



(21) 申請案號：109121438

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 24 日

(51) Int. Cl. : **B32B27/06 (2006.01)****B32B27/36 (2006.01)**

(30) 優先權：2019/06/26 美國

62/866,754

(71) 申請人：美商伊士曼化學公司 (美國) EASTMAN CHEMICAL COMPANY (US)
美國

(72) 發明人：許 韋恩 肯 SHIH, WAYNE KEN (US)

(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：8 共 33 頁

(54) 名稱

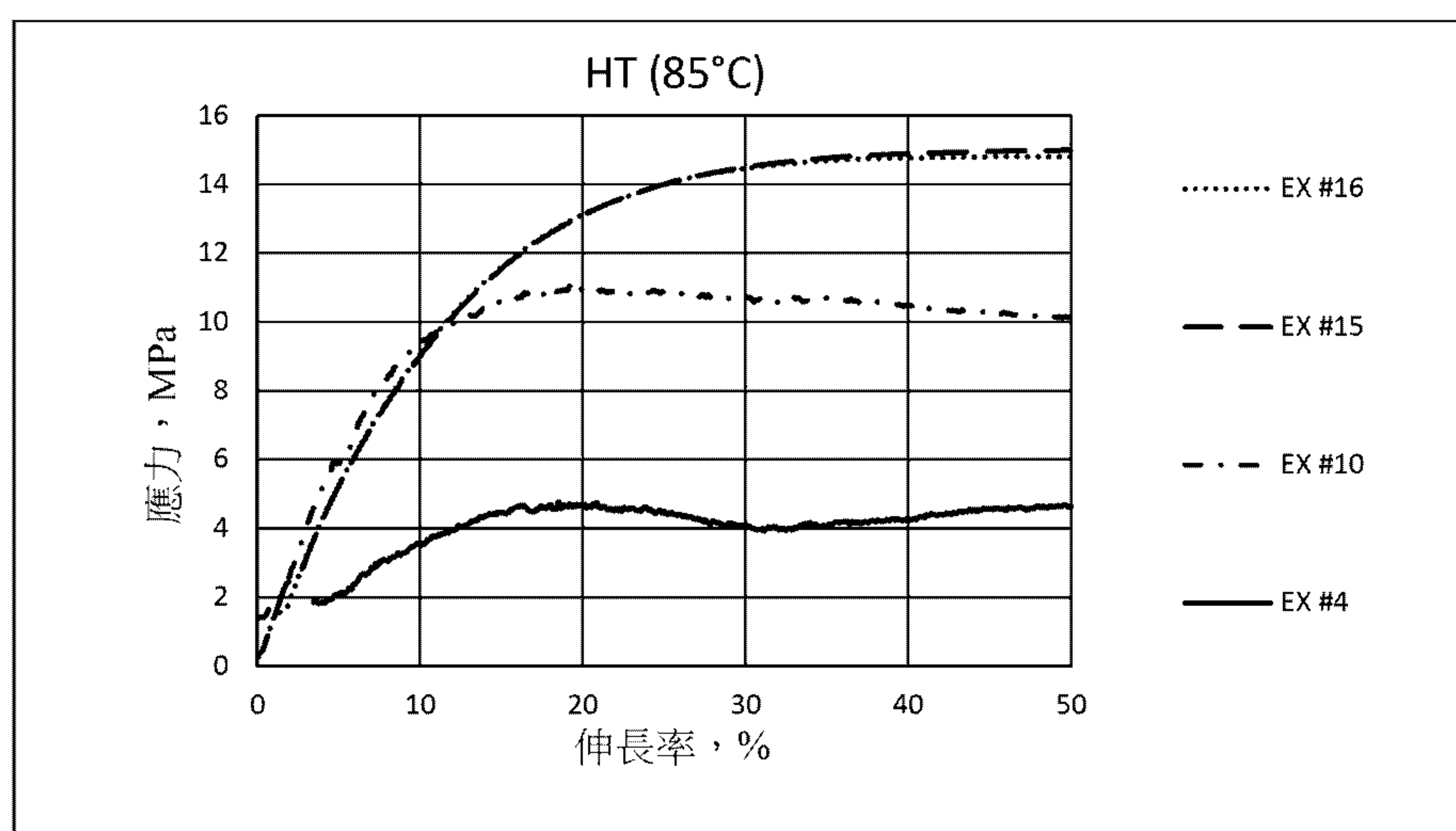
用於可折疊顯示器之多層聚合緩衝膜

(57) 摘要

本申請案揭示在可折疊電子顯示器中適用作緩衝層之多層膜。該等多層膜可在低溫及高溫下吸收來自墜落或掉落物件之衝擊能量，同時滿足可折疊螢幕在折疊變形之後具有可接受之恢復率的彎曲循環需求。

This application discloses multilayer films suitable as cushion layers in foldable electronic displays. The multilayer films can absorb energy of impact from a falling or dropping object at low and high temperatures while satisfying the demand for bending cycles of foldable screens with acceptable recover rates after deformations from folding.

指定代表圖：



【圖8】



202108379

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於可折疊顯示器之多層聚合緩衝膜

【英文發明名稱】

MULTILAYER POLYMERIC CUSHION FILMS FOR FOLDABLE
DISPLAYS

【中文】

本申請案揭示在可折疊電子顯示器中適用作緩衝層之多層膜。該等多層膜可在低溫及高溫下吸收來自墜落或掉落物件之衝擊能量，同時滿足可折疊螢幕在折疊變形之後具有可接受之恢復率的彎曲循環需求。

【英文】

This application discloses multilayer films suitable as cushion layers in foldable electronic displays. The multilayer films can absorb energy of impact from a falling or dropping object at low and high temperatures while satisfying the demand for bending cycles of foldable screens with acceptable recover rates after deformations from folding.

【指定代表圖】

圖8

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於可折疊顯示器之多層聚合緩衝膜

【英文發明名稱】

MULTILAYER POLYMERIC CUSHION FILMS FOR FOLDABLE
DISPLAYS

【技術領域】

【先前技術】

【0001】 全球智慧型電話市場增長正接近飽和，目前的剛性外觀尺寸使LCD或OLED顯示器用玻璃覆蓋及保護以防墜落物件。OLED顯示器有望在下一個十年主導智慧型電話及TV。此外，消費者更喜歡較大螢幕之智慧型電話以便視訊查看及遊戲。然而，較大智慧型電話難以操縱，除非在不使用較大螢幕時，螢幕變得可折疊、可彎曲及/或可捲曲。可折疊智慧型電話之缺點為不可再用玻璃保護螢幕。因此，聚合(例如，透明的聚醯亞胺)保護螢幕將為必需的。隨著聚合保護螢幕之使用，OLED顯示器在不具有保護性玻璃螢幕之情況下將容易受到墜落物件或掉落之衝擊損害。本申請案揭示可用以吸收來自墜落物件或掉落之衝擊能量的多層聚酯類緩衝層。緩衝層可置放於聚合保護層(例如，聚醯亞胺)與OLED顯示器之間。本申請案中所揭示之緩衝層在低溫及高溫下能夠充分地吸收衝擊，同時滿足此類可折疊螢幕在折疊變形之後具有可接受之恢復率的彎曲循環需求。

【發明內容】

【0002】 本申請案揭示一種多層膜，其包含：

(1) 至少一個第一層，該第一層包含：

60至100重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含

(a) 包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；

(b) 包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基，及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100 Da之重量平均分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及

(c) 基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及

0至40重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含

(a) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，

(b) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分；及

(2) 至少一個第二層，該第二層包含

5至35重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含

(a) 包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；

(b) 包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基，及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100之分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及

(c) 基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及

65至95重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含

(a) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，

(b) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分。

【0003】 本申請案亦揭示一種包含本文所揭示之多層膜的製品。

【圖式簡單說明】

【0004】

圖1說明緩衝材料之彎曲。

圖2說明聚合膜之典型應力應變曲線。

圖3說明藉由自1R至4R改變彎曲半徑，使用50 μm 之聚合緩衝膜所計算的彎曲變形。

圖4說明藉由自1R至4R改變彎曲半徑，使用100 μm 聚合緩衝膜所計算的彎曲變形。

圖5說明藉由自1R至4R改變彎曲半徑，使用150 μm 聚合緩衝膜所計算的彎曲變形。

圖6說明藉由自1R至4R改變彎曲半徑，使用200 μm 聚合緩衝膜所計算的彎曲變形。

圖7說明單層及多層緩衝膜(**Ex 4、10、15及16**)在20°C下之應力-應變曲線。

圖8說明單層及多層緩衝膜(**Ex 4、10、15及16**)在85°C下之應力-應變曲線。

【實施方式】

定義

【0005】 如本文所使用之術語「聚酯」意欲包括「共聚酯」，且應將其理解為意謂藉由一或多個雙官能羧酸與一或多個雙官能羥基化合物之聚縮合而製備之合成聚合物。通常地，聚酯由至少一個二酸及至少一個二

