



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102918093 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201180021522.4

(22)申请日 2011.04.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102918093 A

(43)申请公布日 2013.02.06

(30)优先权数据

61/328,943 2010.04.28 US

61/390,496 2010.10.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.10.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/033273 2011.04.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/139573 EN 2011.11.10

(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 托德·G·佩特

蒂莫西·J·赫布林克 景乃勇

贾斯汀·A·里德尔

大卫·斯科特·汤普森

安德鲁·K·哈策尔 刘军航

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.

C08J 7/12(2006.01)

C09D 5/00(2006.01)

C09D 183/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2009/144082 A1,2009.12.03,权利要求1,11.

CN 101429414 A,2009.05.13,权利要求1-2.

审查员 朱颖

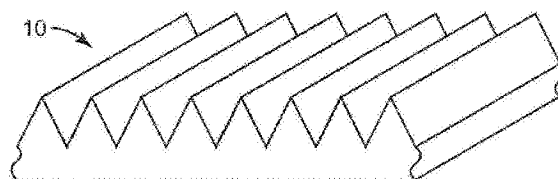
权利要求书2页 说明书22页 附图4页

(54)发明名称

基于有机硅的材料

(57)摘要

本发明公开了表面结构化的交联的基于有机硅的材料及其制备方法。本文中描述的基于有机硅的材料的实施例可用于例如光捕集、抗反射、光改向、光扩散、疏水表面、亲水表面、导光、光准直、聚光、菲涅耳透镜、回射、减阻、空气泄放粘合剂、防粘衬里、耐磨和防污等应用中。



1. 一种制备表面结构化的交联的基于有机硅的材料的方法,所述方法包括:

提供表面结构化的包含基于有机硅的材料的组合物,其中所述表面结构化的材料基本上不含催化剂和引发剂;

使所述表面结构化的基于有机硅的材料暴露于电子束以使所述基于有机硅的材料交联,以形成所述表面结构化的交联的基于有机硅的材料,该表面结构化的交联的基于有机硅的材料包含有机硅压敏粘合剂,其中所述交联在所述表面结构化的交联的基于有机硅的材料上提供非粘性表面,

其中所述表面结构化的交联的基于有机硅的材料具有两个通常相对的主表面,一个主表面上具有第一交联密度,通常相对的主表面上具有第二交联密度,其中所述第一交联密度大于所述第二交联密度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基于有机硅的材料为非官能化的有机硅。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基于有机硅的材料包含硅氧烷主链和至少一个官能团。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所有官能团均为羟基。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述基于有机硅的材料为聚硅氧烷。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括:

提供具有主表面的复制模具,所述主表面具有纳米级或微米级的表面结构中的至少一者,和

向所述复制模具的所述主表面的至少一部分上施加基本上不含所述催化剂和引发剂的基于有机硅的材料,以形成所述表面结构化的基本上不含所述催化剂和引发剂的基于有机硅的材料。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括:

提供具有第一主表面的基底;

在所述基底的主表面的至少一部分上涂布所述基本上不含所述催化剂和引发剂的基于有机硅的材料;和

使所涂布的组合物与在主表面上具有纳米级或微米级的表面结构中的至少一者的复制模具的所述主表面接触,以形成所述表面结构化的基本上不含所述催化剂和引发剂的基于有机硅的材料。

8. 根据权利要求7所述的方法,所述方法还包括:

在向其上涂布所述基本上不含所述催化剂和引发剂的基于有机硅的材料之前,向所述基底的所述主表面的至少一部分上施加底涂料组合物。

9. 一种表面结构化的交联的基于有机硅的材料,所述材料根据权利要求1或2所述制备。

10. 一种包括基底的制品,所述基底具有主表面,在第一主表面的至少一部分上有根据权利要求1或2所述的方法制备的所述表面结构化的基于有机硅的材料。

11. 一种制备防粘衬里的方法,该方法包括:

在基底上提供表面结构化的组合物,该表面结构化的组合物包含基于有机硅的材料,其中所述组合物基本上不含催化剂和引发剂;

使所述表面结构化的组合物暴露于电子束以使所述基于有机硅的材料交联,以提供防

粘衬里,该防粘衬里具有表面结构化的交联的基于有机硅的材料,其中所述交联在所述表面结构化的交联的基于有机硅的材料商提供非粘表面,

其中所述表面结构化的交联的基于有机硅的材料具有两个通常相对的主表面,一个主表面上具有第一交联密度,通常相对的主表面上具有第二交联密度,其中所述第一交联密度大于所述第二交联密度。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述基于有机硅的材料为非官能化的有机硅。

13.根据权利要求11所述的方法,其中所述基于有机硅的材料包含硅氧烷主链和至少一个官能团。

14.根据权利要求13所述的方法,其中所有官能团均为羟基。

15.根据权利要求11或12所述的方法,其中所述基于有机硅的材料为聚硅氧烷。

16.根据权利要求11或12所述的方法制备的表面结构化的交联的基于有机硅的材料。

17.根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括使所述交联的表面结构化的基于有机硅的材料第二次暴露于电子束。

基于有机硅的材料

背景技术

[0001] 结构化表面已被用于多种应用中以取得光学有益效果、表面能改性、粘合剂粘性控制和减阻。例如，光伏面板表面上的棱柱结构可减少反射并将更多的光引导向硅电池，从而增大功率输出。当应用于汽车、船等或应用于风轮机或水轮机叶片时，类似的棱柱结构将促进流体在表面上的流动，使得阻力减小。结构化表面还可用来使亲水表面变得疏水。

[0002] 有机硅弹性体以其在长期暴露于紫外光下的稳定性而著称，且它们可能在光学上透明并且坚韧，从而很适合户外使用。复制的结构化表面常常由有机硅制成，尤其是使用铂催化的加成固化有机硅。这产生非常好地复制的表面，但需要催化剂、加热处理工艺周期和较昂贵的乙烯基和氢化物官能的有机硅流体。可以使用缩合固化有机硅，但反应也需要催化剂和水分。水分通常取自环境空气，但在微复制过程中存在水分扩散的问题，因为有机硅常常部分或完全地被模具或基底所覆盖。因此，固化可能要花长时间。此外，金属催化剂价格昂贵，易于因污染物而失活，且有机硅中残余的催化剂可能是不可取的。过氧化物固化的有机硅也需要热处理工艺周期来引发交联并有过氧化物副产物的问题，所述过氧化物副产物例如有机酸或醇，这些副产物需要另外加热来移除。过氧化物固化的有机硅通常还伴随着一定的变色。

[0003] 一般来说，目前可得到的可交联有机硅，利用铂催化的加成固化体系、锡催化的水分/缩合固化体系和过氧化物夺氢固化体系，均可实现质量合格的微复制，但这些体系存在共有的限制：官能化有机硅、催化剂/引发剂、热处理工艺周期和副产物。在经济性上并基于加工观点，这些限制将不利地影响有机硅微复制。

发明内容

[0004] 对于有机硅微复制而言，需要采用经济性好的改进的无催化剂/引发剂的工艺方法。

[0005] 在一个方面，本发明提供了一种制备表面结构化的交联的基于有机硅的材料的方法，所述方法包括：

[0006] 提供表面结构化的包含基于有机硅的材料组合物，其中所述组合物基本上不含催化剂和引发剂；

[0007] 使所述表面结构化的组合物暴露于电子束以使所述基于有机硅的材料交联，以提供表面结构化的交联的基于有机硅的材料。

[0008] 在一些实施例中，该方法还包括：

[0009] 提供具有主表面的复制模具，所述主表面具有纳米级或微米级表面结构中的至少一者，以及

[0010] 向所述复制模具的主表面的至少一部分上施加基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料组合物，以形成表面结构化的基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料组合物。

[0011] 在一些实施例中，所述方法还包括：

[0012] 提供具有第一主表面的基底；

[0013] 在所述基底的主表面的至少一部分上涂布基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料组合物；以及

[0014] 使所涂布的组合物与在主表面上具有纳米级或微米级的表面结构中的至少一者的复制模具的主表面接触，以形成表面结构化的基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料组合物。

[0015] 在一些实施例中，所述方法还包括：

[0016] 在向其上涂布基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料组合物之前，向基底的主表面的至少一部分上施加底涂料组合物。

[0017] 在一些实施例中，表面结构包含微米级结构、纳米级结构或二者。在一些实施例中，表面结构化的交联的基于有机硅的材料具有两个通常相对的主表面，所述结构在该一个或两个主表面上。在一些实施例中，表面结构化的交联的基于有机硅的材料具有两个通常相对的主表面，一个主表面上具有第一交联密度，通常相对的主表面上具有第二交联密度，其中所述第一交联密度大于所述第二交联密度。

[0018] 如本文所用，如果组合物不包含任何催化剂和引发剂或不包含“有效量”的催化剂和/或引发剂，则说该组合物“基本上不含催化剂和引发剂”。如果特定的催化剂或引发剂的量使组合物的固化时间比缺少该催化剂或引发剂的相同组合物在相同固化条件下的固化时间缩短至少10%，则说该催化剂或引发剂以“有效量”存在。

[0019] 在另一方面，本发明还提供了一种包括基底的制品，所述基底具有第一主表面，在所述第一主表面的至少一部分上有本文所述的表面结构化的基于有机硅的材料。在一些实施例中，基底具有通常与所述第一主表面相对的第二主表面，并在所述第二主表面的至少一部分上有本文所述的表面结构化的基于有机硅的材料。在一些实施例中，在主表面与基于有机硅的材料之间有底涂层。

[0020] 在一些实施例中，基于有机硅的材料为非官能化的基于有机硅的材料。在一些实施例中，基于有机硅的材料包含硅氧烷主链和至少一个官能团。在一些实施例中，所有的官能团均为羟基。

[0021] 在一些实施例中，交联的基于有机硅的材料为有机硅压敏粘合剂。在一些实施例中，交联的基于有机硅的材料为泡沫（例如有机硅泡沫）。在一些实施例中，交联的基于有机硅的材料为非粘性泡沫。

[0022] 在一些实施例中，基于有机硅的材料为聚硅氧烷（例如聚（二烷基硅氧烷）或聚（二甲基硅氧烷））。在一些实施例中，聚硅氧烷具有芳族基团。

[0023] 在一些实施例中，基于有机硅的材料还包含增粘剂（例如MQ树脂增粘剂）。

[0024] 在一些实施例中，基于有机硅的材料为非粘性膜。

[0025] 本文中描述的基于有机硅的材料实施例可用于例如光捕集、抗反射、光改向、光扩散、疏水表面、亲水表面、导光、光准直、聚光、菲涅耳透镜、回射、减阻、泄放粘合剂、防粘衬里、耐磨和防污等应用中。

附图说明

[0026] 图1为本文所述的示例性表面结构化的交联的有机硅制品的透视图；

[0027] 图2为本文所述的示例性表面结构化的交联的有机硅粘合剂层的透视图,其中所述粘合剂层附着于基层;

[0028] 图3为本文所述的示例性表面结构化的交联的有机硅的透视图,其中所述有机硅附着于具有底涂层的基底;

[0029] 图4为本文所述的示例性结构表面模具膜在被移除而暴露出基底上的最终结构表面时的透视图;

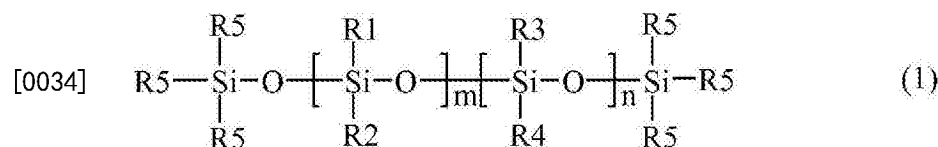
[0030] 图5为本文所述的示例性表面结构化的交联的有机硅的示意图,其中所述有机硅由膜的相对表面上的底涂层和粘合剂层附着于膜上;

[0031] 图6为本文所述的示例性表面结构化的交联的有机硅的示意图,其中所述有机硅在用底涂层附着于基底的表面处具有更高的交联密度;和

[0032] 图7为本文所述的示例性表面结构化的交联的有机硅的示意图,其中所述有机硅在用底涂层附着于基底的表面附近具有更高的交联密度。

具体实施方式

[0033] 通常,基于有机硅的材料交联硅氧烷网络可由官能化或非官能化有机硅材料形成。一般来讲,基于有机硅的材料可以为油、流体、胶质、弹性体或树脂(例如脆性固体树脂)。在一些实施例中,非官能化的基于有机硅的材料可以是下式所描述的线性材料,该式示出了具有脂族和/或芳族取代基的硅氧烷主链:



