

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824962.3

[51] Int. Cl.

C08J 7/00 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1267481C

[22] 申请日 2002.10.21 [21] 申请号 02824962.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.14 [33] US [31] 10/022,761

[86] 国际申请 PCT/US2002/033665 2002.10.21

[87] 国际公布 WO2003/051966 英 2003.6.26

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.14

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 景乃勇 G·V·D·泰尔斯

审查员 刘 磊

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

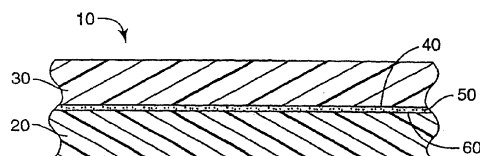
权利要求书 3 页 说明书 44 页 附图 1 页

[54] 发明名称

对聚合物表面改性的改进方法

[57] 摘要

本发明涉及一种改性聚合物基材的方法，包括将该表面与一种无机光化学电子供体的光活性溶液接触，同时用光化辐射照射该表面。能够形成改性和未改性表面的图案。具有改性表面的聚合物基材可以有效粘合在聚合物膜上，形成复合制品。此方法特别适用于氟化聚合物的表面改性。



1. 一种改性聚合物基材表面的方法，包括：
 - a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；
 - 5 b) 用包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂的光活性溶液接触基材表面，形成一个界面，所述无机光化学电子供体选自硫氰酸盐，硫化物盐，硫代碳酸盐，硫代草酸盐，硫代磷酸盐，硫代硫酸盐，连二亚硫酸盐，硒氰酸盐，硒化物盐和叠氮化物盐，其中，当所述无机光化学电子供体是离子化合物时，所述“无机”仅是指所述离子化合物的阴离子部分，而所述离子化合物中为保持整体电荷平衡而必须有的阳离子部分可以有机的；当所述无机光化学电子供体是阴离子时，可以与一个有机或无机阳离子成对，只要不存在光化辐射时，该阳离子在 20℃下经过 5 分钟不与该阴离子反应即可；所述无机光化学电子供体在不存在光化辐射时，在 20℃下经过 5 分钟不与该聚合物基
10 材的表面发生反应；并且所述阳离子助剂是包含一个有机阳离子和一个非干扰性阴离子的一种盐；
 - c) 将该界面接受光化辐射的照射。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述聚合物基材包含氟聚合物、聚酰亚胺、聚酯。
- 20 3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述溶剂包含水、醇、酮和酮醇、酯、多元醇、低级烷基醚。
4. 一种具有一个改性表面的聚合物基材，其制备方法包括：
 - a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；
 - b) 用包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂的光活
25 性溶液与该聚合物基材表面接触，形成一个界面，其特征在于所述无机光化学电子供体选自硫氰酸盐，硫化物盐，硫代碳酸盐，硫代草酸盐，硫代磷酸盐，硫代硫酸盐，连二亚硫酸盐，硒氰酸盐，硒化物盐和叠氮化物盐，其中，当所述无机光化学电子供体是离子化合物时，所述“无机”仅是指所述离子化合物的阴离子部分，而所述离子化合物中为保持整体电荷平衡而必须有的阳离子部分可以有机的；当所述无机光化学电子供体是阴离子时，可以与一个有机或
30 无机阳离子成对，只要不存在光化辐射时，该阳离子在 20℃下经

过 5 分钟不与该阴离子反应即可；所述无机光化学电子供体在不
存在光化辐射时，在 20℃下经过 5 分钟不与该聚合物基材的表面
发生反应；并且所述阳离子助剂是包含一个有机阳离子和一个非
干扰性阴离子的一种盐；

5 c) 将该界面接受光化辐射的照射。

5. 如权利要求 4 所述的具有一个改性表面的聚合物基材，其特征在于，所述
聚合物基材包含氟聚合物、聚酰亚胺、聚酯。

6. 如权利要求 4 所述的具有一个改性表面的聚合物基材，其特征在于，所述
溶剂包含水、醇、酮和酮醇、酯、多元醇、低级烷基醚。

10 7. 一种制备复合制品的方法，包括：

a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；

b) 提供一个具有一个表面的第二基材；

c) 用包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂的光活性
15 溶液在该聚合物基材表面上涂覆一层薄膜，形成第一界面，其中，当所
述无机光化学电子供体是离子化合物时，所述“无机”仅是指所述
离子化合物的阴离子部分，而所述离子化合物中为保持整体电荷平
衡而必须有的阳离子部分可以有机的；当所述无机光化学电子供
体是阴离子时，可以与一个有机或无机阳离子成对，只要不存在光
20 化辐射时，该阳离子在 20℃下经过 5 分钟不与该阴离子反应即可；
所述无机光化学电子供体在不存在光化辐射时，在 20℃下经过 5 分
钟不与该聚合物基材的表面发生反应；并且所述阳离子助剂是包含
一个有机阳离子和一个非干扰性阴离子的一种盐；

d) 将该第二基材的表面与涂覆的光活性溶液接触，形成第二界面；

e) 将两个界面同时接受足量光化辐射的照射，形成一种复合制品。

25 8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述聚合物基材包含氟聚合物、
聚酰亚胺、聚酯。

9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述溶剂包含水、醇、酮和酮醇、
酯、多元醇、低级烷基醚。

10. 一种复合制品，其制备方法包括：

30 a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；

b) 提供一个具有一个表面的第二基材；

c) 用包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂的光活性

- 5 溶液在该聚合物基材表面上涂覆一层薄膜，形成第一界面，其中，当所述无机光化学电子供体是离子化合物时，所述“无机”仅是指所述离子化合物的阴离子部分，而所述离子化合物中为保持整体电荷平衡而必须有的阳离子部分可以有机的；当所述无机光化学电子供体是阴离子时，可以与一个有机或无机阳离子成对，只要不存在光化辐射时，该阳离子在 20℃下经过 5 分钟不与该阴离子反应即可；所述无机光化学电子供体在不存在光化辐射时，在 20℃下经过 5 分钟不与该聚合物基材的表面发生反应；并且所述阳离子助剂是包含一个有机阳离子和一个非干扰性阴离子的一种盐；
- 10 d) 将该第二基材的表面与涂覆的光活性溶液接触，形成第二界面；
e) 将两个界面同时接受足量光化辐射的照射，形成一种复合制品。
11. 如权利要求 10 所述的复合制品，其特征在于，所述聚合物基材包含氟聚合物、聚酰亚胺、聚酯。
12. 如权利要求 10 所述的复合制品，其特征在于，所述溶剂包含水、醇、
15 酮和酮醇、酯、多元醇、低级烷基醚。

对聚合物表面改性的改进方法

5 发明领域

本发明涉及有机材料的表面改性方法，在受光化辐射辐照的同时将该有机材料与一些无机化合物接触，由此制成粘合制品。

发明背景

- 10 已经采用将聚合物表面受紫外辐射和/或可见光辐照的同时将其与选定的化合物(即改性剂)接触的方法，对其进行改性。在有些情况下，那些化合物是有机的，根据它们参与和一种聚合物膜和/或敏化剂进行电子传递反应的能力进行选择。改性过的聚合物表面通常具有与该聚合物膜共价结合的选定有机化合物对应的有机残余物。这些有机残余物可以是有色的和/或在暴露于大气中的氧时，往往容易被氧化，使表面的一种或多种性质(例如表面能)随时间发生变化。这对在大气条件下本不会发生氧化的含氟聚合物(即氟聚合物)膜等聚合物膜而言是特别重要的。

希望研发出能够永久改性聚合物基材表面的方法，使该表面经过长时间后不容易发生变色和/或氧化。

- 20 氟聚合物是一种有商业价值的材料。氟聚合物包括，例如交联的氟弹性体和半结晶或玻璃状氟聚合物。氟聚合物通常具有高 r 热稳定性，特别适用于高温环境中。它们还可以在非常低的温度下具有极佳的韧性和弯曲性。许多这些氟聚合物几乎完全不溶于很多种不同溶剂中，并且通常是化学稳定的。E 些氟聚合物具有极低的介电损耗和高介电强度，并可能具有独特的非粘性和低摩擦特性。氟弹性体，特别是偏二氟乙烯和其它如六氟丙烯等烯键式不
- 25 饱和卤化单体的共聚物，特别适于高温用途，例如密封圈，垫圈和衬垫。

用无机化合物对氟聚合物进行表面改性可能比较慢或很难发生(例如，在许多方法步骤中)。最好能有加快速率和方便其发生的方法。

- 含有一种氟聚合物的多层结构具有广泛的工业用途。这些结构适用于例如燃油软管和相关容器以及用于化学加工领域的软管或垫圈。多层制品中的
- 30 层间粘性可能需要符合成品应用要求的各个性能标准。但是，如果其中一个层

是氟聚合物的话，一般比较难于形成高的粘合强度，部分原因在于氟聚合物的非粘合性质。

最好能研发出增加对聚合物基材的粘合强度的方法。

5 发明概述

本发明涉及聚合物基材表面的改性新颖方法。该改性的聚合物基材适用于制造各种制品。

本发明一方面提供了改性聚合物基材表面的一种方法，包括：

- a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；
- 10 b) 将一种光活性溶液与该聚合物基材的表面接触，形成一个界面，该溶液中包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂；
- c) 将该界面接受光化辐射的照射。

在有些实施方式中，该无机光化学电子供体包含一种选自硫，氮，和磷
15 的元素。

在有些实施方式中，该聚合物基材包含氟聚合物，聚酰亚胺，或聚酯。

在有些实施方式中，本方法进一步包括将受过辐射照射的界面与第二基材粘合的步骤，该第二基材优选是一个聚合物膜。

本发明另一方面提供了一种聚合物基材，该基材具有一个藉改性聚合物
20 基材表面的方法而形成的表面，该方法包括：

- a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；
- b) 将一种光活性溶液与该聚合物基材的表面接触，形成一个界面，该溶液中包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂；
- 25 c) 将该界面接受光化辐射的照射。

本发明另一方面提供了一种聚合物基材，该基材具有一个藉改性聚合物基材表面的过程而形成的表面，该方法包括：

- a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；
- b) 将一种光活性溶液与该聚合物基材的表面接触，形成一个界面，该
30 溶液中包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂；

c) 将该界面接受光化辐射的照射。

本发明另一方面提供了一种制备复合制品的方法，包括：

a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；

b) 提供一个具有一个表面的第二基材；

5 c) 在该聚合物基材表面上涂覆一层光活性溶液薄膜，形成一个第一界面，该溶液中包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂；

d) 将该第二基材的表面与涂覆的光活性溶液接触，形成一个第二界面；

10 e) 将两个界面同时接受足量光化辐射的照射，形成一个复合制品。

在有些实施方式中，该第二基材是一种聚合物膜。

本发明另一方面提供了一个由下述方法制备的复合制品，该方法包括：

a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；

b) 提供一个具有一个表面的第二基材；

15 c) 在该聚合物基材的表面上涂覆一层光活性溶液薄膜，形成一个第一界面，该溶液中包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂；

d) 将该第二基材的表面与涂覆的光活性溶液接触，形成一个第二界面；

20 e) 将两个界面同时接受足量光化辐射的照射，形成一个复合制品。

在有些实施方式中，该第二基材是一种聚合物膜。

本发明另一方面提供了一种由下述方法制备的复合制品，该方法包括：

a) 提供一个具有一个表面的聚合物基材；

b) 提供一个具有一个表面的第二基材；

25 c) 在该聚合物基材的表面上涂覆一层光活性溶液薄膜，形成一个第一界面，该溶液中包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和一种阳离子助剂；

d) 将该第二基材的表面与涂覆的光活性溶液接触，形成一个第二界面；和

30 e) 将两个界面同时接受足量光化辐射的照射，形成一个复合制品。

在有些实施方式中，该第二基材是一种聚合物膜。

按本发明各个方面表面改性的聚合物基材，在与另一个固体基材粘合时，通常具有提高的粘性，并可用于制备各种复合制品。而且，具有按本发明各个方面的表面改性聚合物基材可用来粘合或吸收各种物质，例如生物活性分子，无电镀的金属膜，胶粘剂(包括压敏胶粘剂)等。由于可通过掩蔽一部分光化辐射，本发明的方法可用来在聚合物基材上以成像方式形成图案，因此可用于电子器件的印刷方法和制造。