醇形成。基於二酸殘基之總莫耳數，聚酯可包含至多2莫耳百分比之具有3個或多個羧基取代基、羥基取代基、離子形成基團或其組合之一或多個分支化劑的殘基以改良熔融強度及可處理性。分支化劑之實例包括(但不限於)多官能酸或二醇，諸如偏苯三甲酸、偏苯三酸酐、苯均四酸二酐、三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇、檸檬酸、酒石酸、3-羥基戊二酸及其類似物。可如美國專利第5,654,347號中所描述，將分支化劑添加至聚酯反應混合物中或與呈濃縮物形式之聚酯摻合。

【0006】 如本文所使用之術語「殘基」意謂經由涉及對應單體之聚縮合反應併入聚合物中之任何有機結構。如本文所使用之術語「重複單元」意謂具有經由羰氧基鍵合之二羧酸殘基及二醇殘基的有機結構。因此，二羧酸殘基可衍生自二羧酸或其相關聯之酸鹵化物、酯、鹽、酸酐或其混合物。因此，如本文所使用之術語二羧酸意欲包括二羧酸及二羧酸之任何衍生物，包括其相關聯之酸鹵化物、酯、半酯、鹽、半鹽、酸酐、混合酸酐或其混合物，其可用於與二醇之聚縮合過程以製得高分子量聚酯。

【0007】 如本文所使用之術語「聚酯彈性體」應理解為意謂具有約1至500 MPa (於室溫下)之較低模數之任何聚酯，其在較小施加應力下易於進行變形且展現出可逆伸長率(亦即，彈性)。如本文所使用之術語「可逆」意謂聚酯在去除任意施加應力之後返回至其原始形狀。大體而言，此等聚酯藉由(i)一或多個二醇、(ii)一或多個二羧酸、(iii)一或多個長鏈醚二醇及視情況選用之(iv)一或多個內酯或聚內酯之常規酯化/聚縮合製程來製備。舉例而言，本發明之聚酯彈性體可包含(i)包含選自以下之一或多個二酸之殘基的二酸殘基：含有2至20個碳原子之經取代或未經取代、直鏈或分支鏈脂族二羧酸、含有5至20個碳原子之經取代或未經取代之直鏈或

分支鏈環脂族二羧酸，及含有6至20個碳原子之經取代或未經取代之芳族二羧酸；及(ii)包含選自以下之一或多個經取代或未經取代之直鏈或分支鏈二醇之殘基的二醇殘基：含有2至20個碳原子之脂族二醇、具有約400至約12000之平均分子量之聚(氧基伸烷基)-二醇及共聚-(氧基伸烷基)二醇、含有5至20個碳原子之環脂族二醇及含有6至20個碳原子之芳族二醇。可用於製備聚酯彈性體之代表二羧酸包括(但不限於) 1,4-環己烷二羧酸；1,3-環己烷二羧酸；對苯二甲酸；間苯二甲酸；鈉代磺基間苯二甲酸；己二酸；戊二酸；丁二酸；壬二酸；二聚酸；2,6-萘-二羧酸及其混合物。較佳的脂族酸包括1,4-環己烷二羧酸、癸二酸、二聚酸、戊二酸、壬二酸、己二酸及其混合物。諸如1,4-環己烷二羧酸之環脂族二羧酸可以純順式或反式異構體形式或以順式及反式異構體之混合物形式存在。較佳的芳族二羧酸包括對苯二甲酸、鄰苯二甲酸及間苯二甲酸、鈉代磺基間苯二甲酸，及2,6-萘-二羧酸及其混合物。

【0008】 聚酯彈性體亦可包含至少一個二醇之殘基。二醇之實例包括乙二醇；1,3-丙二醇；1,4-丁二醇；1,5-戊二醇；2-甲基丙二醇；2,2-二甲基丙二醇；1,6-己二醇；癸二醇；2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇；1,3-環己烷二甲醇；1,4-環己烷二甲醇；聚(乙烯醚)二醇；聚(丙烯醚)二醇；及聚(四亞甲基醚)二醇。舉例而言，聚酯彈性體可包含諸如具有約400至約2000之平均分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之聚(氧基伸烷基)二醇之殘基。儘管不要求，但聚酯彈性體可包含具有3個或更多個羧基取代基、羥基取代基或其組合之分支化劑之殘基。分支化劑之實例包括(但不限於)多官能酸或二醇，諸如偏苯三甲酸、偏苯三酸酐、苯均四酸二酐、三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇、檸檬酸、酒石酸、3-羥基戊二酸及其類似物。基於

二酸殘基之總莫耳數，聚酯彈性體內之分支化劑含量之實例為約0.1至約2莫耳%，約0.1至約1莫耳%及0.25至約0.75莫耳%。

【0009】 如本文所使用之術語「環脂族聚酯」意謂包含一莫耳過量之環脂族二羧酸及/或環脂族二醇之殘基的聚酯。關於本發明之二醇及二羧酸，如本文所使用之「環脂族」係指含有碳原子組分之環狀配置為主鏈之結構，其性質上可為飽和或鏈烷烴，不飽和(亦即含有非芳族碳-碳雙鍵),或炔屬(亦即含有碳-碳參鍵)。通常，雙官能羧酸為二羧酸且雙官能羥基化合物為二元醇，諸如乙二醇及二醇。

【0010】 本發明之多層膜可包含製品。例示性製品包括可穿戴式裝置、曲面顯示器或可折疊電子顯示器。可將少量受阻胺光穩定劑(HALS)添加至用於製備多層膜之組合物中或添加至組合物中以清除在擠壓過程期間或藉由自環脂族聚酯或聚酯彈性體中發現之雜質之UV吸收引發的光降解而形成的基團。可用於此目的之HALS之實例包括購自Ciba Specialty Chemicals之CHIMMASORB® 119、CHIMMASORB® 944、TINUVIN® 770及其他，及購自Cytec Industries之CYASORB® UV-3529及CYASORB® UV-3346。通常以0.1至1重量百分比之含量使用HALS。另外，若多層膜將用作另一表面上之保護層，則亦可將一些UV吸收添加劑添加至組合物中。有效UV吸收劑之實例為：二苯甲酮，諸如TINUVIN® 81、CYASORB® UV-9、CYASORB® UV-24及CYASORB® UV-531；苯并三唑，諸如TINUVIN® 213、TINUVIN® 234、TINUVIN® 320、TINUVIN® 360、CYASORB® UV-2337及CYASORB® UV-5411；三嗪，諸如TINUVIN® 1577及CYASORB® 1164；及苯并噁嗪酮，諸如CYASORB® UV-3638。可在一些個例中使用一或多個氧化穩定劑以延緩

任一聚酯殘基(若存在)之分解。可用於此目的之穩定劑之實例包括諸如 IRGANOX® 1010及IRGANOX® 1076之受阻酚穩定劑，其通常以約0.1至約1重量百分比之含量使用。

【0011】 可在單或雙螺桿擠出機中或班伯里混煉機(Banbury Mixer)中乾摻合或熔融混合環脂族聚酯及聚酯彈性體。舉例而言，可藉由諸如冷卻輥澆鑄、壓延、熔噴法、沖模擠出、射出成形、自旋等傳統方法製備無定向的膜。舉例而言，聚酯彈性體之較高熔融強度將使膜在低溫下之壓延更容易。與許多光纖操作一樣，亦可自反應器直接擠壓。舉例而言，在製備膜之典型程序中，使用約200至280°C之熔融溫度經由開槽沖模擠出熔融劑，且接著將其澆鑄於約20°C至約100°C (70°F至210°F)之冷卻輥上。最佳鑄造溫度取決於組成中之彈性體的量而變化。所形成膜之任何位置可具有約20至600 μm之標稱厚度，該標稱厚度取決於拉伸之後膜之最終所需厚度。非典型光學膜厚度範圍為20至300 μm。

【0012】 本發明之膜可包含一或多個層。當膜包含多個層時，其將具有藉由諸如共擠壓、疊層、微層共擠壓及本領域中已知之類似方法來達成與彼此連通的層。可藉由使用光學透明黏著劑將多層膜置放在一起。此外，可以任何適宜次序配置多個層，包括例如諸如聚酯彈性體/環脂族、聚酯彈性體/環脂族/聚酯彈性體或環脂族/聚酯彈性體/環脂族之分層配置。

多層膜

【0013】 本申請案亦揭示一種多層膜，其包含至少一個具有在20°C下楊氏模數為150 MPa至500 MPa之第一層，及至少一個具有在85°C下楊氏模數為100 MPa至450 MPa之第二層。

【0014】 在一個實施例中，多層膜進一步包含聚醯亞胺保護膜。

【0015】 在一個實施例中，多層膜具有包含A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。

【0016】 在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此類之一個子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0017】 在此實施例之一類中，多層膜具有為A/B分層配置之分層配置。

