

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-527642

(P2004-527642A)

(43) 公表日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 7/12	C08J 7/12	CESZ 4F073
B32B 9/00	C08J 7/12	CFD 4F100
B32B 27/00	B32B 9/00	Z 4J038
C08J 7/00	B32B 27/00	101
C09D 5/16	C08J 7/00	302
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-502078 (P2003-502078)	(71) 出願人	502286568
(86) (22) 出願日	平成14年6月5日 (2002.6.5)		ダウ・コーニング・アイルランド・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年12月8日 (2003.12.8)		Dow Corning Ireland Limited
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/002543		アイルランド国、カウンティ・コーク、ミドルトン、オウエンアキュラ・ビジネス・パーク、ユニット 12
(87) 国際公開番号	W02002/098962		Unit 12, Owenacurra Business Park, Middleton, Co. Cork, Ireland
(87) 国際公開日	平成14年12月12日 (2002.12.12)		
(31) 優先権主張番号	0113751.2	(74) 代理人	100057874
(32) 優先日	平成13年6月6日 (2001.6.6)		弁理士 曾我 道照
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面処理

(57) 【要約】

低表面エネルギー基板の表面をコーティングする方法であって、該基板を、塩素末端化ポリジメチルシロキサン、直接法残渣、 $Z_x SiR^{5}_{4-x}$ 、 $Si_n Y_{2n+2}$ またはこれらの混合物から選択される液状またはガス状形態のシリコン含有化合物に晒し（式中、各Zはクロロまたはアルコキシ基であり、各 R^5 はアルキル基または置換アルキル基であり、xは1～4であり、nは2～10であり、各Yはクロロ、フルオロ、アルコキシまたはアルキル基から選択されてもよいが、少なくとも2つのY基は、クロロまたはアルコキシ基あるいはこれらの混合物でなくてはならない）、該基板表面上にグラフトコーティング層を形成し、引き続き、好ましくはプラズマまたはコロナ処理を、特に大気圧グロー放電または絶縁障壁放電を利用する酸化または還元により、該グラフトコーティング層を後処理することによる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低表面エネルギー基板の表面をコーティングする方法であって、以下の段階：

(i) 該基板表面上にグラフトコーティング層を形成するために、液体またはガス状態のシリコン含有化合物に該基板を晒し、該シリコン含有組成物は、塩素末端化ポリジメチルシロキサン、直接法残渣、 $Z_x Si R^{5}_{4-x}$ 、 $Si_n Y_{2n+2}$ またはこれらの混合物の 1 つ以上から選択され、式中、各 Z は、クロロまたはアルコキシ基であり、各 R^5 は、アルキル基または置換アルキル基であり、x は 1、2、3 または 4 であり、n は 2 ~ 10 であり、各 Y はクロロ、フルオロ、アルコキシまたはアルキル基から選択されてもよいが、少なくとも 2 つの Y 基は、クロロまたはアルコキシ基あるいはこれらの混合物でなくてはならない段階；ならびに

10

(i i) 段階 (i) において調製された該グラフトコーティング層を、酸化または還元により後処理する段階

により、低表面エネルギー基板の表面をコーティングする方法。

【請求項 2】

前記シリコン含有化合物が直接法残渣である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記グラフトコーティング層が、プラズマまたはコロナ処理を適用することにより引き続き酸化または還元される、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

20

酸化に引き続き、前記グラフトコーティング層が、以下：

(i) 追加的な一層または多層の系を生産するための、更なる化学的グラフト工程か；

(i i) プラズマによりポリマー化されたコーティングでコーティングされるか；

(i i i) 従来のコーティング工程により、液体でコーティングされるか；または

(i v) もう 1 つ別の同様に調製された基板へ積層されるか

のいずれか 1 つに付されてもよい、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

追加的なグラフトコーティング層が、請求項 1 の方法による更なるグラフトコーティング層を適用すること、およびこの結果得られる層をプラズマまたはコロナ処理を適用することにより酸化することにより、請求項 3 または 4 の酸化されたコーティング層上へ適用されてもよい、請求項 3 または請求項 4 に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記の更なるグラフトコーティング層が、塩素末端化ポリジメチルシロキサン、直接法残渣、 $Z_x Si R^{5}_{4-x}$ 、 $Si_n Y_{2n+2}$ またはこれらの混合物から選択される酸化可能なシリコン含有化合物を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

シリコン含有化合物を含む上塗りが、最も外側の酸化されたグラフトコーティング層へ適用される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記プラズマまたはコロナ処理が、絶縁障壁放電または大気圧グロー放電のいずれかである、請求項 3 または請求項 4 に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記低表面エネルギー基板を、塩素末端化ポリジメチルシロキサン、または式 $Z_x Si R^{5}_{4-x}$ のシランに、お互い別々にまたは組み合わせて晒す前に、該低エネルギー基板がプラズマ前処理に付される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

直接法残渣または式 $Si_n Y_{2n+2}$ の化合物を含む酸化可能なシリコン含有化合物に前記低表面エネルギー基板を晒す前に、該化合物がプラズマ前処理に付されてもよい、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

50

前記プラズマ前処理が、大気圧グロー放電または絶縁障壁放電による、請求項 9 または 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記基板が、ポリオレフィンまたはポリエステルである、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記基板が、有機ポリマー性材料および該有機ポリマー性材料とは実質的に非混和性である有機シリコン - 含有添加剤の配合物を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記基板が、膜、天然繊維、合成繊維、織布、不織布、または粉末である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法により得られるコーティングされた基板。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法により調製されるコーティングされた基板の、積層接着剤、酸素および/または湿気障壁、燃料または汚れ耐性コーティング、親水性または湿潤可能なコーティング、放出コーティングとしての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低表面エネルギー基板をコーティングする方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基板表面を修飾するプラズマ処理技術の使用は、周知である；一般的に基板は、それを反応容器内に置き、それをプラズマ放電に付すことにより処理される。表面上の効果は、該プラズマ放電の間該反応器内に存在するガス状材料に大きく依存する。例えばプラズマ処理は、他の材料との該基板の接着、または該基板表面上への材料の沈着を増大させる、該基板表面上の化学種を活性化させてもよい。

【0003】

仕立てられた表面特性は、生物的相容性、油および燃料耐性、接着、光学的ならびに障壁特性を包含し、広い範囲の適用において要求される。ポリマー性材料は、しばしば理想的なバルク、機械的、加工およびコストの性質を持つが、この要求される表面特性をいつも持っているわけではない。反応性シランは、非常にヒドロキシル化された鉱物および金属表面を修飾するのに広く使用されてきた。しかしながら、それらの低い表面エネルギーおよび化学的不活性さのために、ポリマー性表面は、湿潤させる接着または反応性グラフトに対して有意により敏感ではないようである。プリント、積層、接着またはグラフト前の、プラスチック表面を活性化させるための酸化的処理の多くの例がある。

【0004】

コロナ放電処理は、接着性結合を形成する前にプラスチック表面を活性化させるための、最もよく使用される方法の 1 つである。コロナ放電は、大気圧下の空気中の電極へ、高電圧（約 5 ~ 10 kV）、相対的に高い周波数（例えば 10 kHz）のシグナルを適用することにより典型的に生成される。しかしながら、コロナ放電処理が大気圧下の操作の利点を持つ一方、コロナ放電処理の有用性に対して、幾つかの有意な限界がある。特に、コロナ放電は点源から生成され、このようにしてストリーマーとして共通に知られている局在化されたエネルギーの放電を生成する。この局在化されたエネルギーの放電の生成は、しばしば結果的に前記基板の非一様処理となる。

【0005】

EP 0978324 は、生物的相容性を促進するためにプラスチック表面上へガス状の有機シリコン試薬をグラフトする前にプラスチック表面を活性化するための、酸化的低圧グ

10

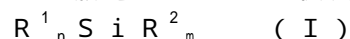
20

30

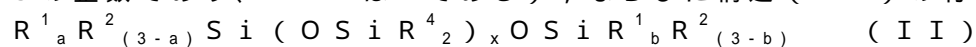
40

50

ロー放電プラズマの使用を記載している。最も好ましい有機シリコン試薬は、特に式：



の有機シラン（式中、各基 R^1 は独立に、水素または任意に置換されたアルケニルからなる群から選択され；各基 R^2 は独立に、1～20炭素原子の任意に置換されたアルキル基；または基（ OR^3 ）もしくは（ $OSiR^3_3$ ）から選択され、ここで各 R^3 は独立に、1～20炭素原子の任意に置換されたアルキル基であり； n は1～3の整数であり； m は1～3の整数であり、 $n+m$ は4である）；ならびに構造（II）の有機シロキサン



（式中、各 R^1 および R^2 は、前に定義された通りであり、各基 R^4 は独立に、水素、任意に置換されたアルケニル基；1～20炭素原子の任意に置換されたアルキル基およびアール基からなる群から選択され、但し1分子につき少なくとも1つの R^1 または R^4 基が、無置換のアルケニル基または水素であり； a は0、1、2または3であり、 b は0、1、2または3であり、 x は0または正の整数である）である。しかしながら、このようなプラズマ表面処理は、基板が減圧条件下にある必要があり、これ故に真空チャンバーを必要とする。典型的なコーティング形成ガス圧力は、5～25 Nm^{-2} （1アトム = 1.01 × 10⁵ Nm^{-2} ）の範囲である。減圧に関してのこの要求の結果として、この型の表面処理は高価であり、バッチ処理に限定され、このコーティング形成材料は、減圧条件を維持するためにガス状でなければならない。

【0006】

米国特許第5,372,851号においては、プラズマ活性化表面は、多機能 $Si-X$ 材料で処理され、機能的シランでグラフトする前に、親水性シロキサンネットワークを生成する。

【0007】

ジシランは、例えばEP0256337において記載されているようなタングステンシリサイド膜、EP0935284において記載されているような窒化物、米国特許第5,098,865号において記載されているような二酸化シリコンコーティング、および半導体チップ市場における窒化シリコンコーティングの調製における先行技術の適用において、反応剤として使用されて来た。

