

Настоящее изобретение относится к способу формирования покрытия, содержащего оксиды кремния, на поверхности подложки путем введения органических кремнийсодержащих добавок в подложку и плазменной обработкой поверхности подложки.

Использование технологии плазменной обработки для модификации поверхностей подложки является хорошо известным; в общем случае подложка обрабатывается при помещении ее в реакторную камеру и воздействии на нее плазменного разряда. Воздействие на поверхность зависит во многом от газообразного материала, присутствующего в реакторе во время плазменного разряда. Например, плазменная обработка может активировать частицы на поверхности подложки, что улучшает адгезию подложки с другими материалами. Плазменная обработка силоксановых подложек приводит к образованию оксидов кремния, далее обозначенных как "SiO_x", на поверхности силоксана. Покрытые SiO_x подложки являются необходимыми, потому что SiO_x могут, например, обеспечить барьер для проницаемости газов, паров, запахов и т.д. в подложку и могут улучшить адгезию подложки с другими материалами.

Когда два материала смешивают вместе, они будут разделяться в том случае, если их соответствующие поверхностные энергии значительно различаются, и в соответствии с их смешиваемостью. Материал, имеющий более низкую поверхностную энергию, будет мигрировать к поверхности материала, имеющего более высокую поверхностную энергию, и несмешиваемость материалов будет увеличивать разделение. Двумя классами материалов, которые имеют достаточно различные поверхностные энергии для получения разделения при смешении вместе, являются органические полимеры и силоксаны. Силоксаны имеют поверхностную энергию значительно ниже, чем большинство органических полимеров, что приводит к миграции силоксана к поверхности органического полимера, с которым он смешивается. Таким образом, способом формирования слоя SiO_x на органической полимерной подложке является смешение подложки с силоксаном, обеспечение миграции силоксана к поверхности подложки и затем плазменная обработка поверхности подложки. Введение полисилоксанов в органические полимеры рассмотрено, например, в патенте Великобритании № 1257304.

В работе Arnold et al., Polym. Mater. Sci. Eng., 1988, 59 (934-940) рассмотрены полиимид-полидиметилсилоксановые сополимеры, подходящие для использования в космических применениях. Когда сополимеры выдерживаются в агрессивных кислородных средах, таких как атмосфера низких земных орбит, на поверхности сополимера образуется керамико-подобный силикатный защитный слой. Патент США № 5693928 рассматривает способ формирования диффузионного барьера на изделии, выполненном из полимерной смеси полимера с высокой поверхностной энергией и избытка материала с низкой поверхностной энергией, например, силана или силоксана, отличающейся высоким уровнем смешиваемости компонентов. Изделие обрабатывают активным кислородом (озоном) и ультрафиолетовым излучением с образованием диффузионного барьера.

Заявителями данного изобретения найден улучшенный способ плазменной обработки поверхности подложки, в котором подложка содержит органические кремнийсодержащие добавки, с образованием покрытия на указанной поверхности, которое содержит SiO_x-группы. Такие SiO_x-покрытия могут обеспечить улучшенные барьерные, противоокислительные и адгезионные свойства поверхности подложки.

Способ формирования на поверхности подложки покрытия, которое содержит группы SiO_x, путем плазменной обработки указанной поверхности, причем подложка содержит смесь органического полимерного материала и 25 мас.% или менее органической кремнийсодержащей добавки, которая является по существу несмешивающейся с органическим полимерным материалом и содержит сополимеры силоксанов и органических полимеров, смолы, линейные силоксаны формулы R¹_aR_{3-a}SiO-(R¹_bR_{2-b}SiO)_c-SiR_{3-a}R¹_a и циклические силоксаны формулы (R¹_bR_{2-b}SiO)_d, где каждая группа R независимо выбрана из алкильных групп и замещенных углеводородных групп, выбранных из аминоалкильных, эпоксиалкильных, метакрилоксиалкильных, изоцианалкильных, трифторалкильных и перфторалкильных групп, R¹ представляет собой алкильную группу, водородный атом, алкенильную группу, или гидроксильную группу, причем a равно 0-3, b равно 0-2, c равно 0 или целому числу, и d равно 3-10.