【0018】 在此類之一個子類中，多層膜具有在室溫下具有大於150 MPa且小於500 MPa之楊氏模數之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【0019】 在此類之一個子類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個亞子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0020】 在此實施例之一類中，多層膜具有為A/B/A分層配置之分層配置。

【0021】 在此類之一個子類中，多層膜具有在室溫下具有大於150 MPa且小於500 MPa之楊氏模數之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【0022】 在此類之一個子類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個亞子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0023】 在此實施例之一類中，多層膜具有為B/A/B分層配置之分

層配置。

【0024】 在此類之一個子類中，多層膜具有在室溫下具有大於150 MPa且小於500 MPa之楊氏模數之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【0025】 在此類之一個子類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個亞子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0026】 在一個實施例中，多層膜具有不超過300微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0027】 在一個實施例中，多層膜具有不超過275微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0028】 在一個實施例中，多層膜具有不超過250微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0029】 在一個實施例中，多層膜具有不超過225微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0030】 在一個實施例中，多層膜具有不超過200微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0031】 在一個實施例中，多層膜具有不超過175微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0032】 在一個實施例中，多層膜具有不超過150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此子類之一個子類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0033】 在一個實施例中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，多層膜具有包含A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。

【0034】 在一個實施例中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有約25至100微米之厚度。在此實施例之一類中，多層膜具有包含A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。

【0035】 在一個實施例中，第一層包含聚酯、聚酯彈性體、矽酮、熱塑性聚胺基甲酸酯、熱塑性烯烴或苯乙烯-丁二烯。在此實施例之一類中，第二層包含聚酯、聚酯彈性體、矽酮、熱塑性聚胺基甲酸酯、熱塑性

烯烴或苯乙烯-丁二烯。

【0036】 本申請案揭示一種多層膜，其包含：(1)至少一個第一層，該第一層包含：60至100重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含：(a)包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；(b)包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100 Da之重量平均分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及(c)基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及0至40重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含：(a)包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，(b)包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分；及(2)至少一個第二層，該第二層包含：5至35重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含：(a)包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；(b)包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100之分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及(c)基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及65至95重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含：(a)包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，(b)包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分。

【0037】 在一個實施例中，多層膜進一步包含聚醯亞胺保護膜。

【0038】 在一個實施例中，多層膜具有包含A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。

【0039】 在此實施例之一類中，多層膜具有在室溫下具有大於150

MPa且小於500 MPa之楊氏模數之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【0040】 在此實施例之一類中，多層膜具有為A/B分層配置之分層配置。

【0041】 在此類之一個子類中，多層膜具有在室溫下具有大於150 MPa且小於500 MPa之楊氏模數之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【0042】 在此實施例之一類中，多層膜具有為A/B/A分層配置之分層配置。

【0043】 在此類之一個子類中，多層膜具有在室溫下具有大於150 MPa且小於500 MPa之楊氏模數之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【0044】 在此實施例之一類中，多層膜具有為B/A/B分層配置之分層配置。在此類之一個子類中，多層膜具有在室溫下具有大於150 MPa且小於500 MPa之楊氏模數之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【0045】 在一個實施例中，多層膜具有不超過300微米之厚度。

【0046】 在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0047】 在一個實施例中，多層膜具有不超過275微米之厚度。

【0048】 在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有

25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0049】 在一個實施例中，多層膜具有不超過250微米之厚度。

【0050】 在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0051】 在一個實施例中，多層膜具有不超過225微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0052】 在一個實施例中，多層膜具有不超過200微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0053】 在一個實施例中，多層膜具有不超過175微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0054】 在一個實施例中，多層膜具有不超過150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0055】 在一個實施例中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，多層膜具有包含

A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。

【0056】 在一個實施例中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有約25至100微米之厚度。在此實施例之一類中，多層膜具有包含A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。

製品

【0057】 本申請案揭示一種包含多層膜之製品，該多層膜包含：(1)至少一個第一層，該第一層包含：60至100重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含：(a)包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；(b)包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100 Da之重量平均分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及(c)基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及0至40重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含：(a)包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，(b)包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分；及(2)至少一個第二層，該第二層包含：5至35重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含：(a)包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；(b)包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100之分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及(c)基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及65至95重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含：

(a)包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，(b)包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分。

【0058】 在一個實施例中，多層膜進一步包含聚醯亞胺保護膜。

【0059】 在一個實施例中，多層膜具有包含A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。在此實施例之一類中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有25至100微米之厚度。

【0060】 在此實施例之一類中，多層膜具有為A/B分層配置之分層配置。在此實施例之一類中，多層膜具有為A/B/A分層配置之分層配置。在此實施例之一類中，多層膜具有為B/A/B分層配置之分層配置。

【0061】 在一個實施例中，多層膜具有不超過300微米之厚度。在一個實施例中，多層膜具有不超過275微米之厚度。在一個實施例中，多層膜具有不超過250微米之厚度。在一個實施例中，多層膜具有不超過225微米之厚度。在一個實施例中，多層膜具有不超過200微米之厚度。在一個實施例中，多層膜具有不超過175微米之厚度。在一個實施例中，多層膜具有不超過150微米之厚度。

【0062】 在一個實施例中，第一層具有10至150微米之厚度；且第二層具有約10至150微米之厚度。在此實施例之一類中，多層膜具有包含A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。

【0063】 在一個實施例中，第一層具有25至100微米之厚度；且第二層具有約25至100微米之厚度。在此實施例之一類中，多層膜具有包含

A/B、A/B/A或B/A/B分層配置之分層配置，其中A層為第一層，且B層為第二層。

【0064】 在一個實施例中，製品為可穿戴式裝置、曲面顯示器或可折疊電子顯示器。在此實施例之一類中，製品為可穿戴式裝置。在此類之一個子類中，可穿戴式裝置為連續的葡萄糖監視系統，或健康或健身感測器。在此子類之一個亞子類中，可穿戴式裝置為連續的葡萄糖監視系統。可穿戴式裝置為健身感測器。

【0065】 在此實施例之一類中，製品為曲面顯示器。在此實施例之一類中，製品為可折疊電子顯示器。在此類之一個子類中，可折疊顯示器為內折疊顯示器或外折疊顯示器。在此類之一個子類中，可折疊顯示器為內折疊顯示器。

實驗部分

縮寫

【0066】 wt%為重量百分比；%T為透光率百分比；M_w為重量平均分子量；mol為莫耳；mol%為莫耳百分比；μm為微米(micrometer/microns)；℃為攝氏度；MPa為兆帕斯卡；rt或RT為室溫。

組成

聚合物I

【0067】 聚合物I為具有99.5莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基、91.1莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基、8.9莫耳%之衍生自M_w為500至1100之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基及0.5莫耳%之衍生自偏苯三酸酐之殘基之組成的聚酯彈性體。

聚合物II

【0068】 聚合物II為具有100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸及100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之組成的環脂族聚酯。

膜

Ex 1-11

【0069】 表1提供由聚合物I及聚合物II製造膜(Ex 1-11)之製備。膜由聚合物I及聚合物II之摻合物之熔融處理，隨後在235-250°C下進行摻合物之熔融擠壓而產生。將聚合物I及聚合物II之顆粒在擠壓之前在55-65°C下乾燥8-12 h，且藉由將聚合物I及聚合物II進行顆粒混合來製備摻合物。接著將摻合物進料至鑄造膜擠壓生產線以產生150 μm厚膜。如表1中所示，聚合物I/聚合物II摻合物可以任何比率混溶，霧度非常低。所有樣本之透光度約為90%。光學膜應用要求較低霧度及較高可見透光度。

【0070】 表1提供隨各個膜之厚度、組成及霧度製備膜之實例。

表1.

Ex #	厚度, μm	聚合物I, wt %	聚合物II, wt %	霧度, %
1	150	100	0	2.2
2	150	90	10	2.19
3	150	80	20	1.95
4	150	70	30	1.58
5	150	60	40	1.2
6	150	50	50	0.69
7	150	40	60	0.8
8	150	30	70	0.71
9	150	20	80	1.13
10	150	10	90	1.07
11	150	0	100	1.31

【0071】 如根據ASTM D882所判定，Ex 1-11之拉伸特性展示於表2中。具有較高聚合物I含量之樣本具有更大斷裂伸長率。最重要的係，由於極好的混溶性，在保持良好光學特性的同時，模數可隨著聚合物II含量

之增加而增加。摻合物之模數隨著聚合物II含量增加而增加。

【0072】基於表2中之資料，可發現關於70-90 wt % 聚合物II (Ex 8-10)的室溫下及85°C下之峰值楊氏模數。在85°C下Ex 8-10提供最佳緩衝。然而，在提供緩衝，Ex 1-5將更佳的在室溫下在0-40聚合物I下提供緩衝，因為其楊氏模數將在169與433 MPa之間。Ex 1-11中無一者在室溫下及85°C下表現較佳。

表2.

