



(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 201726398 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：105117436

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 02 日

(51)Int. Cl.：

*B32B7/12 (2006.01)**B32B37/12 (2006.01)**C09J175/04 (2006.01)**C08G18/61 (2006.01)**C09J7/00 (2006.01)*

(30)優先權：2015/06/03 美國

62/170,519

(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)；比琳 羅斯 艾瑞克 BEHLING, ROSS ERIC (US)；艾維瑞茲 亞伯特 依華 EVERAERTS, ALBERT IVO (US)；克萊普 傑森 道格拉斯 CLAPPER, JASON DOUGLAS (US)；海斯 大衛 史考特 HAYS, DAVID SCOTT (US)；雷賽弗勒 瑪莉 阿羅希娜 E P LESUFFLEUR, MARIE ALOSHYNA EP (FR)；金尼 大衛 約翰 KINNING, DAVID JOHN (US)；元鐘燮 WON, JONG-SEOB (KR)；阿皮耶寧 瑪麗雅 阿芙俄 APPEANING, MARIA AFUA (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

用於撓性顯示器之總成層

ASSEMBLY LAYER FOR FLEXIBLE DISPLAY

(57)摘要

本發明係一種用於撓性裝置之總成層。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  $6 \times 10^{-6}$  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. 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  $6 \times 10^{-6}$  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.

## 發明摘要

※ 申請案號：105117436

※ 申請日：105.6.2

※IPC 分類：

B32B7/12(2006.01)B32B37/12(2006.01)C09J175/04(2006.01)C08G18/61(2006.01)C09J7/00(2006.01)

【發明名稱】 用於撓性顯示器之總成層

## ASSEMBLY LAYER FOR FLEXIBLE DISPLAY

## 【中文】

本發明係一種用於撓性裝置之總成層。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 $6 \times 10^{-6}$  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. 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  $6 \times 10^{-6}$  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】：**無

**【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】** 用於撓性顯示器之總成層

ASSEMBLY LAYER FOR FLEXIBLE DISPLAY

**【技術領域】**

**【0001】** 本發明大致上係關於總成層領域。具體而言，本發明係關於用於撓性裝置諸如撓性電子顯示器及撓性光伏材料中之撓性總成層。

**【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。在該等例子中，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】 在一實施例中，本發明係一種用於撓性裝置之總成層。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  $6 \times 10^{-6}$  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，其包括一第一撓性基材、一第二撓性基材、及一定位於該第一撓性基材及該第二撓性基材之間並與該第一撓性基材及該第二撓性基材接觸的總成層。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  $6 \times 10^{-6}$  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/或熱以形成一層壓體。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  $6 \times 10^{-6}$  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】**

### **【實施方式】**

【0010】 本發明係一種總成層，其可用於例如撓性裝置中，諸如電子顯示器、撓性光伏打電池或太陽能板、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。總成層係柔軟的，主要係具有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，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，本發明之總成層在使用條件下主要係具有彈性，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，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。

【0011】 本發明之總成層係製備自選定的組成物，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總成層，而不

會造成層壓體的分層或翹曲或黏著劑的起泡。合適的總成層組成物之實例包括但不限於以下至少一者：丙烯酸系樹脂、丙烯酸系嵌段共聚物、物理交聯聚矽氧彈性體、共價交聯聚矽氧彈性體、離子交聯聚矽氧彈性體試劑形成混合物、聚胺甲酸酯、包含基於聚矽氧部分(moiety)的共價交聯聚胺甲酸酯、聚異戊二烯、聚丁二烯、烯烴嵌段共聚物、聚異丁烯、及高碳數烷基聚烯烴。

**【0012】** 在一實施例中，總成層組成物係基於丙烯酸系樹脂且衍生自包括至少一種烷基(甲基)丙烯酸酯與自由基產生起始劑的前驅物，該烷基(甲基)丙烯酸酯在烷基中具有介於約 1 至約 24 個碳原子。在一些實施例中，前驅物混合物包括極性可共聚合單體與交聯劑。

**【0013】** 在一實施例中，總成層組成物係基於丙烯酸系嵌段共聚物。如本文所用之用語「丙烯酸系樹脂(acrylic)」係「(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)」的同義詞且係指製備自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或其衍生物的聚合材料。如本文所用之用語「聚合物(polymer)」係指係為均聚物或共聚物之聚合材料。如本文所用之用語「均聚物(homopolymer)」係指係為一種單體之反應產物的聚合材料。如本文所用之用語「共聚物(copolymer)」係指係為至少兩種不同單體之反應產物的聚合材料。如本文所用之用語「嵌段共聚物(block copolymer)」係指藉由將至少兩種不同聚合嵌段彼此共價鍵結而形成但不具梳狀結構的共聚物。該兩種不同聚合嵌段係以 A 嵌段及 B 嵌段表示。