Здесь "по существу, несмешивающаяся" означает, что органическая кремнийсодержащая добавка и органический материал имеют достаточно различные параметры взаимодействия, так что не смешиваются в равновесных условиях. Это обычно, но не исключительно, бывает в том случае, когда параметры растворимости кремнийсодержащей добавки и органического материала отличаются более, чем на 0,5 МПа^{1/2}. Например, в случае гомополимерной органической кремнийсодержащей добавки в органическом полимерном материале это может привести к микрофазному разделению (1-20 мкм), а в случае сополимерной органической кремнийсодержащей добавки в органическом полимерном материале это может привести к нанофазному разделению (10-50 нм).

Подложки, используемые в способе настоящего изобретения, содержат смесь органического полимерного материала и органической кремнийсодержащей добавки, которая, по существу, не смешивается с органическим полимерным материалом. Подходящие органические полимерные материалы включают в себя поликарбонаты, полиуретаны, полиолефины (например, полипропилены и полиэтилены), поливинилхлорид, сложные полиэфиры (например, полиалкилентерефталаты), полиметакрилаты (например, полиметилметакрилат и полимеры гидроксиэтилметакрилата), полиэпоксиды, полисульфоны, полифенилены, полиэфиркетоны, полиимиды, полиамиды, полистиролы, фенольные, эпоксидные и меламинфор-

мальдегидные смолы и их смеси и сополимеры. Предпочтительными органическими полимерными материалами являются полиолефины, в частности, полиэтилен и полипропилен.

Органические кремнийсодержащие добавки для использования в настоящем изобретении могут быть, например, жидкостями, камедями или смолами и включают такие добавки, которые содержат звенья формул $(\text{SiO}_{4/2})$, $(\text{RSiO}_{3/2})$, $(\text{RSiO}_{2/2})$ и/или $(\text{RSiO}_{1/2})$, в которых каждая группа R независимо выбрана из водородных атомов, гидроксильных групп и замещенных и незамещенных углеводородных групп. Предпочтительными углеводородными группами являются углеводородные группы, имеющие от одного до восьми углеродных атомов, которые включают алкильные группы, например метил-, этил-, пропил-, бутил-, пентил-, гексил-, гептил- и октилгруппы и их изомеры, алкенильные группы, например винильные, аллилные и гексенильные группы, и арильные группы, например фенильные группы. Подходящие замещенные углеводородные группы включают в себя аминоалкильные, эпоксиалкильные, метакрилоксиалкильные, изоцианалкильные, трифторалкильные (например, трифторпропильные) и перфторалкильные (например, перфторбутилэтильные) группы. Предпочтительные органические кремнийсодержащие добавки включают линейные силоксаны формулы $\text{R}^1_a\text{R}_{3-a}\text{SiO}-(\text{R}^1_b\text{R}_{2-b}\text{SiO})_c-\text{SiR}_{3-a}\text{R}^1_a$ и циклические силоксаны формулы $(\text{R}^1_b\text{R}_{2-b}\text{SiO})_d$, в которых R представляет собой алкильную группу, предпочтительно метил, водородный атом, алкенильную группу, предпочтительно винил, или гидроксильную группу, а равно 0-3, b равно 0-2, c равно 0 или целому числу, например, целому числу между 10 и 10^5 , предпочтительно между 100 и 10000, и d равно 3-10, предпочтительно 4-6. Особенно предпочтительными силоксанами являются полидиметилсилоксан, α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксан и α,ω -дивинилполидиметилсилоксан. Подходящие органические кремнийсодержащие смолы для использования в способе настоящего изобретения включают в себя полисилсескиоксановые смолы.

