



(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 201713504 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：105117460

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 02 日

(51)Int. Cl.：

*B32B25/08 (2006.01)**B32B25/14 (2006.01)**B32B25/20 (2006.01)**B32B27/06 (2006.01)**B32B27/08 (2006.01)**B32B27/26 (2006.01)**B32B27/28 (2006.01)**B32B7/02 (2006.01)**B32B7/10 (2006.01)*

(30)優先權：2015/06/03 美國

62/170,527

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：爾都干 哈格 貝爾瑪 ERDOGAN-HAUG, BELMA (TR)；金尼 大衛 約翰
KINNING, DAVID JOHN (US)；艾維瑞茲 亞伯特 依華 EVERAERTS, ALBERT
IVO (US)；阿皮耶寧 瑪麗雅 阿芙俄 APPEANING, MARIA AFUA (US)；海斯
大衛 史考特 HAYS, DAVID SCOTT (US)；元鐘燮 WON, JONG-SEOB (KR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 52 頁

(54)名稱

用於撓性顯示器應用之基於聚矽氧之總成層

SILICONE-BASED ASSEMBLY LAYERS FOR FLEXIBLE DISPLAY APPLICATIONS

(57)摘要

本發明係一種用於撓性裝置之總成層。總成層係衍生自包括物理交聯聚矽氧彈性體及共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物中之至少一者以及 MQ 樹脂之前驅物。在約-30℃至約 90℃的溫度範圍之間，該總成層具有在 1Hz 之頻率下不超過約 2MPa 的剪切儲存模數、施加在約 50kPa 及約 500kPa 之間的剪切應力 5 秒時測量為至少約 6×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)、及在施加約 5kPa 至約 500kPa 範圍內之剪切應力並於移除該施加剪切應力後約 1 分鐘內在該施加剪切應力之至少一個點係至少約 50%的應變回復。

The present invention is an assembly layer for a flexible device. The assembly layer is derived from precursors including at least one of a physically cross-linked silicone elastomer and a covalently cross-linked silicone elastomer forming reagent mixture, and a MQ resin. Within a temperature range of between about -30 °C to about 90 °C, the assembly layer has a shear storage modulus at a frequency of 1 Hz that does not exceed about 2 MPa, a shear creep compliance (J) of at least about 6×10^{-6} 1/Pa measured at 5 seconds with an applied shear stress between about 50 kPa and about 500 kPa, and a strain recovery of at least about 50% at at least one point of applied shear stress within the range of about 5 kPa to about 500 kPa within about 1 minute after removing the applied shear stress.

指定代表圖：

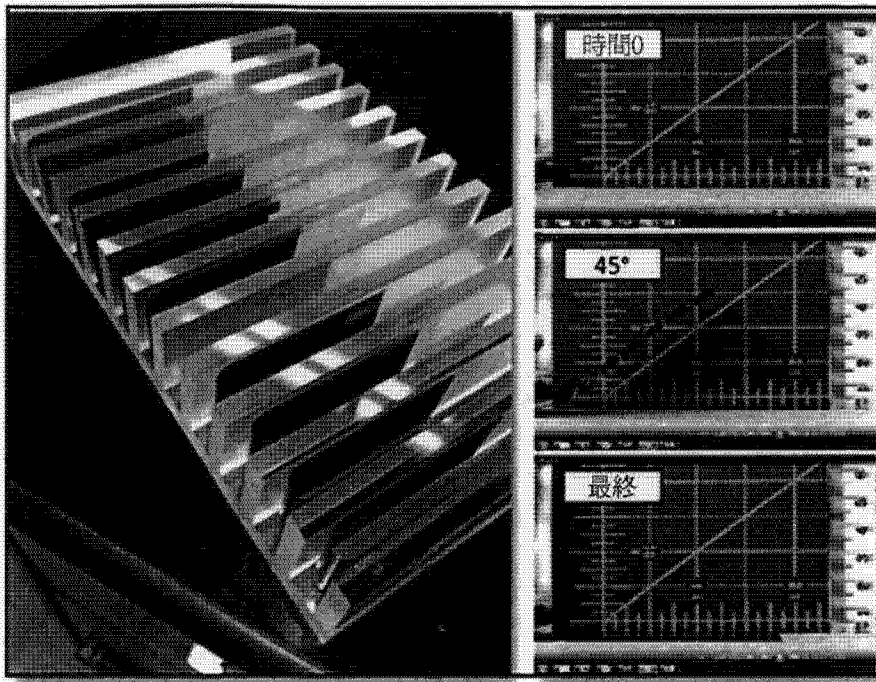


圖1

發明摘要

※ 申請案號：105117460

※ 申請日：105.6.2

※ IPC 分類：

B32B 25/17 (2006.01)

B32B 25/17 (2006.01)

B32B 25/17 (2006.01)

B32B 25/17 (2006.01)

B32B 25/17 (2006.01)

B32B 25/17 (2006.01)

B32B 25/17 (2006.01)

B32B 25/17 (2006.01)

B32B 25/17 (2006.01)

【發明名稱】 用於撓性顯示器應用之基於聚矽氧之總成層

SILICONE-BASED ASSEMBLY LAYERS FOR
FLEXIBLE DISPLAY APPLICATIONS

【中文】

本發明係一種用於撓性裝置之總成層。總成層係衍生自包括物理交聯聚矽氧彈性體及共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物中之至少一者以及 MQ 樹脂之前驅物。在約-30℃至約 90℃的溫度範圍之間，該總成層具有在 1 Hz 之頻率下不超過約 2 MPa 的剪切儲存模數、施加在約 50 kPa 及約 500 kPa 之間的剪切應力 5 秒時測量為至少約 6×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)、及在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 範圍內之剪切應力並於移除該施加剪切應力後約 1 分鐘內在該施加剪切應力之至少一個點係至少約 50%的應變回復。

【英文】

The present invention is an assembly layer for a flexible device. The assembly layer is derived from precursors including at least one of a physically cross-linked silicone elastomer and a covalently cross-linked silicone elastomer forming reagent mixture, and a MQ resin. Within a temperature range of between about -30 °C to about 90 °C,

the assembly layer has a shear storage modulus at a frequency of 1 Hz that does not exceed about 2 MPa, a shear creep compliance (J) of at least about 6×10^{-6} 1/Pa measured at 5 seconds with an applied shear stress between about 50 kPa and about 500 kPa, and a strain recovery of at least about 50% at at least one point of applied shear stress within the range of about 5 kPa to about 500 kPa within about 1 minute after removing the applied shear stress.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 用於撓性顯示器應用之基於聚矽氧之總成層

SILICONE-BASED ASSEMBLY LAYERS FOR
FLEXIBLE DISPLAY APPLICATIONS

【技術領域】

【0001】 本發明大致上係關於撓性總成層領域。具體而言，本發明係關於一種基於聚矽氧之總成層。

【先前技術】

【0002】 壓敏性黏著劑今日在產業界中的一項常見應用係在於製造多種顯示器，諸如電腦監視器、TV、手機及小型顯示器（汽車、裝置、穿戴式裝置、電子設備等中者）。撓性電子顯示器（其中該顯示器可自由彎曲而不會裂開或破碎）係一快速崛起的技術領域，用於製作使用例如撓性塑膠基材之電子裝置。此技術允許電子功能得以整合到非平面物體中、符合所欲之設計、且使用期間具撓性，增加許多新應用。

【0003】 隨著撓性電子顯示器的出現，對於黏著劑且特別是對於光學清透黏著劑(OCA)的需求增加，以作為電子顯示器總成之外部蓋透鏡或片材（基於玻璃、PET、PC、PMMA、聚亞醯胺、PEN、環烯烴共聚物等）及下方顯示器模組之間的總成層或間隙充填層。OCA 的存在藉由提高亮度及對比而改善了顯示器的性能，同時亦提供結構性支撐予該總成。在撓性總成中，OCA 亦作用於總成層，其除了一般的OCA 功能外，亦可吸收大部分折疊所引發的應力以避免顯示器面板的

脆弱組件損壞且保護電子組件不在折疊之應力下破裂。OCA 層亦可用來使中性彎曲軸定位及保持在顯示器的脆弱組件處或至少在顯示器的脆弱組件的附近，該等脆弱組件諸如例如障壁層、驅動電極、或有機發光顯示器(OLED)之薄膜電晶體。

【0004】 若撓性總成層係用於顯示器觀看區以外或光伏打總成的光活化區以外，則撓性總成層不需要為光學清透的。事實上，該材料仍可在總成之周邊用作例如密封劑，以允許基材移動同時維持足以密封裝置之黏著性。

【0005】 一般的 OCA 本質上具黏彈性且意欲在一範圍的環境暴露條件及高頻率負載下提供耐久性。在此類例子中，維持高度黏著性及一些黏彈性質的平衡，以在 OCA 中達成優良的壓敏性能並併入減振性質。然而，此些性質並不完全足以使得顯示器可折疊或可耐久。

【0006】 由於撓性顯示器總成的機械需求顯著不同，需要發展用於此一新技術領域應用的新穎黏著劑。除了諸如光學清晰度、黏著性及耐久性等習知性能屬性以外，此等 OCA 還需要符合一組新的挑戰性要求，諸如可彎曲性及可回復性且無缺陷及分層。

【發明內容】

【0007】 本發明係一種用於撓性裝置之總成層。總成層係衍生自包括物理交聯聚矽氧彈性體及共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物中之至少一者以及 MQ 樹脂之前驅物。在約-30°C至約 90°C的溫度範圍之間，該總成層具有在 1 Hz 之頻率下不超過約 2 MPa 的剪切儲存模數、施加在約 50 kPa 及約 500 kPa 之間的剪切應力 5 秒時測量為至

少約 6×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)、及在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 範圍內之剪切應力並於移除該施加剪切應力後約 1 分鐘內在該施加剪切應力之至少一個點係至少約 50%的應變回復。

【0008】 在另一實施例中，本發明係一層壓體，其包括一第一基材、一第二基材、及一定位於該第一基材及該第二基材之間並與該第一基材及該第二基材接觸的總成層。總成層係衍生自包括物理交聯聚矽氧彈性體及共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物中之至少一者以及 MQ 樹脂之前驅物。在約-30℃至約 90℃的溫度範圍之間，該總成層具有在 1 Hz 之頻率下不超過約 2 MPa 的剪切儲存模數、施加在約 50 kPa 及約 500 kPa 之間的剪切應力 5 秒時測量為至少約 6×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)、及在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 範圍內之剪切應力並於移除該施加剪切應力後約 1 分鐘內在該施加剪切應力之至少一個點係至少約 50%的應變回復。

【0009】 在又一實施例中，本發明係一種黏著一第一基材及一第二基材的方法，其中該第一基材及該第二基材二者均係撓性的。該方法包括將一總成層定位在該第一基材與該第二基材之間以及施加壓力及/或熱以形成一撓性層壓體。總成層係衍生自包括物理交聯聚矽氧彈性體及共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物中之至少一者以及 MQ 樹脂之前驅物。在約-30℃至約 90℃的溫度範圍之間，該總成層具有在 1 Hz 之頻率下不超過約 2 MPa 的剪切儲存模數、施加在約 50 kPa 及約 500 kPa 之間的剪切應力 5 秒時測量為至少約 6×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)、及在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 範圍內之剪切應力並

於移除該施加剪切應力後約 1 分鐘內在該施加剪切應力之至少一個點係至少約 50%的應變回復。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 係在包括本發明之總成層之層壓體的靜態折疊測試中所使用之固定裝置的照片，以及顯示初始角及在 135°夾角及 180°夾角下之角度回復的圖表。

