



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261291 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201180059538. 4

(22) 申请日 2011. 12. 12

(30) 优先权数据

61/423, 676 2010. 12. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/064318 2011. 12. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/082576 EN 2012. 06. 21

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 迈克尔·A·约翰逊

托马斯·B·加卢什

加里·A·科尔巴 杰伊施瑞·塞思

坎塔·库马尔

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C08J 7/16(2006. 01)

(56) 对比文件

Neil P. Desai et al., Surface physical interpenetrating networks of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide) with biomedical applications. 《Macromolecules》. 1992, 第 25 卷 (第 1 期), 226-232.

审查员 张旋

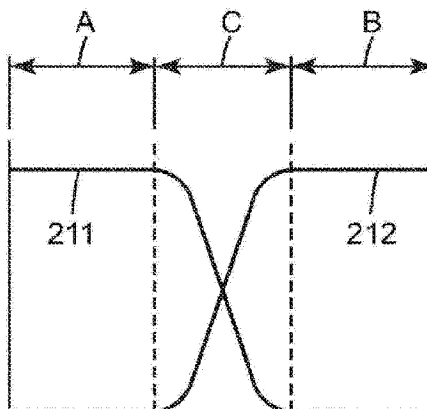
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

互穿聚合物层

(57) 摘要

本发明描述了具有互穿聚合物层的结构。所述互穿层 (230) 包含第一组分 (211) 与第二组分 (212) 的混合物, 其中所述第一组分和所述第二组分的浓度在整个互穿层的厚度中相反地变化。本发明描述了互穿表面层 (210, 220) 和互穿粘层 (230) 二者。本发明还公开了形成互穿层的方法。



1. 一种具有互穿层的制品,其包括包含第一组分的第一层和与所述第一层整合的互穿层,其中所述互穿层包含所述第一组分与第二组分的混合物,其中所述第一组分的浓度和所述第二组分的浓度在整个所述互穿层的厚度上相反地并且连续地变化,其中所述互穿层的厚度为至少 10 纳米,并且所述制品是采用无溶剂的方法制备得到的。

2. 根据权利要求 1 所述的制品,其中所述互穿网络的厚度不大于所述第一层的厚度的 80%。

3. 根据权利要求 2 所述的制品,其中所述互穿层的厚度介于 10nm 和 200nm 之间,包括端值。

4. 根据权利要求 3 所述的制品,其中所述互穿层的厚度介于 10nm 和 50nm 之间,包括端值。

5. 根据权利要求 3 所述的制品,其中所述互穿层的厚度介于 50nm 和 150nm 之间,包括端值。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的制品,其中所述互穿层为贯穿所述互穿层的整个厚度包含所述第一组分和所述第二组分的表面层。

7. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的制品,其中所述互穿层为设置在所述第一层与包含所述第二组分的第二层之间的粘合层。

8. 根据权利要求 7 所述的制品,其中所述第二层为连续层。

9. 根据权利要求 7 所述的制品,其中所述第二层为非连续层。

10. 根据权利要求 7 所述的制品,其中所述第一组分不存在于所述第二层中并且所述第二组分不存在于所述第一层中。

11. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的制品,其中所述第一组分包含聚氨酯。

12. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的制品,其中所述第二组分包含硅氧烷。

13. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的制品,其中所述第二组分为氟化的。

14. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的制品,其中所述第二组分包含丙烯酸酯。

15. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的制品,其中所述第二组分包含二氧化硅纳米颗粒。

16. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的制品,其中所述互穿层为微结构化的。

互穿聚合物层

技术领域

[0001] 本发明涉及具有互穿聚合物层的结构。描述了互穿表面层和互穿粘合层。本发明还公开了形成互穿层的方法。

发明内容

[0002] 简而言之,在一个方面,本发明提供一种制品,其包括包含第一组分的第一层和与第一层整合的互穿层。互穿层包含第一组分与第二组分的混合物,其中第一组分和第二组分的浓度在整个互穿层的厚度上相反地变化。

[0003] 在一些实施例中,互穿层的厚度为至少 5 纳米。在一些实施例中,互穿网络的厚度不大于第一层的厚度的 80%。在一些实施例中,互穿层的厚度介于 10nm 和 200nm 之间(包括端值),例如介于 10nm 和 50nm 之间(包括端值),例如介于 20nm 和 50nm 之间(包括端值)。在一些实施例中,互穿层的厚度介于 30nm 和 150nm 之间(包括端值),例如介于 50nm 和 150nm 之间(包括端值)。

[0004] 在一些实施例中,互穿层为表面层。在一些实施例中,第一组分存在于整个互穿层的厚度中。

[0005] 在一些实施例中,互穿层为设置在 第一层与包含第二组分的第二层之间的粘合层。在一些实施例中,第一组分不存在于第二层中并且第二组分不存在于第一层中。

[0006] 在一些实施例中,第一组分包含聚氨酯。在一些实施例中,第二组分包含硅氧烷。在一些实施例中,第二组分为氟化的。在一些实施例中,第二组分包含丙烯酸酯。在一些实施例中,第二组分包含二氧化硅纳米颗粒。

