

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 16/50 (2006.01)

C08J 7/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580037209.4

[43] 公开日 2007 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 101048533A

[22] 申请日 2005. 10. 6

[21] 申请号 200580037209.4

[30] 优先权

[32] 2004. 10. 29 [33] US [31] 60/623,690

[86] 国际申请 PCT/US2005/035887 2005. 10. 6

[87] 国际公布 WO2006/049794 英 2006. 5. 11

[85] 进入国家阶段日期 2007. 4. 28

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 A·M·加贝尔尼克

C·A·兰伯特

J·M·瓦拉科姆斯基

L·M·阿尔特斯

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

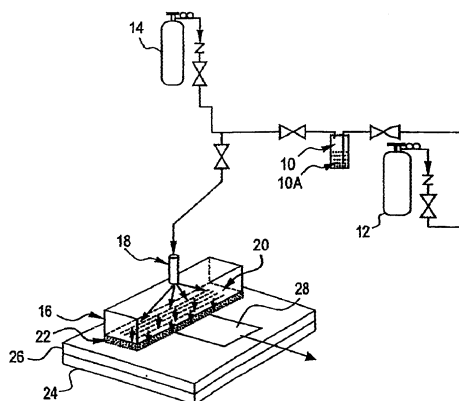
权利要求书 4 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称

由等离子体增强化学气相沉积的耐磨涂层

[57] 摘要

在有机聚合物基材的表面上通过大气压辉光放电沉积制备多层涂层的方法，方法的步骤包括沉积等离子体聚合的、光学透明的有机硅化合物的层（第一层）和其后在第二步骤中将聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的基本均匀层（第二层）沉积到该第一层的暴露表面上，其中多层涂层的厚度为至少 $2.0\mu\text{m}$ ，和耐磨性展示在 500 次 Tabor 循环之后，根据 ASTM D 1044，CS10F 轮，500g 重物测量的变化小于或等于 20Δ 雾度单位。



1. 一种方法, 其用于在具有第一和第二表面的有机聚合物基材的表面上通过大气压辉光放电沉积制备多层涂层, 方法的步骤包括在第一步骤中由气态混合物的大气压辉光放电沉积, 将等离子体聚合的、光学透明的有机硅化合物的层(第一层) 沉积到有机聚合物基材的表面上, 该气态混合物包括含硅试剂和任选地氧化剂和其后在第二步骤中由气态混合物的大气压辉光放电沉积, 将聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的基本均匀层(第二层)沉积到该第一层的曝露表面上, 该气态混合物包括氧化剂和含硅试剂, 其中多层涂层的厚度为至少 $2.0\ \mu\text{m}$, 和耐磨性展示在 500 次 Tabor 循环之后, 根据 ASTM D 1044, CS10F 轮, 500 g 重物测量的变化小于或等于 20Δ 雾度单位。

2. 一种方法, 其用于在具有第一和第二表面的有机聚合物基材的表面上通过大气压辉光放电沉积制备多层涂层, 方法的步骤包括 1)由气态混合物的大气压辉光放电沉积, 将等离子体聚合的、高度粘附的有机硅化合物的层(第一层) 沉积到有机聚合物基材的表面上, 该气态混合物包括含硅试剂和任选地氧化剂和其后 2)由气态混合物的大气压辉光放电沉积, 将聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的均匀层(第二层)沉积到该第一层的曝露表面上, 该气态混合物包括氧化剂和含硅试剂, 和其后至少再一次重复步骤 1)和 2)以制备单片、多层、耐磨涂层。

3. 一种方法, 其用于在具有第一和第二表面的有机聚合物基材的表面上通过大气压辉光放电沉积制备多层涂层, 方法的步骤包括 1)由气态混合物的大气压辉光放电沉积, 将等离子体聚合的、高度粘附的、通式 $\text{SiN}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 的有机硅化合物的层(第一层) 沉积到有机聚合物基材的表面上, 该气态混合物包括含硅试剂和任选地氧化剂和其后 2)由气态混合物的大气压等离子体沉积, 将聚合物硅氧烷或通式 $\text{SiN}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 的硅氧化物化合物的均匀层(第二层) 沉积到该第一层的曝露表面上, 该气态混合物包括氧化剂和含硅试剂, 其中:

w 是数字 0 至 1.0,

x 是数字 0.1 至 3.0,

y 是数字 0.5 至 5.0,

z 是数字 0.1 至 5.0,

w'是数字 0 至 1.0,

x'是数字 0 至 1.0,

y'是数字 1.0 至 5.0, 和

z'是数字 0.1 至 10.0,

其中多层涂层的厚度为至少 2.0 μm , 具有对基材的改进粘合, 和在 500 次 Tabor 循环之后, 根据 ASTM D 1044, CS10F 轮, 500 g 重物测量的耐磨性小于或等于 20 Δ 雾度单位。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中至少再一次重复步骤 1)和 2)以制备具有改进柔韧性、耐久性和表面平直度和均匀性的多层耐磨涂层。

5. 一种方法, 其用于在具有第一和第二表面的有机聚合物基材的表面上通过大气压辉光放电沉积制备涂层, 方法的步骤包括由气态混合物的大气压辉光放电沉积, 将等离子体聚合的、光学透明的、高度粘附的有机硅化合物的层沉积到有机聚合物基材的表面上, 该气态混合物包括含硅试剂和任选地氧化剂, 其中沉积的条件使得沉积的有机硅化合物层的平均厚度为至少 2.0 μm 。

6. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中在至少 10 cm/min 的线性沉积速率下将有机硅化合物的层沉积到有机聚合物载体的表面上。

7. 根据权利要求 1-6 任意一项所述的方法, 其中第二层基本缺乏有机部分。

8. 一种复合结构, 其包括聚合物基材, 该基材具有第一和第二表面, 其中第一和/或第二表面含有沉积的有机硅化合物的一个或多个层和聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的一个或多个层, 该沉积的有机硅

和聚合物硅氧烷或硅氧化物层的总厚度超过 $2\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的复合结构, 其中聚合物基材是形式为膜和/或片材的一个或多个聚碳酸酯层。

10. 根据权利要求 8 所述的复合结构, 其中聚合物基材是形式为膜和/或片材的一个或多个聚(甲基)丙烯酸酯层。

11. 根据权利要求 8 所述的复合结构, 其中聚合物基材是形式为膜或片材的包括一个或多个聚碳酸酯和一个或多个聚(甲基)丙烯酸酯层的层压材料, 并且沉积的有机硅和聚合物硅氧烷或硅氧化物层粘合到聚(甲基)丙烯酸酯层。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的复合结构, 其中一个或多个聚(甲基)丙烯酸酯聚合物层包括交联的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物。

13. 根据权利要求 9、10、11 或 12 所述的复合结构, 其中一个或多个聚碳酸酯层和/或一个或多个聚(甲基)丙烯酸酯层另外包括一种或多种 UV 吸收化合物。

14. 一种上光材料, 其形式为包括根据权利要求 11 或 12 的复合结构的片材、层压材料、挤出结构、或组合体。

15. 一种上光材料, 其形式为包括根据权利要求 13 的复合结构的片材、层压材料、挤出结构、或组合体。

16. 汽车或建筑物, 其包括根据权利要求 14 所述的上光材料。

17. 汽车或建筑物, 其包括根据权利要求 15 所述的上光材料。

18. 根据权利要求 16 所述的汽车或建筑物, 其中将聚合物硅氧烷或硅氧化物涂层的曝露表面朝向建筑物或汽车的外部取向上光材料。

19. 根据权利要求 17 所述的汽车或建筑物，其中将聚合物硅氧烷或硅氧化物涂层的曝露表面朝向建筑物或汽车的外部取向上光材料。

20. 根据权利要求 13 所述的复合结构，其中 UV 吸收剂接枝、共聚、或另外结合到一个或多个聚碳酸酯层和/或一个或多个聚(甲基)丙烯酸酯层。

21. 根据权利要求 1-7 任意一项所述的方法，其中将涂料施加到有机聚合物基材的第一和第二表面。

22. 根据权利要求 8 所述的复合结构，其中有机聚合物基材的第一和第二表面独立地含有沉积的有机硅化合物的一个或多个层和独立地含有聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的一个或多个层，该沉积的有机硅和聚合物硅氧烷或硅氧化物层的总厚度超过 $2\mu\text{m}$ 。

23. 根据权利要求 10 所述的复合结构，其中聚(甲基)丙烯酸酯是第一(甲基)丙烯酸酯和第二(甲基)丙烯酸酯的共混物和/或共聚物和/或互穿网络使得存在至少两个相，其中一个相是连续相和另一个相是分散相和其中连续相的 T_g 高于分散相。

24. 根据权利要求 23 所述的复合结构，其中连续相富含甲基丙烯酸甲酯和分散相富含丙烯酸正丁酯。

由等离子体增强化学气相沉积的耐磨涂层

发明背景

本发明涉及在大气压或接近大气压条件下，使用也称为辉光放电化学气相沉积的等离子体增强的化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)，由有机硅化合物的耐磨层涂覆基材的曝露表面。