【0008】

ハロシランおよび有機ハロシラン、特にメチルクロロシランは、これらからシリコンポリマーが生産される素材（building-blocks）である。ハロシランおよび有機ハロシランは、「直接法」と共通に呼ばれるものにより商業的に生産され、ここでシリコン金属が、任意に触媒の存在下に、有機ハロゲン化物または塩化水素と反応させられる。例えば、該直接法によるメチルクロロシランの商業生産において、シリコン金属は、触媒の存在下に塩化メチル（ CH_3Cl ）と反応させられる。該直接法は、当業界においてよく知られ、特許文献においてよく記載されており、例えば、英国特許第375667、375668、375669、375673および375674号参照。メチルクロロシランの商業生産のために、この反応は、細かく砕かれたシリコン金属粉が200～500の温度にて塩化メチルガスをそこを通り抜けさせることにより流動化される液床反応器中で行われる。該直接法の副生産物は、直接法残渣（DPR）である。DPRは、該直接法により生産されるより高い沸点のハロシランの混合物を含む。DPRは、化学的に活性であり、危険な材料である。このDPRの活性は、輸送および/または廃棄前に、抑えられなければならない。これ故に、一旦その他の反応生産物から分離されると、DPRはその活性を抑えるために例えば石灰溶液で中和され、一般的に「DPRゲル」として知られるゲル固体混合物を形成するように脱水されてもよい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者らは、低表面エネルギー基板の表面をコーティングする方法を、今や開発した。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

【0010】

本発明は、以下の段階により、低表面エネルギー基板の表面をコーティングする方法を提供する：

(i) 該基板表面上にグラフトコーティング層を形成するために、液体またはガス状態のシリコン含有化合物に該基板を晒し、該シリコン含有組成物は、塩素末端化ポリジメチルシロキサン、直接法残渣、 $Z_x Si R^{5}_{4-x}$ 、 $Si_n Y_{2n+2}$ またはこれらの混合物の1つ以上から選択され、式中、各Zは、クロロまたはアルコキシ基であり、各 R^5 は、アルキル基または置換アルキル基であり、xは1、2、3または4であり、nは2～10であり、各Yはクロロ、フルオロ、アルコキシまたはアルキル基から選択されてもよいが、少なくとも2つのY基は、クロロまたはアルコキシ基あるいはこれらの混合物でなくてはならない段階；ならびに

10

(ii) 段階(i)において調製された該グラフトコーティング層を、酸化または還元により後処理する段階。

【0011】

明確化のために、この特許出願の目的のためには、低表面エネルギー基板は、 $50 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の最大表面エネルギーを持つ基板であることが理解される。

【0012】

最も好ましくは、本方法は、室温および常圧にて行われる。

【0013】

本発明の方法に従って使用される液状またはガス状態のシリコン含有化合物は、塩素末端化ポリジメチルシロキサン、直接法の残渣、式 $Z_x Si R^{5}_{4-x}$ および $Si_n Y_{2n+2}$ 、またはこれらの混合物から選択される。

20

【0014】

該シリコン含有化合物が塩素末端化ポリジメチルシロキサンである場合には、このポリマー化の度合いは、好ましくは5～20、最も好ましくは5～10であり、該鎖中の各末端シリコンは、1、2または3つのSi-Cl結合を持ってもよい。

【0015】

該シリコン含有化合物が式 $Z_x Si R^{5}_{4-x}$ のシランである場合には、各 R^5 は、同じかまたは異なり、アルキル基または置換アルキル基であることが好ましい。 R^5 がアルキル基である場合、それは、メチル、エチル、2-メチルヘキシルまたはイソプロピル基のような1～10炭素原子を持つ如何なる直線上または分岐状アルキル基を含んでもよい。 R^5 が置換アルキル基である場合、該基は、1～10炭素原子を持つ如何なる直線上または分岐状アルキル基をも好ましくは含み、少なくとも1つの置換基は、例えばフルオロ、クロロ、エポキシ、アミン、アクリレート、メタクリレート、メルカプトから選択される。最も好ましくは、該置換基はフルオロ基である。各Zは、同じかまたは異なってもよく、好ましくはアルコキシまたはクロロ基であり、最も好ましくはクロロ基である。好ましくは、xは3である。

30

【0016】

該シリコン含有化合物が式 $Si_n Y_{2n+2}$ のシランである場合、各Yは同じかまたは異なり、 $Si_n Y_{2n+2}$ 分子につき少なくとも2つであるが $2n+1$ より多くないY基が、クロロまたはアルコキシ基である。好ましくはnは2～5であり、最も好ましくはnは2または3である。Yがアルキル基である場合、好ましくは各アルキル基はメチル、エチルまたはイソプロピル基であり、最も好ましくはメチル基である。Yがアルコキシ基である場合、このアルキル基は、好ましくはメチル、エチルまたはイソプロピル基であり、最も好ましくはメチル基である。

40

【0017】

最も好ましくは、該シリコン含有化合物は、直接法残渣である。

【0018】

本発明の方法において、該基板は一般的に、密封された容器中で該シリコン含有化合物に晒される。特に $Si_n Y_{2n+2}$ 分子または直接法残渣の場合には、該コーティングは、該基

50

板の前もっての活性化の必要なしに、低表面エネルギー基板上へグラフトされると信じられており、つまり、それは該基板の表面の基と共有結合することによりグラフトコーティング層を形成し、該基板が該グラフト工程前に例えばプラズマまたはコロナ処理による活性化に晒された場合、先行技術において以前に唯一観測された作用である。最も好ましくは、本方法は、室温および常圧にて行われる。

【0019】

本発明の方法の段階(i)において提供される該グラフトコーティング層は、引き続いて酸化または還元される。好ましくは、該酸化または還元は、プラズマまたはコロナ処理、最も好ましくは絶縁障壁放電(DBD)または大気圧グロー放電(APGD)を使用して達成される。

10

【0020】

酸化時に、該グラフトコーティング層は、引き続いて式 $Si-O_m$ の基を含み、その後更に処理されてもよく、例えば酸化に引き続き、この処理された基板は、以下のいずれか1つに付されてもよい：

- (i) 追加的な一層または多層の系を生産するための、更なる化学的グラフト工程；
- (ii) プラズマによりポリマー化されたコーティングでコーティングされる；
- (iii) 従来のコーティング工程により、液体でコーティングされてもよい；または
- (iv) もう1つ別の同様に調製された基板へ積層されてもよい。

【0021】

更なる化学的グラフトの場合、如何なる適切なグラフト剤も、もしそれが利用可能な $Si-O_m$ 基と反応するならば、利用されてもよい。この化学的グラフト工程は、該基板表面上に該シリコン含有コーティングの厚みを効果的に構築するために、該基板上へ前に定義されたシリコン含有材料の1つ以上の追加的な層を適用する機会を提供してもよい。

20

【0022】

シリコン含有材料の追加的な層は、前記方法を繰り返すことにより、つまり、この酸化されたコーティング層上へ更なるグラフトされたコーティング層を適用することにより、シリコン含有化合物の、酸化されグラフトされたコーティング層上へ適用されてもよく、この更なるグラフトされたコーティング層は、塩素末端化ポリジメチルシロキサン、直接法の残渣、 $Z_x Si^5 R_{4-x}$ 、 $Si_n Y_{2n+2}$ 、またはこれらの混合物から再度選択されてもよい、酸化可能なシリコン含有化合物を含む。この結果得られる更なるグラフトコーティング層は、もし要求される場合は、例えばこの更なるグラフトコーティング層上でプラズマまたはコロナ処理を適用することにより、その後酸化されてもよい。前記は、予め決定された数の更なるグラフトコーティング層が該基板上へ適用されてしまうまで、繰り返されてもよい。

30

【0023】

代わりに、一旦本発明による該シリコン含有化合物が、該基板表面上に該グラフトコーティングを形成するように適用され、その後酸化されてしまうと、この結果得られる $Si-O_m$ 基と反応可能な如何なる適切なコーティング材料も、次の追加のコーティング層を形成するために利用されてもよく、これらは、例えばEP0978324中に記載され、および本明細書中で以前に議論されたもののような適切なシリコン含有材料を含んでもよい。必要な場合は、各々の追加の層が、この要求されている表面の特徴を達成するために、酸化または還元されてもよい。

40

【0024】

上塗りが、最も外側のグラフトコーティング層へ適用されてもよい。このような上塗りは、如何なる適切な組成物を含んでもよいが、好ましくは酸化可能であってもよいが必ずしも酸化可能でなくてもよいシリコン含有化合物を含む。

【0025】

本発明による方法により得られるグラフトコーティング層の還元は、好ましくは酸素および水蒸気を有さない水素または窒素雰囲気中で該基板をプラズマ処理することにより達成されてもよい。代わりに、還元は、窒素または水素に富んだ雰囲気中で、本発明によるグ

50

ラフトコーティング層を適用することにより達成されてもよい。この結果得られる酸素を有さない層は、典型的にはシリコンおよび/またはシリコンカーバイド基に富んでいるであろう。

【0026】

好ましくは、本明細書中で記載されるようなプラズマまたはコロナ処理は、如何なる従来の手段により適用されてもよい。多くの異なるプラズマ処理方法が知られており、例えば、酸化が要求される場合は、該基板表面上の前記有機シリコン - 含有添加剤を SiO_m へ変換し得る如何なる酸化的処理方法も、本発明の方法における使用に適切である。適切な酸化的処理方法は、例えば O_2 、UV、VUV、IR、オゾンおよびプラズマ（直流、低周波数、高周波数、マイクロ波、ECR、コロナ、絶縁障壁および大気グロー放電を包含する）処理方法を包含する。該プラズマ処理方法における使用のためのガスは、例えば、酸素含有ガス、例えば、 O_2 、 H_2O 、 NO_2 、および空気、または不活性ガスであってもよく；しかしながら、後者がプラズマ処理方法において使用される場合、該基板表面のエッチングも行われてもよく、これ故に酸素含有ガス、特に O_2 および空気が好ましい。ガスの圧力は大気圧またはこれより低くてもよく、例えば、 $10\text{Nm}^{-2} \sim 1000\text{Nm}^{-2}$ でもよい。好ましい適用方法はDBD、特にAPGDによる。