[0007] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。本发明的其它特征、目标和优点根据描述和权利要求将显而易见。

附图说明

[0008] 图 1 示出根据现有技术的示例性多层制品。

[0009] 图 2 示出图 1 的根据现有技术的示例性多层制品在粘合界面处的组合物分布。

[0010] 图 3 示出了根据本发明的一些实施例的示例性制品。

[0011] 图 4 示出了在图 3 的示例性多层制品的整个互穿粘合层中的组合物分布。

[0012] 图 5 为针对实例 1 所获得的元素深度分布。

[0013] 图 6 为针对实例 2-1 所获得的元素深度分布。

[0014] 图 7 为针对实例 2-3 所获得的元素深度分布。

[0015] 图 8 为针对实例 2-6 所获得的元素深度分布。

[0016] 图 9 为针对实例 4 经五次衬垫再使用后所获得的元素深度分布。

[0017] 图 10 为针对实例 4 经十次衬垫再使用后所获得的元素深度分布。

[0018] 图 11 为针对实例 4 经十五次衬垫再使用后所获得的元素深度分布。

[0019] 图 12 为针对实例 7 所获得的元素深度分布。

[0020] 图 13 为针对实例 16 所获得的元素深度分布。

具体实施方式

[0021] 一般来讲,多层制品用于各种应用中。例如,通常难以找到一种同时提供所需整体性质(如机械强度、光学性质和厚度)和所需表面性质(如印刷接受性、光学性质、环境抗性等)的单一材料。通常,使用第一层以提供整体性质,同时使用粘合至第一层的第二层以提供所需表面性质。

[0022] 在其中仅提供第二层以赋予所需表面性质的应用中,通常存在提供尽可能薄的层的优点。然而,用于提供薄层的许多技术(如涂覆出自溶剂的稀释溶液、真空沉积、及溅镀涂覆)一般较为复杂并且会增加大量开支。此外,这些技术导致在邻近层之间产生尖锐的离散界面,其可导致可损害分层结构的附着性、完整性及整体性能的弱边界界面。

[0023] 尽管可获得用于组合第一层与第二层的多种方法(例如,涂覆和层合),但是第一层从第二层的非所需分离仍是常见问题。已使用各种技术来改善两个层之间的粘合,包括例如使用表面处理、底漆、粘合剂等。然而,除增加成本和制备此类产品的复杂性以外,这些方法仍可导致不良粘合,特别是在不同材料之间,例如在高表面能材料与低表面能材料之间。

[0024] 发明人已开发一种可在聚合物基底上施加均匀表面层的方法。一般来讲,通过包含表面层和基底的组分的互穿粘合层使表面层强力地粘合至基底。在一些实施例中,这些方法是无溶剂的并且无需使用真空。在一些实施例中,可使用基于连续纤维网的方法。

[0025] 在一些实施例中,可获得纳米级厚度(例如介于 10nm 和 200nm 之间(包括端值))的互穿层。在一些实施例中,可用更薄的层,例如介于 10nm 和 50nm 之间(包括端值),例如介于 20nm 和 50nm 之间(包括端值)。在一些实施例中,互穿层可介于 30nm 和 150nm 之间(包括端值),例如介于 50nm 和 150nm 之间(包括端值)。

[0026] 这些互穿粘合层的另一特征为:组合物作为整个粘合层的厚度的函数连续地变化。此特征可产生具有作为厚度的函数的连续变化折射率,而非可在离散界面处出现折射率突然变化的组合物的层。在一些实施例中,此特征在光学领域中具有重要影响。

[0027] 如本文所使用,术语“互穿聚合物网络”是指热固性互穿聚合物网络(在文献中经常简称为互穿聚合物网络)、热塑性互穿聚合物网络以及假互穿聚合物网络。传统的热固性互穿聚合物网络包含两种热固性聚合物,并且可通过例如将热固性可聚合聚合物的前体涂覆至热固性膜或涂层上而形成。类似地,热塑性互穿聚合物网络包含两种热塑性聚合物,并且可通过例如将热塑性可聚合聚合物的前体涂覆至热塑性膜上而形成。假互穿聚合物网络通常包含至少一种热塑性聚合物和至少一种热固性聚合物。此类假互穿聚合物网络可通过例如将热塑性可聚合聚合物的前体涂覆至热固性膜上,或例如将热固性可聚合聚合物的前体涂覆至热塑性膜上而形成。

[0028] 通过已知方法制得的典型多层制品在图 1 中示出。多层制品 100 由粘合至第二层 120 的第一层 110 组成。一般来讲,第一层 110 与第二层 120 之间的界面 130 是尖锐的,具有从构成第一层 110 的组分至构成第二层 120 的组分的组合物的突然阶跃性变化。