**【0014】** 在一實施例中，本發明之總成層包括至少一種多嵌段共聚物(例如：ABA 或星狀嵌段 $(AB)_n$ ，其中  $n$  表示該星狀嵌段中的臂數

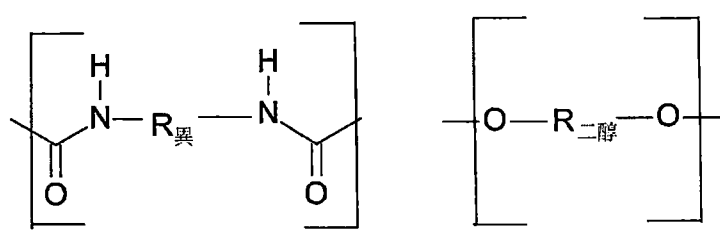
目) 及可選地二嵌段(AB)共聚物。由於硬質 A 嵌段及軟質 B 嵌段的相分離，此嵌段共聚物在物理上係經交聯的。可藉由共價交聯機制(意即由熱引發的交聯或利用 UV 照射的交聯、高能照射諸如電子束的交聯、或離子性交聯)導入額外的交聯。此額外交聯可於硬質嵌段 A、軟質嵌段 B、或兩者中完成。在另一實施例中，丙烯酸系嵌段共聚物總成層係基於至少一種多嵌段共聚物，該多嵌段共聚物具有例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)硬質 A 嵌段及一或多種聚丙烯酸正丁酯(PnBA)軟質 B 嵌段。在又另一實施例中，基於丙烯酸系嵌段共聚物的總成層係基於至少一種多嵌段共聚物，該多嵌段共聚物具有例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)硬質 A 嵌段及一或多種聚丙烯酸正丁酯(PnBA)軟質 B 嵌段，並與至少一種 AB 二嵌段共聚物組合，該 AB 二嵌段共聚物具有例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)硬質 A 嵌段及聚丙烯酸正丁酯(PnBA)軟質 B 嵌段。

**【0015】** 總成層含有嵌段共聚物，其包括至少二個 A 嵌段聚合單元及至少一個 B 嵌段聚合單元之反應產物(意即至少二個 A 嵌段聚合單元共價鍵結至至少一個 B 嵌段聚合單元)。各 A 嵌段(其具有至少 50°C 之  $T_g$ ) 係第一單體組成物之反應產物，該第一單體組成物含有甲基丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸芳烷酯、甲基丙烯酸芳酯、或其組合。A 嵌段亦可自苯乙烯單體諸如苯乙烯製成。B 嵌段(其具有不大於約 10°C 之  $T_g$ ，具體而言不大於約 0°C，且更具體而言不大於約 -10°C) 係第二單體組成物之反應產物，該第二單體組成物含有(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸雜烷酯、乙烯酯、或其組合。嵌段共聚物含有以該嵌段共聚物之重

量計，在約 5 重量百分比及約 50 重量百分比之間的 A 嵌段及在約 50 重量百分比至約 95 重量百分比之間的 B 嵌段。

**【0016】** 在一實施例中，總成層組成物係基於聚矽氧，且包括以下之至少一者：物理交聯聚矽氧彈性體、共價交聯聚矽氧彈性體、及離子交聯聚矽氧彈性體。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。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。如本文所用之用語「基於聚矽氧 (silicone-based)」係指含有多數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( $-\text{Si}(\text{R}_1)_2\text{O}-$ )重複單元的單元，其中  $\text{R}_1$  係在下文中定義。在許多實施例中， $\text{R}_1$  係烷基。在一些實施例中，總成層包括 MQ 樹脂。就基於胺甲酸酯的聚矽氧共聚物而言，交聯作用可藉由加成固化來達成，例如光交聯包含(甲基)丙烯酸酯官能基之基於胺甲酸酯的聚矽氧共聚物。此外，就基於胺甲酸酯的聚矽氧共聚物而言，交聯作用可藉由縮合固化來達成，例如包含羧酸基團之基於胺甲酸酯的聚矽氧共聚物與聚氮丙啶或碳二亞胺固化之反應。多價金屬離子（諸如該些基於鋅、鋁、鈦、及類似者）亦可與含酸基團之基於胺甲酸酯的聚矽氧共聚物組合使用，以產生離子交聯網絡。基於胺甲酸酯的聚矽氧共聚物亦可含有離子性官能基，諸如磺酸鹽基團( $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ )，其中  $\text{M}$  係  $\text{Na}$  或  $\text{Li}$ 。基於胺甲酸酯的聚矽氧共聚物亦可含有離子性官能基，諸如四級銨鹽

(-N(R<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> X<sup>-</sup>), 其中 R<sub>5</sub>獨立地係烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、或伸烷芳基, 且 X<sup>-</sup>係相對離子。相對離子可係例如鹵離子(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等)或磺酸根(R<sub>6</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 其中 R<sub>6</sub>係烷基、芳基、芳烷基、或烷芳基。這些基於胺甲酸酯的聚矽氧共聚物可使用二異氰酸酯、基於甲醇加蓋聚矽氧之多元醇、以及其他多元醇來製備。這些聚胺甲酸酯可包含以下各式之單元:



其中 R<sub>異</sub>係二異氰酸酯殘基, 且 R<sub>二醇</sub>係二醇殘基,

其中 R<sub>二醇</sub>包含下式之單元,

a) -R<sub>2</sub>- ,

其中 R<sub>2</sub>係直鏈、支鏈、或環狀的伸烷基或氧伸烷基,

b)式-Q-(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>SiO-(Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-Q-的基於聚矽氧之單元,

其中 R<sub>1</sub>獨立地係烷基或芳基, 且其中 Q係 2 或更高價數之連接基團, 且 n=5 至 200 ,

以及單元 c)、d)、e)、及 f)之至少一者, 其中

c)式-R<sub>2</sub>-(A)<sub>b</sub>-Q-(A)<sub>b</sub>-R<sub>2</sub>-之含丙烯酸酯單元,

且 A係(甲基)丙烯酸酯官能基 X-C(O)C(R<sub>4</sub>)=CH<sub>2</sub> ,

其中 X係選自 O<sup>-</sup>、或 NR<sub>3</sub> ,

其中 R<sub>3</sub>係 H 或 1 至 4 個碳原子之烷基,

其中  $R_4$  係 1 至 4 個碳原子之烷基，且

其中  $b$  係 1 至 3，且  $Q$  及  $R_2$  係如上述所定義，

d) 式- $R_2$ - $Q$ -( $CO_2H$ ) $_b$ - $R_2$ -之含羧酸單元，其中- $R_2$ -、 $b$ 、及  $Q$  係如上述所定義，及

