



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 107683313 B

(45) 授权公告日 2021.02.05

(21) 申请号 201680032157.X

(22) 申请日 2016.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107683313 A

(43) 申请公布日 2018.02.09

(30) 优先权数据
62/170,519 2015.06.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/035005 2016.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/196458 EN 2016.12.08

(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 贝尔马·埃尔多安-奥格
艾伯特·I·埃费拉茨
大卫·S·海斯 大卫·J·欣宁
马利亚·A·阿佩亚宁
罗斯·E·贝林 杰森·D·克拉珀
马里·阿洛西那·埃普·勒叙夫勒
尔
元钟燮

(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 樊晓焕 金小芳

(51) Int.Cl.
C09J 7/10 (2018.01)
C09J 7/38 (2018.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 183/04 (2006.01)
B32B 3/04 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 25/14 (2006.01)
B32B 25/20 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102859711 A, 2013.01.02
CN 101370889 A, 2009.02.18
CN 101959987 A, 2011.01.26
CN 102816551 A, 2012.12.12

审查员 胡秋萍

权利要求书4页 说明书14页

(54) 发明名称

用于柔性显示器的组件层

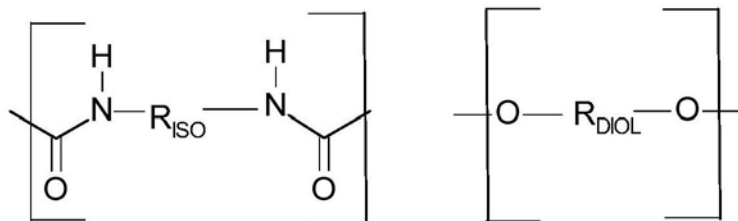
(57) 摘要

本发明为用于柔性装置的组件层。在介于约-30℃至约90℃之间的温度范围内,所述组件层在1Hz的频率下的剪切储能模量不超过约2MPa,在介于约50kPa和约500kPa之间的施加的剪切应力下在5秒时测量的剪切蠕变柔量(J)为至少约 6×10^{-6} 1/Pa,以及在去除所施加的剪切应力之后约1分钟内在约5kPa至约500kPa范围内的所施加的剪切应力的至少一个点处的应变恢复为至少约50%。

1. 一种用于柔性装置的组件层,所述组件层包含:

粘合剂组合物,其中在介于 -30°C 至 90°C 之间的温度范围内,所述组件层在1Hz的频率下的剪切储能模量不超过2MPa,在介于50kPa和500kPa之间的施加的剪切应力下在5秒时测量的剪切蠕变柔量(J)为至少 $6 \times 10^{-6} \text{1/Pa}$,以及在去除所施加的剪切应力之后的1分钟内在5kPa至500kPa范围内的所施加的剪切应力的至少一个点处的应变恢复为至少50%,

其中所述粘合剂组合物包含基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物,其中所述基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物包含下式的单元:



其中 R_{ISO} 为二异氰酸酯的残基并且 R_{DIOL} 为二醇的残基,

其中 R_{DIOL} 包含下式的单元,

a) $-R_2-$,

其中 R_2 为直链、支链或环状亚烷基或氧化烯基,

b) 式 $-Q-(R_1)_2\text{SiO}-(\text{Si}(R_1)_2\text{O})_n-\text{Si}(R_1)_2-Q-$ 的基于有机硅的单元,

其中 R_1 独立地为烷基或芳基,并且其中 Q 为2价以上的连接基团,并且 $n=5-200$,

以及单元c)、d)、e)和f)中的至少一个,其中

c) 包含式 $-R_2-(A)_b-Q-(A)_b-R_2-$ 的单元的丙烯酸酯,

并且 A 为(甲基)丙烯酸酯官能团 $X-C(O)C(R_4)=CH_2$,

其中 X 选自 $O-$ 或 NR_3 ,

其中 R_3 为H或1-4个碳原子的烷基,

其中 R_4 为1-4个碳原子的烷基,并且

其中 b 为1-3,并且 Q 和 R_2 如上定义,

d) 包含式 $-R_2-Q-(CO_2H)_b-R_2-$ 的单元的羧酸,其中

$-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,以及

e) 包含式 $-R_2-Q-(SO_3M)_b-R_2-$ 的单元的磺酸盐,其中

$-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,并且 M 为Na或Li,

f) 式 $-R_2-Q-(N(R_5)_3+X-)_b-R_2-$ 的季铵盐单元,其中 $-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,并且 R_5 独立地为烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基,并且 $X-$ 为抗衡离子。

2. 根据权利要求1所述的组件层,其中所述组件层为光学透明的。

3. 根据权利要求1所述的组件层,其中所述柔性装置为电子显示器装置。

4. 根据权利要求1所述的组件层,其中所述组件层包含下列中的至少一种:丙烯酸类嵌段共聚物、聚异戊二烯、聚丁二烯、烯烃嵌段共聚物、聚异丁烯和高级烷基聚烯烃。

5. 根据权利要求1所述的组件层,其中所述组件层具有高达 10°C 的玻璃化转变温度。

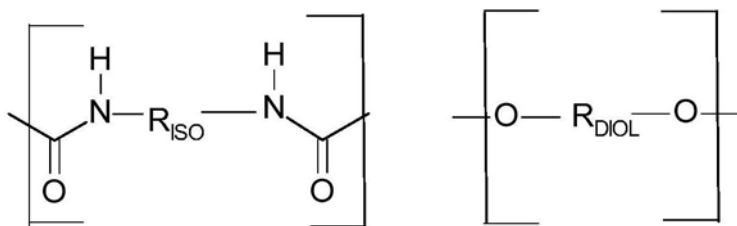
6. 一种层合物,所述层合物包括:

第一柔性基板;

第二柔性基板;和

组件层,所述组件层定位在所述第一柔性基板和所述第二柔性基板之间并与所述第一柔性基板和所述第二柔性基板接触,其中在介于 -30°C 至 90°C 之间的温度范围内,所述组件层在1Hz的频率下的剪切储能模量不超过2MPa,在介于50kPa和500kPa之间的施加的剪切应力下在5秒时测量的剪切蠕变柔量(J)为至少 $6 \times 10^{-6} 1/\text{Pa}$,以及在去除所施加的剪切应力之后1分钟内在5kPa至500kPa范围内的所施加的剪切应力的至少一个点处的应变恢复为至少50%,

其中所述组件层包含基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物,其中所述基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物包含下式的单元:



其中 R_{ISO} 为二异氰酸酯的残基并且 R_{DIOL} 为二醇的残基,

其中 R_{DIOL} 包含下式的单元,

a) $-R_2-$,

其中 R_2 为直链、支链或环状亚烷基或氧化烯基,

b) 式 $-Q-(R_1)_2\text{SiO}-(\text{Si}(R_1)_2\text{O})_n-\text{Si}(R_1)_2-Q-$ 的基于有机硅的单元,

其中 R_1 独立地为烷基或芳基,并且其中 Q 为2价以上的连接基团,并且 $n=5-200$,

以及单元c)、d)、e)和f)中的至少一个,其中

c) 包含式 $-R_2-(A)_b-Q-(A)_b-R_2-$ 的单元的丙烯酸酯,

并且 A 为(甲基)丙烯酰官能团 $X-C(O)C(R_4)=CH_2$,

其中 X 选自 $O-$ 或 NR_3 ,

其中 R_3 为 H 或1-4个碳原子的烷基,

其中 R_4 为1-4个碳原子的烷基,并且

其中 b 为1-3,并且 Q 和 R_2 如上定义,

d) 包含式 $-R_2-Q-(CO_2H)_b-R_2-$ 的单元的羧酸,其中

$-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,以及

e) 包含式 $-R_2-Q-(SO_3M)_b-R_2-$ 的单元的磺酸盐,其中

$-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,并且 M 为 Na 或 Li ,

f) 式 $-R_2-Q-(N(R_5)_3+X-)_b-R_2-$ 的季铵盐单元,其中 $-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,并且 R_5 独立地为烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基,并且 $X-$ 为抗衡离子。

