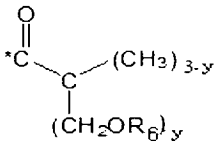
R_2 為 C_1-C_6 伸烷基，

R_3 為（甲基）丙烯酸醯基（(meth)acryloyl group）或



R_4 為 (甲基) 丙烯酸酯基或  , 且至少一個 R_4 為



R_5 為 (甲基) 丙烯酸酯基或 

R_6 為 (甲基) 丙烯酸酯基 ,

n 為 2 至 4 之整數 , 且

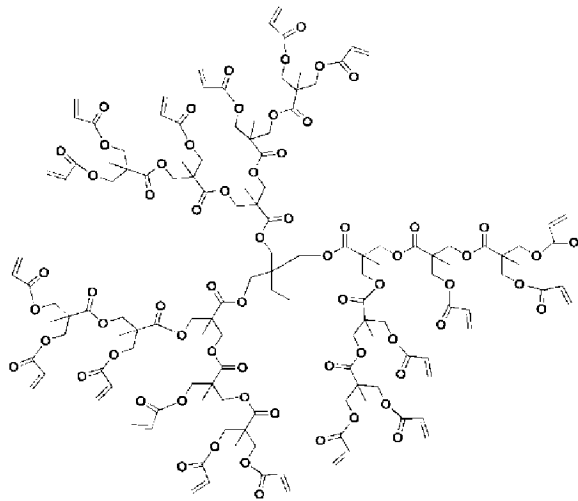
m 、 x 及 y 為 2 或 3 之整數。

【0035】 於此使用的 C_1 - C_6 烷基是指具有 1 至 6 個碳原子之線性或分支的單價烴基 , 且其範例包括甲基、乙基、正丙基 (*n*-propyl)、異丙基 (*i*-propyl)、正丁基、異丁基、叔丁基 (*t*-butyl)、正戊基、正己基 , 及類似物 , 但不限於此。

【0036】 於此使用的 C_1 - C_6 伸烷基是指具有 1 至 6 個碳原子之線性或分支的二價烴基 , 且其範例包括甲烯基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、及類似物 , 但不限於此。

【0037】 在本發明的一實施例中 , 具有端 (甲基) 丙烯酸酯基的樹枝狀化合物可典型地具有由以下化學式 2 表示的結構 :

[化學式 2]



【0038】 具有端（甲基）丙烯酸酯基的樹枝狀化合物是商業上可獲得的，或可由根據該發明領域已知的方法製備。舉例來說，末端以複數個（甲基）丙烯酸酯基取代之多分支的樹枝狀化合物可由特定多元醇之中心骨幹與二羥甲基丙酸（dimethylol propionic acid）之縮合反應以形成第一生成之樹枝狀結構，作為分支結構的二羥甲基丙酸反覆縮合反應以成長為第二或更高生成之樹枝狀結構，並然後在末端與丙烯酸縮合反應而獲得。

【0039】 基於第一硬塗佈組成物之總重量為100%，可含有樹枝狀化合物的量為重量30至60%，較佳為重量35至55%。當樹枝狀化合物的重量含量低於30%時，其會難以表現出彎曲性質，且當樹枝狀化合物的重量含量高於60%時，其會由於立體阻礙所造成之未反應官能基的存在而變得難以對塗層給予硬度特性。

【0040】 在本發明的一實施例中，單官能（甲基）丙烯酸酯可用以紫外光固化，並可增進硬塗膜的彎曲性質、增進可撓性、並最小化翹曲。

【0041】 單官能(甲基)丙烯酸酯的具體範例包括乙烷基(甲基)丙烯酸酯(ethyl (meth)acrylate)、甲烷基(甲基)丙烯酸酯(methyl (meth)acrylate)、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯(2-ethylhexyl (meth)acrylate)、丁基(甲基)丙烯酸酯(butyl (meth)acrylate)、異丁基(甲基)丙烯酸酯(isobutyl (meth)acrylate)、2-乙氧乙基(甲基)丙烯酸酯(2-ethoxyethyl (meth)acrylate)、異癸基(甲基)丙烯酸酯(isodecyl (meth)acrylate)、辛基(甲基)丙烯酸酯(octyl (meth)acrylate)、異辛基(甲基)丙烯酸酯(isooctyl (meth)acrylate)、2-甲氧乙基(甲基)丙烯酸酯(2-methoxyethyl (meth)acrylate)、異茨基(甲基)丙烯酸酯(isobornyl (meth)acrylate)、及類似物。

【0042】 基於第一硬塗佈組成物之總重量為100%，可含有單官能(甲基)丙烯酸酯的量為重量5至10%。當單官能(甲基)丙烯酸酯的重量含量少於5%時，其將難以供予可撓性，且當單官能(甲基)丙烯酸酯的重量含量大於10%時，將會降損硬度特性。

