



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201231285 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100146604

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : **B32B5/14 (2006.01)**

B32B7/02 (2006.01)

B32B27/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/16 美國

61/423,676

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72)發明人：強森 麥可 艾倫 JOHNSON, MICHAEL ALLEN (US)；賈勒許 湯瑪斯 布萊恩 GALUSH, THOMAS BRIAN (US)；庫巴 蓋瑞 亞伯特 KORBA, GARY ALBERT (US)；賽斯 傑沙爾 SETH, JAYSHREE (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：13 共 32 頁

(54)名稱

互穿型聚合物層

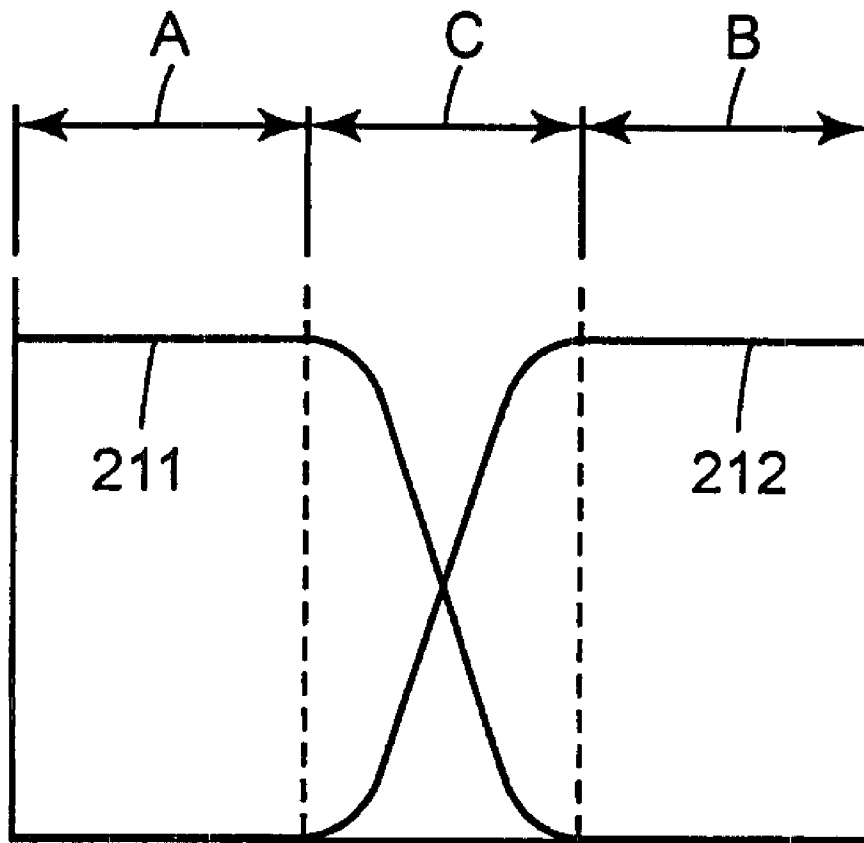
INTERPENETRATED POLYMER LAYER

(57)摘要

本發明描述一種具有互穿型聚合物層之結構。該互穿層包括第一組分及第二組分之混合物，其中該第一組分及該第二組分之濃度在該互穿層之厚度中相反地變化。本發明描述互穿型表面層及互穿型結合層。本發明亦揭示一種形成互穿層之方法。

211：第一組分

221：第二組分





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201231285 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100146604

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl. : **B32B5/14 (2006.01)**

B32B7/02 (2006.01)

B32B27/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/16 美國

61/423,676

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72)發明人：強森 麥可 艾倫 JOHNSON, MICHAEL ALLEN (US)；賈勒許 湯瑪斯 布萊恩 GALUSH, THOMAS BRIAN (US)；庫巴 蓋瑞 亞伯特 KORBA, GARY ALBERT (US)；賽斯 傑沙爾 SETH, JAYSHREE (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：13 共 32 頁

(54)名稱

互穿型聚合物層

INTERPENETRATED POLYMER LAYER

(57)摘要

本發明描述一種具有互穿型聚合物層之結構。該互穿層包括第一組分及第二組分之混合物，其中該第一組分及該第二組分之濃度在該互穿層之厚度中相反地變化。本發明描述互穿型表面層及互穿型結合層。本發明亦揭示一種形成互穿層之方法。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有互穿型聚合物層之結構。本發明描述互穿型表面層及互穿型結合層。本發明亦揭示一種形成互穿層之方法。

【發明內容】

簡言之，在一態樣中，本發明提供一種物件，其包括包含第一組分之第一層及與該第一層整合之互穿層。該互穿層包含該第一組分與第二組分之混合物，其中該第一組分及該第二組分之濃度在該互穿層之厚度中相反地變化。

在某些實施例中，該互穿層之厚度為至少5奈米。在某些實施例中，該互穿網絡之厚度不大於該第一層之厚度的80%。在某些實施例中，該互穿層之厚度為10至200 nm(包含端值)，例如，10至50 nm(包含端值)，例如，20至50 nm(包含端值)。在某些實施例中，該互穿層之厚度為30至150 nm(包含端值)，例如，50至150 nm(包含端值)。

在某些實施例中，該互穿層係表面層。在某些實施例中，該第一組分係遍及該互穿層之厚度存在。

在某些實施例中，該互穿層係位於該第一層與包含該第二組分之第二層之間的結合層。在某些實施例中，該第一組分不存在於該第二層中且該第二組分不存在於該第一層中。

在某些實施例中，該第一組分包含聚胺基甲酸酯。在某些實施例中，該第二組分包含聚矽氧。在某些實施例中，

該第二組分係經氟化。在某些實施例中，該第二組分包含丙烯酸酯。在某些實施例中，該第二組分包含二氧化矽奈米顆粒。

以上發明內容無意描述本發明之各項實施例。本發明之一或多項實施例之細節亦陳述於以下實施方式中。本發明之其他特徵、目標及優點將自實施方式及申請專利範圍變得顯而易見。

【實施方式】

一般而言，多層物件用於各種應用中。例如，經常難以發現一種同時提供所需整體性質(如機械強度、光學性質、及厚度)及所需表面性質(如印刷接受性、光學性質、環境抗性等等)之單一材料。通常，使用第一層以提供整體性質，同時使用結合至該第一層之第二層以提供所需表面性質。

在其中僅提供該第二層以賦予所需表面性質之應用中，經常存在提供儘可能薄層之優點。然而，提供薄層之諸多技術(如塗佈離溶劑稀釋溶液、真空沉積、及濺鍍塗佈)一般係複雜且增加大量開支。此外，此等技術導致在相鄰層之間產生尖銳離散界面，其可導致可損害該分層結構之黏結、完整性及整體性能之弱邊界面。

雖然可獲得用於組合該第一層與該第二層之多種方法(例如，塗佈及層壓)，但是該第一層自該第二層之非所需之分離仍係常見問題。已使用各種技術以改善該兩個層之間的結合，其包括(例如)使用表面處理、底漆、黏合劑、

及類似物。然而，除增加成本及製備此等產品之複雜性以外，此等方法仍可導致不良結合，尤其係在不同材料之間，例如，高表面能材料與低表面能材料之間。

本發明者已開發一種可在聚合物基板上塗覆均勻表面層之方法。一般而言，藉由包含表面層及基板之組分之互穿型結合層使該表面層強力結合至該基板。在某些實施例中，該等方法係無溶劑且無需使用真空。在某些實施例中，可使用基於連續網絡之方法。

在某些實施例中，可獲得奈米級厚度(例如 10 至 200 nm (包括端值))的互穿層。在某些實施例中，更薄層可適用，例如，10 至 50 nm(包括端值)，例如 20 至 50 nm(包括端值)。在某些實施例中，該互穿層可係 30 至 150 nm(包括端值)，例如，50 至 150 nm(包括端值)。

此等互穿型結合層之另一特徵為：該組成作為跨越該結合層之厚度之函數連續地變化。此特徵可產生具有折射率作為厚度之函數連續變化，而非可在離散界面處出現之折射率突然變化之組成之層。在某些實施例中，此特徵在光學領域中具有重要結果。