[0029] 根据本发明的一些实施例的多层制品在图 2 中示出。多层制品 200 包括粘合至第

二层 220 的第一层 210。互穿粘合层 230 在第一层 210 与第二层 220 之间形成。互穿粘合层 230 包括包含至少第一层 210 的第一组分 211 和至少第二层 220 的第二组分 221 的互穿网络。

[0030] 相比于在界面 130 处的组合物的急剧转变,互穿粘合层 230 的边界较不明显。如图 3 中所示,由线 212 所示的第一组分 211 的浓度从第一层 210 的本体,穿过互穿粘合层 230,朝向第二层 220 逐渐降低。类似地,由线 222 所示的第二组分 221 的浓度从第二层 220 的本体,穿过互穿粘合层 230,朝向第一层 210 逐渐降低。

[0031] 如图 3 中所示,第一和第二组分的浓度在整个粘合层中连续且相反地变化,这导致组合物或随组合物变化的性质(如折射率)无突然变化。相比之下,在类似于图 1 中所示的结构的单界面处,或在于两个基底之间使用单独粘合层的系统中的多界面处,将出现组合物的突然变化。

[0032] 在一些实施例中,互穿层可为表面层。如图 4 中所示,制品 300 包括第一层 310 和互穿表面层 340。互穿表面层 340 包括包含至少第一层 310 的第一组分 311 和至少第二组分 321 的互穿网络。形成此类表面层的方法如下所述。在一些实施例中,如图 4 中所示,第一层 310 的第一组分 311 存在于制品 300 的暴露表面 305 处。在一些实施例中,在暴露表面 305 处可存在不含第一组分 311 的表层。

[0033] 实例

[0034] 表 1:材料汇总

[0035]

衬垫	说明	来源
A	PET 膜上的专用 UV 固化硅氧烷(“UV10”)	CP 膜有限公司(CP Films, Inc.)
B	PET 衬垫上的专用硅氧烷(“4HLK”)	三菱(Mitsubishi)
C	双轴取向聚丙烯(BOPP)膜上的 碘鎓催化型 UV 固化硅氧烷	3M 公司
D	聚对苯二甲酸酯(PET)膜上的	3M 公司

[0036]

衬垫	说明	来源
	碘鎓催化型 UV 固化氟硅氧烷	
E	聚合物涂覆纸上的 铂催化型热固化氟硅氧烷	3M 公司
F	锡催化型缩合固化硅氧烷(“T10”)	CP 膜有限公司(CP Films, Inc.)
G	PET 上的含非原纤化 PTFE 的涂层	本文中所述
H	PET 上的含原纤化 PTFE 的涂层	本文中所述
I	PET 上的含原纤化 PTFE 的涂层	本文中所述
J	丙烯酸硬涂层	本文中所述
K	含亲水性纳米二氧化硅的层	本文中所述

[0037] 聚氨酯制备工序。通过将 6.0 克含有多官能异氰酸酯(DEMODUR N3300A,拜耳公司(Bayer Corp.))与 7.2 克聚酯二醇(K-FLEX188,King 实业公司(King Industries))混合,并且用 SPEEDMIXER(加速混合器)(南卡罗来纳州兰德隆的爱维科有限公司(Flaktec, Inc.

Landrum SC)) 以 3450rpm 混合 15 秒,从而制备聚氨酯前体混合物。

[0038] 双衬垫涂覆工序。使用间隙设定为 125 微米的缺口棒涂覆装置将所得混合物涂覆在两个基底之间。使混合物在室温条件下固化最少 16 小时。然后从所得的固化聚氨酯膜移除两个基底。

[0039] 单衬垫涂覆工序。使用间隙设定为 125 微米的缺口棒涂覆装置将所得混合物涂覆在基底上。使混合物在室温条件下固化最少 16 小时,其中混合物的一个表面与基底接触且相对表面暴露于空气中。然后从所得的固化聚氨酯膜移除基底。

[0040] XPS 工序。使用 x 射线光电子光谱法(“XPS”也称为化学分析用电子光谱法“ESCA”)检查膜的表面。在 XPS 中,聚焦 x 射线光束照射样品,以产生光电子,然后根据其能量和强度进行表征。光电子能量对于特定元素及其化学态而言具有特异性。XPS 提供对样品表面上的最外侧的 3 至 10 纳米(“nm”)的分析。在针对 0.1 至 1 原子 % 浓度范围内的大多数物质的检测限下,该技术可以检测元素周期表中除了氢和氦之外的所有元素。使用 PHI VersaProbe5000™XPS 系统(美国明尼苏达州钱哈森的 Ulvac-PHI 有限公司(Ulvac-PHI Inc., Chanhassen, Minnesota, USA))采集所有光谱,该系统使用单色铝 K- α x 射线激发源和以恒定通能模式操作的半球形电子能量分析仪。对于所有分析而言,在分析期间,测得仪器真空室中的基准压力为约 2×10^{-6} 帕斯卡(“Pa”)。