在本申请中：

“光化辐射”是指波长从 200 纳米到 400 纳米的光；

“固化的”是指共价交联的；

10 “弹性体”是指一种具有类似于橡胶的回弹性质的材料；具体是该术语弹性体表示材料发生显著应力伸长，而在释放伸长该弹性体的应力时，能基本恢复其初始尺寸的性质；

“无机的”是指不含 C-H 键，也不含碳碳重键，也不含四价共价碳原子；在无机光化学电子供体是离子化合物的本发明实施方式中，术语“无机的”仅是指离子化合物的阴离子部分，就是说，例如对四烷基铵硫氰酸盐而言，该离子化合物中为保持整体电荷平衡而必须有的阳离子部分可以有机的；

15 “非挥发性盐”是指一种包含一个阳离子和一个阴离子的盐，其中的阳离子和与该阳离子处于平衡状态的任何相应共轭碱，在 25℃时具有小于 10 毫帕的蒸汽压；

20 “有机的”是指不是上述所定义无机的；

“光化学电子供体”是指一种能发生光化学单电子氧化的化合物；

“可溶的”是指在选定溶剂中的溶解浓度大于 0.001 摩尔/升；

“热塑性塑料”是指一种受热时会软化和流动，而在冷却至室温时会固化的聚合物；

25 “热固性塑料”是指一种或可包含固化剂的聚合物材料，固化后对热量会发生不可逆的固化。

附图简要说明

附图 1 是本发明一个实施方式制备的一种复合制品的截面图。

30 附图 2 是本发明一个实施方式中所用的一种组合件的截面图。

较佳实施方式详述

本发明涉及改性聚合物基材表面的方法和由此制备的制品。

本发明各个实施方式涉及的方法包括：将一种光活性溶液与聚合物基材的一个表面接触，形成一个界面，该溶液中包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体和可有的至少一种阳离子助剂，然后将该界面接受光化辐射的照射。

在本发明的一些实施方式中，制得的表面改性聚合物基材可以被粘合于一个第二基材上，形成一个复合制品。

参见图 1，一个复合制品 10 包括一个聚合物基材 20，该基材具有一个表面层 50。该表面层 50 是将一种光活性溶液与一个聚合物基材表面 60 接触，形成一个界面，该溶液包含溶剂、至少一种无机光化学电子供体，和至少一种阳离子助剂，然后将该界面接受光化辐射的照射而形成的。将一个第二基材 30 的表面 40 粘合于表面层 50 上，形成复合制品 10。表面层 50 通常具有分子尺寸的厚度，例如，是 10 纳米或更薄。

15 聚合物基材

可以被本发明方法改性的聚合物基材通常包括聚合有机材料，可以是任何形状，形式或尺寸的。该聚合有机材料可以是热塑性的，热固性的，弹性的，或其它材料。只要其还原电位(见下)符合要求，则本发明方法可以采用任何聚合有机材料。理想的聚合有机材料包括聚酰亚胺，聚酯和氟聚合物(即，含有小于 3.2 重量%氢的有机聚合物，其中的一些氟原子可以被氯或溴原子替代)。

当该聚合有机材料是氟聚合物时，由于几乎没有改性这种聚合物的简单方法，因此本发明的方法特别有优势。该聚合物较好是四氟乙烯(即，TFE)的均聚物和共聚物。该聚合有机材料最好是 TFE 的共聚物。

在有些实施方式中，该聚合有机材料可以具有大于环境温度(塑料)的玻璃化转变温度和/或晶体熔点。在其它实施方式中，该聚合有机材料可以是弹性体。

在有些理想实施方式中，该聚合有机材料包含至少一种氟聚合物。该氟聚合物可以是一种全氟化聚合物或一种部分氟化的聚合物。例如，该氟聚合物可以是可熔融加工的，例如聚偏二氟乙烯(即 PVDF)；四氟乙烯，六氟丙烯和偏二氟乙烯(即 THV)的三元共聚物；四氟乙烯-六氟丙烯共聚物；还有其它

可熔融加工的氟弹性体；或该氟聚合物可以是无法熔融加工的，例如聚四氟乙烯，改性的聚四氟乙烯共聚物(例如 TFE 和低含量氟化乙烯基醚的共聚物)，以及固化的氟弹性体。

5 在固化氟弹性体之前，可以通过注射或压缩模制成型或其它常用于热塑性塑料的方法对其进行加工。固化或交联后的氟弹性体可能无法进一步熔融加工。氟弹性体可以不含溶剂以其未交联的形式进行涂覆。氟聚合物也可以采用一种水相分散体形式进行涂覆。在理想实施方式中，该氟聚合物可以是一种四氟乙烯-六氟丙烯共聚物，一种四氟乙烯-全氟(烷基乙烯基醚)共聚物(例如四氟乙烯-全氟(丙基乙烯基醚))，一种全氟弹性体，或其混合物。

10 理想的氟聚合物可以是一种能被挤压或溶剂涂覆的材料。这种氟聚合物通常是具有 100℃ 到 330℃ 更优选是 150℃ 到 270℃ 范围熔点的氟塑料。理想的氟塑料包括来源于偏二氟乙烯(即 VDF)和/或 TFE 的共聚单元，还可以包括来源于其它含氟单体，不含氟单体，或其组合的共聚单元。

15 适用的含氟单体例子包括 TFE，六氟丙烯(即 HFP)，氯三氟乙烯，3-氯五氟丙烯，全氟化乙烯基醚(例如全氟烷氧基乙烯基醚，例如 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ；和全氟烷基乙烯基醚，例如 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$)，和含氟二烯烃，例如全氟二烯丙基醚和全氟-1,3-丁二烯。适用的不含氟单体的例子包括烯烃单体，例如乙烯，丙烯等。

20 可以采用如美国专利 4338237(Sulzbach 等人)或 5285002(Grootaert)所述的乳液聚合技术制备含 VDF 的氟聚合物。市售含 VDF 的氟塑料实例包括商品名是 DYNEON THV 200, THV 400, THVG, 和 THV 610X(从 Dyneon, St. Paul, MN 获得), KYNAR 740(从 Atochem North America, Philadelphia, PA 获得), HYLAR 700(从 Ausimont USA, Inc., Morristown, NJ 获得), 和 FLUOREL FC-2178(从 Dyneon 获得)的氟聚合物。

25 特别适用的氟聚合物包括至少来自于 TFE 和 VDF 的共聚单元，其中 VDF 含量至少是 0.1 重量%，但小于 20 重量%。理想的 VDF 含量是 3-15 重量%，更优选是 10-15 重量%。

适用的氟弹性体的例子包括 VDF-HFP 共聚物，VDF-HFP-TFE 三元共聚物，TFE-丙烯共聚物等。

30 适用于本发明实施的聚合物基材可以是任意形式的(例如，膜或模制的或一定形状的制品)，只要能使有效量光化辐射到达聚合物基材与无机光化学电

子供体溶液的接触表面即可。理想的聚合物基材是膜状的。这种膜可以包含一个或多个层。

无机光化学电子供体

5 本发明中所定义的无机光化学电子供体包括无机化合物，例如中性化合物或包含一个阴离子和一个阳离子的盐的阴离子部分。当无机光化学电子供体是阴离子时，可以与一个有机或无机阳离子成对，只要不存在光化辐射时，该阳离子在 20℃下经过 5 分钟基本不与该阴离子反应即可。

10 用于本发明实施的无机光化学电子供体通常是根据聚合物基材的性质进行选择。一般而言，无机光化学电子供体的氧化电位(以伏特表示)减聚合物基材表面的还原电位(以伏特表示)，减无机光化学电子供体的激发能(即以电子伏特表示的，无机光化学电子供体的最低三线态受激态的能量)小于零。最好该无机光化学电子供体的氧化电位减聚合物基材表面的还原电位减无机光化学电子供体的激发能小于-0.5 伏特。

15 无机化合物的氧化电位(和还原电位)可以通过本领域技术人员已知的方法求得，例如采用极谱法。例如，测量氧化电位的方法如 A. J. Bard 和 L. R. Faulkner 在《电化学方法，基础和应用》(Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications), John Wiley & Sons, Inc., New York(2001)所述；如 D. T. Sawyer 和 J. L. Roberts 在《化学家实验电化学》(Experimental
20 Electrochemistry for Chemists), John Wiley & Sons, New York(1974), 第 329-394 页所述。

这里所用的“激发能”是指以电子伏特表示的光吸收物质(例如，无机光化学电子供体，敏化剂，或基材)的最低三线态能量。测量这种能量的方法是本领域众所周知的，可以采用磷光测量方法进行测定，如 R. S. Becker 在《
25 荧光和磷光的理论和解释》(Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence), Wiley Interscience, New York, 1969, 第七章中所述。可以进行这种测量的分光光度计能从 Jasco, Inc(Easton, MD)和 Photon Technology International, Inc. (Lawrenceville, NJ)获得。

还可以采用氧扰动技术测量三线态能量水平，如 D. F. Evans 在《压力下
30 芳香族分子单线态-三线态跃迁的氧扰动》(Perturbation of Singlet-Triplet Transitions of Aromatic Molecules by Oxygen under Pressure), The Journal

of the Chemical Society(London), 1957, 第 1351-1357 页中所述。氧扰动技术是将该化合物置于高压氧环境中, 例如 13.8 兆帕, 测量其吸收光谱。在这些条件下, 自旋选择规则不成立, 而且该化合物接受光化辐射的照射时会从基态直接产生最低的激发三线态。根据关系式 $E=hc/\lambda$, 用这种跃迁发生时的波长(即, λ)计算最低能量三线态的能量, 式中 E 是三线态能量, h 是普朗克常数, c 是真空中光速。磷光技术的原理是, 当 UV 产生的激发三线态衰减时, 很多化合物都会发出磷光。通过测量发生磷光时的波长, 就能按上述方法计算三线态能量水平。

可以采用多种方法测量聚合物的还原电位(通常以伏特表示), 特别是采用电化学方法, 如 D.J.Barker 在《聚四氟乙烯的电化学还原》(The Electrochemical Reduction of Polytetrafluoroethylene), *Electrochimica Acta*, 1978, 第 23 卷, 第 1107-1110 页中所述; 如 D.M.Brewis 在《聚四氟乙烯和电化学形成的中间物的反应》(Reactions of polytetrafluoroethylene with Electrochemically Generated Intermediates), *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1975, 第 43 卷, 第 191-194 页中所述; 如 S.Mazur 和 S.Reich 在《聚酰亚胺膜中金属中间层的电化学生长》(Electrochemical Growth of Metal Interlayers in Polyimide Film), *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, 第 90 卷, 第 1365-1372 页中所述。如果未测量任何特定聚合物的还原电位, 则可以很方便地利用与该聚合物结构相似的模型化合物的还原电位进行估计, 然后进行校验。很多有机化合物的还原电位都汇编在 L.Meites, P.Zuman 和(部分)E.Rupp 的《CRC 有机电化学手册丛书》(CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry), 第 1-6 卷, CRC Press, Inc., Cleveland, OH and Boca Raton, FL, 1977-1983 出版中。