【0043】 在本發明的一實施例中，光聚合起始劑是用以光固化第一硬塗佈組成物，且並未特別限制，可使用該技術領域中通常使用的起始劑。

【0044】 光聚合起始劑可分類為類型I (Type I) 光聚合起始劑與類型II (Type II) (奪氫(hydrogen abstraction)型) 光聚合起始劑。類型I光聚合起始劑中自由基藉由化學結構或分子結合能的差異造成分子分解而產生。在類型II (奪氫型) 中，三級胺係

併作為共起始劑 (co-initiator)。類型I光聚合起始劑的具體範例可包括苯乙酮類 (acetophenones)，例如4-苯氧基二氯苯乙酮 (4-phenoxydichloroacetophenone)、4-叔丁基二氯苯乙酮 (4-t-butyldichloroacetophenone)、4-叔丁基三氯苯乙酮 (4-t-butyltrichloroacetophenone)、二乙氧基苯乙酮 (diethoxyacetophenone)、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one)、1-(4-異丙苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮 (1-(4-isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-one)、1-(4-十二烷基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮 (1-(4-dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-one)、4-(2-羥基乙氧基)-苯基(2-羥基-2-丙基)酮 (4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl(2-hydroxy-2-propyl)ketone)、1-羥基環己基苯基酮 (1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone)、或類似物；苯偶姻類 (benzoin)s，例如苯偶姻、苯偶姻甲醚 (benzoin methyl ether)、苯偶姻乙醚 (benzoin ethyl ether)、苄基二甲基縮酮 (benzyl dimethyl ketal)、或類似物；醯基磷氧化物 (acylphosphine oxides)；二茂鈦化合物 (titanocene compounds)；及類似物。類型II光聚合起始劑的具體範例可包括二苯甲酮類 (benzophenones)，例如二苯甲酮、苯甲醯苯甲酸 (benzoyl benzoic acid)、苯甲醯苯甲酸甲醚 (benzoyl benzoic acid methyl ether)、4-苯基二苯甲酮 (4-phenylbenzophenone)、羥基二苯甲酮

(hydroxybenzophenone)、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫醚
(4-benzoyl-4'-methyldiphenylsulfide)、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯
甲酮 (3,3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone)、或類似物；及噻
噸酮類 (thioxanthenes)，例如噻噸酮 (thioxanthone)、2-氯噻噸
酮 (2-chlorothioxanthone)、2-甲基噻噸酮
(2-methylthioxanthone)、2,4-二甲基噻噸酮
(2,4-dimethylthioxanthone)、異丙基噻噸酮
(isopropylthioxanthone)；或類似物。這些光聚合起始劑可單獨
或合併二或多個使用。此外，類型I光聚合起始劑與類型II光聚合
起始劑可一起使用。

【0045】 基於第一硬塗佈組成物之總重量為100%，可含有光
聚合起始劑的量為重量0.1至5%，較佳為重量1至3%。若起始劑的
重量含量少於0.1%，固化程度可能會不夠，且因此最終獲得之塗
膜的機械性質與黏著力會下降。若起始劑的重量含量高於5%，可
能會因為固化收縮而發生黏合失敗、裂紋及翹曲現象。

【0046】 在本發明的一實施例中，溶劑並未特別限制，可使
用該技術領域中通常使用的溶劑。

【0047】 溶劑的具體範例可包括醇類溶劑，例如甲醇、乙醇、
異丙醇、丁醇、丙烯二醇甲氧基醇 (propylene glycol methoxy
alcohol) 等；酮類溶劑，例如甲基乙基酮 (methyl ethyl ketone)、
甲基丁基酮 (methyl butyl ketone)、甲基異丁基酮 (methyl isobutyl
ketone)、二乙基酮 (diethyl ketone)、二丙基酮 (dipropyl ketone)

等；醋酸酯溶劑，例如乙酸甲酯 (methyl acetate)、乙酸乙酯 (ethyl acetate)、乙酸丁酯 (butyl acetate)、甲氧基丙二醇乙酸酯 (propylene glycol methoxy acetate) 等；賽珞蘇 (cellosolves) 溶劑，例如甲基賽珞蘇 (methyl cellosolve)、乙基賽珞蘇 (ethyl cellosolve)、丙基賽珞蘇 (propyl cellosolve) 等；烴類 (hydrocarbons) 溶劑，例如正己烷 (n-hexane)、正庚烷 (n-heptane)、苯、甲苯、二甲苯等；及類似物。這些溶劑可單獨或合併二或更多者使用。