[0041] 在产生深度分布中的各步骤以调查模式记录光电子发射光谱。使用 117.4 电子伏特(“eV”)的通能及 0.50eV/步/数据点(其中 100 毫秒(“ms”)停留时间/数据点),采集粘合能在 0 至 1200eV 之间的这些调查光谱。使用针对样品表面所测得的 45° 光电子收集(飞离)角和 $\pm 20^\circ$ 的接受立体角记录所有光谱。在 50 瓦特功率下操作铝 K- α x 射线源,其在各分析样品上产生 200 微米(“ μm ”)直径的 x 射线光束。

[0042] 通过使用 Ulvac-PHI 型号 #06-C60C₆₀⁺(“C60+”)离子枪连续溅射蚀刻表面并记录适当的 XPS 光谱,获得各样品的元素深度分布。通过多次重复此过程,产生分布曲线(浓度与溅射时间)。由于溅射时间与所移除的材料厚度直接相关,因此这些分布曲线代表样品相对于深度的元素组成。使用 10 千电子伏特(“KeV”)原始射束能量和射束光栅区为 3 毫米(“mm”) $\times$ 3mm 的 10 毫微安(“nA”)射束电流,采集所有 C60+ 深度分布。以相对于样品表面所测得的 18° 入射角安装 C60+ 离子枪。如在沉积于硅片上的 100nm PMMA 薄膜上所测得, C60+ 蚀刻速率为 10nm/分钟。

[0043] 实例 1(EX-1)根据聚氨酯制备工序来制备聚氨酯前体混合物,并且根据双衬垫涂覆工序涂覆于两个衬垫 A 样品之间。将样品对准,使得在固化期间各衬垫样品的硅氧烷涂覆表面与混合物接触。

[0044] 移除衬垫之后,根据 XPS 工序获得元素深度分布。如图 5 中所示,将氮(“N”)及硅(“Si”)的原子浓度相对于溅射时间绘成曲线。氮为氨基甲酸酯的特征组分,而硅为硅氧烷释放材料的特征组分。如图 5 中所示,含有聚氨酯和硅氧烷的互穿聚合物层从实例 1 的表面(即,蚀刻时间=0 秒)延伸至约 20nm 的深度(蚀刻时间为 120 秒)。氮的表面浓度为 5.6 原子 %。

[0045] 实例 2-1 至 2-7。根据聚氨酯制备工序来制备混合物,不同的是通过添加渐增含量的二月桂酸二丁基锡催化剂(DABCO T12,空气化工产品有限公司(Air Products, Inc.))来加快聚氨酯的固化速度。将样品指定为 EX2-N,其中 N 等于所添加的二月桂酸二丁基锡催化

剂的滴数。每滴含有约 0.03 克的催化剂。因此,例如,EX2-1 含有一滴(约 0.03g)催化剂,而 EX2-7 含有 7 滴(约 0.21g)催化剂。

[0046] 根据双衬垫涂覆工序,将使用实例 EX2-1 至 EX2-6 的组合物制得的膜涂覆于两个衬垫 A 样品之间。收集作为 C60+ 溅射时间的函数的 XPS 光谱。在每种情况下,氮和硅分布指示互穿表面层从膜的表面延伸至约 15 至 20nm 的深度。在互穿层的表面、10nm 及 100nm 深度处的氮原子百分比汇总于表 2 中。实例 EX2-1、2-3 和 2-6 的深度分布分别示出于图 6、7 和 8 中。实例 EX2-7 固化太快以至于无法涂覆并且无法形成膜。

[0047] 表 2:作为催化剂浓度的函数的互穿粘合层厚度。

[0048]

实例	催化剂		硅深度		原子% N			深度分布
	滴数	克数	蚀刻时间(s)	(nm)	表面	10nm	100nm	
EX-1	0	0	120	20	5.6	8.7	9.5	图 5
EX 2-1	1	0.03	90	15	5.5	7.3	8.5	图 6
EX 2-2	2	0.06	90	15	4.1	7.9	9.1	--
EX 2-3	3	0.09	130	22	4.4	7.2	8.9	图 7
EX 2-4	4	0.12	120	20	4.1	7.9	8.9	--
EX 2-5	5	0.15	120	20	7.4	8.4	9.0	--
EX 2-6	6	0.18	90	15	4.7	6.6	8.9	图 8

[0049] 实例 3。以与实例 EX2-1 (一滴催化剂) 相同的方式制备并分析聚氨酯膜,不同的是将氨基甲酸酯根据单衬垫涂覆工序浇铸于仅一块衬垫 A 基底上(其中另一表面在固化时暴露于空气中)。作为溅射时间的函数的 XPS 光谱显示:在空气暴露表面上不存在硅,而在与硅氧烷释放材料接触的固化表面附近形成互穿粘合层。互穿层含有硅至约 10 至 20nm 的深度(溅射时间为约 90 至 120 秒),其中表面原子氮含量为 5.1%。