7. 根据权利要求6所述的层合物,其中所述组件层为光学透明的。

8. 根据权利要求6所述的层合物,其中所述第一柔性基板和所述第二柔性基板中的至少一者为光学透明的。

9. 根据权利要求6所述的层合物,其中在将所述层合物置于 $70^{\circ}\text{C}/90\%$ 相对湿度的环境中72小时并且然后冷却至室温之后,所述层合物具有小于5%的浊度值。

10. 根据权利要求6所述的层合物,其中所述组件层具有高达 10°C 的玻璃化转变温度。

11. 根据权利要求6所述的层合物,其中当将所述层合物在室温下置于迫使曲率半径小

于15mm的通道内24小时的时间段内时,所述层合物不表现出失效。

12. 根据权利要求11所述的层合物,其中在室温下24小时的时间段之后,从所述通道中去除之后,所述层合物返回至至少130度的夹角。

13. 根据权利要求6所述的层合物,其中当所述层合物在室温下进行曲率半径小于15mm的10,000次折叠循环的动态折叠测试时,所述层合物不表现出失效。

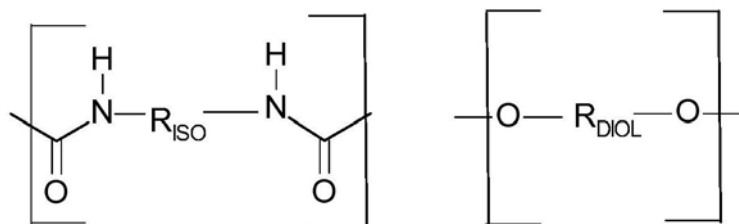
14. 根据权利要求6所述的层合物,其中所述组件层包含下列中的至少一种:丙烯酸类嵌段共聚物、聚异戊二烯、聚丁二烯、烯烃嵌段共聚物、聚异丁烯和高级烷基聚烯烃。

15. 一种粘附第一基板和第二基板的方法,其中所述第一基板和第二基板均是柔性的,所述方法包括:

将组件层定位在所述第一基板和所述第二基板之间以形成层合物,其中在介于-30℃至90℃之间的温度范围内,所述组件层在1Hz的频率下的剪切储能模量不超过2MPa,在介于50kPa和500kPa之间的施加的剪切应力下在5秒时测量的剪切蠕变柔量(J)为至少 $6 \times 10^{-6} \text{1/Pa}$,以及在去除所施加的剪切应力之后1分钟内在5kPa至500kPa范围内的所施加的剪切应力的至少一个点处的应变恢复为至少50%;以及

施加压力和热中的至少一种以形成层合物,

其中所述组件层包含基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物,其中所述基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物包含下式的单元:



其中 R_{ISO} 为二异氰酸酯的残基并且 R_{DIOL} 为二醇的残基,

其中 R_{DIOL} 包含下式的单元,

a) $-R_2-$,

其中 R_2 为直链、支链或环状亚烷基或氧化烯基,

b) 式 $-Q-(R_1)_2SiO-(Si(R_1)_2O)_n-Si(R_1)_2-Q-$ 的基于有机硅的单元,

其中 R_1 独立地为烷基或芳基,并且其中 Q 为2价以上的连接基团,并且 $n=5-200$,

以及单元c)、d)、e)和f)中的至少一个,其中

c) 包含式 $-R_2-(A)_b-Q-(A)_b-R_2-$ 的单元的丙烯酸酯,

并且 A 为(甲基)丙烯酸酯官能团 $X-C(O)C(R_4)=CH_2$,

其中 X 选自 $O-$ 或 NR_3 ,

其中 R_3 为 H 或1-4个碳原子的烷基,

其中 R_4 为1-4个碳原子的烷基,并且

其中 b 为1-3,并且 Q 和 R_2 如上定义,

d) 包含式 $-R_2-Q-(CO_2H)_b-R_2-$ 的单元的羧酸,其中

$-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,以及

e) 包含式 $-R_2-Q-(SO_3M)_b-R_2-$ 的单元的磺酸盐,其中

$-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,并且 M 为 Na 或 Li ,

f) 式 $-R_2-Q-(N(R_5)_3+X^-)_b-R_2-$ 的季铵盐单元,其中 $-R_2-$ 、 b 和 Q 如上定义,并且 R_5 独立地为烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基,并且 X^- 为抗衡离子。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述组件层为光学透明的。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中当将所述层合物在室温下置于迫使曲率半径小于15mm的通道内24小时的时间段内时,所述层合物不表现出失效。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中在室温下24小时的时间段之后,从所述通道中去除之后,所述层合物返回至至少130度的夹角。

19. 根据权利要求15所述的方法,其中当所述层合物在室温下进行曲率半径小于15mm的大于10,000次折叠循环的动态折叠测试时,所述层合物不表现出失效。

20. 根据权利要求15所述的方法,其中所述组件层包含下列中的至少一种:丙烯酸类嵌段共聚物、聚异戊二烯、聚丁二烯、烯炔嵌段共聚物、聚异丁烯和高级烷基聚烯烃。

用于柔性显示器的组件层

技术领域

[0001] 本发明整体涉及组件层领域。具体地讲,本发明涉及用于柔性装置诸如柔性电子显示器和柔性光伏材料的柔性组件层。

背景技术

[0002] 压敏粘合剂在当前行业中的常见应用是制造各种显示器,诸如计算机监视器、电视机、移动电话和小型显示器(汽车、家用电器、可穿戴产品、电子设备等)。其中显示器可以自由地弯曲但不断裂或破裂的柔性电子显示器,是使用例如柔性的塑性基板制备电子装置的快速新兴技术领域。该技术允许将电子功能集成到非平面物体中,适形于期望的设计,以及使用期间的灵活性,这可产生大量新应用。

[0003] 随着柔性电子显示器的出现,对用作介于外覆盖透镜或片(基于玻璃、PET、PC、PMMA、聚酰亚胺、PEN、环烯烃共聚物等)和电子显示器组件的下面显示模块之间的组件层或间隙填充层的粘合剂,并且具体地讲对于光学透明的粘合剂(OCA)的需求日益增加。OCA的存在通过增加亮度和对比度来改善显示器的性能,同时还向组件提供结构支撑。在柔性组件中,OCA还将用于组件层处,其除了典型的OCA功能之外,还可吸收大部分折叠引起的应力以防止对显示面板的易碎组件的损坏并保护电子组件免受折叠应力下的破裂。OCA层还可用于将中性弯曲轴定位并保持在或至少在显示器的易碎组件(诸如例如有机发光显示器(OLED)的阻挡层、驱动电极或薄膜晶体管)附近。

[0004] 如果在显示器的可视区或光伏组件的光活性区的外侧使用,则柔性组件层不必要为光学透明的。实际上,此类物质仍然可用作例如组件周边处的密封剂以允许基板运动,同时保持足够的粘附性以密封装置。

[0005] 典型的OCA在本质上是粘弹性的并且意在在一系列环境暴露条件和高频负载下提供耐久性。在此类情况下,维持高水平的粘附性和粘弹性的一些平衡以实现良好的压敏行为并将阻尼特性结合到OCA中。然而,这些特性不完全足以实现可折叠的或耐久的显示器。