氧化和还原电位会随不同实验参数而变化, 这对本领域技术人员是众所周知的。这时, 应该在本发明条件(例如使用同样的溶剂, 浓度, 温度, pH, 等)下测量还原电位。

基态无机光化学电子供体的还原电位最好低于聚合物基材表面的还原电位, 否则该无机光化学电子供体可能会自发地与该聚合物基材反应。

适用于本发明实施的无机光化学电子供体可以是存在于水相溶液中的各种物质(例如一种共轭酸或共轭碱)。这时, 可以调节溶液 pH, 使该所需物质的浓度最大。

为了使本发明的方法能以受控的可重复方式进行，适用于本发明实施的无机光化学电子供体不应与该特定聚合物基材表面发生明显反应，以致要求它在不存在光化辐射时，在 20℃下过了 5 分钟后才被改性。因此，要认识到适用于某些聚合物基材的无机光化学电子供体可能不适用于其它聚合物基

5 材。

通常阴离子无机光化学电子供体会与一种可溶性盐形式的非干扰性阳离子结合。术语“非干扰性阳离子”是指一种在不存在光化辐射时，在 20℃下 5 分钟内基本不与聚合物基材表面反应的阳离子。符合该标准的非干扰性阳离子的例子包括碱金属，碱土金属，有机铵阳离子，有机铊阳离子，有机镧阳离子，有机铍阳离子，有机碘镧阳离子，铍等。

10 子，有机铍阳离子，有机碘镧阳离子，铍等。

虽然本发明没有要求，但是某些挥发性无机光化学电子供体，特别是一些含氮的无机光化学电子供体，在用于本发明实施(例如，在涂覆，运送和热层压方法)中，会释放出有害和/或有毒烟尘，最好不要使用。挥发性含氮无机光化学电子供体包括氨，胂，羟胺，及其共轭酸(即质子化的)盐，例如存

15 在于水相溶剂中的铵盐和质子化胺的盐(即伯铵，仲铵，和叔铵盐)，此时溶剂中会存在各种酸和碱形式之间的平衡。例如，当水中的浓度大于 0.001 摩尔/升时，氯化铵的蒸汽压超过 10 毫帕。所以该无机光化学电子供体最好是一种如上所述的非挥发性盐。

可溶性非挥发性盐的例子包括碱金属盐，胂盐，胍盐，季磷盐，季铵盐

20 等。

在本发明的有些优选实施方式中，无机光化学电子供体可以包括一种可以作为阳离子助剂的阳离子部分和一种可以作为无机光化学电子供体的盐形式(例如，苄基三丁基铵硫氰酸盐)的阴离子部分。

可用于本发明实施的无机光化学电子供体的例子包括：

25 (a) 含硫盐，例如硫氰酸盐，如硫氰酸钾和四烷基铵硫氰酸盐等；硫化物盐，例如硫化钠，氢硫化钾，二硫化钠，四硫化钠等；硫代碳酸盐，例如硫代碳酸钠，三硫代碳酸钾等；硫代草酸盐，例如二硫代草酸钾，四硫代草酸钠等；硫代磷酸盐，例如硫代磷酸铯，二硫代磷酸钾，单硫代磷酸钠

30 等；硫代硫酸盐，例如硫代硫酸钠等；连二亚硫酸盐，例如连二亚硫酸钾等；亚硫酸盐，例如亚硫酸钠等；和类似

物；

(b) 含硒盐，例如硒氰酸盐如硒氰酸钾；硒化物盐，例如硒化钠；和类似物；

(c) 无机含氮化合物，例如叠氮化物盐如叠氮化钠，叠氮化钾等；氨；肼；和类似物；

(d) 含碘阴离子，例如碘化物，三碘化物等。

其它无机物质也可用于本发明的实施中，只要它们符合上述对无机供体的选择标准即可。

10 溶剂

无机光化学电子供体通常溶解在一种溶剂中，在不受光化辐射照射时，该溶剂优选是不会与该无机光化学电子供体反应的。对这些光活性溶液的优选溶剂应该不会与该无机光化学电子供体或存在的任何敏化剂吸收光化辐射的同样波长处明显吸收光化辐射。虽然在有些情况下，最好选择一种比该聚合物基材更难还原的溶剂，防止可能的副反应发生，但本发明还可以在溶剂(例如水相溶剂)中容易并令人惊异地进行，该溶剂比该聚合物基材更容易还原。这些水相溶剂，包括水本身，与典型有机溶剂相比，具有更小的环境影响。

水是一种特别理想的溶剂。至少一种有机溶剂和水的混合物(例如两种或多种醇和水的混合物)也是理想溶剂。事实上可以使用任何已知的有机溶剂，它根据光活性溶液各种组分的溶解度和相容性、聚合物基材和吸收光谱等来进行选择。有机溶剂的实例包括醇，例如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，仲丁醇，叔丁醇，异丁醇等；酮和酮醇，例如丙酮，甲基乙基酮，二丙酮醇等；酯，例如乙酸乙酯和乳酸乙酯等；多元醇，例如乙二醇，二甘醇，三甘醇，丙二醇，丁二醇，1,4-丁二醇，1,2,4-丁三醇，1,5-戊二醇，1,2,6-己三醇，己二醇，丙三醇，甘油乙氧化物，三甲基丙烷乙氧化物等；低级烷基醚，例如乙二醇单甲基或单乙基醚，二甘醇甲基或乙基醚，和三甘醇单甲基或单乙基醚等。

通常，要选择那些不溶解也不明显溶胀该聚合物基材的溶剂。溶剂中无机光化学电子供体的典型浓度是 0.001 到 1 摩尔/升。无机光化学电子供体的较佳浓度是 0.01 到 0.1 摩尔/升。

通过选择溶剂和聚合物基材，可以获得不同的表面改性。例如，在水相

溶剂中，在氟聚合物表面上通常含有丰富的羟基。并不打算受理论解释的限制，但可以认为，这些羟基是通过将水加成到由聚合物还原所形成并连接于聚合主链的碳-碳双键上形成的。

5 阳离子助剂

光活性溶液包含一种阳离子助剂。该阳离子助剂是包含一个有机阳离子和一个非干扰性阴离子的一种化合物(即一种盐)。

术语“非干扰性阴离子”是指不存在光化辐射时，在 20℃下与聚合物基材表面接触 5 分钟后基本不反应的阴离子(有机或无机的)。一些符合该标准的非干扰性阴离子实例包括卤化物，例如溴化物，氯化物，和氟化物；硫酸盐或磺酸盐(例如，对甲苯磺酸盐)；磷酸盐或膦酸酯；金属卤化物配合物，例如六氟磷酸盐，六氟锑酸盐，四氯锡酸盐等；高氯酸盐；硝酸盐；碳酸盐；硫酸盐；碳酸氢盐。

或者该非干扰性阴离子最好是一种能起到本发明方法中无机光化学电子供体作用的阴离子，用来还原聚合物基材。适用的阴离子无机光化学电子供体如上所述，例如是碘化物，三碘化物，叠氮化物，硫氰酸盐，硫代磷酸盐等。

适用的阳离子助剂包括有机铊盐，有机铯盐，有机铟盐，有机碘鎓盐，有机磷盐，和有机铵盐。一些这种类型的盐已经在美国专利 4233421(Worm)，4912171(Grootaert 等人)，5086123(Guenthner 等人)和 5262490(Kolb 等人)中进行了说明。

适用作为阳离子助剂的有机铊盐实例，包括三芳基铊盐，例如三苯基铊氯化物，三氯苯基铊溴化物，三甲苯基铊氯化物，二苯基-(4-苯硫基)苯基铊六氟磷酸盐，三烷基铊盐，例如三丁基铊氯化物，乙基二丁基铊溴化物等；混合的烷基芳基铊盐，例如甲基二苯基铊对-甲苯磺酸盐，乙基辛基苯基铊氯化物，丁基二苯基铊六氟磷酸盐等；以及它们的取代衍生物

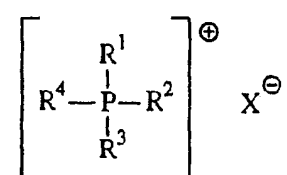
适用于作为阳离子助剂的有机铯盐实例，包括四芳基铯盐，例如四苯基铯氯化物，四甲苯基铯溴化物等；四烷基铯盐，例如四甲基铯碘化物，辛基三甲基铯溴化物，四乙基铯氯化物等；混合的烷基芳基铯盐，例如丁基三苯基铯碘化物等；以及它们的取代衍生物。

适用作为阳离子助剂的有机铟盐实例，包括四芳基铟盐，例如四苯基铟

氯化物，三甲苯基铈氯化物等；四烷基铈盐，例如四甲基铈碘化物，辛基三甲基铈溴化物，四乙基铈氯化物等；混合的烷基芳基铈盐，例如丁基二苯基铈碘化物等；以及它们的取代衍生物。

- 5 适用作为阳离子助剂的有机碘铈盐实例包括有机碘铈盐，例如二苯基碘铈氯化物，二苯基碘铈六氟铈酸盐，二甲苯基碘铈氯化物等；以及它们的取代衍生物。

理想的阳离子助剂可以是一种有机磷盐，最好是具有以下结构式的一种有机磷盐：



- 10 其中 R^1 表示一个 C_1-C_{18} 烷基， C_6-C_{10} 芳基， C_7-C_{18} 芳烷基， C_7-C_{18} 烷芳基， C_2-C_{18} 烯基， C_4-C_{12} 氧杂烷基或者 C_4-C_8 部分或完全氟化的烷基；

R^2 ， R^3 ，和 R^4 分别表示一个 C_1-C_8 烷基，一个 C_6-C_{10} 芳基，一个 C_7-C_9 芳烷基，或一个 C_7-C_9 烷芳基，或一个 C_2-C_8 烯基，其中任何 R^2 ， R^3 ，和 R^4 可以组合在一起形成一个或多个环，条件是当 R^1 含有多于 8 个的碳原子时，每个 R^2 ，

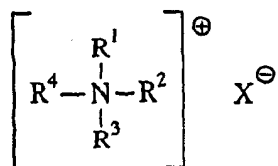
- 15 R^3 ，和 R^4 可以具有不超过 4 个碳原子；

X^- 是一个如上述定义的非干扰性阴离子。

当然，要认识到适用于某些聚合物基材的阴离子可能不适用于其它聚合物基材。

- 有机磷盐的实例，包括非氟化的有机磷盐，例如四苯基磷氯化物，四苯基磷溴化物，四辛基磷氯化物，四-正-丁基磷氯化物，四乙基磷氯化物，四甲基磷氯化物，四甲基磷溴化物，苄基三苯基磷氯化物，苄基三苯基磷溴化物，苄基三苯基磷硬脂酸盐，苄基三苯基磷苯甲酸盐，三苯基异丁基磷溴化物，正-丁基三辛基磷氯化物，苄基三辛基磷氯化物，苄基三辛基磷乙酸盐，2，4-二氯苄基三苯基磷氯化物，(甲氧基乙基)三辛基磷氯化物，三苯基(乙氧基羰基甲基)-磷氯化物，烯丙基三苯基磷氯化物等；氟化有机磷盐，例如三甲基(1，1-二氢全氟丁基)磷氯化物，苄基-[3-(1，1-二氢全氟丙氧基)丙基]二异丁基磷氯化物)，苄基双[3-(1，1-二氢全氟丙氧基)丙基]异丁基磷氯化物)， $C_6F_{13}CH_2CH_2P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3^+I^-$ 等；
- 20
- 25