【0048】 基於硬塗佈組成物之總重量為100%，可含有溶劑的量為重量5至90%，較佳為重量10至85%。若溶劑的重量含量少於5%，黏度可能增加而使得可加工性質劣化。若溶劑的重量含量高於90%，會難以調變塗膜的厚度，並可能會發生乾燥不勻而造成外觀上的缺陷。

【0049】 在本發明的一實施例中，第一硬塗佈組成物可更包括無機顆粒，以更進一步提升機械性質。

【0050】 無機顆粒可具有平均顆粒粒徑1至100 nm，較佳5至50 nm。這些無機顆粒均勻地形成在塗膜中，並能夠提升機械性質，例如抗磨耗性、抗刮擦性及鉛筆硬度。若顆粒粒徑小於上述範圍，組成物中會發生附聚現象因而無法形成均勻的塗膜且無法達成上述期望的效果。另一方面，若顆粒粒徑超過上述範圍，最後獲得的塗膜不但可能光學性質會退化，且機械性質也可能會減弱。

【0051】 無機顆粒可為金屬氧化物，且可使用擇自由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 BaTiO_3 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Ti_3O_5 、ITO、IZO、ATO、 ZnO-Al 、 Nb_2O_3 、 SnO 及 MgO 所構成之群組之一者。具體而言，可使用 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 及類似物。

【0052】 無機顆粒可直接製造或從市面上購得。在從市面上購得之產物的情況中，可使用無機顆粒以重量10至80%之濃度分散在有機溶劑中的產物。

【0053】 基於第一硬塗佈組成物之總重量為100%，可含有無機顆粒的量為重量5至50%。當無機顆粒的重量含量少於5%時，機械性質例如抗磨耗性、抗刮擦性及鉛筆硬度可能會不足，且當無機顆粒的重量含量超過50%時，會阻礙可固化性質而造成機械性質的損弱，並造成外觀上的缺陷。

【0054】 在本發明的一實施例中，第一硬塗佈組成物除了以上所述的成分之外，可更包括所屬技術領域中通常使用的成分，例如調平劑、紫外光穩定劑、熱穩定劑、及類似物。

【0055】 可使用調平劑以提供組成物在塗佈期間的滑順性及塗佈塗膜性質。對於調平劑，可選擇並使用從市面上購得的矽型、氟型、及丙烯酸聚合物型調平劑。舉例來說，可使用BYK-323、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-373、BYK-375、BYK-377、BYK-378、BYK-3570（可從BYK Chemie取得）、TEGO Glide 410、TEGO Glide 411、TEGO Glide 415、TEGO Glide 420、TEGO Glide 432、TEGO Glide 435、TEGO Glide 440、TEGO Glide 450、TEGO

Glide 455、TEGO Rad 2100、TEGO Rad 2200N、TEGO Rad 2250、TEGO Rad 2300、TEGO Rad 2500（可從Degussa取得）、FC-4430及FC-4432（可從3M取得），或類似物。基於第一硬塗佈組成物之總重量為100%，可含有調平劑的量為重量0.1至1%。

【0056】 由於固化之塗膜的表面會由於連續暴露於紫外線而分解使得變色且碎裂，可添加紫外光穩定劑以遮蔽或吸收此紫外線達到保護塗膜的目的。紫外光穩定劑可依據反應機制分類為吸收劑、消光劑(quencher)、及受阻胺光穩定劑(hindered amine light stabilizer; HALS)。也可依據化學結構分類為水楊酸苯酯(phenyl salicylate)(吸收劑)、二苯甲酮(benzophenone)(吸收劑)、苯並三唑(Benzotriazole)(吸收劑)、鎳衍生物(消光劑)、自由基捕捉劑(radical scavenger)。在本發明的一實施例中，紫外光穩定劑並未特別限制，只要其能夠不明顯改變塗膜的初始顏色即可。

【0057】 熱穩定劑可為能從市面上購得的產物，並可獨立或混合使用為主要熱穩定劑的多酚系型熱穩定劑、為次位之熱穩定劑的亞磷酸酯系型熱穩定劑、及內酯系型熱穩定劑。

【0058】 上述紫外線穩定劑和熱穩定劑能夠在不影響紫外線固化性的水準上以適當的含量使用。

【0059】 第一硬塗佈組成物可以已知的塗佈製程適當地塗佈至基底膜上，方法例如模塗佈機(die coater)、氣刀(air knife)、逆輓(reverse roll)、噴塗(spray)、刮刀(blade)、澆鑄(casting)、

凹版印刷 (gravure)、微凹版印刷 (micro gravure)、旋塗 (spin coating) 等。

【0060】 在將第一硬塗佈組成物塗佈至基底膜上之後，可在 30至150℃的環境下執行乾燥製程10秒至1小時，更具體而言30秒至30分鐘，來汽化揮發物質，然後進行UV固化製程。UV固化可執行照射約0.01至10 J/cm²，較佳0.1至2 J/cm²的UV射線。

