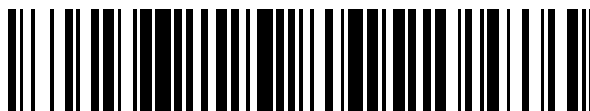


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 040**

51 Int. Cl.:

C09D 183/14 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.12.2015 PCT/KR2015/014594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2016 WO16108676**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2015 E 15875770 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3241875**

54 Título: **Composición de resina para recubrimiento duro y película de recubrimiento duro que comprende una forma curada de la misma como capa de recubrimiento**

30 Prioridad:

31.12.2014 KR 20140196056

30.12.2015 KR 20150190456

30.12.2015 KR 20150190471

30.12.2015 KR 20150190464

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2020

73 Titular/es:

KOLON INDUSTRIES, INC. (100.0%)

110, Magokdong-ro, Gangseo-gu

Seoul 07793, KR

72 Inventor/es:

AHN, SANG HYUN;

WOO, HAK YONG;

JUNG, HAK GEE;

LEE, DONG HEE;

AN, BYUNG JOON y

KIM, HANG GEUN

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 791 040 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de resina para recubrimiento duro y película de recubrimiento duro que comprende una forma curada de la misma como capa de recubrimiento

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina para un recubrimiento duro y a una película de recubrimiento duro que incluye un producto curado de la misma como capa de recubrimiento.

10

Antecedentes

Generalmente, el vidrio se ha utilizado sin reservas como material para importantes productos comerciales, incluyendo productos ópticos funcionales, tales como ventanas para diversos productos electrónicos, pantallas táctiles para ordenadores, lentes, techos solares para automóviles, pantallas ópticas, placas de guía de luz y placas frontales de LED. Sin embargo, el vidrio resulta problemático puesto que es pesado, se rompe con facilidad y tiene tasas de defectos muy elevadas al procesar los productos, por lo que se está realizando una investigación exhaustiva de los materiales capaces de superar los problemas con el vidrio.

15

Ante esta situación, se utiliza principalmente una película de polímero transparente como material clave en las industrias de pantallas ópticas y transparentes, y está recibiendo especial atención en las industrias de pantallas en lugar del vidrio gracias a su peso ligero y a su facilidad de procesamiento. Sin embargo, una película de polímero adolece de una baja dureza de superficie y, por lo tanto, de una escasa resistencia al desgaste, en comparación con el vidrio, por lo que se está analizando como una cuestión importante un procedimiento de recubrimiento de alta dureza para aumentar la dureza de superficie de la película de polímero, es decir, una técnica de recubrimiento duro.

20

Los materiales para uso en recubrimientos duros se pueden clasificar en materiales orgánicos, materiales inorgánicos y materiales híbridos orgánicos/inorgánicos. En este caso, los materiales orgánicos presentan flexibilidad y capacidad de moldeo, pero baja dureza de superficie y los materiales inorgánicos presentan alta dureza de superficie y transparencia, pero poca flexibilidad y capacidad de moldeo. Aunque los materiales híbridos orgánicos/inorgánicos, que presentan las ventajas de dos materiales, están recibiendo, por tanto, gran atención en la actualidad y se está llevando a cabo investigaciones exhaustivas al respecto, todavía resulta difícil implementar las ventajas de los dos materiales anteriores.

30

Mientras tanto, un agente de recubrimiento fotocurable o termoendurecible resulta normalmente útil para un recubrimiento duro. Un agente de recubrimiento fotocurable permite llevar a cabo un procedimiento de curado en poco tiempo y también permite el curado a temperatura ambiente, por lo que se utiliza como agente de recubrimiento para proteger la superficie de varios productos plásticos. Para que un agente de recubrimiento de este tipo sirva con eficacia para una aplicación óptica, la dureza y la adhesión a la película deben ser altas y no deben producirse revenido ni efecto de irisación. En particular, el revenido debe controlarse porque puede suponer un inconveniente importante en un procedimiento de rollo a rollo para la producción en masa y puede causar problemas de durabilidad cuando se procesan los productos. Además, a medida que la industria de las pantallas entra en la era de las pantallas flexibles, existe la necesidad esencial de una película de recubrimiento duro que presente una gran flexibilidad.

45

Con respecto al agente de recubrimiento fotocurable o termoendurecible para uso en productos ópticos, la publicación de solicitud de patente coreana n.º 2010-0041992 divulga una composición de película de recubrimiento duro de alta dureza que incluye un oligómero de acrilato de poliuretano curable por UV. La invención divulgada en esta patente permite minimizar el revenido y prevenir el efecto de irisación debido a la interferencia de la luz, pero el problema de la baja dureza de superficie de la película de recubrimiento duro no se ha superado.

50

Además, la patente internacional n.º WO2013-187699 divulga una composición de resina de siloxano de alta dureza que tiene un grupo epoxi alicíclico, un procedimiento de preparación de la misma y una película óptica que incluye un producto curado de la misma. En esta técnica convencional, se ha logrado una alta dureza de 9H, pero la resistencia a la intemperie puede volverse problemática debido al uso de un iniciador catiónico y un monómero único y siguen apareciendo los problemas de revenido. Asimismo, el documento KR 2012 0077459 A divulga una pintura óptica preparada a partir de un epoxisilano, un tetraalcoxisilano y un compuesto alcoxi metálico.

55

Cuando la dureza de superficie de la capa de recubrimiento duro aumenta al formar la red densa intermolecular de esta manera, la contractilidad puede aumentar, la flexibilidad puede disminuir y pueden producirse revenido y agrietamiento. Incluso si la flexibilidad aumenta y se resuelven el revenido y el agrietamiento, las limitaciones de dureza de superficie siguen estando presentes. Por consiguiente, se requiere con urgencia el desarrollo de un material de recubrimiento de alta dureza, que sea altamente flexible y tenga facilidad de procesamiento sin revenido, para obtener una amplia aplicación de una película de polímero.

60

65

Divulgación

Problema técnico

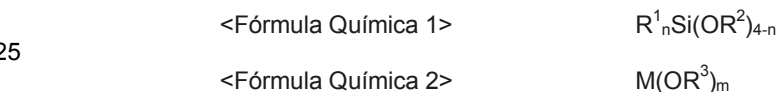
5 Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto proporcionar una composición de resina para un recubrimiento duro, que incluye, como compuesto orgánico-inorgánico, una resina de siloxano configurada tal como se reivindica, de manera que un alcoxisilano que tiene un grupo epoxi alicíclico y un metal alcoxi están químicamente unidos, asegurando así el espacio en la estructura molecular de la misma para mantener, de este modo, la dureza de superficie e impedir la contracción, sin revenido.

10 Además, la presente invención tiene por objeto proporcionar una composición de resina para un recubrimiento duro que incluye la resina de siloxano y una resina epoxi o acrílica.