Подходящие органические кремнийсодержащие добавки для использования в способе настоящего изобретения также включают в себя сополимеры силоксанов и органических полимеров. Подходящие сополимеры включают сополимеры типа A-B-A, B-A-B, A-B, $(\text{A-B})_n$ и A-прививка-B, где A представляет собой органический полимер, B представляет собой силоксан, и n представляет собой положительное целое число. Предпочтительные сополимеры включают в себя сополимеры полиэтилена и полипропилена с полидиметилсилоксаном.

Органическая кремнийсодержащая добавка должна присутствовать в подложке в количестве, достаточном для формирования SiO_x -покрытия на поверхности подложки при последующей плазменной обработке. Достаточным является количество органической кремнийсодержащей добавки менее 50 мас.% от массы подложки, например 25 мас.% или менее, предпочтительно 10 мас.% или менее, например от 2,5 до 5 мас.%. Заметим, что когда добавка содержит органические кремнийсодержащие и органические, не содержащие кремния компоненты, например, как в случае сополимера органического полимера и силоксана, указанные процентные содержания относятся только к органическому кремнийсодержащему компоненту.

Конкретные органический полимерный материал и органическая кремнийсодержащая добавка, используемые для конкретной подложки, зависят от применения, в котором должна быть использована подложка. Например, установлено, что подложки с плазменной обработкой, в которых органической кремнийсодержащей добавкой является высокомолекулярная силоксановая камедь, имеют тенденцию иметь полезные адгезионные свойства, тогда как подложки после плазменной обработки, в которых органической кремнийсодержащей добавкой является низкомолекулярная силоксановая жидкость или сополимер, имеют тенденцию способствовать формированию толстого SiO_x -покрытия, которое может улучшить поверхностные барьерные свойства. Вообще говоря, по существу все смеси органических полимерных материалов и органических кремнийсодержащих добавок, которые являются несмешивающимися с ними, используются в способе настоящего изобретения и приводят в результате к формированию SiO_x на поверхности подложки.

Подложка для использования в способе настоящего изобретения может быть получена смешением органической кремнийсодержащей добавки с органическим полимерным материалом. Смешение может быть осуществлено любым способом, обычно используемым в данной области техники для таких операций. Например, органический полимерный материал может быть получен в форме гранул, которые могут быть поданы в бункер, который подает их в устройство для переработки гранул и формования подложки, например, экструдер. При использовании экструдера органическая кремнийсодержащая добавка может быть напылена на гранулы в бункере или, альтернативно, может быть введена в экструдер сама через впускное окно. Гранулы расплавляются в экструдере, в котором органическая кремнийсодержащая добавка смешивается с расплавом органического полимерного материала. В процессе расплавления органическая кремнийсодержащая добавка мигрирует к поверхности подложки. Подложка затем может быть сформирована ниже по ходу процесса, например, выдуванием или литьем пленки, инъекционным формованием с раздувом, листовой экструзией, нанесением кабельной оболочки, экструзией волокна, профильной экструзией, формованием в гранулы или пену или другими такими способами, которые являются традиционными в данной области техники. Подложка может сама образовать покрытие на другой подложке, например, покрытие на металлическом изделии. Гранулы органического полимерного

материала могут быть получены предварительно, например, гранулы органического полимерного материала, уже содержащего органическую кремнийсодержащую добавку, могут быть получены для дальнейшего использования. Указанные гранулы затем могут быть использованы традиционным в технике образом для формирования подложки без необходимости дополнительной стадии смешения с ними органической кремнийсодержащей добавки.

В соответствии со способом настоящего изобретения, как только подложка является сформованной (сформированной), ее поверхность обрабатывают плазмой. Известно множество различных способов плазменной обработки, и подходящим для использования в способе согласно настоящему изобретению является любой способ окислительной плазменной обработки, который может превратить органическую кремнийсодержащую добавку на поверхности подложки в SiO_x . Подходящие способы окислительной плазменной обработки включают в себя такие способы обработки, как, например, постоянно-токовый разряд, низкочастотный разряд, высокочастотный разряд, микроволновый разряд, электронный циклотронный резонанс (ECR), коронный разряд, диэлектрический барьерный разряд, озонный и атмосферный тлеющий разряд. Газом для использования в способе плазменной обработки может быть, например, кислородсодержащий газ, такой как O_2 , H_2O , NO_2 и воздух, или инертный газ; однако в случаях, когда последний используется в способах плазменной обработки, также может иметь место вытравливание поверхности подложки, и поэтому кислородсодержащие газы, в частности, O_2 и воздух, являются предпочтительными. Давление газа может быть атмосферным или более низким, например, от $10 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ до $1000 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$.

