



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108367553 B

(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201680074190.9

(22)申请日 2016.12.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108367553 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(30)优先权数据

14/969,002 2015.12.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/064315 2016.12.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/105850 EN 2017.06.22

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 迈克尔·A·约翰逊

大卫·斯科特·汤普森

凯瑟琳·A·莱瑟达尔

约翰·J·斯特拉丁格

埃文·L·布里德洛夫

史蒂文·D·所罗门松

瑞安·M·布劳恩 凯文·R·谢弗

张培慧 约瑟夫·D·鲁尔

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 高钊 李小山

(51)Int.Cl.

B32B 27/08(2006.01)

B32B 27/36(2006.01)

B32B 27/40(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

(56)对比文件

US 2009004478 A1,2009.01.01

审查员 周雪梅

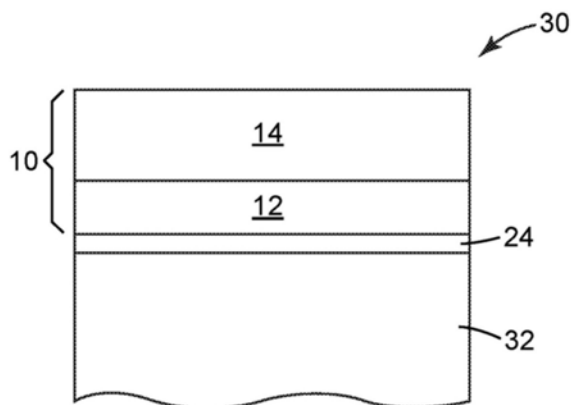
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

保护性显示器膜

(57)摘要

本发明提供了一种显示器膜,所述显示器膜包括透明聚合物基材层和设置在所述透明聚合物基材层上的透明脂族交联聚氨酯层。所述透明脂族交联聚氨酯层具有在11摄氏度至27摄氏度范围内的玻璃化转变温度和在0.5至2.5范围内的损耗角正切峰值。所述显示器膜具有1%以下的雾度值。



1. 一种显示器膜,所述显示器膜包括:

透明聚合物基材层;以及

透明脂族交联聚氨酯层,所述透明脂族交联聚氨酯层设置在所述透明聚合物基材层上,所述透明脂族交联聚氨酯层具有在11摄氏度至27摄氏度范围内的玻璃化转变温度和在0.5至2.5范围内的损耗角正切峰值;

所述显示器膜具有1%以下的雾度值;

其中所述透明聚合物基材层具有在10微米至100微米范围内的厚度;其中所述透明脂族交联聚氨酯层具有在0.34mol/kg至0.65mol/kg范围内的交联密度以及在100微米至300微米范围内的厚度。

2. 根据权利要求1所述的显示器膜,其中所述透明脂族交联聚氨酯层具有在1至2范围内的损耗角正切峰值。

3. 根据权利要求1所述的显示器膜,其中所述显示器膜具有小于500微米的厚度。

4. 根据权利要求1所述的显示器膜,其中所述透明脂族交联聚氨酯层具有在17摄氏度至22摄氏度范围内的玻璃化转变温度和在1.4至1.8范围内的损耗角正切峰值。

5. 根据权利要求1所述的显示器膜,其中所述显示器膜具有0.5%以下的雾度。

6. 根据权利要求1所述的显示器膜,其中所述显示器膜具有85%以上的可见光透射率。

7. 根据权利要求1所述的显示器膜,所述显示器膜还包括设置在所述透明聚合物基材层或所述透明脂族交联聚氨酯层上的可移除衬垫。

8. 一种显示器膜,所述显示器膜包括:

透明聚合物基材层;以及

透明脂族交联聚氨酯层,所述透明脂族交联聚氨酯层设置在所述透明聚合物基材层上,所述透明脂族交联聚氨酯层具有在11摄氏度至27摄氏度范围内的玻璃化转变温度和在0.5至2.5范围内的损耗角正切峰值;

所述显示器膜在约3mm半径的至少100,000次弯曲循环后是完好的;

其中所述透明聚合物基材层具有在10微米至100微米范围内的厚度;

其中所述透明脂族交联聚氨酯层具有在0.34mol/kg至0.65mol/kg范围内的交联密度以及在100微米至300微米范围内的厚度。

9. 一种制品,所述制品包括:

光学显示器;

保护性膜,所述保护性膜设置在所述光学显示器上,所述保护性膜包括:

透明聚合物基材层;

透明脂族交联聚氨酯层,所述透明脂族交联聚氨酯层设置在所述透明聚合物基材层上,所述透明脂族交联聚氨酯层具有在11摄氏度至27摄氏度范围内的玻璃化转变温度、和在0.5至2.5范围内的损耗角正切峰值以及在0.34mol/kg至0.65mol/kg范围内的交联密度;

显示器膜具有1%以下的雾度值;

光学粘合剂层,所述光学粘合剂层将所述透明聚合物基材层固定到所述光学显示器;

其中所述透明聚合物基材层具有在10微米至100微米范围内的厚度;

其中所述透明脂族交联聚氨酯层具有在100微米至300微米范围内的厚度。

## 保护性显示器膜

### 背景技术

[0001] 显示器和电子装置已经演变为可弯折、可弯曲或可折叠并且提供新的用户体验。例如,这些装置结构可包括柔性有机发光二极管(OLED)、塑料液晶显示器(LCD)等。

[0002] 为了实现此类柔性显示器并且保护显示器中的元件,柔性盖板或柔性窗膜取代了常规玻璃盖板。这种柔性盖板具有许多设计参数,诸如:高可见光透射率、低雾度、优异的耐刮擦性和耐穿刺性,以便保护包括在显示装置中的元件。在一些情况下,柔性盖板也可能需要在不显示出可见损坏的情况下承受极小弯曲半径(约5mm以下)的数千次折叠事件。在其它情况下,柔性盖板在升高的温度和湿度下弯曲后必须能够展开而不留下折痕。

[0003] 已经探索了各种带硬涂层的塑料基材。更奇特的材料如带硬涂层的无色透明聚酰亚胺膜也被证明具有高硬度和良好的耐刮擦性。然而,许多带硬涂层的膜无法在不显示出可见损坏的情况下承受极小弯曲半径的折叠事件。

### 发明内容

[0004] 本公开涉及可保护显示窗并且经过折叠测试依然完好的显示器膜。保护性显示器膜保持显示器膜的光学特性,同时为显示器提供耐刮擦性。

[0005] 在一个方面,显示器膜包括透明聚合物基材层和设置在透明聚合物基材层上的透明脂族交联聚氨酯层。透明脂族交联聚氨酯层具有在11摄氏度至27摄氏度范围内的玻璃化转变温度和在0.5至2.5范围内的损耗角正切峰值。显示器膜具有1%以下的雾度值。