圖 2 係在用於執行包括本發明之總成層之層壓體的 180°彎曲測試之動態折疊測試中所使用之設備的照片。

【實施方式】

【0011】 本發明係一種基於聚矽氧的總成層，其可用於例如撓性裝置中，諸如電子顯示器、撓性光伏電池或太陽能板、及穿戴式電子裝置。如本文中所使用，用語「總成層(assembly layer)」係指具備下列性質的層：(1)黏附至至少二個撓性基材及(2)在重複撓曲期間固持至該黏附體以通過耐久性測試之足夠能力。如本文中所使用，「撓性裝置(flexible device)」係定義為可經受重複撓曲或捲起動作、彎曲半徑低達 200 mm、100 mm、50 mm、20 mm、10 mm、5 mm、或甚至小於 2 mm 的裝置。該基於聚矽氧的總成層係柔軟的，主要為彈性且可良好地黏著至塑膠膜或像是玻璃之其他撓性基材，且對於剪切負載具有高耐受性。此外，該基於聚矽氧的總成層具有相對低的模數、在中等應力具高百分比順從性、低玻璃轉移溫度、折疊期間產生最小尖峰應力(peak stress)、並在施加及移除應力後具良好的應變回復，因為

其承受重複折疊及展開的能力，使得其適合用於撓性總成。多層結構重複撓曲或捲曲時，黏著劑層上的剪切負載變得非常明顯且任何形式的應力不僅只造成機械缺陷（分層、一或多層翹曲(buckling)、黏著劑中的空泡等）亦造成光學缺陷或雲紋(Mura)。不同於傳統黏著劑主要以黏彈為特色，本發明之基於聚矽氧的總成層在使用條件下主要為彈性的，但仍維持足夠的黏著性以通過一範圍的耐久性要求。在一實施例中，該基於聚矽氧的總成層係光學清透的且展現低霧度、高可見光穿透性、抗白化性能、及環境耐久性。

【0012】 本發明之基於聚矽氧的總成層係製備自選定的聚矽氧彈性體及 MQ 樹脂組成物，其交聯程度不一以提供一範圍的彈性性質，同時仍大致上符合所有光學清透要求。例如可得到在折疊半徑低達 5 mm 或更小之層壓體內使用的基於聚矽氧的總成層，而不會造成層壓體的分層或翹曲或黏著劑的起泡。在一實施例中，基於聚矽氧之總成層組成物係衍生自包括物理及/或共價交聯聚矽氧以及 MQ 樹脂之前驅物。

【0013】 如本文所用之用語「基於聚矽氧(silicone-based)」係指含有聚矽氧單元之巨分子（例如，聚合物或共聚物）。用語「聚矽氧(silicone)」或「矽氧烷(siloxane)」可互換使用，且係指具有矽氧烷(-Si(R¹)₂O-)重複單元的單元，其中 R¹ 係在下文中定義。在許多實施例中，R¹ 係烷基。

【0014】 在一實施例中，可用於本發明之聚矽氧彈性體包括物理交聯聚矽氧及共價交聯聚矽氧彈性體二者。合適的聚矽氧彈性聚合物

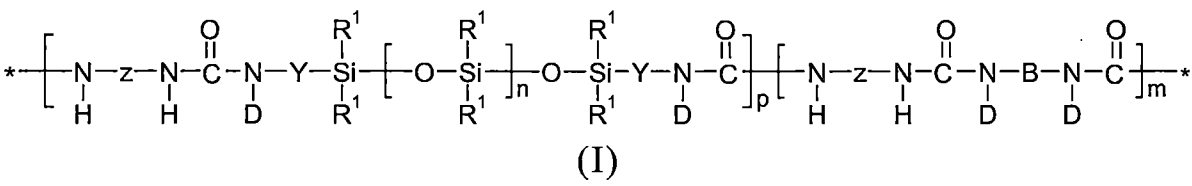
包括例如基於脲之聚矽氧共聚物、基於乙二醯胺之聚矽氧共聚物、基於醯胺之聚矽氧共聚物、基於胺甲酸酯之聚矽氧共聚物、及其混合物。如本文所用之用語「基於脲(urea-based)」係指含有至少一個脲鍵聯之鏈段共聚物(segmented copolymer)巨分子。如本文所用之用語「基於醯胺(amide-based)」係指含有至少一個醯胺鍵聯之鏈段共聚物巨分子。如本文所用之用語「基於胺甲酸酯(urethane-based)」係指含有至少一個胺甲酸酯鍵聯之鏈段共聚物巨分子。例如，聚矽氧聚脲及聚矽氧聚乙二醯胺在本發明中特別合適。

【0015】 在該等物理交聯彈性聚矽氧中，聚矽氧係較軟鏈段且脲、醯胺、乙二醯胺、胺甲酸酯鏈段形成有機鏈段。至少一些有機鏈段係與材料之聚矽氧鏈段不混溶，且其等彼此之間具有足夠高程度之不混溶性及物理交互作用，以至少在撓性總成層之使用溫度下保持聚矽氧聚合物之物理交聯。相分離且物理交聯之有機鏈段之間之聚合物主鏈（聚矽氧及任何不參與物理交聯之有機鏈段）之分子量主導物理交聯聚矽氧彈性體之交聯密度。相分離且物理交聯之有機鏈段之間之分子量一般係至少 15,000 道爾頓(Dalton)、至少 20,000 道爾頓、至少 25,000 道爾頓、至少 30,000 道爾頓、或至少 35,000 道爾頓。相分離且物理交聯之有機鏈段之間之分子量上限僅受到保持聚矽氧材料之彈性性質所需之相分離且物理交聯之有機鏈段的量限制。若需要，彈性聚矽氧亦可例如透過終端或側接乙烯基、丙烯酸酯基、矽烷基、及類似基團共價交聯，前提條件係相分離且物理交聯之有機鏈段之間之平

均分子量、以及共價交聯位點不會實質上降低，且因此原始物理交聯聚矽氧彈性體之交聯密度不會實質上增加。

【0016】 一實用類別之聚矽氧彈性聚合物之一個實例係基於脲之聚矽氧聚合物，諸如聚矽氧聚脲嵌段共聚物。聚矽氧聚脲嵌段共聚物係聚二有機矽氧烷二胺（亦稱為聚矽氧二胺）、聚異氰酸酯、及可選地有機多胺之反應產物。如本文中所使用，用語「聚異氰酸酯 (polyisocyanate)」係指具有多於一個異氰酸酯基之化合物。如本文中所使用，用語「多胺 (polyamine)」係指具有多於一個胺基之化合物。

【0017】 合適的聚矽氧聚脲嵌段共聚物係由式(I)之重複單元表示。



【0018】 在式(I)中，各 R¹ 獨立地係烷基、鹵烷基、烯基、芳烷基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基。用於式(I)中之 R¹ 的合適烷基一般具有 1 至 10、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子。例示性烷基包括但不限於甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基、及異丁基。用於 R¹ 的合適烯基通常具有 2 至 10 個碳原子。例示性烯基通常具有 2 至 8 個、2 至 6 個、或 2 至 4 個碳原子，如乙烯基、正丙烯基、及正丁烯基。用於 R¹ 的合適芳基通常具有 6 至 12 個碳原子。苯基係例示性芳基。芳基可係未經取代或以下列者取代的：烷基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子的烷基）、烷氧

基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子的烷氧基）、或者鹵基（例如，氯基、溴基、或氟基）。用於 R^1 的合適芳烷基通常具有芳基，該芳基具有 6 至 12 個碳原子；及烷基，該烷基具有 1 至 10 個碳原子。例示性芳烷基包括具有烷基之苯基，該烷基具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子。

【0019】 在許多實施例中，至少 50% 的 R^1 基團通常係甲基。例如， R^1 基團之至少 60 百分比、至少 70 百分比、至少 80 百分比、至少 90 百分比、至少 95 百分比、至少 98 百分比、或至少 99 百分比可係甲基。剩餘的 R^1 基團可係選自下列者：烷基，該烷基具有至少兩個碳原子；芳烷基；烯基；芳基；或經烷基或烷氧基取代的芳基。例如，所有 R^1 基團皆可係烷基。

【0020】 式(I)中之各基團 Z 獨立地係伸芳基、伸芳烷基、或伸烷基。例示性伸芳基具有 6 至 20 個碳原子且例示性伸芳烷基具有 7 至 20 個碳原子。伸芳基及伸芳烷基可係未經取代或以下列者取代的：烷基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子的烷基）、烷氧基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子的烷氧基）、或者鹵基（例如，氯基、溴基、或氟基）。伸烷基可係直鏈、支鏈、環狀、或其組合，且可具有 1 至 20 個碳原子。在一些實施例中， Z 係 2,6-伸甲苯基(2,6-tolylylene)、4,4'-亞甲基二伸苯基(4,4'-methylenediphenylene)、3,3'-二甲氧基-4,4'-伸聯苯基(3,3'-dimethoxy-4,4'-biphenylene)、四甲基-間-伸萘基、4,4'-亞甲基二伸環己基(4,4'-methylenedicyclohexylene)、3,5,5-三甲基-3-

亞甲基伸環己基、1,6-六亞甲基、1,4-伸環己基、2,2,4-三甲基伸己基、及其混合物。

【0021】 式(I)中之各 Y 獨立地係具有 1 至 10 個碳原子之伸烷基、具有 7 至 20 個碳原子之伸芳烷基、或具有 6 至 20 個碳原子之伸芳基。各 D 係選自氫、具有 1 至 10 個碳原子之烷基、具有 6 至 12 個碳原子之芳基、或完成包括 B 或 Y 之環結構以形成雜環之基團。各 D 通常係氫或烷基。基團 B 係選自伸烷基、伸芳烷基、伸芳基如伸苯基、或雜伸烷基。雜伸烷基之實例包括聚環氧乙烷(polyethylene oxide)、聚環氧丙烷(polypropylene oxide)、聚氧化四亞甲基(polytetramethylene oxide)、以及其共聚物及混合物。變量 m 係 0 至約 1000 的數字；p 係至少 1 的數字；且 n 係在 0 至 1500 之範圍中的數字。

【0022】 用語「烷基(alkyl)」係指為烷烴基之單價基團，其係飽和烴。烷基可係直鏈、支鏈、環狀、或其組合，且一般具有 1 至 20 個碳原子。

【0023】 用語「鹵烷基(haloalkyl)」係指具有至少一個經鹵基置換之氫原子之烷基。用語「鹵基(halo)」係指氟基、氯基、溴基、或碘基。一些鹵烷基係氟烷基、氯烷基、及溴烷基。用語「全氟烷基(perfluoroalkyl)」係指所有氫原子皆由氟原子置換之烷基。

【0024】 用語「烯基(alkenyl)」係指為烯烴基團之單價基團，烯烴係具有至少一個碳-碳雙鍵之烴。烯基可係直鏈、支鏈、環狀、或其組合，且一般含有 2 至 20 個碳原子。

【0025】 用語「芳烷基(aralkyl)」係指經芳基取代之烷基。用於 R^1 的合適芳烷基通常具有烷基，該烷基具有 1 至 10 個碳原子；及芳基，該芳基具有 6 至 12 個碳原子。

【0026】 用語「芳基(aryl)」係指係芳族且係碳環之單價基團。芳基可具有一至五個連接至或稠合至芳環之環。其他環結構可為芳族環、非芳族環、或其組合。

【0027】 用語「伸烷基(alkylene)」係指為烷基之二價基團。伸烷基可為直鏈、支鏈、環狀、或其組合。伸烷基通常具有 1 至 20 個碳原子。在一些實施例中，伸烷基含有 1 至 18、1 至 12、1 至 10、1 至 8、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子。伸烷基之基團中心可在同一碳原子上（即，亞烷基）或在不同碳原子上。