15 Además, la presente invención tiene por objeto proporcionar una película de recubrimiento duro que incluye el producto curado de la composición de resina como capa de recubrimiento, exhibiendo así una alta dureza de superficie y una adhesión, resistencia al desgaste y resistencia al combamiento superiores, sin revenido.

Solución técnica

20 La presente invención proporciona una composición de resina para un recubrimiento duro, que comprende una resina de siloxano configurada de tal manera que los compuestos, que incluyen un alcoxisilano según la siguiente Fórmula Química 1 y un compuesto alcoxi metálico según la siguiente Fórmula Química 2, están químicamente unidos.



30 En las Fórmulas Químicas 1 y 2, R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₃ lineal que tiene un grupo epoxi alicíclico, R² es un grupo alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado, R³ es un grupo alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado, M es al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en aluminio, titanio y zinc, n es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 2 a 4.

35 De acuerdo con la invención, esta resina de siloxano no incluye un alcoxisilano químicamente unido de la siguiente Fórmula Química 3, además del alcoxisilano de la Fórmula Química 1 y el compuesto de alcoxi metálico de la Fórmula Química 2.



40 En la Fórmula Química 3, R³ es un grupo alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado.

Además, la presente invención proporciona una composición de resina para un recubrimiento duro que comprende la resina de siloxano reivindicada como primer componente y, como segundo componente, al menos una de entre una resina epoxi y una resina acrílica.

45 Además, una realización preferida de la presente invención proporciona una película de recubrimiento duro que comprende una película de sustrato y una capa de recubrimiento duro formada por curado de la composición de resina reivindicada en al menos una superficie de la película de sustrato.

Efectos ventajosos

50 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar una composición de resina para un recubrimiento duro, impidiendo que se revenga mediante la inhibición de la contracción mientras se mantiene una dureza de superficie superior y también se puede proporcionar una película de recubrimiento duro que incluye una capa de recubrimiento que presenta una alta dureza de superficie sin revenido utilizando la composición de resina anterior.
 55 En particular, la composición de resina de la presente invención puede garantizar un espacio intermolecular debido a la unión química de un metal alcoxi en una molécula basada en epoxi alicíclico y, por lo tanto, puede minimizar la contracción por curado, obteniendo así una alta dureza de superficie. Cuando se forma una capa de recubrimiento utilizando la composición de resina se puede evitar con eficacia el revenido de la película de recubrimiento duro.

60 Además, la composición de resina de la invención puede incluir una resina epoxi o acrílica, además de la resina de siloxano configurada de tal manera que los compuestos, que incluyen el alcoxisilano que tiene un grupo epoxi alicíclico y el compuesto alcoxi metálico están químicamente unidos, aumentando así aún más la adherencia y resistencia al combamiento.

Breve descripción del dibujo

La FIGURA 1 es un esquema de reacción que muestra el mecanismo de síntesis a través de un procedimiento sol-gel de una resina de siloxano contenida en una composición de resina para un recubrimiento duro de acuerdo con una primera realización de la presente invención.

5 Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención se refiere a una composición de resina para un recubrimiento duro que incluye una resina de siloxano configurada de tal manera que los compuestos que incluyen un alcoxisilano que tiene un grupo epoxi alicíclico y un compuesto alcoxi metálico están químicamente ligados.

En la presente invención, el alcoxisilano está representado por la siguiente Fórmula Química 1 y, en un aspecto preferido de la presente invención, el alcoxisilano de la Fórmula Química 1 es al menos uno seleccionado de entre 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltripropoxisilano.



En la Fórmula Química 1, R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_3 lineal que tiene un grupo epoxi alicíclico, R^2 es un grupo alquilo C_1 a C_4 , lineal o ramificado y n es un número entero de 1 a 3.

Más específicamente, el grupo epoxi alicíclico incluido en R^1 de Fórmula Química 1 tiene preferiblemente una estructura alicíclica formada por un grupo alquilo alicíclico C_3 a C_8 . En este caso, en la estructura alicíclica C_3 a C_5 , puede darse el revenido debido a una disminución en el intervalo intermolecular y, en la estructura alicíclica C_7 a C_8 , la reacción de curado epoxi puede progresar con lentitud y, por lo tanto, para aumentar la velocidad de curado o reducir el revenido, es preferible el uso de un grupo epoxi alicíclico C_6 , pero la presente invención no está necesariamente limitada a esto.

En la presente invención, el caso en el que la Fórmula Química 1 es un monómero basado en epoxi es muy significativo porque puede impedirse el revenido y puede garantizarse una alta dureza de superficie en virtud de una baja contracción por curado. Si la Fórmula Química 1 es un monómero acrílico, puede resultar una alta velocidad de curado y una alta dureza, pero la probabilidad de revenido puede aumentar debido a la alta contracción. Además, si la Fórmula Química 1 es un monómero basado en isocianato, se puede obtener una gran flexibilidad debido a un alto módulo elástico y, por lo tanto, la probabilidad de revenido puede disminuir, pero puede resultar en una baja dureza de superficie.

En la presente invención, la Fórmula Química 1 es un monómero basado en epoxi y, por lo tanto, puede exhibir una alta dureza de superficie en comparación con el grupo isocianato, y puede mostrar una baja contracción por curado en comparación con el grupo acrílico, impidiendo, de este modo, el revenido. En particular, dado que la Fórmula Química 1 de la presente invención es un monómero alicíclico basado en epoxi, se puede asegurar favorablemente un espacio intermolecular tras el curado en comparación con un monómero lineal basado en epoxi, por lo que la composición de resina para un recubrimiento duro de la presente invención puede suprimir la contracción por curado, evitando de este modo con eficacia el revenido. De este modo, la resina de siloxano de la presente invención permite que las moléculas de siloxano que tienen diversos pesos moleculares se reticulen densamente tras la fotopolimerización o polimerización térmica, obteniendo finalmente un producto curado de recubrimiento duro que tiene una alta dureza.

En este caso, dado que el revenido se genera esencialmente tras la contracción por curado, en la presente invención, la resina de siloxano, configurada de tal manera que los compuestos que incluyen no solo el alcoxisilano sino también el compuesto alcoxi metálico de la Fórmula Química 2 están químicamente unidos, se utiliza como componente principal de la composición de resina de recubrimiento duro. Específicamente, la estructura en la que se unen el alcoxisilano y el compuesto alcoxi metálico se incluye en la molécula de la misma, asegurando así con facilidad el espacio intermolecular debido al elemento metálico, por lo que la composición de resina de recubrimiento duro de la presente invención permite minimizar la contracción por curado para así reducir drásticamente el revenido.



En la Fórmula Química 2, R^3 es un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, M es al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en aluminio, titanio y zinc y m es un número entero de 2 a 4.