e) 式- $R_2$ - $Q$ -( $SO_3M$ ) $_b$ - $R_2$ -之含磺酸鹽酸式鹽單元，其中

- $R_2$ -、 $b$ 、及  $Q$  係如上述所定義，且  $M$  係 Na 或 Li，

f) 式- $R_2$ - $Q$ -( $N(R_5)_3^+ X^-$ ) $_b$ - $R_2$ -之四級銨鹽單元，其中- $R_2$ -、 $b$ 、及  $Q$  係如上述所定義，且  $R_5$  獨立地係烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、或伸烷芳基，且  $X^-$  係相對離子。

【0017】 式- $Q$ -( $R_1$ ) $_2$ SiO-(Si( $R_1$ ) $_2$ O) $_n$ -Si( $R_1$ ) $_2$ - $Q$ -中的  $n$  係 5 至 200，具體而言係 10 至 100，且更具體而言係 15 至 75。

【0018】  $Q$  可係含直鏈、支鏈、或含環的連接基團。 $Q$  可包括共價鍵、伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、伸烷芳基。 $Q$  可選地包括雜原子，諸如 O、N、及 S，以及其組合。 $Q$  亦可選地包括含雜原子之官能基，諸如羥基、羰基、或磺醯基，以及其組合。

【0019】 二異氰酸酯之實例包括異佛爾酮二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、可購自 Evonik 之 2,2,4-三甲基-1,6-六亞甲基二異氰酸酯與 2,4,4-三甲基-1,6-六亞甲基二異氰酸酯之混合物(商品名稱 Vestanat TMDI)。亦可使用少量官能度大於 2 之聚異氰酸酯。許多官能度大於 2 之多官能性異氰酸酯係以各種材料分布(a distribution of materials)存在。例如，基於六亞甲基二異氰酸酯之異氰酸酯寡聚物諸如雙脲之多異氰酸酯(以商標名稱

DESMODUR N100 購得) 係以六亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯雙脲三聚物、六亞甲基二異氰酸酯雙脲五聚物、六亞甲基二異氰酸酯雙脲七聚物等之混合物存在。可以商標名稱 DESMODUR N3300 購得之基於六亞甲基二異氰酸酯之異氰脲酸酯多異氰酸酯亦為如此。雙脲與異氰脲酸酯多異氰酸酯可基於其他二異氰酸酯，諸如異佛爾酮二異氰酸酯、或二異氰酸甲苯酯。

【0020】 二醇之實例包括 1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、及類似者。另外，少量二醇可以脞或二胺取代。基於聚矽氧之二醇包括 Dow Corning 之二甲基矽氧烷二甲醇(5562)、及 Gelest 之二甲基矽氧烷二甲醇(DMS-C21)。丙烯酸化二醇包括環氧丙烯酸酯二醇(Denacol DA-920) (得自聚丙二醇(3)二環氧丙基醚與二莫耳之丙烯酸反應)。酸官能性二醇包括 2,2-二羥甲基-丙酸。可使用少量官能度大於 2 之多元醇，諸如丙三醇與聚己內酯三醇。

【0021】 在一實施例中，總成層組成物係基於聚胺甲酸酯。該等聚胺甲酸酯可衍生自聚酯多元醇或聚醚多元醇與多官能性異氰酸酯之反應。考慮到較低的模數與較低的  $T_g$ ，較佳的是基於聚醚多元醇之聚胺甲酸酯，不過也可能與聚酯多元醇進行一些共聚合反應，以調整聚合物的機械性質。聚胺甲酸酯可具有足以確實黏附至撓性基材之黏性，但彼等之黏著性與模數可藉由使用膠黏劑與塑化劑作為配方的一部分來進一步增強。這些膠黏劑與塑化劑一般而言減少聚胺甲酸酯的模數，且不干擾由聚胺甲酸酯聚合物中之硬質鏈段所提供的物理交聯作用。如需

要，聚胺甲酸酯亦可經共價交聯，諸如：例如使用具有丙烯酸酯官能性、矽烷官能性、及類似者之聚胺甲酸酯。

**【0022】** 在一實施例中，總成層組成物係基於二烯，諸如聚異戊二烯或聚丁二烯。該等二烯之實例包括液體異戊二烯與丁二烯二醇或異戊二烯二醇。液體異戊二烯可藉由使用多官能性硫醇試劑在催化劑與熱或光化輻射的存在下交聯，將產生主要係具有彈性之總成層材料。丁二烯二醇或異戊二烯二醇可用來作為聚胺甲酸酯聚合物中的主要多元醇，或彼等可經丙烯酸酯官能化以允許與其他丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯進行自由基誘發之交聯或共聚合以產生總成層。如需要，基於二烯之總成層的模數與黏著性可藉由使用膠黏劑及/或塑化劑作為總成層配方的一部分來調整。

**【0023】** 在一實施例中，總成層係基於烯烴聚合物，諸如烯烴嵌段共聚物、聚異丁烯、及高碳數烷基聚烯烴。烯烴嵌段共聚物之實例係 Infuse™（可購自 Dow Chemical, Midland, MI）。該等嵌段共聚物具有半結晶、強化鏈段與軟質彈性鏈段之交替嵌段。聚異丁烯諸如 Vistanex™（可購自 Exxon Chemical, Baton Rouge, LA）有一範圍之分子量可供選擇。一般使用高與低分子量之聚異丁烯摻合物，其中高分子量聚合物提供彈性性質，而低分子量聚合物提供較高黏性性質並增強組成物的膠黏性。高碳數烷基烯烴包括高碳數烷基烯烴單體的均聚物與共聚物。高碳數烷基烯烴包括：例如己烷與辛烯。如需要，彼等可與較小分率的低級烷基烯烴單體（諸如乙烯與丙烯）共聚合。低級烷基烯烴含量過高可減少太多黏著性並增加太多模數。這些聚合物中，有一些使