[0050] 实例 4。根据实例 EX2-1 中所用的工序制备一系列的聚氨酯膜。根据双衬垫涂覆工序制备总共十七种聚氨酯膜。制备第一种样品时所用的相同的两个衬垫 A 基底再用于各后续样品。在五次(图 9)、十次(图 10)和十五次(图 11)再使用之后,测量聚氨酯膜的表面组合物和深度分布。

[0051] 参见图 9 和 10,硅浓度指示在第 5 次再使用之后,互穿表面层的厚度为 15 至 20nm 并且其表面具有 5.9 原子%的氮。在第 10 次再使用之后,检测到互穿表面层的厚度为 10 至 15nm 并且其表面具有 8.8 原子%的氮。通过第 15 次再使用(参见图 11),如硅含量的尖峰和表面上不存在氮所指示,有大量硅氧烷转移至聚氨酯膜的表面。通过第 17 次再使用,先前的再使用已从衬垫 A 基底移除很多硅氧烷,以至于氨基甲酸酯无法从衬垫 A 的裸露 PET 基底剥离。

[0052] 实例 5 至 8 和比较例 CE-1。

[0053] 根据实例 EX2-1 (一滴催化剂) 中所用的工序来制备聚氨酯膜,不同的是用汇总于表 3 中的衬垫 B、C、D 或 E 代替衬垫 A 基底中的一者。移除衬垫,并且根据 XPS 工序分析固化聚氨酯膜的暴露表面。如表 3 中所汇总,互穿层含有氨基甲酸酯(如由氮分布所指示)及释放材料(如由 Ex. 5 和 Ex-6 的硅分布所指示;以及 Ex. 7 及 8 的硅和氟分布所指示)两者。Ex-7 的氮、硅和氟的深度分布示出于图 12 中

[0054] 表 3:实例 5 至 8 和比较例 CE-1 的汇总。

[0055]

实例	衬垫	释放	时间(s)	深度 (nm)	原子% N		
					表面	10nm	100nm
5	B	专用市售硅氧烷衬垫	130-150	20-25	5.6	7.0	8.5
6	C	碘鎓催化型 UV 固化硅氧烷	130-150	25-30	5.6	6.4	8.2
7	D	碘鎓催化型 UV 固化氟硅氧烷	280-300	45-50	0.5	2.0	8.8
8	E	铂催化型热固化氟硅氧烷	130-150	25-30	6.9	11.0	13.0

[0056] 使用衬垫 F (锡催化型缩合固化硅氧烷) 制备 CE-1 的四个样品, 并收集 XPS 光谱。三个样品在外部 150nm 未显示硅。一个样品显示一些硅, 但是仅 2 至 5nm 的深度。锡是用于氨基甲酸酯的已知催化剂, 而铂和碘鎓则不是。硅氧烷中锡的存在可加速氨基甲酸酯的固化, 从而阻止互穿网络的形成(类似于上述在 Ex. 2-7 中添加许多锡催化剂的效果)。

[0057] 实例 9. 根据实例 EX2-1 (一滴催化剂) 中所用的工序来制备聚氨酯膜, 不同的是在双衬垫涂覆工序中用 50 微米厚的双轴取向聚丙烯 (BOPP) 膜替换衬垫 A 基底中的一者。移除 BOPP 膜, 并且根据 XPS 工序来分析固化的聚氨酯膜的曝露表面。形成 50 至 60nm 厚 (250 至 300 秒的蚀刻时间) 的互穿表面层。互穿层含有氨基甲酸酯(如由氮分布所指示)和碳氢化合物(如由碳分布所指示)。

[0058] 比较例 2. 根据实例 EX2-1 (一滴催化剂) 中所用的工序来制备聚氨酯膜, 不同的是在双衬垫涂覆工序中用 50 微米厚的高密度聚乙烯 (HDPE) 膜替换衬垫 A 基底中的一者。移除 HDPE 膜, 并且根据 XPS 工序来分析固化的聚氨酯膜的曝露表面。无互穿表面层的迹象。不同于无定形硅氧烷和 BOPP 材料, HDPE 为晶体。

[0059] 实例 10. 将若干滴非固化性硅氧烷液体 (BYK-331) 施加至聚碳酸酯膜的表面。擦拭表面以提供硅氧烷液体的均匀薄层。然后根据实例 EX2-1 (一滴催化剂) 中所用的工序来制备聚氨酯膜, 不同的是在双衬垫涂覆工序中用经硅氧烷液体涂覆的聚碳酸酯膜替换衬垫 A 基底中的一者。移除聚碳酸酯膜, 并且根据 XPS 工序来分析固化的聚氨酯膜的曝露表面。检测到 20 至 30nm 厚 (80 至 110 秒蚀刻时间) 的包含氨基甲酸酯和硅氧烷的互穿表面层。