另外，阳离子助剂较好是一种有机铵盐，最好是具有以下结构式的一种有机铵盐：



其中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , 和 X^- 是如上所定义的。

- 5 铵盐的实例包括非氟化有机铵盐，例如四苯基铵氯化物，四苯基铵溴化物，四辛基铵氯化物，四-正-丁基铵氯化物，四乙基铵氯化物，四甲基铵氯化物，四甲基铵溴化物，苄基三丁基铵氯化物，三苯基苄基铵氟化物，三苯基苄基铵溴化物，三苯基苄基铵乙酸盐，三苯基苄基铵苯甲酸盐，三苯基异丁基铵溴化物，三辛基-正-丁基铵氯化物，三辛基苄基铵氯化物，三辛基苄基铵乙酸盐，三苯基-2, 4-二氯苄基铵氯化物，三辛基甲氧基乙氧基乙基铵氯化物，三苯基乙氧基羰基甲基铵氯化物，三苯基烯丙基铵氯化物，1-丁基吡啶鎓氯化物等；氟化有机铵盐，例如三甲基(1, 1-二氢全氟丁基)铵氯化物， $C_7F_{15}CONHCH_2CH_2NMe_3^+I^-$ ， $C_4F_9OCF_2CF_2OCF_2CH_2CONHCH_2CH_2NMe_3^+I^-$ 等。
- 10

- 15 在一个优选实施方式中，使用了一种可选具有一个或多个吸光芳香基团（例如苯基）的氟化阳离子助剂。该阳离子助剂可以是一种表面活性剂，但此特征并不关键。

- 在光活性溶液中存在有一种氟化阴离子表面活性剂（例如全氟烷羧酸盐，例如全氟辛酸盐）时，特别是当该光活性溶液是水性的时，它能降低观测到的表面改性速率和经表面改性聚合物基材的粘合力。因此，该光活性溶液优选基本上不含（例如，小于在待改性聚合物基材表面上形成单层氟化阴离子表面活性剂覆盖需要的有效量），更优选完全不含氟化阴离子表面活性剂。
- 20

- 不打算受理论解释所限制，但可以认为，该氟化阴离子表面活性剂会润湿（即被吸附在其上）聚合物基材的表面，并从而抑制表面改性。阳离子助剂，最好是氟化阳离子助剂，会与聚合物基材表面上的取代氟化阴离子表面活性剂竞争乃至取代之，从而提高表面改性的速率。因此，如果该光活性溶液含有一种氟化阴离子表面活性剂的话，则优选该光活性溶液进一步包含至少一种阳离子助剂，更优选是一种氟化阳离子助剂。
- 25

该阳离子助剂优选是一种氟化有机磷盐或一种氟化有机铵盐或其混合

物。特别是当待改性基材是一种氟化聚合物时，最好将一种氟化阳离子助剂和一种非氟化的阳离子助剂组合使用。

较好的是，该阳离子助剂还可以起到敏化剂的作用。

5 敏化剂

为了发生表面改性，光化辐射必须被无机光化学电子供体，被聚合物，或被另一种吸收光化辐射并能以大于或等于无机光化学电子供体激发能量的水平传递该能量的物质所吸收。不含敏化剂时，必须对应无机光化学电子供体吸收的一个或多个波长，选择光化辐射的一个特定波长，这个步骤并不总是很方便的。为了使用方便的光源，和/或提高光化辐射的吸收率，可以使用一种敏化剂。

敏化剂是一种化合物，或者是一种盐，其离子部分(例如，阴离子或阳离子)自身不论是否存在光化辐射都不是对该聚合物表面特性的有效改性剂，但是却能吸收光并随后为无机光化学电子供体对聚合物基材表面进行改性起中介作用。通常，适用于本发明实施的敏化剂在本发明方法中不会被消耗掉。当然，当敏化剂包含一种与一个阴离子无机光化学电子供体组合的阳离子组分时，其阳离子组分(即敏化剂)不会消耗掉，但是该阴离子电子供体会消耗掉。

通常，如果使用了一种敏化剂，则选用的该敏化剂在不存在无机光化学电子供体时，不会与聚合物基材表面直接的或通过光化辐射间接地发生明显反应。敏化剂的浓度通常是 0.001 到 0.1 摩尔/升。

在有些情况下，最好敏化剂还能起到阳离子助剂的作用。

除了上述光吸收阳离子助剂之外，敏化剂的例子包括芳香烃，例如苯，萘，甲苯，苯乙烯等；芳香醚，例如二苯基醚，茴香醚等；芳基酮，例如二苯甲酮，苯偶酰二甲基缩酮，苯乙酮，咕吨酮等；芳香硫醚，例如二苯基硫，甲基苯基硫等，以及它们的水溶性衍生物。

其它添加剂

在某些情况下(例如低极性溶剂)，使用添加剂是有帮助的，这些添加剂是例如能促进离子盐分解的冠醚和穴状配体。冠醚例子包括 15-冠-5，12-冠-4，18-冠-6，21-冠-7，二苯并-18-冠-6，二环己基-18-冠-6，苯并-15-冠-5，

这些物质可以从 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) 等供应商处获得。

可以向光活性溶液中添加亲核试剂和潜在的亲核试剂(例如在受到辐照或加热时能产生亲核试剂的物质)。在本发明的有些实施方式中, 例如对氟聚合物膜表面进行改性的实施方式中, 亲核物质会被接枝于氟聚合物表面上。亲核试剂, 即对低电子密度区域具有优选亲合性的物质, 是众所周知的, 包括水, 氢氧化物, 醇, 醇盐, 氰化物, 氰酸盐, 氯化物等。这里所用的术语“亲核试剂”并不包括任何可以被认为是无机光化学电子供体的任何物质。

光活性溶液中还可以存在其它添加剂。这些物质最好不强烈吸收光化辐射或具有大于聚合物基材(即比聚合物基材负得较少的)的还原电位, 上述这两点中的任何一个对本发明方法而言都是关键的。

第二基材

第二基材可以是聚合物膜, 金属, 玻璃, 或其它材料。理想的第二基材是一种聚合物膜, 例如氟聚合物或非氟化聚合物的膜, 可以与聚合物基材相同或不同。理想的第二基材表面上应该具有极性基团, 这些极性基团可供结合, 从而帮助形成强粘合。可以采用已知技术引入极性基团, 包括例如电晕处理等。

以膜形式适用的非氟化聚合物的例子包括聚酰胺, 聚烯烃, 聚醚, 聚氨酯, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚苯乙烯, 聚碳酸酯, 聚酮, 聚脲, 丙烯酸衍生物, 以及其混合物等。

在有些实施方式中, 非氟化聚合物可以是一种非氟化弹性体, 例如丙烯腈丁二烯橡胶(NBR), 丁二烯橡胶, 氯化物和氯磺化聚乙烯, 氯丁二烯, 乙烯-丙烯单体(EPM)橡胶, 乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)橡胶, 表氯醇(ECO)橡胶, 聚异丁烯, 聚异戊二烯, 多硫化物, 聚氨酯, 硅橡胶, 聚氯乙烯和 NBR 的混合物, 苯乙烯丁二烯(SBR)橡胶, 乙烯-丙烯酸酯共聚橡胶, 和乙烯-乙酸乙烯酯橡胶。适用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物包括从 E. I du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) 获得的 ELVAX。

许多可以作为非氟化聚合物使用的聚酰胺通常都能购得。例如, 所有众所周知的尼龙可以通过多种来源获得。特别理想的聚酰胺是尼龙-6, 尼龙-6,6, 尼龙-11, 和尼龙-12。要注意的是, 要根据多层制品的特定用途的物理要求来选择具体的聚酰胺物质。例如, 尼龙-6 和尼龙-6,6 能提供比尼龙-11

和尼龙-12 更好的耐热性能, 而尼龙-11 和尼龙-12 能提供更好的耐化学和耐潮湿性能。另外, 可以使用其它尼龙材料, 例如尼龙-6, 12, 尼龙-6, 9, 尼龙-4, 尼龙-4, 2, 尼龙-4, 6, 尼龙-7 和尼龙-8, 以及带环的聚酰胺, 例如尼龙-6, T 和尼龙-6, 1。适用的尼龙包括 VESTAMID L2140, 这是一种尼龙-12, 从 Creanova, Inc. (Somerset, NJ) 获得。还可以使用商品名是 PEBAX 的含聚醚的聚酰胺, 从 Atochem North America (Philadelphia, PA) 获得。

适用的聚氨酯包括脂肪族, 环脂族, 芳香族, 和多环聚氨酯。这些聚氨酯通常是由多官能团的异氰酸酯和多元醇根据众所周知的反应机理制备的。可用来制造聚氨酯的二异氰酸酯包括 4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 1, 6-亚己基二异氰酸酯, 1, 4-亚环己基二异氰酸酯和 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。还可以使用一种或多种多官能团异氰酸酯的组合。可用的多元醇包括聚亚戊基己二酸二醇, 聚亚丁基醚二醇, 聚乙二醇, 聚己酸内酯二醇, 聚-1, 2-丁烯氧化二醇, 以及它们的组合。反应中还可以使用增链剂, 例如丁二醇或己二醇。可用的市售氨酯聚合物包括从 Morton International (Seabrook, NH) 获得的 MORTHANE L424.167 (MI=9.7), PN-04 或 3429, 和从 B.F. Goodrich Co. (Cleveland, OH) 获得的 X-4107。

可用的聚烯烃包括乙烯, 丙烯的均聚物等, 以及这些单体与丙烯酸单体和其它烯键式不饱和单体的共聚物, 其它烯键式不饱和单体是, 例如乙酸乙烯酯和更高级的 α -烯烃。这些聚合物和共聚物可以通过这些烯键式不饱和单体的常规自由基聚合或催化反应制备。聚合物的结晶度各不相同。例如, 该聚合物可以是一种半结晶高密度聚乙烯或是一种乙烯和丙烯的弹性共聚物。可以通过聚合或共聚官能单体, 例如丙烯酸或马来酸酐, 或通过聚合后对聚合物进行改性, 例如, 通过接枝, 通过氧化, 或通过形成离聚物, 将羧酸, 酸酐或酰亚胺官能团引入聚合物中。例子包括酸改性的乙烯丙烯酸酯共聚物, 酸酐改性的乙烯乙酸乙烯酯共聚物, 酸酐改性的聚乙烯聚合物和酸酐改性的聚丙烯聚合物。这些聚合物和共聚物通常可以购得, 例如, 商品 ENGAGE (Dow-DuPont Elastomers, Wilmington, DE) 或 EXACT (ExxonMobil, Linden, NJ)。适用的酸酐改性聚乙烯聚合物可以从 E.I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) 购得, 商品名为 BYNEL 共挤压胶粘树脂。