【0061】 <第二硬塗佈組成物>

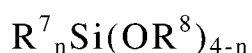
【0062】 在本發明的一實施例中，第二硬塗佈組成物可包括光可固化環氧樹脂、光聚合起始劑及溶劑。

【0063】 此外，若需要，第二硬塗佈組成物可更包括無機顆粒，並可更括添加劑，例如調平劑、紫外光穩定劑、熱穩定劑、及類似物。

【0064】 光可固化環氧樹脂可包括具有環氧基的烷氧基矽烷化合物或聚矽氧樹脂。

【0065】 在本發明的一實施例中，具有環氧基的烷氧基矽烷化合物可包括由以下化學式3表示的化合物：

[化學式3]



其中，R⁷為環氧基，R⁸為C₁-C₂₀烷基，且n為1至3之整數。

【0066】 於此使用的C₁-C₂₀烷基是指具有1至20個碳原子之線性或分支的烴基，且其範例包括甲基、乙基、正丙基

(n-propyl)、異丙基 (i-propyl)、正丁基、異丁基、叔丁基 (t-butyl)、正戊基、正己基，及類似物，但不限於此。

【0067】 具有環氧基的烷氧基矽烷化合物由環氧基表現陽離子光聚合反應。陽離子光聚合反應在表面上展現出相當低的收縮且不會引起氧抑制反應。因此，能夠有穩定的固化現象，且固化率優異。此外，由烷氧基矽烷化合物之溶膠-凝膠反應製得的聚矽氧樹脂，由於其存在矽氧網狀物，因此會有陽離子光聚合快速發生且固化率優異的特性。此具有環氧基的烷氧基矽烷化合物與聚矽氧樹脂能對硬塗佈組成物提供優異的硬度，並同時提供優異的可撓性。

【0068】 以化學式3表示之具有環氧基的烷氧基矽烷化合物可擇自由2-(3,4-環氧環己烷)乙基三甲氧基矽烷 (2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane)、2-(3,4-環氧環己烷)乙基三乙氧基矽烷 (2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilane)、3-環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷 (3-glycidoxypropyl trimethoxysilane)、及3-環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷 (3-glycidoxypropyl triethoxysilane) 所構成之群組。

【0069】 具有環氧基的聚矽氧樹脂可由烷氧基矽烷化合物的水解溶膠-凝膠反應製得。

【0070】 具體而言，作為起始材料之烷氧基矽烷的烷氧基與水產生水解反應形成羥基，並與另一烷氧基矽烷化合物的烷氧基或羥基進行縮合反應產生矽氧鍵結而形成聚矽氧。

【0071】 較佳可引入觸媒以促進水解溶膠-凝膠反應。可使用的觸媒可包括酸觸媒，例如乙酸 (acetic acid)、磷酸 (phosphoric acid)、硫酸、氫氯酸、硝酸、氯磺酸 (chlorosulfonic acid)、對甲基苯甲酸 (para-toluic acid)、三氯乙酸 (trichloroacetic acid)、聚磷酸 (polyphosphoric acid)、焦磷酸 (pyrophosphoric acid)、碘酸 (iodic acid)、酒石酸 (tartaric acid)、過氯酸 (perchloric acid)；鹼觸媒，例如氨 (ammonia)、氫氧化鈉、正丁胺 (n-butylamine)、二正丁胺 (di-n-butylamine)、三正丁胺 (tri-n-butylamine)、咪唑 (imidazole)、過氯酸銨 (ammonium perchlorate)、氫氧化鉀 (potassium hydroxide)、氫氧化鋇 (barium hydroxide)；離子樹脂，例如Amberite IPA-400(Cl)；及類似物。觸媒的使用量並未特別限制，且基於烷氧基矽烷為100重量份，觸媒加入的量可為0.0001至10重量份。

【0072】 水解溶膠-凝膠反應的執行可在室溫下進行攪拌6至144小時，並也可在60至80°C的環境下進行攪拌12至36小時以加速反應速率，並執行完全的縮合反應。

【0073】 基於第二硬塗佈組成物之總重量為100%，可含有烷氧基矽烷化合物或聚矽氧樹脂的量為重量30至60%，較佳為重量35至55%。當烷氧基矽烷化合物或聚矽氧樹脂的重量含量少於