如本文所使用，術語「互穿型聚合物網絡」係指熱固性互穿型聚合物網絡(在文獻中經常簡稱為互穿型聚合物網絡)、熱塑性互穿型聚合物網絡、及假互穿型聚合物網絡。傳統的熱固性互穿型聚合物網絡包含兩種熱固性聚合物，且可藉由(例如)將熱固性可聚合聚合物之前驅物塗佈至熱固性薄膜或塗層上而形成。類似地，熱塑性互穿型聚

合物網絡包含兩種熱塑性聚合物，且可藉由(例如)將熱塑性可聚合聚合物之前驅物塗佈至熱塑性薄膜上而形成。假互穿型聚合物網絡通常包含至少一種熱塑性聚合物及至少一種熱固性聚合物。此等假互穿型聚合物網絡可藉由(例如)將熱塑性可聚合聚合物之前驅物塗佈至熱固性薄膜上，或(例如)將熱固性可聚合聚合物之前驅物塗佈至熱塑性薄膜上而形成。

藉由已知方法製得之典型多層物件係示於圖1中。多層物件100係由結合至第二層120之第一層110組成。一般而言，第一層110與第二層120之間的界面130係尖銳，其中自第一層110所含之組分至第二層120所含之組分的組成發生突然階躍性變化。

根據本發明之某些實施例之多層物件係示於圖2中。多層物件200包括結合至第二層220之第一層210。在第一層210與第二層220之間形成互穿型結合層230。互穿型結合層230包括包含至少第一層210之第一組分211及至少第二層220之第二組分221之互穿型網絡。

相比於在界面130處之組成之急劇轉變，互穿型結合層230之邊界較不明顯。如圖3中所示，由線212所示之第一組分211之濃度自第一層210之主體經由互穿型結合層230向第二層220逐漸降低。類似地，由線222所示之第二組分221之濃度自第二層220之主體經由互穿型結合層230向第一層210逐漸降低。

如圖3中所示，該第一及第二組分之濃度在該結合層中

連續且相反地變化，此導致組成或隨組成變化之性質(如折射率)無突然變化。相反地，在類似於圖1中所示之結構之單界面處，或在於兩塊基板之間使用單獨結合層之系統中之多界面處，將出現組成之突然變化。

在某些實施例中，該互穿層可係表面層。如圖4中所示，物件300包括第一層310及互穿型表面層340。互穿型表面層340包括包含至少第一層310之第一組分311及至少第二組分321之互穿型網絡。形成此等表面層之方法係如下所述。在某些實施例中，如圖4中所示，第一層310之第一組分311係存在於物件300之曝露表面305處。在某些實施例中，在曝露表面305處可存在不含第一組分311之表層。

實例

表1：材料之匯總

襯墊	描述	來源
A	在PET薄膜上之專用UV固化聚矽氧(「UV10」)	CP Films, Inc.
B	在PET襯墊上之專用聚矽氧(「4HLK」)	Mitsubishi
C	在雙軸定向聚丙烯(BOPP)薄膜上之碘鎘催化型UV固化聚矽氧	3M Company
D	在聚酯對苯二甲酸酯(PET)薄膜上之碘鎘催化型UV固化氟聚矽氧	3M Company
E	在經聚合物塗佈之紙上之鉑催化型熱固化氟聚矽氧	3M Company
F	錫催化型縮合固化聚矽氧(「T10」)	CP Films, Inc.
G	在PET上之含非原纖化PTFE之塗層	描述於本文中
H	在PET上之含原纖化PTFE之塗層	描述於本文中
I	在PET上之含原纖化PTFE之塗層	描述於本文中
J	丙烯酸硬塗層	描述於本文中
K	含親水性奈米二氧化矽之層	描述於本文中

聚胺基甲酸酯製備步驟。藉由將6.0克含有多官能基之異氰酸酯(DEMODUR N3300A, Bayer Corp.)與7.2克聚酯二醇(K-FLEX 188, King Industries)組合，且用加速混合器(Flaktec, Inc. Landrum SC)以3450 rpm混合15秒，製備聚胺基甲酸酯前驅物混合物。

雙襯墊塗佈步驟。使用間距設定為125微米之缺口棒塗佈裝置，將所得混合物塗佈於兩塊基板之間。允許該混合物在室溫條件下固化至少16小時。隨後，自所得之固化聚胺基甲酸酯薄膜移除該兩塊基板。

單襯墊塗佈步驟。使用間距設定為125微米之缺口棒塗佈裝置，將所得混合物塗佈於一基板上。允許該混合物在室溫條件下固化至少16小時，其中該混合物之一表面係與該基板接觸且相對表面係曝露於空氣中。隨後，自所得之固化聚胺基甲酸酯薄膜移除該基板。

XPS步驟。使用x射線光電子光譜法(「XPS」亦稱為用於化學分析之電子光譜法「ESCA」)，檢查該薄膜之表面。在XPS中，聚焦x射線光束照射該樣品，以產生光電子，隨後就其能量及強度進行特徵分析。光電子能量對於特定元素及其化學態而言具有特異性。XPS分析該樣品表面上之最外層之3至10奈米(「nm」)。除氫及氦以外，其對於元素週期表中之所有元素敏感，其中大多數種類之檢測極限係在0.1至1原子%濃度範圍內。使用PHI VersaProbe 5000™ XPS系統(Ulvac-PHI Inc., Chanhassen, Minnesota, USA)採集所有光譜，該系統使用單色鋁K- α x射線激發源

及以恆定通能模式操作之半球形電子能量分析儀。對於所有分析而言，在分析期間，測得儀器真空室中之基準壓力係約 2×10^{-6} 帕斯卡(「Pa」)。

在所產生之深度分佈中之各步驟，以查模式記錄光電子發射光譜。使用 117.4 電子伏特(「eV」)之通能及 0.50 eV/步/數據點(其中 100 毫秒(「ms」)停留時間/數據點)，採集結合能在 0 至 1200 eV 之間的此等調查光譜。使用針對樣品表面所測得之 45° 光電子收集(飛離)角及 $\pm 20^\circ$ 之接受立體角，記錄所有光譜。在 50 瓦特功率下操作該鋁 K- α x 射線源，其在各分析樣品上產生 200 微米(「um」)直徑的 x 射線光束。

藉由使用 Ulvac-PHI 型號 #06-C60 C_{60}^+ (「 C_{60}^+ 」)離子槍連續濺射蝕刻表面並記錄適當的 XPS 光譜，獲得各樣品之元素深度分佈。藉由多次重複此過程，產生分佈曲線(濃度相對於濺射時間)。由於濺射時間與所移除之材料厚度直接相關，故該等分佈曲線代表該樣品就深度而言之元素組成。使用 10 千電子伏特(「KeV」)原始射束能量及射束光柵區為 3 毫米(「mm」) $\times$ 3 mm 之 10 奈安(「nA」)射束電流，採集所有 C_{60}^+ 深度分佈。以針對樣品表面所測得之 18° 入射角安裝該 C_{60}^+ 離子槍。如在沉積於矽晶圓上之 100 nm PMMA 薄膜上所測得，該 C_{60}^+ 蝕刻速率為 10 nm/分鐘。

實例 1(EX-1)。根據聚胺基甲酸酯製備步驟來製備聚胺基甲酸酯前驅物混合物，且根據雙襯墊塗佈步驟塗佈於兩個襯墊 A 樣品之間。使該等樣品對準，以使得在固化期

間，各襯墊樣品之聚矽氧塗層表面與該混合物接觸。

移除該等襯墊之後，根據XPS步驟獲得元素深度分佈。如圖5中所示，將氮(「N」)及矽(「Si」)之原子濃度相對於濺射時間繪成曲線。氮係胺基甲酸酯之特徵組分，而矽係聚矽氧釋放材料之特徵組分。如圖5中所示，含有聚胺基甲酸酯及聚矽氧之互穿型聚合物層自實例1之表面(即，蝕刻時間=0秒)延伸至約20 nm之深度(蝕刻時間為120秒)。氮之表面濃度為5.6原子%。

實例2-1至2-7。除藉由添加漸增含量之二月桂酸二丁基錫觸媒(DABCO T12, Air Products, Inc.)加快該聚胺基甲酸酯之固化速度以外，根據聚胺基甲酸酯製備步驟來製備混合物。將該等樣品指定為EX 2-N，其中N等於所添加之二月桂酸二丁基錫觸媒之滴數。每滴含有約0.03克觸媒。因此，例如，EX 2-1含有一滴(約0.03 g)該觸媒，而EX 2-7含有7滴(約0.21 g)該觸媒。