适用的丙烯酸衍生物包括丙烯酸, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯的聚合物等以及它们的混合

物。

适用的聚碳酸酯包括脂肪族聚碳酸酯，例如聚酯碳酸酯，聚醚碳酸酯，和双酚 A-衍生的聚碳酸酯等。

5 适用的聚酰亚胺包括从苯均四酸的酸酐和 4, 4'-二氨基二苯基醚制备的聚酰亚胺聚合物，从 E. I. du Pont de Nemours and Co. 获得，商品名是 KAPTON。变体包括 KAPTON H, KAPTON E, 和 KAPTON V。

如上所述，其它适用的非氟化聚合物例子包括聚酯，聚碳酸酯，聚酮和聚脲。市售聚合物例子包括商品名是 SELAR(E. I. du Pont de Nemours and Co.) 的聚酯，商品名是 LEXAN(General Electric Co., Pittsfield, MA)的聚碳酸酯，商品名是 KADEL(Amoco Corp., Chicago, IL)的聚酮和商品名是 SPECTRIM(Dow Chemical Co., Midland, MI)的聚脲。

市售弹性体的例子包括商品名是 NIPOL 1052 NBR, HYDRIN C2000 的表氯醇-环氧乙烷橡胶，和 ZETPOL 氢化 NBR(Zeon Chemical, Louisville, KY); HYPALON 48 氯磺酸化聚乙烯橡胶和 VAMAC 乙烯-丙烯酸酯弹性体(E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE); NORDEL EPDM(R. T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT); KRYNAC NBR, PERBUNAN NBR/PVC 混合物和 THERBAN 氢化 NBR(Bayer Corp., Pittsburgh, PA); SANTOPRENE 热塑性弹性体(Advanced Elastomer Systems, Akron, OH); 和 Keltan EPDM(DSM Elastomers Americas, Addis, LA)。

20 聚合物基材和第二基材可以是相同，也可以是不同的。因此，可用于聚合物基材的氟聚合物也可以用于第二基材，最好是膜形式的。

聚合物基材和/或第二基材可以具有一个或多个表面极性官能团，用以加强粘合，这些官能团是例如氨基，羧基和羟基官能团。

25 光化辐射

光化辐射是存在有光活性溶液时，其波长能改性聚合物基材的电磁辐射。理想的光化辐射具有足够的强度和波长，使改性能在短于 10 分钟的时间内发生，优选在小于 3 分钟内发生。光化辐射的波长是从 200 纳米到 400 纳米，优选从 240 纳米到 300 纳米，更优选从 250 纳米到 260 纳米。

30 光化辐射还包括足够强度的波长更长的光子(例如，使用脉冲激光时)，能被同时吸收。例如，同时吸收两个 700 纳米光子与一个 350 纳米光子具有

相同的效果，因此就包括在光化辐射术语定义。

虽然可以使用激光，但是典型的光化辐射源通常具有多个或连续的波长输出。只要辐射源的少部分输出是能被无机光化学电子供体和/或可用的敏化剂吸收的波长，则这些辐射源就是适用的。为了确保光化辐射的有效使用，

5 可以对所用光化辐射的波长进行选择，使在这些波长，无机光化学电子供体和/或可用敏化剂的摩尔吸收率大于 100 升/(摩尔-厘米)，较优选大于 1000 升/(摩尔-厘米)，更优选大于 10000 升/(摩尔-厘米)。许多无机化合物的吸收光谱可以通常是获得的，其摩尔吸收率可以计算求得，或通过本领域众所周知的方法测得。

10 适用的光化辐射源包括汞，例如，低压汞和中压汞弧灯；氙弧灯，碳弧灯；钨丝灯；激光器，例如准分子激光器；微波灯，例如 Fusion UV Systems of Rockville, MD 出售的产品(包括 H 型和 D 型灯泡)；闪光灯，例如氙闪光灯；日光，和其他源。UVC 紫外辐射(即波长小于 290 纳米的紫外辐射)是特别理想的。

15 低压(例如杀菌的)汞灯是高效方便的光化辐射源，是实施本发明时特别理想的光化辐射源。

表面改性和结合条件

将无机光化学电子供体溶解在一种惰性溶剂(即一种对该无机光化学电子
20 供体是非活性的溶剂，如上述所定义)中并使制得的光活性溶液与该聚合物基材表面接触，可以很方便地使无机光化学电子供体和聚合物基材表面接触。

光源和聚合物基材表面之间的光活性溶液层(或涂覆层)最好是比较薄的，使尽可能多的光化辐射能到达光活性溶液/聚合物基材界面。为了提高聚合物基材表面和/或第二基材表面的润湿，光活性溶液可以还包含一种或多种
25 触变胶；增稠剂；胶凝剂；乳胶颗粒；纤维；无机颗粒；可乳化相；和透明或半透明的机织或非织造材料等。因此，光活性溶液可以是一种半透明或透明凝胶，触变胶，粘性乳剂，乳胶，浆料或其它形式。

光化辐射的照射时间从小于 1 秒到 10 分钟或更长时间，取决于吸收参数和所用的具体加工条件。在本发明的实施方式中，当聚合物基材是透明或半
30 透明时，光化辐射就可以通过聚合物基材，直接射入光活性溶液/聚合物基材界面，这是很有好处的。对于由低压汞灯在 UVC(即波长<260 纳米)强度是 10

到 40 毫瓦/平方厘米的光化辐射的方法而言，照射时间通常小于 20 秒。

本方法可以在任何能容纳聚合物基材和含无机光化学电子供体的光活性溶液的设备中进行。如果聚合物基材很容易被光活性溶液涂覆，则涂覆的聚合物基材可以被直接接受光化辐射的照射。

5 通常不用升高温度和压力，本方法通常能容易地在环境条件下进行。

通过在部分聚合物基材聚合物表面上掩蔽或隔断光化辐射(或通过使用聚焦光束，例如激光束)，能在聚合物基材表面形成由改性和未改性表面形成的图案。当然，未受到光化辐射的照射的表面形成未改性表面。

10 根据本发明，可以对聚合物基材的一个以上表面进行改性(例如聚合物膜的背面)。

通过对光化辐射进行部分滤光，可使聚合物基材表面的不同部位获得不同强度的光化辐射，就能获得不同程度的表面改性。通过改变光化辐射的照射时间，也能获得相同的效果。可以用各种众所周知的表面分析技术确定表面改性程度，这些分析技术包括但并不限于衰减全内反射红外光谱(ATR IR)和电子散射化学分析(ESCA)以及接触角测量。

15 按照本发明的方法对聚合物基材表面进行改性后，可以将其与一个第二基材粘合，该第二基材可以是有机或无机的。通过将第二基材(例如一个聚合物膜)与一个聚合物基材的改性表面接触并施加热量(例如升高温度)和/或压力，最好同时加热和加压，就能完成粘合。适用的热源包括但不限于烘箱，热辊筒，热压机，红外辐射源，火焰等热源。适用的压力源是众所周知的，包括压机，轧辊等。热量和压力的必须量取决于待粘合的具体材料，很容易决定。

25 在本发明的另一个实施方式中，聚合物基材和第二基材可以是两个聚合物膜，它们放置在一起，中间夹一个光活性溶液薄膜，如图 2 所示。附图 2 是组合件 100 的截面图，其中聚合物基材 110 和聚合物膜 120 都与一个光活性溶液薄膜 130 紧密接触。光活性溶液与聚合物基材形成界面 140，与聚合物膜形成界面 150。将光活性溶液 130 接受光化辐射的照射，形成一个复合制品。该复合制品受到光化辐射的照射后，可以在压力作用下进行加热。

30 在此方法中，为了提供有效的表面粘合，光活性溶液薄膜的厚度优选小于 10 微米，更优选小于 1 微米。

在某些情况下，可以有多于两个的第二基材(例如两个聚合物膜)与多于

一个的聚合物基材表面接触(例如, 一种三层膜的三明治型结构)。在另一种情况下, 可以有两个聚合物基材与一个氟聚合物膜的两个表面接触。

在有些情况(例如, 依序的聚合物基材改性和粘合方法)下, 最好在粘合前漂洗聚合物基材的改性表面。漂洗能从光活性溶液中除去任何不能与聚合物基材直接粘合并可能导致测得的粘性降低的组分。

本发明中具有改性表面的聚合物基材, 特别是改性的氟聚合物表面, 还可以应用于微观流体器件(例如, 芯片实验室)中和电子设备中, 用来固定生物活性分子, 用来形成导电表面(例如包括金属化表面), 用来形成抗静电表面。

10 现通过以下一些实施方式进一步说明本发明。

实施例

以下是实施方式和表格中所用的缩写形式:

“BOPP”是指一种双轴向取向的聚对苯二甲酸乙二酯膜(厚度是 23 微米),
15 商品名是“MYLAR TYPE A”, 从 DuPont Teijin Films U.S. Limited Partnership(Wilmington, DE)购得;

“Bu”表示正丁基;

“cm”表示厘米;

“conc.”表示浓的;

20 “Et”表示乙基;

“EVA”是指一种酸改性的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 商品名是“BYNEL 3101”, 从 E.I. du Pont de Nemours and Co.(Wilmington DE)购得; 在以下实施方式中, 将 BYNEL 3101 小丸压制成厚度是 1.3 到 1.8 毫米的膜;

“g”表示克;

25 “KHN”是指一种聚酰亚胺膜(厚度是 12 微米), 商品名是“KAPTON HN”, 从 E.I. du Pont de Nemours and Co. 购得;

“lb/in”表示磅/英寸;

“Me”表示甲基;

“mL”表示毫升;

30 “N/cm”表示牛顿/厘米;

“NM”表示未测量;

“NYL-12”是指一种尼龙-12膜，其 Vicat 软化点是 140℃，商品名是“VESTAMID L2140”，从 Creanova, Inc. (Somerset, NJ) 获得；在以下实施方式中，将 VESTAMID L2140 小丸压制成厚度是 1.3 到 1.8 毫米的膜；

“parts”表示重量份数；

5 “Pe”表示正戊基；

“PFA”是指一种四氟乙烯和全氟丙基乙烯基醚的共聚膜(厚度是 0.28 毫米)；制备方法是：凝聚从 Dyneon, LLC (Oakdale, MN) 购得的商品名是“PFA-6510N”的聚合物分散液，对凝聚物干燥，磨成粉，熔融挤压成为聚合物膜；

“Ph”表示苯基；

10 “PTFE”是指一种聚四氟乙烯膜(厚度是 0.38 毫米)，商品名是“TEFLON PTFE”，从 E. I. du Pont de Nemours and Co. 购得；

“THVG”是指一种 TFE/HFP/VDF 的三元共聚膜(厚度是 0.48 毫米)，商品名是“THV 500G”，从 Dyneon, LLC (Oakdale, MN) 购得；

“tore”表示测试样品对一种聚合物膜没有粘性；

15 “wt.%”表示重量百分数；

“--”表示不存在；

“*”表示在无机光化学电子供体中存在一种阳离子助剂。

除非另有说明，以下实施方式中使用的物质都能从化学品供应商处购得，例如，从 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) 购得。

20

制备 Rf-Onium 1 和 Rf-Onium 2

制备 Rf-onium 1(即苄基-[3-(1,1-二氢全氟丙氧基)丙基]二异丁基-氯化磷)和 Rf-onium 2(即，苄基双[3(1,1-二氢全氟丙氧基)丙基]异丁基氯化磷)的制备方法分别如美国专利 5734085 (Coggio 等人) 中实施方式 2 和 3 所述。