先前已知通过硅氧化物层的沉积，改性聚合物如具有不所需低表面能的聚烯烃的表面以改进表面润湿性或粘合或两者。已经相似地改性其它聚合物，如聚碳酸酯，以提供改进的耐化学品性，增强的气体屏蔽性、粘合性、防雾性能、耐磨性、静电放电(static discharge)，或改变的折光率。

U.S.专利 5,576,076 教导可以通过在硅烷、载气、和氧化剂存在下将基材在大气压下进行电晕放电而产生硅氧化物化合物的沉积物，以改进聚烯烃膜的润湿性和粘合性能。U. S.专利 5,527,629 教导相似的方法，其中在电晕放电处理期间存在形式为残余空气的氧气。不利地，在两种方法中的优选硅烷， SiH_4 ，容易氧化，因此要求仔细的注意以防止着火或形成硅氧化物粒子。

U.S.专利 6,106,659 描述了气缸套电极组装设备，该设备采用 RF 共振激发模式(RF resonant excitation mode)或脉冲电压激发模式(pulsed voltage excitation mode)产生等离子体放电。设备在大致真空中操作及工作气体压力为约 10 至约 760 托(1-100 kPa)。用于处理的合适化合物包括惰性气体如氩气和氦气；氧化剂如氧气、空气、NO、 N_2O 、 NO_2 、 N_2O_4 、CO、 CO_2 和 SO_2 ；和处理化合物如氮、六氟化硫、四氟甲烷、六氟乙烷、全氟丙烷、丙烯酸、硅烷和取代硅烷，如二氯硅烷、四氯化硅、和原硅酸四乙酯。

USP 5,718,967 公开了由 PECVD 使用一种或多种有机硅化合物，和含氧余量气体处理有机聚合物基材如聚碳酸酯以提供涂层，在减压下操作的方法，该有机硅化合物包括硅烷、硅氧烷和硅氮烷，特别是

四甲基二硅氧烷(TMDSO)。在氧气不存在或基本不存在下由有机硅化合物的等离子体聚合首先制备粘合促进层,随后在较高氧水平,优选化学计量过量氧存在下形成保护性涂层。用于这些方法的工艺和设备的相似公开内容包含在美国专利 5,298,587、5,320,875 和 5,433,786 中。

在 2003 年 8 月 14 出版的 WO2003/066932 中,公开了采用挥发性有机硅化合物用于聚合物基材,特别是聚碳酸酯或聚丙烯的表面改性的电晕放电方法。在实施例 4 中,公开了使用四甲基二硅氧烷(TMDSO)的粘合有机硅层的两步骤沉积,随后使用原硅酸四乙酯(TEOS)的进行硅氧化物层的沉积。用于两个步骤的氧化剂是空气。

尽管存在以上参考文献中公开的本领域的进步,还需要在聚合物基材,特别是包含极性基团的那些有机聚合物基材,如含聚(甲基)丙烯酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸和聚碳酸酯的基材上提供高度粘附的耐磨涂层。

Jin-Kyung Choi 等人, Surface and Coatings Technology. 131(1-3), pg. 136-140 (2000)公开了 N_2O 氧化剂在真空 PECVD 工艺中的使用,该工艺导致二氧化硅涂层的增加沉积速率。Ward,等人, Langmuir, 19, 2110-2114 (2003)公开了由大气 PECAD 技术制备的某些聚合物硅氧烷涂层。

发明概述

在具有第一和第二表面的有机聚合物基材的表面上通过大气压辉光放电沉积制备多层涂层的方法,方法的步骤包括在第一步骤中由气态混合物的大气压辉光放电沉积,将等离子体聚合的、光学透明的、有机硅化合物的层(第一层)沉积到有机聚合物基材的表面上,该气态混合物包括含硅试剂和任选地氧化剂和其后在第二步骤中由气态混合物的大气压辉光放电沉积,将聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的基本均匀层(第二层)沉积到该第一层的曝露表面上,该气态混合物包括氧化剂和含硅试剂,其中多层涂层的厚度为至少 $2.0\ \mu\text{m}$,和耐磨性为在 500 次 Tabor 循环之后,根据 ASTM D 1044, CS10F 轮, 500 g 重物测量小于或等于 20Δ 雾度单位。

本发明另外提供在具有第一和第二表面的有机聚合物基材的表面

上通过大气压辉光放电沉积制备多层涂层的方法，方法的步骤包括 1) 由气态混合物的大气压辉光放电沉积，将等离子体聚合的、高度粘附的有机硅化合物的层(第一层) 沉积到有机聚合物基材的表面上，该气态混合物包括含硅试剂和任选地氧化剂和其后 2)由气态混合物的大气压辉光放电沉积，将聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的均匀层(第二层) 沉积到该第一层的曝露表面上，该气态混合物包括氧化剂和含硅试剂，和其后至少再一次重复步骤 1)和 2)以制备多层耐磨涂层。

在进一步的实施方案中，本发明提供在具有第一和第二表面的有机聚合物基材的表面上通过大气压辉光放电沉积制备多层涂层的方法，方法的步骤包括 1)由气态混合物的大气压辉光放电沉积，将等离子体聚合的、高度粘附的通式 $\text{SiN}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 的有机硅化合物的层(第一层) 沉积到有机聚合物基材的表面上，该气态混合物包括含硅试剂和任选地氧化剂和其后 2)由气态混合物的大气压等离子体沉积，将聚合物硅氧烷或通式 $\text{SiN}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 的硅氧化物化合物的均匀层(第二层) 沉积到该第一层的曝露表面上，该气态混合物包括氧化剂和含硅试剂，其中：

w 是数字 0 至 1.0，

x 是数字 0.1 至 3.0，

y 是数字 0.5 至 5.0，

z 是数字 0.1 至 5.0，

w'是数字 0 至 1.0，

x'是数字 0 至 1.0，

y'是数字 1.0 至 5.0， 和

z'是数字 0.1 至 10.0，

其中多层涂层的厚度为至少 2.0 μm ，与仅硅氧化物的单层涂层相比，具有对基材的改进粘合，和在 500 次 Tabor 循环之后，根据 ASTM D 1044, CS10F 轮，500 g 重物测量的耐磨性小于或等于 20 Δ 雾度单位。在更优选的实施方案中，至少再一次重复以上方法的步骤 1)和 2)以制备具改进柔韧性、耐久性和表面平直度和均匀性的多层耐磨涂层。

在本发明的仍然另一个实施方案中提供在具有第一和第二表面的有机聚合物基材的表面上通过大气压辉光放电沉积制备涂层的方法，

方法的步骤包括由气态混合物的大气压辉光放电沉积，将等离子体聚合的、光学透明的、高度粘附的有机硅化合物的层沉积到有机聚合物基材的表面上，该气态混合物包括含硅试剂和任选地氧化剂，其中沉积的条件使得沉积的有机硅化合物层的平均厚度为至少 2.0 μm 。非常优选，在至少 10 cm/min，优选 10 至 1000cm/min 的线性沉积速率(即基材通过等离子体的速率)下将有机硅化合物的层沉积到有机聚合物载体的表面上。

另一个实施方案是对于任何一种上述方法，其中将涂料施加到有机聚合物基材的第一和第二表面。

通过在上述沉积条件下将有机硅化合物的层沉积到基材上，获得膜对基材的改进粘合。不希望由这样的观点约束，相信此结果是由于如下事实：下面聚合物基材的降低表面降解（degration）在上述方法期间得到。在工艺期间惰性气体、氮气或大气的存在降低来自等离子体的带电产物的平均自由路程，导致基材表面的减小降解，特别是由于带电粒子或自由基引起的降低断链作用，和由于反应性化学物质或试剂，如臭氧的产生，可能地增加的表面官能化。另外，获得的有机硅产物组成的改变，特别是极性官能团在其中的引入，允许获得的膜的改进柔韧性以及与极性聚合物聚合物基材，如聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯和聚丙烯酸聚合物的改进相容性。

通过使用多个层，如在某些上述实施方案中，与仅包含一个层的相似厚度的膜相比，获得的膜更均匀和具有更大表面平直度和光学透明度。此外，由于如下事实达到获得的结构更大均匀性：由复合材料的剩余层的存在掩蔽或补偿任何单个层中的不完整性。

在优选的实施方案中，双层重复结构中的第一层是较少倾向于粒子附聚的有机硅氧烷，因此导致多层膜的改进流平（leveling）。此外，组合物包括与现有技术组合物相比增加的极性官能度和降低的交联密度，因此同时提供对具有极性官能度的基材的增加粘合强度和改进的柔韧性和伸长率。此外，最终包括曝露表面的第二层基本缺乏有机部分，和优选是具有更大硬度、韧性和耐磨性的聚合物硅氧烷或硅氧化物层。

在本发明的另一个实施方案中，包括聚合物基材和沉积的有机硅

化合物的一个或多个层和聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的一个或多个层的获得的复合结构包括新颖的物质组合物。优选的组合物具有改进的耐磨性，使获得的结构理想地适于用作温室，窗和其它商业制品的塑料上光结构的曝露层。另外，包含与多于一个聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物层交替的多于一个有机硅层的多层结构具有硬聚合物硅氧烷或硅氧化物层中的改进柔韧性，而没有耐磨性能的基本损失。有益地，这允许更厚耐磨层，特别是总厚度超过 $2\mu\text{m}$ 的层的沉积，与聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的单层相比，该层具有更大的表面平直度和均匀性和更耐应变引起的断裂和脱层。