[0035] 其中R1、R2、R3和R4独立地选自烷基或芳基,各个R5是烷基,n和m为整数,并且m或n中至少一个不为0。在一些实施例中,烷基或芳基中的至少一个可含卤素取代基(例如氟)。例如,在一些实施例中,烷基中的至少一个可为-CH₂CH₂C₄F₉。

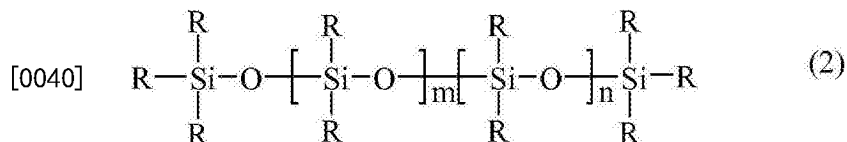
[0036] 在一些实施例中,R5为甲基(即所述非官能化的有机硅材料由三甲基硅氧基封端)。在一些实施例中,R1和R2为烷基且n为零(即所述材料为聚(二烷基硅氧烷))。在一些实施例中,烷基为甲基(即聚(二甲基硅氧烷))("PDMS")。在一些实施例中,R1为烷基、R2为芳基、n为零(即所述材料为聚(烷基芳基硅氧烷))。在一些实施例中,R1为甲基、R2为苯基(即所述材料为聚(甲基苯基硅氧烷))。在一些实施例中,R1和R2为烷基、R3和R4为芳基(即所述材料为聚(二烷基二芳基硅氧烷))。在一些实施例中,R1和R2为甲基、R3和R4为苯基(即所述材料为聚(二甲基二苯基硅氧烷)或聚(甲基苯基硅氧烷))。

[0037] 在一些实施例中,非官能化的有机硅材料可以为支链的。例如,R1、R2、R3和/或R4基团中的至少一个可以是具有烷基或芳基(包括卤代的烷基或芳基)取代基和R5端基的线性或支链的硅氧烷。

[0038] 本文所用的“非官能化基团”是由碳、氢原子组成的烷基或芳基,在一些实施例中是由碳、氢和卤素(例如氟)原子组成的烷基或芳基。如本文所用,“非官能化的有机硅材料”为其中R1、R2、R3、R4、和R5基团为非官能化基团的材料。

[0039] 一般来讲,官能化有机硅体系包含附接到原料的硅氧烷主链的特定反应性基团(例如氢、羟基、乙烯基、烯丙基或丙烯酸类基团)。如本文所用,“官能化的有机硅材料”为其

中化学式2的R基团中的至少一个为官能团的材料。



[0041] 在一些实施例中,官能化的有机硅材料为其中R基团的至少2个为官能团的材料。通常,式2的R基团可以独立地选择。在一些实施例中,存在的唯一官能团为羟基(例如,硅烷醇封端的聚硅氧烷(例如硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷))。

[0042] 除官能化的R基团外,R基团还可以是非官能化的基团(例如烷基或芳基,包括卤代(例如氟代)烷基和芳基)。在一些实施例中,官能化的有机硅材料可以为支链的。例如,R基团中的至少一个可以是具有官能的和/或非官能的取代基的线性或支链硅氧烷。

[0043] 一般来讲,较低分子量、较低粘度的材料被称为流体或油,而较高分子量、较高粘度的材料被称为胶质;但这些术语之间没有截然区别。通常,术语“流体”和“油”指25℃下的动态粘度不大于1,000,000mPa·sec(例如小于600,000mPa·sec)的材料,而25℃下的动态粘度大于1,000,000mPa·sec(例如至少10,000,000mPa·sec)的材料被称为“胶质”。

[0044] 本文所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料还可在其中包含无机颗粒(包括纳米粒子)。合适的无机材料的实例包括二氧化硅、氧化锆、二氧化钛以及它们的组合。通常期望无机颗粒的粒度不大于2微米,然而较大的粒度可能也有用。二氧化硅颗粒最好不大于1微米,然而较大的粒度可能也有用。优选地,由其他材料制成的颗粒在纳米粒度范围内,例如在约5nm至约50nm范围内。纳米粒度范围内的二氧化硅颗粒可能也有用。这样的颗粒,尤其是纳米粒子,也可以0重量%至约60重量%的范围加到有机硅弹性体材料中。

[0045] 填料的实例包括:热解法二氧化硅、熔融二氧化硅、石英粉、玻璃泡、磨碎玻纤、碳、硅藻土、粘土、碳纳米管、炭黑、金属氧化物(例如氧化铁、二氧化钛和氧化铈)和金属碳酸盐(例如碳酸钙和碳酸镁)。在一些实施例中,可能理想的是在本文所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料中包含颜料、染料、紫外吸收剂和/或抗氧化剂。

[0046] 在一些实施例中,本文所述的基于有机硅的材料为压敏粘合剂。在一些实施例中,所述交联的材料是非粘性的。

[0047] 压敏粘合剂可通过将有机硅材料(例如有机硅胶质或弹性体)与适当的增粘树脂混合、热熔融涂布所得的混合物并用电子束(电子束)辐照固化来制备。一般来讲,还可包含任何可用于压敏粘合剂配方中的已知添加剂(例如染料、颜料、填料、阻燃剂、流变改性剂、流平剂(flow agent)、表面活性剂、短切玻纤和微球(例如可膨胀微球))。

[0048] 一般来讲,可使用任何已知的增粘树脂(例如,在一些实施例中,可使用硅酸盐增粘树脂)。在一些示例性粘合剂组合物中,可使用多种硅酸盐增粘树脂来得到所需的性能。

[0049] 合适的硅酸盐增粘树脂包括那些由以下结构单元构成的树脂:M(即单价 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元)、D(即二价 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元)、T(即三价 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ 单元)和Q(即四价 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元)以及它们的组合。代表性的示例性硅酸盐树脂包括MQ硅酸盐增粘树脂、MQD硅酸盐增粘树脂和MQT硅酸盐增粘树脂。这些硅酸盐增粘树脂的数均分子量通常在100克/摩尔至50,000克/摩尔的范围内(例如500克/摩尔至15,000克/摩尔),且 R' 基团通常为甲基。

[0050] MQ硅酸盐增粘树脂是共聚合的树脂,其中各个M单元与Q单元键合,并且各个Q单元与至少一个其他Q单元键合。一些Q单元仅与其他Q单元键合。但一些Q单元与羟基键合得到

HOSiO_{3/2}单元(即“T^{OH}”单元),从而导致硅酸盐增粘树脂中含有一些硅键合羟基。

[0051] 可将MQ树脂上的硅键合羟基(即硅烷醇)的含量降低至不高于(以硅酸盐增粘树脂重量计)1.5重量%(在一些实施例中,不高于1.2重量%、不高于1重量%、或甚至不高于0.8重量%)。这可通过(例如)使六甲基二硅氮烷与增粘性的硅酸盐树脂反应来实现。该反应可用(例如)三氟乙酸来催化。或者,可使三甲基硅烷化试剂如三甲基氯硅烷或三甲基甲硅烷基乙酰胺与硅酸盐增粘树脂反应,后一情况下无需催化剂。

[0052] MQD有机硅增粘树脂是具有M、Q和D单元的三元共聚物。在一些实施例中,D单元中的一些甲基R'基团可用乙烯基(CH₂=CH-)基团代替(“D^{vi}”单元)。MQT硅酸盐增粘树脂是具有M、Q和T单元的三元共聚物。

[0053] 合适的硅酸盐增粘树脂可例如以商品名“DC 2-7066”得自位于密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI)及以“SR545”和“SR1000”得自位于纽约州沃特福德的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Inc., Waterford, NY)。

[0054] 有机硅材料、增粘树脂、和任何任选的添加剂可在热熔融涂布和固化之前通过多种已知方法中的任何一种来进行混合。例如,在一些实施例中,可以使用常见设备(例如混合机、共混机、碾磨机和挤出机)预混各种组分。在一些实施例中,热熔融涂布方法为挤出。在这种实施例中,各种组分可通过挤出机的一个或多个独立端口以各种组合或单独地添加到一起、在挤出机内进行混合(如熔融混合)、并且挤出以形成热熔融涂布的组合物。无论其形成方式如何,热熔融涂布的组合物是通过暴露于电子束照射进行固化的。

[0055] 在一些实施例中,本发明的方法和材料可用于使有机硅(包括多种有机硅)发泡。有机硅泡沫具有独特的性质,包括:回弹性、宽的使用温度稳定性(例如约50℃至约200℃)、惰性和固有的阻燃性。一般来讲,在有机硅泡沫的制备过程中,泡孔生长或膨胀(即发泡过程)和泡孔稳定化(即交联过程)同时发生。有机硅泡沫的大多数常见泡孔膨胀化学作用,依赖于化学发泡剂(例如含偶氮的化合物或来自交联反应的冷凝气体副产物)。

[0056] 相比之下,通过使用本发明的电子束(电子束)固化方法,可以独立地优化泡孔膨胀或发泡过程及泡孔稳定化或交联过程。在一些实施例中,这可导致对于孔结构具有改善的控制,从而获得均匀分布的泡沫孔尺寸。电子束固化的有机硅泡沫可用微球制备,所述微球包括刚性非聚合物型中空微球(例如玻璃泡)、聚合物型微球(包括可热膨胀的聚合型微球)、短切玻纤和/或纳米粒子。

[0057] 有机硅材料、微球、和任何任选的添加剂可在进行热熔融涂布和固化之前通过多种已知方法中的任何一种来进行混合。例如,在一些实施例中,可以使用常见设备(例如混合机、共混机、碾磨机和挤出机)预混各种组分。在一些实施例中,热熔融涂布方法为挤出。在这种实施例中,各种组分可通过挤出机的一个或多个独立端口以各种组合或单独地添加到一起、在挤出机内进行混合(如熔融混合)、并且挤出以形成热熔融涂布的组合物。无论其形成方式如何,热熔融涂布的组合物是通过暴露于电子束照射进行固化的。

[0058] 在另一方面,本发明提供了一种包括基底的制品,所述基底具有第一主表面,在所述第一主表面的至少一部分上有本文所述的表面结构化的基于有机硅的材料。图1示出了本文所述的示例性结构化表面膜10的透视图,其中所述膜10具有表面结构化的图案。在一些实施例中,结构化表面的峰-谷测量值优选地小于2500微米(优选地为小于250微米或甚

至小于100微米)。结构化表面之下的结构化表面膜部分,有时被称为“平台”区域,优选地至少与结构化表面的峰-谷测量值一样厚。

[0059] 在一些实施例中,基底具有通常与所述第一主表面相对的第二主表面,并在所述第二主表面的至少一部分上有本文所述的表面结构化的基于有机硅的材料。在一些实施例中,基底为泡沫。在一些实施例中,在主表面与基于有机硅的材料之间有底涂层。在一些实施例中,所述制品为粘合剂制品,其中本文所述的基于有机硅的材料为压敏粘合剂,其粘附在基底的第一主表面的至少一部分上。图2示出了本文所述的示例性结构化表面粘合剂膜20的透视图,其中所述膜20具有附着于基层22的结构化表面粘合剂21。在一些实施例中,所述交联的材料是非粘性的。

[0060] 基底的实例包括下列物件中的至少一者:聚合物膜、聚合物片材、模塑聚合物构件、金属(包括金属表面)(例如气相沉积金属)例如铝或不锈钢、纸、紫外(UV)反射镜、红外(IR)反射镜、紫外线稳定的基底、玻璃(例如钠钙玻璃、低铁玻璃、硼硅酸盐玻璃或石英(熔融二氧化硅))基底、汽车的一部分(例如罩、门、顶、侧面板、行李箱或保险杠)、飞机的一部分(例如机翼或机身)、列车的一部分(例如车顶或车侧)、风轮机叶片(例如涡轮机叶片的任何外部,包括叶片的前缘)、太阳能光伏模块(包括柔性光伏模块和聚光光伏模块)、太阳热能板、船壳、反射镜、交通标志、显示器、窗户(包括建筑窗户和汽车窗户)、增强稀松布、纺织品、防粘衬里、透皮贴或光生物反应器衬里。基底可为平坦的、弯曲的、或成形的。