25

制备 Rf-Onium 3

30 Rf-onium 3(即 $C_6F_{13}CH_2CH_2P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3^+I^-$) 的制备方法如下：在一个 25 毫升烧瓶中装入 8.0 克从 Lancaster Synthesis, Inc. (Windham, NH) 获得的 1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-碘己烷和 4.4 克三丁基磷。搅拌反应混合物并在氮气中加热至 65℃。稍后溶液变粘，将反应混合物搅拌过夜，生成 Rf-onium 3，不用进一步提纯。

制备 Rf-Onium 4

Rf-onium-4(即 $C_7F_{15}CONHCH_2CH_2NMe_3^+I^-$) 的制备方法如下：向一个烧瓶中装入 27.7 份 $C_7F_{15}CO_2Me$ 和 6.7 份 3-(二甲基氨基)丙胺。加入胺时反应开始。然后 5 在室温下在氮气中搅拌溶液过夜。向搅拌的混合物中缓慢加入甲基碘(11 份)，形成一种白色固体。甲基碘添加完成后，将反应混合物继续搅拌 3 小时，生成 Rf-onium 4，不用进一步提纯。

制备 Rf-Onium 5

10 Rf-onium 5(即 $C_4F_9OCF_2CF_2OCF_2CONHCH_2CH_2NMe_3^+I^-$) 的制备方法如下：向一个烧瓶中装入 30 份 $C_4F_9OCF_2CF_2OCF_2CO_2Me$ 和 6.7 份 3-(二甲基氨基)丙胺。加入胺时反应开始。然后，在室温下在氮气中搅拌溶液过夜。向搅拌的混合物中缓慢加入甲基碘(11 份)，形成一种白色固体。添加甲基碘完成后，继续搅拌混合物 3 小时，生成 Rf-onium 5，不用进一步提纯。

15

形成聚合物膜的通用方法：

将聚合物颗粒置于两层 PTFE 膜之间，并在 200℃放置 2-3 分钟使其软化，制备聚合物膜。然后，在 Wabash 液压机(Wabash Metal Products Company, Inc., Hydraulic Division, Wabash, IN)的两个加热压板之间对软化材料 20 施压约 5 到 10 秒，并立刻转移至 13-15℃和 140-280 毫帕的冷 Wabash 液压机中。在冷液压机中冷却至室温后，获得厚度约为 1.5 毫米的圆形聚合物膜。切割下尺寸是 1.3 厘米乘 5.1 厘米的矩形样品，用于粘合和接触角的测量。

通用方法 A：

25 用要评价的溶液浸没涂覆对 254 纳米辐射是不透明的，尺寸约为 2.5 厘米×5 厘米的玻璃载片。将一片第一聚合物膜用手粘贴在载片的涂覆表面上，并用弹簧夹临时固定在位。将获得的层压样品垂直置于 RPR-100 型 Rayonet 室光反应器的中心，放置指定的一段时间，该反应器配备有十六个杀菌灯(一种紫外辐射源，在 254 纳米波长其强度最大)，这些灯从 The Southern New 30 England Ultraviolet, Inc.(New Haven, CT)获得。从光反应器中取出经辐照的样品，并与载片分离。淌洗辐照过的此聚合物膜样品，测量前进接触角，

和/或将此辐照过的膜热层压到一个第二聚合物膜(如同所述)上,在 200℃和 30 千帕压力下保持 2 分钟。在下表中,通过这个方法制备的热层压(即粘合的)聚合物膜表示为辐照过的聚合物膜/第二聚合物膜。例如, PFA/NYL-12 表示经处理的聚合物膜是 PFA, 第二聚合物膜是 NYL-12。

5

通用方法 B:

用要评价的溶液浸没涂覆对 254 纳米辐射是不透明的,尺寸约为 2.5 厘米乘 5 厘米的玻璃载片。将一片第一聚合物膜用手粘贴在载片的涂覆表面上,并用弹簧夹临时固定在位。将获得的层压样品置于一平排六个 G15T8 杀菌灯

10 泡下方距离 2 英寸(5 厘米)的位置,保持指定的一段时间,这些灯泡是一种紫外辐射源,在 254 纳米波长其强度最大,从 General Electric Co. (Schenectady, NY) 获得,位于 2 英寸(5 厘米)的中心。从灯泡下面移开经辐照的样品,并与载片分离。清洗辐照过的此聚合物膜,并测量前进接触角,和/或将此辐照过的膜热层压至一个第二聚合物膜(如同所述)上,在 200℃和

15 30 千帕压力下保持 2 分钟。在下表中,通过这个方法制备的热层压(即粘合的)聚合物膜表示为辐照过的聚合物膜/第二聚合物膜。例如, PFA/NYL-12 表示经处理过的聚合物膜是 PFA, 第二聚合物膜是 NYL-12。

测试方法

20 用蒸馏水和甲醇清洗要测的表面并彻底干燥后,用 VCA 2500XE 视频接触角测量系统测量前进接触角,该测量系统从 AST Products, Inc. (Billerica, MA) 获得。

根据 ASTM D-1876(T-剥离测试)测量胶粘性。使用从 MTS Systems Corp. (Eden Prairie, MN) 获得的 SinTech 20 拉伸测试设备,十字头速度设

25 定为 10.2 厘米/分钟。计算得到的剥离强度是剥离测试时测得的平均负载。

对比例 A-L

按照上述通用方法 A 制备对比例 A 到 L,测试结果列在表 1 中。

表 1

实施方式	无机光化学电 子供体	溶剂	UV 曝光时间 (分)	FEP 膜上的前 进接触角(度)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的 聚合物膜
对比例 A	--	--	0	110	0(0)	FEP/NYL-12
对比例 B	--	--	10	110	0(0)	FEP/NYL-12
对比例 C	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	10	78	3.5(6.2)	FEP/NYL-12
对比例 D	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	10	72	6.0(11)	FEP/NYL-12
对比例 E	Na_2S_2 (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	10	62	4.5(7.8)	FEP/NYL-12
对比例 F	KSCN (0.2 克)	MeCN (1.6 克)	10	102	2.6(4.6)	FEP/NYL-12
对比例 G	Na_2CS_3 (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	10	81	3.0(5.3)	FEP/NYL-12
对比例 H	$\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	10	62	2.5(4.4)	FEP/NYL-12
对比例 I	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	10	66	3.2(5.7)	FEP/NYL-12
对比例 J	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	MeOH (2.0 克)	5	95	0.94(1.7)	FEP/NYL-12
对比例 K	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	MeOH (1.0 克), H_2O (1.0 克)	5	NM	3.0(5.3)	FEP/NYL-12
对比例 L	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	MeOH (1.0 克), H_2O (1.0 克)	5	NM	0.5(0.9)	FEP/EVA

实施方式 1-25 和对比例 M

按照上述通用方法 A 制备实施方式 1-25 和对比例 M，测试结果列在表 2 中。用 ESCA 测量聚合物表面上各种原子的相对丰度，使用 15 度入射角。表 2 表示 FEP 聚合物膜表面在一种无机光化学电子供体存在条件下通过辐照进行了化学改性。表 2 还表明，使用阳离子助剂具有提高辐照效率的好处。

表 2

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子 助剂	UV 曝光 时间 (分)	FEP 膜上的 前进接触 角(度)	表面组成(原子百分数)					
						F	C	O	S	N	P
对比 例 M	--	--	--	0	110	67	33	0	0	0	0
1	Na ₂ S • 9H ₂ O (0.2 克)	MeOH (2.0 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	4	88	NM	NM	NM	NM	NM	NM
2	Na ₂ S • 9H ₂ O (0.2 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	1	75	43	49	3.9	1.8	<1.0	0
3	Na ₂ S • 9H ₂ O (0.2 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	4	66	9.2	74	13	2.9	0	0
4	Na ₂ S • 9H ₂ O (0.2 克), NH ₄ OH(conc., 0.1 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	1	70	41	49	5.0	2.6	1.3	1.4
5	Na ₂ S • 9H ₂ O (0.2 克), NH ₄ OH(conc., 0.1 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	4	62	23	58	8.7	5.2	1.5	3.0
6	Na ₂ S • 9H ₂ O (0.2 克)	H ₂ O (1.6 克)	(n-hexyl) ₄ NCl (0.1 克)	1	73	38-39	51	5.7	1.9-2.4	2.4-3.0	0
7	Na ₂ S • 9H ₂ O (0.2 克)	H ₂ O (1.6 克)	(n-hexyl) ₄ NCl(0.1 克)	5	67	11-18	67	8-9	4.7-8.9	2.4-2.9	0

表 2(续)

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子 助剂	UV 曝光 时间 (分)	FEP 膜上的 前进接触 角(度)	表面组成(原子百分数)					
						F	C	O	S	N	P
8	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2克)	H_2O (1.6克)	Pe_4NCl (0.1克)	1	69	37	50-51	4.6-5.9	5.2	2.0	0
9	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2克)	H_2O (1.6克)	Pe_4NCl (0.1克)	5	63	5-8	68	10	11-13	2.4-4.0	0
10	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2克)	H_2O (1.6克)	Pe_4NCl (0.1克)	1	93	48	47	4.5	0	0	0
11	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2克)	H_2O (1.6克)	Pe_4NCl (0.1克)	5	63	30	55	8.4	4.2	1.9	0
12	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2克)	H_2O (1.6克)	Pe_4NCl (0.1克)	1	82	56	39	2.8	1.4	0	0
13	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2克)	H_2O (1.6克)	Pe_4NCl (0.1克)	5	65	28	58	7.9	4.4	0	1.2
14	Na_2S_2 (0.2克)	H_2O (1.6克)	Bu_4PBr (0.1克)	1	75	37-42	49-55	5.0	2.7	0	0
15	Na_2S_2 (0.2克)	H_2O (1.6克)	Bu_4PBr (0.1克)	5	61	10-17	60-65	10	7.2-10	0	2.3- 5.1
16	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (0.2克)	H_2O (1.6克)	Bu_4PBr (0.1克)	1	80	NM	NM	NM	NM	NM	NM
17	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (0.2克)	H_2O (1.6克)	Bu_4PBr (0.1克)	5	61	NM	NM	NM	NM	NM	NM
18	Na_2CS_3 (0.2克)	H_2O (1.6克)	Pe_4NCl (0.1克)	1	76	51	43	3	2.1	0	0

表 2 (续)

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子 助剂	UV 曝光 时间 (分)	FEP 膜上的 前进接触 角(度)	表面组成(原子百分数)					
						F	C	O	S	N	P
19	Na_2CS_3 (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Pe_4NCl (0.1 克)	5	71	15	71	9	5	0	0
20	$\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	1	78	51	42	3	1.6	0	0.8
21	$\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	5	62	20	59	9	8.1	0	3.8
22	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), MeOH (1.6 克)	Bu_4NI (0.1 克)	10	NM	39	49	53	3.8	1.2	0
23	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (2.0 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	NM	27	54	8.8	2.1	0	2.1
24	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	1	77	36	52	7	3	0	1.3
25	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	5	70	17	60	10	8	0.8	4.0