根據雙襯墊塗佈步驟，將使用實例EX 2-1至EX 2-6之組合物製得之薄膜塗佈於兩個襯墊A樣品之間。收集作為 C_{60}^+ 濺射時間之函數的XPS光譜。在各情況下，該氮及矽分佈指示互穿型表面層自該薄膜之表面延伸至約15至20 nm之深度。在該互穿層之表面、10 nm及100 nm深度處之氮原子百分比係匯總於表2中。實例EX 2-1、2-3、及2-6之深度分佈分別示於圖6、7、及8中。實例EX 2-7固化地太

快，以至於無法塗佈，且無法形成薄膜。

表 2：作為觸媒濃度之函數之互穿型結合層厚度。

實例	觸媒		矽深度		原子% N			深度分佈
	滴數	克數	蝕刻時間(s)	(nm)	表面	10 nm	100 nm	
EX-1	0	0	120	20	5.6	8.7	9.5	圖5
EX 2-1	1	0.03	90	15	5.5	7.3	8.5	圖6
EX 2-2	2	0.06	90	15	4.1	7.9	9.1	--
EX 2-3	3	0.09	130	22	4.4	7.2	8.9	圖7
EX 2-4	4	0.12	120	20	4.1	7.9	8.9	--
EX 2-5	5	0.15	120	20	7.4	8.4	9.0	--
EX 2-6	6	0.18	90	15	4.7	6.6	8.9	圖8

實例 3. 除將該胺基甲酸酯根據單襯墊塗佈步驟澆鑄於僅一塊襯墊 A 基板上(其中另一表面在固化時係曝露於空氣)以外，以與實例 EX 2-1(一滴觸媒)相同之方式，製備並分析聚胺基甲酸酯薄膜。作為濺射時間之函數之 XPS 光譜顯示：在空氣曝露表面上不存在矽，而在靠近與該聚矽氧釋放材料接觸之固化表面處形成互穿型結合層。該互穿層含有矽至約 10 至 20 nm 之深度(濺射時間為約 90 至 120 秒)，其中表面原子氮含量為 5.1%。

實例 4. 根據實例 EX 2-1 中所用之步驟，製備一系列聚胺基甲酸酯薄膜。根據雙襯墊塗佈步驟，製備總共 17 種聚胺基甲酸酯薄膜。製備第一種樣品時所用之相同的兩塊襯墊 A 基板係再用於各後續樣品。在第 5 次(圖 9)、第 10 次(圖 10)及第 15 次(圖 11)再使用之後，測量聚胺基甲酸酯薄膜之

表面組成及深度分佈。

參考圖9及10，矽濃度指示在第5次再使用之後，互穿型表面層具有15至20 nm之厚度且其表面具有5.9原子%氮。在第10次再使用之後，檢測到互穿型表面層具有10至15 nm之厚度且其表面具有8.8原子%氮。藉由第15次再使用(參見圖11)，如在表面處之矽含量尖峰及不存在氮所指示，有大量聚矽氧轉移至該聚胺基甲酸酯薄膜之表面。在第17次再使用時，先前之再使用已自該等襯墊A基板移除很多聚矽氧，以至於胺基甲酸酯無法自襯墊A之裸露PET基板剝離。

實例5至8及比較實例CE-1

除用匯總於表3中之襯墊B、C、D、或E代替襯墊A基板中之一者以外，根據實例EX 2-1(一滴觸媒)中所用之步驟，製備聚胺基甲酸酯薄膜。移除該襯墊，且根據XPS步驟分析固化聚胺基甲酸酯薄膜之曝露表面。如表3中所匯總，互穿層含有胺基甲酸酯(如由氮分佈所指示)及釋放材料(如由Ex-5及Ex-6之矽分佈及Ex.7及8之矽及氟分佈所指示)兩者。Ex-7之氮、矽、及氟之深度分佈係示於圖12中。

表 3：實例 5 至 8 及比較實例 CE-1 之匯總。

實例	襯墊	釋放	時間(s)	深度h (nm)	原子% N		
					表面	10 nm	100 nm
5	B	專用市售聚矽氧襯墊	130至150	20至25	5.6	7.0	8.5
6	C	碘鎔催化型UV固化聚矽氧	130至150	25至30	5.6	6.4	8.2
7	D	碘鎔催化型=UV固化氟聚矽氧	280至300	45至50	0.5	2.0	8.8
8	E	鉑催化型熱固化氟聚矽氧	130至150	25至30	6.9	11.0	13.0

使用襯墊 F(錫催化型縮合固化聚矽氧)製備 CE-1 之四個樣品，並收集 XPS 光譜。三個樣品在外層 150 nm 未顯示矽。一個樣品顯示某些矽，但是僅具有 2 至 5 nm 之深度。錫係用於胺基甲酸酯之已知觸媒，而鉑及碘鎔不是。該聚矽氧中錫之存在可加速該胺基甲酸酯之固化，從而阻止互穿型網絡之形成(類似於上述在 Ex 2-7 中添加許多錫觸媒之效果)。

實例 9. 除在雙襯墊塗佈步驟中用 50 微米厚的雙軸定向聚丙烯(BOPP)薄膜替換該等襯墊 A 基板中之一者以外，根據實例 EX 2-1(一滴觸媒)中所用之步驟，製備聚胺基甲酸酯薄膜。移除該 BOPP 薄膜，且根據 XPS 步驟分析固化聚胺基甲酸酯薄膜之曝露表面。形成 50 至 60 nm 厚(250 至 300 秒之蝕刻時間)之互穿型表面層。該互穿層含有胺基甲酸酯(如由氮分佈所指示)及碳氫化合物(如由該碳分佈所指示)。

比較實例 2. 除在雙襯墊塗佈步驟中用 50 微米厚的高密度聚乙烯(HDPE)薄膜替換該等襯墊 A 基板中之一者以外，

根據實例EX 2-1(一滴觸媒)中所用之步驟，製備聚胺基甲酸酯薄膜。移除該HDPE薄膜，且根據XPS步驟分析固化聚胺基甲酸酯薄膜之曝露表面。無互穿型表面層之跡象。不同於非晶形聚矽氧及BOPP材料，HDPE係晶體。

實例10. 將若干滴非固化性聚矽氧液體(BYK-331)施加至聚碳酸酯薄膜之表面。擦拭該表面，以提供該聚矽氧液體之均勻薄層。隨後，除在雙襯墊塗佈步驟中用該經聚矽氧液體塗佈之聚碳酸酯薄膜替換該等襯墊A基板中之一者以外，根據實例EX 2-1(一滴觸媒)中所用之步驟，製備聚胺基甲酸酯薄膜。移除該聚碳酸酯薄膜，且根據XPS步驟分析固化聚胺基甲酸酯薄膜之曝露表面。檢測到20至30 nm厚(80至110秒蝕刻時間)之包含胺基甲酸酯及聚矽氧之互穿型表面層。

實例11至13. 將四氟乙烯、六氟丙烯及亞乙烯基之聚合物(32重量%固體氟聚合物乳膠，其可以THV200購自Dyneon LLC, Oakdale, Minnesota)(900 g)與352.9 g四氟乙烯均聚物(20.4重量%固體水性分散液，可以PTFE 5032購自Dyneon LLC)摻合。摻合比基於固體含量計係80:20重量%。用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(含於2500 g去離子水中之60 g MgCl_2)，使該乳膠摻合物(1252.9 g)凝結，並用熱水(70°C)清洗，且在130°C下乾燥16小時。

隨後在室溫下，藉由振盪將乾燥之氟聚合物摻合物(10 g)以5重量%溶於MEK溶劑(190 g)中。將製得之氟聚合物分散液-溶液與含於5重量%甲醇中之3-(2-胺乙基)胺基丙基三

甲氧基矽烷合併。氟聚合物摻合物含量相對於胺基矽烷之比例(以重量%計)為95：5。

用3號Meyer棒，將所得塗料溶液塗佈於常規PET薄膜上。在習知氣浮烘箱中乾燥該材料，且隨後將所得塗層置於在120℃之烘箱中達10分鐘。結果係經非原纖化氟聚合物塗佈之PET薄膜，其被指定為襯墊G。