[0006] 在另一个方面,显示器膜包括透明聚合物基材层和设置在透明聚合物基材层上的透明脂族交联聚氨酯层。透明脂族交联聚氨酯层具有在11摄氏度至27摄氏度范围内的玻璃化转变温度和在0.5至2.5范围内的损耗角正切峰值。显示器膜在约3mm半径的至少100,000次弯曲循环后保持1%以下的雾度值并且保持完好。

[0007] 在另一个方面,制品包括光学层和设置在光学层或光学显示器上的保护性膜。保护性膜包括透明聚合物基材层和设置在透明聚合物基材层上的透明脂族交联聚氨酯层。光学粘合剂层将透明聚合物基材层固定到光学层。透明脂族交联聚氨酯层具有在11摄氏度至27摄氏度范围内的玻璃化转变温度、和在0.5至2.5范围内的损耗角正切峰值以及在0.34mol/kg至0.65mol/kg范围内的交联密度。显示器膜具有1%以下的雾度值。

[0008] 通过阅读以下具体实施方式,这些以及各种其它特征和优点将显而易见。

### 附图说明

[0009] 结合附图,参考以下对本公开的各种实施方案的详细说明,可更全面地理解本公开,其中:

[0010] 图1为例示性显示器膜的示意侧正视图;

[0011] 图2为另一个例示性显示器膜的示意侧正视图;

[0012] 图3为制品上的例示性显示器膜的示意侧正视图;并且

[0013] 图4为包括例示性显示器膜的例示性折叠制品的示意透视图。

## 具体实施方式

[0014] 在下面的具体实施方式中,参考了形成说明的一部分的附图,并且在附图中通过举例说明的方式示出了若干具体实施方案。应当理解,在不脱离本公开的范围或实质的情况下,可设想并做出其它实施方案。因此,以下具体实施方式不被认为具有限制意义。

[0015] 除非另外指明,否则本文所使用的所有科学和技术术语具有在本领域中普遍使用的含义。本文提供的定义旨在有利于理解本文频繁使用的某些术语,并且并非旨在限制本公开的范围。

[0016] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所使用的表达特征结构尺寸、量和物理特性的所有数字在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的特性而变化。

[0017] 用端值来表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数字(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)和该范围内的任何范围。

[0018] 除非上下文另外清楚地指定,否则如本说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖具有多个指代物的实施方案。

[0019] 除非上下文另外清楚地指定,否则如本说明书和所附权利要求中使用的,术语“或”一般以其包括“和/或”的意义使用。

[0020] 如本文所用,“具有”、“包括”、“包含”等均以其开放性意义使用,并且一般意指“包括但不限于”。应当理解,“基本上由...组成”、“由...组成”等包含在“包括”等之中。

[0021] 术语“显示器膜”、“保护性膜”和“保护性显示器膜”在本文可互换使用。

[0022] “透明基材”或“透明层”是指在波长为约350纳米至约1600纳米、包括可见光谱(波长为约380纳米至约750纳米)的光谱的至少一部分上,在基材的表面的至少一部分上具有高的光透射率(通常大于90%)的基材或层。

[0023] “聚氨酯”是指通过羟基官能材料(含有羟基基团-OH的材料)与异氰酸酯官能材料(含有异氰酸酯基团-NCO的材料)的逐步生长聚合制备的聚合物,并且因此含有氨基甲酸酯键(-O(CO)-NH-),其中(CO)是指羰基基团(C=O)。该术语可包括其中存在氨基甲酸酯键和脲键两者的“聚氨酯-脲”。

[0024] 本公开涉及可保护显示窗并且经过折叠测试依然完好的显示器膜。保护性显示器膜保持显示器膜的光学特性,同时为显示器提供耐刮擦性。保护性显示器膜由透明脂族交联聚氨酯材料形成。保护性显示器膜表现出2%以下、或1.5%以下、或1%以下、或0.5%以下的雾度值。保护性显示器膜表现出85%以上、或90%以上、或93%以上的可见光透射率。保护性显示器膜表现出98%以上、或99%以上的透明度。脂族交联聚氨酯材料可具有在11摄氏度至27摄氏度或17摄氏度至22摄氏度范围内的玻璃化转变温度。脂族交联聚氨酯材料可具有在0.5至2.5、或1至2、或1.4至1.8范围内的损耗角正切峰值。脂族交联聚氨酯材料可具有在0.34mol/kg至0.65mol/kg范围内的交联密度。保护性显示器膜表现出室温耐刮擦性或恢复性,并且能够承受至少100,000次折叠循环而没有失效或出现可见的缺陷。这些保护性显示器膜能够承受5mm以下、或4mm以下、或3mm以下、或2mm以下、或甚至1mm以下的弯曲半径而没有失效或出现可见的缺陷,诸如分层、开裂或变朦胧。通过下文提供的对示例的讨论,将获得对本公开的各个方面的理解,但本公开并不受此限制。

[0025] 图1为例示性显示器膜10的示意侧正视图。显示器膜10包括透明聚合物基材层12和设置在透明聚合物基材层12上的透明脂族交联聚氨酯层14。显示器膜10可以是光学透明的,表现出刮擦恢复性并且能够承受至少100,000次折叠循环而没有失效或降低显示器膜的光学特性。显示器膜10可不发粘并且在0摄氏度下表现出1GPa以上的储能模量。

[0026] 显示器膜10包括透明聚合物基材层12和设置在透明聚合物基材层12上的透明脂族交联聚氨酯层14。透明脂族交联聚氨酯层14可具有在11摄氏度至27摄氏度或17摄氏度至22摄氏度范围内的玻璃化转变温度。短语“玻璃化转变温度”在本文是指通过DSC的“起始”玻璃化转变温度,并且是根据ASTM E1256-08 2014测量的。

[0027] 透明脂族交联聚氨酯层14可具有在0.5至2.5、或1至2、或1.4至1.8范围内的损耗角正切峰值。损耗角正切峰值和峰值温度是根据实施例中所所述的DMA分析测量的。透明脂族交联聚氨酯层14可具有在0.34mol/kg至0.65mol/kg范围内的交联密度。

[0028] 显示器膜10可具有2%以下、或1.5%以下、或1%以下、或0.5%以下的雾度值。在一些实施方案中,显示器膜10可具有5%以下的雾度值。显示器膜10可具有98%以上、或99%以上的透明度。显示器膜10可具有85%以上、或90%以上、或93%以上的可见光透射率。

[0029] 显示器膜10可具有5以下、或4以下、或3以下、或2以下、或1以下的黄度指数或b\*值。在许多实施方案中,显示器膜10可具有1以下的黄度指数或b\*值。