Длительность плазменной обработки зависит от рассматриваемой конкретной подложки и желаемой степени превращения кремнийорганического соединения на поверхности подложки в SiO_x и обычно составляет порядка секунд.

Плазменная обработка поверхности подложки может быть осуществлена с нагреванием подложки и/или пульсированием плазменного разряда. Подложка может быть нагрета до температуры выше и ниже ее температуры плавления. Нагревание и плазменная обработка подложки могут быть циклическими, т.е. подложка обрабатывается плазмой без нагревания с последующим нагреванием без плазменной обработки и т.д., или могут проводиться одновременно, т.е. нагревание и плазменная обработка подложки осуществляются вместе. Особенно предпочтительный способ плазменной обработки включает в себя генерирование плазменного разряда с постоянным нагреванием подложки. Плазменный разряд генерируется так, чтобы иметь конкретное время "включения" и время "выключения". Время включения обычно составляет от 10 до 10000 мкс, предпочтительно 100-1000 мкс, а время выключения обычно составляет от 1000 до 10000 мкс, предпочтительно от 1000 до 2000 мкс.

Поверхностная плазменная обработка подложки, содержащей органический полимерный материал, который содержит органическую кремнийсодержащую добавку, как описано здесь, может улучшить поверхностные барьерные, антиокислительные и/или адгезионные свойства поверхности подложки. Например, плазменная обработка поверхности может облегчить дальнейшую модификацию поверхности подложки, например, модификацию введением дополнительных функциональных групп на поверхность подложки «прививкой» материалов, содержащих такие дополнительные функциональные группы (например, хлорсиланов, алкоксисиланов и титанатов) к указанной подложке. Адгезионные свойства поверхности подложки также могут быть улучшены, например, путем обеспечения улучшенной адгезии к ней покрытий и ламинатов и обеспечения улучшенной окрашиваемости и/или пригодности для печатания. Улучшенная адгезия покрытия к поверхности подложки может также придать подложке полезные свойства высвобождения, например, для обеспечения использования покрытой подложки в качестве высвобождающего слоя, такого как для самоклеящихся этикеток.

Настоящее изобретение будет теперь описано подробно с помощью следующих примеров.

Пример 1.

Полиэтиленовые подложки, содержащие 2,5 мас.% полидиметилсилоксана (ПДМС) (в виде $\text{A}_{30}\text{B}_{30}\text{A}_{30}$ -сополимера ПДМС и этилена), получали в виде пленок с использованием тонкопленочного экструдера. Полосы подложки промывали с использованием ультразвука в смеси растворителей циклогексана и пропан-2-ола с отношением 1:1 в течение 30 с. Затем на полосах проводили два типа плазменных обработок низкого давления.

При обработке первого типа отмытую полосу отжигали в вакуумной термопечи при 80°C в течение 30 мин перед помещением в камеру плазменной обработки, где дополнительное нагревание не проводили.

При обработке второго типа отмытый образец помещали непосредственно в камеру плазменной обработки и нагревали при 80°C в течение 60 с импульсной плазменной обработки (мощность прямой волны 20 Вт, отраженная мощность в интервале между 3 Вт и 5 Вт).

Проводили элементарный анализ зоны вблизи поверхности (3-5 нм) каждой подложки для определения уровней содержания SiO_x на поверхности подложки с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS или РФЭС).

Результаты показаны ниже в табл. 1.