【0028】 用語「雜伸烷基(heteroalkylene)」係指包括由硫基、氧基、或-NR-連接之至少兩個伸烷基之二價基團，其中 R 為烷基。雜伸烷基可為直鏈、支鏈、環狀、經烷基取代、或其組合。一些雜伸烷基係其中雜原子係氧之聚氧化烯，例如， $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOCH_2CH_2-$ 。

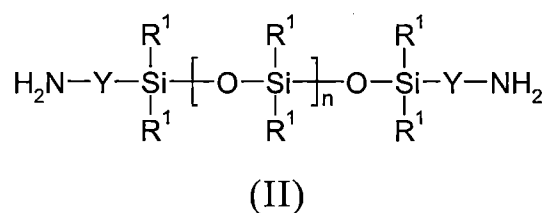
【0029】 用語「伸芳基(arylene)」係指係碳環且係芳族之二價基團。該基團具有一至五個連接的、稠合的、或其組合之環。其他環可為芳族環、非芳族環、或其組合。在一些實施例中，伸芳基具有至多 5 個環、至多 4 個環、至多 3 個環、至多 2 個環、或 1 個芳族環。舉例而言，伸芳基可為伸苯基。

【0030】 用語「雜伸芳基(heteroarylene)」係指係碳環且係芳族且含有諸如硫、氧、氮、或鹵素諸如氟、氯、溴、或碘之雜原子的二價基團。

【0031】 用語「伸芳烷基(aralkylene)」係指式 $-R^a-Ar^a-$ 之二價基團，其中 R^a 係伸烷基而 Ar^a 係伸芳基（亦即，伸烷基鍵結至伸芳基）。

【0032】 可用之聚矽氧聚脲嵌段共聚物係揭露於例如美國專利第 5,512,650 號（Leir 等人）、第 5,214,119 號（Leir 等人）、第 5,461,134 號（Leir 等人）、第 6,407,195 號（Sherman 等人）、第 6,441,118 號（Sherman 等人）、第 6,846,893 號（Sherman 等人）、及第 7,153,924 號（Kuepfer 等人）、以及 PCT 公開案第 WO 97/40103 號（Paulick 等人）。

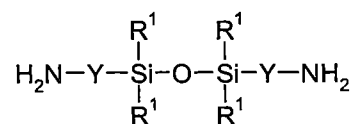
【0033】 可用於製備聚矽氧聚脲嵌段共聚物之可用聚矽氧二胺之實例包括由式(II)表示之聚二有機矽氧烷二胺。



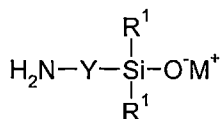
【0034】 在式(II)中，各 R^1 獨立地係如上文針對式(I)所定義之烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基。各 Y 獨立地係如上文針對式(I)所定義之伸烷基、伸芳基、或伸芳烷基。變量 n 係 0 至 1500 的整數。

【0035】 式(II)之聚二有機矽氧烷二胺可藉由任何已知方法來製備且可具有任何合適的分子量，如在 700 至 150,000 g/莫耳之範圍中之重量平均分子量。合適的聚二有機矽氧烷二胺及製備聚二有機矽氧烷二胺之方法係描述於例如美國專利第 3,890,269 號(Martin)、第 4,661,577 號 (Lane 等人)、第 5,026,890 號 (Webb 等人)、第 5,276,122 號 (Aoki 等人)、第 5,214,119 號 (Leir 等人)、第 5,461,134 號 (Leir 等人)、第 5,512,650 號 (Leir 等人)、及第 6,355,759 號 (Sherman 等人)。一些聚二有機矽氧烷二胺可購自例如 Shin Etsu Silicones of America, Inc. (Torrance, CA)及可購自 Gelest Inc. (Morrisville, PA)。

【0036】 分子量大於 2,000 g/莫耳或大於 5,000 g/莫耳之聚二有機矽氧烷二胺可使用美國專利第 5,214,119 號 (Leir 等人)、第 5,461,134 號 (Leir 等人)、及第 5,512,650 號 (Leir 等人)所描述之方法來製備。一種所述方法涉及在反應條件及惰性氣氛下組合：(a)下式之胺官能性封端劑

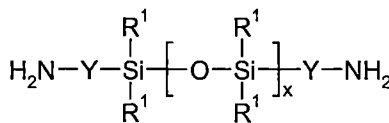


其中 Y 及 R¹ 與針對式(I)及(II)所定義者相同；(b)足夠的環狀矽氧烷，以與胺官能性封端劑反應以形成分子量小於 2,000 g/莫耳之聚二有機矽氧烷二胺；及(c)下式之無水胺基烷基矽醇鹽催化劑



其中 Y 及 R¹ 與式(I)及(II)中所定義者相同，且 M⁺係鈉離子、鉀離子、銻離子、銻離子、或四甲基銻離子。繼續該反應，直至消耗掉所有或實質上所有胺官能性封端劑為止，且然後添加額外環狀矽氧烷以增加分子量。額外環狀矽氧烷通常緩慢地（例如，逐滴）添加。反應進行的溫度通常在 80℃ 至 90℃ 之範圍內，且反應時間為 5 至 7 小時。所得聚二有機矽氧烷二胺可具有高純度（例如，小於 2 重量百分比、小於 1.5 重量百分比、小於 1 重量百分比、小於 0.5 重量百分比、小於 0.1 重量百分比、小於 0.05 重量百分比、或小於 0.01 重量百分比之矽醇雜質）。可利用改變胺官能性封端劑對環狀矽氧烷之比率來改變所得式(II)之聚二有機矽氧烷二胺之分子量。

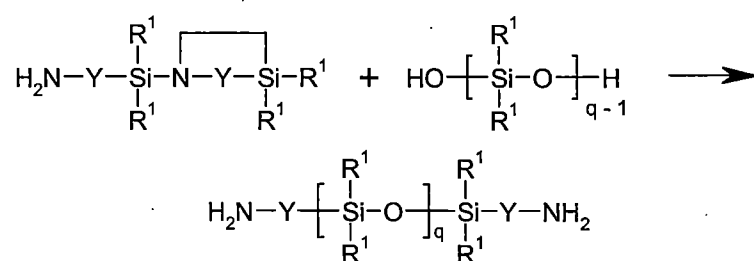
【0037】 另一種製備式(II)之聚二有機矽氧烷二胺之方法包括在反應條件及惰性氣氛下組合：(a)下式之胺官能性封端劑：



其中 R¹ 及 Y 與針對式(I)所說明者相同且其中下標 x 係等於 1 至 150 的整數；(b)足夠的環狀矽氧烷，以獲得平均分子量大於胺官能性封端劑之平均分子量之聚二有機矽氧烷二胺；及(c)催化劑，其係選自氫氧化銻、矽醇銻、矽醇銻、聚矽氧烷醇銻、聚矽氧烷醇銻、及其混合物。繼續該反應，直至消耗掉實質上所有胺官能性封端劑為止。美國

專利第 6,355,759 號 (Sherman 等人) 進一步描述此方法。此程序可用於製備任何分子量之聚二有機矽氧烷二胺。

【0038】 美國專利第 6,531,620 號 (Brader 等人) 描述又一種製備式(II)之聚二有機矽氧烷二胺之方法。在此方法中，環狀矽氮烷係與具有羥基端基之矽氧烷材料反應，如以下反應中所示。



【0039】 基團 R^1 及 Y 與針對式(II)中所說明者相同。下標 q 係大於 1 的整數。

【0040】 聚二有機矽氧烷二胺之實例包括但不限於聚二甲基矽氧烷二胺、聚二苯基矽氧烷二胺、聚三氟丙基甲基矽氧烷二胺、聚苯基甲基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚(5-己烯基)甲基矽氧烷二胺、及其混合物。

【0041】 聚二有機矽氧烷二胺組分提供一種調節所得聚矽氧聚脲嵌段共聚物之交聯密度之手段。通常，高分子量聚二有機矽氧烷二胺提供較低交聯密度之共聚物，而低分子量聚二有機矽氧烷多胺提供較高交聯密度之共聚物。

【0042】 聚二有機矽氧烷二胺組分與聚異氰酸酯反應以形成聚矽氧聚脲嵌段共聚物。可使用任何可與上述聚二有機矽氧烷二胺反應之聚異氰酸酯。聚異氰酸酯一般為二異氰酸酯或三異氰酸酯。合適的二

異氰酸酯之實例包括芳族二異氰酸酯，如 2,6-甲苯二異氰酸酯、2,5-甲苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、間伸苯基二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、亞甲基雙(鄰氯苯基二異氰酸酯)、亞甲基二伸苯基-4,4'-二異氰酸酯、聚碳二亞胺修飾之亞甲基二伸苯基二異氰酸酯、(4,4'-二異氰酸基-3,3',5,5'-四乙基)二苯基甲烷、4,4'-二異氰酸基-3,3'-二甲氧基聯苯基(鄰二甲氧苯胺二異氰酸酯)、5-氯-2,4-甲苯二異氰酸酯、及 1-氯甲基-2,4-二異氰酸基苯；芳族-脂族二異氰酸酯，如間伸苕基二異氰酸酯及四甲基-間伸苕基二異氰酸酯；脂族二異氰酸酯，如 1,4-二異氰酸基丁烷、1,6-二異氰酸基己烷、1,12-二異氰酸基十二烷、及 2-甲基-1,5-二異氰酸基戊烷；及環脂族二異氰酸酯，如亞甲基二伸環己基-4,4'-二異氰酸酯、3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯（異佛爾酮二異氰酸酯）、及伸環己基-1,4-二異氰酸酯。合適的三異氰酸酯之實例包括該些自縮二脲、異氰尿酸酯、及加成物產生者。可購得聚異氰酸酯之實例包括以商品名稱 DESMODUR 及 MONDUR 自 Bayer 及以 PAPI 自 Dow Plastics (Midland, MI)購得之聚異氰酸酯系列之部分。

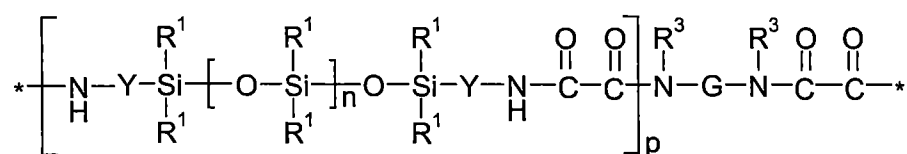
【0043】 反應混合物可包括可選地有機多胺。如本文中所使用，用語「有機多胺(organic polyamine)」係指不包括聚矽氧基團之多胺。有用有機多胺之實例包括聚氧伸烷基二胺，如該些以商品名稱 D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-2001、及 EDR-148 自 Huntsman Corporation (Houston, TX)購得者；聚氧伸烷基三胺，如該些以商品名稱 T-403、T-3000、及 T-5000 自 Huntsman 購得者；伸烷基二胺，

如乙二胺；及自 DuPont (Wilmington, DE)購得之各種多胺，如 DYTEK A (2-甲基五亞甲基二胺) 及 DYTEK EP (1,3-戊二胺)。

【0044】 可選地有機多胺提供一種改變共聚物之模數之手段。有機多胺之濃度、類型、及分子量影響聚矽氧聚脲嵌段共聚物之模數。一般而言，多胺具有不大於約 300 g/莫耳之分子量。