30%時，會變得難以確保硬度。當重量含量大於60%時，塗膜會有裂紋，且會變得難以供予彎曲性質。

【0074】 在本發明的一實施例中，光聚合起始劑是用以光固化第二硬塗佈組成物，且起始劑並未特別限制，可使用該技術領域中通常使用的任何起始劑。

【0075】 對於光聚合起始劑，可使用能夠由例如可見光、紫外光、X-光線、電子束之具有活化能量射線的照射產生陽離子物質或路易士酸而起始陽離子光可固化成分之聚合反應的陽離子光聚合起始劑，或類似物。

【0076】 由於陽離子光聚合起始劑是由光線激起觸媒作用，因此即使與陽離子光可固化成分混合，其在儲存穩定性及可加工性質上仍為優異。能由照射活化能量射線產生陽離子物質及路易士酸之化合物的範例包括鎊鹽類（onium salt），例如芳香族重氮鹽類（aromatic diazonium salt）、芳族鎊鹽類（aromatic iodonium salt）、或芳族鎊鹽類（aromatic sulfonium salt）；鐵-芳炔錯合物（iron-allene complex），及類似物。這些範例中，以芳族鎊鹽類為較佳，這是因為其即使在約300 nm的波長區域中仍具有紫外光吸收性質，故具有優異的可固化性質並能供予優異的塗膜特性。這些陽離子光聚合起始劑可單獨或合併二或更多者使用。

【0077】 基於第二硬塗佈組成物之總重量為100%，可含有光聚合起始劑的量為0.1至5%。當光聚合起始劑的重量含量少於

0.1%時，固化速率緩慢，且當光聚合起始劑的重量含量大於5%時，可能會由於過度的固化而在硬塗層中發生裂紋。

【0078】 第二硬塗佈組成物中含有的其它成分，及其塗佈、乾燥、及固化方法係與那些用以說明第一硬塗佈組成物的部分相同，因此不再重複贅述。

【0079】 本發明之一實施例是有關於具有上述硬塗膜的影像顯示裝置。舉例來說，本發明的硬塗膜可用做影像顯示裝置的視窗，特別是可撓式顯示器的視窗。再者，本發明的硬塗膜可藉由附加至偏光板、感測器、或類似物而被使用。

【0080】 根據本發明之一實施例的硬塗膜可用於各種操作模式的液晶裝置，包括反射式、穿透式、半反射半穿透式、扭轉向列型（twisted nematic (TN)）、超扭轉向列型（super-twisted nematic (STN)）、光學補償彎曲型（optically compensated bend (OCB)）、混合排列向列型（hybrid-aligned nematic (HAN)）、垂直排列（vertical alignment (VA)）型、及平面內切換型（in-plane switching (IPS)）液晶裝置。根據本發明之一實施例的硬塗膜也可使用於各種影像顯示裝置，包括電漿顯示器、場發射顯示器、有機電致發光顯示器、無機電致發光顯示器、電子紙、及類似物。

【0081】 以下將參照範例、比較例、與試驗範例更詳細說明本發明。對於所屬技術領域中的通常知識者而言，顯然了解這些

範例、比較例、與試驗範例只是為了說明目的，並非用以限制本發明之範圍。

【0082】 製備範例1：製備第一硬塗佈組成物

【0083】 基於第一硬塗佈組成物之總重量為100%，利用攪拌器混合重量40%之具有端（甲基）丙烯酸酯基的樹枝狀化合物（SP-1106，由Miwon Specialty Chemicals製造）、重量5%之單官能丙烯酸酯（丙烯酸丁酯）、重量39%之無機氧化矽（silica）顆粒（顆粒粒徑為10-15 nm）、重量2.5%之光聚合起始劑（1-羥基環己基苯基酮）、重量0.5%之調平劑（BYK-3570，BYK Chemie製造）、及重量13%之溶劑（甲基乙基酮），並接著使用聚丙烯（PP）過濾介質進行過濾以製備出第一硬塗佈組成物。

【0084】 製備範例2：製備第二硬塗佈組成物

【0085】 基於第二硬塗佈組成物之總重量為100%，利用攪拌器混合重量40%之聚矽氧樹脂（SP-3T，由Shin-A T & C製造）、重量5%之無機氧化矽顆粒（顆粒粒徑為10-15 nm）、重量2.5%之光聚合起始劑（雙（4-甲基苯基）碘六氟磷酸鹽（bis(4-methylphenyl)iodonium hexafluorophosphate））、重量0.5%之調平劑（BYK-3570，由BYK Chemie製造）、及重量52%之溶劑（甲基乙基酮），並接著使用聚丙烯過濾介質進行過濾以製備出第二硬塗佈組成物。