用紙巾擦亮襯墊G之氟聚合物塗層。此產生原纖化氟聚合物樣品，其被指定為襯墊H。使用較低的氟聚合物塗層重量，重複此製程。所得之原纖化氟聚合物樣品被指定為襯墊I。

除用匯總於表4中之包含聚四氟乙烯(PTFE)之基板替換該等襯墊A基板中之一者以外，根據實例EX 2-1(一滴觸媒)中所用之步驟，製備聚胺基甲酸酯薄膜。移除該含有PTFE之基板，且根據XPS步驟分析固化聚胺基甲酸酯薄膜之表面。如表4中所概述，在各情況下，檢測到包含胺基甲酸酯(如由氮濃度所指示)及PTFE(如由氟濃度所指示)之表面層。

表4：實例11至13之匯總。

實例	襯墊	氟聚合物	時間 (s)	深度 (nm)	原子%氮		
					表面	10 nm	100 nm
11	G	非原纖化	80至100	15-20	7.4	7.5	9.0
12	H	原纖化	400至425	65-70	3.6	6.8	9.0
13	I	原纖化	300至325	45-50	7.1	7.4	9.2

實例14. 襯墊J之製法。藉由將丙烯酸異硬脂酯(NK

ESTER ISA，購自 Osaka Organic Chemical Industry Ltd.)、丙烯酸硬脂酯(NK ESTER STA)及EBECRYL P36光引發劑(丙烯酸化二苯甲酮衍生物，Daice-UCB Co., Ltd)以50/50/0.4之單體比注入固體含量為60重量%之50：50乙酸乙酯/庚烷之摻合物中，製備丙烯酸硬塗層。隨後，注入0.3份引發劑V-601(2,2'-偶氮雙(2-丙酸甲酯))，接著用氮氣淨化該容器中之內容物10分鐘。將該容器密封，並置於保持在50°C之旋轉恆溫浴中。該反應持續24小時。

除在雙襯墊塗佈步驟中用經丙烯酸系聚合物硬塗層塗佈之PET薄膜(襯墊J)替換該等襯墊A基板中之一者以外，根據實例EX 2-1(一滴觸媒)中所用之步驟，製備聚胺基甲酸酯薄膜。移除襯墊J，且根據XPS步驟分析固化聚胺基甲酸酯薄膜之曝露表面。檢測到30至35 nm厚的包含聚胺基甲酸酯(如由氮濃度所指示)及丙烯酸酯(如由氧濃度所指示)之互穿型表面層。

實例 15. 襯墊 K 之製法。在圓底燒瓶中，將 1195 克 NALCO 2327 二氧化矽溶膠(可購自 Nalco Chemical Co.，膠體二氧化矽顆粒之 pH 為 9.3 之銨離子安定化分散液，40% 固體，平均粒徑為 20 奈米)、118 克 N,N-二甲基丙烯醯胺(可購自 Aldrich Chemical Co.)、120 克 甲基丙烯酸 3-(三甲氧基矽烷基)丙酯偶聯劑(可購自 Aldrich Chemical Co.)、及 761 克 三丙烯酸季戊四醇酯 (SR444-SARTOMER COMPANY, WEST CHESTER, PA.) 混合。隨後，將該圓底燒瓶安裝於 BUCHI R152 旋轉蒸發儀(可購自 Buchi Laboratory AG,

Flanil, Switzerland)之真空線上，其中將浴溫設定為55℃。使50%去離子水/50%防凍劑之冷凍混合物經由冷卻旋管再循環。在25 Torr之減壓下移除揮發性組分，直至蒸餾速率降低至小於5滴/分鐘(約2小時)。所得材料(1464克)係含於N,N-二甲基丙烯醯胺及三丙烯酸季戊四醇酯單體之混合物中之丙烯酸化二氧化矽顆粒之澄清液體分散液(陶瓷體組合物)。將1282克異丙醇、87克水、29克TINUVIN 292受阻胺、及36克IRGACURE 184光引發劑添加至該混合物中。最終組合物含有約50%固體且外觀上係琥珀色至混濁。

使用#3繞線棒(R.D.S. Webster N. Y.)，將所得組合物塗佈於襯墊J上。使用由Fusion System Corporation製造之具有164 mJ/cm²紫外(UV)輻射能密度之高壓汞燈(H型)，使該塗層薄膜固化，以獲得在釋放襯墊薄膜上之固化硬塗層(指定為襯墊K)。

除在雙襯墊塗佈步驟中用襯墊K替換該等襯墊A基板中之一者以外，根據實例EX 2-1(一滴觸媒)中所用之步驟，製備聚胺基甲酸酯薄膜。移除襯墊K，留下結合至該固化聚胺基甲酸酯薄膜之含有奈米二氧化矽之丙烯酸系聚合物。所得物件顯示三個不同區域。

該最外層係具有二氧化矽奈米顆粒之丙烯酸硬塗層，其指示至少一部份該硬塗層整體轉移至該胺基甲酸酯薄膜。亦存在純聚胺基甲酸酯支撐層。在此等層之間，檢測到含有胺基甲酸酯及含有二氧化矽之硬塗層之互穿型結合層。

除用 Ar⁺蝕刻最外層(用 C₆₀⁺蝕刻該互穿層及胺基甲酸酯層)以外，根據 XPS 步驟，分析該樣品。檢測到 150 nm 厚(10,000 至 11,000 秒蝕刻時間)之包含胺基甲酸酯(如由氮濃度所指示)、丙烯酸酯(如由氧濃度所指示)、及二氧化矽(如由矽濃度所指示)之互穿型結合層。該互穿型結合層係位於該聚胺基甲酸酯與含有奈米二氧化矽之丙烯酸酯聚合物之表面層之間。該表面層不含可檢測之氮，其指示該含有奈米二氧化矽之丙烯酸系聚合物層之最外層表面不存在胺基甲酸酯。

實例 16. 根據雙襯墊塗佈步驟，使用雙組分硫醇固化型環氧樹脂黏合劑(DP100，可購自 3M Company)代替該聚胺基甲酸酯前驅物混合物來製備樣品。該等基板皆係襯墊 A。允許該環氧樹脂固化過夜，且隨後移除襯墊 A，並分析該環氧薄膜之曝露表面。如圖 13 中所示，檢測到 23 至 30 nm 厚的包含胺基甲酸酯(如由氮濃度所指示)及環氧樹脂(如由來自硫醇固化劑之硫濃度所指示)之互穿型表面層。

實例 17. 微結構化互穿型聚合物層。

使用一側經低密度聚乙烯塗佈及另一側經高密度聚乙烯塗佈之聚合物塗層牛皮紙來製備微結構化襯墊。用不含錫之聚矽氧釋放材料塗佈此基板。根據 WO 2009/131792 A1 壓印該樣品，以提供深度為 25 微米及間距為 192 微米之角錐結構之圖案。

藉由將 13.4 克多官能性異氰酸酯(DEMODUR N3300A)、15.0 克聚酯二醇(K-FLEX 188)、1.25 克顏料分散液(分散於

K-FLEX 188 聚酯二醇中之10重量%碳黑)、及0.035 g二月桂酸二丁基錫觸媒(DABCO T12)組合,來製備聚胺基甲酸酯前驅物混合物。根據雙襯墊塗佈步驟,使用該微結構化聚矽氧塗層釋放襯墊作為其中一基板來製備固化聚胺基甲酸酯薄膜。所得之固化聚胺基甲酸酯薄膜具有對應於該襯墊之微結構特徵之微結構表面。使用XPS步驟分析該胺基甲酸酯薄膜之微結構表面,以確定互穿型表面層之存在。

DATA

比較實例3。藉由將聚胺基甲酸酯前驅物澆鑄於各種基板上並使該胺基甲酸酯在與該基板接觸的同時固化來製備上述實例。如上所述,形成互穿型結合層。為作比較,評估基於聚酯之熱塑性聚胺基甲酸酯聚合物(A65,購自Huntsman)。使該聚合物聚胺基甲酸酯在240°C之真空烘箱中熔化,並使用缺口棒塗佈機將其塗覆於兩塊經不含錫之聚矽氧塗佈之釋放襯墊(CERAPEEL WD/WHF,購自Mitsui Plastics)之間。將加熱板置於該塗佈機基床之下方,並轉至最高設置以在澆鑄該薄膜之前加熱該基床。使用XPS步驟分析所得樣品。檢測到僅6至8 nm厚的表面聚矽氧層。此層含有小於1.7原子%的氮。小於10 nm之厚度及低原子%氮均指示缺少奈米級互穿層。