Таблица 1

ОБРАБОТКА	% C	% O	% Si			
			SiO _{2/2}	SiO _{3/2}	SiO _{4/2}	Общий
отсутствует	71,3	15,5	13,2	-	-	13,2
промывка (1)	92,5	4,3	3,2	-	-	3,2
промывка и отжиг(2)	63,7	18,2	18,1	-	-	18,2
(2) + 2Вт O ₂ -плазма	31,7	49,3	2,7	9,1	7,2	19,0
(1) + 2Вт O ₂ -плазма + нагревание	47,6	31,4	7,8	6,0	7,3	21,1
(1) + 2Вт O ₂ -импульсная плазма*	35,5	46,3	3,7	8,3	6,1	18,1
(2) + 2Вт O ₂ -импульсн. плазма* + нагревание	26,1	52,6	0,9	8,6	11,9	21,4

* время включения 120 мкс, время выключения 1360 мкс.

Пример 2.

Полиэтиленовые подложки, содержащие 2,5 мас.% α,ω -дивинилполидиметилсилоксана (М.В. примерно 500000), получали в виде пленок с использованием тонкопленочного экструдера и промывали, как описано в примере 1.

Пленочные образцы затем подвергали плазменной обработке низкого давления (за исключением обработки (i)) следующим образом:

- (i) промывка растворителем, затем нагревание при 80°C в течение 30 мин;
- (ii) 2 Вт O₂ - плазменная обработка в течение 60 с;
- (iii) 2 Вт O₂ - плазменная обработка в течение 60 с с последующей промывкой в 50:50 смеси растворителей циклогексан:пропан-2-ол в течение 30 с;
- (iv) 2 Вт O₂ - плазменная обработка в течение 60 с с последующим отжигом при 80°C в течение 30 мин; и
- (v) 2 Вт O₂ - плазменная обработка в течение 60 с с последующим отжигом при 80°C в течение 30 мин и затем с промывкой в 50:50 смеси растворителей циклогексан:пропан-2-ол в течение 30 с.

Проводили элементарный анализ зоны вблизи поверхности (3-5 нм) каждой подложки для определения уровней содержания SiO_x на поверхности подложки с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS или РФЭС).

Результаты показаны ниже в табл. 2.

Таблица 2

ОБРАБОТКА	% атомов Si по РФЭС			
	Si как ПДМС	ОШИБКА +/-	Si как SiO _x	ОШИБКА +/-
i)	6,7	0,6	0	0
ii)	0	0	4,4	0,6
iii)	0,7	0,08	4,9	0,53
iv)	5,5	0,35	3,7	0,25
v)	2,6	0,23	4,2	0,37

Пример 3.

Полипропиленовые подложки, содержащие 2,5 мас.% α,ω -дивинилполидиметилсилоксана (М.В. примерно 500000), получали в виде пленок с использованием тонкопленочного экструдера и промывали, как описано в примере 1.

Пленочные образцы затем подвергали плазменной обработке низкого давления (за исключением обработки (i)) следующим образом:

- (i) промывка растворителем и затем нагревание при 80°C в течение 30 мин;
- (ii) 2 Вт O₂ - плазменная обработка в течение 60 с;
- (iii) 2 Вт O₂ - плазменная обработка в течение 60 с с последующей промывкой в 50:50 смеси растворителей циклогексан:пропан-2-ол в течение 30 с;

(iv) 2 Вт O_2 - плазменная обработка в течение 60 с с последующим отжигом при 80°C в течение 30 мин; и

(v) 2 Вт O_2 - плазменная обработка в течение 60 с с последующим отжигом при 80°C в течение 30 мин и затем с промывкой в 50:50 смеси растворителей циклогексан:пропан-2-ол в течение 30 с.

Проводили элементарный анализ зоны вблизи поверхности (3-5 нм) каждой подложки для определения уровней содержания SiO_x на поверхности подложки с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS или РФЭС).

Результаты показаны ниже в табл. 3.