【0086】 範例1至3及比較例1至2：製備硬塗膜

【0087】 範例1：

【0088】 製備範例1中製備的第一硬塗佈組成物塗佈在作為基底之光學聚亞醯胺膜（100 μm ）的一表面上，在80°C之烘箱中乾燥5分鐘，然後在高壓水銀燈中照射0.5 J/cm²之UV光線以形成第一硬塗層之後，從而具有5 μm 之厚度。然後，製備範例2中製備的第二硬塗佈組成物塗佈在第一硬塗層上，在80°C之烘箱中乾燥5分鐘，並然後在高壓水銀燈中照射0.5 J/cm²之UV光線以形成第二硬塗層之後，從而具有5 μm 之厚度。藉此，製備出硬塗膜。

【0089】 範例2：

【0090】 硬塗膜係以範例1中相同的方法製備，除了是將製備範例1中製備的第一硬塗佈組成物塗佈在基底的一表面上，在乾燥之後從而具有7 μm 之厚度，且是將製備範例2中製備的第二硬塗佈組成物塗佈在第一硬塗層上，在乾燥以形成第二硬塗層之後從而具有3 μm 之厚度。

【0091】 範例3：

【0092】 硬塗膜係以範例1中相同的方法製備，除了是將製備範例1中製備的第一硬塗佈組成物塗佈在基底的一表面上，在乾燥之後從而具有3 μm 之厚度，且是將製備範例2中製備的第二硬

塗佈組成物塗佈在第一硬塗層上，在乾燥以形成第二硬塗層之後從而具有7 μm 之厚度。

【0093】 比較例1：

【0094】 硬塗膜係以範例1中相同的方法製備，除了是將製備範例1中製備的第一硬塗佈組成物塗佈在基底的一表面上，在乾燥之後從而具有5 μm 之厚度，且是將製備範例1中製備的第一硬塗佈組成物塗佈在第一硬塗層上，在乾燥以形成第二硬塗層之後從而具有5 μm 之厚度。

【0095】 比較例2：

【0096】 硬塗膜係以範例1中相同的方法製備，除了是將製備範例2中製備的第二硬塗佈組成物塗佈在基底的一表面上，在乾燥之後從而具有5 μm 之厚度，且是將製備範例2中製備的第二硬塗佈組成物塗佈在第一硬塗層上，在乾燥以形成第二硬塗層之後從而具有5 μm 之厚度。

【0097】 試驗範例1：

【0098】 試驗範例1-1：

【0099】 製備範例1中製備的第一硬塗佈組成物塗佈在作為基底之光學聚亞醯胺膜（100 μm ）的一表面上，在80°C之烘箱中乾燥5分鐘，然後在高壓水銀燈中照射0.5 J/cm²之UV光線以在基

底膜上只形成第一硬塗層之後，從而具有3 μm 之厚度，藉此獲得第一硬塗膜。

【0100】 翹曲值是藉由將硬塗膜切斷為10 cm×10 cm之尺寸，留在25°C、48%RH環境下24小時，放置該膜於平坦的玻璃板上，使得其凸形表面係接觸玻璃板，並然後量測從玻璃板（參考表面）至四個角落之高度的平均而獲得。正翹曲係以（+）值表示，且相反翹曲係以（-）值表示。

【0101】 量測出的翹曲值為3 mm。

【0102】 試驗範例1-2：

【0103】 硬塗膜係以試驗範例1-1中相同的方法製備，除了是塗佈第一硬塗佈組成物，在乾燥之後從而具有5 μm 之厚度，且量測其翹曲值。

【0104】 量測出的翹曲值為5 mm。

【0105】 試驗範例1-3：

【0106】 硬塗膜係以試驗範例1-1中相同的方法製備，除了是塗佈第一硬塗佈組成物，在乾燥之後從而具有7 μm 之厚度，且量測其翹曲值。

【0107】 量測出的翹曲值為7 mm。

【0108】 試驗範例1-4：

【0109】 硬塗膜係以試驗範例1-1中相同的方法製備，除了是使用第二硬塗佈組成物替代第一硬塗佈組成物，並量測其翹曲值。

【0110】 量測出的翹曲值為-10 mm。

【0111】 試驗範例1-5：

【0112】 硬塗膜係以試驗範例1-2中相同的方法製備，除了是使用第二硬塗佈組成物替代第一硬塗佈組成物，並量測其翹曲值。

【0113】 量測出的翹曲值為-15 mm。

【0114】 試驗範例1-6：

【0115】 硬塗膜係以試驗範例1-3中相同的方法製備，除了是使用第二硬塗佈組成物替代第一硬塗佈組成物，並量測其翹曲值。

【0116】 量測出的翹曲值為-20 mm。

【0117】 試驗範例2：

【0118】 範例與比較例中製備之硬塗膜的物理性質是藉由以下所述的方法量測，且結果顯示在下表1中。

【0119】 (1) 室溫時抗彎曲性

【0120】 硬塗膜（寬×長= 10 mm × 100 mm）彎折成一半使得膜面之間的距離為6 mm。然後，當再將膜張開時，用肉眼確認裂紋是否有發生在彎折處，並藉此評價室溫時的抗彎曲性。