EX #	聚合物 I, wt %	聚合物 II, wt %	20°C		85°C	
			屈服應變, %	楊氏模數, MPa	屈服應變, %	楊氏模數, MPa
1	100	0	22	168	15	34
2	90	10	24	197	15	38
3	80	20	23	263	15	54
4	70	30	20	375	16	62
5	60	40	17	433	14	66
6	50	50	7	590	17	81
7	40	60	6	794	16	82
8	30	70	5	910	16	108
9	2	80	5	920	16	115
10	10	90	5	906	16	131
11	0	100	5	895	17	128

【0073】對於可折疊OLED顯示器，各層必須經受重複彎曲而不具有可導致影像失真之永久性變形。圖1說明緩衝層之折疊及展開。彎曲中之中性軸為未經受應力因此無變形的線。中性軸之長度稱為彎曲裕度，其藉由Eq(8)計算。中性軸之內部將受到壓縮應力且因此尺寸減小，而中性軸之外部將受到拉伸應力且由此尺寸增加。關鍵係緩衝材料可在不具有永久性變形之重複彎曲循環之後快速地自拉伸及壓縮還原。

$$\text{方程式8: } BA = A \left(\frac{\pi}{180} \right) (R + KT)$$

其中

BA：彎曲裕度，中性軸之長度，mm。

A：彎曲角度，以度為單位。

R：彎曲半徑，mm。

T：緩衝層厚度， μm 。

t：自內表面至中性軸之距離， μm 。

K：K-係數= $t/T=f$ （材料、厚度、彎曲半徑……），通常地為0.3至0.5。

【0074】圖2提供聚合膜之典型應力應變曲線。伸長率在屈服點(在圖2中為約5%)之前隨著拉伸應力線性地增加。當去除負荷時，膜返回至其原始尺寸。此彈性變形為可逆的且非永久性的。另一方面，當應力超過彈性極限(~5%)時，膜之變形將為不可逆的。因此，對於緩衝層恢復以避免重複折疊中之永久性變形，模數及屈服應變均為至關重要的。

【0075】為避免膜之永久性變形，膜之變形極限可選擇為5%之屈服應變之 $\pm 4\%$ 。圖3至圖7展示 $K=0.5$ 下彎曲之內表面至外表面之變形，且改變總厚度及彎曲半徑。對於厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 之較薄緩衝層，即使諸如圖3中之 $1R$ ($1\ \text{mm}$)之較小彎曲半徑，變形良好地在4%內。藉由使厚度加倍至 $100\ \mu\text{m}$ ，如圖4中所展示之 $1R$ 之較小彎曲半徑，變形將超出4%。需要 $2R$ 以避免緩衝層之永久性變形。對於 $150\ \mu\text{m}$ 緩衝厚度，在如圖5中所展示之 $2R$ ($2\ \text{mm}$)彎曲半徑下變形接近4%。若如圖6中所說明使用 $200\ \mu\text{m}$ 緩衝，則彎曲半徑應為 $3R$ ($3\ \text{mm}$)或更大。總之，較薄緩衝有利於內折疊OLED顯示器之較小彎曲半徑。較厚膜將為外折疊OLED顯示器必需的。

【0076】對於彈性變形，可應用胡克定律(Hooke's law) (方程式9)。

$$\text{方程式9： } F = -kx = -k(L - L_0) = -k\Delta L$$

其中F為力，N。

$x = \Delta L$ 為伸長或壓縮，m。

k稱為彈簧常數，N/m。

$$\Delta L = L - L_0$$

L_0 為原始長度。

L為在施加力下之長度。

楊氏模數以方程式10定義

$$\text{方程式10: } E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L}$$

其中E為楊氏模數，MPa。

$\sigma = F/A$ 為應力，MPa。

$\varepsilon = \Delta L/L$ 為應變。

F為力，N

A為截面積， m^2

【0077】藉由將方程式9插入至方程式10以得到方程式11，彈簧常數可按比例等同於楊氏模數。

$$\text{方程式11: } k = E \frac{A}{L}$$

【0078】壓縮或延展彈簧之恢復速度(時間)可藉由能量守恆計算。由彈簧延展(壓縮)產生之位能可藉由假設無其他能量損失充分轉化為動能。

$$\text{方程式12: } \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}kx^2$$

其中m為質量，kg。

v為速率，m/s。

x為位移，m。

方程式12可經重新配置至方程式13中。

$$\text{方程式13: } v = \sqrt{\frac{k}{m}} x$$

根據定義，速率為隨時間改變之距離改變，如方程式14中所展示。

$$\text{方程式14: } v = \frac{dx}{dt}$$

其中t為時間，s。

藉由合併方程式13及方程式14，獲得方程式15。

$$\text{方程式15: } dt = \frac{dx}{v} = \sqrt{\frac{m}{k}} \frac{dx}{x}$$

藉由整合方程式15，吾等得到方程式16。

$$\text{方程式16: } t = \sqrt{\frac{m}{k}} \ln(x)$$

【0079】 如方程式16中所展示，緩衝層在彈性變形下之恢復時間(率)可表達為變形之程度、彈簧常數且由此材料之模數。如方程式17中所說明，具有較高模數之緩衝材料將以較短時間自變形快速地恢復。但剛性材料通常具有降低屈服應變及衝擊吸收能力。本發明意欲一同解決此等問題。

$$\text{方程式17: } t \propto \frac{1}{\sqrt{k}} \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$$

【0080】 如表2中所展示，**Ex 1-11**中無一者在室溫下及85°C下單獨地提供充分緩衝。表3提供根據**Ex 4**及**10**以A/B或A/B/A配置製備之多層膜(**Ex 15**及**16**)。

表3.多層膜

EX #	膜類型	層1	層2	層3
15	A/B	Ex 10 (150 μm)	Ex 4 (150 μm)	
16	A/B/A	Ex 10 (150 μm)	Ex 4 (150 μm)	Ex 10 (150 μm)

【0081】 諸如具有較高屈服應變之彈性體之緩衝材料似乎為承受彎曲及衝擊二者之較佳選項。然而，可減緩尺寸恢復率之彈性材料之模數可較低，即使其最終可完全恢復。此外，彈性材料之模數隨著溫度增加而大幅度減小。因此，在高溫下恢復將存在延滯。為克服此困境，發明多層結構以解決此問題。舉例而言，**Ex 4**為具有較高屈服應變但較低模數之聚酯彈性體，且**Ex 10**為具有較低屈服應變但較高模數之熱塑性共聚酯。使用ASTM D882測試兩個單層(**Ex 4**及**Ex 10**)、二層(**Ex 15**)及三層(**Ex 16**)多層膜在20°C及85°C下之拉伸特性。將**Ex 4**及**Ex 10**熱層疊至二層樣本中作為**Ex 12**。將**Ex 10**、**Ex 4**及**Ex 10**層疊至三層樣本中作為**Ex 16**。圖7至圖8展示此等四個樣本分別在20°C下及85°C下之拉伸應力-應變曲線。各個樣本之屈服應變及模數展示於表5中。

【0082】 在20°C下，疊層單獨增加**Ex 10**之屈服應變且提高**Ex 4**之模數。關於**Ex 10**急劇升高之屈服峰值為拉伸期間頸縮之指示。頸縮為嚴重的不可逆變形。多層**Ex 15**及**Ex 16**中之頸縮出人意料的大幅度減少。多層總體上具有較高屈服應變、較低頸縮及適中模數。因此，多層結構之彎曲及衝擊效能最優化。

【0083】 在85°C下，**Ex 4**亦具有對於變形恢復率而言並不理想的較低模數。**Ex 10**具有可接受模數，但其在室溫下易於頸縮。多層在高溫下維持良好模數以達到較佳恢復率及抗衝擊性。

【0084】 表4亦提供**Ex 15**及**16**之屈服應變及楊氏模數。

表4.多層膜之特性

EX #	20°C		85°C	
	屈服應變, %	楊氏模數, MPa	屈服應變, %	楊氏模數, MPa
15	7%	659	20	133
16	8%	742	20	147

【0085】 總之，申請人已論證多層膜適合在曲面、可穿戴式或可折疊顯示器中用作緩衝層。此外，本申請案提供(1)在不同溫度下表現不同的具有可調模數之新型可混溶摻合物，(2)多層緩衝堆疊，其中至少一個層在低溫下可吸收衝擊且至少另一層可在高溫下吸收墜落物件之能量同時滿足總體彎曲效能。對於單層，使用具有可調模數及諸如透明度(>90%)及較低霧度(<1%)之極佳光學特性的雙組分可混溶摻合物，可用於可折疊 OLED 顯示器。可針對彎曲及衝擊效能藉由使用不同摻合物比率及厚度調節模數及屈服應變。若單層方法由於高溫要求不足以緩解衝擊，則多層結構可用於使緩衝層中之模數、屈服應變、恢復速度及低溫及高溫衝擊達最佳。與個別層相比，多層層疊之屈服點延滯有益於隨屈服應變增加及出人意料的頸縮減少改良彎曲循環。