[0006] 由于对柔性显示器组件的显著不同的机械要求,需要开发应用于该新技术领域的新型粘合剂。连同常规性能属性,诸如光学透明度、粘附性、和耐久性一起,这些OCA需要满足一组新的具有挑战性的要求,诸如可弯曲性和可恢复性但不具有缺陷和分层。

发明内容

[0007] 在一个实施方案中,本发明为用于柔性装置的组件层。在介于约-30℃至约90℃之间的温度范围内,所述组件层在1Hz的频率下的剪切储能模量不超过约2MPa,在介于约50kPa和约500kPa之间的施加的剪切应力下在5秒时测量的剪切蠕变柔量(J)为至少约 6×10^{-6} 1/Pa,以及在去除所施加的剪切应力之后约1分钟内在约5kPa至约500kPa范围内的所施加的剪切应力的至少一个点处的应变恢复为至少约50%。

[0008] 在另一实施方案中,本发明为层合物,其包括第一柔性基板、第二柔性基板和定位在所述第一柔性基板和第二柔性基板之间并与所述第一柔性基板和第二柔性基板接触的

组件层。在介于约-30℃至约90℃之间的温度范围内,所述组件层在1Hz的频率下的剪切储能模量不超过约2MPa,在介于约50kPa和约500kPa之间的施加的剪切应力下在5秒时测量的剪切蠕变柔量(J)为至少约 6×10^{-6} 1/Pa,以及在去除所述施加的剪切应力之后约1分钟内在约5kPa至约500kPa范围内的所施加的剪切应力的至少一个点处的应变恢复为至少约50%。

[0009] 在另一实施方案中,本发明为一种粘附第一基板和第二基板的方法,其中所述第一基板和第二基板均是柔性的。所述方法包括将组件层定位在所述第一基板和所述第二基板之间并且施用压力和/或热以形成层合物。在介于约-30℃至约90℃之间的温度范围内,所述组件层在1Hz的频率下的剪切储能模量不超过约2MPa,在约50kPa和约500kPa内的施加的剪切应力下在5秒时测量的剪切蠕变柔量(J)为至少约 6×10^{-6} 1/Pa,以及在去除所施加的剪切应力之后约1分钟内在约5kPa至约500kPa范围内的施加的剪切应力的至少一个点处的应变恢复为至少约50%。

具体实施方式

[0010] 本发明是可用于例如柔性装置,诸如电子显示器、柔性光伏电池或太阳能电池板、和可穿戴电子产品中的组件层。如本文所用,术语“组件层”是指具有以下特性的层:(1)对至少两个柔性基板的粘附性和(2)在重复挠曲期间保持在被粘物上以通过耐久性测试的足够的力量。如本文所用,“柔性装置”被定义为可以低至200mm、100mm、50mm、20mm、10mm、5mm或甚至小于2mm的弯曲半径经历重复挠曲或卷起活动的装置。组件层是软的,主要是弹性的并且具有对塑性膜或其它柔性基板如玻璃的良好粘附性,并且具有对剪切负载的高耐受性。此外,组件层具有相对低模量、中等应力下的高百分比柔量、低玻璃化转变温度、在折叠期间产生最小峰值应力、和施用并去除应力之后的良好应变恢复,使得其由于承受重复折叠和展开的能力而适用于柔性组件。在多层结构的重复挠曲和卷绕下,粘合剂层上的剪切负载变得非常显著并且任何形式的应力不仅可导致机械缺陷(分层、一个或多个层的弯曲、粘合剂中的空泡等)而且可导致光学缺陷或彩晕。不同于特征主要为粘弹性的传统粘合剂,本发明的组件层主要在使用条件下是弹性的,但保持足够的粘附性以通过一系列耐久性要求。在一个实施方案中,组件层为光学透明的并且表现出低浊度、高可见光透明度、抗白化行为和环境耐久性。

[0011] 本发明的组件层由选择的组合物制备并且以不同水平交联以提供一系列弹性,同时一般仍然满足所有光学透明的要求。例如,可获得用于折叠半径低至5mm或更小的层合物内的组件层但不导致层合物的分层或弯曲或粘合剂起泡。合适的组件层组合物的示例包括下列中的至少一种但不限于:丙烯酸类树脂、丙烯酸类嵌段共聚物、物理交联的有机硅弹性体、共价交联的有机硅弹性体、形成离子交联的有机硅弹性体试剂的混合物、聚氨酯、包含基于有机硅的部分的共价交联的聚氨酯、聚异戊二烯、聚丁二烯、烯烃嵌段共聚物、聚异丁烯和高级烷基聚烯烃。

[0012] 在一个实施方案中,组件层组合物是基于丙烯酸的并衍生自前体,所述前体包含在烷基基团中具有介于约1至约24个碳原子的至少一个(甲基)丙烯酸烷基酯和自由基生成引发剂。在一些实施方案中,前体混合物包含极性可共聚单体和交联剂。

[0013] 在一个实施方案中,组件层组合物为基于丙烯酸类嵌段共聚物的。如本文所用,术

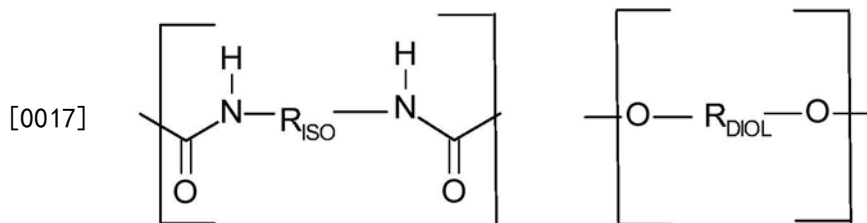
语“丙烯酸类树脂”与“(甲基)丙烯酸酯”同义,并且是指由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的衍生物制成的聚合物材料。如本文所用,术语“聚合物”是指为均聚物或共聚物的聚合物材料。如本文所用,术语“均聚物”是指为一种单体的反应产物的聚合物材料。如本文所用,术语“共聚物”是指为至少两种不同的单体的反应产物的聚合物材料。如本文所用,术语“嵌段共聚物”是指通过至少两种不同的聚合物嵌段互相共价键合而形成的共聚物,但其不具有梳状结构。所述两种不同的聚合物嵌段被称为A嵌段和B嵌段。

[0014] 在一个实施方案中,本发明的组件层包含至少一种多嵌段共聚物(例如,ABA或星形嵌段(AB)_n,其中n表示星形嵌段中的臂的数目)和任选的双嵌段(AB)共聚物。此类嵌段共聚物是物理交联的,这是由于硬A嵌段和软B嵌段的相分离。附加的交联可通过共价交联机制引入(即,热诱导或使用紫外线辐照、高能辐照诸如电子束或离子交联)。此类附加交联可在硬嵌段A、软嵌段B或上述两者中进行。在另一个实施方案中,丙烯酸类嵌段共聚物组件层基于至少一种多嵌段共聚物,所述多嵌段共聚物具有例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)硬A嵌段和一个或多个聚丙烯酸正丁酯(PnBA)软B嵌段。在另一个实施方案中,基于丙烯酸类嵌段共聚物的组件层基于至少一种多嵌段共聚物与至少一种AB双嵌段共聚物的组合,所述多嵌段共聚物具有例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)硬A嵌段和一个或多个聚丙烯酸正丁酯(PnBA)软B嵌段,所述AB双嵌段共聚物具有例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)硬A嵌段和聚丙烯酸正丁酯(PnBA)软B嵌段。