En la presente invención, se requiere que el compuesto alcoxi metálico esté contenido en una cantidad de 0,2 % en moles a 5,0 % en moles en función en la cantidad molar total del alcoxisilano y el compuesto alcoxi metálico, de modo que se pueda asegurar la facilidad de procesamiento y se pueda impedir con eficacia el revenido. Si la cantidad del compuesto alcoxi metálico es inferior al 0,2 % en moles, la prevención del revenido puede llegar a ser insignificante. En este caso, cuando se reduce la temperatura de reacción o se detiene la polimerización en poco tiempo, el compuesto metálico puede añadirse hasta el 5,0 % en moles. Si su cantidad supera el 5,0 % en moles, la

gelificación puede progresar rápidamente, aumentando así la probabilidad de aumentar rápidamente la viscosidad de la resina y la procesabilidad puede disminuir notablemente debido a la alta resistencia al disolvente, lo que hace imposible llevar a cabo la reacción de manera suficiente, por lo que el grado de aumento de la dureza de la superficie puede no ser grande. Por lo tanto, la cantidad del compuesto alcoxi metálico se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,2 % en moles a 3,0 % en moles.

Como referencia, la FIGURA 1 muestra un mecanismo de reacción que utiliza un procedimiento sol-gel en la reacción química del alcoxilano y el compuesto alcoxi metálico de acuerdo con la presente invención, en el que la resina de siloxano se puede obtener repitiendo la reacción de la Ruta 1 o la Ruta 2.

En la presente invención, la reacción para formar la resina de siloxano puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y, para promover la reacción, se puede realizar una agitación de 50 °C a 120 °C durante 1 hora a 120 horas. Además, se puede usar un catalizador para la reacción de hidrólisis y condensación y los ejemplos del mismo pueden incluir un catalizador ácido, tal como ácido clorhídrico, ácido acético, fluoruro de hidrógeno, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido yodhídrico, un catalizador base, tal como amoníaco, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de bario e imidazol, y una resina de intercambio iónico, tal como Amberlite, que puede utilizarse sola o en combinación. La cantidad de catalizador no está particularmente limitada, pero puede ser de 0,0001 a aproximadamente 10 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la resina de siloxano.

Cuando se lleva a cabo la reacción de hidrólisis y condensación, puede producirse un subproducto de alcohol, y la reacción inversa puede disminuirse eliminando el subproducto, y así la reacción directa puede llevarse a cabo más rápidamente, lo que permite controlar el velocidad de reacción. Una vez finalizada la reacción, el subproducto puede eliminarse aplicando calor a presión reducida.

La resina de siloxano sintetizada por la reacción de condensación se puede ajustar en viscosidad y velocidad de curado mediante los monómeros añadidos para la reacción, proporcionando así una composición de resina óptima adecuada para el uso final. Además, la resina de siloxano obtenida mediante la reacción anterior es capaz de garantizar un espacio intermolecular por reticulación, evitando así el revenido debido a la contracción por curado y obteniendo una alta dureza de superficie en virtud de la reticulación y el elemento metálico.

Por lo tanto, la resina de siloxano de la presente invención no incluye el compuesto de la Fórmula Química 3, y tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 22.000 y un índice de polidispersidad (PDI) de 1,5 a 3,1.

En la presente invención, el peso molecular y el PDI (Mw/Mn) se obtienen aplicando un peso molecular promedio en peso (Mw) y un peso molecular promedio en número (Mn), según convertidos en términos de estándar de poliestireno por cromatografía de permeación en gel (GPC) (e2695, hecha por Waters). De preferencia, se disolvió un polímero en una concentración del 1 % en tetrahidrofurano, se inyectó en una cantidad de 20 µl en GPC a una velocidad de flujo de 1,0 ml/min y se analizó a 30 °C. Además, se conectaron en serie dos columnas Styragel HR3, disponibles en Waters, se utilizó un detector RI (disponible en Waters, 2414) y la medición se realizó a 40 °C. Además, el peso molecular promedio en peso medido se dividió por el peso molecular promedio en número para obtener el PDI.

Además, la composición de recubrimiento duro de la presente invención incluye, como primer componente, la resina de siloxano y, como segundo componente, al menos uno de entre una resina epoxi y una resina acrílica. Más específicamente, el segundo componente es un monómero u oligómero que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo epoxi, un grupo oxetano, un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilato de uretano y un grupo acrilato con óxido de etileno (EO) añadido.

En la presente invención, cuando se incluye el segundo componente, puede producirse la unión de la resina de siloxano y el monómero o de la resina de siloxano y el oligómero, y así se alarga aún más la estructura lineal y, por consiguiente, el intervalo intermolecular puede incrementarse debido al monómero u oligómero mientras que la dureza exhibida por la resina de siloxano se mantiene inalterada, en comparación con cuando no se añade el segundo componente, de este modo aumentando más la flexibilidad de una película curada.

En la presente invención, la resina epoxi puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en una resina epoxi de tipo glicidilo, una resina epoxi alicíclica y una resina basada en oxetano. En este caso, la resina epoxi de tipo glicidilo puede ser una cualquiera seleccionada de entre una resina epoxi de bisfenol A, una resina epoxi de bisfenol F, una resina epoxi de bisfenol S, una resina epoxi naftalénica o productos hidrogenados de las mismas; una resina epoxi que tiene una cadena principal de dicitropentadieno; una resina epoxi que tiene una cadena principal de isocianurato de triglicidilo; una resina epoxi que tiene una cadena principal cardo; y una resina epoxi que tiene una estructura de polisiloxano.

Además, la resina epoxi alicíclica puede ser 3,4-epoxiciclohexilmetil-3', 4'-epoxiciclohexano carboxilato, 1,2,8,9-diepoxilimoneno, oligómero de ε-caprolactona, ambos extremos respectivamente esterificados con 3,4-epoxiciclohexilmetanol y ácido 3,4-epoxiciclohexano carboxílico, o una resina epoxi que tiene una cadena principal de bisfenol A hidrogenado, y la resina a base de oxetano puede ser una resina de oxetano que tiene una estructura

de hidroxilo, una resina de oxetano a base de éter o una resina de oxetano que tiene una estructura de metoximetilbenceno.

5 Además, en la presente invención, un ejemplo específico de la resina acrílica puede incluir al menos uno seleccionado de entre diacrilato de óxido de etileno de bisfenol-A, dimetacrilato de óxido de etileno de bisfenol-A, diacrilato de etoxilato de bisfenol-A, diacrilato de etoxilato de bisfenol-A, diacrilato de polietoxilato de bisfenol-A, diacrilato de bisfenol-A, diacrilato de bisfenol-S, diacrilato de dicitropentadienilo, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, tetraacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de bisfenol-A, dimetacrilato de bisfenol-S, dimetacrilato de dicitropentadienilo, trimetacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato y tetrametacrilato de pentaeritritol, así como también pueden utilizarse productos de resina acrílica disponibles en el mercado.