[0030] 显示器膜10可在约3mm半径的至少100,000次弯曲循环或折叠循环后保持2%以下、或1.5%以下、或1%以下的雾度值。显示器膜10在约5mm半径、或约4mm半径、或约3mm半径、或约2mm半径或约1mm的至少100,000次弯曲循环或折叠循环后可保持稳定的雾度值或保持完好而无开裂或分层。显示器膜10在约3mm以下半径的至少100,000次弯曲循环或折叠循环后可保持完好。

[0031] 显示器膜10可具有任何可用的厚度。在许多实施方案中,显示器膜10具有500微米以下、或400微米以下、或300微米以下、或200微米以下的厚度。显示器膜10的厚度在足够厚以提供所需的显示器保护与足够薄以提供折叠和减小的厚度设计参数之间达成平衡。

[0032] 透明聚合物基材层12可具有任何可用的厚度。在许多实施方案中,透明聚合物基材层12具有在10微米至100微米或20微米至80微米范围内的厚度。

[0033] 透明聚合物基材层12可由任何可用的聚合物材料形成,该聚合物材料为显示器膜10提供所需的机械特性(诸如尺寸稳定性)和光学特性(诸如光透射率和透明度)。适用于聚合物基材层12材料的示例包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯(PET、PEN)、多环烯烃聚合物和热塑性聚氨酯。

[0034] 一种用于形成透明聚合物基材层12的可用聚合物材料为聚酰亚胺。在许多实施方案中,聚酰亚胺基材层是无色的。无色的聚酰亚胺可经由化学过程或经由纳米粒子结合形成。经由化学过程形成的一些示例性无色聚酰亚胺在W0 2014/092422中有所描述。经由纳米粒子结合形成的一些示例性无色聚酰亚胺在《工业与工程化学杂志》,第28卷,2015年,第16-27页(Journal of Industrial and Engineering Chemistry 28(2015)16-27)中有所描述。

[0035] 透明聚合物基材层12可具有任何可用的拉伸模量或偏置屈服应力值。透明聚合物基材层12可具有大于50MPa或大于75MPa的偏置屈服应力值。短语“屈服应力”或“偏置屈服

应力”在本文是指如ASTM D638-14中所定义的“0.2%偏置屈服强度”。ASTM D638-14的第A2.6节定义了“偏置屈服强度”的测试方法,并且将其定义为应变超过特定量(偏置)时的应力—应力-应变曲线的初始比例部分的延伸。其用每单位面积的力表示,通常是兆帕(磅力每平方英寸)。

[0036] 透明脂族交联聚氨酯层14可具有任何可用的厚度。在许多实施方案中,透明脂族交联聚氨酯层14具有100微米以上、或100微米至300微米或100微米至250微米范围内的厚度。透明脂族交联聚氨酯层14的厚度在足够厚以为显示器并且特别是为透明聚合物基材层12提供所需保护与足够薄以提供折叠和减小的厚度设计参数之间达成平衡。

[0037] 透明脂族交联聚氨酯层14可涂覆到透明聚合物基材层12上(可涂底漆),并且然后固化或交联以形成热固性聚氨酯层14。聚氨酯是由氨基甲酸酯(carbamate)(氨基甲酸酯(urethane))键连接的有机单元构成的聚合物。本文所述的聚氨酯是热固性聚合物,其在加热时不会熔化。聚氨酯聚合物可通过使二异氰酸酯或多异氰酸酯与多元醇反应而形成。用于制备聚氨酯的异氰酸酯和多元醇两者的每个分子平均含有两个或更多个官能团。本文所述的聚氨酯可具有大于2.4或2.5的官能度。

[0038] 各种各样的多元醇可用于形成脂族交联聚氨酯层。术语多元醇包括通常包含至少2个端部羟基基团的羟基官能材料。多元醇包括二醇(具有2个端部羟基基团的材料)和较高级的多元醇,诸如三醇(具有3个端部羟基基团的材料)、四醇(具有4个端部羟基基团的材料)等。通常,反应混合物含有至少一些二醇,并且还可含有较高级的多元醇。较高级的多元醇对于形成交联聚氨酯聚合物特别有用。二醇通常可由结构H<sub>2</sub>O-B-OH表示,其中B基团可以是脂族基团、芳族基团或者含有芳族基团和脂族基团组合的基团,并且可含有多种键或官能团,包括附加的端部羟基基团。

[0039] 聚酯多元醇特别有用。其中,可用的可用的聚酯多元醇为线性和非线性聚酯多元醇,包括例如聚己二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚癸二酸己二醇酯、聚十二烷二酸己二醇酯、聚己二酸新戊二醇酯、聚己二酸丙二醇酯、聚己二酸环己烷二甲酯和聚ε-己内酯。特别有用的是可以商品名“K-FLEX”诸如K-FLEX 188或K-FLEX A308购自美国康涅狄格州诺瓦克的国王工业公司(King Industries Norwalk, Conn.)的脂族聚酯多元醇。

[0040] 各种各样的多异氰酸酯可用于形成脂族交联聚氨酯层。术语多异氰酸酯包括通常包含至少2个端部异氰酸酯基团的异氰酸酯官能材料。多异氰酸酯包括二异氰酸酯(具有2个端部异氰酸酯基团的材料)和较高级的多异氰酸酯,诸如三异氰酸酯(具有3个端部异氰酸酯基团的材料)、四异氰酸酯(具有4个端部异氰酸酯基团的材料)等。通常如果使用双官能多元醇,则反应混合物含有至少一种较高级的异氰酸酯。较高级的异氰酸酯对于形成交联聚氨酯聚合物特别有用。二异氰酸酯通常可由结构OCN-Z-NCO表示,其中Z基团可以是脂族基团、芳族基团或者含有芳族基团和脂族基团组合的基团。

[0041] 较高官能的多异氰酸酯诸如三异氰酸酯对于形成交联聚氨酯聚合物层特别有用。三异氰酸酯包括但不限于多官能的异氰酸酯,诸如由缩二脲、异氰尿酸酯树脂、加合物等制备的那些。一些可商购获得的多异氰酸酯包括来自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa)的DESMODUR和MONDUR系列和来自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, Mich)的商业集团的陶氏塑料的PAPI系列的部分。特别有用的三异氰酸酯包括以商品名DESMODUR N3300A和MONDUR 489购自拜耳公司

(Bayer Corporation)的那些。一种特别合适的脂族多异氰酸酯是DESMODUR N3300A。

[0042] 用于形成透明脂族交联聚氨酯层14的反应性混合物还含有催化剂。该催化剂促进多元醇与多异氰酸酯之间的逐步生长反应。普遍公认用于氨基甲酸酯聚合中的常规催化剂可以适用于本公开。例如,可以使用基于铝、基于铋、基于锡、基于钒、基于锌、或基于锆的催化剂。基于锡的催化剂特别有用。已发现基于锡的催化剂能够显著减少存在于聚氨酯中的渗气的量。二丁基锡化合物是最理想的,诸如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮酸二丁基锡、二硫醇二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡、丙酮基丙酮酸二丁基锡和氧化二丁基锡。具体地,可从宾夕法尼亚州阿伦敦的空气产品和化学品公司(Air Products and Chemicals Inc., Allentown, Pa)商购获得的二月桂酸二丁基锡催化剂DABCO T-12是特别合适的。催化剂通常以至少200ppm或甚至300ppm以上的水平被包含。