[0015] 组件层包含嵌段共聚物,所述嵌段共聚物包含至少两个A嵌段聚合单元和至少一个B嵌段聚合单元的反应产物(即,至少两个A嵌段聚合单元共价键合到至少一个B嵌段聚合单元)。每个A嵌段的T_g为至少50℃,其为第一单体组合物的反应产物,所述第一单体组合物包含甲基丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸芳烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯或它们的组合。A嵌段还可由苯乙烯类单体诸如苯乙烯制成。T_g不大于约10℃,具体地不大于约0℃,并且更具体地不大于约-10℃的B嵌段为第二单体组合物的反应产物,所述第二单体组合物包含(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸杂烷基酯、乙烯基酯或它们的组合。嵌段共聚物包含基于嵌段共聚物的重量计介于约5重量%和约50重量%之间的A嵌段和介于约50重量%至约95重量%之间的B嵌段。

[0016] 在一个实施方案中,组件层组合物是基于有机硅的,并且包含下列中的至少一种:物理交联的有机硅弹性体、共价交联的有机硅弹性体和离子交联的有机硅弹性体。合适的有机硅弹性体聚合物包括例如基于脲的有机硅共聚物、基于草酰胺的有机硅共聚物、基于酰胺的有机硅共聚物、基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物以及它们的混合物。合适的共价交联的有机硅包括衍生自形成有机硅弹性体的试剂的那些,所述形成有机硅弹性体的试剂经历例如缩合固化、加成固化和硫醇-烯型反应。如本文所用,术语“基于有机硅的”是指包含大量有机硅单元的大分子(例如,共聚物的聚合物)。术语有机硅或硅氧烷可互换使用,并且是指具有硅氧烷($-\text{Si}(\text{R}_1)_2\text{O}-$)重复单元的单元,其中R₁在下文定义。在许多实施方案中,R₁为烷基。在一些实施方案中,组件层包含MQ树脂。就基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物而言,交联可通过加成固化来实现,例如通过将构成基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物的(甲基)丙烯酸酯官能团光交联来进行。另外,就基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物而言,交联可通过缩合固化来实现,例如通过利用聚氮丙啶或碳二亚胺固化构成基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物的羧酸基团的反应来进行。多价金属离子,诸如基于锌、铝、钛等的那些还可与包含酸性

基团的基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物组合使用以产生离子交联网络。基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物还可包含离子官能团,诸如磺酸根基团($-\text{SO}_3-\text{M}^+$),其中M为Na或Li。基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物还可包含离子官能团,诸如季铵盐($-\text{N}(\text{R}_5)_3+\text{X}^-$),其中 R_5 独立地为烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、或亚烷芳基,并且 X^- 为抗衡离子。抗衡离子可以例如为卤离子(Cl^- 、 Br^- 等)或磺酸根(R_6SO_3^-),其中 R_6 为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。可使用二异氰酸酯、基于甲醇封端的有机硅的多元醇、以及其它多元醇来制备这些基于氨基甲酸酯的有机硅共聚物。这些聚氨酯可包含下式的单元:



[0018] 其中 R_{ISO} 为二异氰酸酯的残基并且 R_{DIOL} 为二醇的残基,

[0019] 其中 R_{DIOL} 包含下式的单元,

[0020] a) $-\text{R}_2-$,

[0021] 其中 R_2 为直链、支链或环状亚烷基或氧化烯,

[0022] b) 式 $-\text{Q}-(\text{R}_1)_2\text{SiO}-(\text{Si}(\text{R}_1)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{R}_1)_2-\text{Q}-$ 的基于有机硅的单元,

[0023] 其中 R_1 独立地为烷基或芳基,并且其中Q为2价以上的连接基团,并且 $n=5-200$,

[0024] 以及单元c)、d)、e)和f)中的至少一个,其中

[0025] c) 包含式 $-\text{R}_2-(\text{A})_b-\text{Q}-(\text{A})_b-\text{R}_2-$ 的单元的丙烯酸酯,

[0026] 并且A为(甲基)丙烯酰官能团 $\text{X}-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{R}_4)=\text{CH}_2$,

[0027] 其中X选自 $\text{O}-$ 或 NR_3 ,

[0028] 其中 R_3 为H或1-4个碳原子的烷基,

[0029] 其中 R_4 为1-4个碳原子的烷基,并且

[0030] 其中b为1-3,并且Q和 R_2 如上定义,

[0031] d) 包含式 $-\text{R}_2-\text{Q}-(\text{CO}_2\text{H})_b-\text{R}_2-$ 的单元的羧酸,其中

[0032] $-\text{R}_2-$ 、b和Q如上定义,以及

[0033] e) 包含式 $-\text{R}_2-\text{Q}-(\text{SO}_3\text{M})_b-\text{R}_2-$ 的单元的磺酸盐,其中

[0034] $-\text{R}_2-$ 、b和Q如上定义,并且M为Na或Li,

[0035] f) 式 $-\text{R}_2-\text{Q}-(\text{N}(\text{R}_5)_3+\text{X}^-)_b-\text{R}_2-$ 的季铵盐单元,其中 $-\text{R}_2-$ 、b和Q如上定义,并且 R_5 独立地为烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基或亚烷芳基,并且 X^- 为抗衡离子。

[0036] 式 $-\text{Q}-(\text{R}_1)_2\text{SiO}-(\text{Si}(\text{R}_1)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{R}_1)_2-\text{Q}-$ 中的n为5-200,具体地10-100,并且更具体地15-75。

[0037] Q可以是直链或支链或含环的连接基团。Q可包含共价键、亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、烷亚芳基。Q可任选地包含杂原子,诸如O、N、和S以及它们的组合。Q也可任选地包含含有杂原子的官能团,诸如羟基、羰基或磺酰基以及它们的组合。

[0038] 二异氰酸酯的示例包括异佛乐酮二异氰酸酯1,6-六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯与2,4,4-三甲基-1,6-

六亚甲基二异氰酸酯的混合物,其以商品名Vestanat TMDI购自Evonik。还可使用少量官能度大于2的多异氰酸酯。许多大于2官能度的多官能异氰酸酯以材料的分布形式存在。例如,可以商品名DESMODUR N100购得的基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯低聚物诸如缩二脲多异氰酸酯以六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲三聚体、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲五聚体、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲七聚体等的混合物形式存在。就以商品名DESMODUR N3300购得的基于六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯多异氰酸酯而言,同样如此。缩二脲和异氰脲酸酯多异氰酸酯可以基于其它二异氰酸酯诸如异佛乐酮二异氰酸酯或甲苯二异氰酸酯。

[0039] 二醇的示例包括1,2-乙二醇、1,4-丁二醇等。另外,少量二醇可用肼或二胺替代。基于有机硅的二醇包括道康宁公司(Dow Corning)的二甲基硅氧烷二甲醇5562,和格莱斯特公司(Gelest)的二甲基硅氧烷二甲醇DMS-C21。丙烯酸化二醇包括环氧基丙烯酸酯二醇Denacol DA-920、与两摩尔的丙烯酸反应的聚丙二醇(3)二缩水甘油醚。酸官能二醇包括2,2-二羟甲基-丙酸。可使用少量官能度大于2的多元醇,诸如甘油和聚己内酯三醇。

[0040] 在一个实施方案中,组件层组合物基于聚氨酯。此类聚氨酯可衍生自与多官能异氰酸酯反应的聚酯多元醇或聚醚多元醇。根据较低的模量和较低的T_g,可优选基于聚醚多元醇的聚氨酯,但与聚酯多元醇的一些共聚可调节聚合物的机械性能。聚氨酯可足够粘以可靠地粘附到柔性基板,但其粘附性和模量可通过将增粘剂和增塑剂用作制剂的部分来进一步增强。这些增粘剂和增塑剂通常降低聚氨酯的模量并且其不妨碍由聚氨酯聚合物中的硬链段提供的物理交联。如果需要,则聚氨酯还可共价交联,诸如例如使用具有丙烯酸酯官能团、硅烷官能团等的聚氨酯。