10

【0027】

酸化の場合、酸化される表面に効果を与えるプラズマまたはコロナ処理の期間は、問題となっている特定の基板、および該基板の該表面上の有機シリコン化合物の SiO_m への所望の度合いの変換に依存し、これは、典型的には秒のオーダーであろう。

20

【0028】

該基板表面のプラズマ処理は、基板の加熱および/または該プラズマ放電のパルス化で実行されてもよい。該基板は、その融点まで、および下回る温度に加熱されてもよい。基板の加熱およびプラズマ処理は周期的、つまり該基板は加熱なしでプラズマ処理され、その後プラズマ処理なしで加熱される等であってもよく、または同時、つまり基板の加熱およびプラズマ処理が一緒に行われてもよい。特に好ましいプラズマ処理方法は、該基板の一定の加熱で、該プラズマ放電をパルス化することを含む。該プラズマ放電は、特定の「on」の時間および「off」の時間を持つようにパルス化される。この「on」の時間は、典型的には $10 \sim 10000\mu\text{s}$ 、好ましくは $100 \sim 1000\mu\text{s}$ であり、この「off」の時間は、典型的には $1000 \sim 10000\mu\text{s}$ 、好ましくは $1000 \sim 2000\mu\text{s}$ である。

30

【0029】

最も好ましくは、該大気圧プラズマグロー放電は、ペニングイオン化機構を経由して均一な大気圧グロー放電を生成するために、ヘリウム希釈剤および高周波数（例えば $> 1\text{kHz}$ ）の電力供給を用いるであろう（例えば、Kanazawa et al, J. Phys. D: Appl. Phys. 1988, 21, 838, Okazaki et al, Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 1989, 2, 95, Kanazawa et al. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research 1989, B37/38, 842, および Yokoyama et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 1990, 23, 374 参照）。

【0030】

必要とみなされる場合、該低表面エネルギー基板は、該低表面エネルギー基板表面の活性化を促進するために該シリコン含有化合物に晒す前に、大気圧プラズマまたはコロナ放電処理、例えば大気圧グロー放電または直流障壁放電により活性化されてもよい。好ましくは該低表面エネルギー基板を、塩素末端化ポリジメチルシロキサン、または式 $\text{Z}_x\text{SiR}^{5}_{4-x}$ のシランに、お互い別々にまたは組み合わせて晒す前に、該低エネルギー基板はプラズマ前処理に付される。しかし直接法残渣または式 $\text{Si}_n\text{Y}_{2n+2}$ の化合物を含む酸化可能なシリコン含有化合物に該低表面エネルギー基板を晒す前に、該基板はプラズマ前処理に付されてもよいが、このような処理は任意である。

40

【0031】

コーティングされる該低表面エネルギー基板は、如何なる適切な材料、例えばポリオレフィン、例えばポリエチレンおよびポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポ

50

リ塩化ビニル、ポリエステル（例えばポリアルキレンテレフタレート、特にポリエチレンテレフタレート）、ポリメタクリレート（例えばポリメチルメタクリレート、およびヒドロキシエチルメタクリレートのポリマー）、ポリエポキシド、ポリスルホン、ポリフェニレン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、フェノール性、エポキシおよびメラミン・ホルムアルデヒド樹脂、ならびにこれらの配合物およびコポリマーのような熱可塑性プラスチックを含んでもよい。好ましい有機ポリマー性材料は、ポリオレフィン、特にポリエチレンおよびポリプロピレンである。

【0032】

代わりに該基板は、合成および/または天然の繊維、織または不織繊維、粉末の形態であってもよい。

10

【0033】

更なる実施形態において、該基板は、本願出願人の共に未決定のままである出願WO 01/40359において記載されている型であってもよく、これは本発明の優先日後に公開されたものであり、ここで該基板は、有機ポリマー性材料、および有機ポリマー性材料とは実質的に非混和性である有機シリコン・含有添加剤の配合物を含む。該有機ポリマー性材料は、前にリストアップされたものの内のいずれであってもよく、該有機シリコン・含有添加剤は、好ましくは直線状有機ポリシロキサンである。このような基板の場合、該有機シリコン・含有添加剤は、該混合物の表面へと移動し、このようにして、反応、あるいは必要とみなされる場合プラズマまたはコロナ処理のために利用可能となる。用語「実質的に非混和性」は、該有機シリコン・含有添加剤および該有機材料が、平衡条件において非混和性であるように、充分異なった相互作用パラメータを持っていることを意味することが、理解される。これは典型的には、しかしそれに限るわけではないが、該有機シリコン・含有添加剤および該有機材料の溶解性パラメータが $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ よりも大きく違う場合であろう。

20

【0034】

しかしながら、大気圧グロー放電がプラズマ処理の好ましい手段である場合、該基板の大きさは、該大気圧プラズマ放電が発生される範囲内の領域の寸法、つまり該プラズマが発生させるための手段の電極間の距離により限定される。典型的なプラズマ発生装置に関しては、該プラズマは、5 ~ 50 mm、例えば10 ~ 25 mmのギャップ内で発生される。これ故に、本発明は、膜、繊維および粉末をコーティングするための特別な利便性を持つ。該基板の大きさを増す1つの手段は、1サイクルの開始において該基板の実質的な大部分が第1のリールの周りに巻かれ、該サイクルの間に該電極の領域を通過させられ、引き続き第2のリール上へ巻かれるように、2つのリールに該基板を取り付けることによる。この場合、いつも第1のリールの周りに該基板が巻かれた状態で該サイクルが完了するように、一旦この単独の運転が完了するか、または所望される場合は例えばこの逆の運転の後のいずれかに、該サイクルが終わってもよい。この型の方法が使用される場合、各サイクルが同じ期間であることを確実にすることが不可欠である。

30

【0035】

本発明の方法によりコーティングされる基板は、種々の利用法を持つことがある。例えばコーティングは、疎水性、疎油性、燃料および汚れ耐性、耐水性および/または該基板の放出特性を増加させることがあり；ならびに触る布の柔らかさを増すことがある。多層コーティング基板の利用は、観測された利点を増強するように思われる。

40

【0036】

本発明は、以下の実施例により、今や詳細に例示されるであろう。

【実施例】

【0037】

[実施例1．乾燥室素中でのポリエチレンへの直接法残渣のグラフト]

ポリエチレン膜基板が、プロパン・2・オールおよびシクロヘキサンの1:1混合物中30秒間、超音波洗浄により調製された。1つのポリエチレン試料が、その後、空气中でDBD装置を使用して(11 kVまでの電圧、328 Hz、2 mmの電極間ギャップ、10

50

秒の処理)活性化された。第2のポリエチレン試料が、前もっての活性化なしに該試薬に晒された。

【0038】

該ポリエチレン試料は、0.02mlの直接法残渣(DPR)を含有する乾燥窒素の雰囲気内で、密封された60cm³の管中のせりあがった台上にその後置かれた。1時間該DPR蒸気に晒した後、該試料は取り出され、乾燥窒素雰囲気下に乾燥トルエン中で1分間洗浄された。DPRから生産された該膜は、脱イオン化水の接触角およびX線光電子分光学(XPS)を使用してその後分析され、この結果は表3中に示される。

【0039】

【表1】

晒す環境	基板	%C	%O	%Si	%Cl	接触角
乾燥窒素、 乾燥窒素中で洗浄	ポリエチレン	60.1	18.6	19.1	2.2	104.0°
乾燥窒素、 乾燥窒素中で洗浄	ポリエチレン +DBD	46.4	25.1	24.6	4.0	90.6°

10

【0040】

前もっての活性化を伴い、および伴わない両方の場合、DPR蒸気の適用が、結果的にポリエチレン表面上での効果的なコーティングの形成となった。大気中の湿気に少ししか晒されないで、高いレベルのClが、該コーティング中に保持される。

20

【0041】

[実施例2.乾燥窒素/空気中でのポリエチレンへの直接法残渣のグラフト]

ポリエチレン膜基板が、プロパン-2-オールおよびシクロヘキサンの1:1混合物中30秒間、超音波洗浄により調製された。1つのポリエチレン試料が、その後、空気中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、10秒の処理)活性化された。第2のポリエチレン試料が、前もっての活性化なしに該グラフト試薬に晒された。

【0042】

該ポリエチレン試料は、0.02mlのDPRを含有する乾燥窒素の雰囲気内で、密封された60cm³の管中のせりあがった台上にその後置かれた。1時間該DPR蒸気に晒した後、該試料は取り出され、周囲の雰囲気下に乾燥トルエン中で1分間洗浄された。DPRから生産された該膜は、脱イオン化水の接触角およびX線光電子分光学(XPS)を使用してその後分析され、この結果は表2中に示される。

30

【0043】

【表2】

晒す環境	基板	%C	%O	%Si	%Cl	接触角
乾燥窒素、 空気中で洗浄	ポリエチレン	49.2	24.9	25.5	0.4	91.4°
乾燥窒素、 空気中で洗浄	ポリエチレン +DBD	46.0	25.9	27.2	0.9	84.8°

40

【0044】

DPRは、シロキサンコーティングを生産するために、活性化および非活性化ポリエチレン表面の両方へ、効果的にグラフトする。低いレベルのClは、Si-Cl結合における以下の反応に基づいて、該コーティング内の残留Si-Cl結合の加水分解を指し示している。

50



【0045】

[実施例3．空気中でのポリエチレンへの直接法残渣のグラフト]

ポリエチレン膜基板が、プロパン-2-オールおよびシクロヘキサンの1:1混合物中30秒間、超音波洗浄により調製された。1つのポリエチレン試料が、その後、空気中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、10秒の処理)活性化された。第2のポリエチレン試料が、前もっての活性化なしに該グラフト試薬に晒された。

【0046】

該ポリエチレン試料は、0.02mlのDPRを含有する周囲の雰囲気内で、密封された60cm³の管中のせりあがった台上にその後置かれた。1時間該DPR蒸気に晒した後、該試料は取り出され、周囲の雰囲気下に乾燥トルエン中で1分間洗浄された。DPRから生産された該膜は、脱イオン化水の接触角およびX線光電子分光法(XPS)を使用してその後分析され、この結果は表3中に示される。