[0061] 在一些实施例中,基底是透明的(即透射至少一部分可见光谱(400-700nm波长)中至少85%的入射光)。透明基底可为有色的或无色的。

[0062] 聚合型基底的实例包括聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、环烯烃共聚物(COC)、含氟聚合物(例如乙烯-四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、THV)、聚碳酸酯、烯丙基二甘醇碳酸酯、聚丙烯酸酯如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、环氧均聚物、与聚二胺的环氧加聚物、聚二硫醇、聚乙烯共聚物、氟化表面、纤维素酯(例如乙酸酯和丁酸酯)。在一些实施例中,基底是柔性的并特别优选由聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))、环烯烃共聚物(COC)、聚烯烃(例如PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)和PVC(聚氯乙烯))制成的基底。可用常规的制膜技术将基底成型为膜,例如将基底树脂挤出成膜和任选的使挤出膜进行单轴或双轴取向。

[0063] 紫外反射镜是本领域已知的,包括由紫外线稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物(co-PMMA)的交替的层构成的多层光学膜,厚度为其将反射的光的波长的四分之一。该紫外反射镜具有交替的聚合物层,厚度在反射紫外光而通过可见光的范围内。

[0064] 红外反射镜是本领域已知的,包括由紫外线稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物(co-PMMA)的交替的层构成的多层光学膜,厚度为其将反射的光的波长的四分之一。该红外反射镜具有交替的聚合物层,厚度在反射红外光而通过可见光的范围内。

[0065] 紫外线稳定的基底是本领域已知的,包括由聚合物制得的膜或部件,所述聚合物通过加入紫外吸收剂、抗氧化剂和受阻胺光稳定剂和/或通过聚合物固有的耐候性(例如含氟聚合物)而在户外暴露于日光和风雨雷电的过程中在至少10年的时间段内总体上保持其光学和机械性能。

[0066] 太阳能光伏模块是本领域已知的,对于刚性光伏模块(例如晶体硅模块)而言,指模块的玻璃前表面。对于采用薄膜技术的柔性光伏模块而言,前表面基底通常为紫外线稳定的聚合物膜(例如乙烯-四氟乙烯)。

[0067] 太阳热能模块是本领域已知的,其通过收集太阳能和加热流体而捕集热能。太阳热能模块与光伏模块相似,因为它们通常是刚性的并具有玻璃前表面。

[0068] 增强稀松布是本领域已知的,包括织造或非织造织物,当用树脂浸渍并固化时,其将通过减小所得复合物的伸长、增大所得复合物的强度而提供改进的尺寸稳定性和拉伸性质。

[0069] 纺织品是本领域已知的,包括由天然或人造纤维的网络制成的在特定方向上柔性的材料,这些材料常被用来制造衣服、袋子、家具、帐篷、雨伞等。

[0070] 防粘衬里是本领域已知的,通常为基于纸或塑料的载体纤维网材料,其一侧或两侧上涂布有防粘剂,所述防粘剂对任何类型的粘性材料(例如粘合剂或乳香)具有防粘效果。

[0071] 光生物反应器是本领域已知的,为结合一些类型的光源来向反应器中提供光子能输入的生物反应器,通常用来培养微藻。合乎需要的是防止在光生物反应器内壁上发生微藻积聚或其他聚集,因此可向所述壁施用防污结构来防止积聚。

[0072] 在位于基底上的本文所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料的一些实施例中,在所述交联的基于有机硅的材料与所述基底表面之间存在底涂层。图3示出了本文所述的示例性结构化表面膜30的透视图,其中所述膜30具有底涂层32附着于基底33的结构化表面31。优选地,该底涂层由涂覆在基底表面上并进行干燥的含纳米粒子的涂料组合物形成。可用其他底涂料组合物或方法在有机硅和基底之间获得合格的粘附力。这类组合物的实例包括使用反应性硅烷溶液或湿气固化/缩合反应有机硅的溶液等。市售底涂层的实例包括来自位于密歇根州米德兰的道康宁公司的“3-6060PRIME COAT(3-6060底涂层)”及来自迈图高新材料公司的“SS4120SILICONE PRIMER(SS4120有机硅底涂层)”。合适的硅烷底涂层的另一实例为3-氨基丙基三乙氧基硅烷。尽管以下讨论关注于含纳米粒子的底涂层,但所述的各种特征(例如,涂层厚度)适用于其他底涂层。

[0073] 在某些实施例中,含纳米粒子的底涂料组合物包含pH低于5且包含平均粒径至多为40纳米(优选地为小于20纳米)的二氧化硅纳米粒子的水性分散体和 $pK_a \leq 3.5$ (优选地为 <2.5 、最优选低于1)的酸。优选的含纳米粒子的底涂层包含平均粒径至多为40纳米的二氧化硅纳米粒子的聚集体,所述聚集体包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络,且所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合。

[0074] 这些酸化的水性二氧化硅纳米粒子底涂料组合物可在无需有机溶剂或表面活性剂的条件下直接涂布到疏水的有机和无机基底上。这些无机纳米粒子水性分散体在疏水的表面(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚碳酸酯(PC))上的润湿性随分散体的pH及酸的 pK_a 而异。当利用HCl将所述底涂料组合物酸化至pH=2至3、在一些实施例中甚至酸化至4或5时,它们即可在疏水的有机基底上涂布。相比之下,底涂料组合物于中性或碱性pH下会在有机基底上形成小珠。

[0075] 此底涂料组合物中使用的二氧化硅纳米粒子为亚微米粒度的二氧化硅纳米粒子在含水混合物或水/有机溶剂混合物中的分散体。一般来讲,二氧化硅纳米粒子的平均一次

粒径为至多40纳米,优选地小于20纳米,更优选地小于10纳米。可使用透射电子显微镜确定平均粒度。本发明中所述的纳米二氧化硅可为球形或非球形的。二氧化硅纳米粒子优选未进行表面改性。

[0076] 经酸化时较小的纳米粒子(即最大20纳米的那些粒子)通常形成较好的底涂层而不需要添加剂(例如四烷氧基硅烷、表面活性剂和有机溶剂)。此外,纳米粒子的表面积通常大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ (在一些实施例中,大于200、300或甚至大于 $400\text{m}^2/\text{g}$)。所述颗粒优选具有窄的粒度分布,也就是说,多分散性(即粒度分布)最大为2、优选地最大为1.5。如果需要,可以以不会不利地降低组合物在选定基底上的可涂布性且不降低透射率和/或亲水性的有限量加入较大的二氧化硅颗粒。

[0077] 水介质中的无机二氧化硅溶胶在本领域中是众所周知的,且是商业上可得的。在水或水-醇溶液中的二氧化硅溶胶可例如以商品名“LUDOX”得自位于特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. duPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, DE);以“NYACOL”得自位于马萨诸塞州阿什兰的Nyacol公司(Nyacol Co., Ashland, MA);和以“NALCO”得自位于伊利诺伊州奥克布鲁克的昂帝欧纳尔科化学公司(Ondea Nalco Chemical Co., Oak Brook, IL)。一种可用的二氧化硅溶胶为NALCO 2326,其可作为平均粒度为5纳米、pH值为10.5、且固体含量为15重量%的二氧化硅溶胶获得。其他市售的二氧化硅纳米粒子包括可自纳尔科化学公司购得的“NALCO 1115”和“NALCO 1130”、可自位于纽约州由提卡的Remet公司(Remet Corp., Utica, NY)购得的“REMASOL SP30”和可自杜邦公司购得的“LUDOX SM”以及可自位于德克萨斯州休斯顿的日产化学公司(Nissan Chemical Co., Houston, TX)购得的“SNOWTEX ST-0UP”、“SNOWTEX ST-UP”和“SNOWTEXST-PS-S”。

[0078] 也可以使用非水性二氧化硅溶胶(也称为二氧化硅有机溶胶),所述溶胶是其中液相为有机溶剂或水性有机溶剂的二氧化硅溶胶分散体。在本发明的实践中,选择二氧化硅溶胶使得其液相通常为水性溶剂或水性有机溶剂。已观察到钠稳定的二氧化硅纳米粒子应在用有机溶剂(例如乙醇)稀释之前先被酸化。酸化之前进行稀释可能会产生不良或不均匀的涂层。通常可按任何顺序稀释和酸化铵稳定的二氧化硅纳米粒子。

[0079] 所述底涂料组合物含酸或酸的组合,各个酸的 $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O})$ < 为3.5,优选地为<2.5,更优选地小于1。可用的酸包括有机和无机酸,实例有草酸、柠檬酸、 H_2SO_3 、 H_3PO_4 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HClO_4 、 H_2SO_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 。最优的酸包括 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 和 H_3PO_4 。在一些实施例中,希望提供有机酸和无机酸的混合物。在一些实施例中,可使用包含 $\text{pK}_a \leq 3.5$ (优选地为<2.5、最优选地小于1)的那些任选地与少量 $\text{pK}_a' > 0$ 的其他酸的酸混合物。已发现, $\text{pK}_a > 4$ 的较弱的酸(例如乙酸)不提供具有所需的透射率和/或耐久性性质的均匀涂层。具体地讲,具有较弱的酸(例如乙酸)的底涂料组合物通常在基底表面上成珠。

[0080] 底涂料组合物通常包含足够的酸,从而得到小于5、优选地小于4、最优选地小于3的pH。在一些实施例中,已发现,可在将涂料组合物的pH降至基本上小于5后再将所述pH调节至pH 5-6。这允许涂覆pH敏感型基底。

[0081] 四烷氧基偶联剂,尤其是四烷氧基硅烷(例如原硅酸四乙酯(TEOS))和四烷氧基硅烷的低聚物形式(例如聚硅酸烷基酯(例如聚(二乙氧基硅氧烷))),也可用于改善二氧化硅纳米粒子之间的键合。偶联剂的最佳量是通过实验确定的并且取决于偶联剂的种类、分子

量和折射率。添加到组合物中的偶联剂(当存在时)的含量通常为二氧化硅纳米粒子浓度的0.1重量%至50重量%(wt-%),并且更优选为二氧化硅纳米粒子的1重量%至15重量%。

[0082] 所述底涂层通常给在其上涂布的表面提供二氧化硅纳米粒子聚集体的连续网络。所述颗粒的平均原生粒度优选地小于40纳米。可使用透射电子显微镜确定平均粒度。如本文所用,术语“连续的”是指以实际上在施加凝胶网络的区域中不存在中断或间隙的方式覆盖基底表面。术语“网络”是指连接在一起形成多孔三维网络的纳米粒子集合或聚集。术语“原生粒度”是指非团聚的单个二氧化硅粒子的平均粒度。

[0083] 术语“多孔的”是指当纳米粒子形成连续涂层时在所产生的二氧化硅纳米粒子之间存在空隙。优选的是,当干燥时,网络的孔隙度为25体积%至45体积%、更优选地为30体积%至40体积%。在一些实施例中,孔隙度可以更高。孔隙度可按涂层的折射率根据例如W.L.Bragg,A.B.Pippard,Acta Crystallographica(结晶学报)第6卷第865页(1953年)中出版的程序计算。

[0084] 为将得自水性体系的底涂料组合物均匀涂布到疏水的基底上,可能理想的是增大基底的表面能和/或减小涂料组合物的表面张力。可在利用电晕放电或火焰处理方法进行涂覆之前通过氧化基底表面来增加表面能。这些方法也可改善涂层对基底的粘合力。能够增加制品的表面能的其他方法包括使用诸如聚偏二氯乙烯(PVDC)的薄涂层之类的底涂层。作为另外一种选择,可通过添加低级醇(C_1 至 C_8)来降低涂料组合物的表面张力。然而在某些情况下,为了改善涂层亲水性以得到所需的性质并确保得自水性或水醇溶液的制品涂层均匀,可以有益地将润湿剂添加至底涂料组合物中,所述润湿剂通常为表面活性剂。

[0085] 本文所用的术语“表面活性剂”描述下述分子,即在同一分子上具有能够降低涂料溶液的表面张力的亲水性(极性)和疏水性(非极性)区域。可用的表面活性剂可包括美国专利No.6,040,053(Scholz等人)中公开的那些。

[0086] 对于二氧化硅纳米粒子的典型浓度(例如,相对于总的涂料组合物而言为0.2重量%至15重量%),大多数表面活性剂的占有量小于涂料组合物的0.1重量%,优选地约0.003重量%至0.05重量%。