各種本發明物件可用於各種應用中。該互穿型聚合物網絡界面之存在可應用於多個領域,其包括界面黏結改善及/或控制、防指紋、及用於特定性質優化之表面能改性。使用藉由各種本發明方法所產生之薄層允許定製表面特性,

而無與施用較厚表面層相關之成本及材料性質缺點。該互穿型聚合物網絡界面之存在亦可用於實現適用於透鏡、微透鏡、防眩應用、用於光導核心之可撓性包覆低折射率外層、高透射率光學層壓板、梯度折射率之透鏡、及類似物之所需光學性質。其他可能的應用包括(例如)太陽能電池、光學顯示器、及眼科應用。

對於熟習此項技術者而言，在不偏離本發明之範圍及精神之情況下，本發明之各種改良及變化將變得顯而易見。

【圖式簡單說明】

圖1顯示根據先前技術之示例性多層物件。

圖2顯示圖1之根據先前技術之示例性多層物件在結合界面處之組成分佈。

圖3顯示根據某些本發明實施例之示例性物件。

圖4顯示在圖3之示例性多層物件的互穿結合層中之組成分佈。

圖5係實例1中所獲得之元素深度分佈。

圖6係實例2-1中所獲得之元素深度分佈。

圖7係實例2-3中所獲得之元素深度分佈。

圖8係實例2-6中所獲得之元素深度分佈。

圖9係實例4中經5次襯墊再使用後所獲得之元素深度分佈。

圖10係實例4中經10次襯墊再使用後所獲得之元素深度分佈。

圖11係實例4中經15次襯墊再使用後所獲得之元素深度

分佈。

圖 12 係實例 7 中所獲得之元素深度分佈。

圖 13 係實例 16 中所獲得之元素深度分佈。

【主要元件符號說明】

100	多層物件
110	第一層
120	第二層
130	界面
200	多層物件
210	第一層
220	第二層
230	互穿型結合層
211	第一組分
221	第二組分
300	物件
310	第一層
340	互穿型表面層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： | **00 14 66 04**

※ 申請日： | 00. 12. 15

※IPC 分類：B32B 5/14 (2006.01)

7/02 (2006.01)

27/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

互穿型聚合物層

INTERPENETRATED POLYMER LAYER

二、中文發明摘要：

本發明描述一種具有互穿型聚合物層之結構。該互穿層包括第一組分及第二組分之混合物，其中該第一組分及該第二組分之濃度在該互穿層之厚度中相反地變化。本發明描述互穿型表面層及互穿型結合層。本發明亦揭示一種形成互穿層之方法。

三、英文發明摘要：

Structures having an interpenetrated polymer layer are described. The interpenetrating layer comprises a mixture of a first component and a second component, wherein the concentrations of the first component and the second component vary inversely across the thickness of the interpenetrating layer. Both interpenetrated surface layers and interpenetrated bonding layers are described. Methods of forming an interpenetrated layer are also disclosed.

七、申請專利範圍：

1. 一種物件，其包括包含第一組分之第一層及與該第一層整合之互穿層，其中該互穿層包含該第一組分與第二組分之混合物，其中該第一組分及該第二組分之濃度跨越該互穿層之厚度相反且連續地變化。
2. 如請求項1之物件，其中該互穿層之厚度係至少10奈米。
3. 如請求項2之物件，其中該互穿層之厚度係不大於該第一層之厚度的80%。
4. 如請求項3之物件，其中該互穿層之厚度為10至200 nm(包括端值)。
5. 如請求項4之物件，其中該互穿層之厚度為10至50 nm(包括端值)。
6. 如請求項4之物件，其中該互穿層之厚度為50至150 nm(包括端值)。
7. 如上述請求項中任一項之物件，其中該互穿層係在該互穿層之整個厚度中包含該第一組分及該第二組分之表面層。
8. 如請求項1至6中任一項之物件，其中該互穿層係位於該第一層與包含該第二組分之第二層之間的結合層。
9. 如請求項8之物件，其中該第二層係連續層。
10. 如請求項8之物件，其中該第二層係非連續層。
11. 如請求項8之物件，其中該第一組分不存在於該第二層中且該第二組分不存在於該第一層中。

12. 如上述請求項中任一項之物件，其中該第一組分包含聚胺基甲酸酯。
13. 如上述請求項中任一項之物件，其中該第二組分包含聚矽氧。
14. 如上述請求項中任一項之物件，其中該第二組分係經氟化。
15. 如上述請求項中任一項之物件，其中該第二組分包含丙烯酸酯。
16. 如上述請求項中任一項之物件，其中該第二組分包含二氧化矽奈米顆粒。
17. 如上述請求項中任一項之物件，其中該互穿層係經微結構化。