实施方式 26-83 和对比例 N 和 O

按照上述通用方法 A 制备实施方式 26-83 和对比例 N 和 O，测试结果列在表 3 中。表 3 举出可用于本发明方法实施的一些不同物质和配料组合的例子。

表 3

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子助剂	UV 曝光 时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的聚合物膜
对比例 N	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	--	10	3.5 (6.2)	FEP/NYL-12
对比例 O	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	--	10	6.0 (11)	FEP/NYL-12
26	KSCN (0.2 克)	H_2O (1.6 克), MeOH (1.5 克)	Bu_4NCl (0.1 克)	10	7 (12)	FEP/EVA
27	KSCN (0.2 克)	H_2O (1.7 克), MeOH (1.7 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	7 (12)	FEP/EVA
28	KSCN (0.2 克)	H_2O (1.6 克), MeOH (1.5 克)	Bu_4NCl (0.1 克)	10	12 (21)	FEP/NYL-12
29	KSCN (0.2 克)	H_2O (1.7 克), MeOH (1.7 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	17 (30), tore	FEP/NYL-12
30	Bu_4NSCN (0.2 克)	MeCN (1.6 克)	*	10	0.5 (0.9)	FEP/NYL-12
31	KseCN (0.2 克)	MeOH (2.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	7.2 (12)	FEP/EVA
32	KseCN (0.2 克)	MeOH (2.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	2 (4)	FEP/NYL-12
33	Na_2CS_3 (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	1	5 (9)	FEP/NYL-12
34	Na_2CS_3 (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	4.5 (8.0)	4.5 (8.0)	FEP/NYL-12
35	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10 (18)	10 (18)	FEP/NYL-12
36	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	7 (12)	7 (12)	FEP/NYL-12
37	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4NOH (0.1 克)	3 (5)	3 (5)	FEP/NYL-12
38	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4NCl (0.1 克)	2.5 (4.4)	2.5 (4.4)	FEP/NYL-12
39	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Pe_4NCl (0.1 克)	15 (27)	15 (27)	FEP/NYL-12

表 3 (续)

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子助剂	UV 曝光 时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的聚合物膜
40	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	$(n\text{-hexyl})_4\text{NBr}$ (0.1 克)	6 (11)	6 (11)	FEP/NYL-12
41	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	$(n\text{-heptyl})_4\text{NCl}$ (0.1 克)	6 (11)	6 (11)	FEP/NYL-12
42	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克), Bu_4NI (0.1 克)	H_2O (1.0 克), MeOH (1.0 克)	*	10	6 (11)	FEP/EVA
43	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克), Bu_4NI (0.1 克)	H_2O (1.0 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	*	5	1.4 (2.5)	FEP/EVA
44	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克), Bu_4NI (0.1 克)	H_2O (1.0 克), MeOH (1.0 克)	*	10	6.5 (12)	FEP/NYL-12
45	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克), Bu_4NI (0.1 克)	H_2O (1.0 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	*	5	12 (21)	FEP/NYL-12
46	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克), Bu_4NI (0.1 克)	H_2O (1.0 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	*	1	7 (12)	FEP/NYL-12
47	Na_2S_2 (0.1 克)	H_2O (1.8 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	0.5	9 (16)	FEP/NYL-12
48	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	5	5 (9)	FEP/EVA

表 3 (续)

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子助剂	UV 曝光 时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的聚合物膜
49	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), MeOH (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	4.5 (8.0)	FEP/EVA
50	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	14.4 (25.5), tore	FEP/EVA
51	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), 3- 甲氧基丙醇 (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	5	6.0 (11)	FEP/EVA
52	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	6.0 (11), tore	FEP/EVA
53	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Et_4NBr (0.1 克)	10	2.0 (3.5)	FEP/EVA
54	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.5 克), MeOH (1.5 克)	Bu_3NCI (0.1 克)	10	1.0 (1.8)	FEP/EVA
55	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), MeOH (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	18.4 (32.6), tore	FEP/NYL-12
56	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), 3- 甲氧基丙醇 (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	14 (25), tore	FEP/NYL-12

表 3 (续)

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子助剂	UV 曝光 时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的聚合物膜
57	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), 3- 甲氧基丙醇 (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	5	8.0 (14)	FEP/NYL-12
58	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	13 (23), tore	FEP/NYL-12
59	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	5	10 (18), tore	FEP/NYL-12
60	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.5 克), MeOH (1.5 克)	Bu_4NCl (0.1 克)	10	5.0 (8.9)	FEP/NYL-12
61	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	10	10 (18), tore	FEP/NYL-12
62	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	2	9 (16)	FEP/NYL-12
63	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克), Bu_4NI (0.03 克)	H_2O (1.5 克), MeOH (1.5 克)	*	10	7.0 (12)	FEP/EVA
64	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克), Bu_4NI (0.03 克)	H_2O (1.5 克), MeOH (1.5 克)	*	10	12.7 (22.5), tore	FEP/NYL-12
65	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克), Bu_4NI (0.1 克)	H_2O (1.5 克), MeOH (1.5 克)	*	10	7.5 (13)	FEP/EVA

表 3 (续)

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子助剂	UV 曝光 时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的聚合物膜
66	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.2 克), Bu_4NI (0.1 克)	H_2O (1.5 克), MeOH (1.5 克)	*	10	11.2 (19.8) , tore	FEP/NYL-12
67	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Pe_4NCl (0.1 克)	1	11 (19)	FEP/NYL-12
68	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.0 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	1	8 (14)	FEP/NYL-12
69	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.0 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	$(\text{Ph})_4\text{PBr}$ (0.1 克)	2	7 (12)	FEP/NYL-12
70	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	(正己基) $_4\text{NBr}$ (0.1 克)	1	9 (16)	FEP/NYL-12
71	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4NOH (conc., 0.1 克)	1	7 (12)	FEP/NYL-12
72	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	(正庚基) $_4\text{NCl}$ (0.1 克)	1	7 (12)	FEP/NYL-12
73	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	(正辛基) $_4\text{NCl}$ (0.1 克)	1	8 (14)	FEP/NYL-12
74	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	(正壬基) $(\text{Me})_3\text{NCl}$ (0.1 克)	1	10 (18)	FEP/NYL-12

表 3 (续)

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子助剂	UV 曝光 时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的聚合物膜
75	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	(正十二烷基) $(\text{Me})_3\text{NCl}$ (0.1 克)	1	6(11)	FEP/NYL-12
76	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	(正十六烷基) $(\text{Me})_3\text{NCl}$ (0.1 克)	1	1.5(2.7)	FEP/NYL-12
77	Na_2Se (0.2 克)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	2	3(5)	FEP/NYL-12
78	$\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	1	8(14)	FEP/NYL-12
79	$\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	0.5	6(11)	FEP/NYL-12
80	$\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Pe_4NCl (0.1 克)	2	11(19)	FEP/NYL-12
81	$\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Pe_4NCl (0.1 克)	0.5	6(11)	FEP/NYL-12
82	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.1 克)	H_2O (1.0 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	5	0.1(.2)	FEP/NYL-12
83	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.1 克)	H_2O (1.0 克), $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	5	2.2(3.9)	FEP/NYL-12

实施方式 84-95 和对比例 P-S

按照上述通用方法 A 制备实施方式 84-95 和对比例 P-S，测试结果列在表 4 中。这些结果表示在实施本发明时使用了各种不同的敏化剂。表 4 的结果表明使用敏化剂在性能上的好处。

表 4

实施方式	无机光化学电子 供体(*)	溶剂	敏化剂	UV 曝光 时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的 聚合物膜
对比例 P	KSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	--	10	0.1	FEP/NYL-12
对比例 Q	KSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	茴香醚(0.1 克)	10	4.0(7.1)	FEP/NYL-12
对比例 R	KSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	KB-1(0.1 克)	10	10(18)	FEP/NYL-12
对比例 S	KSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	二苯基硫(0.1 克)	10	3.5(6.2)	FEP/NYL-12
84	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	--	10	0.1	FEP/EVA
85	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	茴香醚(0.05 克)	10	7.0(12)	FEP/NYL-12
86	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	茴香醚(0.05 克)	10	5.5(9.7)	FEP/EVA
87	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	二苯基硫(0.05 克)	10	2.0(3.5)	FEP/NYL-12
88	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	KB-1(0.06 克)	10	6.0(11)	FEP/NYL-12
89	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	KB-1(0.06 克)	10	5.0(8.9)	FEP/EVA
90	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	4, 4' - 二苯酚(0.06 克)	10	11.6(20.6), tore	FEP/NYL-12
91	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	4, 4' - 二苯酚(0.06 克)	10	1.0(1.8)	FEP/EVA
92	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	二苯基醚(0.1 克)	10	5.0(8.9), tore	FEP/NYL-12
93	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	二苯基醚(0.1 克)	10	2.0(3.5)	FEP/EVA
94	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	苯乙烯(0.1 克)	10	3.5(6.2), tore	FEP/NYL-12
95	Bu ₄ NSCN(0.2 克)	MeCN(2.0 克)	苯乙烯(0.1 克)	10	3.0(5.3)	FEP/EVA

实施方式 96-101

按照上述通用方法 A 制备实施方式 96-101, 测试结果列在表 5 中。这些结果表示在实施本发明时使用了不同的含氮电子供体。

5

表 5

实施方式	无机光化学电子供体	溶剂	阳离子助剂	UV 曝光时间(分)	胶粘性磅/英寸(牛/厘米)	粘合的聚合物膜
96	NH ₄ OH (conc., 0.2 克)	H ₂ O(0.5 克), MeOH(1.0 克)	(Ph) ₄ PCl (0.1 克)	10	6.5(12)	FEP/NYL-12
97	NH ₄ OH (conc., 0.2 克)	H ₂ O(0.5 克), MeOH(1.0 克)	(Ph) ₄ PCl (0.1 克)	10	3.0(5.3)	FEP/EVA
98	NH ₂ NH ₂ (0.2 克)	H ₂ O(0.5 克), MeOH(1.0 克)	(Ph) ₄ PCl (0.1 克)	10	10(18), tore	FEP/NYL-12
99	NH ₂ NH ₂ (0.2 克)	H ₂ O(0.5 克), MeOH(1.0 克)	(Ph) ₄ PCl (0.1 克)	10	4.5(8.0)	FEP/EVA
100	NaN ₃ (0.2 克)	H ₂ O(0.5 克), MeOH(1.0 克)	(Ph) ₄ PCl (0.1 克)	10	10(18)	FEP/NYL-12
101	NaN ₃ (0.2 克)	H ₂ O(0.5 克), MeOH(1.0 克)	(Ph) ₄ PCl (0.1 克)	10	8(14)	FEP/EVA

实施方式 102-125 和对比例 T

按照上述通用方法 A 制备实施方式 102-125 和对比例 T, 测试结果列在表 6 和 7 中。对于表 7 中列出的实施方式, 通用方法 a 中用 THVG 膜代替 FEP 膜。