[0087] 当为了改善所得涂层的均匀度时,底涂料组合物中优选添加阴离子表面活性剂。可用的阴离子表面活性剂包括具有以下分子结构的那些,所述分子结构包含(1)至少一个疏水部分,例如 C_6 - C_{20} 烷基、烷基芳基和/或烯基,(2)至少一个阴离子基团,例如硫酸根、磺酸根、磷酸根、聚氧乙烯硫酸根、聚氧乙烯磺酸根、聚氧乙烯磷酸根等,和/或(3)这类阴离子基团的盐,其中所述盐包括碱金属盐、铵盐、叔胺盐等。可用的阴离子表面活性剂的代表性商业实例包括:十二烷基硫酸钠(可例如以商品名“TEXAPON L-100”得自位于特拉华州威尔明顿的汉高公司(Henkel Inc,Wilmington,DE)和以“POLYSTEP B-3”得自位于伊利诺伊州诺斯菲尔德的斯泰潘化学公司(Stepan Chemical Co,Northfield,IL));十二烷基醚硫酸钠(可例如以商品名“POLYSTEP B-12”得自位于伊利诺伊州诺斯菲尔德的斯泰潘化学公司);十二烷基硫酸铵(可例如以商品名“STANDAPOL A”得自位于特拉华州威尔明顿的汉高公司);以及十二烷基苯磺酸钠(可例如以商品名“SIPONATE DS-10”得自位于新泽西州克兰伯里的罗纳-普朗克公司(Rhone-Poulenc,Inc.,Cranberry,NJ))。

[0088] 当底涂层不包含表面活性剂时或当需要改进的涂层均匀度时,为确保从水溶液或水醇溶液获得均匀的表面涂层,加入另一润湿剂可能是有利的。可用的润湿剂的实例包括:

聚乙氧基化烷基醇(可例如以商品名“BRIJ 30”和“BRIJ 35”得自ICI美国公司(ICI Americas, Inc.)和以“TERGITOL TMN-6”SPECIALTY SURFACTANT(TERGITOL TMN-6特种表面活性剂)得自联合碳化物化学品和塑料公司(Union Carbide Chemical and Plastics Co.));聚乙氧基化烷基酚(可例如以商品名“TRITON X-100”得自联合碳化物化学品和塑料公司、以“ICONOL NP-70”得自位于新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corp., Florham Park, NJ));以及聚乙二醇/聚丙二醇嵌段共聚物(可例如以商品名“TETRONIC 1502BLOCK COPOLYMER SURFACTANT(TETRONIC 1502嵌段共聚物表面活性剂)”、“TETRONIC 908BLOCK COPOLYMER SURFACTANT(TETRONIC 908嵌段共聚物表面活性剂)”和“PLURONIC F38BLOCK COPOLYMER SURFACTANT(PLURONIC F38嵌段共聚物表面活性剂)”得自巴斯夫公司(BASF))。一般来讲,根据二氧化硅纳米粒子的量,润湿剂的用量低于涂料组合物的0.1重量%、优选为涂料组合物的0.003重量%至0.05重量%。在水中清洗或浸渍经涂布制品可有利于移除过量的表面活性剂或润湿剂。

[0089] 底涂层优选采用常规技术如棒涂、辊涂、帘式涂布、轮转凹版涂布、喷涂或浸涂技术涂布到表面上。优选的方法包括棒涂和辊涂、或调节厚度的气刀涂布。为了确保膜的均一涂布和润湿,可能有利的是在利用电晕放电或火焰处理方法进行涂布之前氧化基底表面。能够增加制品的表面能的其他方法包括使用诸如聚偏二氯乙烯(PVDC)之类的底涂层。

[0090] 底涂层优选地以均匀的平均厚度施加,所述平均厚度的变化小于200埃、更优选地小于100埃,以避免涂层中的可见光干涉色变化。最佳的平均干燥涂层厚度取决于具体的底涂料组合物,但一般来讲,如用椭圆计如Gaertner科学公司(Gaertner Scientific Corp)的L115C型椭圆计所测得,涂层的平均厚度为100埃至10,000埃、优选地500埃至2500埃、更优选地750埃至2000埃、甚至更优选地1000埃至1500埃。然而应该指出的是,尽管平均涂层厚度优选为均一的,但实际的涂层厚度可从涂层上的一个特定点到另一个点而变化相当大。

[0091] 如果需要,可将底涂层涂布到基底的两侧上。或者,可将底涂层涂布到基底的一侧上。

[0092] 涂布后,有底涂层的制品通常在循环烘箱中在20℃至150℃范围内的温度下干燥。可使惰性气体循环。可进一步提高温度以加速干燥过程,但应注意避免对基底的损害。对于无机基底,固化温度可高于200℃。将底涂料组合物施加至基底并且进行干燥之后,涂层优选地包含60重量%至95重量%(更优选70重量%至92重量%)的二氧化硅纳米粒子(通常为凝聚的)、0.1重量%至20重量%(更优选10重量%至25重量%)的四烷氧基硅烷、和任选的0重量%至5重量%(更优选0.5重量%至2重量%)的表面活性剂、以及任选的至多5重量%(优选地为0.1重量%至2重量%)的润湿剂。

[0093] 关于一些底涂层的其他细节可见于2010年4月28日提交的美国序列号61/328,939、2010年6月30日提交的美国序列号61/360,145和与本申请同日提交的美国序列号61/390491的共同待审专利申请。

[0094] 通常,制备结构化的有机硅的工序在用电子束辐射使有机硅交联之前使用能够在有机硅表面上赋予负结构的模具。所述模具可以是多种形式和材料的。通常,所述模具为片状、卷状、带状或膜卷状。模具通常由属于金属或聚合物类别的材料构成,但潜在地可包括陶瓷或其他合适的材料。对于金属模具,所述金属通常为金刚石切削的、压花的、滚花的、经

喷砂处理的等,以形成所述表面结构。在聚合物模具的情况下,结构化的聚合物表面通常通过挤出复制形成,在其中,热塑性树脂如聚丙烯用标准的挤出设备挤出并通过模头并进入机制的金属模具辊和橡胶辊之间的辊隙。当与模具表面接触时,熔融的聚合物被骤冷,其然后脱离模具辊并被卷绕到辊上。附加的聚合物模具可通过将紫外固化丙烯酸酯官能化树脂贴靠模具、然后从所述模具移除经交联的结构化膜来制备。以下聚合物为聚合物模具的可能选择:聚丙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、乙烯/辛烯、乙烯/己烯、其他乙烯共聚物、丙烯/乙烯、较低模量的丙烯共聚物、可紫外固化的丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈、聚氨酯或其他合适的材料。

[0095] 一般来讲,通过将非交联的有机硅材料贴靠模具表面直接涂布有机硅流体或胶质而与模具表面紧密接触。其他选择包括使用压料辊或台板压机将有机硅材料压在模具和基底之间。为取得最好的复制质量,有机硅必须与模具接触的同时交联。因此,使有机硅在仍与模具接触的同时通过电子束装置。在使用聚合物模具的情况下,通常电子束辐射可从模具膜侧或从有机硅侧穿透。当构造中存在基底和模具时,电子束可通过模具侧或基底侧,具体取决于模具和基底的厚度和密度。一般来讲,辐照通过厚的或非常致密的材料将是不利的,因为这些材料会在电子到达并交联有机硅前将电子吸收掉。当模具为金属时,最好是通过有机硅或基底侧辐照所述构造,因为金属通常太致密而不能让辐射通过,除非金属很薄。本领域技术人员一般都能够针对模具、有机硅和基底层的厚度选择适当的电子束加速电压并且也能够选择适当的剂量以适当地交联有机硅材料。

[0096] 在有机硅通过电子束辐射交联之后,可自模具取下被永久地结构化的有机硅。当使用基底时,有机硅能脱离模具,并且只要在有机硅和基底之间存在粘附力便能保持附着在基底上,所述粘附力可用合适的底涂层(上文已论述)增强。如图4所示,可移除示例性的结构化表面模具膜41,以露出用底涂层43附着于基底44的最终结构化表面42。所述结构化表面模具膜可手工移除或用机器移除。图5示出了示例性的结构化表面膜50的示意图,所述膜50具有用底涂层53和粘合剂层52附着于基底54的结构化表面51。

[0097] 在一些实施例中,可能有利的是以第二次通过电子束装置来增大已交联的表面结构化的基于有机硅的材料的交联密度。有机硅弹性体表面较高的交联密度可导致对污物尘粒粘着的抵抗能力的提高以及耐磨性的提高。取决于进一步交联已交联有机硅弹性体材料所用的处理(例如常规的电子束辐射交联技术)的设置(例如加速电压和/或持续时间),可以有剩余的结构化表面部分或至少结构化膜基底部分不表现出较高的有机硅弹性体交联密度。或者,所述结构化的表面可以被整体地交联至较高的有机硅弹性体交联密度附近。为节省能源成本,可能需要将结构化表面被进一步交联至较高有机硅弹性体交联密度的深度和程度降至最低。用低的电子束加速电压(100-150kV)辐照通常将交联局限于太靠近有机硅弹性体的表面。参见图6,本文描述的示例性的透明结构化表面膜60包含结构化膜基底62,结构化膜基底62具有有着结构化表面(例如呈棱柱肋条66的形式)的主结构化面64。每个结构化表面66具有顶角 α 和暴露的结构化表面68。膜60还包括基部63,结构化表面66从该基部开始延伸。基部63可如图所示作为结构66的一体形成的部分,或者可如虚线61所示为单独的层。结构化膜基底62包含交联的有机硅弹性体材料。所述有机硅弹性体材料通过电子束辐照有机硅流体或胶质而形成。使结构化面64受到附加的交联处理(例如电子束辐射或热能),使得每个结构化表面68的有机硅弹性体交联密度比结构化膜基底62的芯部或其

余部分62要高。具有较高交联密度的深度D取决于附加的交联处理的加速电压和/或持续时间。结构化表面68较高的交联密度将使得有机硅弹性体表面68的对污物尘粒粘着的抵抗能力的提高以及耐磨性提高。

[0098] 可能理想的是将膜60或本文所述任何其他结构化表面膜与任选的支承背衬65组合地使用。在这样的实施例中,支承背衬65具有与结构化膜基底62结合的底涂层67。支承背衬65可包含聚合物材料或无机玻璃或其他透明陶瓷材料。示例性的聚合物材料可包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜、聚偏二氟乙烯(PVDF)膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、有底涂层的PET膜、聚碳酸酯膜、交联的聚氨酯膜、丙烯酸酯膜或氟化乙烯-丙烯(FEP)膜中的至少一者或它们的组合。其他透明陶瓷材料可有例如石英晶体。也可使用透明的非织造或织造纤维材料或短切透明纤维来形成支承背衬65。也可将这类纤维材料设置在形成结构化膜60的有机硅弹性体材料中。

[0099] 透明的支承背衬65还可被选择成可耗散静电。例如,支承背衬可包含一种或多种使支承背衬65能耗散静电的聚合物材料。为耗散静电,透明的支承背衬65还可包含本征地耗散静电的聚合物(可例如以商品名“STATRITE X5091POLYURETHANE(STATRITE X5091聚氨酯)”或“STATRITE M809POLYMETHYL METHACRYLATE(STATRITE M809聚甲基丙烯酸甲酯)”得自位于俄亥俄州威克利夫的路博润公司(Lubrizol Corp., Wickliffe, OH)。或者,可将耗散静电的盐(可例如以商品名“FC4400”得自位于明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))混入用来制备透明的支承背衬65的聚合物(例如PVDF)中。支承背衬65也可由多个层构成。

[0100] 参见图7,在结构化表面膜70的另一个示例性实施例中,主结构化面74受到附加的交联作用,使得每个结构化表面76的所有有机硅弹性体材料均具有约与结构化表面78的一样的有机硅弹性体交联密度,而膜70的其余部分72的有机硅弹性体交联密度比每个结构化表面76的要低。虚线73将膜70的较高交联密度部分与较低交联密度部分分开。可能理想的是将膜70或根据本发明的任何其他结构化表面膜与任选的支承背衬75组合地使用。在这样的实施例中,支承背衬75具有与结构化膜基底75结合的底涂层77。

[0101] 本发明还提供了一种制品,所述制品包含至少第一和第二层(在一些实施例中还包含第三层或更多的层),其中至少一个层包含本文所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料。在一些实施例中,所述层各具有基于有机硅的材料的交联度。例如,在一个示例性的实施例中,第一、第二和第三层各具有基于有机硅的材料的交联度,其中第一层的基于有机硅的材料的交联度高于第二层的基于有机硅的材料的交联度,且其中第二层的基于有机硅的材料的交联度高于第三层的基于有机硅的材料的交联度。在一些实施例中,每个层具有不同的组成。这些制品可在弹性体中间层之上、第三层之上对表现出如压敏粘合剂那样的性质的交联层设置例如非粘性(例如抗污物粘附)的高度交联表面。