[0060] 实例 11 至 13. 四氟乙烯、六氟丙烯及亚乙烯基的聚合物 (32 重量 % 的固体氟聚合物胶乳, 其可以 THV200 购自明尼苏达州奥克代尔的得孚股份有限公司 (Dyneon LLC, Oakdale, Minnesota)) (900g) 与 352.9g 的四氟乙烯均聚物 (20.4 重量 % 的固体水分散体, 可以 PTFE5032 购自得孚股份有限公司) 共混。共混比率基于固体含量计为 80:20 重量 %。用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (在 2500g 去离子水中的 60g MgCl_2) 使胶乳共混物 (1252.9g) 凝结, 并用热水 (70°C) 清洗, 且在 130°C 下干燥 16 小时。

[0061] 随后, 在室温下通过振荡将干燥的氟聚合物共混物 (10g) 以 5 重量 % 溶于 MEK 溶剂 (190g) 中。将制备的氟聚合物分散体 - 溶液与在 5 重量 % 的甲醇中的 3-(2 氨基乙基) 氨基丙基三甲氧基硅烷混合。氟聚合物共混物含量与氨基硅烷的比例 (以重量 % 计) 为 95:5。

[0062] 用 3 号 Meyer 棒, 将所得涂料溶液涂覆于常规 PET 膜上。在常规气浮烘箱中干燥材料, 然后将所得涂层置于 120°C 的烘箱中 10 分钟。结果为经非原纤化氟聚合物涂覆的 PET 膜, 其被指定为衬垫 G。

[0063] 用纸巾擦亮衬垫 G 的氟聚合物涂层。这产生原纤化氟聚合物样品, 其被指定为衬垫 H。使用较低的氟聚合物涂层重量来重复此过程。所得的原纤化氟聚合物样品被指定为

衬垫 I。

[0064] 根据实例 EX2-1 (一滴催化剂) 中所用的工序来制备聚氨酯膜,不同的是用汇总于表 4 中的包含聚四氟乙烯 (PTFE) 的基底替换衬垫 A 基底中的一者。移除含有 PTFE 的基底,并且根据 XPS 工序来分析固化的聚氨酯膜的表面。如表 4 中所汇总,在每种情况下,检测到包含氨基甲酸酯(如由氮浓度所指示)和 PTFE (如由氟浓度所指示)的表面层。

[0065] 表 4:实例 11 至 13 的汇总。

[0066]

实例	衬垫	含氟聚合物	时间 (s)	深度 (nm)	原子%氮		
					表面	10nm	100nm
11	G	非原纤化	80-100	15-20	7.4	7.5	9.0
12	h	原纤化	400-425	65-70	3.6	6.8	9.0
13	I	原纤化	300-325	45-50	7.1	7.4	9.2

[0067] 实例 14。衬垫 J 的制备。通过将丙烯酸异硬脂酯(NK ESTER ISA,购自大阪有机化学工业株式会社 (Osaka Organic Chemical Industry Ltd.)),丙烯酸十八烷基酯 (NK ESTER STA) 和 EBECRYL P36 光引发剂(丙烯酸酯化的二苯甲酮衍生物,Daice-UCB 有限公司 (Daice-UCB Co., Ltd)) 以 50/50/0.4 的单体比率注入固体含量为 60 重量%的 50:50 乙酸乙酯 / 庚烷的共混物中,从而制备丙烯酸硬涂层。然后,注入 0.3 份的引发剂 V-601(2,2'-偶氮二(2-丙酸甲酯)),接着用氮气吹扫容器中的内容物 10 分钟。将容器密封,并置于保持在 50℃的旋转恒温浴中。反应持续 24 小时。

[0068] 根据实例 EX2-1 (一滴催化剂) 中所用的工序来制备聚氨酯膜,不同的是在双衬垫涂覆工序中用经丙烯酸类聚合物硬涂层涂覆的 PET 膜(衬垫 J) 替换衬垫 A 基底中的一者。移除衬垫 J,且根据 XPS 工序分析固化聚氨酯膜的曝露表面。检测到 30 至 35nm 厚的包含聚氨酯(如由氮浓度所指示)和丙烯酸酯(如由氧浓度所指示)的互穿表面层。

[0069] 实例 15。衬垫 K 的制备。在圆底烧瓶中,将 1195 克的 NALCO2327 二氧化硅溶胶(可购自纳尔科化学公司 (Nalco Chemical Co.)),胶态二氧化硅颗粒的 pH 为 9.3 的铵离子稳定化分散体,40% 固体,平均粒径为 20 纳米);118 克的 N,N-二甲基丙烯酰胺(可购自奥德里奇化工公司 (Aldrich Chemical Co.));120 克的甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙酯偶联剂(可购自奥德里奇化工公司);和 761 克的季戊四醇三丙烯酸酯(SR444 - 宾夕法尼亚州西彻斯特的沙多玛公司 (SARTOMER COMPANY, WEST CHESTER, PA.)) 混合。然后将圆底烧瓶安装于 BUCHI R152 旋转蒸发仪(可购自瑞士弗拉维尔的步琪有限公司 (Buchi Laboratory AG, Flanil, Switzerland)) 的真空管线,其中将浴温设定为 55℃。使 50% 去离子水 /50% 防冻剂的冷冻混合物经由冷却旋管再循环。在 25 托的减压下移除挥发性组分,直至蒸馏速率降低至小于 5 滴 / 分钟(大约 2 小时)。所得材料(1464 克)为 N,N-二甲基丙烯酰胺和季戊四醇三丙烯酸酯单体的混合物中的丙烯酸酯化的二氧化硅颗粒的澄清液体分散体(陶瓷聚合物组合物)。将 1282 克的异丙醇、87 克的水、29 克的 TINUVIN292 受阻胺和 36 克的 IRGACURE184 光引发剂添加至混合物中。最终组合物含有约 50% 固体并且外观上为琥珀色至混浊。