本发明的优选实施方案是包括聚合物基材的复合材料，该基材包括一个或多个层，该层具有第一和第二表面，其中第一和第二表面独立地含有沉积的有机硅化合物的一个或多个层和独立地含有聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的一个或多个层，该沉积的有机硅和聚合物硅氧烷或硅氧化物层的总厚度超过 $2\mu\text{m}$ 。

附图简述

图 1 是用于大气压等离子体沉积方法的一种设备的说明。

图 2 是电极和对电极的侧视图的说明。

图 3 是以裂缝为出口的电极的说明。

图 4 是电极出口的布置和几何情况的说明。

图 5 是用于大气压等离子体沉积方法的设备的组件的另一个合适布置的示意图。

图 6 显示在 500 次 Taber 循环之后作为厚度函数的涂覆基材的雾度增加(Δ 雾度)值。

发明详述

对于美国专利实施的目的，任何专利、专利申请、或其中在此参考的公开文献的内容由此以全文在此引入作为参考(或其等同 US 版本如此引入作为参考)，特别地是关于合成技术、原材料和本领域的常识的公开内容。除非相反地说明，从上下文暗示，或根据本领域通常的习惯，所有的份和百分比按重量计。

如果在此出现，术语"包括"和其衍生词不希望排除任何另外组分，步骤或过程的存在，而不管它们是否在此公开。为避免任何疑问，通过使用术语"包括"在此要求保护的所有组合物可包括任何另外的添加剂、辅助剂、或化合物，除非相反地说明。相反，术语"基本由...组成"如果在此出现，从任何以后的叙述排除任何其它组分、步骤或过程，对操作性不是必须的那些除外。术语"由...组成"如果使用的话，排除未具体叙述或列举的任何组分，步骤或过程。除非另外说明，术语“或”表示单独以及以任何组合的列举的组元。

在此使用的术语"单片（monolithic）"表示基本缺乏裂缝、裂纹和纹孔的固体层。非常所需地，固体缺乏从表面延伸大于固体层的 10% 厚度的变形。术语"基本均匀"表示平均厚度大于或等于最大厚度的 80% 和缺乏从表面延伸大于固体层厚度的 25% 的变形的固体层。术语"硅氧化物"表示包含至少一些硅氧键的化合物，包括含有小于化学计量数量氧的聚合物硅氧化物。术语"有机硅化合物"表示包含硅和直接或通过一个或多个氧、或氮或其它非碳原子键合到硅的一个或多个脂族、环脂族或芳族基团两者的化合物。由本领域技术人员理解在此制备的有机硅和聚合物硅氧烷或硅氧化物膜组合物的化学式是经验化学式和不是分子式。

术语"高度粘附"或"粘合剂层"表示沉积到有机聚合物基材上，任选地与聚合物硅氧烷硅氧化物表面层结合的有机硅膜，该多层组合物根据 ASTM D3359-87 划格法胶带剥离粘合测试（cross-hatch tape peel adhesion test）显示良好的粘合性（在 1 至 5 刻度（scale）数值越大粘合越好）。优选在 65℃ 水中浸泡 1 小时后没有看到从基材表面的层离或损失，更优选 24 小时，最优选 10 天。还优选在标准 QUV-B 耐天候试验中（QUV-B weathering test）1000 小时后观察不到层离。高度所希望的，有机聚合物基材包括聚碳酸酯、聚烯烃、或聚(烷基)丙烯酸酯聚合物。术语“聚合物”或“聚合物的”表示均聚物或共聚物，包括任何分子量或链支化构型的嵌段或无规共聚物。

用于进行大气压等离子体增强的化学气相沉积的任何合适设备可用于本发明。例子包括先前在美国专利 5,433,786、WO2003/066933、Ward 等人, Langmuir. 2003 19, 2110- 2114, 和在别处公开的那些设备。

在所有上述设备中,将有机硅试剂化合物作为蒸气提供到电极附近的气体流(载气),优选通过电极的表面或在电极的表面上,其中等离子体由在电极和对电极之间的放电产生。有机硅试剂化合物的数量可以通过加热增加其蒸气压或使用,例如超声雾化器(ultrasonic atomizer)的雾化(atomization)而增加。由于避免可接近气态混合物自燃温度的高温,优选是为达到有机硅试剂化合物的足够高蒸气压的后者方法。尽管提及的方法为在大气压下操作,理解轻微大于或低于大气压的压力(± 20 kPa)也是可操作的。优选根据需要操作压力是大气压或足够大于大气压以获得经过电极的所需气体流。

在此使用的合适有机硅试剂化合物包括有机硅烷和硅氧烷化合物,特别是有机硅氧烷。在此使用的术语"硅氧烷化合物"表示包含硅-碳键和硅-氧键两者的化合物。所需地,化合物具有合适的蒸气压使得足够数量的化合物可以包括在载气中而不使用过量热量以蒸发含硅化合物,因此达到混合物的自燃温度。在此使用的优选有机硅试剂化合物包括通式: $R_4Si[OSi(R')_2]_r$ 的化合物,其中 R 和 R' 在每种情况下独立地是氢、羟基、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 烷氧基,和 r 是数字 0 至 10。优选的有机硅试剂化合物对应于通式: $H_2Si(R''_2)OSi(R')_2$ 、 $H_3Si(OR'')_{4-s}$ 或 $(R''O)_3Si[OSi(OR'')_2]_tOH$, 其中 R'' 在每种情况下独立地是 C_{1-4} 烷基,优选 C_{1-4} 烷基,最优选甲基或乙基,和 s 和 t 在每种情况下独立地是数字 0 至 4。高度优选的有机硅试剂化合物是四 C_{1-4} 烷基二硅氧烷和原硅酸四 C_{1-4} 烷基酯,特别是四甲基二硅氧烷 (TMDSO)、六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 和原硅酸四乙酯 (TEOS)。最优选的含硅化合物包括线型和环状有机硅氧烷如四烷基二硅氧烷、六烷基二硅氧烷、四烷基环四硅氧烷和八烷基环四硅氧烷。在此用作试剂的最高度优选含硅化合物是四甲基二硅氧烷。

以余量气体 (balance gas) 的形式提供足够的氧化剂,可以将该氧化剂在进入反应器之前与载气混合或单独加入反应器,以生产所需的产物,即聚合物有机硅化合物作为第一层,或通过增加氧化剂浓度,聚合物硅氧烷或硅氧化物材料作为第二层。气态混合物的另外组分包括惰性物质如氦气或氩气。合适的氧化剂包括 O_2 、 O_3 、NO、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_3 、和 N_2O_4 。优选的氧化剂是氧气。另外的气体如 CO_2 和 N_2

可以根据需要被包含在内。优选的气态混合物是空气或氧气与氮气的混合物。

在第一步骤中,存在的氧化剂数量或多或少依赖于采用其可以氧化有机硅化合物的容易度(ease)而严格地受限制(more or less severely limited)。优选,氧化剂在工作气体(载气加余量气体)中的数量小于1.0摩尔%,更优选小于0.1摩尔%和非常优选小于0.01摩尔%。最所需地,第一步骤在氧化剂基本不存在下进行。理解由于从周围气氛的渗透,采用的气体中的杂质,或物理吸附到基材表面上,偶然数量的氧气不可避免地在反应混合物中存在。所需地,将有机硅化合物在气态混合物中存在的数量保持为至少50 ppm,优选至少200 ppm,和更优选至少500 ppm;和不大于10000 ppm,优选不大于8000 ppm,和更优选不大于7000 ppm。有机硅化合物在反应混合物中的降低数量导致涂料沉积的降低速率,而升高的水平可导致气体相成核,它可引起差的膜质量和甚至涂料中的粉末形成。

非常所需地,第一层包含残余有机和/或极性官能度如羟基或炔氧基官能度。所需地,这样的官能度构成粘合聚合物层的0.1至10摩尔%。也认为获得的产物与更完全氧化的层相比是较少高度交联的,因此对涂覆的层赋予更好的柔韧性。第一层在多层膜构造中赋予改进的粘合性能。另外,第二层,和某种程度上第一层所需地包括少但小于化学计量数量的氮,例如形式为氮化硅官能团。优选, $0 < w \leq 10$ 和 $0 \leq w' < 1$ 。非常所需地,获得的多层涂层是单片的和高度透明的。

在本发明的方法中,将足够的功率密度和频率施加到电极/对电极配对以在电极和对电极之间的空隙中产生和保持辉光放电。功率密度(基于曝露于等离子体的电极表面积)是优选至少 1 W/cm^2 , 更优选至少 5 W/cm^2 , 和最优选至少 10 W/cm^2 ; 和优选不大于 200 W/cm^2 , 更优选不大于 100 W/cm^2 , 和最优选不大于 50 W/cm^2 。频率是优选至少 2 kHz, 更优选至少 5 kHz, 和最优选至少 10 kHz; 和优选不大于 100 kHz, 更优选不大于 60 kHz, 和最优选不大于 40 kHz。在 10 至 50,000 伏, 优选 100 至 20,000 伏的电势下, 施加到电极的电流可以为 10 至 10,000 瓦, 优选 100 至 1000 瓦。