[0043] 图2为另一个例示性显示器膜20的示意侧正视图。显示器膜20可包括设置在透明聚合物基材层12或透明脂族交联聚氨酯层14上的可移除衬垫22。

[0044] 显示器膜20可包括设置在透明聚合物基材层12上的光学粘合剂层24、和设置在光学粘合剂层24上的可移除衬垫26以及设置在透明脂族交联聚氨酯层14上的第二可移除衬垫22。光学粘合剂层可包括丙烯酸酯或基于有机硅的光学粘合剂。

[0045] 透明聚合物基材层12可涂底漆或经处理以赋予其表面中的一个或多个一些所需的特性。具体地,透明聚合物基材层12可涂底漆以改善透明脂族交联聚氨酯层14与透明聚合物基材层12的粘附性。此类处理的示例包括电晕处理、火焰处理、等离子体处理和化学处理诸如丙烯酸酯或硅烷处理。

[0046] 可移除衬垫22、26可为下层显示器膜10和任选的光学粘合剂层24提供运输保护。可移除衬垫22、26可以是具有低表面能的层或膜,以允许将衬垫22、26从显示器膜10和任选的光学粘合剂层24彻底移除。例如,可移除衬垫22、26可以是涂覆有有机硅的聚酯层。

[0047] 可移除衬垫26可为任选的光学粘合剂层24提供临时结构。例如,W02014/197194和W02014/197368描述了压印光学粘合剂层的可移除衬垫,其中一旦可移除衬垫从光学粘合剂层剥离,光学粘合剂就会损失其结构。

[0048] 显示器膜20可包括在透明聚合物基材层12和透明脂族交联聚氨酯层14上或之间的一个或多个附加层。这些任选的层可包括硬质涂膜层(厚度为6微米以下)、透明阻挡层(厚度为3纳米至200纳米)、微结构层、防炫光层、抗反射层或抗指纹层。

[0049] 硬质涂膜层可设置在透明聚合物基材层12和透明脂族交联聚氨酯层14中的一者或两者的任一侧上。硬质涂膜层可包括具有至少30重量%的纳米二氧化硅粒子的多官能丙烯酸酯树脂。W02014/011731描述了一些示例性的硬质涂膜层。

[0050] 透明阻挡层可设置在透明聚合物基材层12和透明脂族交联聚氨酯层14中的一者或两者的任一侧上。透明阻挡层可缓解或减缓氧气或水进入通过显示器膜10。透明阻挡层可包括例如二氧化硅、氧化铝或氧化锆与有机树脂一起的薄交替层。示例性透明阻挡层在US7,980,910和W02003/094256中有所描述。

[0051] 微结构层可设置在透明聚合物基材层12和透明脂族交联聚氨酯层14中的一者或两者的任一侧上。微结构层可改善显示器膜10的光学特性。示例性微结构层在US2016/0016338中有所描述。

[0052] 图3为制品30上的例示性显示器膜10的示意侧正视图。图4为包括例示性显示器膜

10的例示性折叠制品40的示意透视图。

[0053] 制品30包括光学层32和设置在光学层32上的显示器膜10。显示器膜10包括透明聚合物基材层12和设置在透明聚合物基材层12上的透明脂族交联聚氨酯层14,如上所述。光学粘合剂层24将透明聚合物基材层12固定到光学层32。在一些情况下,光学粘合剂将显示器膜永久地固定到制品或光学层。在其它情况下,在施加热或机械力的情况下,显示器膜和光学粘合剂可相对于光学层或制品被移除/脱粘/重新定位,使得消费者可替换或重新定位显示器膜。

[0054] 光学层32可形成光学元件的至少一部分。光学元件可以是显示装置诸如光学显示器34的显示窗或元件。显示装置40可以是任何可用的制品,诸如电话或智能手机、电子平板电脑、电子笔记本和计算机等。光学显示器可包括有机发光二极管(OLED)显示面板。光学显示器可包括液晶显示器(LCD)面板或反射式显示器。反射式显示器的示例包括电泳显示器、电流体显示器(诸如电润湿显示器)、干涉显示器或电子纸显示面板,并且在US2015/0330597中有所描述。

[0055] 光学显示器的另外的示例包括静态显示器,诸如商业图形标志和告示板。

[0056] 显示器膜10和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可以是可折叠的,使得光学显示器34面向自身并且显示器膜10的至少一部分接触保护性膜10的另一部分,如图4所示。显示器膜10和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可以是柔性的或可弯曲的或可折叠的,使得显示器膜10的一部分和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可相对于显示器膜10的另一部分和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34进行接合。显示器膜10和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可以是柔性的或可弯曲的或可折叠的,使得显示器膜10的一部分和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可相对于显示器膜10的另一部分和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34至少90度或至少170度地进行接合。

[0057] 显示器膜10和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可以是柔性的或可弯曲的或可折叠的,使得显示器膜10的一部分和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可相对于显示器膜10的另一部分和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34进行接合,以在显示器膜10中在弯曲或折叠线处形成3mm以下的弯曲半径。显示器膜10和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可以是柔性的或可弯曲的或可折叠的,使得显示器膜10的一部分和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34可相对于显示器膜10的另一部分和附接的光学层32或光学元件或光学显示器34进行接合,以形成弯曲半径使得显示器膜10自身重叠并且彼此分开10mm以下、或6mm以下、或3mm以下的距离或者彼此接触。

[0058] 在一个实施方案中,显示器膜包括透明聚合物基材层(具有在50微米至75微米范围内的厚度)和设置在透明聚合物基材层上的透明脂族交联聚氨酯层(具有在100微米至150微米范围内的厚度)。透明脂族交联聚氨酯层可具有在17摄氏度至22摄氏度范围内的玻璃化转变温度、在1.4至1.8范围内的损耗角正切峰值和小于2.5的 $b^*$ 值。显示器膜具有1%以下的雾度值。

[0059] 在另一个实施方案中,显示器膜包括透明聚合物基材层(具有在37.5微米至70微米范围内的厚度)和设置在透明聚合物基材层上的透明脂族交联聚氨酯层(具有在125微米至162.5微米范围内的厚度)。透明脂族交联聚氨酯层可具有在17摄氏度至22摄氏度范围内