用茂金屬型催化劑來進行聚合。如需要，基於烯烴之總成層可與膠黏劑共價交聯與化合，以調整模數與膠黏性。一般膠黏劑包括烴（即，已知基於 C5、C9、或環戊二烯）膠黏劑，其可經氫化。在一些情況下，烯烴亦可使用互穿聚合物網絡來內聚強化。此情形的實例可見美國專利第 8,232,350 號(Bharti 等人)。

【0024】 可為了特殊目的添加其他材料至總成層組成物，包括例如：熱或光起始劑、交聯劑、膠黏劑、分子量控制劑、耦合劑、油、塑化劑、抗氧化劑、UV 穩定劑、UV 吸收劑、顏料、催化劑、固化劑、聚合物添加劑、奈米粒子、及其他添加劑。在總成層需要光學清透的情形中，可添加其他材料至單體混合物，其前提為其等在聚合及塗佈之後不會顯著降低總成層的光學清透性。本文中使用的用語「光學清透(optically clear)」係指在 400 至 700 nm 波長範圍中具有大於約 90%光透射、小於約 2%霧度、及小於約 1%不透明度的材料。光透射率和霧度皆可以使用例如 ASTM-D 1003-92 來測定。一般而言，光學清透的總成層係目視無氣泡的。

【0025】 在一實施例中，總成層可係實質上無酸的，以消除可能損壞觸控感測器及其等之積體電路或連接器之銦錫氧化物(ITO)及金屬跡線的腐蝕。「實質上無(substantially free)」用於本說明書意指少於約 2 重量份、具體地少於約 1 重量份、及更具體地少於約 0.5 重量份。

【0026】 視總成層之具體組分而定，總成層可藉由所屬領域中任何已知方法製造。在一實施例中，總成層組分可經摻合成前驅物混合

物。此混合物接著塗佈於一襯墊上或直接塗佈於一基材上，並藉由另外暴露於熱或光化輻射而完全聚合。

**【0027】** 在另一製程中，總成層組分可與溶劑摻合以形成混合物。該混合物可藉由暴露於熱或光化輻射（以分解該混合物中的起始劑）而聚合。交聯劑與額外添加劑（諸如膠黏劑與塑化劑）可經添加至溶劑化聚合物，然後該聚合物可塗佈於一襯墊上並運行通過烘箱而使溶劑變乾，以產生經塗佈的黏著劑膜。無溶劑的聚合方法，例如美國專利第 4,619,979 及 4,843,134 號（Kotnour 等人）描述之連續自由基聚合方法；美國專利第 5,637,646 號（Ellis）描述使用批次反應器的基本絕熱聚合方法；及美國專利第 5,804,610 號（Hamer 等人）描述之用於使經包裝的預黏著劑組成物聚合之方法，也可以用來製備聚合物。

**【0028】** 在另一製程中，用於總成層之聚合物可預先形成。在該等情況下，聚合物可溶解於適合的有機溶劑、添加劑諸如膠黏劑、塑化劑，或者若有需要可添加交聯劑。溶劑化之聚合物混合物接著可塗佈於一襯墊上並運行通過烘箱而使溶劑變乾，以產生經塗佈的總成層。

**【0029】** 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。

**【0030】** 經揭露之組成物或前驅物混合物可藉由屬技術領域中具有通常知識者習知的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。或者，該前驅物組成物亦可以液體遞送以裝

填該二基材之間間隙並接著經暴露至熱或 UV 以聚合及固化該二基材之間的該組成物。

**【0031】** 本發明亦提供包括總成層之層壓體。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。在加速老化試驗中，該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（包括總成層）將維持光學清晰度。例如：該總成層及層壓體在 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%。

**【0032】** 在使用中，總成層可在數千或更多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 之廣溫度範圍內抵抗疲勞。此外，由於併入總成層的顯示器可能在折疊狀態靜置數小時，因此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）。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，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，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。

**【0033】** 在折疊或展開事件中，可預期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該等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 $-30^{\circ}\text{C}$ 至約 $90^{\circ}\text{C}$ 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 $2\text{ MPa}$ 、具體為小於約 $1\text{ MPa}$ 、更具體為小於約 $0.5\text{ MPa}$ 、且最具體為小於約 $0.3\text{ MPa}$ 。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 $10^7\text{ Pa}$ 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，撓性顯示器中的總成層的 $T_g$ 係小於約 $10^{\circ}\text{C}$ 、具體為小於約 $-10^{\circ}\text{C}$ 、且更具體為小於約 $-30^{\circ}\text{C}$ 。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、勁度、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，撓性顯示器中基於丙烯酸系樹脂的總成層的  $T_g$  係小於約  $10^{\circ}\text{C}$ 、具體為小於約  $-10^{\circ}\text{C}$ 、且更具體為小於約  $-30^{\circ}\text{C}$ 。

**【0034】** 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。

**【0035】** 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，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 之間的剪切應力下，展現至少約  $6 \times 10^{-6}$  1/Pa、具體為至少約  $20 \times 10^{-6}$  1/Pa、約  $50 \times 10^{-6}$  1/Pa、且更具體為至少約  $90 \times 10^{-6}$  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。