【0045】 聚異氰酸酯一般係以基於反應混合物中所包括之聚二有機矽氧烷二胺及任何可選地有機多胺之量的化學計量之量添加，以製備矽氧烷聚脲嵌段共聚物。

【0046】 另一有用類別的聚矽氧彈性聚合物係基於乙二醯胺之聚合物，諸如聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物。聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物之實例係描述於例如美國專利申請公開案第 2007/0148475 號 (Sherman 等人)。聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物含有至少兩個式(III)的重複單元。



(III)

【0047】 在式(III)中，各 R^1 獨立地係烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基、或經烷基、烷氧基、或鹵基取代之芳基。各 Y 係獨立地伸烷基、伸芳烷基、或其組合。下標 n 係獨立地 40 至 1500 的整數，而下標 p 係 1 至 10 的整數。基團 G 係二價基團，該二價基團係殘基單元，該殘基單元等於式 $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$ 的二胺減去兩個 -NHR^3 基團。

基團 R^3 係氫或烷基（例如，具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 至 4 個碳原子的烷基）或將 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團（例如， $R^3HN-G-NHR^3$ 係哌啶或類似者）。各星號(*)表示重複單元附接至共聚物中的另一基團（例如，另一個式(III)的重複單元）的位置。

【0048】 用於式(III)中之 R^1 的合適烷基一般具有 1 至 10、1 至 6、或 1 至 4 個碳原子。例示性烷基包括但不限於甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基、及異丁基。用於 R^1 的合適鹵烷基之相對應烷基中，通常只有一部分之氫原子經鹵素置換。例示性鹵烷基包括氯烷基及氟烷基，該等氯烷基及氟烷基具有 1 至 3 個鹵原子及 3 至 10 個碳原子。用於 R^1 的合適烯基通常具有 2 至 10 個碳原子。例示性烯基通常具有 2 至 8 個、2 至 6 個、或 2 至 4 個碳原子，如乙烯基、正丙烯基、及正丁烯基。用於 R^1 的合適芳基通常具有 6 至 12 個碳原子。苯基係例示性芳基。芳基可係未經取代或以下列者取代的：烷基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子的烷基）、烷氧基（例如，具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子的烷氧基）、或者鹵基（例如，氯基、溴基、或氟基）。用於 R^1 的合適芳烷基通常具有伸烷基，該伸烷基具有 1 至 10 個碳原子；及芳基，該芳基具有 6 至 12 個碳原子。在一些例示性芳烷基中，芳基係苯基而伸烷基具有 1 至 10 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子（即，芳烷基之結構係伸烷基-苯基，其中伸烷基係鍵結至苯基）。

【0049】 通常，至少 50 百分比的 R^1 基團通常係甲基。例如， R^1 基團之至少 60 百分比、至少 70 百分比、至少 80 百分比、至少 90 百分比、至少 95 百分比、至少 98 百分比、或至少 99 百分比可係甲基。剩餘的 R^1 基團可係選自下列者：烷基，該烷基具有至少兩個碳原子；鹵烷基；芳烷基；烯基；芳基；或以烷基、烷氧基、或鹵基取代的芳基。在許多實施例中，所有 R^1 基團皆為烷基。

【0050】 式(III)中之各 Y 獨立地係伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、或其組合。合適的伸烷基一般具有至多 10 個碳原子、至多 8 個碳原子、至多 6 個碳原子、或至多 4 個碳原子。例示性伸烷基包括亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、及類似者。合適的伸芳烷基通常具有鍵結至具有 1 至 10 個碳原子之伸烷基的具有 6 至 12 個碳原子之伸芳基。在一些例示性伸芳烷基中，伸芳基部分係伸苯基。即，二價伸芳烷基係伸苯基-伸烷基，其中伸苯基係鍵結至具有 1 至 10 個、1 至 8 個、1 至 6 個、或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。如本文中參照基團 Y 所使用，「其組合(a combination thereof)」係指選自伸烷基及伸芳烷基的二或更多個基團之組合。組合可係例如鍵結至單一伸烷基之單一伸芳烷基（例如，伸烷基-伸芳基-伸烷基）。在一個例示性伸烷基-伸芳基-伸烷基組合中，伸芳基係伸苯基且各伸烷基具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 個 4 個碳原子。

【0051】 式(III)中的各下標 n 獨立地係 40 至 1500 的整數。例如，下標 n 可係高達 1000、高達 500、高達 400、高達 300、高達 200、高達 100、高達 80、或高達 60 的整數。n 值通常至少係 40、至

少係 45、至少係 50、或至少係 55。例如，下標 n 可在 40 至 1000、40 至 500、50 至 500、50 至 400、50 至 300、50 至 200、50 至 100、50 至 80、或 50 至 60 的範圍中。

【0052】 下標 p 係 1 至 10 的整數。例如， p 值通常係高達 9、高達 8、高達 7、高達 6、高達 5、高達 4、高達 3、或高達 2 的整數。 p 之值可在 1 至 8、1 至 6、或 1 至 4 之範圍內。

【0053】 式(III)中的基團 G 係殘基單元，該殘基單元等於式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物減去兩個胺基（即， $-NHR^3$ 基團）。基團 R^3 係氫或烷基（例如，具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 至 4 個碳原子的烷基），或者將 R^3 與 G 且與其等所附接之氮一起形成雜環基團（例如， $R^3HN-G-NHR^3$ 係哌咭）。二胺可具有一級或二級胺基。在大部分實施例中， R^3 係氫或烷基。在許多實施例中，二胺的胺基的兩者皆係一級胺基（即， R^3 基團皆係氫），且二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

【0054】 在一些實施例中， G 係伸烷基、雜伸烷基、聚二有機矽氧烷、伸芳基、伸芳烷基、或其組合。合適的伸烷基通常具有 2 至 10、2 至 6、或 2 至 4 個碳原子。例示性伸烷基包括伸乙基、伸丙基、伸丁基、及類似者。合適的雜伸烷基通常係聚氧化烯，諸如具有至少 2 個伸乙基單元的聚氧乙烯、具有至少 2 個伸丙基單元的聚氧丙烯、或其共聚物。合適的聚二有機矽氧烷包括上述之式(II)的聚二有機矽氧烷二胺減去兩個胺基。例示性聚二有機矽氧烷包括但不限於具有伸烷基 Y 基團的聚二甲基矽氧烷。合適的伸芳烷基通常含有鍵結至具有 1 至 10 個碳原子之伸烷基之具有 6 至 12 個碳原子之伸芳基。一些例示

性伸芳烷基係伸苯基-伸烷基，其中伸苯基鍵結至具有 1 至 10 個碳原子、1 至 8 個碳原子、1 至 6 個碳原子、或 1 至 4 個碳原子之伸烷基。如本文中參照基團 G 所使用，「其組合(a combination thereof)」係指選自伸烷基、雜伸烷基、聚二有機矽氧烷、伸芳基、及伸芳烷基之二或更多個基團之組合。組合可係例如鍵結至伸烷基之伸芳烷基（例如，伸烷基-伸芳基-伸烷基）。在一個例示性伸烷基-伸芳基-伸烷基組合中，伸芳基係伸苯基且各伸烷基具有 1 至 10 個、1 至 6 個、或 1 個 4 個碳原子。

【0055】 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺傾向於不具式 $-R^a-(CO)-NH-$ 之基團，其中 R^a 係伸烷基。沿著共聚合材料之主鏈的所有羰基胺基皆係草醯基胺基（即， $-(CO)-(CO)-NH-$ 基團）之部分。亦即，沿共聚材料主鏈之任意羰基鍵結至另一羰基且係草醯基之部分。更具體而言，聚二有機矽氧烷聚草醯胺具有複數個胺基草醯基胺基(aminoxalylamino)。

【0056】 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺係直鏈、嵌段共聚物，且係彈性材料。不同於許多一般調配為脆性固體或硬塑膠的已知聚二有機矽氧烷聚醯胺，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可經調配成包括基於共聚物重量之大於 50 重量百分比之聚二有機矽氧烷鏈段。可藉由使用較高分子量的聚二有機矽氧烷鏈段增加在聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中的有機二矽氧烷的重量百分比，以在聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中提供大於 60 重量百分比、大於 70 重量百分比、大於 80 重量百分比、大於 90 重量百分比、大於 95 重量百分比、或大於 98 重量百分比的聚二有

機矽氧烷鏈段。較高含量的聚二有機矽氧烷可用以製備具有較低模數同時維持合理強度的彈性材料。

【0057】 聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物具有許多所欲的聚矽氧烷特徵，諸如低玻璃轉移溫度、熱及氧化穩定性、抗紫外線輻射性、低表面能及疏水性、及對許多氣體的高穿透性。另外，共聚物展現良好至極好的機械強度。

【0058】 另一個有用的聚矽氧彈性聚合物類別係基於醯胺之聚矽氧共聚物。此類聚合物類似於基於脲之聚合物，含有醯胺鍵聯(-N(D)-C(O)-)，而非脲鍵聯(-N(D)-C(O)-N(D)-)，其中 C(O)表示羰基，且 D 與上文針對式(I)所定義者相同。基團 D 通常係氫或烷基。

【0059】 基於醯胺之共聚物可依多種不同方式來製備。開始於上文描述之式(II)中之聚二有機矽氧烷二胺，可藉由其與多羧酸或多羧酸衍生物（諸如，例如二酯）之反應來製備基於醯胺之共聚物。在一些實施例中，醯胺基聚矽氧彈性體係藉由聚二有機矽氧烷二胺與己二酸的柳酸二甲酯之反應而製備。

【0060】 製造基於醯胺之聚矽氧彈性物的替代反應路徑利用聚矽氧二羧酸衍生物，諸如羧酸酯。聚矽氧羧酸酯可透過聚矽氧氫化物 (silicone hydride)（即，以矽-氫(silicon-hydride) (Si-H)鍵終端的聚矽氧）及烯屬不飽和酯的矽氫化反應而製備。例如，聚矽氧二氫化物 (silicone di-hydride)可與烯屬不飽和酯反應，烯屬不飽和酯係例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_v-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ ，其中 C(O)表示羰基，而 v 係高達 15 之整數，且 R 係烷基、芳基、或經取代芳基，以產出以 $-\text{Si}-(\text{CH}_2)_{v+2}-\text{C}(\text{O})-$

OR 加蓋的聚矽氧鏈。 $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$ 基係羧酸衍生物，其可與聚矽氧二胺、多胺、或其組合反應。上文已討論合適的聚矽氧二胺及多胺，且包括脂族、芳族、或寡聚二胺（如伸乙基二胺、伸苯基二胺、伸萘基二胺、聚氧伸烷基二胺(polyoxalkylene diamine)等等）。

【0061】 另一個有用的聚矽氧彈性聚合物類別係基於胺甲酸酯之聚矽氧聚合物，諸如聚矽氧聚脲-胺甲酸酯嵌段共聚物。聚矽氧聚脲-胺甲酸酯嵌段共聚物包括聚二有機矽氧烷二胺（亦稱作聚矽氧二胺）、二異氰酸酯、與有機多元醇的反應產物。此類材料結構上非常類似於式(I)的結構，除了 $-\text{N}(\text{D})-\text{B}-\text{N}(\text{D})-$ 鍵聯係由 $-\text{O}-\text{B}-\text{O}-$ 鍵聯置換以外。美國專利第 5,214,119 號（Leir 等人）進一步描述此類聚合物之實例。

【0062】 這些基於胺甲酸酯之聚矽氧聚合物係用與製備基於脲之聚矽氧聚合物相同的方式製備，除了以有機多元醇來取代有機多胺以外。一般而言，由於醇與異氰酸酯之間的反應慢於胺與異氰酸酯之間的反應，所以會使用催化劑。催化劑通常係含錫化合物。