15 En la presente invención, la resina epoxi o la resina acrílica pueden utilizarse solas o en combinación de dos o más de ellas. En este caso, sin embargo, la compatibilidad de las resinas que se mezclan puede reducirse y, por lo tanto, la uniformidad de una película de recubrimiento puede disminuir. Por lo tanto, las resinas se utilizan preferiblemente solas o en combinación de tres o menos.

20 El primer componente y el segundo componente se mezclan preferiblemente en una proporción en peso de 9:1 a 6:4 en la composición de resina para un recubrimiento duro de la presente invención. Si la cantidad de resina de siloxano excede el anterior intervalo, se puede obtener una dureza, resistencia al desgaste y resistencia al calor superiores, pero la flexibilidad puede ser deficiente y, por lo tanto, puede producirse agrietamiento durante el procedimiento de corte después del procedimiento de recubrimiento duro. Si la cantidad de resina epoxi o resina acrílica supera el rango anterior, no se puede obtener la dureza, que es esencial para una capa de recubrimiento duro.

25 Mientras tanto, la composición de resina para un recubrimiento duro de acuerdo con la presente invención puede incluir, además, un iniciador para la polimerización de la resina de siloxano, además del primer componente y el segundo componente, y los ejemplos del iniciador pueden incluir un iniciador de fotopolimerización tal como una sal organometálica, un iniciador de polimerización térmica tal como la amina o el imidazol, o un iniciador de polimerización catiónica. La cantidad del iniciador puede ser de aproximadamente 0,5 a 5 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la composición de resina. Si la cantidad de la misma es inferior a 0,5 partes en peso, deberá aumentarse el periodo de tiempo de curado de una capa de recubrimiento duro con el fin de obtener una dureza suficiente, viéndose disminuida de forma indeseable la eficiencia del procesamiento. Por otro lado, si la cantidad de la misma es superior a 5 partes en peso, puede aumentar el amarilleamiento de la capa de recubrimiento duro, lo que dificultará la obtención de una capa de recubrimiento transparente.

35 En la presente invención, la composición de resina para un recubrimiento duro puede incluir, además, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un antioxidante y un agente nivelador, según sea necesario, para exhibir funciones predeterminadas. En particular, se puede añadir, de manera adicional, un disolvente orgánico para controlar la viscosidad de la resina de siloxano para así facilitar el procesamiento y ajustar el espesor de la película de recubrimiento.

45 La cantidad de disolvente orgánico que se añade no está particularmente limitada y el disolvente orgánico puede incluir al menos uno seleccionado de entre cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil butil cetona y ciclohexanona, celosolvas tales como metil celosolva y butil celosolva, éteres tales como éter etílico y dioxano, alcoholes tales como alcohol isobutílico, alcohol isopropílico, butanol y metanol, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo y tricloroetileno, e hidrocarburos tales como n-hexano, benceno y tolueno.

50 Por consiguiente, la presente invención se refiere a una película de recubrimiento duro que comprende una película de sustrato y una capa de recubrimiento formada en al menos una superficie de la película de sustrato mediante el curado de la composición de resina para un recubrimiento duro y la película de recubrimiento duro de la presente invención puede exhibir propiedades físicas superiores, tales como dureza, adhesión, resistencia al combamiento, resistencia química y resistencia al desgaste y puede impedir el revenido en el procedimiento de fabricación y el procedimiento de calentamiento, el agrietamiento debido al combamiento en el procesamiento y la descamación.

55 Más específicamente, la película de recubrimiento duro de la presente invención tiene una dureza de superficie de 4H a 9H de conformidad con ASTM D3363 en la dirección en la que se forma la capa de recubrimiento. Además, un valor máximo de curvatura en que un borde de la película de recubrimiento duro se combe alejándose del plano puede ser de 30 mm después de permitir que la película permanezca a 25 °C y 50 % de HR durante 24 horas en un área de 100 mm × 100 mm cuando se incluye el alcoxisilano de la Fórmula Química 3, por lo que la película de recubrimiento duro de la invención puede aplicarse con eficacia como película de protección de pantalla. Además, cuando el segundo componente se mezcla aún más, el radio mínimo de curvatura de la película de recubrimiento duro que no rompe la capa de recubrimiento al combarse en la dirección opuesta de la superficie de recubrimiento es aproximadamente de 2 mm a 6 mm, exhibiendo así una excelente capacidad de combamiento, lo que da como resultado la flexibilidad deseada.

65

En la presente invención, antes del curado mediante fotopolimerización o polimerización térmica, la superficie se hace uniforme mediante un tratamiento térmico adicional, de este modo aumentando aún más la dureza de la capa de recubrimiento duro. Con respecto a la fotopolimerización, el anterior tratamiento térmico puede realizarse de 40 °C a aproximadamente 200 °C durante 2 min a 60 min dependiendo del tipo de sustrato y, con respecto a la polimerización térmica, el anterior tratamiento térmico puede realizarse de 60 °C a aproximadamente 300 °C durante 2 min a 60 min dependiendo del tipo de sustrato, pero la presente invención no está limitada a esto. Después del tratamiento térmico, la fotopolimerización se realiza de 50 mJ/cm² a 20.000 mJ/cm² y, preferiblemente, de 200 mJ/cm² a 5.000 mJ/cm², para obtener la dureza suficiente e impedir el amarilleamiento.

El procedimiento de aplicación de la composición de resina de recubrimiento duro sobre un sustrato puede realizarse utilizando uno cualquiera seleccionado de entre pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento por troquelado, recubrimiento de coma, recubrimiento por serigrafía, impresión por chorro de tinta, tampografía, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento con rodillo de recubrimiento inferior, recubrimiento de barra y recubrimiento por huecograbado. El espesor de la capa de recubrimiento duro formada por la composición de resina de recubrimiento duro puede ajustarse con facilidad dependiendo del tipo de sustrato o del uso final de la misma. En la presente invención, su espesor puede variar de 2 a 60 µm y, preferiblemente, de 10 a 30 µm, de este modo asegurando tanto la dureza como la capacidad de combamiento de la película de recubrimiento duro.

Aunque no se limita necesariamente a esto, en la presente invención, la película de sustrato puede configurarse de tal manera que películas de resina sintética orgánica, que incluyen una película de sulfonato de polietileno (PES), una película de tereftalato de polietileno (PET), poliestireno (PS), metil metacrilato-estireno (MS), una película de policarbonato (PC), una película de polimetilmetacrilato (PMMA), Surlyn (fabricado por B.F. Goodrich, EE. UU.) y una película de poliimida (PI), pueden proporcionarse solas o apiladas en dos o más capas.

Además, la composición de resina para un recubrimiento duro de la presente invención se puede aplicar sobre un sustrato inorgánico tal como el vidrio, el cuarzo, una oblea de vidrio y una oblea de silicio dependiendo del propósito de la invención, formando así una capa de recubrimiento duro.