的玻璃化转变温度、大于1.2的损耗角正切峰值。

[0060] 虽然通过以下实施例进一步说明了本公开的目的和优点,但在这些实施例中列举的具体材料及其量以及其它的条件和细节不应理解为是对本公开的不当限制。

#### [0061] 实施例

[0062] 除非另外指明,否则这些实施例中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非不同地指明,否则所用溶剂和其它试剂均得自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, Missouri)。

[0063] 一系列脂族交联聚氨酯被涂覆在透明聚合物基材上。耐刮擦性、刮擦恢复速率、柔性和动态折叠性能均如下所述表征。

#### [0064] 表1:材料

[0065]	缩写或商品名称	说明
	K-FLEX 188	脂族聚酯多元醇, 可以商品名“K-FLEX 188”从美国康涅狄格州诺瓦克的国王工业公司(King Industries, Norwalk, CT)商购获得
	DESMODUR N3300A	脂族多异氰酸酯, 可以商品名“DESMODUR N3300A”从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司(Bayer, Pittsburgh, PA)商购获得。
[0066]	DABCO T-12	二月桂酸二丁基锡催化剂, 可以商品名“DABCO T-12”从宾夕法尼亚州阿伦敦的空气产品和化学品公司(Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA)商购获得。
	LmPEN	由 90% NDC (2,6-萘二甲酸二甲酯) 和 10%对苯二甲酸制成的 50 微米和 75 微米厚的低熔融聚萘二甲酸乙二醇酯聚合物共聚酯, 如下所述被挤出和双轴取向。
	COP	环烯烃聚合物(COP)膜, 商品名为 ZEONEX, 来自日本东京的瑞翁公司(Zeon Corporation, Tokyo Japan)。
	T-50	CLEARASIL T50 剥离衬垫; 有机硅涂覆的 2 密耳聚酯膜衬垫, 购自维吉尼亚州马丁斯维尔的首诺/CP 膜公司(Solutia/CP Films, Martinsville, VA)
	Texin HM1206	高模量热塑性聚氨酯, 购自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技有限公司(Bayer Material Science LLC, Pittsburgh, PA)
	Estane 58219	芳族聚醚基热塑性聚氨酯, 购自俄亥俄州克利夫兰的路博润先进材料有限公司(Lubrizol Advanced Materials Inc., Cleveland, Ohio)
	Estane 58271	聚酯热塑性聚氨酯, 购自俄亥俄州克利夫兰的路博润先进材料公司(Lubrizol Advanced Materials Inc., Cleveland, Ohio)
	Estane 58887	芳族聚醚基热塑性聚氨酯, 购自俄亥俄州克利夫兰的路博润先进材料有限公司(Lubrizol Advanced Materials Inc., Cleveland, Ohio)
[0067]	Estane <sup>®</sup> ALR E87A-V	透明脂族热塑性聚氨酯, 购自俄亥俄州克利夫兰的路博润先进材料公司(Lubrizol Advanced Materials Inc., Cleveland, Ohio)

[0067] 涂底漆的LmPEN膜(实施例6至20和比较例C3至C9的基材)的制备

[0068] 如US 8,263,731的实施例对照B所示制备的90/10PEN共聚物。该材料使用双螺杆挤出机进行熔融挤出,其中真空用于去除水分。将熔体加热至525°F,并且递送到挤出模具并在激冷鼓上淬火。将该淬火膜在235°F至250°F的温度下沿纵向拉伸3.3-1并冷却。将该纵向拉伸膜送入拉幅机,该拉幅机抓住膜边缘,再次将膜加热至255°F至300°F,并将膜沿横向拉伸3.7-1至多4.1-1。然后将膜在450°F下在同一拉幅机中退火8秒至30秒。修剪膜边缘并

在膜卷绕成卷形式之前施加聚乙烯预掩模。

[0069] 通过将52.5克的VITEL 2200B(威斯康星州沃瓦托萨的波士胶美洲公司(Bostik Americas, Wauwatosa, WI))混入2447.5克的甲基乙基酮(飞世尔科技公司(Fisher Scientific))中以制成均匀溶液来制备底漆溶液。将底漆溶液以卷对卷方式施加到经电晕处理的50微米厚的LmPEN膜,其中底漆溶液通过狭缝模具计量加入到移动幅材上。厚度通过使用计量泵和质量流量计来控制。然后将涂层的挥发性组分在3区空气漂浮区烘箱(烘箱温度均设定为175°F)中干燥掉。然后将干燥的涂层卷绕成卷并且底漆涂层具有大约81纳米的厚度。

#### [0070] 聚氨酯反应性混合物的制备和涂覆过程

[0071] 含有催化剂的多元醇的制备—在配备有低剪切刀片的标准混合器中放入200磅的K-FLEX 188和42克的DABCO T-12。将各组分在70°C和28英寸汞柱下在真空下混合4小时以消除溶解在树脂中的气体。将所得的树脂置于5加仑的桶中备用。

[0072] DESMODUR N3300的制备—将200磅的DESMODUR N330置于配备有低剪切刀片的标准混合器中。将该组分在140°F和28英寸汞柱下在真空下混合4小时以消除溶解在树脂中的气体。将所得的树脂置于5加仑的桶中备用。

#### [0073] 实施例1至5和比较例C1至C3的制备

[0074] 将含有催化剂的多元醇和DESMODUR N3300添加到具有质量流量控制器的单独的泵车中。将含有催化剂的多元醇加热至60°C以降低粘度。这两种组分以可控的化学计量从泵车经由质量流量控制递送到Kenics静态混合器(355mm长,具有32个元件)。将聚氨酯反应性混合物置于12"宽的T-50衬垫之间,并将膜在缺口棒下拉出,其中间隙设定为以连续方式产生具有约3密耳厚度的聚氨酯涂层。将组件在高温下在热压板上加热以使聚氨酯膜胶化,并将其置于70°C烘箱中16小时以固化。在测试之前,两个衬垫均被移除。

[0075] 使用《大分子》,第9卷,第2期,第206-211页,(1976年)(Macromolecules, Vol. 9, No. 2, pages 206-211 (1976))中描述的方法计算固化的聚氨酯涂层的交联密度。为了实现这种模型,需要整数值的化学官能度。据报告,DESMODUR N3300具有3.5的平均官能度和193克/当量的异氰酸酯当量重量。在数学模型中,该材料表示为47.5重量%HDI三聚体(168.2克/当量)、25.0重量%HDI四聚体(210.2克/当量)和27.5重量%的HDI五聚体(235.5克/当量)的混合物。该混合物产生193克/当量的平均当量重量和3.5的平均官能度。