八、圖式：

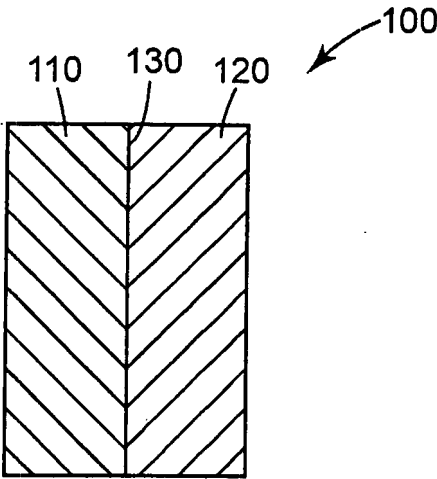


圖 1

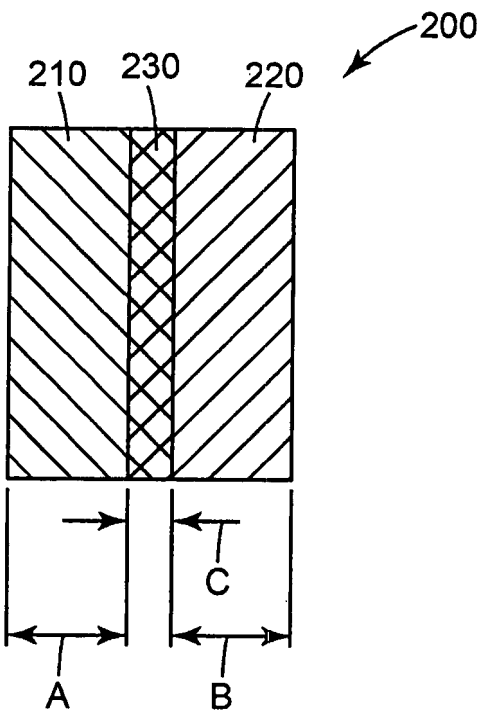


圖 2

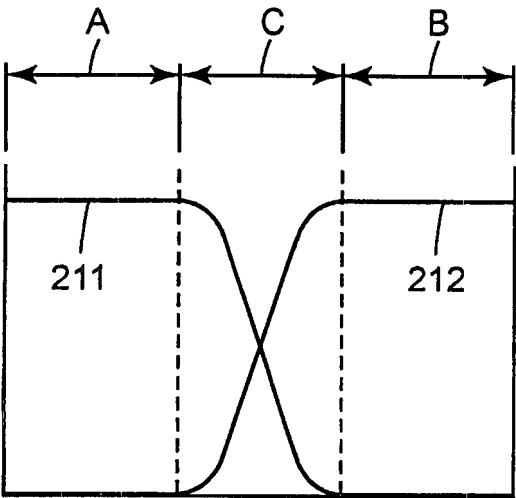


圖 3

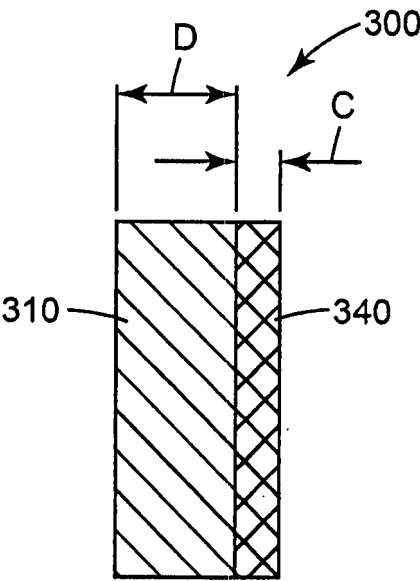


圖 4

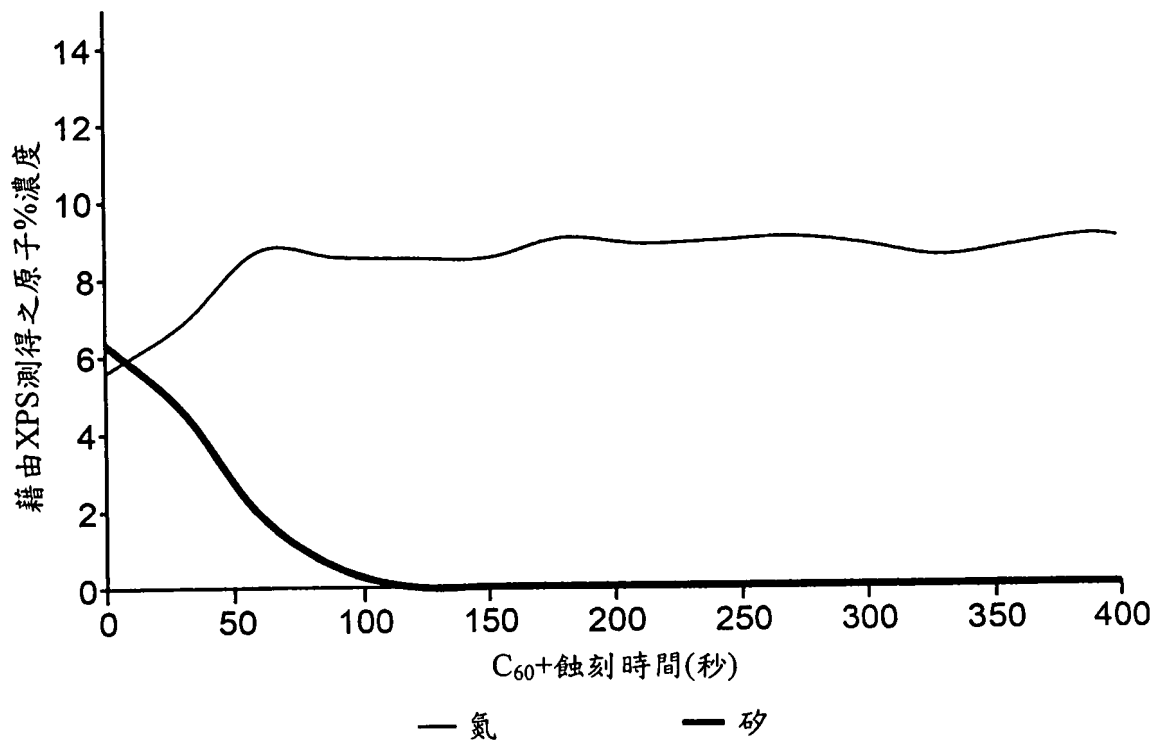


圖 5