Modo de la invención

Se puede obtener una mejor comprensión de la presente invención mediante los siguientes ejemplos, que se exponen a título ilustrativo, pero que no deben interpretarse como limitantes del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1-1. Formación de producto curado de recubrimiento mediante fotocurado

Se mezclaron 227,96 ml de KBM-303 (disponible en Shinetsu), 2,96 ml de isopropóxido de titanio (disponible en Sigma-Aldrich) y 27,02 ml de H₂O, se colocaron en un matraz de 500 ml y se añadieron 0,2 g de hidróxido de sodio como catalizador, se agitó a 60 °C durante 24 horas y luego se filtró usando un filtro de teflón de 0,45 µm, obteniendo así una resina de siloxano con titanio unido covalentemente a la misma. El peso molecular de la resina se midió usando GPC, con un peso molecular promedio en número de 7245, un peso molecular promedio en peso de 20146 y un índice de polidispersidad (PDI, M_w/M_n) de 2,78.

A continuación, se añadió un fotoiniciador, IRGACURE 250 (disponible en BASF), en una cantidad de 3 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la resina anterior y la composición de resina resultante se aplicó sobre una superficie de poliimida incolora en espesores respectivos de 10, 20 y 30 µm, y se fotocuró mediante exposición bajo una lámpara UV a una longitud de onda de 315 nm durante 30 segundos, fabricando así un producto curado de recubrimiento de alta dureza.

Ejemplo 1-2. Formación de producto curado de recubrimiento mediante termoendurecimiento

Se obtuvo una resina de siloxano de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, después de lo cual se añadió un iniciador de polimerización térmica, 2-etil-4-metilimidazol (disponible en Sigma-Aldrich), en lugar del fotoiniciador, en una cantidad de 2 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la resina y la composición de resina resultante se aplicó sobre una superficie de poliimida incolora en espesores respectivos de 10, 20 y 30 µm y luego se trató térmicamente a 120 °C durante 4 horas, fabricando así un producto curado de recubrimiento de alta dureza.

Ejemplo 1-3. Adición de alcóxido de aluminio

Se preparó una resina de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 7027, un peso molecular promedio en peso de 21325 y un PDI de 3,03 mediante la adición de 1,62 g de etóxido de aluminio (disponible en Sigma-Aldrich) en lugar de 2,96 ml de isopropóxido de titanio, después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento, fabricando así un producto curado de recubrimiento.

Ejemplo 1-4. Adición de alcóxido de zinc

5 Se preparó una resina de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 7312, un peso molecular promedio en peso de 20072 y un PDI de 2,74 mediante la adición de 1,27 g de metóxido de zinc (disponible en Sigma-Aldrich) en lugar de 2,96 ml de isopropóxido de titanio, después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento, fabricando así un producto curado de recubrimiento.

Ejemplo 1-5. Cambio en la cantidad de alcóxido de titanio (0,1 % en moles)

10 Se preparó una resina de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 7592, un peso molecular promedio en peso de 20324 y un PDI de 2,67 mediante la adición de 0,30 ml de isopropóxido de titanio (disponible de Sigma-Aldrich), después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento, fabricando así un producto curado de recubrimiento.

15 Ejemplo 1-6. Cambio en la cantidad de alcóxido de titanio (0,5 % en moles)

Se preparó una resina de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 6985, un peso molecular promedio en peso de 19952 y un PDI de 2,85 mediante la adición de 1,48 ml de isopropóxido de titanio (disponible en Sigma-Aldrich), después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento, fabricando así un producto curado de recubrimiento.

20 Ejemplo 1-7. Cambio en la cantidad de alcóxido de titanio (1,5 % en moles)

25 Se preparó una resina de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 7428, un peso molecular promedio en peso de 20523 y un PDI de 2,76 mediante la adición de 4,44 ml de isopropóxido de titanio (disponible en Sigma-Aldrich), después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento, fabricando así un producto curado de recubrimiento.

Ejemplo 1-8. Cambio en la cantidad de alcóxido de titanio (1,8 % en moles)

30 Se preparó una resina de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 7790, un peso molecular promedio en peso de 21338 y un PDI de 2,74 mediante la adición de 5,33 ml de isopropóxido de titanio (disponible en Sigma-Aldrich), después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento, fabricando así un producto curado de recubrimiento.

35 Ejemplo 1-9. Cambio en la cantidad de alcóxido de titanio (2,0 % en moles) y control del tiempo de reacción

40 Se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 3438, un peso molecular promedio en peso de 5151 y un PDI de 1,5 de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se añadieron 5,92 ml de isopropóxido de titanio (disponible en Sigma-Aldrich) y la reacción se llevó a cabo durante 5 horas, después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento, fabricando así un producto curado de recubrimiento.

Ejemplo 1-10. Cambio en la cantidad de alcóxido de titanio (5,0 % en moles) y control del tiempo de reacción

45 Se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 2654, un peso molecular promedio en peso de 5600 y un PDI de 2,1 de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se añadieron 14,80 ml de isopropóxido de titanio (disponible en Sigma-Aldrich) y la reacción se llevó a cabo durante 2 horas, después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento, fabricando así un producto curado de recubrimiento.

50 Ejemplo comparativo 1-1. Producto curado de recubrimiento mediante fotocurado

55 Se obtuvo una resina de siloxano con un peso molecular promedio en número de 5395, un peso molecular promedio en peso de 15116 y un PDI de 2,80 de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que no se añadió isopropóxido de titanio, después de lo cual se realizó un procedimiento de recubrimiento en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1-1, fabricando así un producto curado de recubrimiento que incluye la resina de siloxano obtenida como anteriormente.

60 Ejemplo comparativo 1-2. Producto curado de recubrimiento mediante termoendurecimiento

Se fabricó un producto curado de recubrimiento usando la misma resina que en el Ejemplo comparativo 1-1 y mediante el procedimiento de recubrimiento por termoendurecimiento que en el Ejemplo 1-2.

65 Ejemplo comparativo 1-3. Cambio en la cantidad de alcóxido de titanio (5,5% en moles) y control del tiempo de reacción

ES 2 791 040 T3

Se preparó una resina de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, con la excepción de que se añadieron 16,28 ml de isopropóxido de titanio (disponible en Sigma-Aldrich) y el tiempo de reacción se controló a menos de 1 hora, después de lo cual se intentó aplicar la resina sobre una película, pero el control de la gelificación de la resina fue difícil y, por lo tanto, la solubilidad en un disolvente orgánico se redujo drásticamente, y por lo tanto la composición de resina resultante no era adecuada para un procedimiento de recubrimiento.

Excepto por el Ejemplo comparativo 1-3, que no era adecuado para el procedimiento de recubrimiento, las propiedades de los Ejemplos 1-1 a 1-10 y los Ejemplos comparativos 1-1 y 1-2 se midieron como sigue. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1.

(1) Dureza de superficie: la dureza de lápiz se midió a una velocidad de 180 mm/min bajo una carga de 750 gf utilizando un medidor de dureza de lápiz disponible en IMOTO, Japón, de conformidad con ASTM D3363.