Таблица 3

ОБРАБОТКА	% атомов Si по РФЭС			
	Si как ПДМС	ОШИБКА +/-	Si как SiO_x	ОШИБКА +/-
i)	2,7	0,68	0,1	0,03
ii)	0,5	0,07	3,5	0,53
iii)	0,7	0,11	3,1	0,49
iv)	3,7	0,38	2,1	0,22
v)	0,7	0,08	3,9	0,52

Пример 4.

Полиэтиленовые подложки, содержащие 2,5 мас.% полидиметилсилоксана (ПДМС) (в виде $A_{30}B_{30}A_{30}$ -сополимера ПДМС и этилена), получали в виде пленок с использованием тонкопленочного экструдера. Полосы подложки промывали ультразвуком в смеси растворителей 1:1 циклогексан:пропан-2-ол в течение 30 с. Отмытую полосу отжигали в вакуумной термо-печи при 80°C в течение 30 мин перед помещением в газоразрядное оборудование, где дополнительное нагревание не проводили.

Пленки затем подвергали кислородсодержащему тлеющему электрическому разряду при атмосферном давлении (APGD или ТРАД).

Проводили элементарный анализ зоны вблизи поверхности (3-5 нм) каждой подложки для определения уровней содержания SiO_x на поверхности подложки с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS или РФЭС).

Результаты показаны ниже в табл. 4.

Таблица 4

ОБРАБОТКА	РФЭС (атом.%)			
	C	O	Si	SiO_x
Промывка и отжиг	60,2±2,9	20,7±2,4	19,2±0,6	Отсутствует
Промывка и отжиг	26,5±0,5	51,1±0,3	22,4±0,2	55,6±1,7

Пример 5.

Полиэтиленовые подложки, содержащие 2,5 мас.% α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксана, получали в виде пленок с использованием тонкопленочного экструдера и промывали, как описано в примере 1.

Полосы подложки затем подвергали 60-секундной импульсной плазменной обработке (мощность прямой волны 20 Вт, отраженная мощность в интервале между 3 и 5 Вт, время включения 120 мкс, время выключения 1360 мкс) с нагреванием при 80°C.

Адгезионную характеристику каждой полосы определяли согласно FINAT-тесту, методика 3 (усилие низкоскоростного высвобождения). Результаты показаны ниже в табл. 5.

Таблица 5

ПЛЕНКА/ОБРАБОТКА	ВРЕМЯ ЛАМИНИРОВАНИ Я	УСИЛИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ (Н/20мм)	
		АКРИЛАТ Tesa A7475	БУТИЛ Tesa 4651
ПЭ необработанный	24 ч	7	4
ПЭ, коронный разряд 0,26 кВт	24 ч	не может высвобод.	>20 разруш. подложки
ПЭ, коронный разряд 0,50 кВт	24 ч	не может высвобод.	>19 разруш. подложки
ОН-ПДМС/ПЭ необработанный	24 ч	2,9	3,2
ОН-ПДМС/ПЭ O ₂ -плазма (1)	24 ч	не может высвобод.	разруш. подложки
ОН-ПДМС/ПЭ O ₂ -плазма (2)	24 ч	не может высвобод.	разруш. подложки
ПЭ, необработанный	8 недель	7,4	
ПЭ, коронный разряд 0,26 кВт	8 недель	>20 высвобождение	
ПЭ, коронный разряд 0,50 кВт	8 недель	>20 высвобождение	
ОН-ПДМС/ПЭ необработанный	8 недель	4,9	
ОН-ПДМС/ПЭ O ₂ -плазма (1)	8 недель	разрушение подложки	
ОН-ПДМС/ПЭ O ₂ -плазма (2)	8 недель	>20 высвобождение	

Пример 6.

Полиэтиленовые подложки, содержащие 2,5 мас.% α,ω -дивинилполидиметилсилоксана, получали с использованием тонкопленочного экструдера.