#### [0076] 表2:涂料组合物和理论交联浓度

[0077]	实施例	含有催化剂的多	DESMODUR 3300 系	NCO/OH	理论	理论交联
		元醇泵速率 (g/min)	流量(g/min)	比率	凝胶含量%	浓度 (mol/kg)
	1	32.77	20.74	0.8	96.67%	0.34
	2	32.77	22.03	0.85	98.31%	0.42
	3	32.77	23.33	0.9	99.32%	0.49
	4	32.77	24.62	0.95	99.85%	0.57
	5	32.77	25.92	1	100%	0.65
	C1	32.77	18.14	0.7	90.70%	0.21
	C2	32.77	19.44	0.75	94.22%	0.27
	C3	32.77	27.22	1.05	100%	0.61

[0078]

[0079] 实施例6至20和比较例C4至C9的制备

[0080] 将含有催化剂的多元醇和DESMODUR N3300添加到具有质量流量控制器的单独的泵车中。将含有催化剂的多元醇加热至60℃以降低粘度。这两种组分以可控的化学计量从泵车经由质量流量控制递送到Kenics静态混合器(355mm长,具有32个元件)。将2部分聚氨酯反应性混合物涂覆在12" COP衬垫和上述涂底漆的LmPEN膜之间。将反应性混合物以连续的方式置于膜之间所需厚度的聚氨酯涂层上。将组件在高温下在热压板上加热以使聚氨酯膜胶化,并将其置于70℃烘箱中16小时以固化。在测试之前,COP衬垫被移除。如实施例1至5中计算固化的聚氨酯涂层的交联密度。

[0081] 表3:具有各种厚度和交联浓度的保护性膜。

实施例	含有催化剂的多元醇泵速率(g/min)	DESMODUR 3300 泵流量(g/min)	NCO/OH	理论交联密度(mol/kg)	厚度(um)
6	32.8	26	1	0.65	155
7	32.8	24.7	0.95	0.57	155
8	32.8	25.2	0.9	0.49	156
9	32.8	22.05	0.85	0.42	154
10	32.8	20.73	0.8	0.34	153
11	32.8	20.73	0.8	0.34	181
[0082] 12	32.8	22.05	0.85	0.42	186
13	32.8	25.2	0.9	0.49	185
14	32.8	24.7	0.95	0.57	185
15	32.8	26	1	0.65	186
16	32.8	26	1	0.65	218
17	32.8	24.7	0.95	0.57	218
18	32.8	25.2	0.9	0.49	212
19	32.8	22.05	0.85	0.42	213
20	32.8	20.73	0.8	0.34	212
C4	32.8	19.43	0.75	0.27	154
C5	32.8	18.03	0.7	0.21	156
C6	32.8	18.03	0.7	0.21	184
[0083] C7	32.8	19.43	0.75	0.27	183
C8	32.8	19.43	0.75	0.27	213
C9	32.8	18.03	0.7	0.21	211
C10	19.33	16.05	1.05	0.61	120

[0084] 比较例C11至C16的制备

[0085] 使用制造商推荐的挤出温度和模具温度分布,在Leistritz ZSE 18HPe 18mm双螺杆和单层模具上挤出热塑性聚氨酯(TPU)。ESTANE TPU可从路博润(Lubrizol)商购获得,并且TEXIN TPU可从拜耳材料科技有限公司(Bayer Material Science LLC)商购获得。挤出机条件示于表4中。表5列出了单层模具和供料头的条件

[0086] 表4挤出机条件

[0087]

比较例	树脂	每个区的温度 (°F)									载荷%	8/0 熔体压力(psi)	挤出机速度(rpm)	真空	进料机 1-3 磅/小时	齿轮泵 rpm	齿轮泵输出压力 Psi
		区 1	区 2	区 3	区 4	区 5	区 6	区 7	区 8-9	区 11 齿轮泵							
C11	Estane 195	300	360	400	400	400	400	400	400	400	62	427	150	不适用	6	34.8	8
C12	Estane 58217	300	320	340	350	350	350	350	350	350	51	75	150	不适用	6	34.8	255
C13	Estane 58271	300	340	360	380	390	400	400	400	400	66	60	150	不适用	6	34.8	168
C14	Estane 58887	300	360	390	400	410	420	430	430	430	74	943	150	不适用	6	34.6	39
C15	Estane 58219	300	360	390	400	410	420	430	430	430	66	1150	150	不适用	6	34.6	100
C16	Texin HM-1206	350	430	450	460	470	470	470	470	470	70	240	150	不适用	6	34.6	650

[0088] 表5模具和供料头的条件

比较例	模具温度 (°F)	浇铸轮温度 (°F)	浇铸轮 fpm	总厚度(um)	阻塞电压(V)
C11	400	60	3.5	513.5	11.8
C12	350	60	3.5	403	11.8
C13	400	60	3.5	310	11.8
C14	430	60	3.5	516.5	11.8
C15	430	60	3.5	548.4	11.8
C16	460	60	3.5	513.5	11.8

[0090] 聚氨酯涂层表征

[0091] 玻璃化转变温度

[0092] 使用TA仪器(TA Instruments) Q2000型差示扫描量热仪来表征作为交联密度的函数的聚氨酯涂层的玻璃化转变温度。扫描以2°C/min的加热速率进行。使用空的样品盘作为参照。结果示于下表4中。对于C3,将一片涂底漆的LmPEN置于参照盘中。玻璃化转变的起始和中点是根据ASTM E1356-08 (2014) 确定的。

[0093] 动态机械分析测试方法

[0094] 将实施例1至5以及比较例C1、C2和C3的样品切割成6.35mm宽和约4cm长的条。测量各膜厚度。将这些膜安装在来自TA仪器(TA Instruments)的Q800DMA的拉伸夹具中,其中初始夹具间距在6mm和9mm之间。然后在-20°C至200°C的温度斜坡内,以2°C/分钟的速率在0.2%应变和1Hz的振荡下测试样品。当损耗角正切值信号达到最大值时,将温度记录为损

耗角正切峰值温度。

[0095] 表6:涂层自身的热学特性、机械特性和光学特性

实施 例	通过 DSC 第 2 次扫描玻 璃化转变		动态力学分析			
	起始℃	中点(I)℃	0℃下的储能模 量(GPa)	损耗角正 切峰值	损耗角正切峰值下 的温度(℃)	
[0096]	1	12.83	19.06	1.47	1.79	39.4
	2	17.22	22.47	1.47	1.66	43.9
	3	20.67	26.16	1.4	1.68	47.5
	4	25.94	29.29	1.43	1.61	49.8
	5	26.61	31.16	1.54	1.46	47.5
	C1	6.01	11.56	1.15	1.91	32.5
[0097]	C2	8.97	13.09	1.52	1.8	35.7
	C3	30.26	35.50	0.93	1.57	51.5

[0098] 透射率、雾度和透明度

[0099] 使用Hazegard仪器测量制备的实施例的光学特性。透光率、透明度和雾度是根据 ASTM D1003-00使用Gardner Haze-Guard Plus 4725型(购自马里兰州哥伦比亚的毕克-加德纳公司(BYK-Gardner Columbia,MD))测量的。表7中的每个结果都是对给定样品的三次测量结果的平均值。