(2) Revenido: cuando una película de recubrimiento se cortó a un tamaño de 30 cm × 21 cm y se colocó en un plano, se midió la distancia máxima en la que cada borde de la película de recubrimiento se combaba alejándose del plano.

(3) Resistencia química: un trozo de película cortada a un tamaño de 1 cm × 1 cm se fijó a un vidrio deslizando utilizando un trozo de cinta adhesiva (3M) de manera que la superficie de recubrimiento de la misma se dispusiera hacia arriba y luego se sumergió en cada una de las soluciones acuosas de acetona, NMP y KOH al 0,05 % durante 12 horas, después de lo cual se observó si la capa de recubrimiento se desprendía. En el caso en el que se produjo desprendimiento, se evaluó como mala y el caso en el que no se produjo desprendimiento, se evaluó como buena. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1.

[Tabla 1]

	Metal alcoxi	Dureza de superficie			Revenido			Resistencia química		
		10 μm	20 μm	30 μm	10 μm	20 μm	30 μm	10μm	20 μm	30μm
Ej. 1-1	1 % en moles	7H	8H	9H	0 cm	0 cm	0,5 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-2	1 % en moles	5H	6H	6H	0 cm	0 cm	0 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-3	1 % en moles	7H	8H	8H	0 cm	0 cm	0,7 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-4	1 % en moles	7H	8H	8H	0 cm	0 cm	0,6 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-5	0,1 % en moles	6H	7H	7H	1 cm	1,5 cm	2,0 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-6	0,5 % en moles	6H	7H	8H	0,7 cm	1,0 cm	1,8 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-7	1,5 % en moles	7H	8H	9H	0 cm	0 cm	0,5 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-8	1,8 % en moles	7H	8H	9H	0 cm	0 cm	0,5 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-9	2 % en moles	7H	8H	9H	0 cm	0 cm	0,5 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. 1-10	5 % en moles	7H	8H	9H	0 cm	0 cm	0,8 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. C. 1-1	-	5H	5H	6H	2 cm	3 cm	5 cm	Buena	Buena	Buena
Ej. C. 1-2	-	2H	3H	3H	0 cm	0 cm	0 cm	Buena	Buena	Buena

Como se desprende de los resultados de la medición de la dureza de superficie dependiendo del espesor, aumentó la dureza de superficie y se redujo el revenido en los Ejemplos 1-1 a 1-10 utilizando el metal alcoxi, a diferencia de los Ejemplos Comparativos 1-1 y 1-2). En este caso, el curado mediante fotocurado (Ejemplo 1-1), en lugar de termoendurecimiento (Ejemplo 1-2), fue más favorable desde el punto de vista de la dureza de superficie. En contraste, el revenido no se produjo incluso con un espesor de 30 μm después del termoendurecimiento, y por lo tanto el termoendurecimiento fue más favorable en términos de prevención del revenido.

Además, con respecto al revenido en los Ejemplos 1-5 a 1-10, cuando la cantidad de metal alcoxi se incrementó aún más, se aseguró la distancia intermolecular en la estructura molecular, de este modo reduciendo aún más el revenido. En este caso, cuando la cantidad de metal alcoxi era 2 % en moles o más (Ejemplos 1-9 y 1-10), el tiempo de reacción se acortaba, lo que aumentaba la dureza de superficie e impedía el revenido, pero en el Ejemplo Comparativo 1-3, en el que la cantidad de metal alcoxi fue superior al 5,0 % en moles, cuando la reacción se detuvo antes de la gelificación, no se produjo una reacción suficiente, o cuando el tiempo de reacción se minimizó en consideración de una reacción suficiente, la gelificación no pudo suprimirse y, por lo tanto, la viscosidad de la resina aumentó considerablemente, dificultando la realización del procedimiento de recubrimiento.

Ejemplo de polimerización 1

Se mezclaron KBM-303 (disponible de Shinetsu), isopropóxido de titanio (disponible de Sigma-Aldrich) y H₂O en una

proporción de 245,2 g: 1,4 g: 27,2 ml, se colocaron en un matraz de 500 ml y se añadieron 0,1 g de hidróxido de sodio (disponible de Sigma-Aldrich) como catalizador y se hicieron reaccionar con agitación a 60 °C durante 10 horas mientras se eliminaba el alcohol producido utilizando un dispositivo Dean-Stark, obteniendo así un polímero de resina de siloxano 1.

5

Ejemplo de polimerización 2

Se mezclaron KBM-303 (disponible de Shinetsu), isopropóxido de titanio (disponible de Sigma-Aldrich) y H₂O en una proporción de 241,5 g: 5,7 g: 27,2 ml, se colocaron en un matraz de 500 ml y se añadieron 0,1 g de hidróxido de sodio (disponible de Sigma-Aldrich) como catalizador y se hicieron reaccionar con agitación a 60 °C durante 10 horas mientras se eliminaba el alcohol producido utilizando un dispositivo Dean-Stark, obteniendo así un polímero de resina de siloxano 2.

10

Ejemplo de polimerización 3

Se mezclaron KBM-303 (disponible de Shinetsu), isopropóxido de titanio (disponible de Sigma-Aldrich) y H₂O en una proporción de 234,1 g: 14,2 g: 27,2 ml, se colocaron en un matraz de 500 ml y se añadieron 0,1 g de hidróxido de sodio (disponible de Sigma-Aldrich) como catalizador y se hicieron reaccionar con agitación a 60 °C durante 10 horas mientras se eliminaba el alcohol producido usando un dispositivo Dean-Stark, obteniendo así un polímero de resina de siloxano 3.

15

20

Ejemplo de polimerización 4

Se mezclaron KBM-303 (disponible de Shinetsu), etóxido de aluminio (disponible de Sigma-Aldrich) y H₂O en una proporción de 259,8 ml: 1,62 g: 27,2 ml, se colocaron en un matraz de 500 ml, se agregaron con 0,1 g de hidróxido de sodio como catalizador y se hicieron reaccionar con agitación a 60 °C durante 10 horas mientras se eliminaba el alcohol producido usando un dispositivo Dean-Stark, obteniendo así un polímero de resina de siloxano 4.

25

Ejemplo comparativo de polimerización 1

Se mezclaron KBM-303 (disponible de Shinetsu) y H₂O en una proporción de 246,4 g: 27,2 ml, se colocaron en un matraz de 500 ml, se añadieron 0,1 g de hidróxido de sodio como catalizador y se hicieron reaccionar con agitación a 60 °C durante 10 horas mientras se eliminaba el alcohol producido utilizando un dispositivo Dean-Stark, obteniendo así un polímero de resina de siloxano 5.