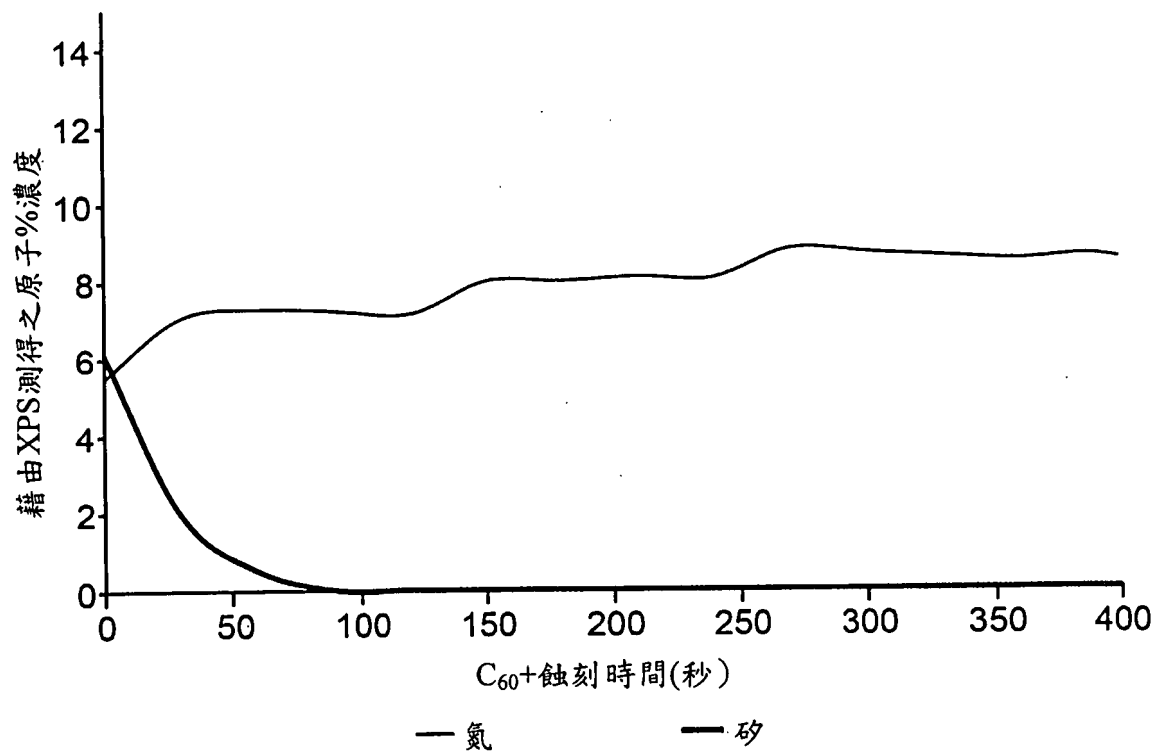


圖 6

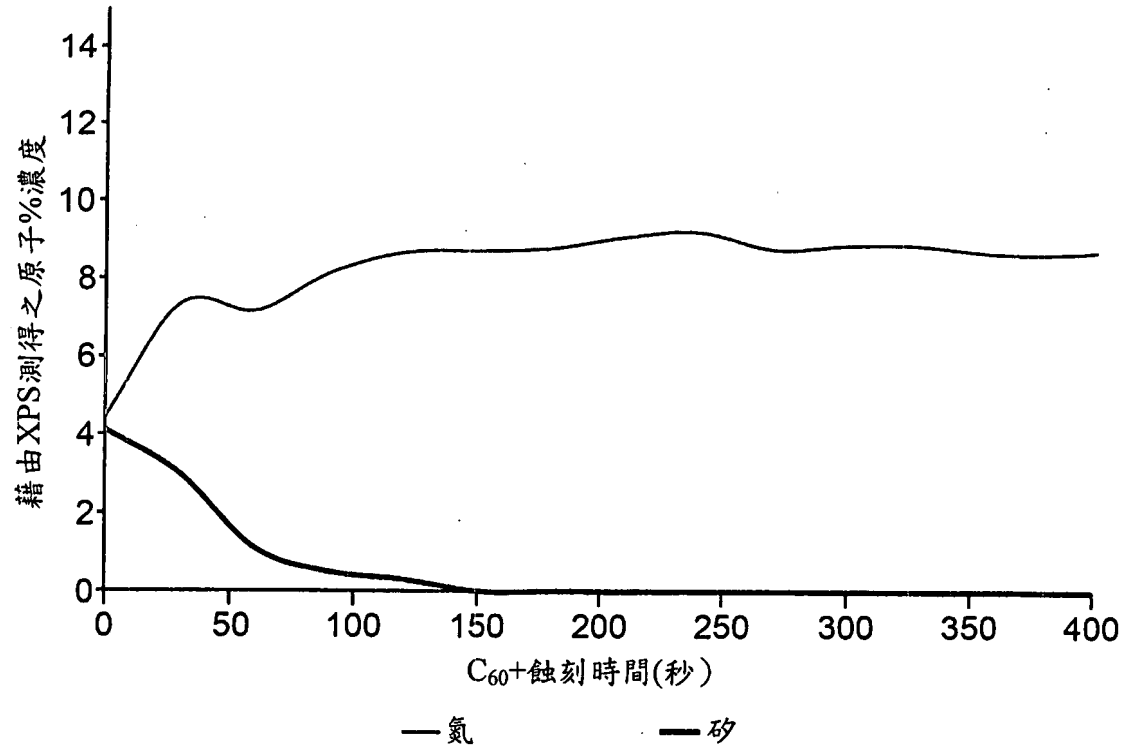


圖 7

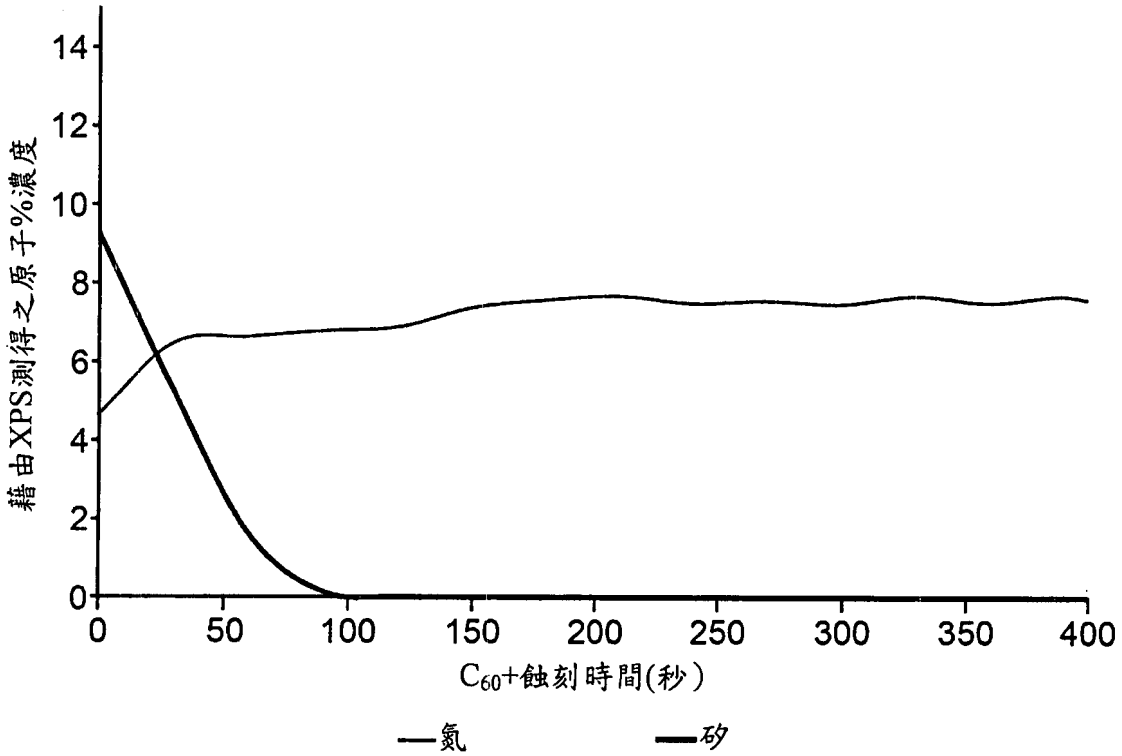


圖 8

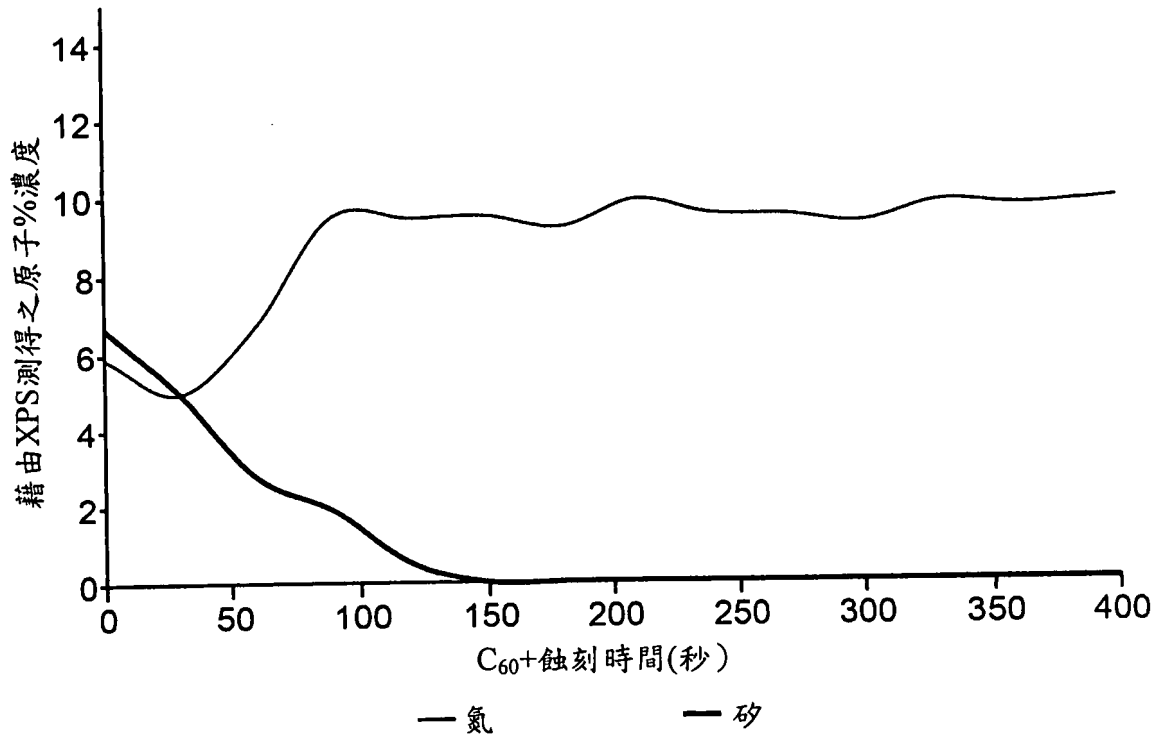


圖 9

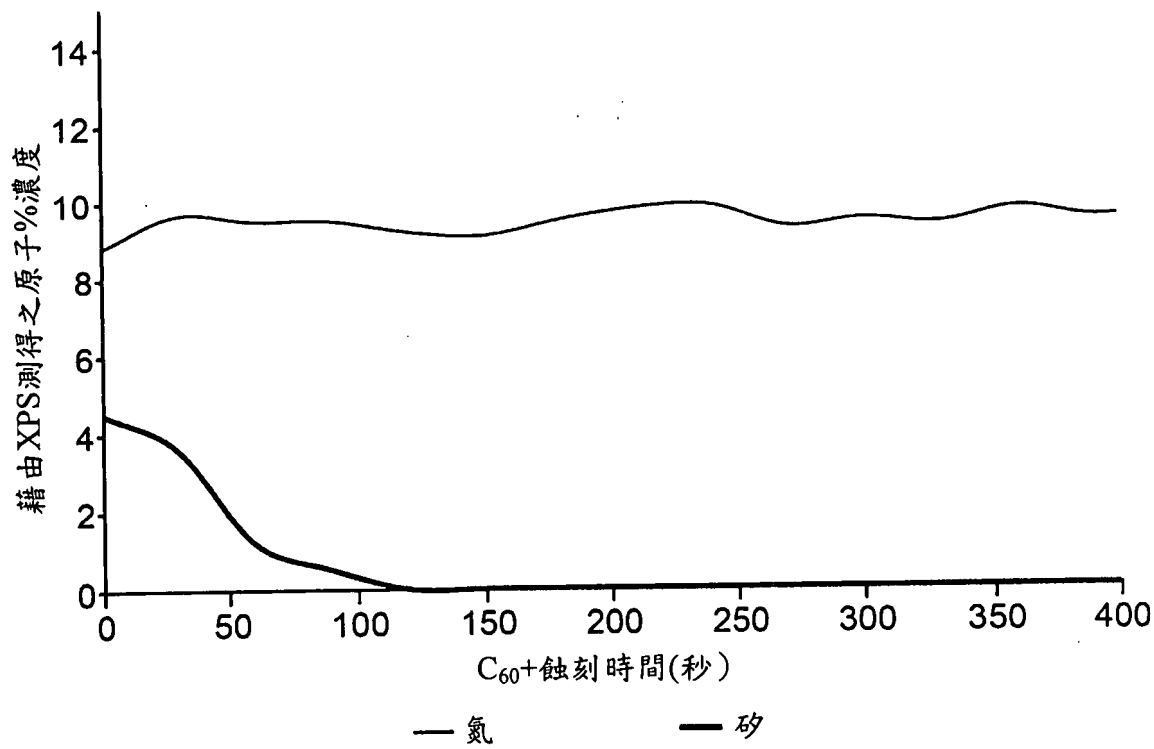


圖 10

5