【0047】

【表3】

晒す環境	基板	%C	%O	%Si	%Cl	接触角
空気、 空気中で洗浄	ポリエチレン	45.4	26.9	27.7	0	90.6°
空気、 空気中で洗浄	ポリエチレン +DBD	40.1	28.9	30.5	0.5	92.4°

【0048】

DPRは、シロキサンコーティングを生産するために、活性化および非活性化ポリエチレン表面の両方へ効果的にグラフトする。グラフトおよび洗浄が周囲の条件下に行われる場合、低いレベルのClが保持される。

【0049】

DPRは、シロキサンコーティングを生産するために、周囲の条件下に、活性化および非活性化ポリエチレン基板の両方へ効果的にグラフトする。低いレベルのClは、該コーティング内の残留Si-Cl結合の加水分解を指し示している。この場合、該グラフトおよび洗浄段階両方の間中、大気の湿気に晒されることにより、このClの結果は特に低い。

【0050】

[実施例4．実施例1および3において生産されたグラフト層のDBD酸化]

前に実施例1および実施例3において記載されたDPR由来のコーティングは、空気中における絶縁障壁放電装置での処理(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、60秒の処理)により、更に酸化された。この酸化された試料は、その後XPSを使用して分析され、この結果は表4中に示される。

【0051】

【表4】

10

20

30

40

晒す環境	試料	%C	%O	%Si	%Cl	%SiO _x
空気、 空気中で洗浄	DPR膜 +DBD	21.3	53.4	25.3	0	70.8
乾燥窒素、 乾燥窒素中で洗浄	DPR膜 +DBD	30.7	48.9	20.5	0	57.7
乾燥窒素、 乾燥窒素中で洗浄	DPR膜	53.1	36.2	10.3	0	29.0

10

【0052】

グラフトDPRコーティングのDBD酸化は、酸素に富んだSiO_mコーティングを与える。

【0053】

[実施例5．実施例1および3において生産されたグラフト層のAPGD酸化]
前に実施例1および実施例3において記載されたDPR由来のコーティングは、大気圧グロー放電装置での処理(1800sccmの合計流速、5%の酸素、95%のヘリウム、60秒の処理)により、更に酸化された。この酸化された試料は、その後XPSを使用して分析され、この結果は表5中に示される。

【0054】

20

【表5】

晒す環境	基板	%C	%O	%Si	%Cl	%SiO _m
空気、 空気中で洗浄	DPR膜 +APGD	15.0	57.0	27.8	0.3	77.5
乾燥窒素、 乾燥窒素中で洗浄	DPR膜 +APGD	19.9	54.3	25.5	0.3	69.7
乾燥窒素、 乾燥窒素中で洗浄	DPR膜	28.8	49.2	22.1	0	63.6

30

【0055】

これ故に、グラフトDPRコーティングのAPGD酸化は、酸素に富んだSiO_mコーティングを与える。

【0056】

[実施例6．DBDを使用した、直接法残渣(DPR)由来の多層膜の調製]
ポリエチレン膜基板が、プロパン-2-オールおよびシクロヘキサンの1:1混合物中30秒間、超音波洗浄により調製された。1つのポリエチレン試料が、その後、空気中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、10秒の処理)活性化された。該ポリエチレン基板が、台上に持ち上げられた試料と共に、0.02mlのDPRを含有する60cm³の管中に密封された。1時間該DPR蒸気に晒した後、該試料は取り出され、乾燥トルエン中で1分間洗浄された。ポリエチレン基板上のDPR由来の該膜は、その後、空気中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、60秒の処理)処理された。該コーティングおよび酸化の手順を10回繰り返すことにより、多層を形成した。DPR由来の該膜の酸素ガス障壁性能が、その後評価された。このコーティングされた膜を通してのガスの輸送は、質量分析により測定され、障壁改善因子は、[コーティングされた基板のガス透過]/[対照試料のガス透過]として計算された。この結果は表6中に示される。

40

【0057】

【表6】

50

試料	障壁改善因子
ポリエチレン	1.0
ポリエチレン+DPR	0.5
ポリエチレン+DPR+DBD	0.9
ポリエチレン+10×(DPR+DBD)	1.1

【0058】

10回の繰り返しDBD活性化/酸化およびDPRグラフトは、有意な酸素ガス障壁の改善を与えなかった。 10

【0059】

[実施例7.]

APGD(1時間のグラフト時間)を使用した直接法残渣(DPR)由来多層膜の調製

【0060】

ポリエチレン膜基板が、プロパン-2-オールおよびシクロヘキサンの1:1混合物中30秒間、超音波洗浄により調製された。1つのポリエチレン試料が、その後、空气中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、10秒の処理)活性化された。該ポリエチレン基板が、台上に持ち上げられた試料と共に、0.02mlのDPRを含有する60cm³の管中に密封された。1時間該DPR蒸気に晒した後、該試料は取り出され、乾燥トルエン中で1分間洗浄された。ポリエチレン基板上のDPR由来の該膜は、その後、APGD装置を使用して(1800sccmの合計流速、5%の酸素、95%のヘリウム、60秒の処理)処理された。該コーティングおよび酸化の手順を10回繰り返すことにより、多層を形成した。DPR由来の該膜の酸素ガス障壁性能が、その後評価された。このコーティングされた膜を通してのガスの輸送は、質量分析により測定され、障壁改善因子は、[コーティングされた基板のガス透過]/[対照試料のガス透過]として計算された。この結果は表7中に示される。 20

【0061】

【表7】

試料	障壁改善因子
ポリエチレン	1.0
ポリエチレン+DPR+APGD	1.3
ポリエチレン+10×(DPR+APGD)	4.1

30

【0062】

10回の繰り返しAPGD活性化/酸化およびDPRグラフト(1時間)は、酸素ガス障壁の改善を与えた。

【0063】

40

[実施例8. APGD(10分のグラフト時間)を使用した直接法残渣由来多層膜の調製]

ポリエチレン膜基板が、プロパン-2-オールおよびシクロヘキサンの1:1混合物中30秒間、超音波洗浄により調製された。1つのポリエチレン試料が、その後、空气中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、10秒の処理)活性化された。該ポリエチレン基板が、台上に持ち上げられた試料と共に、0.02mlのDPRを含有する60cm³の管中に密封された。10分間該DPR蒸気に晒した後、該試料は取り出され、乾燥トルエン中で1分間洗浄された。ポリエチレン基板上のDPR由来の該膜は、その後、APGD装置を使用して(1800sccmの合計流速、5%の酸素、95%のヘリウム、60秒の処理)処理された。該コーティングおよび 50

酸化の手順を10回繰り返すことにより、多層を形成した。DPR由来の該膜の酸素ガス障壁性能が、その後評価された。このコーティングされた膜を通してのガスの輸送は、質量分析により測定され、障壁改善因子は、[コーティングされた基板のガス透過] / [対照試料のガス透過]として計算された。この結果は表8中に示される。

【0064】

【表8】

試料	障壁改善因子
ポリエチレン	1.0
ポリエチレン+10×(DPR+APGD)	2.9

10

【0065】

10回の繰り返しAPGD活性化/酸化およびDPRグラフト(10分)は、酸素ガス障壁の改善を与えた。

【0066】

[実施例9. DBDを使用した塩素末端化PDMS由来膜の酸化]

ポリエチレン膜基板が、プロパン-2-オールおよびシクロヘキサンの1:1混合物中30秒間、超音波洗浄により調製された。1つのポリエチレン試料が、その後、空气中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、10秒の処理)活性化された。

20

【0067】

ポリエチレン基板が、プロパン-2-オール中30秒間、超音波洗浄により調製された。ポリスチレン試料が、その後、空气中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、10秒の処理)処理された。該ポリスチレン基板は、その後、滴下ピペットからの塩素末端化PDMSポリマー(典型的なポリマー化の度合い6~8を有する)でコーティングされ、40分間放置された。このコーティングされたポリスチレン基板は、その後、ヘプタン中で2分間洗浄された。ポリスチレン基板の塩素末端化PDMS由来の該膜は、その後、空气中でDBD装置を使用して(11kVまでの電圧、328Hz、2mmの電極間ギャップ、10秒の処理)処理された。該コーティング、洗浄および酸化の手順は、より厚い層を形成するように繰り返された。この酸化された試料は、その後XPSを使用して分析された。この結果は表9中に示される。

30

【0068】

【表9】

晒す環境	%C	%O	%Si
ポリスチレン+PDMS-Cl+洗浄	93.9	6.1	0
ポリスチレン+DBD+PDMS-Cl+洗浄	63.2	23.2	13.7
ポリスチレン+2×(DBD+PDMS-Cl+洗浄)	60.1	24.6	15.4
ポリスチレン+3×(DBD+PDMS-Cl+洗浄)	49.3	25.2	25.6
ポリスチレン+4×(DBD+PDMS-Cl+洗浄)	44.8	33.2	22.1
ポリスチレン+5×(DBD+PDMS-Cl+洗浄)	39.0	33.3	27.8
ポリスチレン+6×(DBD+PDMS-Cl+洗浄)	45.6	28.9	25.5
ポリスチレン+7×(DBD+PDMS-Cl+洗浄)	40.5	30.4	29.1
ポリスチレン+8×(DBD+PDMS-Cl+洗浄)	45.4	31.2	23.5

40

【0069】

塩素末端化PDMSポリマーの、繰り返されたコーティング、洗浄および酸化は、シロキ

50

サンコーティングを与える。繰り返された処理は、多層の、厚いシリキサン膜を与える。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
12 December 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/098962 A1(51) International Patent Classification: C08J 7/04,
C09D 400, A61L 27/34MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/GB02/02543

(22) International Filing Date: 5 June 2002 (05.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 01.13751.2 5 June 2001 (06.06.2001) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): DOW
CORNING CORPORATION [US/US]; Midland, MI
48611 (US).(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): GOODWIN,
Andrew, James [GB/GB]; 16 Grangewood Close, Pont-
preman, Cardiff CF23 8PP (GB); MERLIN, Patrick,
Jacques, Jean [BE/BE]; Rue Hebermont 10, B-7063
Neufvilles (BE); BADDYAL, Jas, Pal, Singh [GB/GB];
Redgate House, Wolsingham, County Durham (GB);
WARD, Luke [GB/GB]; 80 Hallgarth Street, Durham
DH11 3AY (GB).