在电极和对电极之间的空隙足以达到和支持可见等离子体(辉光放

电), 优选至少 0.1 mm, 更优选至少 1 mm, 和优选不大于 50 mm, 更优选不大于 20 mm, 和最优选不大于 10 mm。如需要, 电极、对电极或电极和对电极两者可以装配介电套筒 (dielectric sleeve)。在一个实施方案中, 电极和对电极配对包在耐高温电介质, 如陶瓷中。要涂覆的基材可以由对电极负载或运输或另外在等离子体附近负载以由电极和对电极产生的至少一部分等离子体接触或撞击。对于本发明的方法, 术语电极和对电极用于表示第一电极和第二电极, 它们任一个可以是极化的而另一个是相反极化的或接地的。载气/余量气体与在电极附近产生的等离子体一起的流动引起等离子体聚合的产物沉积到基材表面上, 该基材连接到对电极或放置在电极配对附近。合适的空隙在基材和电极或电极之间提供用于排出载气、副产物和未连接的产物。调节空隙的宽度以防止过量污染气体, 特别地空气的侵入。

优选总气体混合物通过电极或电极配对的速度使得形成稳定的等离子体, 以使聚合的产物均匀沉积。所需地, 气体通过出口的速度是至少约 0.05 m/s, 更优选至少约 0.1 m/s, 和最优选至少约 0.2 m/s; 和优选不大于约 1000 m/s, 更优选不大于约 500 m/s, 和最优选不大于约 200 m/s。

在此定义的"电极"表示在装备足够气体流的反应器中充分分隔开的单个导电元件或多个导电元件以当被激发时形成稳定的等离子体。优选, 电极是中空的或装配导管用于通过其表面中的一个或多个开口供应工作气体混合物。因此, 术语"经过电极"表示气体在单一元件或多个元件附近通过一个或多个入口流动, 经过或接近对电极的表面, 和通过一个或多个出口经过或到要涂覆的基材上。有利地, 由于大气压等离子体放电沉积工艺中的上述气体流动, 基本排出从电极或反应器壁烧蚀的材料, 如果存在的话, 因此导致降低的表面缺陷和获得的膜中改进的平面性。

由本发明的方法进行等离子体聚合典型地导致在基材表面上沉积的光学透明的涂料。术语"光学透明的"在此用于描述光学透明度为至少 70%, 更优选至少 90%, 和最优选至少 98%和雾度值优选不大于 10%, 更优选不大于 2%, 和最优选不大于 1%的涂层。光学透明度是透射-未散射光对透射-未散射和透射-散射光的总和的比例($<2.5^\circ$)。雾度是透

射-散射光(>2.5°)对总透射光的比例。这些数值根据 ASTM D 1003-97 测定。

用于本发明的基材包括任何形式的有机聚合物。基材的例子包括如下物质的膜、片材、纤维、和织造或非织造织物：热塑性塑料，如包括聚乙烯、聚丙烯、和乙烯、丙烯和/或 C₄₋₈ α-烯烃的共聚混合物、聚苯乙烯的聚烯烃；聚碳酸酯；包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、和聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯的聚酯，和用于上述聚合物的任何单体的共聚体。本发明的有机聚合物基材可包括一个或多个层和含有第一和第二表面。在本发明的方法中，可以涂覆有机聚合物基材的第一和/或第二表面。涂覆的基材在此称为复合材料。优选的基材是聚碳酸酯。关于基材的术语"膜"表示具有任何所需长度或宽度且厚度为 0.001 至 0.1 cm 的任何材料。术语"片"表示具有任何所需长度或宽度且厚度为 0.1 至 10 cm 的基材。理解上述结构可包括相同或不同有机聚合物的一个或多个层的层压材料，和也包括任何其它合适的材料，如木材、纸、金属、布、或一种或多种金属或准金属的氧化物，例示为粘土、滑石、二氧化硅、氧化铝、氮化硅(silicon nitride)、或石头，作为多层结构的一个或多个层或作为一个或多个层的组分，条件是基材的曝露表面包括一种或多种有机聚合物。层压材料可以由本领域已知的任何方法，例如但不限于共挤出、由热量的层压、使用粘合剂的层压等进行。优选的层压材料包括聚碳酸酯片和聚碳酸酯膜，其中构成膜的聚碳酸酯包含 UV 吸收剂。另一种优选的层压材料是含有第一和第二表面的聚碳酸酯片，其中将包括 UV 吸收剂的聚碳酸酯膜层压到聚碳酸酯片的第一和第二表面；该聚碳酸酯膜可具有相同或不同的组成。或者，包括 UV 吸收剂的膜优选是聚(甲基)丙烯酸酯。在一个实施方案中，将 UV 吸收剂接枝、共聚或另外结合到有机聚合物。

非常所需地，将第一层(在此可互换地称为粘合层)直接施加到要涂覆的基材表面，可以将它洗涤或清洗以从表面脱除外部的材料，但所需地不通过施加中间层如溅射的金属(金属化)进行表面改性，也没有改变表面性能的处理如使用电晕放电、UV 光、电子束、臭氧、氧气、或其它化学或物理处理以在硅化合物不存在下氧化表面。

本发明特别适用于包括如下物质的基材：(甲基)丙烯酸的酯的均聚

物、多于一种(甲基)丙烯酸酯的共聚物、和另外包括一种或多种可共聚的共聚单体的上述聚合物的共聚物衍生物。非常优选的(甲基)丙烯酸酯包括在每个酯基团中包含 1 至 10 个碳,更优选 1 至 8 个碳的烷基酯,特别是烷基酯。非常优选的酯包括丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯。此外,这样的聚合物可包括可共聚的共聚单体,特别是二价,形成交联的共聚单体(称为交联的、聚(甲基)丙烯酸酯聚合物)。例子特别包括二醇,特别是亚烷基二醇和聚(亚烷基)二醇的二(甲基)丙烯酸酯。

上述的交联聚合物组合物优选包括硬链段或不均匀区域,如凝胶,它们由包括形成交联的聚合的聚合,特别是在两相聚合条件下形成。这样反应条件的一个合适例子包括通过使用序列、悬浮或乳液聚合条件的聚合以生产化学或物理性能不同的单独聚合物链段,使得获得的聚合物缺乏均匀性。这样的聚合物是本领域已知的和市售的。例子包括丙烯酸和甲基丙烯酸烷基酯的序列悬浮聚合的交联聚合物。这样的聚合物可以通过首先在含水悬浮介质中反应包含有 2-8 个碳原子的烷基的丙烯酸烷基酯与 0.1 至 5%,优选 0.5 至 1.5%交联单体而生产。交联单体是能够交联丙烯酸烷基酯的二官能或多官能化合物。合适的交联单体是亚烷基二醇二丙烯酸酯如乙二醇二丙烯酸酯和 1,3-丁二醇二丙烯酸酯。在随后的聚合阶段中,使用增加比例的甲基丙烯酸 1 至 4 个碳的烷基酯,使得获得的聚合物包含不均匀的硬段区域。使用合适的乳化剂和自由基引发剂。合适的聚合物也可以包含少量共聚的丙烯酸和甲基丙烯酸。例如,有用的聚合物可以是在主要甲基丙烯酸酯聚合物的连续相中分散的橡胶性、交联聚(丙烯酸烷基酯),任选地包含与其共聚的少量丙烯酸酯、丙烯酸或甲基丙烯酸。这样的聚合物进一步描述于 USP's. 3,562,235、3,812,205、3,415,796、3,654,069 和 3,473,99,和别处。

优选的聚(甲基)丙烯酸酯是第一(甲基)丙烯酸酯和第二(甲基)丙烯酸酯的共混物和/或共聚物和/或互穿网络使得存在至少两个相,其中一个相是连续相和另一个相是分散相和其中连续相的 T_g 高于分散相,优选连续相富含甲基丙烯酸甲酯和分散相富含丙烯酸正丁酯。

在此用于基材的至少表面层的优选聚合物是交联聚(甲基)丙烯酸酯聚合物,商标 KORADTM,销售商为 Spartech PEP 或 SOLARCOATTM,

销售商为 Arkema。在特别优选的实施方案中，将形式为膜的这样产物的聚合物层层压到聚碳酸酯片或膜，或层压到聚(甲基)丙烯酸酯聚合物的片或膜层，它依次可以层压到进一步的聚合物片或膜层，特别是聚碳酸酯层。获得的两层或三层构造特别所需地用作塑料上光材料，特别是其中将 UV 吸收材料，如有机苯并三唑如购自 Ciba 的 TINUVIN、有机锡化合物、氧化锌、或相似材料引入表面层。其中将上述上光材料采用 UV 吸收层，特别是包括 0.01 至 10% 的 UV 吸收材料，特别是有机苯并三唑的所有(甲基)丙烯酸酯聚合物构造，曝露于 UV 辐射的气氛或其它来源的结构在曝露条件下具有改进的耐降解性，而本耐磨层提供改进的耐细裂纹、耐磨损、和耐擦伤的性能。形成在此使用的聚合物层压材料的合适方法包括使用粘合剂如氰尿酸酯化合物，低分子量聚丙烯酸丁酯，或任何其它合适的粘合剂以结合各自的层。也可以采用各自聚合物的熔体层压。