[0041] 在一个实施方案中,组件层组合物基于二烯,诸如聚异戊二烯或聚丁二烯。此类二烯的示例包括液体异戊二烯和丁二烯二醇或异戊二烯二醇。液体异戊二烯可使用多官能硫醇试剂交联,这在催化剂和热或光化照射的存在下,将产生以弹性为主的组件层材料。丁二烯二醇或异戊二烯二醇可用作聚氨酯聚合物中的主要多元醇,或者可将其丙烯酸酯官能化以允许与其它丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的自由基引发的交联或共聚,从而产生组件层。如果需要,则基于二烯的组件层的模量和粘附性可通过将增粘剂和/或增塑剂用作组件层制剂的部分来调节。

[0042] 在一个实施方案中,组件层基于烯烃聚合物,诸如烯烃嵌段共聚物、聚异丁烯和高级烷基聚烯烃。烯烃嵌段共聚物的示例为购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical, Midland, MI)的Infuse™。此类嵌段共聚物具有半结晶的增强链段和软的弹性体链段的交替嵌段。聚异丁烯诸如购自路易斯安那州巴吞鲁日的埃克森美孚化学公司(Exxon Chemical, Baton Rouge, LA)的Vistanex™可以一系列分子量使用。通常使用高分子量和低分子量聚异丁烯的共混物,其中高分子量聚合物提供弹性体特性并且低分子量聚合物提供更多粘性并且增强组合物的粘着性。高级烷基烯烃包括高级烷基烯烃单体的均聚物和共聚物。高级烷基烯烃包括例如己烷和辛烯。如果需要,则其可与小部分低级烷基烯烃单体,诸如乙烯和丙烯共聚。过高含量的低级烷基烯烃可降低粘附性并使模量增加太多。这些聚合物中的一些使用茂金属型催化剂以进行聚合。如果需要,则基于烯烃的组件层可与增粘剂共价交联和配混以调节模量和粘著性。典型的增粘剂包括可被氢化的烃(即,称为C5、C9或基于环戊二烯的)增粘剂。在一些情况下,烯烃也可以使用互穿聚合物网络来内聚增强。其

示例可见于美国专利8,232,350 (Bharti等人)。

[0043] 出于特定目的,可将其它物质添加到组件层组合物中,包括,例如:热或光引发剂、交联剂、增粘剂、分子量控制剂、偶联剂、油、增塑剂、抗氧化剂、UV稳定剂、UV吸收剂、颜料、催化剂、固化剂、聚合物添加剂、纳米颗粒和其它添加剂。在其中组件层需要光学透明的情况下,可将其它物质添加到单体混合物中,前提条件是其在聚合和涂覆之后不显著降低组件层的光学透明度。如本文所用,术语“光学透明的”是指在400nm至700nm的波长范围内光透射率大于约90%、浊度小于约2%、并且不透明度小于约1%的材料。可采用例如ASTM-D 1003-92来确定光透射率和浊度两者。通常,光学透明的组件层视觉上不含气泡。

[0044] 在一个实施方案中,组件层可基本上不含酸以消除氧化铟锡(ITO)和金属痕量腐蚀,其否则可损坏触摸传感器及其集成电路或连接器。如在本说明书中所用,“基本上不含”是指少于约2重量份,具体地少于约1份,并且更具体地少于约0.5份。

[0045] 组件层可根据组件层的具体组分,通过本领域已知的任何方法来制造。在一个实施方案中,组件层组分可共混到前体混合物中。然后将该混合物涂覆在衬垫上或直接涂覆在基板上,并且通过另外暴露于热或光化照射来完全聚合。

[0046] 在另一方法中,组件层组分可与溶剂共混以形成混合物。混合物可以通过暴露于热和光化辐射(以分解混合物中的引发剂)来聚合。可以将交联剂和附加添加剂诸如增粘剂和增塑剂添加到溶剂化聚合物中,然后将其涂覆在衬垫上并运行通过烘箱以干燥溶剂从而产生经涂覆的粘合剂膜。无溶剂聚合法,诸如美国专利4,619,979和4,843,134 (Kotnour等人)中所述的连续自由基聚合法;美国专利5,637,646 (Ellis)中所述的使用间歇式反应器的基本绝热聚合法;以及美国专利5,804,610 (Hamer等人)中所述的用于聚合包装预粘合组合物的所述方法也可用于制备聚合物。

[0047] 在另一方法中,可预成形用于组件层的聚合物。在此类情况下,聚合物可溶于合适的有机溶剂、添加剂诸如增粘剂、增塑剂中,或如果需要,可添加交联剂。然后可将溶剂化聚合物混合物涂覆在衬垫上并运行通过烘箱以干燥溶剂从而产生经涂覆的组件层。

[0048] 可将组件层组合物涂覆到剥离衬垫上,直接涂覆到载体膜上,与柔性基板膜共挤出,或成形为单独层(例如,涂覆到剥离衬垫上)并且然后层合至柔性基板。在一些实施方案中,将组件层置于两个剥离衬垫之间用于后续层合到柔性基板。

[0049] 可通过本领域技术人员已知的任何多种技术(诸如,辊涂、喷涂、刮涂、模具涂布等等)来涂覆本发明所公开的组合物或前体混合物。或者,也可将前体组合物作为液体进行递送来填充两个基板之间的间隙,并随后暴露于热或UV以使两个基板之间的组合物聚合和固化。

[0050] 本发明还提供包括组件层的层合物。层合物定义为置于两个柔性基板层或其多个基板层之间的至少一个组件层的多层复合材料。例如,复合材料可以为基板/组件层/基板的3层复合材料;基板/组件层/基板/组件层/基板的5层复合材料等。此类多层堆叠体中的柔性组件层中每一个的厚度、机械特性、电特性(诸如介电常数)、和光学特性可以相同,但其也可不同,以便更好的适应最终柔性装置组件的设计和性能特征。层合物具有以下特性中的至少一个:在其中使用所述层合物的制品的可用寿命内的光学透光度,维持其中使用所述层合物的制品的层之间的足够粘结强度的能力,抵抗或避免分层,以及在可用寿命内的抗起泡性。可使用加速老化试验来评价对气泡形成的抗性和对光学透光度的保持性。在

加速老化试验中,组件层定位在两个基板之间。然后,将所得层合物暴露于通常与升高的湿度组合的升高的温度并持续一段时间。即使在暴露于升高的温度和湿度之后,包括组件层的层合物也将保持光学透明度。例如,在70℃和90%相对湿度下老化约72小时并随后冷却至室温之后,组件层和层合物保持光学透明。老化之后,400纳米(nm)和700nm之间的粘合剂的平均透射率大于约90%,并且浊度小于约5%并且具体地小于约2%。

[0051] 在使用时,在远低于冷冻点(即,-30℃、-20℃、或-10℃)至约70℃、85℃、或甚至90℃的宽温度范围内,经过数千次或更多的折叠循环,组件层将抗疲劳。此外,因为掺入组件层的显示器可在折叠状态下静置数小时,因此组件层具有最小蠕变至没有蠕变,从而防止显示器显著变形,如果可能,则所述变形仅部分可恢复。组件层或其面板的这种持久变形可导致光学畸变或彩晕,这在显示器行业中是不可接受的。因此,组件层能够承受由折叠显示器装置,以及耐受高温、高湿度(HTHH)测试条件引起的相当大的挠曲应力。更重要地,组件层在宽温度范围内(包括远低于冰冻点;因此,优选低玻璃化转变温度)具有预料不到地低储能模量和高伸长率,并且交联以产生在静态负载下具有较少蠕变或没有蠕变的弹性体。