30

35

Ejemplo comparativo de polimerización 2

Se mezclaron KBM-303 (disponible de Shinetsu), isopropóxido de titanio (disponible de Sigma-Aldrich) y H₂O en una proporción de 231,6 g: 17,1 g: 27,2 ml, se colocaron en un matraz de 500 ml y se añadieron 0,1 g de hidróxido de sodio (disponible de Sigma-Aldrich) como catalizador y se hicieron reaccionar con agitación a 60 °C durante 10 horas mientras se eliminaba el alcohol producido utilizando un dispositivo Dean-Stark, obteniendo así un polímero de resina de siloxano 6.

40

Los ejemplos de polimerización 1 a 4 y los ejemplos comparativos de polimerización 1 y 2 se resumen como sigue.

45

[Tabla 3]

n.º	Compuesto de metal alcoxi	Peso molecular promedio en peso	Índice de polidispersidad
Ej. P. 1	0,5 % en moles de isopropóxido de titanio	5.800	1,8
Ej. P. 2	2 % en moles de isopropóxido de titanio	8.200	2,2
Ej. P. 3	5 % en moles de isopropóxido de titanio	20.500	2,8
Ej. P. 4	1 % en moles de etóxido de aluminio	19.750	2,1
Ej. C. P. 1	No añadido	8.700	1,7
Ej. C. P. 2	6 % en moles de isopropóxido de titanio	No medidos debido a la gelificación	

Ejemplo 3-1

Se mezclaron etil oxetanil metil éter (disponible de ToaGosei, OXT221) y epóxido cicloalifático (disponible de Daicel, Celoxide 2021P) en una proporción en peso de 1:1 y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 1 en una proporción en peso de 3:1 (resina de siloxano = 3). A la mezcla así obtenida se añadió, sobre la base del peso total de la misma, 40 % en peso de metil etil cetona como disolvente de

50

dilución, 1 % en peso de hexafluoroantimonato de triarilsulfonio (disponible de Sigma-Aldrich) como fotoiniciador, y 0,4 % en peso de un agente de nivelación a base de silicona (disponible de BYK, BYK-333) como aditivo y se agitó durante 1 hora usando un agitador, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

5 Ejemplo 3-2

Se mezclaron etil oxetanil metil éter (disponible de ToaGosei, OXT221) y epóxido cicloalifático (disponible de Daicel, Celloxide 2021P) en una proporción en peso de 1:1 y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 2 en una proporción en peso de 9:1 (resina de siloxano = 9). Los procedimientos posteriores se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

Ejemplo 3-3

15 Se mezclaron etil oxetanil metil éter (disponible de ToaGosei, OXT221) y epóxido cicloalifático (disponible de Daicel, Celloxide 2021P) en una proporción en peso de 1:1 y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 2 en una proporción en peso de 3:1 (resina de siloxano = 3). Los procedimientos posteriores se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

20 Ejemplo 3-4

Se mezclaron etil oxetanil metil éter (disponible de ToaGosei, OXT221) y epóxido cicloalifático (disponible de Daicel, Celloxide 2021P) en una proporción en peso de 1:1 y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 2 en una proporción en peso de 3:2 (resina de siloxano = 3). Los procedimientos posteriores se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

30 Ejemplo 3-5

Se mezclaron acrilato de fenil epoxi (disponible de Miwon, PE110) y diacrilato con adición de bisfenol A EO (disponible de Miwon, M2100) en una proporción en peso de 1:1, y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 2 en una proporción en peso de 3:1 (resina de siloxano = 3). A la mezcla así obtenida se añadió, sobre la base del peso total de la misma, 40 % en peso de metil etil cetona como disolvente de dilución, un fotoiniciador que comprende 0,67 % en peso de hexafluoroantimonato de triarilsulfonio (disponible de Sigma-Aldrich) y 0,33 % en peso de 1-hidroxiciclohexil fenil cetona (disponible de BASF, Irgacure 184) y 0,4 % en peso de un agente nivelador a base de silicona (disponible de BYK, BYK-333) como aditivo y se agitó durante 1 hora utilizando un agitador, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

40 Ejemplo 3-6

Se mezclaron etil oxetanil metil éter (disponible de ToaGosei, OXT221) y epóxido cicloalifático (disponible de Daicel, Celloxide 2021P) en una proporción peso de 1:1 y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 3 en una proporción en peso de 3:1 (resina de siloxano = 3). Los procedimientos posteriores se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

Ejemplo 3-7

50 Se mezclaron etil oxetanil metil éter (disponible de ToaGosei, OXT221) y epóxido cicloalifático (disponible de Daicel, Celloxide 2021P) en una proporción en peso de 1:1 y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 4 en una proporción en peso de 3:1 (resina de siloxano = 3). Los procedimientos posteriores se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

55 Ejemplo comparativo 3-1

A la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 2 se añadió, sobre la base de su peso, 40 % en peso de metil etil cetona como disolvente de dilución, 1 % en peso de hexafluoroantimonato de triarilsulfonio (disponible de Sigma-Aldrich) como fotoiniciador, y 0,4 % en peso de un agente nivelador a base de silicona (disponible de BYK, BYK-333) como aditivo y se agitó durante 1 hora utilizando un agitador, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

65 Ejemplo comparativo 3-2

Se mezclaron etil oxetanil metil éter (disponible de ToaGosei, OXT221) y epóxido cicloalifático (disponible de Daicel,

Celloxide 2021P) en una proporción en peso de 1:1 y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización 2 en una proporción en peso de 1:1. Los procedimientos posteriores se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

5

Ejemplo comparativo 3-3

A la resina de siloxano del Ejemplo comparativo de polimerización 1 se añadió, sobre la base de su peso, 40 % en peso de metil etil cetona como disolvente de dilución, 1 % en peso de hexafluoroantimonato de triarilsulfonio (disponible de Sigma-Aldrich) como fotoiniciador, y 0,4 % en peso de un agente nivelador a base de silicona (disponible de BYK, BYK-333) como aditivo y se agitó durante 1 hora utilizando un agitador, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

10

Ejemplo comparativo 3-4

15

Se mezclaron etil oxetanil metil éter (disponible de ToaGosei, OXT221) y epóxido cicloalifático (disponible de Daicel, Celloxide 2021P) en una proporción en peso de 1:1 y esta mezcla se mezcló adicionalmente con la resina de siloxano del Ejemplo comparativo de polimerización 1 en una proporción en peso de 3:1. Los procedimientos posteriores se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 3-1, preparando así una composición de resina de recubrimiento duro.

20

La composición de resina de cada uno de los Ejemplos 3-1 a 3-7 y los Ejemplos comparativos 3-1 a 3-4 se aplicó sobre una superficie de, como sustrato, una película de tereftalato de polietileno con un espesor de 75 µm (fabricada por Kolon, HP34P), se secó en un horno a 80 °C durante 30 minutos, se irradió con luz UV de 1.000 mJ/cm² en una cantidad de 80 mW/cm² utilizando un irradiador UV en la dirección en la que se aplicó la composición de recubrimiento duro y se trató térmicamente en un horno a 85 °C durante 24 horas, fabricando así dos películas de recubrimiento duro con espesores de 85 µm y 100 µm. Posteriormente, las películas de recubrimiento duro se evaluaron para determinar sus propiedades mediante los siguientes procedimientos.