**【0036】** 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。

【0037】 另外，對於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而言，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是關鍵所在。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。

【0038】 作為總成層，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。

【0039】 當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°C 至 90°C）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。

【0040】 除了上述的靜態折疊測試行為外，包括以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。

【0041】 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

【0042】 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。除非另外指出，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。

### 測試方法 1 動態機械分析

【0043】 使用動態機械分析探測材料模數隨溫度之變動，以及測定材料之玻璃轉移溫度( $T_g$ )。將 8 mm 直徑×約 1 mm 厚之總成層圓盤置於 DHR 平行板流變儀(TA Instruments, New Castle, DE)之探針之間。以 3℃/min 自 -45℃ 升至 50℃ 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。為了確保總成材料於一般使用溫度範圍內具有充足的順從性，當使用上述測試測量時，較佳係於自約-20℃至約 40℃的整個溫度範圍內具有低於約 2 MPa 的剪切儲存模數。

測試方法 2 潛變測試

【0044】 藉由以下方式使總成層樣本經受潛變測試：將 8 mm 直徑×約 1.0 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。為了確保在總成層中充足的順從性，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。

表 1：材料

| 縮寫           | 名稱           | 供應商                                |
|--------------|--------------|------------------------------------|
| B 50 SF      | 聚異丁烯         | BASF Corporation, Florham Park, NJ |
| SR833 S      | 三環癸烷三甲醇二丙烯酸酯 | Sartomer, Exton, PA                |
| Escorez 5300 | 環脂族烴樹脂       | Exxonmobil, Houston, TX            |

|          |                                                   |                                          |
|----------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|
| TPO-L    | 2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基亞膦酸酯                               | BASF Corporation, Florham Park, NJ       |
| 庚烷       | 庚烷                                                | EMD Millipore Corporation, Billerica, MA |
| IPDI     | 異佛爾酮二異氰酸酯/Desmodur I                              | Bayer Corp., Pittsburgh, PA, USA         |
| TMDI     | 2,2,4-三甲基-1,6-二異氰酸基己烷與 2,4,4-三甲基-1,6-二異氰酸基己烷的混合物  | Evonik, Parsippany, NJ, USA              |
| 聚矽氧二醇 1  | 二甲基矽氧烷二甲醇, 1732 MW / 5562 CarbinolFluid           | Dow Corning, Midland, MI                 |
| 聚矽氧二醇 2  | 二甲基矽氧烷二甲醇, 3650 MW/DMS-C21                        | Gelest Morrisville, PA                   |
| DMPA     | 2,2-二羥甲基丙酸/CAS 編號 4767-03-7                       | Sigma-Aldrich, St. Louis, MO             |
| DBTDA    | 二乙酸二丁基錫/CAS 編號 1067-33-0                          | Sigma-Aldrich, St. Louis, MO             |
| BD       | 1,4-丁二醇                                           | Sigma-Aldrich, St. Louis, MO             |
| E1       | Esacure One 光起始劑, 寡[2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮 | Lamberti SPA, Gallarate, Italy           |
| EAD      | 環氧丙烯酸酯二醇 Denacol DA-920, 得自聚丙二醇(3)二環氧丙基醚與丙烯酸之反應   | Nagase America, New York, NY             |
| PET 離型襯墊 | Siliconature SILPHAN S50 於 50 微米厚之 PET 上          | Siliconature USA, Chicago, IL            |
| TEA      | 三乙胺                                               | Sigma-Aldrich, St. Louis, MO             |
| PAX      | 聚氮丙啶交聯劑 PZ-28, EW 167, CAS 64265-57-2             | Polyaziridine LLC, Medford, NJ           |

### 製備聚矽氧聚胺甲酸酯 1

【0045】 250 mL 圓底瓶裝入 8.41 g IPDI (0.075644 eq)、40.80 g 聚矽氧二醇 1 (0.047277 eq)、0.79 g DMPA (0.011819 eq)、12.74 g MEK、及 3 滴(~0.06 g) DBTDA, 置於油浴中, 然後加熱至 80°C。在反應溫度下 7 h 後, 讓反應冷卻至 RT 整夜。反應經 58 g MEK 稀釋, 然後在反應經加熱至 85°C 內溫時, 添加約一半的 0.96 g BD (0.080371 eq) 於 2 g MEK 中之溶液。30 min 之後, 添加 BD 的其餘部分, 並以約

一公克的 MEK 淋洗。反應係以 FTIR 加以監測，而於 7 h 結束時，小型-NCO 峰仍可見於  $2265\text{ cm}^{-1}$ 。對上述反應添加 0.20 g 的 10%（以重量計）BD 於 MEK 溶液中的溶液，然後令該反應於  $78^{\circ}\text{C}$  下繼續 3 h。有些溶劑流失，而反應經 MEK 稀釋至 50%固體。

### 比較例 1 之製備

【0046】 50 mL 廣口瓶裝入表 2 指示的材料，然後搖晃幾秒鐘。溶液係使用 0.762 mm 刮塗棒(drawdown bar)塗佈於 PET 離型襯墊上，於室溫下乾燥整夜，以達到約 0.25 mm 的標稱乾燥厚度。將塗膜放置於  $80^{\circ}\text{C}$  之烘箱中 20 min。塗膜接著層壓於本身。接著，所生成兩倍厚度之層壓體經過切成兩半，而再次層壓於本身。約 1 mm 層壓體係用於進一步測試。

表 2

| 黏著劑總成 | 聚胺甲酸酯 1A<br>50%於 MEK 中 | 三乙胺 50%於<br>MEK 中 | PAX 20%於<br>MEK 中 | 酸基反應百分比 |
|-------|------------------------|-------------------|-------------------|---------|
| CE1   | 10g                    | 0.117             | 0.121             | 12.5    |