【0063】 聚矽氧彈性聚合物可藉由基於溶劑之製程、無溶劑製程、或其組合來製備。有用之基於溶劑之製程係描述於例如美國專利第 5,214,119 號（Leir 等人）。製造聚矽氧彈性聚合物之有用方法亦描述於美國專利第 5,512,650 號（Leir 等人）、及第 5,461,134 號（Leir 等人）、第 6,664,359 號(Kangas)、第 6,846,893 號（Sherman 等人）、及第 6,407,195 號（Sherman 等人）。

【0064】 若需要，可另外使物理交聯彈性體共價交聯。例如，可使物理交聯彈性體經受末端或側接(甲基)丙烯酸酯基團之紫外線(UV)固化、基團（例如，矽烷官能性）之濕固化，或暴露至高能量下如電子束及類似者。聚矽氧聚脲及聚矽氧聚乙二醯胺材料可根據分別概述於美國專利第 7,501,184 號及第 8,765,881 號（聚矽氧聚乙二醯胺彈性體）；美國專利第 7,371,464 號（聚矽氧聚乙二醯胺壓敏性黏著劑）；以及美國專利第 5,214,114 號及第 5,461,134 號（聚矽氧聚脲）之通用程序來製備。

【0065】 在一實施例中，基於聚矽氧之總成層包括共價交聯聚矽氧彈性體。合適的共價交聯聚矽氧包括該些衍生自聚矽氧彈性體形成試劑且經歷例如縮合固化、加成固化、及硫醇-烯類型反應者。合適的共價交聯聚矽氧之實例包括該些衍生自乙烯基官能性前驅物及矽氫前驅物者。在一實施例中，共價交聯聚矽氧係基於聚二甲基矽氧烷。在另一實施例中，一些苯基取代可用於置換甲基，例如以調節所得層之折射率。亦可使用衍生自聚矽氧流體之電子束交聯聚矽氧，如美國專利第 8,541,481 號（Determan 等人）所述者，前提條件係其性質滿足本說明書中概述之通用設計標準。亦可使用以更傳統方式合成之聚矽氧壓敏性黏著劑，如該些藉由加成固化或縮合固化方法製備者，前提條件係其物理性質經調整為在適度應力下之低模數及高降伏(yield)，如本說明書中所概述。

【0066】 可購得之合適乙烯基官能性聚矽氧之實例包括具有相對高分子量之乙烯基終端之聚矽氧。使用高分子量之乙烯基終端之聚矽

氧導致交聯間之高分子量及因此相對低之交聯聚矽氧模數。可購得之合適多官能性氫化物交聯劑之實例包括可購自 Dow Corning 之 SYL-OFF 7048、SYL-OFF 7488、及 SYL-OFF 7678。用於形成聚矽氧網絡之氫化物交聯劑對乙烯基聚矽氧之比率應使得所有乙烯基官能性聚矽氧前驅物之完全或幾乎完全納入聚矽氧網絡係經達成，使得所得網絡具有高彈性。若一部分多官能性氫化物交聯劑係經氫化物終端之聚矽氧置換，則亦可使用較低分子量之乙烯基終端之聚矽氧。氫化物終端之聚矽氧的作用為鏈延伸劑，而非交聯劑，藉以降低總成層之交聯密度。藉由調節乙烯基終端之聚矽氧對氫化物終端之聚矽氧之莫耳比，可調節總成層之交聯密度及流變學。氫化物終端之聚矽氧之實例包括但不限於可購自 Gelest 之 DMS-H11。

【0067】 基於 Pt 之催化劑亦為加成固化系統中之共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物配方所需。基於 Pt 之催化劑催化基底聚矽氧上之乙烯基與交聯劑上之氫化物基團之間之反應。可購得之 Pt 催化劑之實例包括但不限於可購自 Gelest 之 SIP 6831.2，即於二甲苯中之鉑二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物。一般的 Pt 催化劑量係介於約 50 與約 150 ppm Pt 之間。

【0068】 可選地，在黏著劑中可包括抑制劑，如可購自 Alfa Aesar 之 1-乙炔基環己醇或可購自 Momentive 之順丁烯二酸二烯丙酯，以延長浴(bath)壽命。基於聚矽氧之總成層之組分可經摻合並進一步用諸如庚烷及甲苯之溶劑稀釋，以獲得合理之塗佈黏度。

【0069】 儘管聚矽氧彈性體一般係經設計以提供在最小負載下之高伸長率，但其可能對所欲基材沒有足夠的黏著性，以致無法通過撓性顯示器總成應用中所需求之嚴格耐久性要求。因此，在組成物中包括膠黏劑如 MQ 樹脂，以調整黏著程度並增強使用基於聚矽氧之總成層之裝置的耐久性。一般而言，總成層具有較低度之黏著性係可接受的，在寬廣的溫度範圍（-25℃至 100℃）中對於高剪切負載之耐受性最為關鍵。高含量之 MQ 樹脂（即，約 55 重量%）使玻璃轉移及模數提高。因此，在一些實施例中，使用較低含量之 MQ 樹脂可係有利的。在一些實施例中，基於聚矽氧之總成層包括介於約 5 重量%與約 50 重量%之間之 MQ 樹脂、且具體地介於約 10 重量%與約 50 重量%之間之 MQ 樹脂，以在包括基於聚矽氧之總成層之多層撓性顯示器裝置的黏著性、剪切模數、動態剪切負載、及耐久性之間提供較好平衡。

【0070】 可用之 MQ 膠黏樹脂包括例如 MQ 聚矽氧樹脂、MQD 聚矽氧樹脂、及 MQT 聚矽氧樹脂。這些膠黏樹脂通常具有約 100 至約 50,000、或約 500 至約 20,000 之數量平均分子量，且通常具有甲基取代基。MQ 聚矽氧樹脂包括非官能性及官能性樹脂二者，官能性樹脂具有一或多個官能基，包括例如矽鍵結氫、矽鍵結烯基、及矽醇。

【0071】 MQ 聚矽氧樹脂係具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 單元（M 單元）及 $SiO_{4/2}$ 單元（Q 單元）之共聚聚矽氧樹脂。此等樹脂係描述於例如 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265 to 270、以及美國專利第

2,676,182 號 (Daudt 等人)；第 3,627,851 號(Brady)；第 3,772,247 號(Flannigan)；及第 5,248,739 號 (Schmidt 等人)。具有官能基之 MQ 聚矽氧樹脂係描述於美國專利第 4,774,310 號(Butler)，其描述矽氫基；美國專利第 5,262,558 號 (Kobayashi 等人)，其描述乙烯基及三氟丙基；及美國專利第 4,707,531 號(Shirahata)，其描述矽氫基及乙烯基。上述樹脂通常在溶劑中製備。無水或無溶劑之 MQ 聚矽氧樹脂係如美國專利第 5,319,040 號 (Wengrovius 等人)；第 5,302,685 號 (Tsumura)；及第 4,935,484 號(Wolfgruber)所述製備。

【0072】 MQD 聚矽氧樹脂係具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 單元 (M 單元)、 $SiO_{4/2}$ 單元 (Q 單元)、及 $R'_2SiO_{2/2}$ 單元 (D 單元) 之三聚物，如例如美國專利第 5,110,890 號(Butler)所述。

【0073】 MQT 聚矽氧樹脂係具有 $R_3SiO_{1/2}$ 單元 (M 單元)、 $SiO_{4/2}$ 單元 (Q 單元)、及 $RSiO_{3/2}$ 單元 (T 單元) 之三聚物 (MQT 樹脂)。

【0074】 MQ 聚矽氧樹脂通常於有機溶劑中供應。可購得之合適 MQ 樹脂 (亦稱為膠黏劑) 之實例包括由 Dow Corning 供應之 2-7066，及由 Momentive 供應之 SR545 (提供為於甲苯中之 60% 溶液)。在一實施例中，MQ 聚矽氧樹脂亦可包括二或更多種聚矽氧樹脂之摻合物。

【0075】 正如聚矽氧彈性聚合物可自各種製程製得一般，基於聚矽氧之總成層亦可藉由各種製程來製備。例如，總成層可於基於溶劑之製程、無溶劑之製程、或其組合中製備。

【0076】 在基於溶劑之製程中，MQ 樹脂可在將用於形成聚合物之反應物（如多胺及聚異氰酸酯）引入反應混合物之前、之期間、或之後引入。反應可在溶劑或溶劑之混合物中進行。溶劑較佳係不與反應物反應。在聚合期間及完成聚合之後，起始材料及最終產物較佳地保持完全混溶於溶劑中。這些反應可在室溫或高達反應溶劑之沸點下進行。反應通常在高達 50°C 之環境溫度下進行。另外，彈性聚合物可在溶劑混合物中製備，且 MQ 樹脂稍後在已形成聚合物之後添加。

【0077】 在實質上無溶劑之製程中，將用於形成聚合物之反應物與 MQ 樹脂在反應器中混合，並使反應物得以反應以形成聚矽氧彈性聚合物，且因此形成黏著劑組成物。另外，聚矽氧彈性聚合物可在無溶劑製程中製成，例如在混合器或擠出機中製成，並經過分離或直接轉移至擠出機中並與 MQ 樹脂混合。

【0078】 一種包括基於溶劑之製程及無溶劑製程之組合的有用方法，包括使用無溶劑製程製備聚矽氧彈性聚合物，然後將聚矽氧彈性聚合物與 MQ 樹脂溶液在溶劑中混合。

【0079】 總成層組成物可經塗佈至離型襯墊上、直接塗佈至載體膜上、與撓性基材膜共擠出、或形成為分開之層（例如，塗佈至離型襯墊上）然後經層壓至撓性基材。在一些實施例中，總成層係設置於兩個離型襯墊之間以供後續層壓至撓性基材。

【0080】 經揭露之組成物或前驅物可藉由屬技術領域中具有通常知識者習知的塗佈技術中任一種來塗佈，諸如輥塗佈、噴塗、刮刀塗佈、模具塗佈、及類似者。聚矽氧黏著劑溶液可經塗佈至襯墊上，如

SILFLU MD07 氟聚矽氧塗佈之 PET 襯墊(Siliconature S.p.A., Italy) , 及加熱以移除任何溶劑, 並使聚矽氧黏著劑固化以製備轉移黏著劑。或者, 聚矽氧黏著劑可經直接塗佈至撓性顯示器之一個層上, 及加熱以乾燥及/或固化聚矽氧黏著劑。在使用鉑催化劑將乙烯基官能性聚矽氧與氫化物官能性交聯劑交聯之情形中, 黏著劑混合物可在介於約 100°C 與 120°C 之間之溫度下乾燥及固化一到二分鐘。在基於聚矽氧聚脲或聚矽氧聚乙二醯胺彈性體之聚矽氧 PSA 之情形中, 加熱只需用於乾燥任何溶劑載劑。乾燥可在介於約 60°C 與 120°C 之間之溫度下進行。

【0081】 本發明亦提供包括基於聚矽氧之總成層的層壓體。層壓體係定義為至少一個總成層夾置於二個撓性基材層或其多層之間的多層複合物。例如該複合物可係基材/總成層/基材的 3 層複合物; 基材/總成層/基材/總成層/基材的 5 層複合物, 等等。此多層堆疊中之撓性總成層之各者的厚度、機械性、電性(諸如介電常數)、及光學性質可以是相同的, 但也可以不同, 以更加符合最終撓性裝置總成的設計及性能特性。層壓體具有下列性質的至少一者: 在使用該層壓體之物品的使用壽命期間具光學透射性、在使用該層壓體之物品的若干層之間維持足夠接合強度的能力、抵抗或避免分層、及在使用壽命期間抗起泡。可以使用加速老化測試來評估抗氣泡形成性及光學透射性的保持。在加速老化測試中, 該基於聚矽氧之總成層係定位於二基材之間。接著使所得的層壓體暴露於高溫、通常結合高濕度達一段時間。即使在暴露於高溫及高濕之後, 該層壓體(包括基於聚矽氧之總成