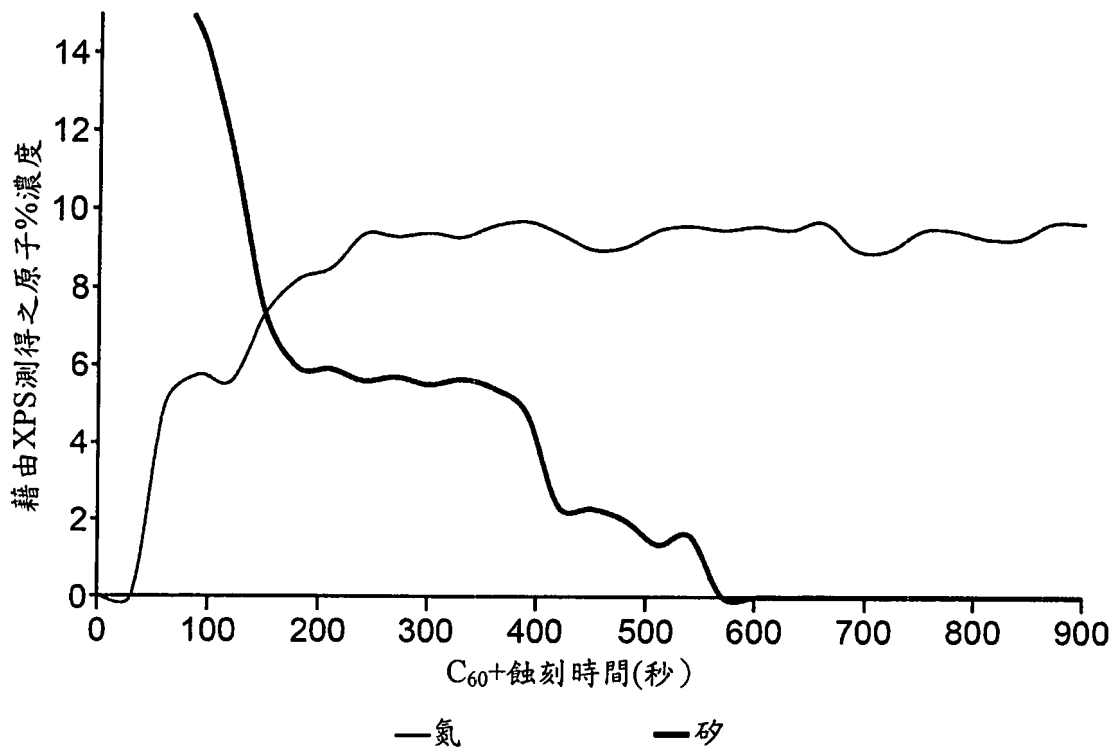


圖 11

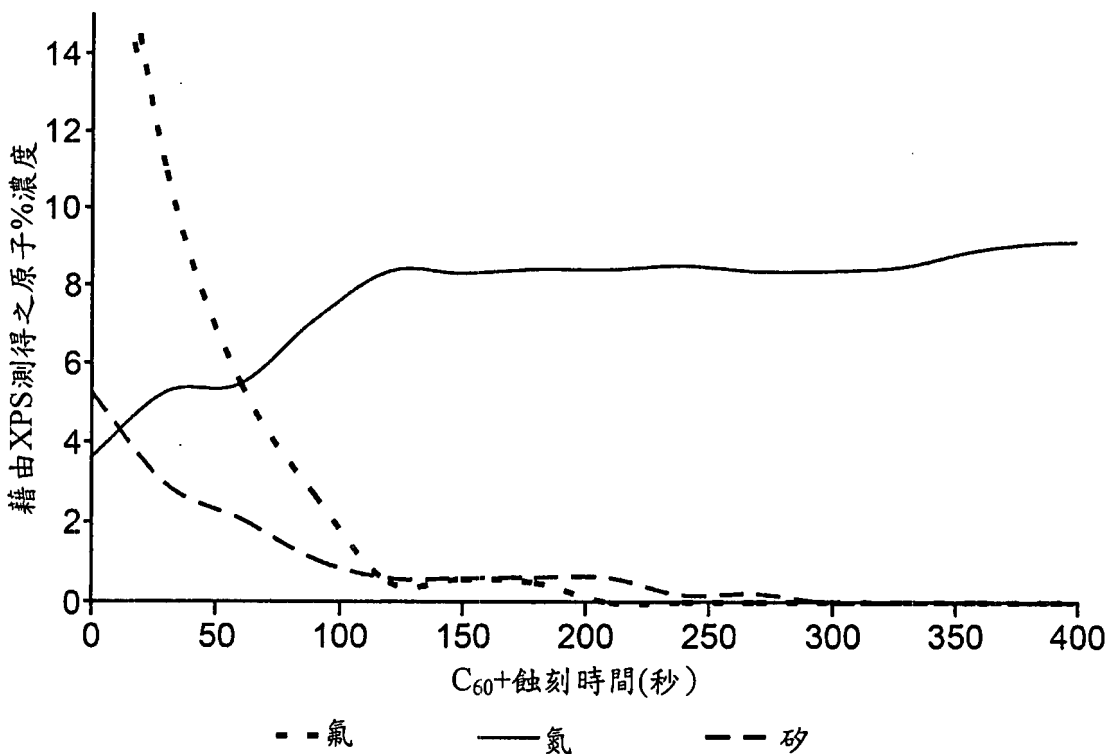


圖 12

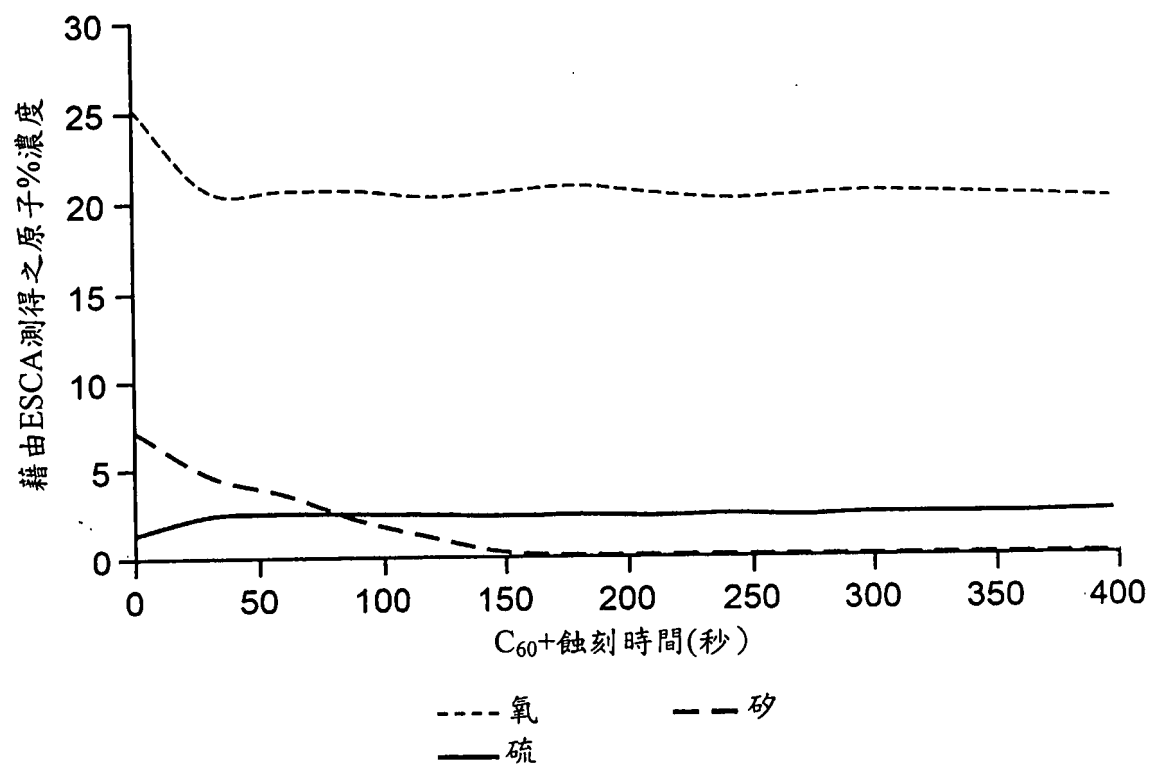


圖 13

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

211 第一組分

221 第二組分

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)