Также для сравнения получали полиэтиленовые подложки, не содержащие α,ω -дивинилполидиметилсилоксана. Все полосы подложки затем подвергали 10-минутной импульсной O₂-плазменной обработке (давление O₂ 27 Н·м⁻², пиковая мощность 25 Вт, время включения 100 мс, время выключения 1000 мс) с температурой подложки, поддерживаемой при 47°C.

Через 4 сут подложки покрывали серийной рецептурой силиконового покрытия, не содержащей растворителя, которая содержит силоксановый полимер с метилвинильными функциональными группами, силоксановый сшивающий агент с метилводородными функциональными группами, катализатор на основе платины и ингибитор. Получали силиконовые покрытия толщиной примерно 1 мкм и отверждали путем нагревания при 80°C в течение 180 с.

Скрепление силиконового покрытия с полиэтиленовой подложкой испытывали с течением времени путем воздействия на него абразивной обработки и сравнения массы силиконового покрытия после обработки с массой до обработки (определяемую количественно рентгеновским флуоресцентным анализом).

Индекс скрепления равен (масса покрытия после абразивной обработки)/(начальная масса покрытия) x 100%. Индекс скрепления 95% или более считается приемлемым.

Результаты приводятся ниже в табл. 6.

Таблица 6

ВРЕМЯ ПОКРЫТИЯ	ПОСЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ ПЛЕНКА	ПОЛИЭТИЛЕН + ПМДС
непосредственно	99	95
1 сутки	100	99
7 суток	85	98
14 суток	79	99
28 суток	92	98
56 суток	73	97

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ формирования на поверхности подложки покрытия, которое содержит группы SiO_x , путем плазменной обработки указанной поверхности, причем подложка содержит смесь органического полимерного материала и 25 мас.% или менее органической кремнийсодержащей добавки, которая является, по существу, несмешивающейся с органическим полимерным материалом и содержит сополимеры силоксанов и органических полимеров, смолы, линейные силоксаны формулы $\text{R}^1_a\text{R}_{3-a}\text{SiO}-(\text{R}^1_b\text{R}_{2-b}\text{SiO})_c-\text{SiR}_{3-a}\text{R}^1_a$ и циклические силоксаны формулы $(\text{R}^1_b\text{R}_{2-b}\text{SiO})_d$, где каждая группа R независимо выбрана из алкильных групп и замещенных углеводородных групп, выбранных из аминоалкильных, эпоксиалкильных, метакрилоксиалкильных, изоцианалкильных, трифторалкильных и перфторалкильных групп, R^1 представляет собой алкильную группу, водородный атом, алкенильную группу или гидроксильную группу, причем a равно 0-3, b равно 0-2, c равно 0 или целому числу и d равно 3-10.

2. Способ по п.1, в котором органический полимерный материал содержит полиолефин.

3. Способ по п.1 или 2, в котором органическая кремнийсодержащая добавка содержит полидиметилсилоксан, α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксан, α,ω -дивинилполидиметилсилоксан, полисилсесквиоксановую смолу или сополимер типа A-B-A, B-A-B, A-B, $(\text{A-B})_n$ и A-прививка-B, где A представляет собой органический полимер, B представляет собой силоксан, а n представляет собой положительное целое число.

4. Способ по п.3, в котором указанный сополимер представляет собой сополимер полидиметилсилоксана и полиэтилена или полипропилена.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором плазменная обработка включает в себя плазменную обработку кислородсодержащим газом.

6. Способ по п.5, в котором подложку нагревают в процессе плазменной обработки.

7. Способ по п.5 или 6, в котором плазма является импульсной.

8. Способ по п.7, в котором импульс плазмы имеет время включения от 100 до 1000 мкс и время выключения от 1000 до 2000 мкс.

9. Способ улучшения поверхностных барьерных, антиокислительных и/или адгезионных свойств поверхности подложки путем формирования покрытия на поверхности подложки в соответствии со способом по любому из пп.1-8.

10. Покрытая подложка, которая покрыта способом по любому из пп.1-9.

11. Применение покрытой подложки по п.10 в качестве подложки для высвобождающегося покрытия с формированием высвобождающегося слоя.