[0052] 在折叠或打开事件期间,预期组件层将经历显著分层并导致应变。抵抗这些应力的力将部分通过折叠显示器的层(包括组件层)的模量和厚度来测定。为确保弯曲事件中涉及的低折叠阻力以及适当的性能,形成最小应力和良好的应力耗散性,基于有机硅的组件层具有足够低的储能模量或弹性模量,其通常被表征为剪切储能模量(G')。为进一步确保该行为在此类装置的预期使用温度范围内保持一致, G' 在宽且相关温度范围内存在最小变化。在一个实施方案中,相关温度范围在介于约-30℃至约90℃之间。在一个实施方案中,在整个相关温度范围内,剪切模量小于约2MPa,具体地小于约1MPa,更具体地小于约0.5MPa,并且更具体地小于约0.3MPa。因此,优选将玻璃化转变温度(T_g),材料在其下转变为玻璃态的温度,以 G' 相应变化至通常大于约 10^7 Pa的值,定位在该相关操作范围之外或低于该相关操作范围。在一个实施方案中,柔性显示器中的组件层的 T_g 小于约10℃,具体地小于约-10℃,并且更具体地小于约-30℃。如本文所用,术语“玻璃化转变温度”或“ T_g ”是指聚合物材料在其下从玻璃态(例如,脆性、刚度和硬度)转变为橡胶态(例如,柔性或弹性体)的温度。 T_g 可例如使用技术诸如动态力学分析(DMA)来测定。在一个实施方案中,柔性显示器中的基于丙烯酸酯的组件层的 T_g 小于约10℃,具体地小于约-10℃,并且更具体地小于约-30℃。

[0053] 所述组件层通常以小于约300微米、具体地小于约50微米,具体地小于约20微米,更具体地小于约10微米,并且更具体地小于约5微米的干厚度来涂覆。组件层的厚度可根据柔性显示器装置中的位置来优化。可优选减小组件层的厚度以减小装置的总体厚度,以及使复合结构的弯曲、蠕变或分层失效最小化。

[0054] 组件层吸收挠曲应力并且顺从弯曲或折叠的从根本上改变的几何形状的能力可由此类材料在相关施加应力下经历大量应变或伸长的能力来表征。这种顺应行为可通过多种方法,包括常规的拉伸伸长率测试以及剪切蠕变测试来探测。在一个实施方案中,在剪切蠕变测试中,在介于约5kPa至约500kPa之间,具体地在介于约20kPa至约300kPa之间,并且更具体地在介于约50kPa至约200kPa之间的施加的剪切应力下,组件层表现出至少约 6×10^{-6} 1/Pa,具体地至少约 20×10^{-6} 1/Pa,约 50×10^{-6} 1/Pa,并且更具体地至少约 90×10^{-6} 1/Pa的剪切蠕变柔量(J)。该测试通常在室温下进行但还可在与柔性装置的使用相关的任何温度下进行。

[0055] 组件层还表现出相对低蠕变以避免显示器的多层复合材料在重复折叠或弯曲事件之后的持续变形。材料蠕变可通过简单的蠕变实验来测量,其中将恒定剪切应力施加于材料并持续给定量的时间。一旦去除应力,就观察到所引起的应变的恢复。在一个实施方案中,在室温下在去除施加的应力之后(在约5kPa至约500kPa范围内的施加的剪切应力的至少一个点下)的1分钟内的剪切应变恢复为施加的剪切应力时观察到的峰值应变的至少约50%,具体地至少约60%,约70%和约80%,并且更具体地至少约90%。该测试通常在室温下进行但还可在与柔性装置的使用相关的任何温度下进行。

[0056] 此外,组件层在折叠或弯曲事件期间形成最小应力和耗散应力的能力对于组件层避免层间失效的能力以及其保护柔性显示器组件的更脆弱组件的能力是至关重要的。应力生成和耗散可使用传统应力弛豫测试来测量,其中材料被迫到达相关剪切应变,并且然后保持在相关剪切应变。然后在材料保持在该目标应变下时,随时间推移观察剪切应力的量。在一个实施方案中,在约500%剪切应变,具体地约600%应变,约700%应变,和约800%应变,并且更具体地约900%应变之后,在5分钟之后观察的残余应力的量(测量的剪切应力除以峰值剪切应力)为峰值应力的小于约50%,具体地小于约40%,约30%,和约20%,并且更具体地小于约10%。该测试通常在室温下进行但还可在与柔性装置的使用相关的任何温度下进行。

[0057] 作为组件层,所述组件层必须足够良好地粘附到显示器组件内的相邻层以防止所述层在包括重复弯曲和折叠动作的装置使用期间分层。虽然复合材料的确切层将是装置特异性的,但是对标准基板(诸如PET)的粘附性可用于以传统180度剥离测试模式来测量组件层的一般粘合剂性能。粘合剂还可需要足够高的内聚强度,其可例如以传统T剥离模式,作为两个PET基板之间的组件层材料的层合物来测量。

[0058] 当将组件层置于两个基板之间以形成层合物并且将层合物折叠或弯曲并保持在相关曲率半径下时,层合物在所有使用温度之间(-30℃至90℃)均不弯曲或分层,这是可表示柔性显示器装置中材料失效的事件。在一个实施方案中,当将包含组件层的多层层合物置于迫使曲率半径小于约200mm、小于约100mm、小于约50mm、具体地小于约20mm、约15mm、约10mm、和约5mm,并且更具体地小于约2mm的通道中约24小时的时间段内时,包含组件层的多层层合物不表现出失效。此外,当包括本发明的组件层的层合物从通道中去除并且允许从弯曲取向返回至其先前的平坦取向时,包括本发明的组件层的层合物不表现出持续变形而是相当快地返回至平坦或几乎平坦的取向。在一个实施方案中,当复合材料保持24小时并且然后从以曲率半径具体地小于约50mm,具体地小于约20mm、约15mm、约10mm和约5mm,并且更具体地小于约3mm保持层合物的通道中去除时,复合材料返回至几乎平坦的取向,其中在从通道中去除层合物之后1小时内,层合物、层合物弯曲点和返回表面之间的最终角度小于约50度、更具体地小于约40度、约30度、和约20度,并且更具体地小于约10度。换句话讲,在从通道中去除层合物后的1小时内,折叠的层合物的平坦部分之间的夹角从通道中的0度变为至少约130度,具体地多于约140度、约150度和约160度,并且更具体地多于约170度的角度。该返回优选在正常使用条件下(包括暴露于耐久性测试条件之后)获得。

[0059] 除上文所述的静态折叠测试行为之外,包括与组件层结合的第一基板和第二基板的层合物在动态折叠模拟测试期间不表现出失效,诸如弯曲或分层。在一个实施方案中,在曲率半径小于约50mm,具体地小于约20mm、约15mm、约10mm、和约5mm,并且更具体地小于约

3mm的以自由弯曲模式(即不使用轴柄)进行的大于约10,000次折叠循环,具体地大于约20,000次折叠循环、约40,000次折叠循环、约60,000折叠循环、和约80,000折叠循环,并且更具体地大于约100,000次折叠循环的动态折叠测试内,层合物不表现出在所有温度(-30℃至90℃)之间的失效事件。

[0060] 为形成柔性层合物,通过将本发明的组件层定位在第一基板和第二基板之间,将第一基板粘附到第二基板。还可包括附加层以制备多层堆叠体。然后施用压力和/或热以形成柔性层合物。