【0121】 <評價標準>

【0122】 ◎：彎折處沒有發生裂紋

【0123】 ○-A：彎折處有發生裂紋（長度等於或小於5 mm，且數量等於或少於5個）

【0124】 ○-B：彎折處有發生裂紋（長度等於或小於5 mm，且數量大於5個並等於或少於10個）

【0125】 ○-C：彎折處有發生裂紋（長度等於或小於5 mm，且數量大於10個）

【0126】 △-A：彎折處有發生裂紋（長度大於5 mm並等於或小於10 mm，且數量等於或少於5個）

【0127】 △-B：彎折處有發生裂紋（長度大於5 mm並等於或小於10 mm，且數量大於5個並等於或少於10個）

【0128】 △-C：彎折處有發生裂紋（長度大於5 mm並等於或小於10 mm，且數量大於10個）

【0129】 ×：彎折處發生破裂

【0130】 （2）高溫-高濕度時抗彎曲性

【0131】 硬塗膜（寬×長= 10 mm × 100 mm）彎折成一半使得膜面之間的距離為6 mm，且然後留在85°C且相對濕度85%的環境

下24小時。然後，當再將膜張開時，用肉眼確認裂紋是否有發生在彎折處，並藉此評價抗彎曲性。

【0132】 <評價標準>

【0133】 ◎：彎折處沒有發生裂紋

【0134】 ○-A：彎折處有發生裂紋（長度等於或小於5 mm，且數量等於或少於5個）

【0135】 ○-B：彎折處有發生裂紋（長度等於或小於5 mm，且數量大於5個並等於或少於10個）

【0136】 ○-C：彎折處有發生裂紋（長度等於或小於5 mm，且數量大於10個）

【0137】 △-A：彎折處有發生裂紋（長度大於5 mm並等於或小於10 mm，且數量等於或少於5個）

【0138】 △-B：彎折處有發生裂紋（長度大於5 mm並等於或小於10 mm，且數量大於5個並等於或少於10個）

【0139】 △-C：彎折處有發生裂紋（長度大於5 mm並等於或小於10 mm，且數量大於10個）

【0140】 ×：彎折處發生破裂

【0141】 （3）鉛筆硬度

【0142】 鉛筆硬度是使用鉛筆硬度測試機（PHT，韓國Sukbo Science公司製造）施加500 g的荷重量測。鉛筆使用三菱公司（Mitsubishi Corporation）製品，且各鉛筆硬度進行5次量測。當

發現二或更多個劃痕時，判定其為有缺陷的，並記錄判定為OK的最大硬度。

【0143】 (4) 翹曲

【0144】 將範例與比較例中製備的硬塗膜切斷為10 cm×10 cm之尺寸，留在25°C、48%RH環境下24小時，並然後放置在一平玻璃板上，使得其凸形表面係與玻璃板接觸。接著，量測從玻璃板之底部（參考表面）到四個角落之高度的平均以獲得翹曲值。結果係基於以下評價標準紀錄。

【0145】 <評價標準>

【0146】 ◎：四個角落的平均高度等於或小於20 mm

【0147】 ○：四個角落的平均高度大於20 mm且等於或小於50 mm

【0148】 △：四個角落的平均高度大於50 mm

【0149】 ×：四個角落完全地浮起，且膜翹曲成圓筒狀

【0150】 (5) 抗刮擦性

【0151】 抗刮擦性是使用鋼絲棉測試機（WT-LCM100，韓國Protec公司製造），在1 kg/（2 cm×2 cm）之荷重下使其往復運動10次進行測試。鋼絲棉使用編號0000款（#0000）。

【0152】 <評價標準>

【0153】 S：0個劃痕

【0154】 A：1至10個劃痕

【0155】 B：11至20個劃痕

【0156】 C：21至30個劃痕

【0157】 D：等於或大於31個劃痕

【表 1】

	室溫時抗 彎曲性	高溫-高 濕度時抗 彎曲性	鉛筆硬度	翹曲		抗刮擦性
				AB<0	◎	
範例 1	◎	◎	3H	AB<0	◎	A
範例 2	◎	◎	3H	AB<0	◎	A
範例 3	○-A	○-A	3H	AB<0	◎	A
比較例 1	△-B	△-C	3H	AB>0	×	C
比較例 2	△-B	×	3H	AB>0	×	C

【0158】 如表1所示，根據本發明之範例1至3的硬塗膜不但具有優異的抗彎曲性與抗刮擦性，並抑制翹曲現象發生。另一方面，能發現比較例1與2之硬塗膜的抗彎曲性質、抗刮擦性及翹曲特性差。