層) 將維持光學清晰度。例如：該基於聚矽氧之總成層及層壓體在 70°C 及 90%相對溼度下老化約略 72 小時並接著冷卻至室溫之後仍維持光學清透。老化之後，該黏著劑在 400 奈米(nm)和 700 nm 之間的平均透射率係大於約 90%，並且霧度係小於約 5%，且具體為小於約 2%。

【0082】 在使用中，基於聚矽氧的總成層可在數千次折疊循環期間於從遠低於冰點（即-30 度 C、-20 度 C、或-10 度 C）至約 70、85 或甚至 90°C 之寬廣溫度範圍內抵抗疲勞。此外，由於併入基於聚矽氧的總成層的顯示器可能在折疊狀態靜置數小時，因此基於聚矽氧之總成層需具有最小至無潛變，以避免顯示器的顯著變形，因為變形僅係部分可回復（若可回復的話）。基於聚矽氧的總成層或面板本身的永久變形可造成光學扭曲或雲紋，這在顯示器產業中是不可接受的。因此，基於聚矽氧的總成層能夠承受折疊顯示器裝置所引發的可觀彎曲應力，同時能夠耐受高溫、高濕(HTHH)的測試條件。最重要的是，基於聚矽氧之總成層在寬廣溫度範圍（包括遠低於冰點；因此，低玻璃轉移溫度係較佳的）內具有格外低之儲存模數及高伸長率，並經交聯以生產在靜態負載下具有極少或無潛變之彈性體。

【0083】 在折疊或展開事件中，可預期基於聚矽氧的總成層會經歷顯著的變形並造成應力。抵抗這些應力的力量係部分由折疊顯示器之層（包括基於聚矽氧的總成層）的模數及厚度所決定。為了確保對折疊的低抵抗性並且在彎曲事件中有適當性能、產生最小應力、及對所涉及之應力有良好耗散，基於聚矽氧的總成層應具有足夠低的儲存

模數或彈性模數，通常以剪切儲存模數(G')來表徵。為了進一步確保此行為在此類裝置的預期使用溫度範圍內維持恆定， G' 在寬廣而相關的溫度範圍內的改變極小。在一實施例中，該相關溫度範圍係在約-30°C至約 90°C之間。在一實施例中，剪切模數在整個相關溫度範圍內係小於約 2 MPa、具體為小於約 1 MPa、更具體為小於約 0.5 MPa、且最具體為小於約 0.3 MPa。因此，較佳為將玻璃轉移溫度(T_g)（材料轉移成玻璃態的溫度，其中相對應之 G' 改變至一般大於約 10^7 Pa 之數值）定位在此相關操作範圍之外或低於此相關操作範圍。在一實施例中，撓性顯示器中基於聚矽氧的總成層的 T_g 係小於約 10°C、具體為小於約-10°C、且更具體為小於約-30°C。如本文中所使用，用語「玻璃轉移溫度(glass transition temperature)」或「 T_g 」係指聚合材料從玻璃態（例如易碎性、硬質性、及剛性）轉移至橡膠態（例如撓性及彈性）的溫度。 T_g 可利用例如諸如動態機械分析(DMA)之技術來測定。在一實施例中，撓性顯示器中基於聚矽氧的總成層的 T_g 係小於約 10°C、具體為小於約-10°C、且更具體為小於約-30°C。

【0084】 總成層一般係以小於約 300 微米之乾厚度塗佈、具體為小於約 50 微米、具體為小於約 20 微米、更具體為小於約 10 微米、且最具體為小於約 5 微米。總成層的厚度可根據在撓性顯示器裝置中的位置來最佳化。減少總成層的厚度可為較佳，以降低裝置的整體厚度，並將複合物結構的翹曲、潛變、或分層失效降至最低。

【0085】 基於聚矽氧的總成層吸收彎曲應力及順從彎曲或折疊之徑向改變幾何的能力可藉由此材料在相關施加應力下經受高度應變或

伸長率的能力來表徵。此順從行為可經由包括習知的拉伸伸長測試以及剪切潛變測試的數種方法進行探測。在一實施例中，在剪切潛變測試中，基於聚矽氧的總成層在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 之間、具體為在約 20 kPa 至約 300 kPa 之間、且更具體為在約 50 kPa 至約 200 kPa 之間的剪應力下，展現至少約 6×10^{-6} 1/Pa、具體為至少約 20×10^{-6} 1/Pa、約 50×10^{-6} 1/Pa、且更具體為至少約 90×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)。該測試正常係在室溫下進行，但亦可在任何與撓性裝置之使用相關的溫度下進行。

【0086】 基於聚矽氧的總成層亦展現相對低的潛變以避免重複折疊或彎曲事件後在顯示器的多層複合物中留下持續變形。材料潛變可經由簡單的潛變實驗測量，其中一恆定的剪切應力係施加至一材料達一給定量的時間。一旦移除該應力，即觀察到所引發應變的回復情形。在一實施例中，在室溫下於移除施加應力後的 1 分鐘內（在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 範圍內之剪切應力之至少一個點）的剪切應變回復，係施加剪切應力時所觀察到之尖峰應變(peak strain)的至少約 50%、具體為至少約 60%、約 70%、及約 80%、且更具體為至少約 90%。該測試正常係在室溫下進行，但亦可在任何與撓性裝置之使用相關的溫度下進行。

【0087】 另外，基於聚矽氧的總成層在折疊或彎曲事件期間產生最小應力及耗散應力的能力，對於基於聚矽氧的總成層避免層間失效的能力及其保護撓性顯示器總成之更為脆弱的組件的能力是關鍵性的。應力產生及耗散可利用傳統應力鬆弛測試來測量，其中迫使材料

經受並接著保持於一相關剪切應變量下。然後在材料保持於此目標應變期間觀察剪切應力之量。在一實施例中，約 500% 剪切應變、具體為約 600%、約 700%、及約 800%、且更具體為約 900% 應變後，5 分鐘後觀察到殘留應力（測得剪切應力除以尖峰剪切應力）的量係小於尖峰應力的約 50%、具體為小於約 40%、約 30%、及約 20%、且更具體為小於約 10%。該測試正常係在室溫下進行，但亦可在任何與撓性裝置之使用相關的溫度下進行。

【0088】 作為總成層，基於聚矽氧的總成層必須充份良好地黏附至顯示器總成中的相鄰層以避免在裝置使用（包括重複性彎曲及折疊動作）期間層的分層。儘管複合物的確切層將視裝置而定，但可使用對諸如 PET 的標準化基材的黏著性來估測總成層在傳統 180 度剝離測試模式中的大致黏著劑性能。黏著劑亦需要足夠高的內聚強度，其可例如在傳統 T-剝離模式中以在二個 PET 基材之間的總成層材料的層壓體測量。

【0089】 當基於聚矽氧的總成層被放置於二個基材之間以形成層壓體，且該層壓體經折疊或彎曲並保持在相關曲率半徑時，該層壓體在所有使用溫度之間（-30℃ 至 90℃）均無代表撓性顯示器裝置中的材料失效之翹曲或分層事件。在一實施例中，當含有基於聚矽氧的總成層的多層層壓體被放置於一迫使曲率半徑小於約 200 mm、小於約 100 mm、小於約 50 mm、具體為小於約 20 mm、約 15 mm、約 10 mm、及約 5 mm、且更具體為小於約 2 mm 之通道中時，該層壓體經過約 24 小時的一段時間不展現失效。再者，當自通道移出並使其得以

從彎曲定向回復至其先前之平坦定向，包括本發明之基於聚矽氧的總成層的層壓體不展現持續變形而是會快速的回復到平坦或接近平坦定向。在一實施例中，當在將層壓體保持於具有具體為小於約 50 mm、具體為小於約 20 mm、約 15 mm、約 10 mm、及約 5 mm、且更具體為小於約 3 mm 之曲率半徑的通道中停留 24 小時然後自該通道移出，複合物回復至近乎平坦定向，其中在從通道移出層壓體後 1 小時內，層壓體、層壓體彎曲點、及回復表面之間的最終角度係小於約 50 度、更具體為小於約 40 度、約 30 度、及約 20 度、且更具體為小於約 10 度。換言之，經折疊層壓體的平坦部分之間的夾角在將該層壓體自通道移出後的 1 小時內，從在通道中的 0 度變成至少約 130 度、具體為大於約 140 度、約 150 度、及約 160 度、且更具體為大於約 170 度之角度。此回復較佳為在正常使用條件下獲得，包括暴露至耐久性測試條件之後。

【0090】 除了上述的靜態折疊測試行為外，包括以基於聚矽氧之總成層接合之第一及第二基材的層壓體在動態折疊模擬測試期間不會展現諸如翹曲或分層之失效。在一實施例中，層壓體在下列自由彎曲模式（即未使用心軸）中之動態折疊測試中所有使用溫度（-30℃至 90℃）之間均不展現失效事件：大於約 10,000 循環、具體為大於約 20,000 循環、約 40,000 循環、約 60,000 循環、及約 80,000 循環、且更具體為大於約 100,000 循環，而曲率半徑小於約 50 mm、具體為小於約 20 mm、約 15 mm、約 10 mm、及約 5 mm、且更具體為小於約 3 mm 之折疊。

【0091】 為了形成撓性層壓體，第一基材係藉由將本發明之總成層定位在第一基材及第二基材之間而黏附至第二基材。亦可包括額外的層以製造多層堆疊。然後施加壓力及/或熱以形成撓性層壓體。

實例

【0092】 本發明在以下實例中被更具體地描述，該等實例只意圖作為說明，因為在本發明範圍內的許多改變和變化對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將是顯而易見的。除非另外註明，否則以下實例中所報告之所有份數、百分比、及比率均以重量計。

試驗方法

光學特性

【0093】 使用 UltrascanPro 分光光度計(HunterLab, Reston, VA)以透射模式進行光學量測。將塗佈在離型塗佈載體襯墊（2 密耳 SILFLU S 50M 1R82001 及 2 密耳 SILFLU S 50M 1R88002 氟聚矽氧塗佈之 PET 襯墊，Siliconature S.p.A., Italy）之間之 2 密耳厚的光學清透黏著劑(OCA)樣本切割成大約 5 cm 寬×10 cm 長。移除載體襯墊之一者，且將樣本層壓於 1 mm 厚之透明 LCD 玻璃片。接著移除另一襯墊，並將樣本放置於 UltrascanPro 分光光度計(HunterLab)中，以透過 OCA/玻璃總成測量透射率、霧度、及 b^* 。亦測量玻璃背景以校正總成之透射率、霧度、及色彩，因此報告值僅反映 OCA 性質。製備額外樣本（50 微米厚的 Skyrol SH81（購自 SKC Korea）/OCA/玻璃

片)，並使用三種方法中之一種進行老化。第一種方法係將樣本置於腔室內以暴露於由以下組成之溫度循環：在 1 小時內自室溫升至 85°C 及 25%相對濕度，保持 6 小時，且歷時 1 小時返回至室溫。第二種方法係將樣本在 85°C 下老化 250、500、及 1000 小時。第三種方法係將樣本暴露於 85°C 及 85%相對濕度達 250、500、及 1000 小時。第四種方法係將樣本暴露於 65°C 及 90%相對濕度達 250、500、及 1000 小時。在將樣本自濕度腔室移除並使其冷卻至室溫後，重複測量透射率百分比、霧度百分比、及 b^* 。