[0100] 黄度指数或b\*

[0101] 用D65光源测量b\*以评估黄度。在CM3700d型柯尼卡美能达分光光度计(Konica Minolta Spectrophotometer)上对透射率进行测量。

[0102] 表7:光学特性

[0103]

实施例	透射率	雾度(%)	透明度(%)	b*
6	93.6	0.14	100.0	0.97
7	90.9	0.27	100.0	0.93
8	90.9	0.29	99.9	0.91
9	90.9	0.28	100.0	0.91
10	91.0	0.25	100.0	0.94
11	91.0	0.23	99.5	0.94
12	91.0	0.27	99.7	0.91
13	90.7	0.34	99.8	0.92
14	90.9	0.24	99.7	0.92
15	90.7	0.26	99.7	0.96
16	90.6	0.25	100.0	0.96
17	90.8	0.20	99.9	0.92
18	90.7	0.30	100.0	0.96
19	90.9	0.23	100.0	0.92
20	90.9	0.22	100.0	1.07
C4	90.9	0.25	100.0	1.05
C5	91.0	0.21	100.0	1.02
C6	90.8	0.25	99.6	1.05
C7	91.1	0.27	98.7	1.03
C8	91.0	0.21	100.0	1.03
C9	91.1	0.20	100.0	1.01
C10	91.1	0.28	100	0.92
C11	90.8	5.6	92.7	0.02
C12	92.6	1.7	93.6	2.4
C13	92.6	12.2	89.9	1.08
C14	92.3	4.7	88.1	0.76
C15	92.6	9.4	85.8	1.37

[0104]

C16	90.8	5.6	92.7	0.02
-----	------	-----	------	------

[0105] 静态折叠恢复性

[0106] 将2.125"×4.0"的保护性膜样品置于试管架中,其中柱之间的间距为1cm,由此形成5mm的有效弯曲半径。将样品置于60℃温度、93%相对湿度的控制室中24小时,并且然后从架上移除并垂直悬挂24小时。然后记录保护性膜样品相对于平面展开的角度。180度意味着样品保持完全折叠。0度意味着样品完全展开成平膜。结果示于表8中。可以看出,热塑性聚氨酯(比较例C11至C16)未展开。具有交联聚氨酯涂层的所有样品展开成介于50度和70度之间的角度。

[0107] 表8:静态折叠恢复性

[0108]

实施例	静态折叠恢复性
6	70
7	70
8	60
9	60
11	55

12	55
13	55
14	55
15	65
16	65
17	65
18	65
19	65
20	65
C4	55
C8	50
C10	60
C11	180
C12	130
C13	100
C14	140
C15	150
C16	180

[0109] 芯轴弯曲测试

[0110] 使用改进版本的ASTM方法D522/522M-13“附接的有机涂层的芯轴弯曲测试(Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings)”,测试方法B,圆柱体芯轴测试来测试保护性膜的弯曲特性。不是按照ASTM方法中规定的弯曲到90度,而是将所有样品绕芯轴缠绕180度,并且然后评估损坏。对外径上具有一层或多层涂层的所有样品进行测试(即,涂层处于拉伸状态)。将没有观察到开裂的最小圆柱体尺寸报告为最小弯曲半径(通过/失效基准)。在开始测试之前,将样品在 $21 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 $50 \pm 5\%$ 相对湿度下预调理至少24小时。结果示于表9中。

[0111] 动态折叠测试

[0112] 使用动态折叠测试仪评估保护性膜对多次折叠事件的耐久性。动态折叠测试仪具有两个共面板,其中板中的一个固定的,而另一个板旋转以彼此重叠且彼此面对。当关闭时板之间的间隙设定为大约6mm,由此使弯曲半径为大约3mm。使用旋转切割机切割每个样品的 $7'' \times 1.75''$ 块并移除衬垫。使用双面Scotch永久性胶带将样品附接到折叠板涂层侧上(压缩涂层)。将胶带施加到板,使得在折叠轴的任一侧存在大约6mm宽的自由区,其中膜不受约束。折叠速率设定为大约20次/分钟,并且测试运行200,000次循环。每10,000至25,000次循环对样品进行目视检查,以发现失效的迹象,诸如涂层开裂、分层或变朦胧。结果示于表9中。动态折叠失效来自每个实施例的可能的三个样品测试中。

[0113] 表9:柔性和动态折叠性能

实施例	芯轴弯曲 (mm)	静态折叠恢 复性	3mm 半径的动态折叠			
			1-100K 次循环之间的 失效数	100K-200K 次循环之间的 失效数	总失效数 1-200K 次 循环	
[0114]	6	3	70	1	2	3/3
	7	3	70	2	0	2/3
	8	2	60			
	9	2	60	0	0	0/3
	11	2	55	0	0	0/3
	12	3	55	0	1	1/3
	13	3	55	1	1	2/3
	14	4	55	3	-	3/3
	15	4	65	3	-	3/3
	16	5	65	3	-	3/3
	17	5	65	3	-	3/3
[0115]	18	4	65	0	1	1/3
	19	2	65	0	0	0/3
	20	2	65	0	0	0/3
	C4	2	55	0	0	0/3
	C8	2	50	0	0	0/3
	C10	3	60	0	2	2/3

#### [0116] 耐刮擦性测试

[0117] 使用配备有1mm直径、100Cr6不锈钢球尖端的Revetest RST仪器刮擦测试仪(美国安东帕公司(Anton Paar,USA))来表征涂覆的基材的耐刮擦性。将每个实施例夹在载玻片上,并且然后在恒定正常载荷下以60mm/min的速率在样品中制造一系列8mm长的刮擦。然后将样品放置一旁以在 $21 \pm 2^\circ\text{C}$ 和 $50 \pm 5\%$ 相对湿度下恢复。记录24小时恢复后肉眼不可见的最高正常载荷凹痕,将其作为临界正常载荷(N)并在表10中报告。

[0118] 使用配备1mm直径碳化钨尖端的318S型的Erichsen笔(俄亥俄州阿克伦的T.J.Bell公司(T.J.Bell,Akron,OH))进一步表征刮擦恢复速率。调整弹簧以设定9N的法向力,并且然后笔以大约10mm/s的速度在样品上移动。然后在第一个小时的每10min检查一次样品,并且然后以较长的时间间隔确定肉眼看不见刮擦的大致时间,并在表10中报告。

[0119] 表10:耐刮擦性和刮擦恢复速度。

[0120]

实施例	临界载荷(N)	从 9N 刮擦恢复所需的时间
6	10	24h
7	11	24h
8	10.5	50min
9	10	20min
10	11	20min
11	10	<10min
12	13.5	10min
13	12	18h
14	13.5	18h
15	13.5	18h
16	19.5	18h
17	13.5	23h
18	13	20min
19	13.5	<10min
20	13.5	<10min