[0061] 实施例

[0062] 在以下仅用于说明的实施例中更加具体地描述本发明,这是由于本发明范围内的许多修改和变型对于本领域技术人员而言将显而易见。除非另有说明,否则以下实施例中报告的所有份数、百分比和比率是基于重量的。

[0063] 测试方法1:动态力学分析

[0064] 动态力学分析用于根据温度探测模量以及测定材料的玻璃化转变温度(T_g)。将组件层的8mm直径乘以约1mm厚度盘置于DHR平行板流变仪的探针之间(特拉华州纽卡斯尔的TA仪器公司(TA Instruments, New Castle, DE))。通过以3℃/min从-45℃上升至50℃进行温度扫描。在该上升期间,在1Hz的频率和约0.4%的应变下振荡样品。在所选的关键温度下记录剪切储能模量(G')。材料的 T_g 也测定为损耗角正切值相对于温度的关系曲线中的峰值。为确保组件材料在使用温度的典型范围内的足够柔量,优选当使用上述测试测量时,在约-20℃至约40℃的整个温度范围内,剪切储能模量低于约2MPa。

[0065] 测试方法2:蠕变测试

[0066] 通过将8mm直径乘以约1.0mm厚盘置于DHR平行板流变仪中并施加95kPa的剪切应力并持续5秒,此时去除施加的应力并使样品在夹具中恢复60秒,使组件层样品经受蠕变测试。记录5秒时的峰值剪切应变和60秒后的应变恢复量。在施加应力之后任何时间下的剪切蠕变柔量J被定义为当时的剪切应变除以施加的应力的比率。为确保组件层内的足够柔量,优选在上述测试中在施加负载之后的峰值剪切应变大于约200%。另外,为使柔性组件内的材料蠕变最小化,优选去除施加应力后60秒的材料恢复大于约50%应变。可恢复应变百分比被定义为 $((S_1 - S_2) / S_1) * 100$,其中 S_1 为施加应力之后5秒时在峰值处记录的剪切应变,并且 S_2 为在去除施加的应力之后60秒时测量的剪切应变。

[0067] 表1:材料

[0068]

缩写	名称	供应商
B 50 SF	聚异丁烯	新泽西州弗洛勒姆帕克的 BASF 公司 (BASF Corporation, Florham Park, NJ)
SR833 S	三环癸烷三甲醇二丙烯酸酯	宾夕法尼亚州埃克斯顿沙多玛公司 (Sartomer, Exton, PA)
Escorez 5300	环脂族烃树脂	德克萨斯州休斯顿的埃克森美孚公司 (Exxonmobil, Houston, TX)
TPO-L	2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸酯	新泽西州弗洛勒姆帕克的 BASF 公司 (BASF Corporation, Florham Park, NJ)
庚烷	庚烷	马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博公司 (EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)
IPDI	异佛乐酮二异氰酸酯/Desmodur I	美国宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司 (Bayer Corp., Pittsburgh, PA, USA)
TMDI	2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷和 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷的混合物	美国新泽西州帕西帕尼的赢创公司 (Evonik, Parsippany, NJ, USA)
有机硅二醇 1	二甲基硅氧烷二甲醇, 1732	密歇根州米德兰的道康宁公司

[0069]

	MW/5562 甲醇流体	(Dow Corning, Midland, MI)
有机硅二醇 2	二甲基硅氧烷二甲醇, 3650 MW/DMS-C21	宾夕法尼亚州莫里斯威尔的格莱斯特公司 (Gelest, Morrisville, PA)
DMPA	2,2-二羟甲基丙酸/CAS 号 4767-03-7	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇有限公司 (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO)
DBTDA	二乙酸二丁基锡/CAS 号 1067-33-0	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇有限公司 (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO)
BD	1,4-丁二醇	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇有限公司 (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO)
E1	Esacure One 光引发剂低聚物[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮	意大利加拉拉泰的宁柏迪 SPA 公司 (Lamberti SPA, Gallarate, Italy)
EAD	环氧丙烯酸酯二醇 Denacol DA-920, 聚丙二醇 (3) 二缩水甘油醚与丙烯酸反应	纽约州纽约的 Nagase America 公司 (Nagase America, New York, NY)
PET 剥离衬垫	50 微米厚 PET 承载的 Siliconature SILPHAN S50	伊利诺伊州芝加哥的思立科美国公司 (Siliconature USA, Chicago, IL)
TEA	三乙胺	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇有限公司 (Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO)
PAX	聚氮丙啶交联剂 PZ-28, EW 167, CAS 64265-57-2	新泽西州梅德福的聚氮丙啶有限公司 (Polyaziridine, LLC, Medford, NJ)

[0070] 制备有机硅聚氨酯1

[0071] 在250mL圆底烧瓶中装入8.41g IPDI (0.075644当量)、40.80g有机硅二醇1 (0.047277当量)、0.79g DMPA (0.011819当量)、12.74g MEK和3滴 (~0.06g) DBTDA, 将其置于油浴中并加热至80C。在反应温度下7h之后, 使反应冷却至室温过夜。用58g MEK稀释反应, 并在反应加热至85C内部温度时, 添加0.96g BD (0.080371当量) 的2g MEK溶液的约一半。在30min之后, 添加BD的其余部分并且用约1克的MEK冲洗。反应通过FTIR监测, 并且在7h结束时, 仍然在 2265cm^{-1} 处注意到小-NC=O峰。向反应中添加0.20g的10重量%BD的MEK溶液, 并且反应在78C下继续3h。损失一些溶剂并且用MEK将反应稀释至50%固体。

[0072] 制备比较例1

[0073] 在50mL广口瓶中装入表2中指示的材料并且振摇几秒。使用0.762mm下拉杆将溶液涂覆到PET剥离衬垫上并且在室温下干燥过夜至约0.25mm的标称干燥厚度。将涂层置于80C下的烘箱中20min。然后将涂层紧贴其本身层压。然后将所得的两种厚度的层合物切割成两半, 并且再次紧贴其本身层压。将~1mm层合物用于进一步测试。

[0074] 表2

[0075]	粘合剂 组件	聚氨酯 1A MEK 中 50%	三乙胺 MEK 中 50%	PAX MEK 中 20%	反应的酸性基团 的百分比
	比较例 1	10g	0.117	0.121	12.5

[0076] 制备有机硅聚氨酯2

[0077] 在250mL圆底烧瓶中装入10.23g TMDI (0.075644当量)、52.53g有机硅二醇1 (0.060863当量)、0.98g DMPA (0.014607当量)、16.25g MEK和3滴(~0.06g) DBTDA,将其置于油浴中并加热至80C。在反应温度下3h之后,对反应进行FTIR,其示出 2265cm^{-1} 处的峰值。在3h 10min时,用48.75g MEK稀释反应,并且添加1.26g BD (0.027997当量)的2g MEK溶液的约一半。在3h 30min时,添加BD的其余部分并且用约1克的MEK冲洗。将反应在80C下加热12h以上,并且然后通过FTIR监测,其示出在 2265cm^{-1} 下没有-NCO峰。用MEK将反应调节成50%固体。

[0078] 制备实施例1和实施例2以及比较例2

[0079] 对每一种样品而言,在50mL广口瓶中装入表3中指示的材料,并且振摇几秒。如比较例1的制备中所述制备~1mm层合物。

[0080] 表3

[0081]	粘合剂 组件	聚氨酯 2 MEK 中 50%	三乙胺 MEK 中 50%	PAX MEK 中 10%	反应的酸性基团 的百分比
	比较例 2	10g	0.117	0.121	12.5
	实施例 1	10g	0.117	0.242	25
	实施例 2	10g	0.117	0.484	50