【0086】 其他實施例將自本說明書之考量及本文揭示之實施例的實踐而對於熟習此項技術者顯而易見。應理解差異及修改可在所揭示之實施例之精神及範疇內進行。進一步希望僅將本說明書及實例視為例示性的，其中所揭示之實施例的真實範疇及精神由以下申請專利範圍指示。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種多層膜，其包含：

(1) 至少一個第一層，該第一層包含：

60至100重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含

(a) 包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；

(b) 包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基，及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100之重量平均分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及

(c) 基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及

0至40重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含

(a) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，

(b) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分；及

(2) 至少一個第二層，該第二層包含

5至35重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含

(a) 包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；

(b) 包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基，及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100之重量平均分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及

(c) 基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少

三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及
65至95重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含

- (a) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，
- (b) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分。

【請求項2】

如請求項1之多層膜，其中該多層膜具有包含A/B，A/B/A，或B/A/B分層配置之分層配置，其中該A層為該第一層，且該B層為該第二層。

【請求項3】

如請求項1或2中任一項之多層膜，其中該多層膜具有在室溫下具有大於150 MPa且小於500 MPa之楊氏模數(Young's modulus)之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【請求項4】

如請求項1之多層膜，其中該多層膜具有不超過200微米之厚度。

【請求項5】

如請求項中1、2或4中任一項之多層膜，其中該第一層具有10至150微米之厚度；且該第二層具有約10至150微米之厚度。

【請求項6】

一種包含多層膜之製品，該多層膜包含：

- (1) 至少一個第一層，該第一層包含：

60至100重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含

- (a) 包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二

酸組分；

(b) 包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基，及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100之重量平均分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及

(c) 基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及

0至40重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含

(a) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，

(b) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分；及

(2) 至少一個第二層，該第二層包含

5至35重量%之聚酯彈性體，其中該聚酯彈性體包含

(a) 包含98至99.9莫耳%之衍生自1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分；

(b) 包含91至93莫耳%之衍生自1,4-環己烷二甲醇之殘基，及7至9莫耳%之衍生自具有500至1100之重量平均分子量之聚(四亞甲基醚)二醇之殘基的二醇組分；及

(c) 基於該二酸組分之莫耳%，0.1至2莫耳%之衍生自具有至少三個選自羥基及羧基之官能基之化合物的分支化劑；及

65至95重量%之環脂族聚酯，其中該環脂族聚酯包含

(a) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二羧酸之殘基的二酸組分，

(b) 包含100莫耳%之1,4-環己烷二甲醇之殘基的二醇組分。

【請求項7】

如請求項6之製品，其中該多層膜具有包含A/B，A/B/A，或B/A/B

分層配置之分層配置，其中該A層為該第一層，且該B層為該第二層。

【請求項8】

如請求項6或7中任一項之製品，其中該多層膜具有在室溫下具有大於150MPa且小於500 MPa之楊氏模數之至少一個層，及在85°C下具有大於100 MPa且小於450 MPa之楊氏模數之至少另一層。

【請求項9】

如請求項6之製品，其中該多層膜具有不超過200微米之厚度。

【請求項10】

如請求項6、7或9中任一項之製品，其中該第一層具有10至150微米之厚度；且該第二層具有約10至150微米之厚度。

【請求項11】

如請求項6、7或9中任一項之製品，其中該第一層具有25至100微米之厚度；且該第二層具有25至100微米之厚度。

【請求項12】

如請求項6之製品，其中該製品為可穿戴式裝置、曲面顯示器或可折疊電子顯示器。

【請求項13】

如請求項12之製品，其中該可折疊電子顯示器為內折疊顯示器或外折疊顯示器。

【請求項14】

如請求項12之製品，其中該可穿戴式裝置為生物感測器。

【請求項15】

一種多層膜，其包含至少一個具有在20°C下為150 MPa至500 MPa之

楊氏模數之第一層，及至少一個具有在85°C下為100 MPa至450 MPa之楊氏模數之第二層。

【請求項16】

如請求項15之多層膜，其中該多層膜具有包含A/B，A/B/A，或B/A/B分層配置之分層配置，其中該A層為該第一層，且該B層為該第二層。

【請求項17】

如請求項15之多層膜，其中該多層膜具有不超過200微米之厚度。

【請求項18】

如請求項15至17中任一項之多層膜，其中該第一層具有10至150微米之厚度；且該第二層具有約10至150微米之厚度。

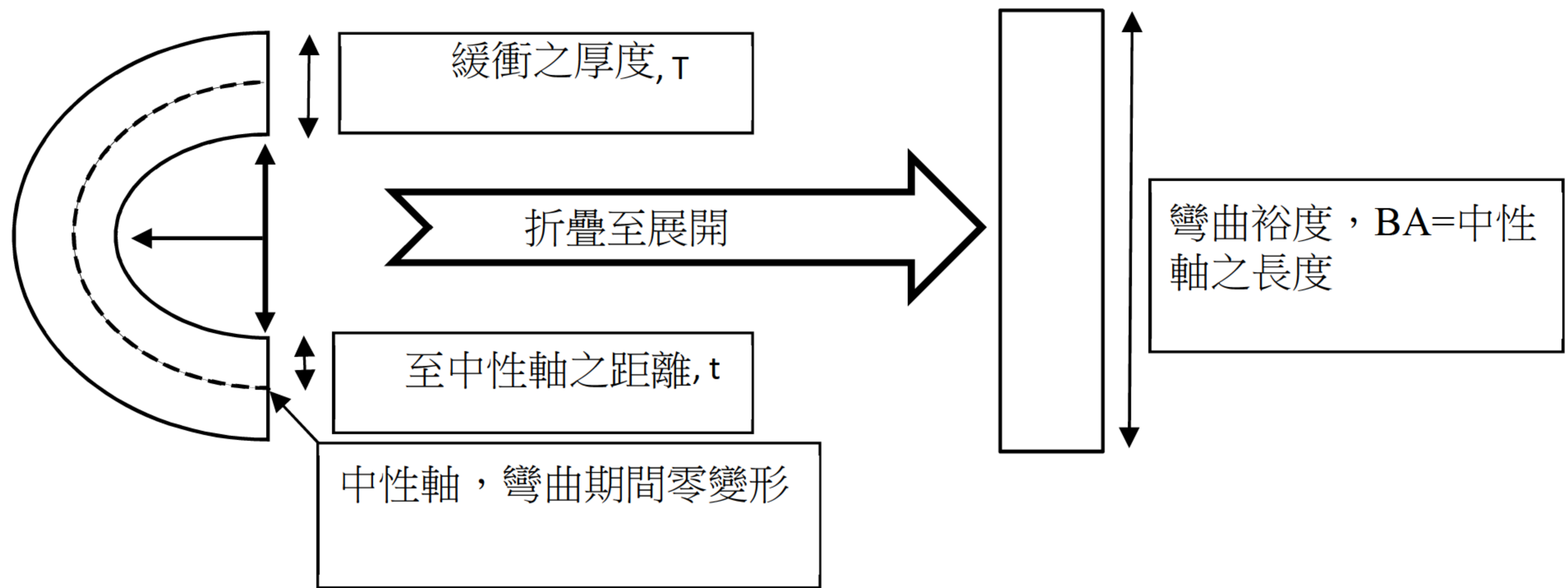
【請求項19】

如請求項15至17中之任一項之多層膜，其中該第一層包含聚酯、聚酯彈性體、矽酮、熱塑性聚胺基甲酸酯、熱塑性烯烴或苯乙烯-丁二烯；且該第二層包含聚酯、聚酯彈性體、矽酮、熱塑性聚胺基甲酸酯、熱塑性烯烴或苯乙烯-丁二烯。