在本发明的一个独特实施方案中，基材包括厚度提供耐冲击性的如下物质的层压材料：一个或多个聚(甲基)丙烯酸酯聚合物层和一个或多个聚碳酸酯均聚物或共聚物层。一种优选结构是包括具有第一和第二表面的聚碳酸酯层的层压材料，其中聚(甲基)丙烯酸酯层层压到一个表面上，第一或第二表面。另一种优选结构是具有第一和第二表面的聚碳酸酯层，其中聚(甲基)丙烯酸酯层层压聚碳酸酯层的第一和第二表面上。如果两个或更多个聚(甲基)丙烯酸酯层层压到聚碳酸酯层上，这些层可以是相同的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物或不同的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物。特别地，这样的结构是足够耐冲击的以提供耐弹道冲击性和已知用于耐子弹上光应用。在独特的应用中，已知上述聚(甲基)丙烯酸酯/聚碳酸酯结构的双层版本耐在层压材料的聚(甲基)丙烯酸酯侧面上撞击的发射物的渗透，但容易被在其聚碳酸酯侧上撞击的发射物渗透。因此，装配这样层压上光、取向为聚(甲基)丙烯酸酯层朝外部的结构，如汽车，具有抵抗源自汽车外部的子弹或发射物的增强保护，同时允许源自汽车内部的还击在攻击的情况下用于防卫(单向耐子弹性)。本发明的耐磨涂层对这样结构的外表面，任选地在交联聚(甲基)丙烯酸酯聚合物的膜，特别是 KORAD™ 上的应用对这样的上光材料赋予改进的耐磨性而不牺牲耐弹道冲击性，特别是单向耐子弹冲击性。另外，包

含 UV 保护层或组件,所需地由在交联聚(甲基)丙烯酸酯聚合物层或聚(甲基)丙烯酸酯聚合物层中的引入,在对 UV 光的曝露下向获得的结构赋予增加的寿命和耐降解性。

将本发明的耐磨涂层在采用其它聚合物材料的层压材料的形成之前或之后施加到聚合物基材的膜或片。在优选的实施方案中,将耐磨涂层作为最终步骤在流延或挤出,片或膜形成工艺中施加。可以将涂覆的产物切割到尺寸,成形为所需的形状,或层压到固体材料或物质而没有耐磨涂层的损失或降解。

本发明的优选实施方案是包括聚合物基材的复合材料,该基材包括一个或多个层,该层具有第一和第二表面,其中第一和第二表面独立地含有沉积的有机硅化合物的一个或多个层和独立地含有聚合物硅氧烷或硅氧化物化合物的一个或多个层,该沉积的有机硅和聚合物硅氧烷或硅氧化物层的总厚度超过 2 μm 。

用于施加耐磨涂层的工艺设备可以位于惰性环境中,但优选在环境大气条件下操作。工艺在大气压下采用工作气体的足够体积流量或使用密封、真空端口或其它合适的措施操作以降低导致工作气体组成的改变的环境气体侵入。优选,工作气体(包括有机硅化合物、载气、氧化剂和余量气体)的体积流量是 10 至 1,500 cc/分钟每 cm^2 电极表面。

任何合适的电极几何和反应器设计可用于本方法。对于厚基材,如片材料,可能需要电极和对电极两者位于要涂覆的基材的相同侧上。在经过电极之后将等离子体产生的反应产物撞击到基材的表面上。从反应器的排出口位于靠近基材表面和与电极空间分隔以允许等离子体或至少其中形成的反应产物与基材表面在离开反应器之前接触。如需要,获得的电晕放电的形状可以通过使用磁场而改进,如本领域先前公开的那样。对于更薄的基材,对电极可以是在其上负载或在基材从电极相反侧上负载目标或基材的导电表面。高度所需地,电极和对电极被包在多孔非导电套中并紧密相邻地定向到要涂布的基材表面。基材或包含基材的整个对电极可以,特别地是在连续处理工艺中移动。

图 1 提供采用柔性膜基材用于进行本发明的方法的一个设备的说明。在图 1 中,将有机硅化合物(10)从有机硅化合物的包含挥发性液体(10a)的顶部空间产生,由载气(12)从顶部空间携带和与余量气体(14)在

输送到电极(16)之前合并。载气(12)和余量气体(14)驱动有机硅化合物(10)通过电极(16),更具体而言通过电极(16)的至少一个入口(18),和通过出口(20),它们的形式典型地为在多个导电元件之间的裂缝或空穴或间隙。将动力施加到电极(16)以在电极(16)和对电极(24)之间产生辉光放电(22),它任选地装配介电层(26)。理解电极(16)也可以或选择地装配介电套筒(图中未显示)。将基材(28)沿介电层(26)连续通过和采用聚合物硅氧烷或硅氧化物产物涂覆。

图2是电极(16),对电极(24),电介质(26)和辉光放电区域(22)的侧视图说明。在基材不导电的情况下,可以省略介电层(26)。

图3说明电极出口(20)的优选实施方案,它的形式为平行或基本平行,基本均匀间隔的裂缝,该裂缝延伸大约电极的长度。裂缝的宽度优选不小于0.1 mm,更优选不小于0.2 mm,和最优选不小于0.5 mm;和优选不大于10 mm,更优选不大于5 mm,和最优选不大于2 mm。

图4说明电极出口(20)的另一个优选几何和间隔,该出口的形式为基本圆的孔口。如果此几何形状用于实施本发明的方法,出口的直径不小于0.05 mm,更优选不小于0.1 mm,和最优选不小于0.2 mm;和优选不大于10 mm,更优选不大于5 mm,和最优选不大于1 mm。

图5大气压等离子体沉积方法的概要说明,该方法包括有机硅试剂的供应措施(30),连接到静态电极(16a)和对电极(24a)的电源(32),在它们之间产生等离子体(22a)。基材(28a)由输送机械如辊筒(34)负载和通过至少一部分等离子体(22a)。

已经令人惊奇地发现多层涂层可以快速地在根据本发明的基材上沉积,该多层涂层包括第一在基材表面上的有机硅材料和第二无粉末或基本无粉末的邻接聚合物硅氧烷或硅氧化物涂层。此外,与单层膜相比获得的膜具有改进的耐磨性、更大的表面平滑度和均匀性、和改进的粘合、耐变形性和结构性能。所需地,有机硅和硅氧烷或硅氧化物层每个的厚度为0.01 μm 至1.0 μm 。总计,本发明的耐磨多层膜的厚度令人满意地为2.0至10.0 μm ,优选2.0至6.0 μm ,最优选2.0至4.5 μm 。也优选,将上述涂覆过程重复至少两次和更优选至少三次。非常所需地,获得的膜是光学透明、特别平的,并具有降低的雾度。另外,在500次Taber循环之后测量(ASTM D 1044, CS10F轮,500克重

物)的雾度的增加(Δ 雾度)是 20 或更小, 优选 10 或更小, 和最优选 5 或更小。

实施例

本发明进一步由如下实施例说明, 该实施例应当不认为限制本发明。

实施例 1: 具有多层耐磨涂层的聚碳酸酯基材

将聚碳酸酯基材采用聚合物有机硅膜使用基本如图 1 中说明的设备涂覆。电极和电源购自 Corotec Industries, Farmington, CT。设备设计为采用在放电区域之上的气体入口, 该气体入口在长度 10cm 的水平布置电极上注入工作气体, 该电极位于 1cm 高度的放电区以上, 该放电区在旋转对电极转鼓以上, 该转鼓在它的表面上保持基材。设备位于正常大气环境中和在轻微大于大气压的压力 (1.02 kPa) 下操作以达到靠近对电极转鼓的表面气体产物通过放电端口的排出。

将厚度为 7 密耳(0.18mm)的基材采用甲醇洗涤以脱除表面污染物但另外未处理, 和在电极组合体以下支撑。将四甲基二硅氧烷 (TMDSO) 与氮气载气在 20°C 下混合。TMDSO/N₂ 混合物的调节流量是 1000 标准 cm³/min(sccm)和余量气体的流量是 N₂(30 标准 ft³/min(scfm))(850,000 sccm)和空气(10 scfm, 280,000 sccm)的混合物。将电源调节到 300 瓦 1 分钟以提供非热电弧放电, 和在基材的曝露表面上均匀地沉积有机硅烷涂层。

采用增加的氧化剂水平(单独的空气在 40 scfm, 1, 100 sL/m)和降低的硅烷/N₂ 流量(500 sccm)在功率 900 瓦下重复以上过程以在有机硅烷涂层上沉积聚合物硅氧烷或硅氧化物涂层。通过增加或降低第二层沉积的曝露时间, 采用变化厚度的聚合物硅氧烷或硅氧化物层涂覆基材。对于大于 2 μ m 的厚度, 重复随后为聚合物硅氧烷或硅氧化物层的沉积有机硅层的在先两步骤工艺, 因此提供具有增加均匀性和表面平滑度的多层涂层。此外, 多层涂层具有更大的柔韧性, 导致更大的耐久性和耐脱层性。