Declarations under Rule 4.17:

as to applicant's entitlement to apply for and be granted
a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,
FI, FR, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GI, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:

— with international search report
before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(74) Agents: DONLAN, Andrew, M., et al.; Dow Corning
Limited, Cardiff Road, Barry CF63 2YU (GB).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GD, GI, GU,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

(54) Title: SURFACE TREATMENT

(57) Abstract: A method of coating a surface of a low surface energy substrate by exposing the substrate to a silicon containing compound in liquid or gaseous form selected from a chlorine terminated polydimethylsiloxane, direct process residue, $Z_6SiR^{2-x}_x$, Si_4Y_{2n-2} or a mixture thereof, where each Z is a chloro or alkoxy group and each R² is an alkyl group or substituted alkyl group, x is 1 to 4, n is from 2 to 10 and each Y may be selected from a chloro, fluoro, alkoxy or alkyl group but at least two Y groups must be chloro, or alkoxy groups or a mixture thereof and forming a grafted coating layer on the substrate surface and subsequently post-treating the grafted coating layer by oxidation or reduction, which is preferably utilising a plasma or corona treatment, in particular atmospheric pressure glow discharge or dielectric barrier discharge.

WO 02/098962 A1

WO 02/098962

1

PCT/GB02/02543

SURFACE TREATMENT

[0001] The present invention relates to a method of coating a low surface energy substrate.

5

[0002] The use of plasma treatment techniques to modify substrate surfaces is well known; in general, a substrate is treated by placing it within a reactor vessel and subjecting it to a plasma discharge. The effect on the surface depends largely upon the gaseous material present within the reactor during the plasma discharge. For example, plasma treatment may
10 activate species on the substrate surface which augment adhesion of the substrate with other materials, or deposition of materials onto the substrate surface.

[0003] Tailored surface properties are required in a broad range of applications including biocompatibility, oil and fuel resistance, adhesion, optical and barrier properties. Polymeric materials often have ideal bulk, mechanical, processing and cost qualities, but do
15 not always have the required surface properties. Reactive silanes have been widely used to modify highly hydroxylated mineral and metal surfaces. However, because of their low surface energy and chemical inertness, polymeric surfaces are significantly less likely to be susceptible to wetting adhesion or reactive grafting. There are many examples of oxidative
20 treatments for activating plastic surfaces prior to printing, laminating, adhering or grafting.

[0004] Corona discharge treatment is one of the most commonly used methods for activating a plastic surface prior to forming an adhesive bond. A corona discharge is typically produced by applying a high voltage (approximately 5 to 10 kV) relatively high
25 frequency (e.g. 10kHz) signal to electrodes in air at atmospheric pressure. However, whilst Corona discharge treatment does have the advantage of operating at atmospheric pressure, there are several significant limitations to the usefulness of corona discharge treatments. In particular corona discharges are produced from point sources, and as such produce localised energetic discharges, which are commonly known as streamers. The production of localised
30 energetic discharges often result in a non-uniform treatment of the substrate.

[0005] EP 0978324 describes the use of oxidative low pressure glow discharge plasma to activate plastic surfaces prior to grafting gaseous organosilicon reagents on to the

WO 02/098962

2

PCT/GB02/02543

plastic surfaces to enhance biocompatibility. The most preferred organosilicon reagents are in particular organosilanes of the formula:



- 5 wherein each group R^1 is independently selected from the group consisting of hydrogen or optionally substituted alkenyl; each group R^2 is independently selected from an optionally substituted alkyl group of 1 to 20 carbon atoms; or a group (OR^3) or $(OSiR^3_3)$, where each R^3 is independently an optionally substituted alkyl group of 1 to 20 carbon atoms; n is an integer of 1 to 3; m is an integer of 1 to 3 and $n + m$ is 4; and organosiloxanes of the structure
- 10 (II)



- wherein each R^1 and R^2 are as defined above, each group R^4 is independently selected from the group consisting of hydrogen, optionally substituted alkenyl groups; optionally substituted alkyl groups of 1 to 20 carbon atoms and aryl groups, with the proviso that at least one R^1 or R^4 group per molecule is an unsubstituted alkenyl group or a hydrogen; a is 0, 1, 2, or 3 and b is 0, 1, 2, or 3, x is 0 or a positive integer. However, such plasma surface treatments require the substrate to be under conditions of reduced pressure, and hence require a vacuum chamber. Typical coating-forming gas pressures are in the range 5 to 25 Nm^{-2} (1 atmosphere = $1.01 \times 10^5 Nm^{-2}$). As a result of the requirement for reduced pressure, this type of surface treatment is expensive, is limited to batch treatments, and the coating-forming materials must be gaseous in order to maintain conditions of reduced pressure.

- 25 [0006] In US 5372851 plasma activated surfaces are treated with multifunctional Si-X materials to produce a hydrophilic siloxane network prior to grafting with a functional silane.

- [0007] Disilane has been used as a reactant in prior art applications for example in the preparation of tungsten silicide films as described in EP 0256337, nitride films as described in EP0935284, silicon dioxide coatings as described in US 5098865 and silicon nitride coatings in the semi-conductor chip market.
- 30

WO 02/098962

3

PCT/GB02/02543

[0008] Halosilanes and organohalosilanes, in particular methylchlorosilanes, are the building-blocks from which silicone polymers are produced. Halosilanes and organohalosilanes are commercially produced by what is commonly called "the direct process", in which silicon metal is reacted with an organic halide or hydrogen chloride, optionally in the presence of a catalyst. For example, in the commercial production of methylchlorosilanes by the direct process, silicon metal is reacted with methyl chloride (CH_3Cl) in the presence of a catalyst. The direct process is well known in the art, and is well described in patent literature, see for example UK Patent Numbers 375667, 375668, 375669, 375673 and 375674. For commercial production of methylchlorosilanes, the reaction takes place in a fluid bed reactor in which finely ground silicon metal powder is fluidised by passing methyl chloride gas there through at a temperature of between 200°C and 500°C . A by-product of the direct process is direct process residue (DPR). DPR comprises a mixture of the higher boiling point halosilanes produced by the direct process. DPR is a chemically active, hazardous material. The activity of DPR must be reduced prior to transportation and/or disposal. Thus, once separated from the other reaction products, DPR is neutralised, for example, with lime solution, to reduce its activity, and may be dewatered to form a gel-solids mixture, generally known as "DPR gel".

[0009] The inventors have now developed a method of coating surfaces of low surface energy substrates.

[0010] The present invention provides a method of coating a surface of a low surface energy substrate by the following steps:-

(i) exposing the substrate to a silicon containing compound in liquid or gaseous form said silicon containing composition being selected from one or more of a chlorine terminated polydimethylsiloxane, direct process residue, $\text{Z}_x\text{SiR}^5_{4-x}$, $\text{Si}_n\text{Y}_{2n+2}$ or a mixture thereof, where each Z is chloro or an alkoxy group and each R^5 is an alkyl group or a substituted alkyl group, x is 1,2,3 or 4, n is from 2 to 10 and each Y may be selected from a chloro, fluoro, alkoxy or alkyl group but at least two Y groups must be chloro or alkoxy groups or a mixture thereof to form a grafted coating layer on the substrate surface; and

WO 02/098962

4

PCT/GB02/02543

(ii) post-treating the grafted coating layer prepared in step (i) by oxidation or, reduction.

[0011] For the sake of clarification it is to be understood that for the purpose of this patent application a low surface energy substrate is a substrate which has a maximum surface energy of 50mJ/m^2 .

[0012] Most preferably the method is undertaken at room temperature and pressure.

[0013] The silicon containing compound in liquid or gaseous form used in accordance with the method of the present invention is selected from a chlorine terminated polydimethylsiloxane, a direct process residue, silanes of the formula $Z_x\text{SiR}_{4-x}$ and $\text{Si}_n\text{Y}_{2n+2}$ or a mixture thereof.

[0014] When the silicon containing compound is a chlorine terminated polydimethylsiloxane the degree of polymerisation thereof is preferably between 5 and 20 and most preferably between 5 and 10 and each terminal silicon in the chain may have 1, 2 or 3 Si-Cl bonds.

[0015] When the silicon-containing compound is a silane of the formula $Z_x\text{SiR}^5_{4-x}$, it is preferred that each R^5 group is the same or different and is an alkyl group or a substituted alkyl group. In the case when R^5 is an alkyl group it may comprise any linear or branched alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms such as a methyl, ethyl, 2-methyl hexyl, or isopropyl group. When R^5 is a substituted alkyl group, said group preferably comprises any linear or branched alkyl group having from 1 to 10 carbon atoms and at least one substituted group selected from, for example fluoro, chloro, epoxy, amine, acrylate, methacrylate, mercapto. Most preferably the substituted group is a fluoro group. Each Z may be the same or different and is preferably an alkoxy or chloro group, most preferably a chloro group. Preferably x is 3.

[0016] When the silicon containing compound is a silane of the formula $\text{Si}_n\text{Y}_{2n+2}$, each Y is the same or different and at least two but not more than $2n+1$ Y groups per $\text{Si}_n\text{Y}_{2n+2}$ molecule are chloro or alkoxy groups. Preferably n is between 2 and 5, most preferably n is 2 or 3. When Y is an alkyl group preferably each alkyl group is a methyl,

WO 02/098962

5

PCT/GB02/02543

ethyl or isopropyl group, most preferably a methyl group. When Y is an alkoxy group the alkyl group thereof is preferably a methyl, ethyl or isopropyl group, most preferably a methyl group.

5 [0017] Most preferably the silicon containing compound is direct process residue.