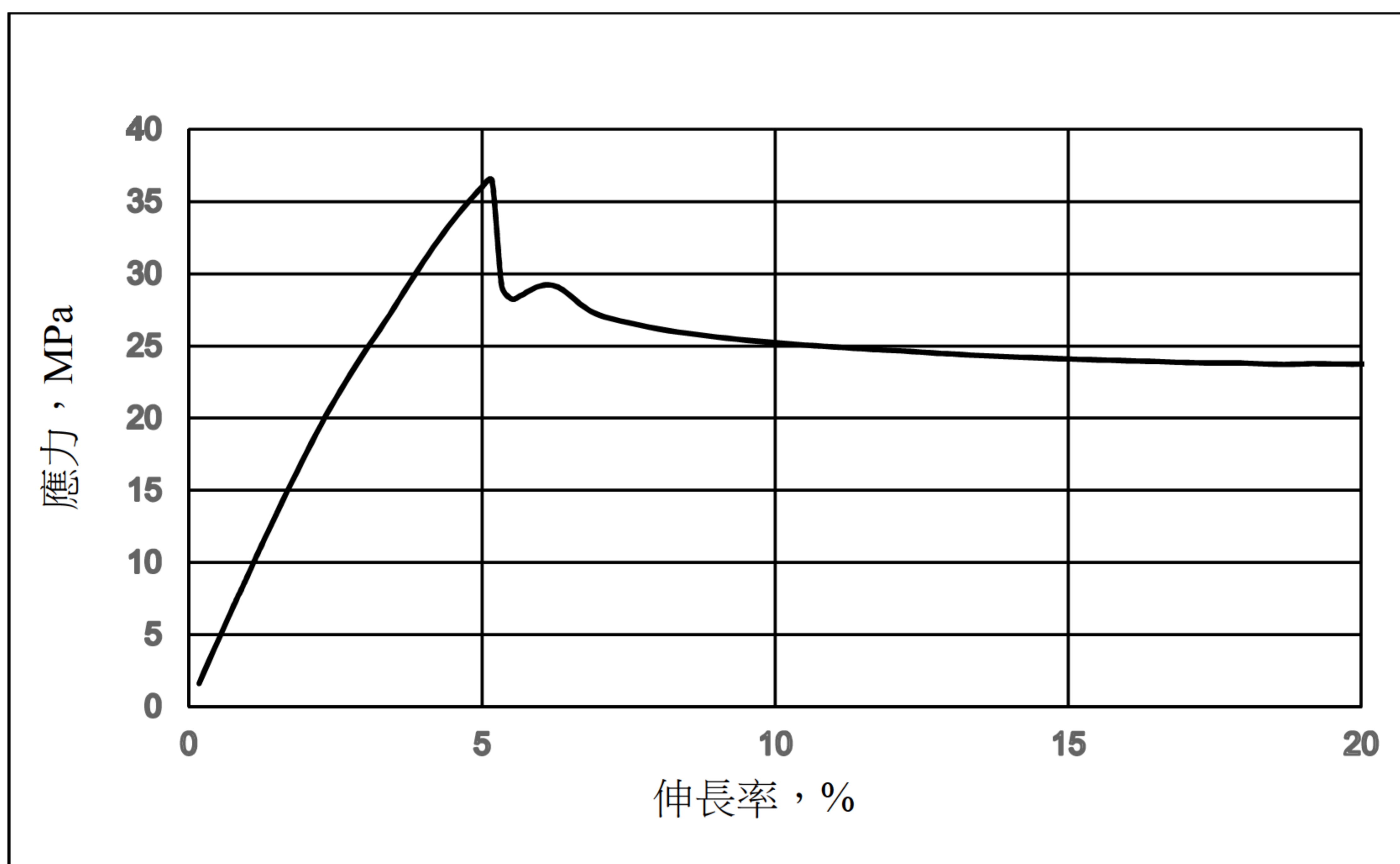
【請求項20】

一種包含如請求項15至17中任一項之多層膜之製品，其中該製品為可穿戴式裝置、曲面顯示器或可折疊電子顯示器。

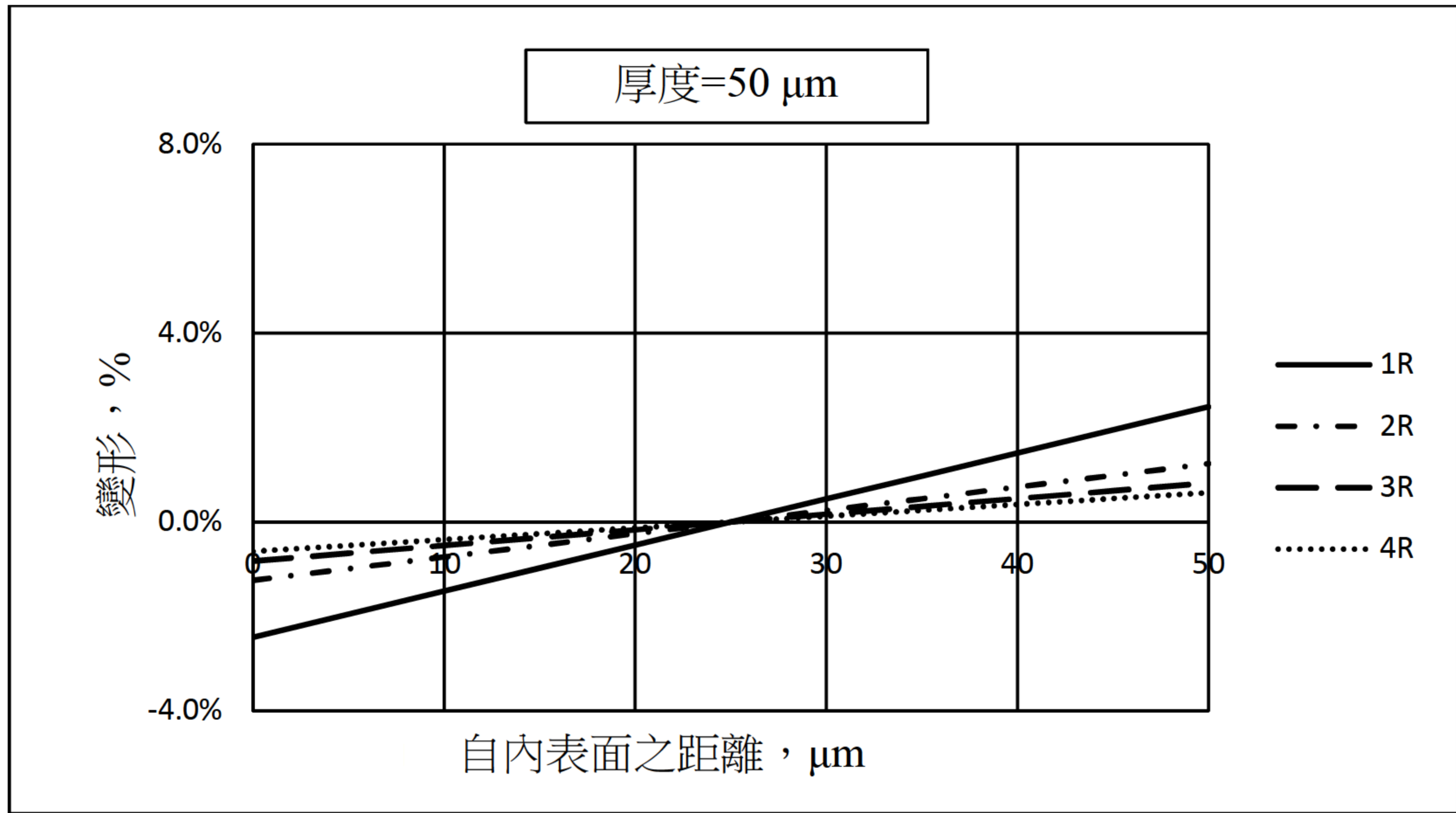