25

- (1) Dureza de superficie: la dureza del lápiz se midió a una velocidad de 180 mm/min bajo una carga de 750 gf utilizando un medidor de dureza de lápiz disponible de IMOTO, Japón, de conformidad con ASTM D3363.
- (2) Capacidad de combamiento: las varillas, cuyos radios respectivos se aumentaron en 1 mm, se enrollaron con la película de recubrimiento duro en la que la capa de recubrimiento se colocó hacia fuera y se midió el radio mínimo en el que no se produjo agrietamiento en la superficie del recubrimiento.
- (3) Revenido: cuando se cortó una película de recubrimiento a un tamaño de 100 mm × 100 mm y luego se colocó en un plano, se midió la distancia máxima en la que cada borde de la película de recubrimiento se combaba alejándose del plano.

35

[Tabla 4]

	Espesor de la película: 85 µm			Espesor de la película: 100 µm		
	Dureza de lápiz	Capacidad de combamiento	Revenido	Dureza de lápiz	Capacidad de combamiento	Revenido
Ej. 3-1	4H	Radio 3 mm Buena	0 cm	6H	Radio 6 mm Buena	0 cm
Ej. 3-2	4H	Radio 3 mm Buena	0 cm	6H	Radio 6 mm Buena	0 cm
Ej. 3-3	4H	Radio 2 mm Buena	0 cm	6H	Radio 5 mm Buena	0 cm
Ej. 3-4	4H	Radio 2 mm Buena	0 cm	6H	Radio 5 mm Buena	0 cm
Ej. 3-5	4H	Radio 2 mm Buena	0 cm	6H	Radio 5 mm Buena	0 cm
Ej. 3-6	4H	Radio 2 mm Buena	0 cm	6H	Radio 4 mm Buena	0 cm
Ej. 3-7	4H	Radio 2 mm Buena	0 cm	6H	Radio 5 mm Buena	0 cm
Ej. C. 3-1	4H	Radio 6 mm Buena	0,2 cm	6H	Radio 12 mm Buena	0,4 cm
Ej. C. 3-2	H	Radio 2 mm Buena	0,2 cm	3H	Radio 5 mm Buena	0,5 cm
Ej. C. 3-3	3H	Radio 12 mm Buena	2,5 cm	5H	Radio 22 mm Buena	5,2 cm
Ej. C. 3-4	3H	Radio 8 mm Buena	1,5 cm	5H	Radio 15 mm Buena	4,5 cm

40

Como se desprende de los resultados de la Tabla 4, las películas de recubrimiento duro de los Ejemplos 3-1 a 3-7 mostraron una dureza de lápiz y capacidad de combamiento superiores y un revenido reducido, e incluso cuando se enrolló una varilla con un radio de 6 mm o menos con las mismas, no se produjeron grietas y, por lo tanto, se obtuvo

una excelente capacidad de combamiento.

5 Sin embargo, en el Ejemplo comparativo 3-1, en el que la capa de recubrimiento se formó exclusivamente con la resina de siloxano del Ejemplo de polimerización, la capacidad de combamiento se deterioró notablemente, y en el Ejemplo comparativo 3-2, en el que la resina de siloxano se utilizó en un cantidad muy pequeña, la dureza de superficie no estaba garantizada. Además, en los Ejemplos comparativos 3-3 y 3-4, en los que se utilizó la resina de siloxano del Ejemplo comparativo de polimerización 1, la cantidad de metal contenido en el siloxano fue insignificante y, por lo tanto, el rizado no se redujo con la formación de la capa de recubrimiento duro.

10 Por lo tanto, se puede observar con carácter experimental que la película de recubrimiento duro fabricada utilizando la composición de resina de recubrimiento duro de la presente invención exhibe una resistencia y capacidad de combamiento superiores y un revenido reducido para ser así adecuada para su uso como película de protección de pantalla.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina para recubrimiento duro, que comprende:

5 una resina de siloxano configurada de tal manera que los compuestos que incluyen un alcoxisilano de la siguiente Fórmula Química 1 y un compuesto alcoxi metálico de la siguiente Fórmula Química 2 están químicamente unidos,
 en la que la resina de siloxano no incluye un compuesto químicamente unido de la Fórmula Química 3 y tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 22.000 y un índice de polidispersidad (PDI) de 1,5 a 3,1,
 10 obteniéndose el peso molecular y el PDI (Mw/Mn) por aplicación de un peso molecular promedio en peso (Mw) y un peso molecular promedio en número (Mn), según convertidos en términos de estándar de poliestireno por cromatografía de permeación en gel, y
 en la que el compuesto alcoxi metálico está contenido en una cantidad de 0,2 % en moles a 5,0 % en moles en función de la cantidad molar total del alcoxisilano y el compuesto alcoxi metálico:

15 <Fórmula Química 1> $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$
 <Fórmula Química 2> $M(OR^3)_m$
 20 <Fórmula Química 3> $Si(OR^3)_4$

en las Fórmulas Químicas 1 y 2, R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_3 lineal que tiene un grupo epoxi alicíclico, R^2 es un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, R^3 es un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, M es al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en aluminio, titanio y zinc, n es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 2 a 4, en la Fórmula Química 3, R^3 es un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado.

2. Composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el alcoxisilano de la Fórmula Química 1 es al menos uno seleccionado de entre 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriisopropoxisilano.

3. Composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición de resina comprende la resina de siloxano como primer componente y, además, comprende al menos una de una resina epoxi y una resina acrílica como segundo componente, preferiblemente en la que el primer componente y el segundo componente se mezclan en una proporción en peso de 9:1 a 6:4.

4. Composición de resina de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el segundo componente es un monómero o un oligómero que tiene al menos un grupo funcional seleccionado de entre un grupo epoxi, un grupo oxetano, un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilato de uretano y un grupo acrilato con óxido de etileno (EO) añadido.

5. Composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, además, al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un disolvente orgánico, un fotoiniciador, un iniciador térmico, un antioxidante, un agente nivelador y un auxiliar de recubrimiento.

6. Película de recubrimiento duro, que comprende:
 una película de sustrato y una capa de recubrimiento duro formada por curado de la composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 sobre al menos una superficie de la película de sustrato.

7. Película de recubrimiento duro de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la película de recubrimiento duro tiene una dureza de superficie de 4H a 9H de conformidad con ASTM D3363 en una dirección en la que se forma la capa de recubrimiento.

8. Película de recubrimiento duro de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la película de recubrimiento duro tiene un radio de curvatura mínimo de 2 a 6 mm, en el que la capa de recubrimiento no se agrieta al combarse en una dirección opuesta a la dirección en la que se forma la capa de recubrimiento.

60

65

FIG. 1