测试获得的涂覆试片的 Taber 耐磨性 (ASTM D1044, 500 次循环,

CS10F 轮, 500 g 重物)。在测试条件下, 采用大于 4 μm 的涂层厚度涂覆的试片提供优异的耐磨性 (在 500 次循环之后 Δ 雾度小于 5%)。结果见图 6。

实施例 2-5: 丙烯酸类膜的挤出

从以粒料形式销售的四种市售丙烯酸类树脂生产挤出膜。重均分子量 (Mw)、数均分子量 (Mn)和分子量分布(Mw/Mn)由凝胶渗透色谱 (GPC)在四氢呋喃(THF)中测定。不是所有的材料溶解; 材料溶解百分比由与如果所有材料溶解期望的相比 GPC 信号的强度的降低测定。丙烯酸丁酯百分比由碳-13 核磁共振(NMR)测定。余量是甲基丙烯酸甲酯。使用如下丙烯酸酯树脂:

"SOLARKOTE A200-101", 购自 Arkema, Mw 为 77,000, Mw/Mn 为 1.85, 和丙烯酸丁酯百分比是 18;

"SOLARKOTE P-600", 购自 Arkema, Mw 为 144,000, Mw/Mn 为 2.00, 和丙烯酸丁酯百分比为 42;

"ACRYLITE PLUSTM ZK-6", 购自 Cyro, Mw 为 76,100, Mw/Mn 为 1.84, 和丙烯酸丁酯百分比为 17; 和

"KORAD 5005" , 购自 Spartech PEP, Mw 为 78,000, Mw/Mn 为 2.05, 和丙烯酸丁酯百分比为 31。

将粒料在干燥剂干燥器中在 200°F 下干燥 6 小时到-28°F 的露点, 然后在箔袋中密封。密封粒料直到刚刚在加入挤出机的覆盖进料料斗中。挤出机是装配 10 英寸宽膜模头、流延辊 (cast roll)、空气刀、压料辊和卷绕机的标准 0.75 英寸直径 Killion 单螺杆挤出机。设备能够挤出至多三个层, 但仅制备一个层。通过调节导出辊的速度控制膜厚度; 目标厚度是 150 微米及变化为约 ± 12 微米。调节挤出机温度以保持螺杆动力负荷小于 10 amps。将膜牵伸到约 8 英寸宽度, 然而, 由于在边缘的更大厚度变化使用仅内部 6 英寸宽部分。挤出机操作条件见表 1。

表 1 丙烯酸类膜的挤出条件

实施例	2	3	4	5
丙烯酸类	SOLARKOTE A200-101	ACRYLITE PLUS ZK-6	KORAD 5005	SOLARKOTE P-600
挤出机 rpm	24	24	24	24
挤出机 amps	10	10	8	6.5
挤出机压力,psi	1900	1750	1750	1800
熔体温度,°F	467	474	469	457
挤出机区域 1 温度,°F	450	460	460	450
挤出机区域 2 温度,°F	450	460	460	450
挤出机区域 3 温度,°F	450	460	460	450
夹圈温度,°F	450	460	460	450
接合器温度,°F	450	460	460	450
进料块温度,°F	450	450	450	450
模头区域 1 温度,°F	450	450	450	450
模头区域 2 温度,°F	450	450	450	450
模头区域 3 温度,°F	450	450	450	450
流延辊速度,英尺/分 钟	4.0	3.8	3.8	3.2
流延辊温度,°F	193	162	162	160
膜厚度,微米	150	150	150	150

实施例 7-10：丙烯酸类膜对聚碳酸酯片的层压

将从实施例 2-5 生产的 150 微米厚丙烯酸类膜和市售膜，购自 Spartech PEP 丙烯酸丁酯含量为 31%和膜厚度为 100 微米的"KORAD 5001"层压到聚碳酸酯片。

使用如下聚碳酸酯片：

"PC 片"是由 Dow 生产的 CALIBRE™200-10 天然聚碳酸酯片，厚度为 0.75 毫米(mm)。

使用 18 英寸宽 Chemsultants™ 台架顶辊层压机 (benchtop roll laminator) 将丙烯酸类膜层压到聚碳酸酯片上。底部未受热橡胶辊由电机旋转以进料样品，和加热顶部金属辊。调节在辊之间的间隙以将层紧密压挤在一起。由底部辊的速度控制停留时间。将聚碳酸酯片切割成 6 英寸宽 24 英寸长片。丙烯酸类膜是约 8 英寸宽 28 英寸长以允许

收缩。将丙烯酸类膜放在聚碳酸酯片上，并将其采用 MYLAR™ 聚(对苯二甲酸乙二醇酯)的一次性 25 微米厚保护膜覆盖。在通常称为"机器方向的"，挤出它们的方向中将丙烯酸类膜和聚碳酸酯片两者加入层压机器。辊速度控制电机设定在"13.0"以提供 1-2 英尺每分钟的速度。顶部辊温度对于 KORAD 5001, 5005, 和 SOLARKOTE P 设定在 340°F；对于 ACRYLITE PLUS 设定在 365°F；和对于 SOLARKOTE A 设定在 375°F。

表 2 显示实施例 6-10 和实施例 11 的多层片组合物。仪器冲击在片上进行。在表 2 中：

"冲击"是在 Instron™ 仪器落镖冲击测试机上进行的仪器冲击。将聚碳酸酯片和含有层压的丙烯酸类膜的聚碳酸酯片切割成 4 英寸乘 4 英寸试样。将试样使用 1.5 英寸内径夹子夹入测试机。0.5 英寸直径锤头在 8000 英寸每分钟下打击样品。将样品在丙烯酸类侧面上和在聚碳酸酯侧上打击。记录峰值能量和总能量(两者以英寸-磅计)，总能量在下表 2 中报导。

表 2. 层压 PC-丙烯酸类片的仪器冲击

实施例	PC 片， 0.75mm	丙烯酸类膜	冲击-丙烯酸类侧， in-lbs	冲击-PC 侧， in-lbs
6	PC 片	实施例 4	116.6	179.1
7	PC 片	KORAD5001	160.1	175.7
8	PC 片	实施例 5	199.3	164.4
9	PC 片	实施例 2	152.8	183.4
10	PC 片	实施例 3	114.0	174.6
11	PC 片	无	-	191.9

多层聚碳酸酯/丙烯酸类层压片的丙烯酸类表面采用聚合物有机硅膜使用基本如图 1 中说明的设备涂覆。电极和电源购自 Corotec Industries, Farmington, CT。设备设计为具有在放电区域之上的气体入口，该气体入口在长度 10cm 的水平布置电极上注入工作气体，该电极位于 1cm 高度的放电区以上，该放电区在旋转对电极转鼓以上，该转鼓在它的表面上保持基材。设备位于正常大气环境中和在轻微大于大

气压的压力 (1.02 kPa)下操作以达到靠近对电极转鼓的表面气体产物通过放电端口的排出。

将含有厚度为 0.75 mm 的 PC 片和厚度为 150 微米的丙烯酸类膜(实施例 7 除外, 其中厚度是 100 微米)的基材采用皂水溶液洗涤以脱除表面污染物但另外未处理, 和在电极组合体以下支撑。将蒸气相的四甲基二硅氧烷 (TMDSO)与氮气载气在 20°C 下混合。TMDSO/N₂ 混合物的调节流量是 1000、2000 或 3000 标准 cm³/min(sccm)和余量气体的流量是 N₂(30 标准 ft³/min(scfm)(850,000 sccm)和空气(10 scfm, 280,000 sccm)的混合物。将电源调节到 300 瓦或 900 瓦 1 分钟以提供非热电弧放电, 和在基材的曝露表面上均匀地沉积有机硅烷涂层。

采用增加的氧化剂水平(单独的空气在 40 scfm, 1,100 sL/m)和降低的硅烷/N₂ 流量(500 sccm)在功率 900 瓦下重复以上过程 5 分钟以在有机硅烷涂层上沉积聚合物硅氧烷或硅氧化物涂层。通过增加或降低第二层沉积的曝露时间, 采用变化厚度的聚合物硅氧烷或硅氧化物层涂覆基材。对于大于 2 μm 的厚度, 重复随后为聚合物硅氧烷或硅氧化物层的沉积有机硅层的在先两步骤工艺, 因此提供具有增加均匀性和表面平滑度的多层涂层。此外, 多层涂层具有更大的柔韧性, 导致更大的耐久性和耐脱层性。

将获得的涂覆试片测试等离子体硬涂层对丙烯酸类膜表面的粘合。表 3 显示使用大气等离子体工艺施加到丙烯酸类膜和聚碳酸酯片的层压材料上的三种不同粘合层硬涂层的结果。粘合由 ASTM D3359-87 划格法胶带剥离测试法 (crosshatch tape peel test) 测定和按照 0-5 等级定级, 其中 0 = 无粘合和 5 = 优异的粘合。