流變學測試(Rheology)

【0094】 使用流變測定法探測材料之剪切模數隨溫度之變動，以及測定材料之玻璃轉移溫度(T_g)。將 8 mm 直徑×約 1 mm 厚之 OCA 圓盤置於 Ares 2000 平行板流變儀(TA Instruments, New Castle, DE)之探針之間。以 3°C/分鐘自 -75°C 升至 150°C 來實施溫度掃描。在此升溫期間，以 1 Hz 之頻率及大約 0.4%之應變振盪樣本。在所選關鍵溫度下記錄剪切儲存模數(G')。材料之 T_g 亦測定為 $\tan\Delta$ 對溫度曲線中之峰值。

潛變測試

【0095】 藉由以下方式使 OCA 樣本經受潛變測試：將 8 mm 直徑×0.25 mm 厚的圓盤置於 DHR 平行板流變儀中，並施加 95 kPa 之剪切應力 5 秒，此時移除施加應力，並使樣本在固定裝置中回復 60 秒。

記錄 5 秒時之尖峰剪切應變及 60 秒後之應變回復量。施加應力後任何時間點的剪切潛變順從性(J)係定義為在該時間點之剪切應變除以所施加應力的比例。為了確保在 OCA 內充足的順從性，較佳為在上述測試中施加負載後的尖峰剪切應變係大於約 200%。再者，為了將撓性總成中的材料潛變最小化，較佳為移除所施加應力後 60 秒材料回復大於約 50%應變。可回復應變百分比係定義為 $((S_1-S_2)/S_1)*100$ ，其中 S_1 係施加應力後 5 秒在尖峰所記錄到的剪切應變，而 S_2 係移除所施加應力後 60 秒測量到的剪切應變。

應力鬆弛測試

【0096】 藉由以下方式使 OCA 樣本經受應力鬆弛測試：將 8 mm 直徑×0.25 mm 厚的圓盤置於 DHR 平行板流變儀(TA Instruments, New Castle, DE)中，並施加 900%之剪切應變。記錄此變形所致之尖峰應力以及歷時 5 分鐘時期之應力衰減。應力鬆弛係藉由以下方程式來計算： $(1-(S_f-S_p))*100\%$ ，其中 S_p 及 S_f 係在尖峰點及最終（5 分鐘）點所記錄之剪切應變。

T-剝離測試

【0097】 將大約 100 微米厚之 OCA 層層壓於兩層厚度為 75 微米之經底漆塗佈之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)之間。自此層壓體切割 1 英吋寬×6 英吋長之條以供測試。各測試條之一端的 PET 並無 OCA 以促進拉伸測試。將各 PET 襯墊之自由端放置於 Instron 裝置(Instron,

Norwood, MA)之拉伸夾具中。然後將層壓條以 50 mm/min 之速率剝離，同時測量剝離黏附力（以克為單位）。對於各實例實施三次剝離測試，並將所得之剝離力平均。記錄失效模式，其中僅黏著劑之內聚失效提供材料內聚強度之良好量度。

剪切測試：

【0098】 將大約 100 微米厚之 OCA 層層壓於兩層厚度為 75 微米且寬約 2 cm 之經底漆塗佈之 PET 之間。使用 2 cm 寬×2 cm 長之黏著劑膜重疊(adhesive film overlap)，並將各膜條之自由端放置於 Instron 裝置之拉伸夾具中。然後將該結構以 30 mm/min 之速率剪切，同時測量剪切力（以克為單位）。對於各實例實施三次剪切測試，並將所得之剪切力平均。

靜態折疊測試

【0099】 移除用 2 密耳厚的 OCA 製得之轉移膠帶之襯墊，並將 OCA 層壓於 1.4 密耳厚的聚醯亞胺片材之間，然後切割成 1”之寬度×5”之長度。然後將樣本圍繞 3 mm 之曲率半徑彎曲，並保持在該位置 24 小時。24 小時後，釋放樣本並使其回復 24 小時，然後記錄其最終角度（相對於平面）。該測試係在 -20°C、RT、65°C/90% RH、及 85°C/85% RH 下實施。

動態折疊測試

【0100】 將 2 密耳厚的 OCA 轉移膠帶層壓於 1.7 密耳的聚醯亞胺片材之間，然後切割成 5”長度×1”寬度。將樣本安裝於具有二個折疊檯之動態折疊裝置中，該等折疊檯從 180 度（即樣本未彎曲）旋轉至 0 度（即樣本現在是經折疊的）達數千次循環。測試速率係約 20 循環/分鐘。3 mm 之彎曲半徑係藉由二個閉合狀態（0 度）剛性板之間間隙測定。未使用心軸來引導曲率，即使用自由彎曲型式。折疊係在室溫下進行。

聚合物配方及測試結果

物理交聯聚矽氧聚脲及聚矽氧聚乙二醯胺光學清透黏著劑

【0101】 分別根據美國專利中所概述之一般程序來製備聚矽氧聚脲及聚矽氧聚乙二醯胺聚合物：聚矽氧聚乙二醯胺彈性體：美國專利第 7,501,184 號、美國專利第 8,765,881 號；聚矽氧聚乙二醯胺壓敏性黏著劑(PSA)：美國專利第 7,371,464 號；及聚矽氧聚胺甲酸酯：美國專利第 5,214,114 號、美國專利第 5,461,134 號（這些包括 PSA）。所使用之材料係列示於表 1 中，其中聚矽氧聚脲及聚矽氧聚乙二醯胺之配方係呈現於表 2 中。

表 1：材料

商品名或名稱	描述	供應商
SPU 或 SPOx	各種 Mw 之聚矽氧聚脲或聚矽氧聚乙二醯胺	3M (St. Paul, MN)
2-7066	MQ 樹脂	Dow Corning (Midland, MI)

表 2：聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚脲 OCA 配方

實例	樹脂	% MQ
1	15K SPOx	50
2	50K SPOx	50
3	33K SPU	35
4	33K SPU	40
5	33K SPU	45
6	33K SPU	50
7	50K SPU	35
8	50K SPU	40
9	50K SPU	45
10	50K SPU	50

【0102】 聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚脲 OCA 在 -25℃、-20℃、0℃、25℃、60℃、65℃ 下之剪切儲存模數及 T_g 係藉由流變學測試方法部分中所述之方法來測定。儲存模數結果及 T_g 係呈現於表 3 中。較佳的是，即使在 -20℃ 下，這些樣本中之各者的剪切儲存模數 G 係小於 2 MPa。潛變測試係如上文所述進行，且結果係呈現於表 4 中。聚矽氧聚乙二醯胺及聚矽氧聚脲 OCA 之 180°剝離及 T-剝離測試之結果亦呈現於表 4 中。較佳的是，即使當施加 90 kPa 之應力時，剪切應變係大於 300%，且當施加 95 kPa 之應力然後移除該施加應力時，回復係大於原始應變之 50%。光學性質係列示於表 5 中。

表 3：流變學測試(Rheology)

實例	剪切儲存模數(MPa)						得自 Tan(Δ)之 Tg
	-25℃	-20℃	0℃	25℃	60℃	65℃	
1	1.924	1.591	0.789	0.406	0.213	0.191	-8.26
2	0.809	0.809	0.216	0.095	0.047	0.043	-9.17
3	0.053	0.052	0.051	0.052	0.052	0.052	-73.97
4	0.055	0.051	0.043	0.040	0.038	0.037	-62.32
5	0.099	0.082	0.052	0.040	0.034	0.033	-43.13
6	0.160	0.131	0.072	0.051	0.042	0.041	-38.05
7	0.032	0.032	0.031	0.032	0.033	0.033	-73.75
8	0.045	0.042	0.036	0.035	0.035	0.035	-63.80
9	0.058	0.048	0.030	0.023	0.020	0.020	-43.64
10	0.325	0.325	0.136	0.093	0.073	0.071	-33.96

表 4：潛變、剪切應變、及剝離

實例	在 95 kPa 下之潛變測試		剪切應變 (PET 之間, RT, 在 90 kPa 下)	於玻璃上之 180°剝離(g/in)	180°剝離-失效模式	PET 之間之 T-剝離 (g/in)	T-剝離失效模式
	最大應變	回復					
1	38.32	100.00%	373.51	1802.1	2-接合	1175.64	黏著
2	181.32	98.19%	389.33	1003	2-接合	1647.38	黏著
3	149.86	96.49%	655.58	1358	黏著	672.14	黏著
4	161.97	98.51%	785.75	2690	黏著	1006.85	黏著
5	171.72	98.66%	608.66	3190	內聚	1138.42	黏著
6	183.57	98.43%	588.56	3242	內聚	1158.99	黏著
7	376.43	65.99%	512.50	1222	黏著	795.17	黏著
8	231.10	99.11%	786.96	1997	黏著	1063.63	黏著
9	237.73	98.12%	705.20	2603	黏著	1260.46	黏著
10	155.05	97.23%	336.98	1958	2-接合	1482.36	黏著

表 5：光學性質

實例			1	2	4	5	6	8	10
STS	0 hr	b*	0.16	0.2	0.15	0.16	0.16	0.15	0.16
		霧度	0.5	0.6	0.10	1.1*	0.6	0.20	0.4
		%T	92.8	92.7	92.90	92.7	93	92.90	93
	STS	b*	0.17	0.21	0.17	0.18	0.15	0.15	0.16
		霧度	0.9	2.8	0.50	0.3	0.6	0.20	0.4
		%T	92.9	92.1	92.80	93	93	93.00	93
85℃ 乾燥	0 hr	b*	0.17	0.19	0.16	0.18	0.15	0.14	0.16
		霧度	0.8	0.6	0.20	1*	1*	0.10	0.5
		%T	92.9	92.9	92.90	92.9	92.9	92.90	93
	250 hr	b*	0.18	0.19	0.17	0.17	-1.17	0.18	0.17
		霧度	0.6	1.2*	1.10*	0.4	0.8	0.20	0.4
		%T	92.9	92.9	92.80	92.9	93	93.00	93
	500 hr	b*	0.17	0.2	0.16	0.17	0.17	0.16	0.18
		霧度	0.7	1*	0.70	0.7	0.4	0.20	0.5
		%T	93	92.9	92.80	93	93	93.00	93
	1000 hr	b*	0.18	0.21	0.15	0.2	0.17	0.15	0.19
		霧度	0.7	1.2*	0.90	0.5	1.2*	0.20	1*
		%T	93	92.9	92.90	93	92.9	93.00	92.9
65℃ / 90% RH	0 hr	b*	0.16	0.2	0.15	0.18	0.16	0.13	0.15
		霧度	0.8	1*	0.10	1.2*	0.8	0.20	0.5
		%T	92.8	92.9	92.90	92.8	93	92.90	93
	250 hr	b*	0.18	0.2	0.18	0.17	0.17	0.18	0.17
		霧度	1.1*	0.8	0.60	0.2	0.7	0.50	0.4
		%T	92.9	92.9	92.90	93	93	93.00	93
	500 hr	b*	0.17	0.19	0.15	0.17	0.18	0.13	0.17
		霧度	0.4	1.1*	0.30	0.4	0.7	0.30	0.4
		%T	93	92.8	93.00	93	92.9	93.10	93
	1000 hr	b*	0.19	0.19	0.16	0.2	0.2	0.14	0.21
		霧度	1.1*	4.4*	1.0*	0.3	1.6*	0.30	1.1*
		%T	92.8	91.4	92.80	93	92.9	92.90	92.9
85℃ / 85% RH	0 hr	b*	--	--	0.16	---	--	0.16	---
		霧度	---	---	0.20	---	---	0.10	---
		%T	--	--	93.00	---	--	93.00	---
	250 hr	b*	---	---	0.16	---	---	0.15	---
		霧度	--	--	1.70*	---	--	1.00*	---
		%T	---	---	92.60	---	---	92.80	---
	500 hr	b*	--	--	0.17	---	--	0.17	---
		霧度	---	---	1.50*	---	---	1.90*	---
		%T	--	--	92.90	---	--	92.90	---
	1000 hr	b*	---	---	0.21	---	---	0.20	---
		霧度	--	--	2.80*	---	--	2.30*	---
		%T	---	---	92.50	---	---	92.80	---