[0070] 使用 3 号绕线棒(纽约韦伯斯特的 R. D. S. (R. D. S. Webster N. Y.)),将所得组合物涂覆在衬垫 J 上。使用由辐深公司 (Fusion System Corporation) 制造的具有 164mJ/cm²

紫外 (UV) 辐射能密度的高压汞灯 (H 型), 使涂层膜固化, 以获得在释放衬垫膜上的固化硬涂层 (指定为衬垫 K)。

[0071] 根据实例 EX2-1 (一滴催化剂) 中所用的工序来制备聚氨酯膜, 不同的是在双衬垫涂覆工序中用衬垫 K 替换衬垫 A 基底中的一者。移除衬垫 K, 留下粘合至固化聚氨酯膜的含有纳米二氧化硅的丙烯酸类聚合物。所得制品显示三个不同区域。

[0072] 最外层为具有二氧化硅纳米颗粒的丙烯酸硬涂层, 其指示至少一部份硬涂层整体转移至氨基甲酸酯膜。还存在纯聚氨酯支承层。在这些层之间, 检测到含有氨基甲酸酯和含有二氧化硅的硬涂层的互穿粘合层。

[0073] 根据 XPS 工序来分析样品, 不同的是以 Ar⁺ 来蚀刻最外层 (用 C60⁺ 刻互穿层和氨基甲酸酯层)。检测到 150nm 厚 (10,000 至 11,000 秒蚀刻时间) 的包含氨基甲酸酯 (如由氮浓度所指示)、丙烯酸酯 (如由氧浓度所指示) 和二氧化硅 (如由硅浓度所指示) 的互穿粘合层。互穿粘合层位于聚氨酯与含有纳米二氧化硅的丙烯酸酯聚合物的表面层之间。表面层不含可检测的氮, 其指示含有纳米二氧化硅的丙烯酸类聚合物层的最外层表面不存在氨基甲酸酯。

[0074] 实例 16。根据双衬垫涂覆工序, 使用两部分硫醇固化型环氧树脂粘合剂 (DP100, 可购自 3M Company) 代替聚氨酯前体混合物来制备样品。这些基底两个都为衬垫 A。使环氧树脂固化过夜, 然后移除衬垫 A, 并分析环氧膜的曝露表面。如图 13 中所示, 检测到 23 至 30nm 厚的包含氨基甲酸酯 (如由氮浓度所指示) 和环氧树脂 (如由来自硫醇固化剂的硫浓度所指示) 的互穿表面层。

[0075] 实例 17。微结构化的互穿聚合物层。

[0076] 使用一侧经低密度聚乙烯涂覆并且另一侧经高密度聚乙烯涂覆的聚合物涂层牛皮纸来制备微结构化衬垫。用不含锡的硅氧烷释放材料涂覆此基底。根据 W02009/131792A1 压印样品, 以提供深度为 25 微米并且间隙为 192 微米的锥形结构的图案。

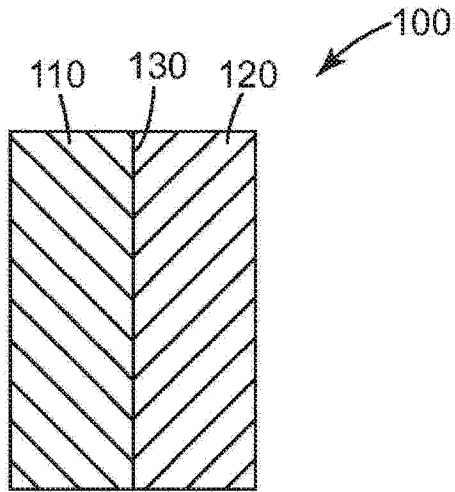
[0077] 通过将 13.4 克的多官能异氰酸酯 (DEMODUR N3300A)、15.0 克的聚酯二醇 (K-FLEX188)、1.25 克的颜料分散体 (分散于 K-FLEX188 聚酯二醇中的 10 重量 % 碳黑) 和 0.035g 的二月桂酸二丁基锡催化剂 (DABCO T12) 混合, 从而制备聚氨酯前体混合物。根据双衬垫涂覆工序使用微结构化硅氧烷涂覆的释放衬垫作为其中一个基底来制备固化聚氨酯膜。所得的固化聚氨酯膜具有对应于衬垫的微结构特征的微结构化表面。使用 XPS 工序分析氨基甲酸酯膜的微结构化表面以确定互穿表面层的存在。数据