10 表 7 举出可用于实施本发明的向光活性溶液加入的各种不同添加剂的例子。

表 6

实施方式	无机光 化学电子 供体	溶剂	阳离子助 剂	添加剂	UV 曝光 时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的 聚合物膜
102	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	MeCN (2.0 克)	*	双(三甲基甲 硅氧烷)-环丁 烯(0.1 克)	10	3.6(6.4)	FEP/NYL-12
103	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	MeCN (2.0 克)	*	双(三甲基甲 硅氧烷)-环丁 烯(0.1 克)	10	7.5(13)	FEP/EVA
104	Na ₂ S ₂ O ₃ (0.2 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	3-氨基丙基硅 烷(0.1 克)	5	11(19)	FEP/NYL-12
105	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	3-氨基丙基硅 烷(0.1 克)	5	8.0(14)	FEP/EVA
106	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	2-氨基丙酸 (0.1 克)	5	8(14)	FEP/NYL-12
107	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	2-氨基丙酸 (0.1 克)	5	0.3(0.5)	FEP/EVA
108	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	乙二胺(0.1 克)	2	6(11)	FEP/NYL-12
109	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	乙二胺(0.1 克)	2	4.0(7.1)	FEP/EVA
110	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	氢醌(0.1 克)	2	6(11)	FEP/NYL-12
111	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	氢醌(0.1 克)	2	0.2(0.4)	FEP/EVA

112	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	六氟双酚 A(0.03 克)	5	12(21)	FEP/NYL-12
113	Bu ₄ NSCN (0.1 克)	H ₂ O (1.0 克), MeOH (1.2 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	六氟双酚 A(0.03 克)	5	0.2(0.4)	FEP/EVA
114	Na ₂ S (0.2 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	3-氨基丙基硅 烷(0.1 克)	1	8(14)	FEP/NYL-12
115	Na ₃ PO ₃ S (0.2 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	3-氨基丙基硅 烷(0.1 克)	2	3.5(6.2)	PFA/NYL-12
116	Na ₂ S ₂ O ₃ (0.1 克), Na ₂ S · 9H ₂ O(0.1 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	—	2	6.5(12)	PFA/NYL-12
117	Na ₂ S ₂ O ₃ (0.1 克), Na ₂ S · 9H ₂ O(0.1 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	—	1	10(18), tore	FEP/NYL-12
118	Na ₂ S ₂ O ₃ (0.1 克), Na ₂ S · 9H ₂ O(0.1 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	—	0.25	6(11)	FEP/NYL-12
119	Na ₂ S ₂ O ₃ (0.1 克), Na ₂ S · 9H ₂ O(0.1 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	萘磺酸钾	0.25	7(12)	FEP/NYL-12
120	Na ₂ S ₂ O ₃ (0.1 克), Na ₂ S ₂ (0.1 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	—	0.25	9(12)	FEP/NYL-12
121	Na ₂ S · 9H ₂ O(0.2 克)	H ₂ O (1.6 克)	Bu ₄ PBr (0.1 克)	KOH(0.05 克)	1	10(18)	FEP/NYL-12

表 7

实施方式	无机光化学电子供体	溶剂	阳离子助剂	添加剂	UV 曝光时间(分)	胶粘性磅/英寸(牛/厘米)	粘合的聚合物膜
对比例 T	—	—	—	—	—	0(0)	THVG/NYL-12
122	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	—	0.5	15(27), tore	THVG/NYL-12
123	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	KOH (0.05 克)	1	15(27), tore	THVG/NYL-12
124	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克), $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	—	2	16(28), tore	THVG/NYL-12
125	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	KOH (0.1 克)	2	15(27), tore	THVG/NYL-12

对比例 U-Y

按照通用方法 A 如表 8 所示制备对比例 U-Y。对比例 U-Y 表明, 实施方式 5 85-95 中所用的敏化剂在这些实施方式的条件下并不显著影响 FEP 膜的表面性质。

表 8

实施方式	无机光化学电子供体	溶剂	敏化剂	UV 曝光时间(分)	FEP 膜上的前进接触角(度)	胶粘性磅/英寸(牛/厘米)	粘合的聚合物膜
对比例 U	无	MeCN (2.0 克)	无	10	108	0(0)	FEP/NYL-12
对比例 V	无	MeCN (2.0 克)	茴香醚 (0.1 克)	10	108	0(0)	FEP/NYL-12
对比例 W	无	MeCN (2.0 克)	二苯基硫 (0.1 克)	10	108	0(0)	FEP/NYL-12
对比例 X	无	MeCN (2.0 克)	二苯基醚 (0.1 克)	10	107	0(0)	FEP/NYL-12
对比例 Y	无	MeCN (2.0 克)	KB-1 (0.06 克)	10	107	0(0)	FEP/NYL-12

实施方式 126-133 和对比例 Z-AB

10 按照通用方法 B 如表 9 所示制备实施方式 126-133 和对比例 Z-AB。这些实施方式表明, 在实施本发明时, 阴离子氟化表面活性剂是无效, 甚至可能是有害的, 而氟化的阳离子助剂可能是有益处的。

表 9

实施方式	无机光化学电子供体	溶剂	添加剂	UV 曝光时间 (分)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合的聚合物膜
对比例 Z	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ (0.000125 克)	40	0(0)	FEP/NYL-12
对比例 AA	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{H}$ (0.0009 克)	35	2.0(3.5)	FEP/FEP
对比例 AB	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	H_2O (1.6 克)	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{H}$ (0.0015 克)	35	2.5(4.4)	FEP/FEP
126	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	MeCN (2.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克)	3	10(18), tore	FEP/NYL-12
127	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	MeCN (2.0 克)	Bu_4PBr (0.1 克), $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ (0.002 克)	3	6(11)	FEP/NYL-12
128	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (0.1 克); Bu_4PBr (0.1 克)	3	10(18)	FEP/NYL-12
129	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (0.13 克); Bu_4PBr (0.1 克); Rf-onium 1 (0.01 克)	3	7(12)	FEP/NYL-12
130	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (0.1 克); Bu_4PBr (0.1 克); Rf-onium 2 (0.01 克)	3	10(18)	FEP/NYL-12
131	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克); Rf-onium 3 (0.01 克, *)	H_2O (1.6 克)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (0.1 克); Bu_4PBr (0.1 克);	3	12(1.8)	FEP/NYL-12
132	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克); Rf-onium 4 (0.01 克, *)	H_2O (1.6 克)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (0.1 克); Bu_4PBr (0.1 克)	3	3(5)	FEP/NYL-12
133	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1 克); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克); Rf-onium 5 (0.008 克, *)	H_2O (1.6 克)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (0.1 克); Bu_4PBr (0.1 克)	3	5.8(10.3)	FEP/NYL-12

实施方式 134

本实施方式表明,可以对本发明的改性聚合物基材进行无电镀处理。将 FEP 膜(厚度 0.46 毫米)与含有 5 重量%的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 5 重量%的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 5 重量%的四丁基溴化磷的一种水相溶液接触,按照通用方法 A 所述辐照 5 分钟。将膜浸入 0.1 重量%的 PdCl_2 水溶液中后,对处理过的此表面进行活化 1 分钟,干燥此膜,然后浸入 0.1 摩尔/升的水相 NaBH_4 溶液中 1 分钟。从 NaBH_4 溶液中取出后,再将膜浸入 100 毫升含有 4.36 克 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.12 克 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25.4 克 50%水相葡萄糖酸, 5 毫升 $\text{NH}_4\text{OH}(\text{conc.})$, 和 2 克 NaOH 的含水溶液中 10 分钟,用镍对活化膜表面进行无电镀处理。

10

实施方式 135-137 和对比例 AC 和 AD

按照通用方法 B 如表 10 所示制备实施方式 135-137 和对比例 AC 和 AD。这些实施方式显示了本发明中对聚酰亚胺和聚酯膜的表面改性。

15

表 10

实施方式	无机光化学电子供体	溶剂	阳离子助剂	UV 曝光时间(分)	KHN 膜上的前进接触角(度)	BOPP 膜上的前进接触角(度)
对比例 AC	—	—	—	0	73	109
对比例 AD	—	—	—	10	70	109
135	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克); K_2CO_3 (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Pe_4NCl (0.1 克)	5	42	NM
136	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克); K_2CO_3 (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Pe_4NCl (0.1 克)	10	30	NM
137	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 克)	H_2O (1.6 克)	Bu_4NBr (0.1 克)	10	NM	55

实施方式 138 和 139

按照通用方法 A 如表 11 所示制备实施方式 138 和 139, 区别在于用在 365 纳米具有最大光谱输出的紫外荧光灯泡(从 New England Ultraviolet 获得)代替杀菌灯泡。这些实施方式证明 365 纳米辐射是有效的,但是在实施本发明时其有效性低于 254 纳米辐射。

20

表 11

实施方式	无机光化学 电子供体	溶剂	阳离子 助剂	敏化剂	365 纳米 UV 曝 光时 间 (分)	FEP 膜上 的前 进接 触角 (度)	胶粘性 磅/英寸 (牛/厘米)	粘合 的聚 合物 膜
138	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克)	MeOH (1.0 克); H_2O (1.0 克)	Bu_4NBr (0.1 克)	KB-1 (0.03 克)	60	78	0.2(0.4)	FEP/ FEP
139	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.2 克); K_2CO_3 (0.1 克)	MeOH (1.0 克); H_2O (1.0 克)	Bu_4NBr (0.1 克)	Ph_4NCl (0.1 克)	60	85	0.1(0.2)	FEP/ FEP

在不偏离本发明范围和原理情况下，对本发明的各种改变和替换对本领域技术人员是显而易见的。因此本发明并不限于上述那些说明性实施方式，而是受下述权利要求的限制。

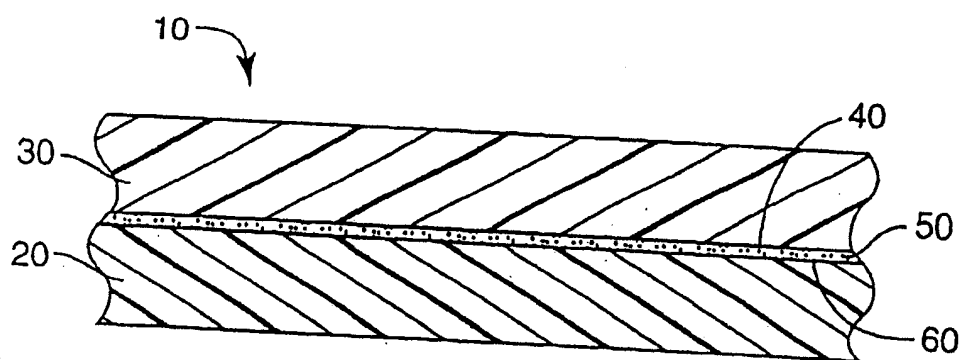


图 1

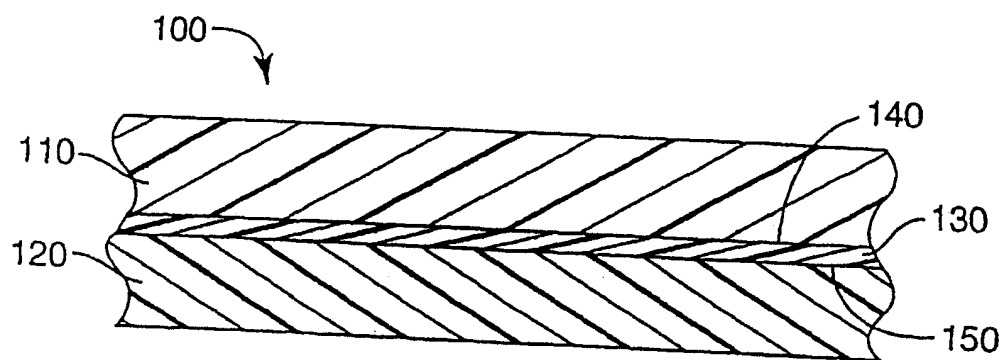


图 2