[0102] 作为“硅胶玻璃(silicone on glass)”菲涅耳透镜的一部分的玻璃可用作本文中的基底。菲涅耳透镜为大口径、短焦距的透镜,重量和体积小于常规透镜,通过将常规透镜分成一系列称为“菲涅耳带”的同心环形截面而产生。菲涅耳透镜常被用于会聚日光到太阳光伏或太阳热能模块上,然而它们已被用于并且还在用于许多其他应用。菲涅耳透镜常常由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚碳酸酯制成。“硅胶玻璃”菲涅耳透镜是更新近的,在玻璃上包含结构化的有机硅。这些菲涅耳透镜具有增加耐久性和耐候性的潜能。“硅胶玻璃”菲

涅耳透镜可通过以下方法加以改进。玻璃的一侧上可用本文描述的纳米二氧化硅溶液打底,并任选地在玻璃的相对的太阳侧上涂布本文描述的纳米二氧化硅溶液以减少反射并改善光捕集。底涂层可经烘焙以改善粘附力。可向菲涅耳模具表面上涂布非官能化聚二甲基硅氧烷(PDMS)流体和乙烯基官能化PDMS流体的共混物,以使特征被完全填充而产生平滑的PDMS共混物表面。然后可让经填充的模具通过电子束过程,此过程使PDMS流体共混物交联。可任选地向有底涂层的玻璃表面以非常薄的层施加紫外线引发、铂催化的加成固化有机硅流体粘结层(举例来说,如实例11中所述),以使成本最小化。该溶液可用多种技术施加到玻璃上,例如辊涂、缺口棒涂布和丝网印刷。该层的厚度可变,但应考虑固化动力学,使得其不在层合之前固化但在层合和暴露于紫外光后仍快速固化。在有机硅粘结层固化之前,使填充了有机硅的模具膜与有底涂层的玻璃层合。此层合步骤可能涉及在层合部位形成有机硅的滚动料堆。可能需要紧密控制模具膜图案与玻璃边缘的配准。然后可用来自标准H灯泡或紫外光灯(black light)的紫外辐射辐照该构造以引发有机硅粘结层的交联。在一些实施例中,可能可取的是在层合前加热或甚至部分固化该粘结层以使得在暴露于紫外光灯后更快地固化。在可紫外固化的有机硅粘结层充分交联后可移除菲涅耳模具,留下经电子束交联的有机硅菲涅耳透镜粘附于玻璃片上。

[0103] 在一些实施例中,可将经电子束交联的有机硅菲涅耳透镜直接制作到有底涂层的膜上而不另外使用有机硅粘结层。例如,可在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)菲涅耳模具和经用本文所述的纳米二氧化硅溶液打底的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)片材之间模压聚二甲基硅氧烷(PDMS)胶质。可让该构造通过电子束过程,使得辐射先通过PET表面。在有机硅胶质被电子束充分交联后可移除PMMA模具,留下经电子束交联的有机硅菲涅耳透镜附着于有底涂层的PET表面上。

[0104] 示例性实施例

[0105] 1.一种制备表面结构化的交联的基于有机硅的材料的方法,所述方法包括:

[0106] 提供表面结构化的包含基于有机硅的材料组合物,其中所述组合物基本上不含催化剂和引发剂;

[0107] 使所述表面结构化的组合物暴露于电子束以使所述基于有机硅的材料交联,以提供表面结构化的交联的基于有机硅的材料。

[0108] 2.根据实施例1所述的方法,其中所述组合物的基于有机硅的材料为非官能化的有机硅。

[0109] 3.根据实施例1或2所述的方法,其中所述组合物的基于有机硅的材料包含硅氧烷主链和至少一个官能团。

[0110] 4.根据实施例3所述的方法,其中所有官能团均为羟基。

[0111] 5.根据前述任一实施例所述的方法,其中所述组合物的基于有机硅的材料为聚硅氧烷。

[0112] 6.根据实施例5所述的方法,其中所述聚硅氧烷为聚(二甲基硅氧烷)。

[0113] 7.根据实施例5所述的方法,其中所述聚硅氧烷为芳族硅氧烷。

[0114] 8.根据前述任一实施例所述的方法,其中所述组合物的基于有机硅的材料包括25℃下的动态粘度不大于1,000,000mPa·sec的有机硅流体。

[0115] 9.根据前述任一实施例所述的方法,其中所述组合物的基于有机硅的材料包括25

℃下的动态粘度大于1,000,000mPa·sec的胶质。

[0116] 10.根据前述任一实施例所述的方法,其中所述组合物还包括MQ树脂增粘剂。

[0117] 11.根据前述任一实施例所述的方法,其中所述组合物还包括玻璃泡、聚合物微球、纳米粒子、热解法二氧化硅、熔融二氧化硅、石英粉、玻璃泡、磨碎玻纤、纳米粒子、聚合物珠粒、碳、硅藻土、粘土、碳纳米管、炭黑、金属氧化物(例如氧化铁、二氧化钛、氧化铈)、金属碳酸盐、颜料、紫外吸收剂、染料或抗氧化剂中的至少一者。

[0118] 12.根据前述任一实施例所述的方法,所述方法还包括:

[0119] 提供具有主表面的复制模具,所述主表面具有纳米级或微米级的表面结构中的至少一者,和

[0120] 向所述复制模具的主表面的至少一部分上施加基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料的组合物,以形成表面结构化的基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料的组合物。

[0121] 13.根据实施例1至11中任一例所述的方法,所述方法还包括:

[0122] 提供具有第一主表面的基底;

[0123] 在所述基底的主表面的至少一部分上涂布基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料的组合物;和

[0124] 使所涂布的组合物与在主表面上具有纳米级或微米级的表面结构中的至少一者的复制模具的主表面接触,以形成表面结构化的基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料的组合物。

[0125] 14.根据实施例13所述的方法,所述方法还包括:

[0126] 在向其上涂布基本上不含催化剂和引发剂的包含基于有机硅的材料的组合物之前,向基底的主表面的至少一部分上施加底涂料组合物。

[0127] 15.一种根据实施例1至14中任一例所述制备的表面结构化的交联的基于有机硅的材料。

[0128] 16.根据实施例15所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料,其中所述表面结构包括微米级结构。

[0129] 17.根据实施例15或16所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料,其中所述表面结构包括纳米级结构。

[0130] 18.根据实施例15所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料,其中所述表面结构由微米级结构组成。

[0131] 19.根据实施例15所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料,其中所述表面结构由纳米级结构组成。

[0132] 20.根据实施例15至19中任一例所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料,所述材料具有两个通常相对的主表面,各个所述主表面上具有所述结构。

[0133] 21.根据实施例15所述的表面结构化的交联的基于有机硅的材料,所述材料为菲涅耳透镜的一部分。

[0134] 22.一种制品,所述制品具有两个通常相对的主表面,在一个主表面上有第一表面结构化的交联的基于有机硅的材料,在所述通常相对的主表面上有第二表面结构化的交联的基于有机硅的材料,其中所述第一和第二表面结构化的交联的基于有机硅的材料按实施

例1至21中任一例所述的方法制备,其中所述第一表面结构化的交联的基于有机硅的材料具有第一交联密度,在所述通常相对的主表面上所述第二表面结构化的交联的基于有机硅的材料具有第二交联密度,其中所述第一交联密度大于所述第二交联密度。

[0135] 23.一种包括基底的制品,所述基底具有主表面,在所述第一主表面的至少一部分上有根据实施例1至14中任一例所述的方法制备的表面结构化的基于有机硅的材料。

[0136] 24.根据实施例23所述的制品,其中在所述主表面和所述基于有机硅的材料之间有底涂层。

[0137] 25.根据实施例24所述的制品,其中所述底涂层为含纳米粒子的底涂层,所述含纳米粒子的底涂层包含平均粒径最大为40纳米的二氧化硅纳米粒子的聚集体,所述聚集体包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络,且所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合。

[0138] 26.一种包括基底的制品,所述基底具有通常相对的第一和第二主表面,在所述第一主表面的至少一部分上有第一表面结构化的基于有机硅的材料,在所述第二主表面的至少一部分上有第二表面结构化的基于有机硅的材料,其中所述表面结构化的基于有机硅的材料根据实施例1至14中任一例所述的方法制备。

[0139] 27.根据实施例26所述的制品,其中在所述第一主表面和所述第一基于有机硅的材料之间有第一底涂层。

[0140] 28.根据实施例26所述的制品,其中在所述第一主表面和所述第一基于有机硅的材料之间有有机硅粘结层。

[0141] 29.根据实施例27或28所述的制品,其中所述第一底涂层为含纳米粒子的底涂层,所述含纳米粒子的底涂层包含平均粒径最大为40纳米的二氧化硅纳米粒子的聚集体,所述聚集体包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络,且所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合。

[0142] 30.根据实施例26至29中任一例所述的制品,其中所述基底为下列物件中的至少一者:聚合物膜、聚合物片材、模塑聚合物构件、金属、纸、紫外反射镜、紫外线稳定的基底、玻璃基底、汽车的一部分、飞机的一部分、列车的一部分、风轮机叶片、太阳能光伏模块、太阳热能板、船壳、反射镜、显示器、交通标志、窗户、增强稀松布、防粘衬里或光生物反应器衬里。

[0143] 31.根据实施例26所述的制品,其中在所述第一主表面和所述第一基于有机硅的材料之间有第一底涂层并在所述第二主表面和所述第二基于有机硅的材料之间有第二底涂层。

[0144] 32.根据实施例30所述的制品,其中所述第一和第二底涂层为含纳米粒子的底涂层,所述含纳米粒子的底涂层包含平均粒径最大为40纳米的二氧化硅纳米粒子的聚集体,所述聚集体包含二氧化硅纳米粒子的三维多孔网络,且所述二氧化硅纳米粒子与相邻的二氧化硅纳米粒子键合。

[0145] 33.根据实施例30至32中任一例所述的制品,其中所述基底为下列物件中的至少一者:聚合物膜、聚合物片材、模塑聚合物构件、金属、纸、紫外反射镜、紫外线稳定的基底、玻璃基底、汽车的一部分、飞机的一部分、列车的一部分、风轮机叶片、太阳能光伏模块、太阳热能板、船壳、反射镜、显示器、交通标志、窗户、增强稀松布、防粘衬里或光生物反应器衬

里。

[0146] 34.一种制品,所述制品包括第一和第二层,所述第一和第二层各自独立地包含根据实施例1至14中任一例所述的方法制备的表面结构化的交联的基于有机硅的材料。

[0147] 35.根据实施例34所述的制品,其中各个层具有不同的组成。

[0148] 36.一种制品,所述制品包括第一、第二和第三层,所述第一、第二和第三层各自独立地包含根据实施例1至14中任一例所述的方法制备的表面结构化的交联的基于有机硅的材料。

[0149] 37.根据实施例36所述的制品,其中所述第一、第二和第三层各自具有基于有机硅的材料的交联度,其中第一层的基于有机硅的材料的交联度高于第二层的基于有机硅的材料的交联度,且其中第二层的基于有机硅的材料的交联度高于第三层的基于有机硅的材料的交联度。

[0150] 38.根据实施例36或37所述的制品,其中各个层具有不同的组成。

[0151] 39.一种根据实施例1至14中任一例所述的方法制备的表面结构化的交联的基于有机硅的材料,其中所述交联的基于有机硅的材料为有机硅压敏粘合剂。

[0152] 40.一种粘合剂制品,所述粘合剂制品包括基底,所述基底具有第一主表面,根据实施例39所述的有机硅压敏粘合剂粘附于所述基底的所述第一主表面的至少一部分上。

[0153] 41.根据实施例40所述的粘合剂制品,其中所述交联的材料是非粘性的。

[0154] 42.根据实施例40或41所述的粘合剂制品,其中所述基底包括泡沫。

[0155] 43.根据实施例40至42中任一例所述的粘合剂制品,其中所述基底包括下列物件中的至少一者:聚合物膜、聚合物片材、模塑聚合物构件、金属如铝或不锈钢、紫外反射镜、红外反射镜、紫外线稳定的基底、玻璃基底、汽车的一部分、飞机的一部分、列车的一部分、风轮机叶片、太阳能光伏模块、太阳热能板、船壳、反射镜、交通标志、显示器、窗户、增强稀松布、纺织品、防粘衬里、透皮贴或光生物反应器衬里。

[0156] 下面的实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但这些实例中所提到的具体材料及量以及其他条件和细节不应被解释为对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有的份数和百分比均以重量计。