[0082] 制备有机硅聚氨酯3

[0083] 在250mL圆底烧瓶中装入9.34g TMDI (0.084028当量)、40.79g有机硅二醇1 (0.047266当量)、13.13g有机硅二醇2 (0.007195当量)、0.98g DMPA (0.014607当量)、16.25g MEK和3滴(~0.06g) DBTDA,将其置于油浴中并加热至80C。在反应温度下3h之后,对反应进行FTIR,其示出 2265cm^{-1} 处的峰值。在3h 10min时,用48.75g MEK稀释反应,并且添加0.76g BD (0.016911当量)的2g MEK溶液的约一半。在3h 10min时,添加BD的其余部分并且用约1克的MEK冲洗。将反应在80C下加热16h以上,并且然后通过FTIR监测,其示出 2265cm^{-1} 下的小-NCO峰。向反应中添加0.45g的10重量%BD的MEK溶液,0.045g固体 (0.001当量)。在添加0.045g BD之后4h后,在 2265cm^{-1} 处保留极小的-NCO峰,并且添加0.28g的10重量%BD的MEK溶液,0.028g固体 (0.00062当量)。在2h之后,在 2265cm^{-1} 处的-NCO峰不显著。用MEK将反应调节成50%固体。

[0084] 制备实施例3-5

[0085] 对每一种样品而言,在50mL广口瓶中装入表4中指示的材料,并且振摇几秒。如比较例1的制备中所述制备~1mm层合物。

[0086] 表4:

	粘合剂 组件	聚氨酯 3 MEK 中 50%	三乙胺 MEK 中 50%	PAX MEK 中 10%	反应的酸性基团 的百分比
[0087]	实施例 3	10g	0.113	0.59	6.25
	实施例 4	10g	0.113	0.117	12.5
	实施例 5	10g	0.113	0.234	25

[0088] 制备有机硅聚氨酯4

[0089] 在250mL圆底烧瓶中装入10.69g IPDI (0.096146当量)、0.78g EAD (0.00361当量)、16.25g MEK和3滴(~0.06g) DBTDA,将其置于油浴中并且加热至75C并持续30min。接着添加51.86g有机硅二醇1 (0.06009当量)和0.97g DMPA (0.01442当量)并且反应3h。然后通过FTIR分析反应,其示出在 2265cm^{-1} 处的小-NCO峰。向反应添加48.75g MEK,之后添加0.71g BD (0.015744)。使反应在75C下进行12h。在此时结束时,反应示出无-NCO峰。用MEK将固体调节成50%固体。

[0090] 制备有机硅聚氨酯5

[0091] 以类似于制备聚氨酯4的方式,使9.25g IPDI (0.08323当量)、0.78g EAD (0.00361当量)、3滴(~0.06g) DBTDA的16.25g MEK溶液在75C下反应30min,之后添加40.40g有机硅二醇1 (0.046817当量)、13.00g有机硅二醇2 (0.07127当量)和0.97g DMPA (0.0144当量),并且反应3h。然后,用48.75g MEK稀释反应并且添加0.59g BD (0.01314当量),之后反应12h,并且用MEK调节固体至50%以提供有机硅聚氨酯5。

[0092] 制备实施例6和比较例3

[0093] 向聚氨酯4 (50%固体的10.0g溶液)中添加0.50g的Esacure KB1的10%溶液。类似地,向聚氨酯5 (50%固体的10.0g溶液)中添加0.50g的Esacure One的10%溶液。如制备比较例1中所述涂覆每种溶液。使涂层在室温下干燥过夜,然后在80C下在烘箱中5min。然后使用具有300瓦Fusion D灯泡(马里兰州盖瑟斯堡的融合系统公司(Fusion Systems, Inc., Gaithersburg, MD)的氮气吹扫融合系统装置以9.14m/min的输送速度固化每个涂层。从此时起,如制备比较例1中所述制备~1mm层合物。参见表5。

[0094] 表5

[0095]	粘合剂组件	聚氨酯
	比较例3	4
	实施例6	5

[0096] 实施例7和实施例8:制备基于聚异丁烯的组件层样品

[0097] 根据表6中提供的组合物制备组件层膜。在实施例7中,在玻璃小瓶中添加5.876g的B 50SF、0.293g的SR 833S、0.029g的TP0-L、和12.011g的庚烷。将小瓶密封并且将内容物混合过夜。然后使用刮刀涂布机以8密耳的间隙,将溶液涂覆在50 μm 厚的硅化聚酯剥离衬垫RF02N(韩国的爱思开哈斯公司(SKC Haas, Korea)上。将涂覆的样品置于70 $^{\circ}\text{C}$ 下的烘箱中15分钟。然后利用H-灯泡以总剂量为 $1200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的UV-A照射该涂覆的样品。在实施例8中,在玻璃小瓶中添加8.333g的B 50SF、0.416g的Escorez 5300、和16.667g的庚烷。将小瓶密封并且将内容物混合过夜。然后使用刮刀涂布机以8密耳的间隙,将溶液涂覆在50 μm 厚的硅化聚酯剥离衬垫RF02N(韩国的爱思开哈斯公司(SKC Haas, Korea)上。将涂覆的样品置于70 $^{\circ}\text{C}$ 下的烘箱中15分钟。在比较例4(CE4)中,在玻璃小瓶中添加6g和12.011g的庚烷。将小瓶密

封并且将内容物混合过夜。然后使用刮刀涂布机以8密耳的间隙,将溶液涂覆在50 μ m厚的硅化聚酯剥离衬垫RF02N(韩国的爱思开哈斯公司(SKC Haas,Korea)上。将涂覆的样品置于70℃下的烘箱中15分钟。

[0098] 表6:制备基于聚异丁烯的组件层样品

实施例	B 50 SF (g)	SR833 S (g)	Escorez 5300 (g)	TPO-L (g)	庚烷
比较例 4	6				12.011
实施例 7	5.876	0.293		0.029	11.733
实施例 8	8.333		0.416		16.667

[0100] 如上述测试方法2-3中所述,测试实施例7-8和比较例CE4的 T_g 、剪切蠕变、剪切模量和剪切应力。数据记录于下表7中。

[0101] 表7:流变数据

实施例	T_g	剪切模量 G'				剪切蠕变	
		40℃	20℃	0℃	-20℃	应变@ 95kPa 应力	恢复@ 60s
	℃	kPa	kPa	kPa	kPa	%	%
比较例 1	NT	21.9	93.3	473.7	2440.9	732	71.5
比较例 2	NT	4.5	9.7	29.4	114.4	3737	8.5
比较例 3	NT	34.8	138.8	593.1	2447.6	440	81.4
实施例 1	NT	10.1	15.8	38.0	117.4	791	94.8
实施例 2	NT	23.8	30.9	62.4	151.7	350	95.9
实施例 3	NT	21.6	93.4	383.1	1516.1	907	63.5
实施例 4	NT	27.9	96.2	363.0	1296.0	649	83.8
实施例 5	NT	39.3	108.4	363.9	1187.3	316	96.8
实施例 6	NT	15.7	69.2	302.5	1206.8	723	79.2
比较例 4	-42	246.2	272.1	301.9	485.4	848	43.2
实施例 7	-41	240.7	285.3	340.7	583.6	189	90.3
实施例 8	-40	218.1	246.5	286.9	528.9	257	71.8
NT: 未测试							

[0103] 虽然已参考优选实施方案来描述本发明,但是本领域的技术人员应当认识到,在不脱离本发明的实质和范围的情况下,可在形式和细节上作出修改。