【發明圖式】



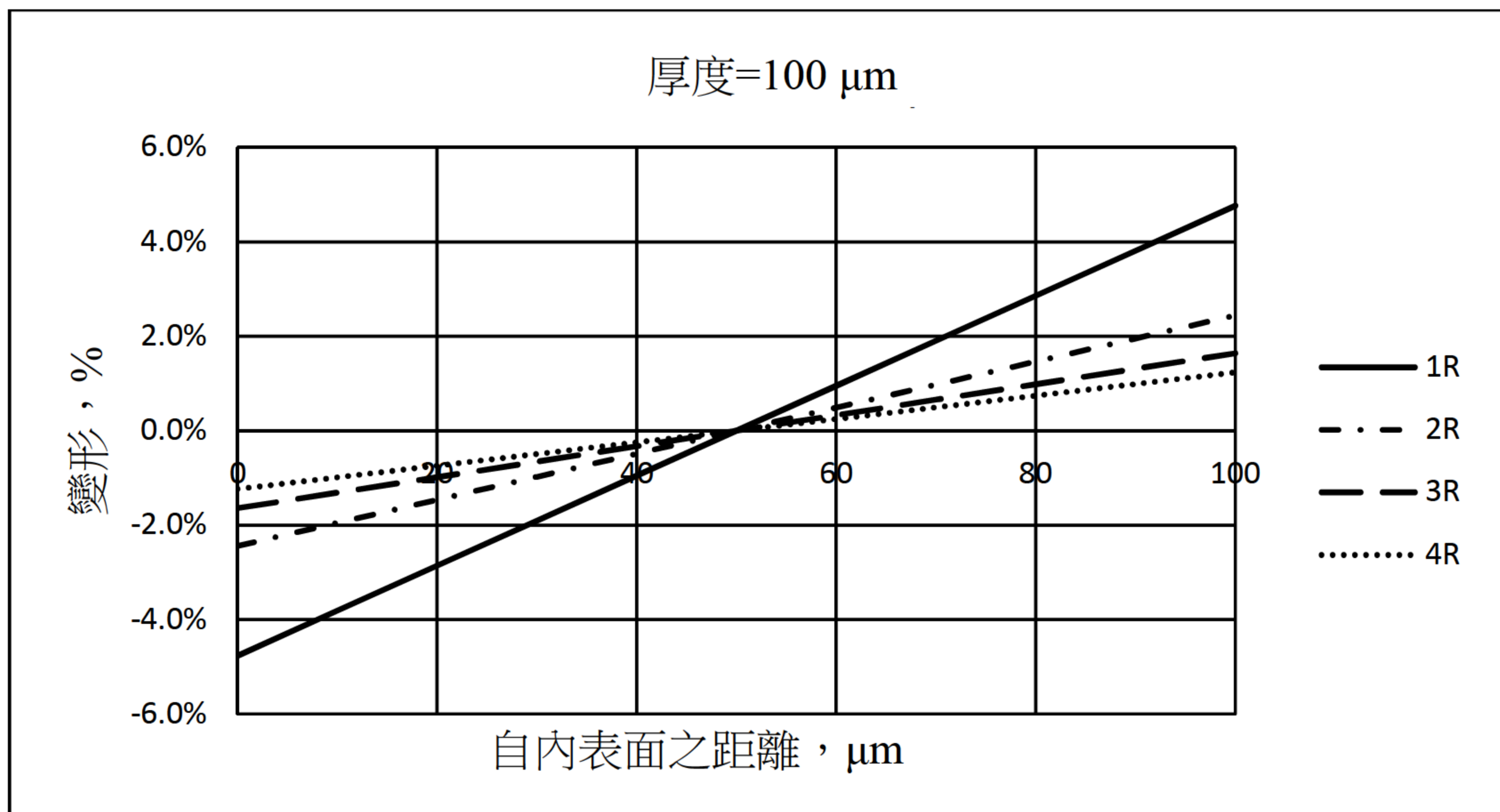
【圖1】



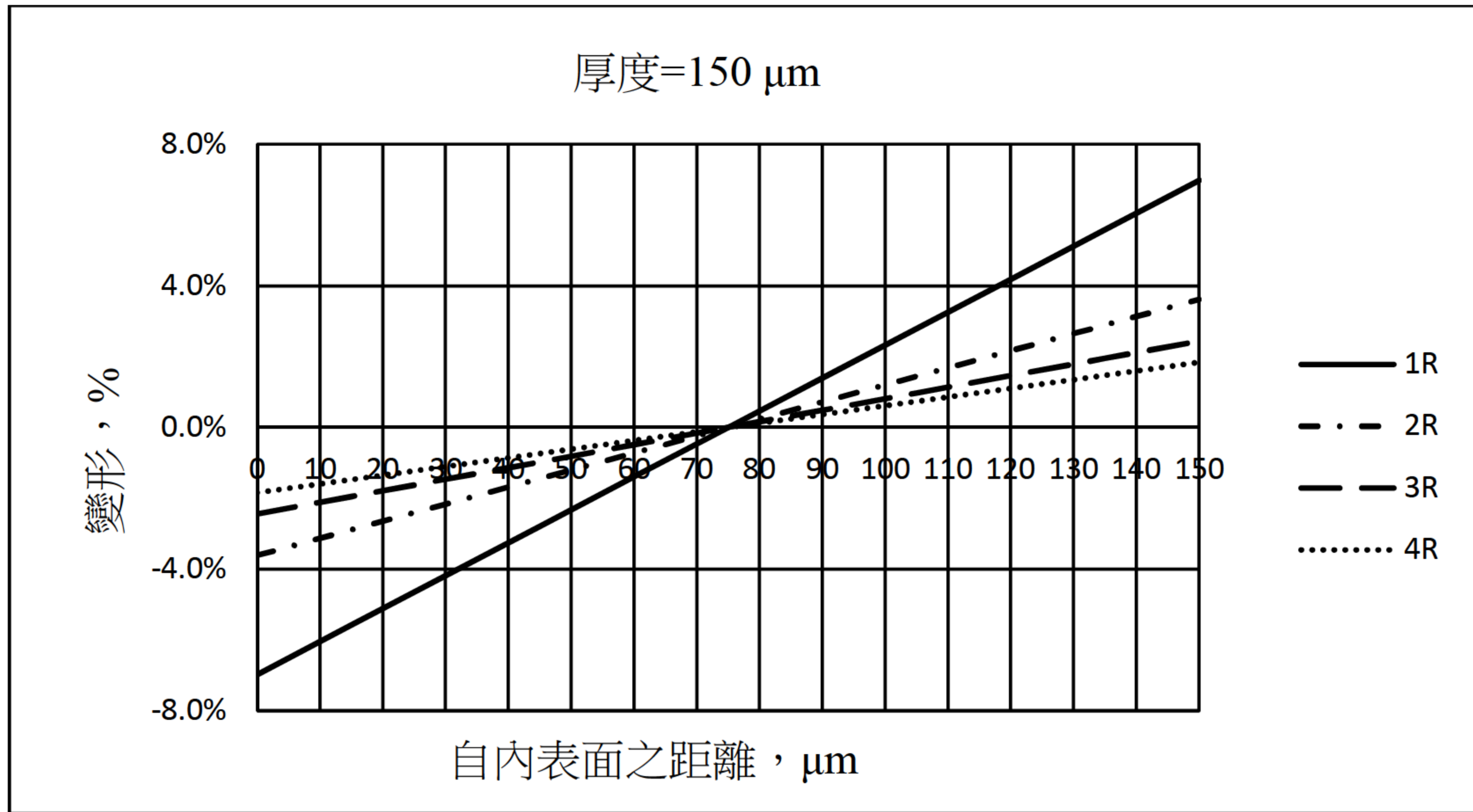
【圖2】



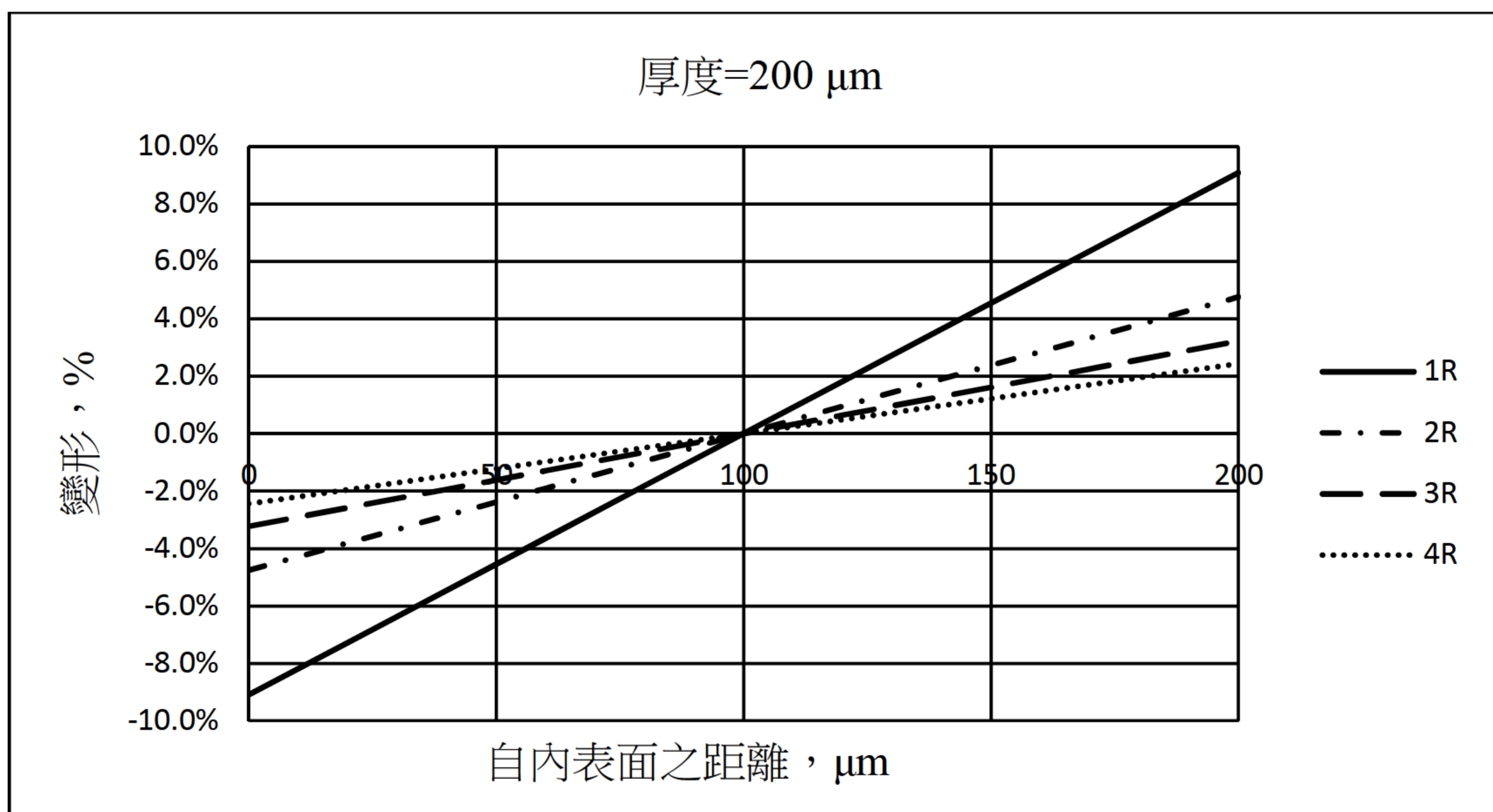