[0157] 实例

[0158] 实例1

[0159] 用由以下成分配成的制剂制备微结构化的氨基甲酸酯丙烯酸酯模具膜:55.3重量%的脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯(以商品名“CN991”得自位于宾夕法尼亚州伊斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer USA,Exton,PA))、31.6重量%的聚酯丙烯酸酯低聚物(以商品名“CN2303”得自沙多玛美国公司)、10重量%的四氢呋喃丙烯酸酯(以商品名“SR285”得自沙多玛美国公司)、5重量%的丙烯酸酯官能化的多面体低聚倍半硅氧烷(以商品名“ACRYLO POSS”得自位于密西西比州哈蒂斯堡的混合塑料公司(Hybrid Plastics,Inc.,Hattiesburg,MS))、2重量%的羟苯基苯并三唑紫外吸收剂(以商品名“TINUVIN 928”得自位于纽约塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals,Inc.,Tarrytown,NY))、2重量%的受阻胺光稳定剂(以商品名“TINUVIN 152”得自汽巴精化公司)和2重量%的光引发剂(以商品名“LUCIRIN TPO-L”得自位于德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,Germany))。将该氨基甲酸酯丙烯酸酯涂布到宽35.6cm(14英寸)、预先打底的聚对苯二甲酸

乙二醇酯(PET)(以商品名“MELINEX 618”得自位于弗吉尼亚州切斯特的杜邦帝人薄膜公司(DuPont Teijin Films,Chester,VA))上。在与机制的金属辊接触的同时透过该PET膜紫外固化氨基甲酸酯丙烯酸酯,该辊具有棱柱凹槽,该棱柱凹槽节距为24微米,顶角为90度。将所得具有氨基甲酸酯丙烯酸酯结构化表面的PET膜卷绕到辊上。所用有机硅流体为运动粘度为18,000厘沱的硅烷醇封端聚二甲基硅氧烷(以商品名“DMS-S42”得自位于宾夕法尼亚州莫里斯维尔的Gelest公司(Gelest,Inc,Morrisville,PA))。基底膜为宽33cm(13英寸)、厚25微米、用溶剂型有机硅底涂料(以商品名“SS4120”得自位于纽约州沃特福德的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials,Inc.,Waterford,NY))的2微米湿涂层打底然后于71℃(160°F)–93℃(200°F)下干燥的PET(以商品名“MYLAR Polyester(MYLAR聚酯)”得自位于弗吉尼亚州切斯特的杜邦帝人薄膜公司)。

[0160] 在进入压料辊工位之前用25.4cm(10英寸)宽的涂布模头和齿轮泵(得自位于北卡罗来纳州门罗的Zenith泵公司(Zenith Pumps,Monroe,NC);型号6152789-003)向此用溶剂型有机硅底涂料(“SS4120”)打底的PET基底施加有机硅流体。在压料工位处引入氨基甲酸酯丙烯酸酯模具膜,在该工位使模具膜的结构化表面与有机硅流体紧密接触。所述膜构造进入电子束辐照装置中,在该处所述膜构造被照射30MRad的剂量,加速电压为200keV,线速度为15.2m/min(50英尺/分钟)。该电子束装置为宽带帘式电子束处理机(得自位于马萨诸塞州威尔明顿的能源科学公司(Energy Sciences,Inc.,Wilmington MA))。在离开电子束装置后,所述膜构造被卷绕于辊上。在该处,所述有机硅流体被交联并保持其在经过电子束装置时具有的形状。拉走氨基甲酸酯丙烯酸酯模具膜,在附着于用溶剂型有机硅底涂料(“SS4120”)打底的PET基底的有机硅中留下所形成的倒像。

[0161] 数字显微镜分析表明,该有机硅棱柱结构的顶角为90.56度,这表明具有90度的峰谷角度的模具膜被完美复制。

[0162] 实例2

[0163] 用挤出复制法制备微结构化的聚丙烯膜。通过薄膜挤出模头将聚丙烯(以商品名“FINA 7825”得自位于德克萨斯州休斯顿的道达尔石化美国公司(Total Petrochemicals USA,Inc.Houston,TX))挤出到压料辊流延工位中,该工位由一个橡胶辊和一个具有线形棱柱凹槽的机制的辊组成,凹槽具有54度的峰和谷,节距为50微米。聚丙烯挤出膜在贴靠机制的辊的同时骤冷,形成具有线形棱柱表面的膜,然后将其卷绕成卷。

[0164] 用促粘纳米二氧化硅底涂料对一卷30.5cm(12英寸)宽的PET膜打底。该纳米二氧化硅底涂料由5重量%的70:30重量比的第一胶态二氧化硅(以商品名“NALCO 1115COLLOIDAL SILICA(NALCO 1115胶态二氧化硅)”得自位于伊利诺伊州纳波维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Company,Naperville,IL))和第二胶态二氧化硅(以商品名“NALCO 1050COLLOIDAL SILICA(NALCO 1050胶态二氧化硅)”得自纳尔科化学公司)的共混物与H₂O组成,并用HNO₃将pH值调整至2.5–2.0。该底涂料以约100纳米的厚度涂布到PET膜上,经过21℃(70°F)–107℃(225°F)的烘箱,然后卷绕到辊上。

[0165] 用直径5.1cm(2英寸)的挤出机(以商品名“BONNOT EXTRUDER(BONNOT挤出机)”得自位于俄亥俄州尤宁敦的Bonnot公司(Bonnot Company,Uniontown,OH))将非官能化的有机硅胶质(以商品名“ELPOLYMER NA”得自位于密歇根州阿德里安的瓦克化学公司(WackerChemical Corp,Adrian,MI))自15.2cm(6英寸)宽的薄膜挤出模头于191℃(375°F)

下挤出。将该胶质直接挤出到由金属冷却辊和橡胶辊组成的压料辊流延工位中。将聚丙烯模具膜和以纳米二氧化硅打底的PET膜二者均引入压区,同时在其间挤出有机硅胶质,使得聚丙烯模具膜结构与挤出的有机硅胶质的顶面紧密接触,而PET膜的涂有二氧化硅底涂料的表面与挤出的有机硅胶质的底面紧密接触。然后将该膜构造卷绕成卷。留下0.9米(3英尺)长的膜构造部分不卷并贴到载体纤维网上,让该纤维网通过加速电压为300keV、剂量为3MRad的电子束。该电子束装置为宽带帘式电子束处理机(得自位于爱荷华州达文波特的PCT工程系统公司(PCT Engineered Systems, LLC, Davenport, IA))。辐照后,移除聚丙烯模具膜,在附着于以纳米二氧化硅打底的PET膜的交联的有机硅膜的表面上留下倒像。

[0166] 用数字显微镜分析该有机硅膜和模具膜,结果表明该模具膜表面被完美地复制于交联的有机硅胶质膜上。

[0167] 实例3(预示性的)

[0168] 可用电子束装置内的结构化金属模具辊在柔性基底上制备微结构化的有机硅膜。

[0169] 可用表面被切削出特定图案的冷却辊代替电子束装置内的金属传导冷却辊。可用有机硅流体涂布以纳米二氧化硅打底的PET膜,使得在所述PET膜经过电子束时,所涂布的有机硅表面与机制的冷却辊紧密接触。在有机硅与机制的冷却辊接触的同时,电子辐射穿透PET基底和有机硅,产生交联的有机硅膜,当该膜到达辐照区后的剥离辊时,其从机制的模具辊脱离。在有机硅膜从机制的模具辊剥离后,有机膜可能会离开电子束装置,在该处卷绕成卷而保留微结构化的表面。

[0170] 实例4(预示性的)

[0171] 可用通过电子束装置的结构化金属带模具在柔性基底上制备微结构化的有机硅膜。

[0172] 其表面被切削出特定图案的金属带可被设计成可通过电子束装置。压料辊可被设计成可在电子束装置的进口侧接触该带模具,允许挤出物直接进入压区并进入将有底涂层的基底膜引入的位置。可将有机硅胶质自薄膜挤出模头直接挤出到压料辊和金属带模具间形成的压区中。有底涂层的膜基底也可被引入到压区中。在有机硅与机制的带模具接触的同时,电子辐射穿透膜基底和有机硅,产生交联的有机硅膜,该膜可能在电子束装置外在辐照区之后到达剥离辊时从机制的带模具脱离。在有机硅膜从机制的带模具剥离后,其被卷绕成卷而保留微结构化的表面。

[0173] 实例5

[0174] 使用结构化的聚丙烯膜(作为模具)、非官能化的聚二甲基硅氧烷胶质和以纳米二氧化硅打底的玻璃基底在刚性玻璃基底上形成微结构化的有机硅表面。

[0175] 用挤出复制法制备微结构化的聚丙烯膜。通过薄膜挤出模头将聚丙烯(“FINA 7825”)挤出到压料辊流延工位中,该工位由一个橡胶辊和第二机制的辊组成,该第二机制的辊具有线形棱柱凹槽,凹槽具有54度的峰和谷,节距为50微米。聚丙烯挤出物在贴靠机制的辊的同时骤冷,形成具有线形棱柱表面的膜,然后将其卷绕成卷。纳米二氧化硅底涂料由5重量%的比率为70:30的第一胶态二氧化硅(“NALCO 1115COLLOIDAL SILICA(NALCO 1115胶态二氧化硅)”)和第二胶态二氧化硅(“NALCO 1050colloidal SILICA(NALCO 1050胶态二氧化硅)”)的共混物与H₂O组成,并用HNO₃将pH值调整至2.5-2.0。通过用由该纳米二氧化硅底涂料溶液打湿的小擦拭物(以商品名“KIMTECH”得自位于佐治亚州罗斯韦尔的金佰利

公司 (Kimberly-Clark, Roswell, GA) 擦拭表面, 向 7.6cm (3 英寸) × 5.1cm (2 英寸) 的载玻片施加一薄层 (约 100 纳米) 均匀的底涂层。让该底涂层在室温下干燥。

[0176] 称取 0.5 克份非官能化的有机硅胶质 (“EL POLYMER NA”) 并形成圆球。将该有机硅胶质球置于有底涂层的载玻片表面上。将一片 7.6cm (3 英寸) × 5.1cm (2 英寸) 的聚丙烯模具膜置于有机硅球之上, 使模具膜表面结构压入有机硅胶质中。用未经加热的台板压机使用 27.6MPa (4000psi) 的压力在聚丙烯模具膜和有底涂层的载玻片之间将有机硅胶质压至 75 微米的厚度。将载玻片、有机硅和模具膜构造用胶带固定在载体纤维网上通过加速电压为 300keV、剂量为 3Mrad 的电子束。该电子束装置为宽带帘式电子束处理机 (得自 PCT 工程系统公司 (PCT Engineered Systems, LLC))。辐照后, 移除聚丙烯模具膜, 在附着于纳米二氧化硅打底的玻璃上的交联的有机硅的表面上留下倒像。在辐照过程中, 玻璃基质内产生色心, 使得玻璃内呈现棕色色调。辐照后, 将此涂有有机硅的载玻片在 250℃ 烘箱中放置 3 小时以移除大多数颜色, 使得玻璃返回到其初始的透明状态。

[0177] 用数字显微镜分析该有机硅膜和模具膜, 结果表明该模具膜表面被完美地复制于交联的有机硅胶质膜上。

[0178] 实例 6 (预示性的)

[0179] 可通过使用微结构化的防粘衬里、含 MQ 增粘剂树脂的有机硅制剂和有底涂层的背衬膜制备微结构化的有机硅压敏粘合剂 (PSA) 膜。

[0180] 该微结构化的防粘衬里可通过使用挤出复制法、然后通过等离子氟沉积法在表面上施加薄的防粘层而制备。可通过薄膜挤出模头将聚丙烯 (例如 “FINA 7825”) 挤出到压料辊流延工位中, 该工位由一个橡胶辊和一个具有线形棱柱凹槽的机制的辊组成, 凹槽具有 54 度的峰和谷, 节距为 50 微米。聚丙烯挤出膜在贴靠机制的辊的同时骤冷, 形成具有棱柱表面的衬里膜, 然后可将其卷绕成卷。该表面结构化的聚丙烯衬里然后可通过等离子体氟化法在结构化的衬里上施加薄的防粘表面。可将非官能化的有机硅胶质 (例如 “EL POLYMER NA”) 与 10-60% 的 MQ 增粘剂树脂 (可例如以商品名 SQ0-299 得自位于宾夕法尼亚州莫里斯维尔的 Gelest 公司) 共混来制备 PSA 制剂。纳米二氧化硅底涂料由 5 重量% 的比率为 70:30 的第一胶态二氧化硅 (“NALCO 1115 COLLOIDAL SILICA (NALCO 1115 胶态二氧化硅)”) 和第二胶态二氧化硅 (“NALCO 1050 COLLOIDAL SILICA (NALCO 1050 胶态二氧化硅)”) 的共混物与 H₂O 组成, 并用 HNO₃ 将 pH 值调整至 2.5-2.0。可将该底涂层 (例如以约 100 纳米的厚度) 涂布到选定的粘合剂背衬材料上。