[0018] In the method of the present invention the substrate is generally exposed to the silicon containing compound in a sealed container. In the case of a $\text{Si}_n\text{Y}_{2n+2}$ molecule or direct residue in particular, it is believed that the coating is grafted onto the low surface energy substrate without the need for prior activation of the substrate, i.e. it forms a grafted coating layer by covalently bonding with groups on the surface of the substrate, an action only previously observed in the prior art when the substrate was exposed to activation by, for example, plasma or corona treatment prior to the grafting process. Most preferably the method is undertaken at room temperature and pressure.

15 [0019] The grafted coating layer provided in step (i) of the method of the present invention is subsequently oxidised or reduced. Preferably said oxidation or reduction is achieved using a plasma or corona treatment, most preferably dielectric barrier discharge (DBD) or atmospheric pressure glow discharge (APGD).

20 [0020] Upon oxidation, the grafted coating layer will subsequently comprise groups of the formula Si-O_m and may then be further treated, for example, subsequent to oxidation the treated substrate may be subjected to any one of the following:-

- (i) further chemical grafting processes to produce an additional mono-layer or multilayer systems.
- (ii) Coated with a plasma polymerised coating
- (iii) May be coated with a liquid by means of a traditional coating process, or
- (iv) May be laminated to another similarly prepared substrate.

30 [0021] In the case of further chemical grafting, any suitable grafting agent may be utilised providing it reacts with the available Si-O_m groups. This chemical grafting process may provide the opportunity to apply one or more additional layers of the silicon containing

WO 02/098962

6

PCT/GB02/02543

material defined above onto the substrate to effectively build up the thickness of the silicon containing coating on the substrate surface.

[0022] Additional layers of silicon containing materials may be applied onto the oxidised, grafted coating layer of silicon containing compound by repeating the method described above, i.e. by applying a further grafted coating layer onto the oxidised coating layer, said further grafted coating layer comprising an oxidisable silicon containing compound which may again be selected from a chlorine terminated polydimethylsiloxane, direct process residue, $Z_xSiR^{5}_{4-x}$, Si_nY_{2n+2} or a mixture thereof. The resulting further grafted coating layer may then, if required, be oxidised by, for example, applying a plasma or corona treatment on the further grafted coating layer. The above may be repeated until a predetermined number of further grafted coating layers have been applied onto the substrate.

[0023] Alternatively once the silicon containing compound in accordance with the present invention has been applied to form the grafted coating on the substrate surface and has then been oxidised any suitable coating material which is reactable with the resulting Si-O_m groups may be utilised to form the next additional coating layer, these may comprise for example suitable silicon containing materials such as those described in EP 0978324 and discussed previously herein. Where necessary each additional layer may be oxidised or reduced in order to achieve the required surface characteristics.

[0024] A top coat may be applied to the outermost grafted coating layer. Such a top coat may comprise any suitable composition but preferably comprises a silicon containing compound which may be but is not necessarily oxidisable.

[0025] Reduction of the grafted coating layer obtained by the process according to the present invention may be achieved by plasma treating the substrate in a hydrogen or nitrogen atmosphere which is preferably free from oxygen and water vapour. Alternatively reduction may be achieved by applying the grafted coating layer in accordance with the present invention in a nitrogen or hydrogen rich atmosphere. The resulting oxygen free layers will typically be rich in silicon and/or silicon carbide groups.

WO 02/098962

7

PCT/GB02/02543

- [0026] Preferably plasma or corona treatment as described herein may be applied by any conventional means. Many different plasma treatment processes are known, and for example, in the case of oxidation being required any oxidative treatment process which can convert the organosilicon-containing additive on the substrate surface to SiO_m is suitable for use in the method of the present invention. Suitable oxidative treatment processes include, for example, O_2 , UV, VUV, IR, ozone, and plasma (including d.c., low frequency, high frequency, microwave, ECR, corona, dielectric barrier and atmospheric glow discharge) treatment processes. The gas for use in the plasma treatment process may be, for example, an oxygen-containing gas, e.g. O_2 , H_2O , NO_2 , and air, or an inert gas; however, when the latter is used in plasma treatment processes etching of the substrate surface may also occur and hence oxygen-containing gasses, in particular O_2 and air, are preferred. Gas pressure may be atmospheric pressure or lower, for example, from 10Nm^{-2} to 1000Nm^{-2} . Preferred methods of application are by DBD and particularly APGD.
- [0027] In the case of oxidation, the duration of the plasma or corona treatment to effect an oxidised surface will depend upon the particular substrate in question and the desired degree of conversion of organosilicon compound on the surface of the substrate to SiO_m , and this will typically be the order of seconds.
- [0028] Plasma treatment of the substrate surface may be performed with substrate heating and/or pulsing of the plasma discharge. The substrate may be heated to a temperature up to and below its melting point. Substrate heating and plasma treatment may be cyclic, i.e. the substrate is plasma treated with no heating, followed by heating with no plasma treatment, etc., or may be simultaneous, i.e. substrate heating and plasma treatment occur together. A particularly preferred plasma treatment process involves pulsing the plasma discharge with constant heating of the substrate. The plasma discharge is pulsed to have a particular "on" time and "off" time. The on-time is typically from 10 to $10000\mu\text{s}$, preferably 100 to $1000\mu\text{s}$, and the off-time typically from 1000 to $10000\mu\text{s}$, preferably from 1000 to $2000\mu\text{s}$.
- [0029] Most preferably the atmospheric pressure plasma glow discharge will employ a helium diluent and a high frequency (e.g. $> 1\text{kHz}$) power supply to generate a homogeneous atmospheric pressure glow discharge via a Penning ionisation mechanism, (see for example, Kanazawa et al, J.Phys. D: Appl. Phys. 1988, 21, 838, Okazaki et al, Proc. Jpn. Symp.

WO 02/098962

8

PCT/GB02/02543

Plasma Chem. 1989, 2, 95, Kanazawa et al, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research 1989, B37/38, 842, and Yokoyama et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 1990, 23, 374).

[0030] Where deemed necessary the low surface energy substrate may be activated by an atmospheric pressure plasma or a corona discharge treatment, for example, atmospheric pressure glow discharge or direct barrier discharge prior to exposure to the silicon containing compound in order to enhance the activity of the low surface energy substrate surface. Preferably prior to exposing the low surface energy substrate to a chlorine terminated polydimethylsiloxane, or a silane of the formula, $Z_xSiR^{5}_{4-x}$, separately or in combination with each other, the low energy substrate is subjected to a plasma pre-treatment. But prior to exposing the low surface energy substrate to an oxidisable silicon containing compound comprising a direct process residue, or a compound of the formula Si_nY_{2n+2} the substrate may be subjected to a plasma pre-treatment but such treatment is optional.

[0031] The low surface energy substrate to be coated may comprise any appropriate material, for example thermoplastics such as polyolefins e.g. polyethylene, and polypropylene, polycarbonates, polyurethanes, polyvinylchloride, polyesters (for example polyalkylene terephthalates, particularly polyethylene terephthalate), polymethacrylates (for example polymethylmethacrylate and polymers of hydroxyethylmethacrylate), polyepoxides, polysulphones, polyphenylenes, polyetherketones, polyimides, polyamides, polystyrenes, phenolic, epoxy and melamine-formaldehyde resins, and blends and copolymers thereof. Preferred organic polymeric materials are polyolefins, in particular polyethylene and polypropylene.

[0032] Alternatively the substrate may be in the form of synthetic and/or, natural fibres, woven or non-woven fibres, powder.

[0033] In a further embodiment the substrate may be of the type described in the applicant's co-pending application WO 01/40359, which was published after the priority date of the present invention, wherein the substrate comprises a blend of an organic polymeric material and an organosilicon-containing additive which is substantially non-miscible with the organic polymeric material. The organic polymeric material may be any of those listed above, the organosilicon-containing additive are preferably linear organopolysiloxanes. In

WO 02/098962

9

PCT/GB02/02543

the case of such substrates the organosilicon-containing additive migrates to the surface of the mixture and as such is available for reaction or where deemed necessary plasma or corona treatment. It is to be understood that the term "substantially non-miscible" means that the organosilicon-containing additive and the organic material have sufficiently different interaction parameters so as to be non-miscible in equilibrium conditions. This will typically, but not exclusively, be the case when the Solubility Parameters of the organosilicon-containing additive and the organic material differ by more than $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$.

[0034] However, if atmospheric pressure glow discharge is the preferred means of plasma treatment, the size of the substrate is limited by the dimensions of the area within which the atmospheric pressure plasma discharge is generated, i.e. the distance between the electrodes of the means for generating the plasma. For typical plasma generating apparatus, the plasma is generated within a gap of from 5 to 50mm, for example 10 to 25mm. Thus, the present invention has particular utility for coating films, fibres and powders. One means of enhancing the size of the substrate is by having the substrate attached to two reels, such that at the start of one cycle the substantial majority of the substrate is wound around a first reel and during the cycle is passed through the area of the electrodes and is subsequently wound onto the second reel. In this case the cycle may finish either once the single run is complete or if desired, for example, after the reverse run so that the cycle is always completed with the substrate wound around the first reel. If this type of method is used it is essential to ensure that each cycle is of the same duration.

[0035] Substrates coated by the method of the present invention may have various utilities. For example, coatings may increase hydrophobicity, oleophobicity, fuel and soil resistance, water resistance and/or the release properties of the substrate; and may enhance the softness of fabrics to touch. The utilisation of multiple layered coated substrates appear to enhance the advantages observed.

[0036] The present invention will now be illustrated in detail with reference to the following examples.

WO 02/098962

10

PCT/GB02/02543

Example 1. Grafting of Direct Process Residue to Polyethylene in dry nitrogen

- [0037] Polyethylene film substrates were prepared by ultrasonic cleaning for 30 seconds in a 1:1 mixture of propan-2-ol and cyclohexane. One polyethylene sample was then activated using DBD apparatus in air (voltage up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10 seconds treatment). A second polyethylene sample was exposed to the reagent without prior activation.
- 10 [0038] The polyethylene samples were then placed on raised platform in a sealed 60 cm³ vessel within an atmosphere of dry nitrogen that contained 0.02 ml of direct process residue (DPR). After exposure to the DPR vapour for 1 hour the samples were removed and washed for one minute in dry toluene under a dry nitrogen atmosphere. The films produced from DPR were then analysed using contact angles of deionised water and X-ray
- 15 photoelectron spectroscopy (XPS) and the results are shown in Table 3.