表 3. 大气等离子体硬涂层对 PC/丙烯酸类层压材料的粘合

实施例	条件 A*(a)	条件 B*(b)	条件 C*(c)
6	5	5	5
7 (d)	5	5	5
8	5	5	5
9	4	4	5
10	3	5	5

(a) Cond. A* = 1000 sccm TMDSO/N₂, 10 scfm 空气, 30 scfm N₂,

300 W

(b) Cond. B* = 2000 sccm TMDSO/N₂, 10 scfm 空气, 30 scfm N₂,
900 W

c) Cond. C* = 3000 sccm TMDSO/N₂, 10 scfm 空气, 30 scfm N₂,
900 W

(d)丙烯酸类厚度是 100 微米

在适当的条件下, 对于所有 PC/丙烯酸类层压材料达到优异的粘合。

实施例 11: 聚碳酸酯片与聚碳酸酯膜的共挤出

实施例 11 是包括由 UV 稳定的 PC 的 125 微米膜封盖的 0.75 mm 厚 PC 片(CALIBRE*聚碳酸酯 200-6 TNT 树脂, 购自 The Dow Chemical Company)的共挤出片。CALIBRE 200-6 聚碳酸酯在 300°C 和 1.2 kg 下的熔体流动速率为 6 克/10 分钟和 UV 稳定的聚碳酸酯在那些条件下的熔体流动速率为 7 克/10 分钟。UV 稳定剂是三嗪 UV 稳定剂。

将 CALIBRE 200-6 聚碳酸酯粒料在具有 1000 磅容积不锈钢料斗的 Conair CD-200H Compu- Dry High Heat Dehumidifying Dryer 中在 250°F 下干燥 4 小时到 -20°F 的露点和 0.02% 的水分水平。通过粒料循环过滤的减湿空气。将干燥的粒料气动输送到向主挤出机进料的料斗。

将 UV 稳定的聚碳酸酯粒料在具有 100 磅容积不锈钢料斗的 Conair CD-30H Compu- Dry High Heat Dehumidifying Dryer 中在 250°F 下干燥 4 小时到 -20°F 的露点和 0.02% 的水分水平。将干燥的粒料通过不锈钢桶手动输送到向辅助挤出机进料的料斗。

片材共挤出系统包括 2.5 英寸直径 HPM 排气式主挤出机 (HPM vented main extruder) (30/1 L/D) 和 1.25 英寸辅助挤出机。

主片材挤出系统包括 2.5 英寸直径 HPM 排气式挤出机(30/1 L/D), Magg EXTREX™ 36/36 齿轮泵, CAMILE TG Data Acquisition and Control System, 和 Nash MHF- 120 真空泵。挤出机是水冷却的和含有铸青铜 (cast bronze) 加热器。主要挤出机中的螺杆是由 HPM Corporation 制造的 2-阶段双波螺杆 (2-stage Double Wave Screw)。第

一阶段中的进料深度是用于 5.2 个直径的 0.4 英寸，过渡长度是 4.4 个直径，和计量段深度是用于 8.5 个直径的 0.150 英寸及 0.075 英寸深螺旋阻片。排气段是 0.45 英寸深及长度为 3.5 个直径。第二阶段计量段是具有 0.26 英寸主深度，0.15 英寸峰值深度，0.4 英寸谷深度和 0.15 英寸底切深度的双波混合段（double wave mixing section）。第二阶段计量段的长度是 8 个直径。关闭排气口而操作挤出机。

将 Beringer EA-20 换网器安装在挤出机的下游以过滤杂质，增加挤出机上的背压，和保护下游设备如齿轮泵免受损害。使用 40/60/80/125 目配置的滤网组合。在过滤聚合物熔体之后，将它通过 25-英寸长转移管线输送到齿轮泵。齿轮泵是消除挤出机波动和输送恒定输出速率的正排量设备，导致均匀的片厚度。

罩层挤出系统包括 1.25 英寸辅助挤出机。辅助挤出机中的螺杆的长度是 24 个直径。挤出机是空气冷却的。挤出机排料入 Maag 型号 24/24 齿轮泵。齿轮泵由转移管线连接到进料块。

两个挤出机向共挤出进料块进料以产生双层结构。进料块由 Cloeren Corporation of Orange, TX 制造。一旦在进料块中产生双层结构，将材料送到挤出模头，它将材料分布到所需宽度和厚度的片。

片模头是 26 英寸宽和由 Cloeren Corporation of Orange, TX 制造。模头具有主体中的 10 个温度控制区加两个模唇加热器区域。模唇区域在此试验中未加热。

挤出速率对于产生主片材的主挤出机是 100 lb/小时和对于产生罩层的辅助挤出机是 20 lb/小时。熔体温度是 580°F。

以下显示对于主挤出机、辅助挤出机、齿轮泵、转移管线和模头的温度设定：

2.5 英寸主挤出机温度设定

挤出机区域 1	270°C
挤出机区域 2	280°C
挤出机区域 3	300°C
挤出机区域 4	300°C
挤出机区域 5	300°C

头法兰	280℃
接合器	280℃
换网器	280℃
转移管线区域 1	280℃
转移管线区域 2	280℃
转移管线区域 3	280℃
转移管线区域 4	280℃
泵入口	280℃
齿轮泵	280℃
泵出口	280℃
静态混合器	280℃
弯头	280℃

1.25 英寸辅助挤出机温度设定

挤出机区域 1	270℃
挤出机区域 2	280℃
挤出机区域 3	280℃
挤出机区域 4	280℃
卷线轴	280℃
转移管线区域 1	280℃
转移管线区域 2	280℃
转移管线区域 3	280℃
泵入口	280℃
齿轮泵	280℃
泵出口	280℃
弯头	280℃

片模头温度设定

模头接合器	280℃
模头区域 1	280℃
模头区域 2	280℃

模头区域 3	280℃
模头区域 4	280℃
模头区域 5	280℃
模头区域 6	280℃
模头区域 7	280℃
模头区域 8	280℃
模头区域 9	280℃
模头区域 10	280℃

多位置抛光辊堆叠体由 Sterling, Davis-Standard 的分公司, Edison, NJ 制造。辊堆叠体含有三个具有高度抛光镜表面光洁度的铬辊(0.5 - 1.0 微英寸表面粗糙度)。每个辊是 16 英寸直径和 28 英寸宽。内部螺旋挡板对于系统中循环的传热流体产生高湍流以保持 $\pm 1^{\circ}\text{F}$ 的温度公差。多位置辊堆叠体在水平位置使用。温度设定是前辊(最接近模头) = 260°F , 中间辊 = 295°F , 和后辊 = 310°F 。

来自模头的熔融聚合物滴入前辊和中间辊之间的前辊隙点, 然后在中间辊和后辊之间输送。由成套拉辊水平输送片材。

中间辊速度是约 100 英寸/min, 及前和后辊速度设定在中间辊速度的 0.90 至 1.02 的比例。拉辊(pull roll)速度设定在后辊速度的约 0.90 的比例。

将保护膜施加到片的顶部和底部以防止在处理、输送和贮存期间对片材表面的损害。膜是 2 密耳厚聚乙烯 LDF 550, 电晕处理以促进粘合。将此保护膜在等离子体涂覆之前剥离。

将完成的片材采用 Famco 型号 El 3666-P-1024 剪板切割机 (guillotine shear cutter) 切割到长度。24-英寸宽叶片由电机驱动, 具有 90° 切割角, 及叶片间隙为 0.001 英寸。

将共挤出的 PC 基材采用皂水溶液洗涤以脱除表面污染物但另外未处理, 和在电极组合体以下支撑。将四甲基二硅氧烷 (TMDSO) 与氮气载气在 20°C 下混合。TMDSO/ N_2 混合物的调节流量是 1000 标准 $\text{cm}^3/\text{min}(\text{sccm})$ 和余量气体的流量是 N_2 (30 标准 $\text{ft}^3/\text{min}(\text{scfm})$ (850,000 sccm) 和空气 (10 scfm , 280,000 sccm) 的混合物。将电源调节到 300 瓦 1

分钟以提供非热电弧放电，和在基材的曝露表面上均匀地沉积有机硅烷涂层。

采用增加的氧化剂水平(单独的空气在 40 scfm, 1, 100 sL/m)和降低的硅烷/N₂ 流量(500 sccm)在功率 900 瓦下重复以上过程以在有机硅烷涂层上沉积聚合物硅氧烷或硅氧化物涂层。通过增加或降低第二层沉积的曝露时间，采用变化厚度的聚合物硅氧烷或硅氧化物层涂覆基材。对于大于 2 μm 的厚度，重复随后为聚合物硅氧烷或硅氧化物层的沉积有机硅层的在先两步骤工艺，因此提供具有增加均匀性和表面平滑度的多层涂层。此外，多层涂层具有更大的柔韧性，导致更大的耐久性和耐脱层性。