[0181] 可将 PSA 制剂用挤出机 (“BONNOT EXTRUDER (BONNOT 挤出机)”) 自薄膜挤出模头挤出。可将该 PSA 直接挤出到由金属冷却辊和橡胶辊组成的压料辊流延工位中。可将氟化的结构化防粘衬里和以纳米二氧化硅打底的背衬膜二者均引入到压区中, 同时 PSA 膜在它们之间挤出, 使得防粘衬里结构与挤出的 PSA 的顶面紧密接触并且以纳米二氧化硅打底的背衬膜表面与挤出的 PSA 的底面紧密接触。然后可使该膜构造通过加速电压为 300keV、剂量为 3 至 6Mrad 的电子束。辐照后, 可移除结构化的氟化聚丙烯防粘衬里, 在附着于以纳米二氧化硅打底的背衬膜的交联的有机硅 PSA 膜的表面上留下倒像。凹槽能够让空气沿通道泄放而实现有机硅 PSA 膜的无气泡施加。

[0182] 实例 7 (预示性的)

[0183] 可使用根据例如实例 1-4 的任何方法来制备可用作制备结构化 PSA 的防粘衬里的

微结构化有机硅膜。

[0184] 实例1-4中所述的微结构化有机硅膜可代替例如美国专利No.3,301,741 (Henrickson等人)中所描述的结构化防粘衬里,该专利记述了使用涂有防粘材料薄层的微结构化膜作为防粘衬里然后以PSA制剂涂覆该膜,结果使得在PSA交联时在防粘衬里被移除后PSA保持该微结构。取决于初始防粘衬里的图案,可产生各种各样的功能化PSA,例如空气泄放型PSA以实现无气泡施加。

[0185] 实例8(预示性的)

[0186] 对于实例1-7中的任何一个,其中在形成表面结构化的交联的有机硅后,可用剂量为至少20兆拉德(更优选地,至少30兆拉德)的低电压电子束(100-150kv)辐照该表面结构化的交联的有机硅,以在该表面结构化的交联的有机硅的表面上产生更高的交联密度。

[0187] 实例9(预示性的)

[0188] 将如实例8中所述的表面结构化的交联的有机硅涂布到紫外反射镜上然后施加于光伏模块。

[0189] 可用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)(PET1;可得自位于特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE))的第一光学层和聚(甲基)丙烯酸甲酯(PMMA)共聚物(coPMMA1;可得自位于俄亥俄州哥伦布的Plaskolite公司(Plaskolite, Inc., Columbus, OH))的第二光学层制备紫外反射多层光学膜。可将该PET1和coPMMA1通过多层聚合物熔体歧管共挤出而形成224个光学层的叠堆。此紫外反射器的层厚度分布(层厚度值)可以调节为近似线性的分布:从调节为对300nm光为约1/4波光学厚度(折射率乘物理厚度)的第一(最薄)光学层向可调节为对400nm光为约1/4波厚光学厚度的最厚层递变。可以使用美国专利No.6,783,349 (Neavin等人)中公开的轴杆装置结合使用原子力显微镜技术可获得的层分布信息,调整这类膜的层厚度分布来为改善光谱特性创造条件。可将20重量%的紫外吸收剂母料(例如可以商品名“SUKANO TA07-07MB”得自位于南卡罗来纳州邓肯的Sukano聚合物公司(Sukano Polymers Corp, Duncan, SC))挤出复合进两个第一光学层(PET1)中。

[0190] 除这些光学层外,还可以在光学叠堆的两个侧面上共挤出非光学的保护表层,所述表层通过共混35重量%的聚偏二乙烯(PVDF)(可以商品名“PVDF1008”得自3M公司)与65重量%的PMMA(可以商品名“CP82”得自Plaskolite公司)制备,厚度各为260微米。可将20重量%的紫外吸收剂母料(例如“SUKANO TA11-10MB01”)复合进这些PVDF/PMMA共混物保护表层,取代PMMA部分。可以将此多层共挤出熔体流以每分钟5.4米流延到冷铸辊上,产生大约500微米(20密耳)厚的多层流延幅材。然后可将此多层流延幅材在95℃下预热约10秒钟并在3.5×3.7的拉伸比下双轴取向。该经取向的多层膜可以在225℃下进一步加热10秒钟以增加PET层的结晶度。

[0191] 当应用于光伏模块时,该紫外线稳定的表面结构化的交联的有机硅膜预期可将功率输出提高4.5%。

[0192] 实例10

[0193] 制备包含电子束固化的有机硅的“硅胶玻璃”菲涅耳透镜。

[0194] 用清洗剂(以商品名“ALCONOX”得自位于纽约州白原市的Alconox公司(Alconox, White Plains, NY))清洗低铁玻璃面板并保存在去离子水中。从水浴中取出经清洗的玻璃并用压缩空气流干燥。向该清洁的玻璃的主表面施加纳米二氧化硅底涂料。该水性纳米二

氧化硅底涂料在水中含有5重量%的70:30重量比的第一胶态二氧化硅(以商品名“NALCO 1115COLLOIDAL SILICA(NALCO 1115胶态二氧化硅)”得自位于伊利诺伊州纳波维尔的纳尔科化学公司)和第二胶态二氧化硅(以商品名“NALCO 1050COLLOIDAL SILICA(NALCO 1050胶态二氧化硅)”得自纳尔科化学公司)的共混物,并用 HNO_3 将pH值调整至2.0。通过用由该纳米二氧化硅底涂料溶液打湿的小擦拭物(以商品名“KIMTECH”得自位于德克萨斯州埃尔文的金佰利公司(Kimberley Clark,Irving,TX))擦拭玻璃面板的主表面来给该表面施加该纳米二氧化硅底涂料。该底涂层以约100纳米的干厚施加。让该底涂层在室温下干燥。

[0195] 制备含50重量%的非官能化聚二甲基硅氧烷(PDMS)流体(以商品名“DMS-T43”得自位于宾夕法尼亚州莫里斯维尔的Gelest公司(Gelest,Morrisville,PA))和50重量%的乙烯基封端有机硅流体(以商品名“DMS-V42”得自Gelest公司)的有机硅共混物。然后,用间隙设置成使得模具特征被填充并得到平坦的顶面的缺口棒涂布机将有机硅共混物涂布到微复制日光膜(以商品名“DLRP0022”得自位于明尼苏达州圣保罗的3M公司)上。使经涂布的模具膜表面敞开地通过电子束过程,共两次通过此过程,每次8MRad,共受到16MRad的剂量照射,加速电压为300keV,这使得有机硅完全交联。

[0196] 用一薄层透光的热固化有机硅弹性体(以商品名“SYLGARD 184”得自位于密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corporation,Midland,MI))将所得构造与有底涂层的玻璃层合。将该热固化有机硅弹性体(“SYLGARD 184”)在100℃下固化一小时。在有机硅弹性体(“SYLGARD 184”)层固化后,移除模具膜,留下电子束固化的菲涅耳结构化的有机硅,其通过有机硅弹性体(“SYLGARD 184”)粘结层附着于玻璃上。

[0197] 实例11

[0198] 制备包括“光固化有机硅粘结层”的另一“硅胶玻璃”菲涅耳透镜。

[0199] 制备含95重量%的非官能化聚二甲基硅氧烷流体(以商品名“DMS-T41.2”得自Gelest公司)和5重量%的乙烯基封端有机硅流体(以商品名“DMS-V41”得自Gelest公司)的有机硅共混物。然后将该有机硅共混物涂布到微复制日光膜(“DLRP0022”)上。使经涂布的模具膜表面敞开地通过电子束过程,共两次通过此过程,每次10MRad,共接收20MRad的剂量,加速电压为300keV,这使得有机硅完全交联。

[0200] 按如下步骤制备一种二组分可光固化的有机硅。该二组分混合物被配置成以1:1的比率混合组分A与组分B而制得可光固化的有机硅。

[0201] 组分A按如下方法制备。向22.7升(5加仑)的聚乙烯桶(得自位于明尼苏达州明尼阿波利斯的Consolidated Container公司(Consolidated Container Co.Ltd.,Minneapolis,MN))中加入9.7kg约25重量%的乙烯基MQ树脂/乙烯基封端聚二甲基硅氧烷聚合物混合物(以商品名“VQM-135”得自Gelest公司)、5.23kg乙烯基封端聚二甲基硅氧烷聚合物(以商品名“DMS-V22”得自位于宾西法尼亚州莫里斯维尔的Gelest公司)和0.98克溶解在2mL庚烷中的三甲基(甲基环戊二烯基)铂IV(催化剂,得自位于马萨诸塞州纽伯里波特的Strem化学公司(Strem Chemical Inc,Newburyport,MA))。所得混合物用顶置式搅拌器搅拌30分钟,直至混合物均匀。对于两组分混合制剂,设计铂催化剂浓度为20ppm铂。

[0202] 组分B按如下方法制备。向22.7升(5加仑)聚乙烯桶中加入9.7kg约25重量%的乙烯基MQ树脂/乙烯基封端聚二甲基硅氧烷聚合物混合物(“VQM-135”)、6.4kg乙烯基封端聚二甲基硅氧烷聚合物(“DMS-V22”)和1.39kg含硅氢化物的交联剂(以商品名“DOWCORNING

SYL-OFF 7678Crosslinker(道康宁SYL-OFF 7678交联剂)得到”(批号0002623315,来自道康宁公司))。所得混合物用顶置式搅拌器搅拌30分钟,直至混合物均匀。

[0203] 将此“可光固化的有机硅粘结层”涂布到如实例10中所述制备的带二氧化硅纳米粒子涂层的玻璃主表面上。然后,将经填充的模具膜与有底涂层的玻璃层合,并通过使该构造的玻璃侧被350nm的紫外光灯照射3分钟而使其部分固化。然后让样品在80℃烘箱中充分地固化10分钟。在热固化步骤后,移除模具膜,留下电子束固化的菲涅耳结构化的有机硅,其通过可光固化的有机硅粘结层附着于玻璃上。

[0204] 在不脱离本发明范围和精神的前提下,对本发明进行的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。