### 製備聚矽氧聚胺甲酸酯 2

【0047】 250 mL 圓底瓶裝入 10.23 g TMDI (0.075644 eq)、52.53 g 聚矽氧二醇 1 (0.060863 eq)、0.98 g DMPA (0.014607 eq)、16.25 g MEK、及 3 滴(~0.06 g) DBTDA，置於油浴中，然後加熱至  $80^{\circ}\text{C}$ 。在反應溫度下 3 h 後，測定反應之 FTIR，顯示於  $2265\text{ cm}^{-1}$  之尖峰。反應於 3 h 10 min 時經 48.75 g MEK 稀釋，然後添加約一半的 1.26 g BD

(0.027997 eq)於 2 g MEK 中之溶液。於 3 h 30 min 時，添加 BD 的其餘部分，並以約一公克的 MEK 淋洗。反應於 80℃再加熱 12 h，然後以 FTIR 監測而顯示無-NCO 尖峰於 2265 cm<sup>-1</sup>。反應經 MEK 調整至 50% 固體。

實例 1 與實例 2 及比較例 2 之製備

【0048】 針對各樣本，以 50 mL 廣口瓶裝入表 3 指示的材料，然後搖晃幾秒鐘。如「比較例 1 之製備」所述製備約 1 mm 層壓體。

表 3

| 黏著劑總成 | 聚胺甲酸酯 2<br>50%在 MEK 中 | 三乙胺 50%於<br>MEK 中 | PAX 10%於<br>MEK 中 | 酸基反應百分比 |
|-------|-----------------------|-------------------|-------------------|---------|
| CE2   | 10g                   | 0.117             | 0.121             | 12.5    |
| 實例 1  | 10g                   | 0.117             | 0.242             | 25      |
| 實例 2  | 10g                   | 0.117             | 0.484             | 50      |

製備聚矽氧聚胺甲酸酯 3

【0049】 250 mL 圓底瓶裝入 9.34 g TMDI (0.084028 eq)、40.79 g 聚矽氧二醇 1 (0.047266 eq)、13.13 g 聚矽氧二醇 2 (0.007195 eq)、0.98 g DMPA (0.014607 eq)、16.25 g MEK、及 3 滴(~0.06 g) DBTDA，置於油浴中，然後加熱至 80℃。在反應溫度下 3 h 後，測定反應之 FTIR，顯示於 2265 cm<sup>-1</sup> 之尖峰。該反應於 3 h 10 min 時經 48.75 g MEK 稀釋，然後添加約一半的 0.76 g BD (0.016911 eq)於 2 g MEK 中的溶液。於 3 h 10 min 時，添加 BD 的其餘部分，並以約一公克的 MEK 淋洗。該反應於 80℃再加熱 16 h，然後以 FTIR 監測而顯示小型-NCO 尖峰於 2265

cm<sup>-1</sup>。對上述反應添加 0.45 g 的 10%（以重量計）BD 於 MEK 中的溶液（0.045 g 固體(0.001 eq)）。添加 0.045 g BD 之後 4 h 後，非常小的 -NCO 尖峰維持於 2265 cm<sup>-1</sup>，且添加 0.28 g 的 10%（以重量計）BD 於 MEK 中的溶液（0.028 g 固體(0.00062 eq)）。2 h 之後，於 2265 cm<sup>-1</sup> 的 -NCO 尖峰係不顯著。反應經 MEK 調整至 50%固體。

實例 3 至 5 之製備

【0050】 針對各樣本，以 50 mL 廣口瓶裝入表 4 指示的材料，然後搖晃幾秒鐘。如「比較例 1 之製備」所述製備約 1 mm 層壓體。

表 4。

| 黏著劑總成 | 聚胺甲酸酯 3<br>50%於 MEK 中 | 三乙胺 50%於<br>MEK 中 | PAX 10%於<br>MEK 中 | 酸基反應百分比 |
|-------|-----------------------|-------------------|-------------------|---------|
| 實例 3  | 10g                   | 0.113             | 0.59              | 6.25    |
| 實例 4  | 10g                   | 0.113             | 0.117             | 12.5    |
| 實例 5  | 10g                   | 0.113             | 0.234             | 25      |

製備聚矽氧聚胺甲酸酯 4

【0051】 250 mL 圓底瓶裝入 10.69 g IPDI (0.096146 eq)、0.78 g EAD (0.00361 eq)、16.25 g MEK、及 3 滴(~0.06 g) DBTDA，置於油浴中，然後加熱至 75℃持續 30 min。接著，51.86 g 聚矽氧二醇 1 (0.06009 eq)與 0.97 g DMPA (0.01442 eq)係經添加並反應 3 h。反應接著以 FTIR 加以分析，顯示小型-NCO 尖峰於 2265 cm<sup>-1</sup>。對上述反應添加 48.75 g MEK，接著添加 0.71 g BD (0.015744)。讓反應於 75℃下繼續 12 h。

此時間結束時，該反應未顯示-NCO 尖峰。固體經 MEK 調整至 50%固體。

### 製備聚矽氧聚胺甲酸酯 5

【0052】 採類似於「製備聚胺甲酸酯 4」之方式，9.25 g IPDI (0.08323 eq)、0.78 g EAD (0.00361 eq)、3 滴(~0.06 g) DBTDA (於 16.25 g MEK 中) 係於 75°C 反應 30 min，接著添加 40.40 g 聚矽氧二醇 1 (0.046817 eq)、13.00 g 聚矽氧二醇 2 (0.07127 eq)、及 0.97 g DMPA (0.0144 eq)，然後反應 3 h。反應接著經 48.75 g MEK 稀釋，並添加 0.59 g BD (0.01314 eq)，然後反應 12 h，並以 MEK 將固體量調整至 50%，以提供聚矽氧聚胺甲酸酯 5。