Table 1

Exposure Environment	Substrate	% C	% O	% Si	% Cl	Contact Angle
Dry nitrogen, washed in dry nitrogen	Polyethylene	60.1	18.6	19.1	2.2	104.0°
Dry nitrogen, washed in dry nitrogen	Polyethylene + DBD	46.4	25.1	24.6	4.0	90.6°

- 20 [0039] It will be clearly seen that the application of DPR vapour resulted in the formation of effective coatings on polyethylene surfaces both with and without prior activation. High levels of Cl are retained in the coating due to low exposure to atmospheric moisture.

WO 02/098962

11

PCT/GB02/02543

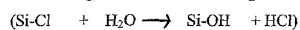
Example 2. Grafting of Direct Process Residue to Polyethylene in dry nitrogen/air

- [0040] Polyethylene film substrates were prepared by ultrasonic cleaning for 30 seconds in a 1:1 mixture of propan-2-ol and cyclohexane. One polyethylene sample was then activated using DBD apparatus in air (voltage up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10 seconds treatment). A second polyethylene sample was exposed to the grafting reagent without prior activation.
- 10 [0041] The polyethylene samples were then placed on raised platform in a sealed 60 cm³ vessel within an atmosphere of dry nitrogen that contained 0.02 ml of DPR. After exposure to the DPR vapour for 1 hour the samples were removed and washed for one minute in dry toluene in ambient atmosphere. The films produced from DPR were then analysed using contact angles of deionised water and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the
- 15 results are shown in Table 2.

Table 2

Exposure Environment	Substrate	% C	% O	% Si	% Cl	Contact Angle
Dry nitrogen, washed in air	Polyethylene	49.2	24.9	25.5	0.4	91.4°
Dry nitrogen, washed in air	Polyethylene + DBD	46.0	25.9	27.2	0.9	84.8°

- 20 [0042] DPR effectively grafts both to an activated and non activated polyethylene surface to produce a siloxane coating. Low levels of Cl indicate hydrolysis of the residual Si-Cl bonds within the coating, based on the following reaction at Si-Cl bonds.



Example 3. Grafting of Direct Process Residue to polyethylene in air

[0043] Polyethylene film substrates were prepared by ultrasonic cleaning for 30 seconds in a 1:1 mixture of propan-2-ol and cyclohexane. One polyethylene sample was then activated using DBD apparatus in air (up to 11kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10 seconds treatment). A second polyethylene sample was exposed to the grafting reagent without prior activation.

10 [0044] The polyethylene samples were then placed on raised platform in a sealed 60cm³ vessel within an ambient atmosphere that contained 0.02 ml of DPR. After exposure to the DPR vapour for 1 hour the samples were removed and washed for one minute in dry toluene in ambient atmosphere. The films produced from DPR were then analysed using contact angles of deionised water and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the results are shown in Table 3.

Table 3

Exposure Environment	Substrate	% C	% O	% Si	% Cl	Contact Angle
Air, washed in air	Polyethylene	45.4	26.9	27.7	0	90.6°
Air, washed in air	Polyethylene + DBD	40.1	28.9	30.5	0.5	92.4°

20 [0045] DPR effectively grafts both to an activated and non activated polyethylene surface to produce a siloxane coating. Low levels of Cl are retained when grafting and washing is carried out in ambient conditions.

25 [0046] DPR effectively grafts both to an activated and non-activated polyethylene substrate in ambient conditions to produce a siloxane coating. Low levels of Cl indicate hydrolysis of the residual Si-Cl bonds within the coating. In this case the Cl results are particularly low due to exposure to atmospheric moisture during both the grafting and washing steps.

WO 02/098962

13

PCT/GB02/02543

Example 4 DBD Oxidation of grafted layers produced in Examples 1 and 3

[0047] Coatings derived from DPR described in the Example 1 and Example 3 above were further oxidised by treatment with dielectric barrier discharge apparatus in air (up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 60 seconds treatment). The oxidised samples were then analysed using XPS and the results are shown in Table 4.

Table 4

Exposure Environment	Sample	% C	% O	% Si	% Cl	% SiO _x
Air, washed in air	DPR Film + DBD	21.3	53.4	25.3	0	70.8
Dry nitrogen, washed in dry nitrogen	DPR Film + DBD	30.7	48.9	20.5	0	57.7
Dry nitrogen, washed in dry nitrogen	DPR Film	53.1	36.2	10.3	0	29.0

[0048] DBD oxidation of grafted DPR coatings yield oxygen rich, SiO_m coatings.

Example 5 The APGD oxidation of grafted layers produced in Examples 1 and 3

[0049] Coatings derived from DPR described in the Example 1 and Example 3 above were further oxidised by treatment with atmospheric pressure glow discharge apparatus (1800sccm total flow rate, 5% oxygen 95% helium, 60 seconds treatment). The oxidised samples were then analysed using XPS and the results are shown in Table 5.

Table 5

Exposure Environment	Substrate	% C	% O	% Si	% Cl	% SiO _m
Air, washed in air	DPR Film + APGD	15.0	57.0	27.8	0.3	77.5
Dry nitrogen, washed in dry nitrogen	DPR Film + APGD	19.9	54.3	25.5	0.3	69.7
Dry nitrogen, washed in dry nitrogen	DPR Film	28.8	49.2	22.1	0	63.6

WO 02/098962

14

PCT/GB02/02543

[0050] Hence, APGD oxidation of grafted DPR coatings yield oxygen rich, SiO_m coatings.

- 5 Example 6 The preparation of multilayer films derived from direct Process Residues (DPR) using DBD.

[0051] Polyethylene film substrate was prepared by ultrasonic cleaning for 30 seconds in a 1:1 mixture of propan-2-ol and cyclohexane. The polyethylene substrate was then activated using DBD apparatus in air (up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10
10 seconds treatment). The polyethylene substrate was sealed in 60 cm³ vessels containing 0.02 ml of DPR with samples elevated on a platform. After exposure to the DPR vapour for 1 hour the samples were removed and washed for one minute in dry toluene. The films derived from DPR on polyethylene substrates were then treated using DBD apparatus in air (up to 11
15 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 60 seconds treatment). Repeating the coating and oxidation procedure 10 times formed multilayers. The oxygen gas barrier performance of the films derived from DPR was then evaluated. Gas transport through the coated films was measured by mass spectrometry, and the barrier improvement factor calculated as [coated substrate gas permeation] / [reference sample gas permeation]. The results are shown in
20 Table 6.

Table 6

Sample	Barrier Improvement Factor
Polyethylene	1.0
Polyethylene + DPR	0.5
Polyethylene + DPR + DBD	0.9
Polyethylene + 10x(DPR + DBD)	1.1

- 25 [0052] 10 times repeat DBD activation/oxidation and DPR grafting, gives no significant oxygen gas barrier improvement.

WO 02/098962

15

PCT/GB02/02543

Example 7

[0053] The preparation of multilayer films derived from direct Process Residues (DPR) using APGD (1 hour grafting time)

5

[0054] A polyethylene film substrate was prepared by ultrasonic cleaning for 30 seconds in a 1:1 mixture of propan-2-ol and cyclohexane. The polyethylene substrate was then activated using DBD apparatus in air (up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10
10 seconds treatment). The polyethylene substrate was sealed in 60 cm³ vessels containing 0.02 ml of DPR with samples elevated on a platform. After exposure to the DPR vapour for 1 hour the samples were removed and washed for one minute in dry toluene. The films derived from DPR on polyethylene substrates were then treated using APGD apparatus (1800scm total flow rate, 5% oxygen 95% helium, 60 seconds treatment). Repeating the coating and
15 oxidation procedure 10 times formed multilayers. The oxygen gas barrier performance of the films derived from DPR was then evaluated. Gas transport through the coated films was measured by mass spectrometry, and the barrier improvement factor calculated as [coated substrate gas permeation] / [reference sample gas permeation]. The results are shown in Table 7.

20

Table 7

Sample	Barrier Improvement Factor
Polyethylene	1.0
Polyethylene + DPR + APGD	1.3
Polyethylene + 10x(DPR + APGD)	4.1

[0055] 10 times repeat APGD activation/oxidation and DPR grafting (1 hour), yields
25 oxygen gas barrier improvement.

WO 02/098962

16

PCT/GB02/02543

Example 8 The preparation of multilayer films derived from direct process residue using APGD (10 minutes grafting time)

- 5 [0056] Polyethylene film substrate was prepared by ultrasonic cleaning for 30 seconds in a 1:1 mixture of propan-2-ol and cyclohexane. The polyethylene substrate was then activated using DBD apparatus in air (up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10 seconds treatment). The polyethylene substrate was sealed in 60 cm³ vessels containing 0.02 ml of DPR with samples elevated on a platform. After exposure to the DPR vapour for 10 minutes the samples were removed and washed for one minute in dry toluene. The films derived from DPR on polyethylene substrates were then treated using APGD apparatus (1800sccm total flow rate, 5% oxygen 95% helium, 60 seconds treatment). Repeating the coating and oxidation procedure 10 times formed multilayers. The oxygen gas barrier performance of the films derived from DPR was then evaluated. Gas transport through the coated films was measured by mass spectrometry, and the barrier improvement factor calculated as [coated substrate gas permeation] / [reference sample gas permeation]. The results are shown in Table 8.

Table 8

20

Sample	Barrier Improvement Factor
Polyethylene	1.0
Polyethylene + 10x(DPR + APGD)	2.9

[0057] 10 times repeat APGD activation/oxidation and DPR grafting (10 minutes), yields oxygen gas barrier improvement.

- 25 Example 9 Oxidation of films derived from Chlorine terminated PDMS using DBD

[0058] Polyethylene film substrate was prepared by ultrasonic cleaning for 30 seconds in a 1:1 mixture of propan-2-ol and cyclohexane. The polyethylene substrate was

WO 02/098962

17

PCT/GB02/02543

then activated using DBD apparatus in air (up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10 seconds treatment).