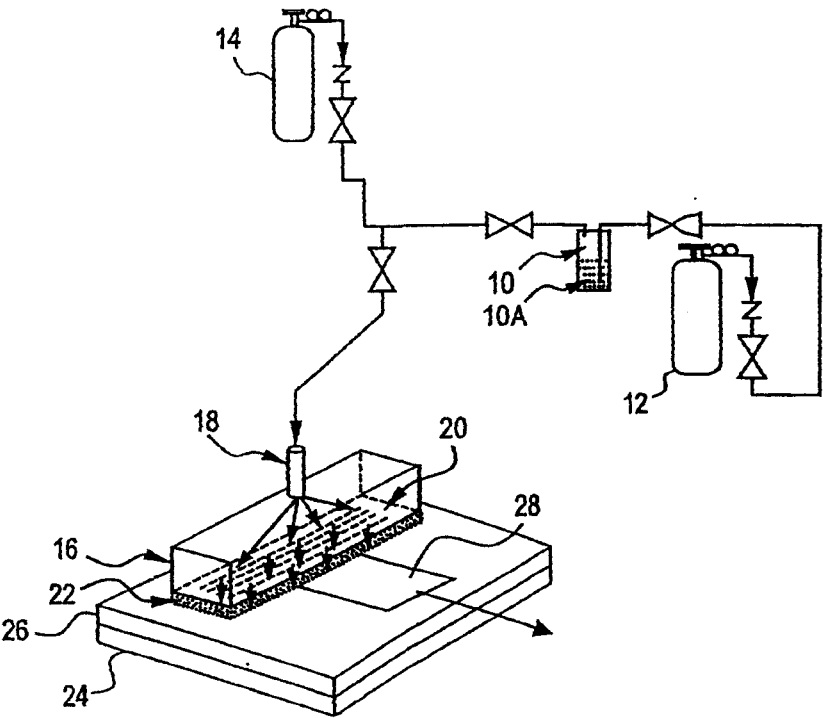


图 1

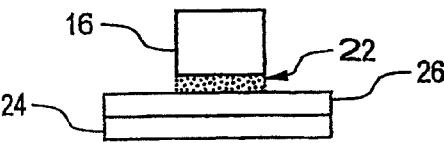


图 2

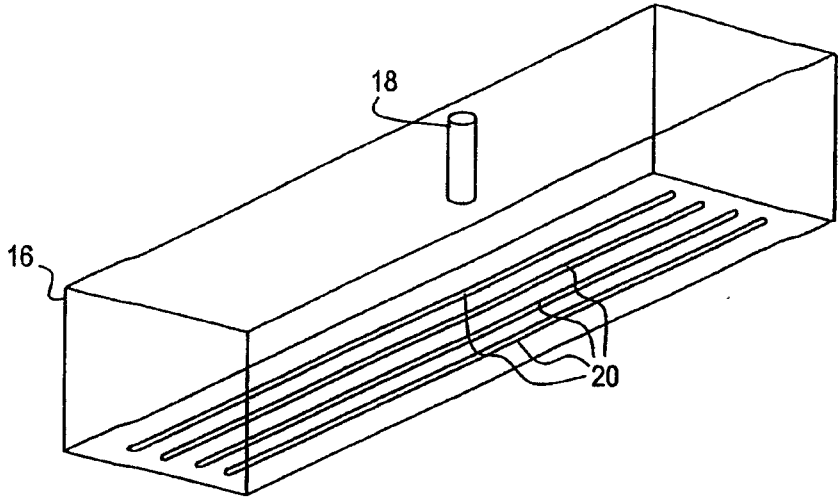


图 3

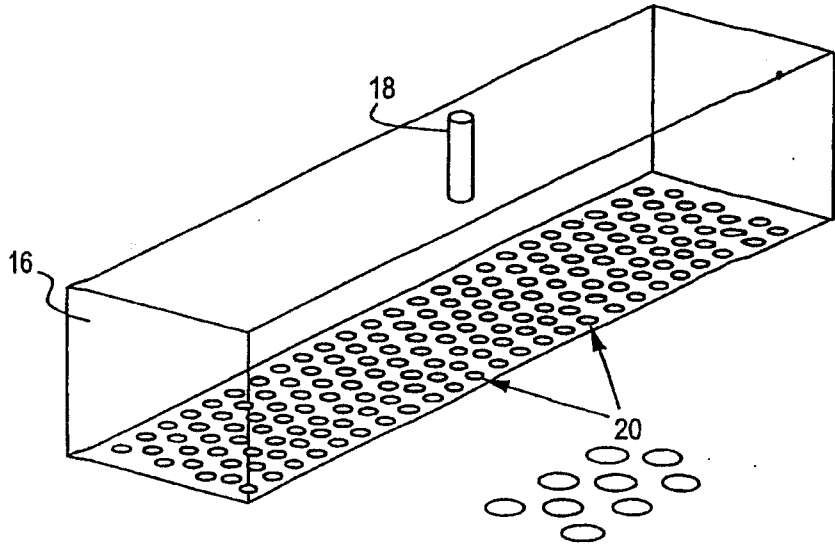


图 4

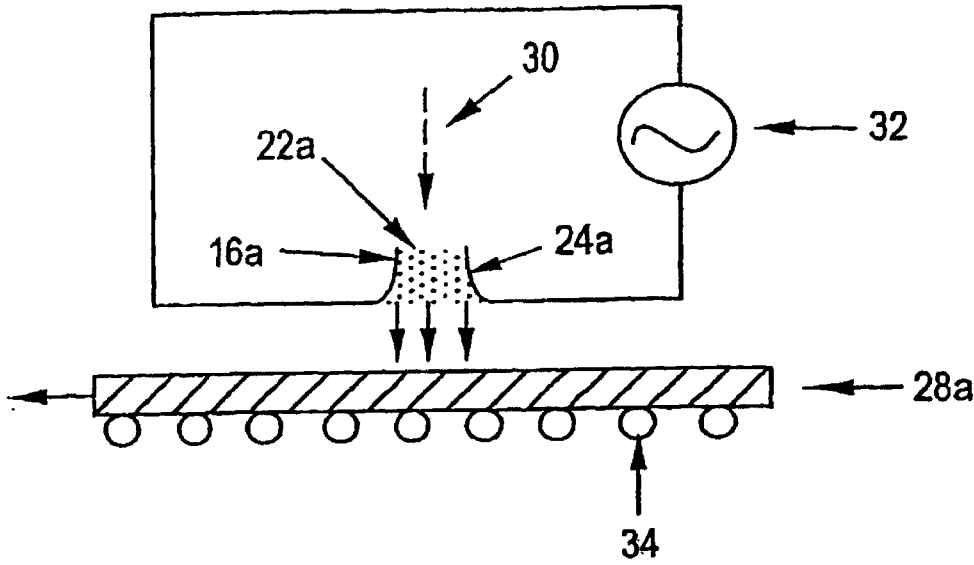


图 5

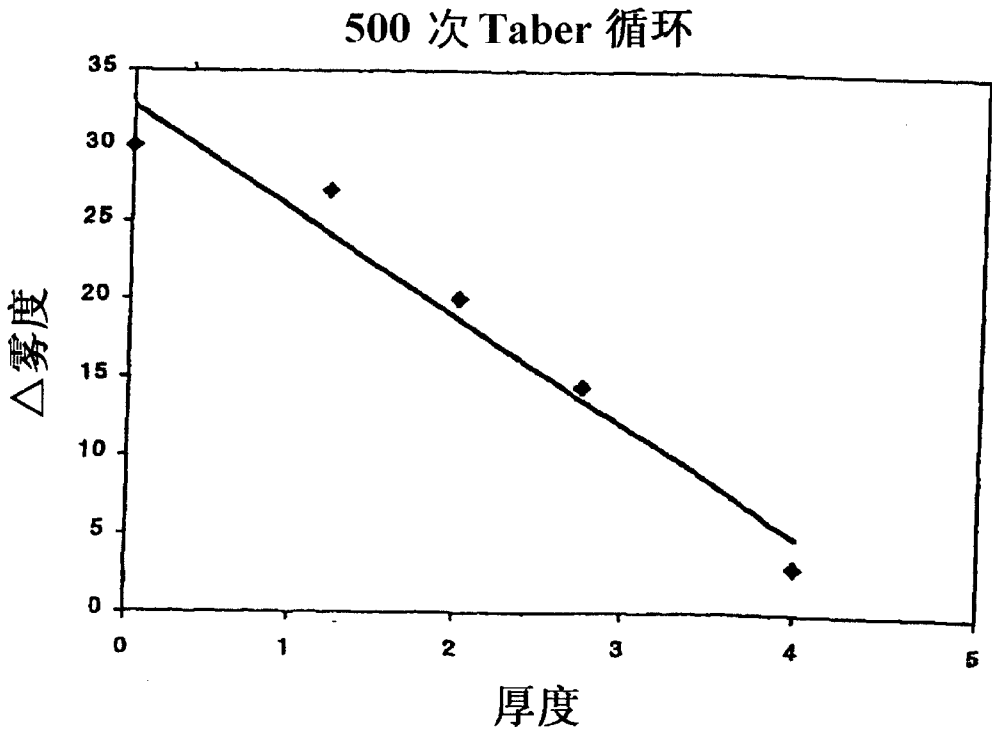


图 6