### 實例 6 及比較例 3 之製備

【0053】 對聚胺甲酸酯 4 的 10.0 g 溶液 (50%固體) 添加 0.50 g 的 10% Esacure KB1 溶液。同樣地，對聚胺甲酸酯 5 的 10.0 g 溶液 (50%固體) 添加 0.50 g 的 10% Esacure One 溶液。各溶液如「比較例 1 之製備」所述進行塗佈。塗層於室溫下乾燥整夜，然後於 80°C 烘箱中乾燥 5 min。各塗層接著使用具有 300 瓦特 Fusion D 燈泡的氮氣吹掃 Fusion Systems 裝置(Fusion Systems, Inc., Gaithersburg, MD)以 9.14 m/min 之輸送器速度固化。從這一點開始，如「比較例 1 之製備」所述製備約 1 mm 層壓體。請見表 5。

表 5

| 黏著劑總成 | 聚胺甲酸酯 |
|-------|-------|
| CE3   | 4     |
| 實例 6  | 5     |

實例 7 與 8：製備基於聚異丁烯之總成層樣本

【0054】 總成層膜係根據表 6 提供的組成物製備。在實例 7 中，5.876 g 的 B 50 SF、0.293 g 的 SR 833 S、0.029 g 的 TPO-L、及 12.011 g 的庚烷係加入玻璃小瓶中。小瓶經密封，且內容物經混合整夜。接著使用 8 密耳間隙的刮刀塗佈機，將溶液塗佈於 50 μm 厚的矽化聚酯離型襯墊 RF02N (SKC Haas, Korea)上。經塗佈樣本係放置於 70℃的烘箱中 15 分鐘。此經塗佈樣本接著經過 H 燈泡（總劑量 1200 mJ/cm<sup>2</sup> 的 UV-A）照射。在實例 8 中，8.333 g 的 B 50 SF、0.416 g 的 Escorez 5300、及 16.667 g 的庚烷係加入玻璃小瓶中。小瓶經密封，且內容物經混合整夜。接著使用 8 密耳間隙的刮刀塗佈機，將溶液塗佈於 50 μm 厚的矽化聚酯離型襯墊 RF02N (SKC Haas, Korea)上。經塗佈樣本係放置於 70℃的烘箱中 15 分鐘。在比較例 4 中，6 g 與 12.011 g 的庚烷係加入玻璃小瓶中。小瓶經密封，且內容物經混合整夜。接著使用 8 密耳間隙的刮刀塗佈機，將溶液塗佈於 50 μm 厚的矽化聚酯離型襯墊 RF02N (SKC Haas, Korea)上。經塗佈樣本係放置於 70℃的烘箱中 15 分鐘。

表 6：製備基於聚異丁烯之總成層樣本

| 實例   | B 50 SF (g) | SR833 S (g) | Escorez 5300 (g) | TPO-L (g) | 庚烷     |
|------|-------------|-------------|------------------|-----------|--------|
| CE4  | 6           |             |                  |           | 12.011 |
| 實例 7 | 5.876       | 0.293       |                  | 0.029     | 11.733 |
| 實例 8 | 8.333       |             | 0.416            |           | 16.667 |

【0055】 實例 7 至 8 與比較例 CE4 係如上述測試方法 2 至 3 所述測試  $T_g$ 、剪切潛變、剪切模數、及剪切應力。資料記錄於下表 7。

表 7：流變資料

| 實例     | $T_g$<br>°C | 剪切模數 $G'$ |       |       |        | 剪切潛變            |           |
|--------|-------------|-----------|-------|-------|--------|-----------------|-----------|
|        |             | 40°C      | 20°C  | 0°C   | -20°C  | 在 95 kPa 應力下之應變 | 於 60s 之回復 |
|        |             | kPa       | kPa   | kPa   | kPa    | %               | %         |
| CE1    | NT          | 21.9      | 93.3  | 473.7 | 2440.9 | 732             | 71.5      |
| CE2    | NT          | 4.5       | 9.7   | 29.4  | 114.4  | 3737            | 8.5       |
| CE3    | NT          | 34.8      | 138.8 | 593.1 | 2447.6 | 440             | 81.4      |
| 實例 1   | NT          | 10.1      | 15.8  | 38.0  | 117.4  | 791             | 94.8      |
| 實例 2   | NT          | 23.8      | 30.9  | 62.4  | 151.7  | 350             | 95.9      |
| 實例 3   | NT          | 21.6      | 93.4  | 383.1 | 1516.1 | 907             | 63.5      |
| 實例 4   | NT          | 27.9      | 96.2  | 363.0 | 1296.0 | 649             | 83.8      |
| 實例 5   | NT          | 39.3      | 108.4 | 363.9 | 1187.3 | 316             | 96.8      |
| 實例 6   | NT          | 15.7      | 69.2  | 302.5 | 1206.8 | 723             | 79.2      |
| CE4    | -42         | 246.2     | 272.1 | 301.9 | 485.4  | 848             | 43.2      |
| 實例 7   | -41         | 240.7     | 285.3 | 340.7 | 583.6  | 189             | 90.3      |
| 實例 8   | -40         | 218.1     | 246.5 | 286.9 | 528.9  | 257             | 71.8      |
| NT：未測試 |             |           |       |       |        |                 |           |