- [0059] Polystyrene substrates were prepared by ultrasonic cleaning for 30 seconds in propan-2-ol. Polystyrene samples were then treated using DBD apparatus in air (up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10 seconds treatment). The polystyrene substrate was then coated with chlorine terminated PDMS polymer (with typical degree of polymerisation 6-8) from a dropping pipette and left for 40 minutes. The coated polystyrene substrate was then washed for two minutes in heptane. The films derived from chlorine terminated PDMS on polystyrene substrates were then treated using DBD apparatus in air (up to 11 kV, 328 Hz, 2mm inter-electrode gap, 10 seconds treatment). The coating, washing and oxidation procedure was repeated to form thicker layers. The oxidised samples were then analysed using XPS. The results are shown in Table 9.

15 Table 9

Exposure Environment	% C	% O	% Si
Polystyrene + PDMS-Cl + wash	93.9	6.1	0
Polystyrene + DBD + PDMS-Cl + wash	63.2	23.2	13.7
Polystyrene + 2x(DBD + PDMS-Cl + wash)	60.1	24.6	15.4
Polystyrene + 3x(DBD + PDMS-Cl + wash)	49.3	25.2	25.6
Polystyrene + 4x(DBD + PDMS-Cl + wash)	44.8	33.2	22.1
Polystyrene + 5x(DBD + PDMS-Cl + wash)	39.0	33.3	27.8
Polystyrene + 6x(DBD + PDMS-Cl + wash)	45.6	28.9	25.5
Polystyrene + 7x(DBD + PDMS-Cl + wash)	40.5	30.4	29.1
Polystyrene + 8x(DBD + PDMS-Cl + wash)	45.4	31.2	23.5

- [0060] Repeated coating, washing and oxidation of chlorine terminated PDMS polymer yields a siloxane coating. Repeated treatments yield multi-layered, thick siloxane films.

WO 02/098962

18

PCT/GB02/02543

CLAIMS

1. Method of coating a surface of a low surface energy substrate by the following steps:-
 - (i) exposing the substrate to a silicon containing compound in liquid or gaseous form said silicon containing composition being selected from one or more of a chlorine terminated polydimethylsiloxane, direct process residue, $Z_xSiR^5_{4-x}$, Si_nY_{2n+2} or a mixture thereof, where each Z is chloro or an alkoxy group and each R^5 is an alkyl group or a substituted alkyl group, x is 1,2,3 or 4, n is from 2 to 10 and each Y may be selected from a chloro, fluoro, alkoxy or alkyl group but at least two Y groups must be chloro or alkoxy groups or a mixture thereof to form a grafted coating layer on the substrate surface; and
 - (ii) post-treating the grafted coating layer prepared in step (i) by oxidation or, reduction.
2. A method in accordance with claim 1 wherein the silicon containing compound is direct process residue.
3. A method in accordance with any preceding claim wherein the grafted coating layer is subsequently oxidised or reduced by applying a plasma or corona treatment.
4. A method in accordance with claim 3 wherein subsequent to oxidation the grafted coating layer may be subjected to any one of the following:-
 - i. further chemical grafting processes to produce an additional mono-layer or multilayer systems,
 - ii. coated with a plasma polymerised coating
 - iii. coated with a liquid by means of a traditional coating process, or
 - iv. laminated to another similarly prepared substrate.

WO 02/098962

19

PCT/GB02/02543

5. A method in accordance with claim 3 or 4 wherein additional grafted coating layers may be applied onto the oxidised coating layer of claim 3 or 4 by applying a further grafted coating layer in accordance with the method of claim 1 and oxidising the resulting layer by applying a plasma or corona treatment.
6. A method in accordance with claim 5 wherein said further grafted coating layer comprises an oxidisable silicon containing compound selected from a chlorine terminated polydimethylsiloxane, direct process residue, $Z_xSiR^{5}_{4-x}$, Si_nY_{2n+2} or a mixture thereof.
7. A method in accordance with claim 6 wherein a top-coat comprising a silicon containing compound is applied to the outermost oxidised grafted coating layer.
8. A method in accordance with claim 3 or 4 wherein the plasma or corona treatment is either dielectric barrier discharge or atmospheric pressure glow discharge.
9. A method in accordance with any preceding claim wherein prior to exposing the low surface energy substrate to a chlorine terminated polydimethylsiloxane, or a silane of the formula, $Z_xSiR^{5}_{4-x}$, separately or in combination with each other, the low energy substrate is subjected to a plasma pre-treatment.
10. A method in accordance with any preceding claim wherein prior to exposing the low surface energy substrate to an oxidisable silicon containing compound comprising a direct process residue, or a compound of the formula Si_nY_{2n+2} said compound may be subjected to a plasma pre-treatment.
11. A method in accordance with either claim 9 or 10 wherein the plasma pre-treatment is by means of atmospheric pressure glow discharge or dielectric barrier discharge.

WO 02/098962

20

PCT/GB02/02543

12. A method in accordance with any preceding claim wherein the substrate is a polyolefin or a polyester.
13. A method in accordance with any one of claims 1 to 10 wherein the substrate comprises a blend of an organic polymeric material and an organosilicon-containing additive which is substantially non-miscible with the organic polymeric material.
14. A method in accordance with any preceding claim wherein the substrate is a film, a natural fibre, a synthetic fibre, a woven fabric, a non-woven fabric, or a powder.
15. A coated substrate obtainable in accordance with any preceding claim.
16. Use of a coated substrate prepared in accordance with any one of claims 1 to 14 as a lamination adhesive, an oxygen and/or moisture barrier, a fuel or soil resistant coating, a hydrophilic or wettable coating, a release coating.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PCT/GB 02/02543
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J 004 C09D 00 A61L27/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J 004 C09D 005B 005D A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 291 113 A (ENIRICERCH SPA ;ENICHEM ANIC SPA (IT)) 17 November 1988 (1988-11-17) claims 1-20	1-4
X	US 4 137 365 A (FLETCHER JAMES C ADMINISTRATOR ET AL) 30 January 1979 (1979-01-30) claim 1	1
A	EP 0 978 324 A (DOW CORNING SA) 9 February 2000 (2000-02-09) claims 1-18 page 3, line 24 -page 4, line 25	1
A	US 4 842 889 A (HU CAN B ET AL) 27 June 1989 (1989-06-27) claim 1	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim(s) or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step which the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 September 2002		Date of mailing of the international search report 04/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 51 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Depijper, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 02/02543
C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 329 041 B (BECTON DICKINSON CO) 23 August 1989 (1989-08-23) claim 1	1

Form: PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				In International Application No.	
Information on patent family members				PCT/GB 02/02543	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0291113 A	17-11-1988	IT 1204006 B	23-02-1989		
		AT 86283 T	15-03-1993		
		DE 3878729 D1	08-04-1993		
		DE 3878729 T2	01-07-1993		
		EP 0291113 A2	17-11-1988		
		ES 2040320 T3	16-10-1993		
		US 4814199 A	21-03-1989		
US 4137365 A	30-01-1979	AT 355321 B	25-02-1980		
		AT 862876 A	15-07-1979		
		CA 1077787 A1	20-05-1980		
		DE 2650048 A1	26-05-1977		
		FR 2332313 A1	17-06-1977		
		GB 1529995 A	25-10-1978		
		IT 1072621 B	10-04-1985		
		JP 1271446 C	25-06-1985		
		JP 52065575 A	31-05-1977		
		JP 59048017 B	22-11-1984		
		NL 7612893 A , B ,	24-05-1977		
EP 0978324 A	09-02-2000	EP 0978324 A2	09-02-2000		
		JP 2000169968 A	20-06-2000		
US 4842889 A	27-06-1989	AT 95466 T	15-10-1993		
		CA 1334744 A1	14-03-1995		
		DE 3884711 D1	11-11-1993		
		DE 3884711 T2	10-02-1994		
		EP 0302625 A2	08-02-1989		
		JP 1070536 A	16-03-1989		
		JP 2014240 C	02-02-1996		
EP 0329041 B	23-08-1989	JP 7051642 B	05-06-1995		
		US 4844986 A	04-07-1989		
		AT 89023 T	15-05-1993		
		DE 68906285 D1	09-06-1993		
		DE 68906285 T2	12-08-1993		
		EP 0329041 A2	23-08-1989		
		ES 2040390 T3	16-10-1993		
		JP 1270872 A	30-10-1989		
		JP 1816554 C	18-01-1994		
		JP 5023784 B	05-04-1993		

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 183/04	C 0 9 D 5/16	
// C 0 8 L 83:08	C 0 9 D 183/04	
	C 0 8 L 83:08	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100110423

弁理士 曾我 道治

(74)代理人 100084010

弁理士 古川 秀利

(74)代理人 100094695

弁理士 鈴木 憲七

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(72)発明者 グッドウィン、アンドリュー・ジェイムズ

イギリス国、カーディフ・シーエフ23・8ピーピー、ポントプレヌー、グレンジウッド・クロ
ズ 16

(72)発明者 メルラン、パトリック・ジャック・ジャン

ベルギー国、7063ヌフヴィル、リュ・ユベールモン 10

(72)発明者 バドヤル、ジャス・パル・シン

イギリス国、カウンティ・ダーラム、ウォルシンガム、レッドゲイト・ハウス

(72)発明者 ウォード、リ्यूク

イギリス国、ダーラム・ディエイチ1・3エイワイ、ホールガース・ストリート 80

Fターム(参考) 4F073 AA01 AA17 AA31 BA02 BA06 BA07 BA23 BB01 BB02 CA01

CA21 DA08 EA01 EA52 EA64

4F100 AH06C AH06D AJ01A AJ04B AK01A AK03A AK04 AK41A AL04C AL05C

AR00A AT00A BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A BA10C BA10D CC00D

DE01A DG01A DG11A DG15A EH46 EH462 EJ12 EJ122 EJ60 EJ601

EJ61 EJ612 JB05 JD03 JD04 JD05 JD16 JM02B JM02C

4J038 DL031 NA05 PC08 PC10