[0121]

C4	9	<10min
C5	8	无法恢复
C6	8	无法恢复
C7	10	<10min
C8	10	<10min
C9	6	无法恢复

[0122] 因此,公开了保护性显示器膜的实施方案。

[0123] 本文中所引用的所有参考文献及出版物全文以引用方式明确地并入本公开中,但它们可能与本公开直接冲突的内容除外。虽然本文已经例示并描述了具体实施方案,但本领域的普通技术人员将会知道,在不脱离本公开范围的情况下,可用多种另选的和/或等同形式的具体实施来代替所示出和所描述的具体实施方案。本申请旨在涵盖本文所讨论的具体实施方案的任何改型或变型。因此,本公开旨在仅受权利要求及其等同形式的限制。所公开的实施方案仅为举例说明而非限制目的而给出。

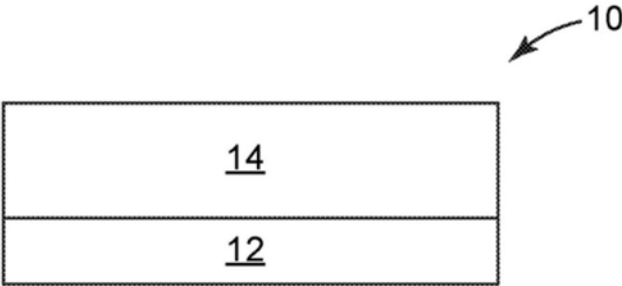


图1

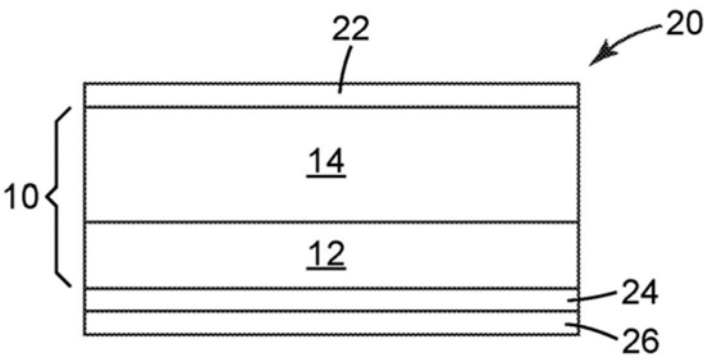


图2

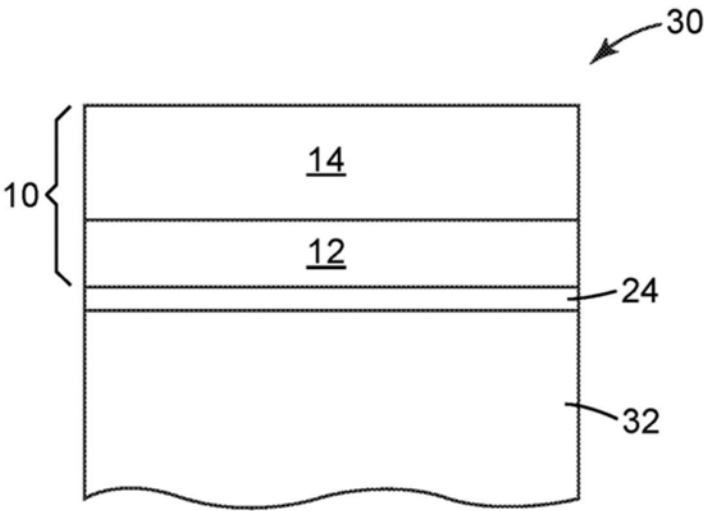


图3

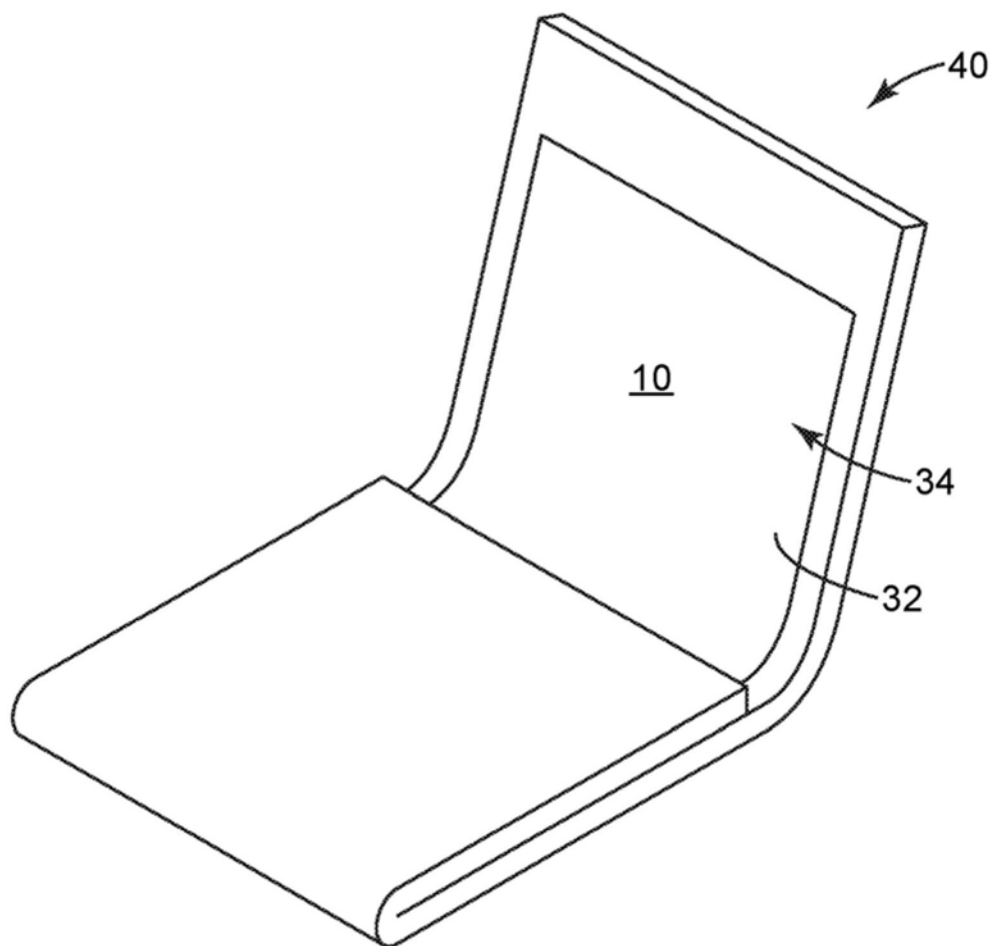


图4