未測量實例 3、7、及 9 之光學性質。

共價交聯聚矽氧光學清透黏著劑

【0103】 使用表 6 中所述材料製備共價交聯、加成固化之聚矽氧 OCA 之實例。

表 6：材料

商品名或名稱	描述	供應商
Dehesive [®] 948	以 21%固體溶解於烴溶劑中之高分子量（約 400,000）乙烯基終端之聚二甲基矽氧烷	Wacker Chemie (Munich, Germany)
SYL-OFF [®] 7488	多官能性氫化物交聯劑，由 SYL-OFF [®] 7408 及 SYL-OFF [®] 7678 氫化物官能性交聯劑之 50/50 摻合物組成	Dow Corning (Midland, MI)
SR545	MQ 樹脂於甲苯溶劑中之 60%固體溶液	Momentive (Columbus, OH)
SIP 6831.2	於二甲苯中之鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物，2.1 至 2.4% Pt 濃度	Gelest (Morrisville, PA)
DMS-H11	氫化物終端之聚二甲基矽氧烷，7 至 10 cSt 黏度，分子量約為 1,000 Da	Gelest (Morrisville, PA)

【0104】 爲了便於量測，首先製備於庚烷中之 10% 7488 交聯劑、於庚烷中之 10% SIP 6831.2 Pt 催化劑錯合物溶液、及於庚烷中之 1% DMS-H11 之預混合物。最後添加鉑催化劑（以相對於乙烯基官能性聚矽氧爲 120 ppm Pt 之量）。表 7 中對應各聚矽氧 OCA 配方之溶液係藉由用庚烷稀釋以製備成 20%固體。製備含有 30 wt%、40 wt%、或 50 wt% MQ 樹脂，及含有或不含 DMS-H11 氫化物終端之聚

二甲基矽氧烷之 OCA。對於含有氫化物終端之聚矽氧之樣本而言，乙
烯基終端之聚矽氧對氫化物終端之聚矽氧之莫耳比係 2/1。

表 7：共價交聯聚矽氧 OCA 配方

實例	配方	948 (g)	於庚烷中 之 10% 7488 (g)	SR545 (g)	於庚烷中之 1% DMS- H11 (g)	庚烷 (g)	於庚烷中之 10% SIP 6831.2 (g)
11	70/30 乙烯基聚矽氧 /MQ	60	0.854	9.00	0	19.90	0.672
12	70/30 乙烯基聚矽氧 /MQ、2/1 乙烯基聚 矽氧/DMS-H11	60	0.427	9.00	1.638	18.48	0.672
13	60/40 乙烯基聚矽氧 /MQ	50	0.712	11.67	0	24.95	0.560
14	60/40 乙烯基聚矽氧 /MQ、2/1 乙烯基聚 矽氧/DMS-H11	50	0.356	11.67	1.365	24.01	0.560
15	50/50 乙烯基聚矽氧 /MQ	40	0.570	14.00	0	29.27	0.448
16	50/50 乙烯基聚矽氧 /MQ、2/1 乙烯基聚 矽氧/DMS-H11	40	0.285	14.00	1.092	28.83	0.448

【0105】 使用刮刀塗佈機將聚矽氧 OCA 溶液塗佈至 2 密耳
SILFLU S 50M 1R88002 氟聚矽氧塗佈之 PET 襯墊(Siliconature
S.p.A., Italy)上，其中刮刀塗佈機之間隙經設定以在乾燥及固化後獲
得 2 密耳厚的 OCA。將塗層放置於 110℃ 下之烘箱中 5 分鐘，以移除
溶劑及固化 OCA。然後將離型襯墊乾式層壓至 OCA 塗層之自由表
面。

【0106】 聚矽氧 OCA 在-25℃、-20℃、0℃、25℃、60℃、65℃
下之剪切儲存模數及 T_g 係藉由流變學測試方法部分中所述之方法來測
定。聚矽氧 OCA 在-25℃、-20℃、0℃、25℃、60℃、65℃下之剪切

儲存模數及 T_g 係藉由流變學測試方法部分中所述之方法來測定。剪切儲存模數及 T_g 結果係呈現於表 8 中。較佳的是，每一樣本皆具有低於 2 MPa 之剪切模數。潛變測試係如上文所述進行，且結果係呈現於表 9 中。較佳的是，即使當施加 90 kPa 之應力時，剪切應變係大於 300%，且當施加 95 kPa 之應力然後移除該施加應力時，回復係大於原始應變之 50%。共價交聯聚矽氧之 180°剝離及 T-剝離測試之結果係呈現於表 9 中。

表 8：流變學測試(Rheology)

實例	剪切儲存模數(MPa)						得自 Tan(Δ)之 T_g
	-25°C	-20°C	0°C	25°C	60°C	65°C	
11	0.096	0.091	0.077	0.073	0.073	0.073	-73.94
12	0.109	0.102	0.087	0.081	0.077	0.077	-70.11
13	0.606	0.441	0.170	0.096	0.074	0.073	-22.56
14	0.607	0.432	0.147	0.072	0.049	0.048	-15.85
15	0.713	0.516	0.156	0.068	0.045	0.043	-14.13
16	1.419	1.037	0.267	0.090	0.050	0.048	-3.17

表 9：潛變、剪切應變、及剝離

實例	在 95 kPa 下之潛變		剪切應變 (PET 之間, RT, 在 90 kPa 下)	於玻璃上之 180°剝離(g/in)	180°剝離-失效模式	PET 之間之 T-剝離 (g/in)	T-剝離失效模式
	最大應變	回復					
11	122.329	99.52%	936	80.8	黏著	78.5	黏著
12	182.531	98.31%	862	110.4	黏著	84.7	黏著
13	143.772	99.43%	949	633.5	黏著	149.3	黏著
14	501.845	91.50%	992	648.4	黏著	224.5	2-接合
15	226.547	98.29%	882	1096.3	黏著	481.5	黏著
16	484.63	94.59%	1012	1009.7	黏著	609.6	黏著

【0107】 雖然本發明已參照較佳的實施例加以描述，但所屬技術領域中具有通常知識之工作者應能理解形式及細節可改變而不會偏離本發明的精神及範疇。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種用於撓性裝置的總成層，其中該總成層係衍生自包含下列之前驅物：

物理交聯聚矽氧彈性體或共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物；以及

MQ 樹脂；

其中在約-30℃至約 90℃的溫度範圍之間，該總成層具有在 1 Hz 之頻率下不超過約 2 MPa 的剪切儲存模數、施加在約 50 kPa 及約 500 kPa 之間的剪切應力 5 秒時測量為至少約 6×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)、及在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 範圍內之剪切應力並於移除該施加剪切應力後約 1 分鐘內在該施加剪切應力之至少一個點係至少約 50%的應變回復。

2. 如請求項 1 之總成層，其中該總成層係光學清透的。
3. 如請求項 2 之總成層，其中當該總成層被放置在二個透明基材之間並製成一層壓體時，該層壓體被放置於 70℃/90%相對濕度之環境中 72 小時並接著冷卻至室溫後，該層壓體具有小於約 5%的霧度值。
4. 如請求項 1 之總成層，其中該撓性裝置係一電子顯示器裝置。
5. 如請求項 1 之總成層，其中該共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物包含催化劑。
6. 如請求項 1 之總成層，其中該總成層包含介於約 10 份及約 50 份之間的 MQ 樹脂。
7. 一種層壓體，其包含：
 - 一第一撓性基材；
 - 一第二撓性基材；以及
 - 一定位於該第一撓性基材及該第二撓性基材之間且與該第一撓性

基材及該第二撓性基材接觸的總成層，其中該總成層係衍生自包含下列之前驅物：

物理交聯聚矽氧彈性體及共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物中之至少一者；以及

MQ 樹脂；

其中在約-30℃至約 90℃的溫度範圍之間，該總成層具有在 1 Hz 之頻率下不超過約 2 MPa 的剪切儲存模數、施加在約 50 kPa 及約 500 kPa 之間的剪切應力 5 秒時測量為至少約 6×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)、及在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 範圍內之剪切應力並於移除該施加剪切應力後約 1 分鐘內在該施加剪切應力之至少一個點係至少約 50%的應變回復。

8. 如請求項 7 之層壓體，其中該總成層係光學清透的。
9. 如請求項 7 之層壓體，其中該第一基材及該第二基材之至少一者係光學清透的。
10. 如請求項 9 之層壓體，其中該層壓體被放置於 70℃/90%相對濕度之環境中 72 小時並接著冷卻至室溫後，該層壓體具有小於約 5%的霧度值。
11. 如請求項 7 之層壓體，其中該總成層包含介於約 10 份及約 50 份之間的 MQ 樹脂。
12. 如請求項 7 之層壓體，其中當該層壓體被放置於一迫使曲率半徑小於約 15 mm 之通道中時，該層壓體在室溫下經過 24 小時的一段時間不展現失效。
13. 如請求項 12 之層壓體，其中該層壓體於室溫經過該段 24 小時的時間後自該通道移出後回復至一至少約 130 度之夾角。
14. 如請求項 7 之層壓體，其中該層壓體於室溫經受動態折疊測試時不展現失效，該動態折疊測試係約 10,000 個循環的曲率半徑小於約 15

mm 之折疊。

15. 一種黏著一第一基材及一第二基材的方法，其中該第一基材及該第二基材二者均係撓性的，該方法包含：

將一總成層定位在該第一基材與該第二基材之間以形成一撓性層壓體，其中該總成層係衍生自包含下列之前驅物：

物理交聯聚矽氧彈性體及共價交聯聚矽氧彈性體形成試劑混合物中之至少一者；以及

MQ 樹脂；

其中在約-30℃至約 90℃的溫度範圍之間，該總成層具有在 1 Hz 之頻率下不超過約 2 MPa 的剪切儲存模數、施加在約 50 kPa 及約 500 kPa 之間的剪切應力 5 秒時測量為至少約 6×10^{-6} 1/Pa 的剪切潛變順從性(J)、及在施加約 5 kPa 至約 500 kPa 範圍內之剪切應力並於移除該施加剪切應力後約 1 分鐘內在該施加剪切應力之至少一個點係至少約 50%的應變回復；以及

施加壓力及熱之至少一者以形成一層壓體。

16. 如請求項 15 之方法，其中該總成層係光學清透的。
17. 如請求項 15 之方法，其中該層壓體被放置於 70℃/90%相對濕度之環境中 72 小時並接著冷卻至室溫後，該層壓體具有小於約 5%的霧度值。
18. 如請求項 15 之方法，其中當該層壓體被放置於一迫使曲率半徑小於約 15 mm 之通道中時，該層壓體在室溫下經過 24 小時的一段時間不展現失效。
19. 如請求項 18 之方法，其中該層壓體於室溫經過該段 24 小時的時間後自該通道移出後回復至一至少約 130 度之夾角。
20. 如請求項 15 之方法，其中該層壓體於室溫經受動態折疊測試時不展現失效，該動態折疊測試係大於約 10,000 個循環的曲率半徑小於約 15 mm 之折疊。