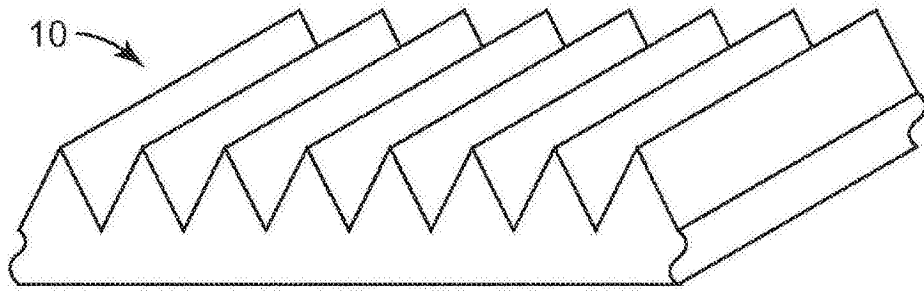


图1

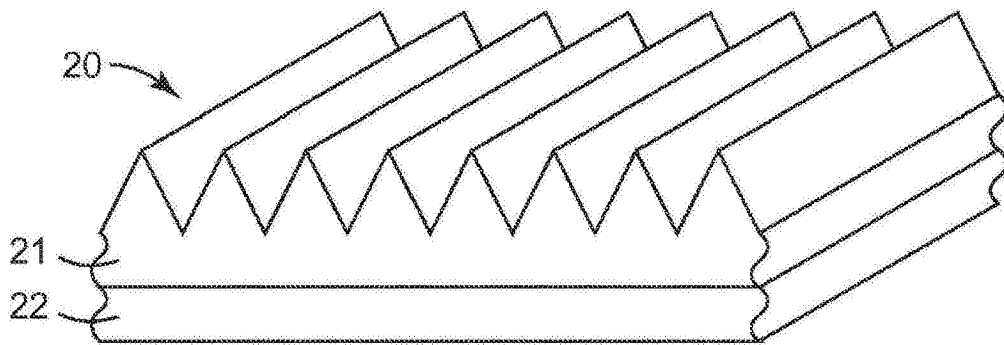


图2

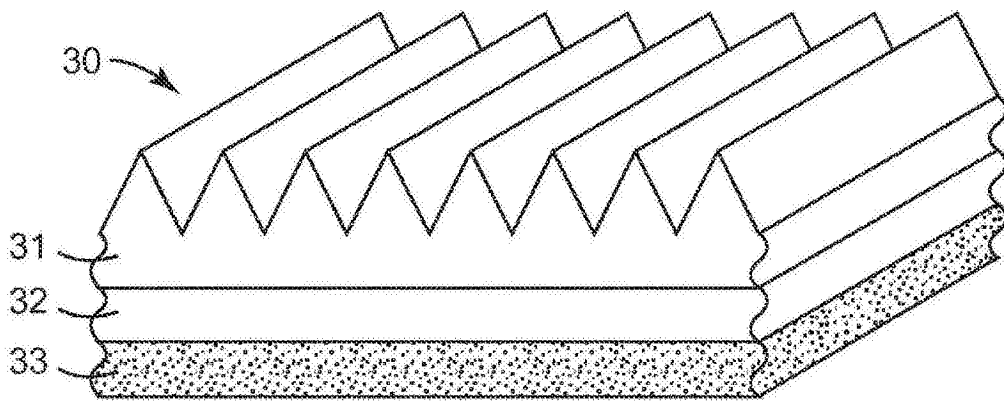


图3

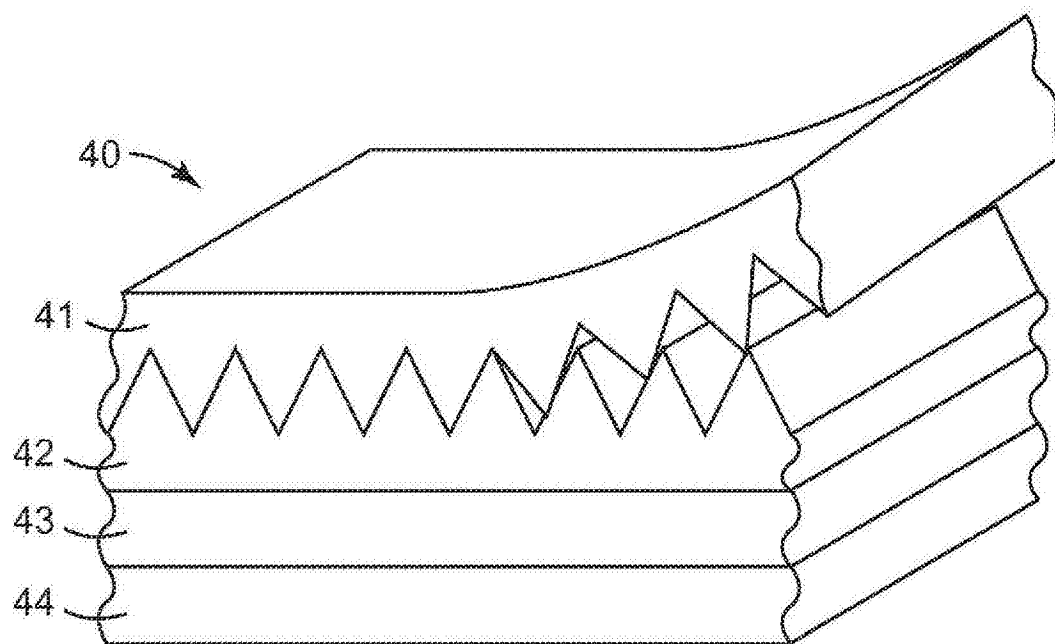


图4

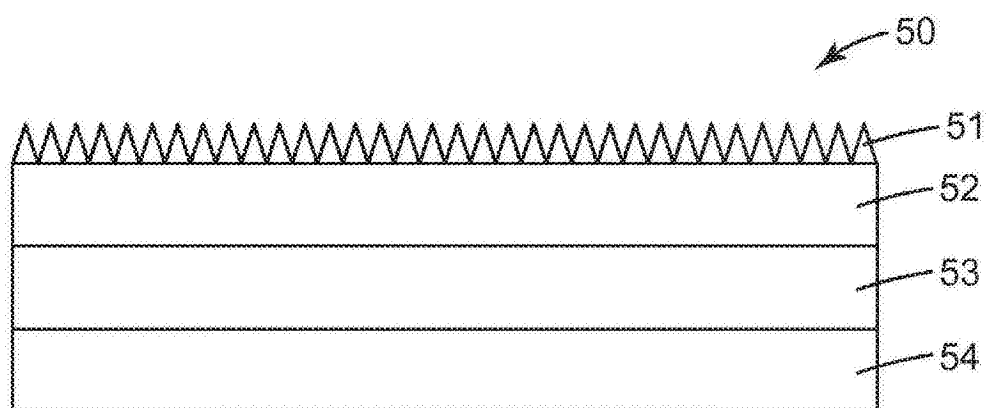


图5

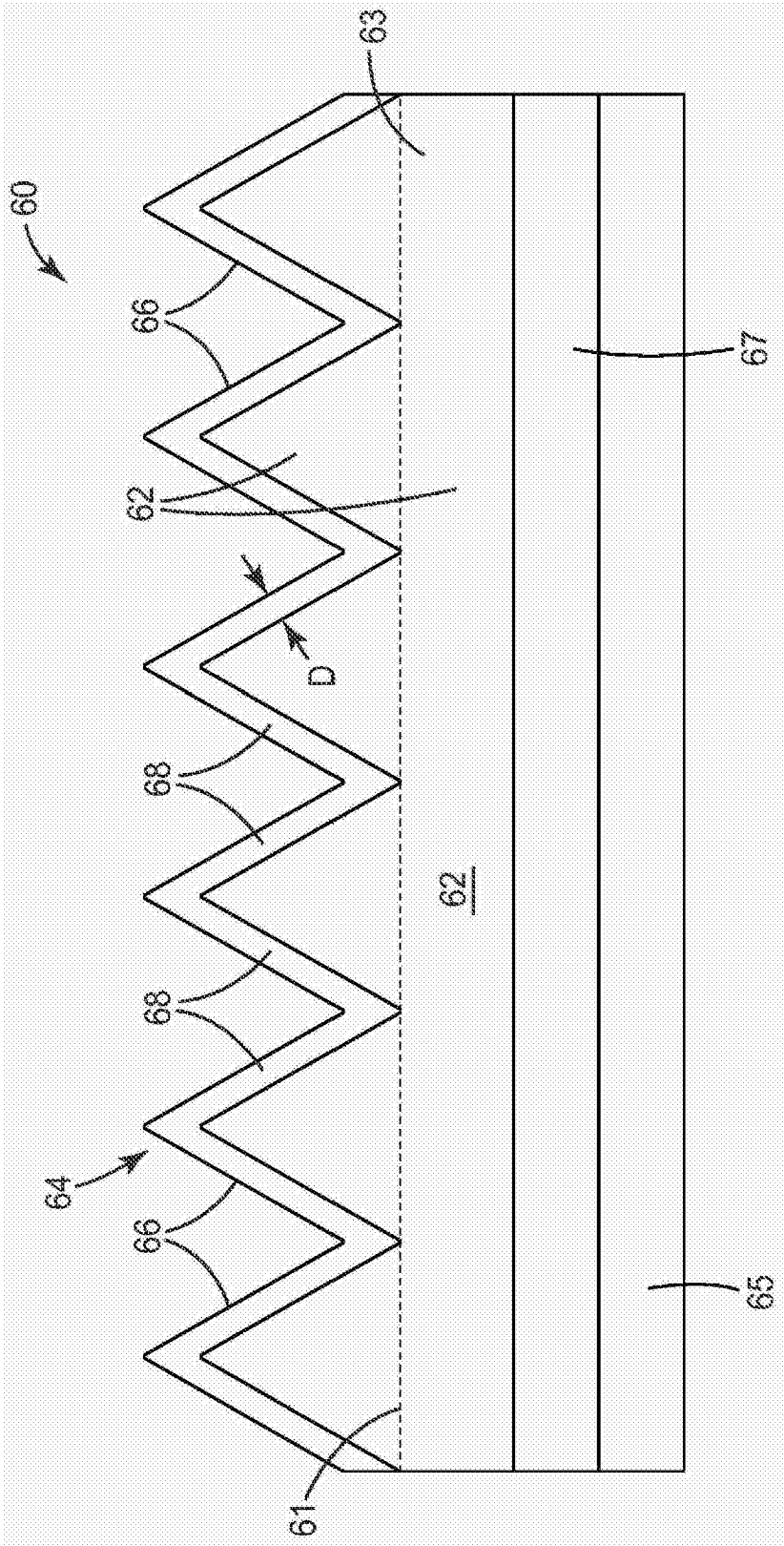


图6

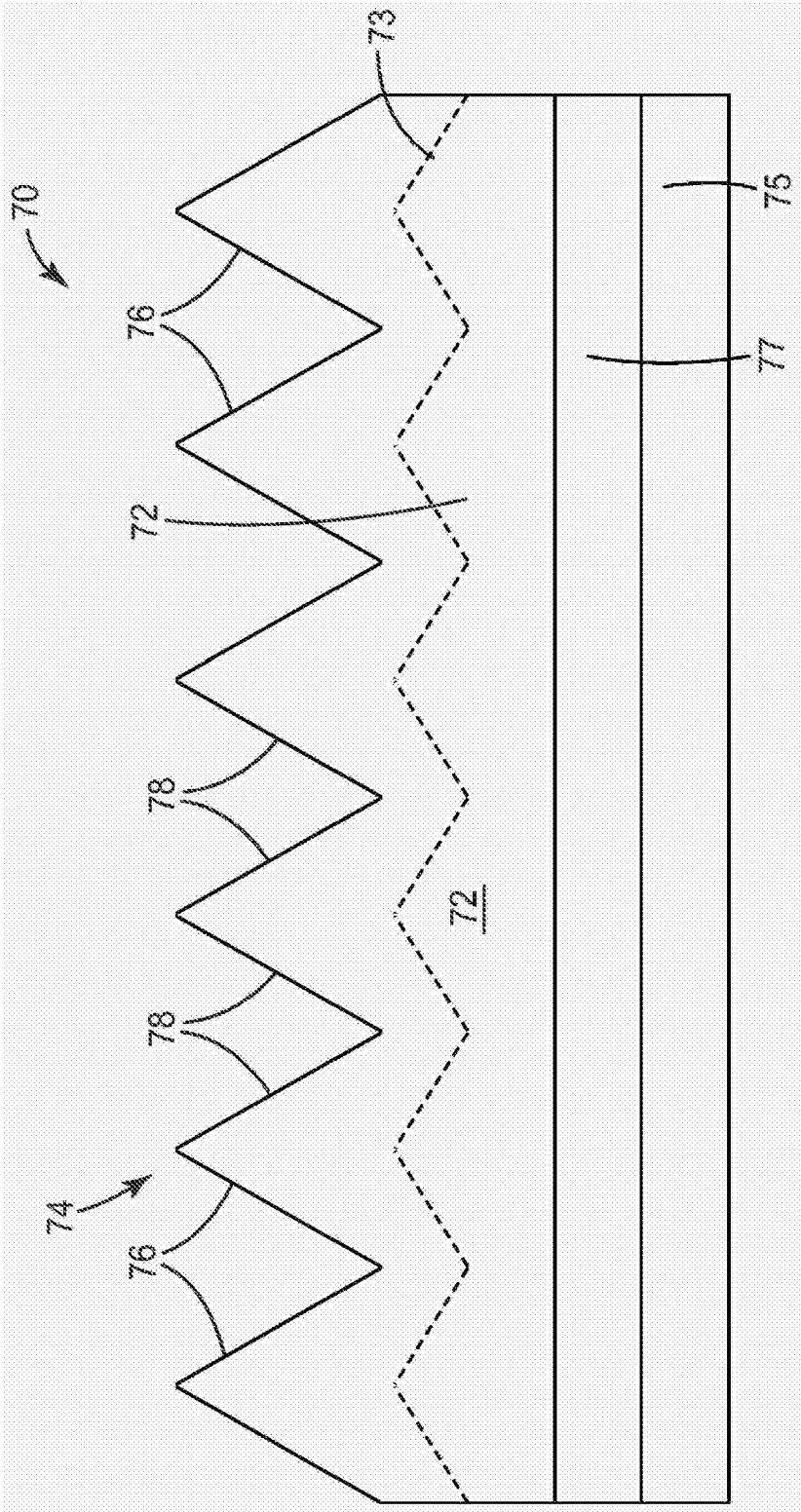


图7