【圖3】



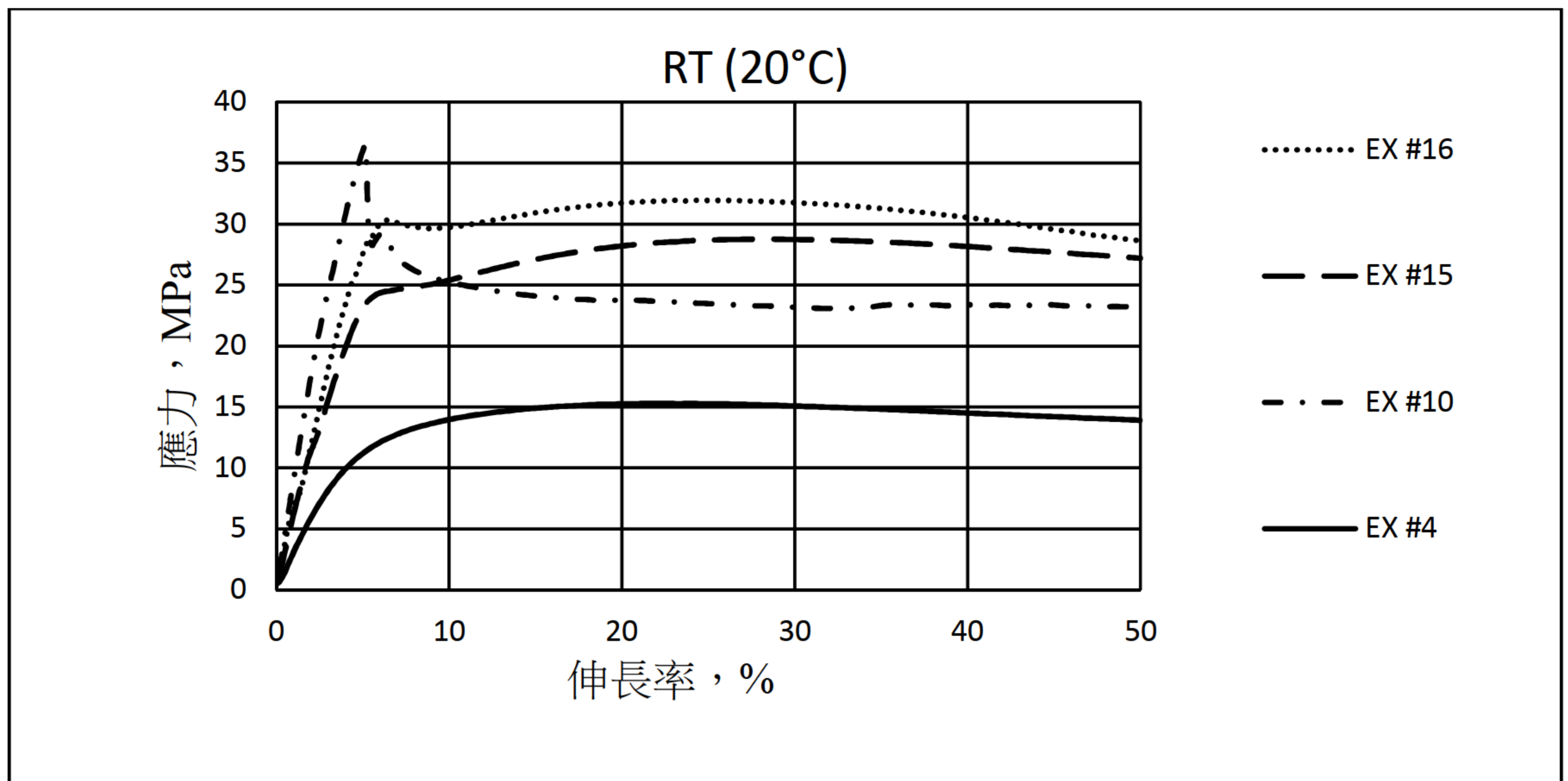
【圖4】



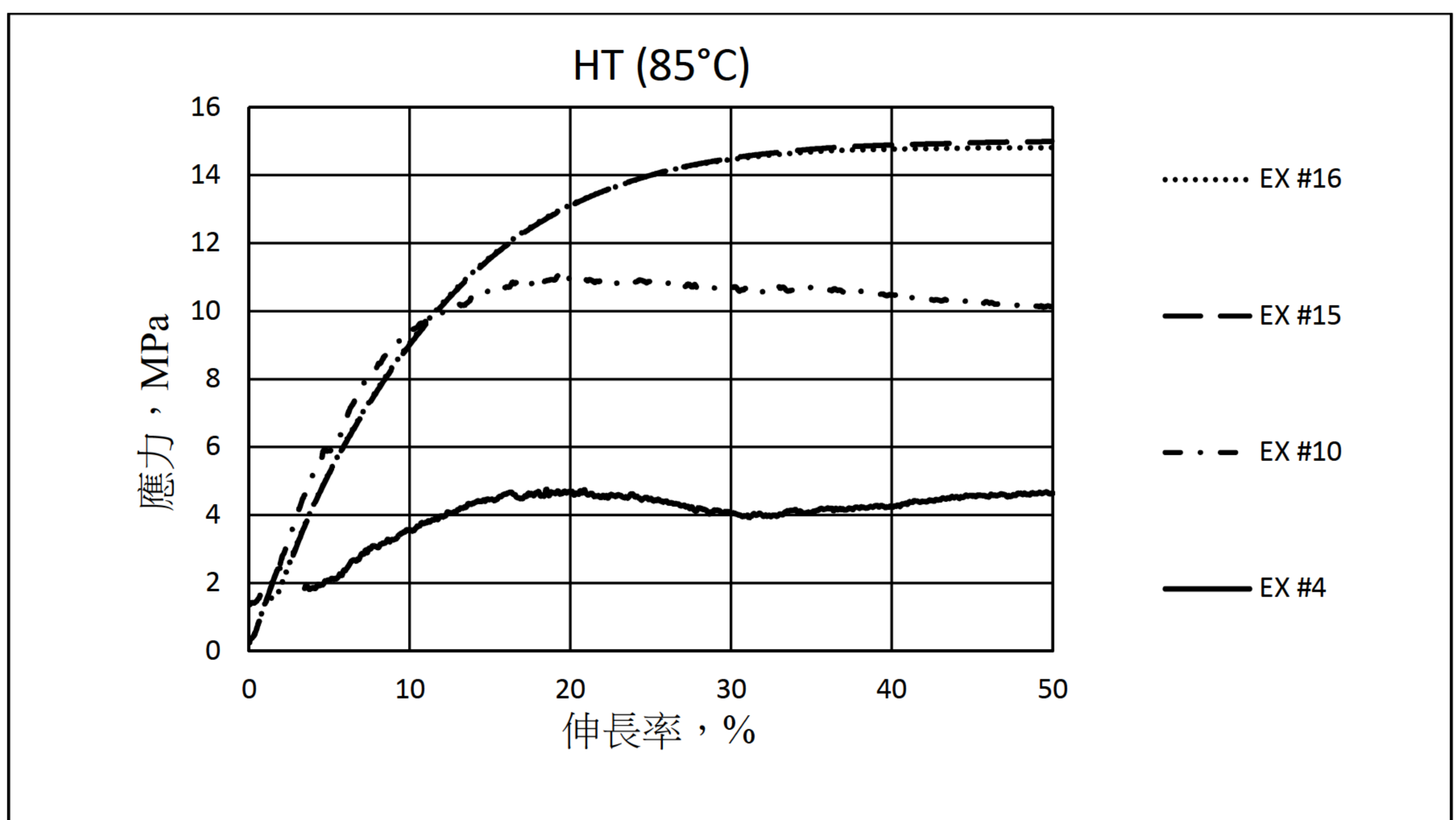
【圖5】



【圖6】



【圖7】



【圖8】