【0159】 綜上所述，雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明。本發明所屬技術領域中具有通常知識者，

在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾。因此，本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

無



201825615

申請日：

IPC 分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】硬塗膜及其之影像顯示裝置

【英文發明名稱】Hard Coating Film and Image Display Device

Having the Same

【中文】

本發明提出一種硬塗膜，其中一第一硬塗層與一第二硬塗層係層壓在一基底膜的一側上，其中，當該第一硬塗層與該第二硬塗層的翹曲值分別為 A 及 B 時， $AB < 0$ 。根據本發明之硬塗膜能最小化翹曲的發生，同時具有優異的抗彎曲性與抗刮擦性。

【英文】

The present invention provides a hard coating film in which a first hard coating layer and a second hard coating layer are laminated on one side of a substrate film, wherein, $AB < 0$ when the curl values of the first hard coating layer and the second hard coating layer are A and B, respectively. The hard coating film according to the present invention can minimize the occurrence of curling while having excellent bending resistance and scratch resistance.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種硬塗膜，其中一第一硬塗層與一第二硬塗層係層壓在一基底膜的一側上，其中當該第一硬塗層與該第二硬塗層的翹曲值分別為A及B時， $AB < 0$ 。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗層與該第二硬塗層分別具有1至10 μm 之厚度。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗層係由一第一硬塗佈組成物形成，該第一硬塗佈組成物包括光可固化丙烯酸系樹脂、光聚合起始劑及溶劑，且該第二硬塗層係由一第二硬塗佈組成物形成，該第二硬塗佈組成物包括光可固化環氧樹脂、光聚合起始劑及溶劑。

【第4項】 如申請專利範圍第3項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗層係由一第一硬塗佈組成物形成，該第一硬塗佈組成物包括具有一端（甲基）丙烯酸酯基的樹枝狀化合物、單官能（甲基）丙烯酸酯、光聚合起始劑及溶劑，且該第二硬塗層係由一第二硬塗佈組成物形成，該第二硬塗佈組成物包括具有環氧基的烷氧基矽烷化合物或聚矽氧樹脂、光聚合起始劑、及溶劑。

【第5項】 如申請專利範圍第3項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗佈組成物與該第二硬塗佈組成物更包括無機顆粒。

【第6項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗層的該翹曲值是(+)，且該第二硬塗層的該翹曲值是(-)。

【第7項】 一種影像顯示裝置，具有如申請專利範圍第1至6項其中任一項所述之硬塗膜。

【第8項】 一種可撓式顯示裝置的視窗，具有如申請專利範圍第1至6項其中任一項所述之硬塗膜。

【第9項】 一種偏光板，具有如申請專利範圍第1至6項其中任一項所述之硬塗膜。

【第10項】 一種觸控感測器，具有如申請專利範圍第1至6項其中任一項所述之硬塗膜。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種硬塗膜，其中一第一硬塗層與一第二硬塗層係層壓在一基底膜的一側上，其中當該第一硬塗層與該第二硬塗層的翹曲值分別為A及B時， $AB < 0$ 。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗層與該第二硬塗層分別具有1至10 μm 之厚度。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗層係由一第一硬塗佈組成物形成，該第一硬塗佈組成物包括光可固化丙烯酸系樹脂、光聚合起始劑及溶劑，且該第二硬塗層係由一第二硬塗佈組成物形成，該第二硬塗佈組成物包括光可固化環氧樹脂、光聚合起始劑及溶劑。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗層係由一第一硬塗佈組成物形成，該第一硬塗佈組成物包括具有一端（甲基）丙烯酸酯基的樹枝狀化合物、單官能（甲基）丙烯酸酯、光聚合起始劑及溶劑，且該第二硬塗層係由一第二硬塗佈組成物形成，該第二硬塗佈組成物包括具有環氧基的烷氧基矽烷化合物或聚矽氧樹脂、光聚合起始劑、及溶劑。

【第5項】 如申請專利範圍第3項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗佈組成物與該第二硬塗佈組成物更包括無機顆粒。

【第6項】 如申請專利範圍第1項所述之硬塗膜，其中該第一硬塗層的該翹曲值是(+)，且該第二硬塗層的該翹曲值是(-)。

【第7項】 一種影像顯示裝置，具有如申請專利範圍第1至6項其中任一項所述之硬塗膜。

【第8項】 一種可撓式顯示裝置的視窗，具有如申請專利範圍第1至6項其中任一項所述之硬塗膜。

【第9項】 一種偏光板，具有如申請專利範圍第1至6項其中任一項所述之硬塗膜。

【第10項】 一種觸控感測器，具有如申請專利範圍第1至6項其中任一項所述之硬塗膜。