【0056】 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。

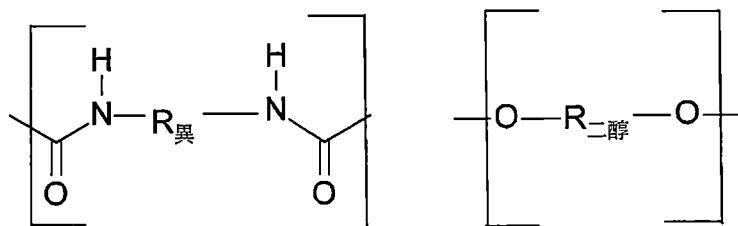
### 【符號說明】

# 申請專利範圍

1. 一種用於撓性裝置之總成層，其包含：

黏著劑組成物，其中在約-30℃至約90℃之間的溫度範圍內，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 $6 \times 10^{-6}$  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1之總成層，其中該撓性裝置係電子顯示器裝置。
4. 如請求項1之總成層，其中該總成層包含以下之至少一者：丙烯酸系樹脂、丙烯酸系嵌段共聚物、物理交聯聚矽氧彈性體、共價交聯聚矽氧彈性體試劑形成混合物、離子交聯聚矽氧彈性體試劑形成混合物、聚胺甲酸酯、聚異戊二烯、聚丁二烯、烯烴嵌段共聚物、聚異丁烯、及高碳數烷基聚烯烴。
5. 如請求項1之總成層，其中該總成層具有高達約10℃之玻璃轉移溫度。
6. 如請求項1之總成層，其中該黏著劑組成物包含基於胺甲酸酯之聚矽氧共聚物，其中該基於胺甲酸酯之聚矽氧共聚物包含以下各式之單元：



其中 $\text{R}_{\text{異}}$ 係二異氰酸酯殘基，且 $\text{R}_{\text{二醇}}$ 係二醇殘基，其中 $\text{R}_{\text{二醇}}$ 包含下式之單元，

a)  $-\text{R}_2-$ ，

其中 $R_2$ 係直鏈、支鏈、或環狀的伸烷基或氧伸烷基，

b)式- $Q-(R_1)_2SiO-(Si(R_1)_2O)_n-Si(R_1)_2-Q$ -的基於聚矽氧之單元，

其中 $R_1$ 獨立地係烷基或芳基，且其中 $Q$ 係2或更高價數之連接基團，且 $n=5$ 至200，

以及單元c)、d)、e)、及f)之至少一者，其中

c)式- $R_2-(A)_b-Q-(A)_b-R_2$ -之含丙烯酸酯單元，

且 $A$ 係(甲基)丙烯酸酯官能基 $X-C(O)C(R_4)=CH_2$ ，

其中 $X$ 係選自 $O-$ 、或 $NR_3$ ，

其中 $R_3$ 係 $H$ 或1至4個碳原子之烷基，

其中 $R_4$ 係1至4個碳原子之烷基，且

其中 $b$ 係1至3，且 $Q$ 及 $R_2$ 係如上述所定義，

d)式- $R_2-Q-(CO_2H)_b-R_2$ -之含羧酸單元，其中- $R_2$ -、 $b$ 、及 $Q$ 係如上述所定義，及

e)式- $R_2-Q-(SO_3M)_b-R_2$ -之含磺酸鹽酸式鹽單元，其中- $R_2$ -、 $b$ 、及 $Q$ 係如上述所定義，且 $M$ 係 $Na$ 或 $Li$ ，

f)式- $R_2-Q-(N(R_5)_3^+ X^-)_b-R_2$ -之四級銨鹽單元，

其中- $R_2$ -、 $b$ 、及 $Q$ 係如上述所定義，且 $R_5$ 獨立地係烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、伸烷基、伸芳基、伸芳烷基、或伸烷芳基，且 $X^-$ 係相對離子。

## 7. 一種層壓體，其包含：

第一撓性基材；

第二撓性基材；以及

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，其中在約 $-30^\circ C$ 至約 $90^\circ C$ 之間的溫度範圍內，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

$6 \times 10^{-6}$  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7之層壓體，其中在該層壓體被放置於70°C/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，其中該總成層具有高達約10°C之玻璃轉移溫度。
12. 如請求項7之層壓體，其中當該層壓體被放置於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下經過該段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下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. 如請求項7之層壓體，其中該總成層包含以下之至少一者：丙烯酸系樹脂、丙烯酸系嵌段共聚物、物理交聯聚矽氧彈性體、共價交聯聚矽氧彈性體試劑形成混合物、離子交聯聚矽氧彈性體試劑形成混合物、聚胺甲酸酯、聚異戊二烯、聚丁二烯、烯烴嵌段共聚物、聚異丁烯、及高碳數烷基聚烯烴。
16. 一種黏著第一基材及第二基材的方法，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：

將總成層定位在該第一撓性基材與該第二撓性基材之間以形成層壓

體，其中在約-30℃至約90℃之間的溫度範圍內，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 $6 \times 10^{-6}$  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層壓體。

17. 如請求項16之方法，其中該總成層係光學清透的。
18. 如請求項16之方法，其中當該層壓體被放置於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下經過該段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16之方法，其中該層壓體於室溫下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。
21. 如請求項16之方法，其中該總成層包含以下之至少一者：丙烯酸系樹脂、丙烯酸系嵌段共聚物、物理交聯聚矽氧彈性體、共價交聯聚矽氧彈性體試劑形成混合物、離子交聯聚矽氧彈性體試劑形成混合物、聚胺甲酸酯、聚異戊二烯、聚丁二烯、烯烴嵌段共聚物、聚異丁烯、及高碳數烷基聚烯烴。