[0078] 比较例 3。通过将聚氨酯前体浇注于各基底上并使氨基甲酸酯在与基底接触的同时固化来制备上述实例。如上所述, 形成互穿粘合层。为作比较, 评估基于聚酯的热塑性聚氨酯聚合物 (A65, 购自亨斯迈公司 (Huntsman))。使聚合物聚氨酯在 240°C 的真空烘箱中熔化, 并使用缺口棒涂布机将其涂覆于两块经不含锡的硅氧烷涂覆的释放衬垫 (CERAPEEL WD/WHF, 购自三井塑料有限公司 (Mitsui Plastics)) 之间。将加热板置于涂布机基床的下方, 并转至最高设置以在浇注膜之前加热基床。使用 XPS 工序分析所得样品。检测到仅 6-8nm 厚的表面硅氧烷层。此层含有小于 1.7 原子 % 的氮。小于 10nm 的厚度和低原子 % 氮指示缺乏纳米级互穿层。

[0079] 本发明的各种制品可用于各种应用中。互穿聚合物网络界面的存在可应用于多个领域, 包括界面粘附改善和 / 或控制、防指纹以及用于特性优化的表面能改性。使用通过各

种本发明方法所产生的薄层允许定制表面特性,而没有与施用较厚表面层相关的成本和材料性质缺点。互穿聚合物网络界面的存在还可用于实现适用于透镜、微透镜、防眩应用、用于光导装置核心的可挠性包覆低折射率外层、高透射率光学层合物、梯度折射率的透镜等的所需光学性质。其它可能的应用包括例如太阳能电池、光学显示器和眼科应用。

[0080] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。



现有技术

图 1

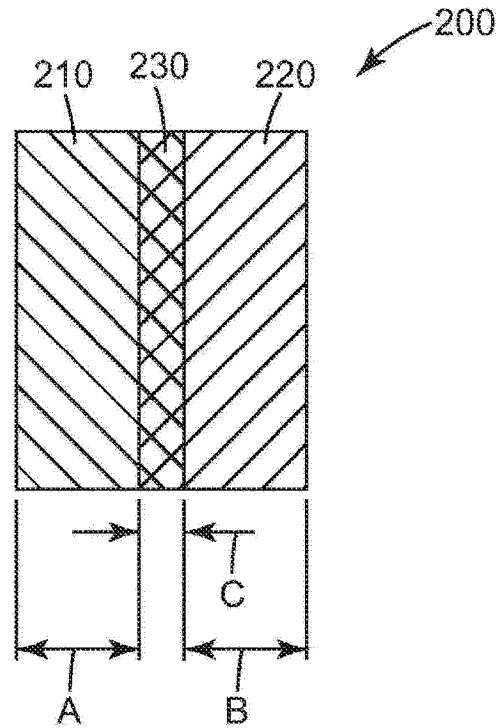


图 2

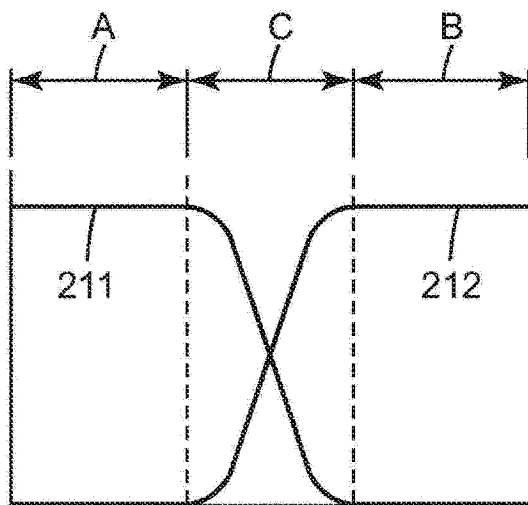


图 3

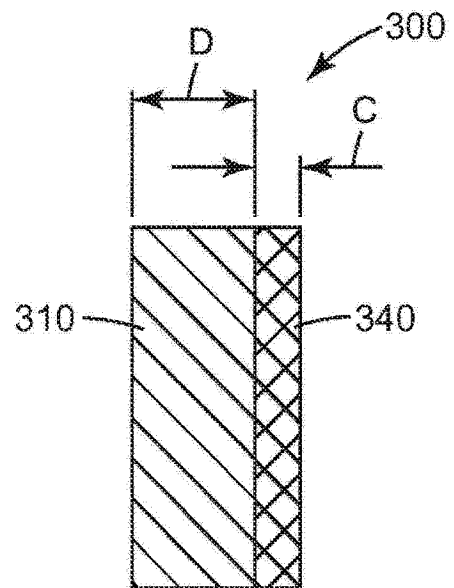


图 4

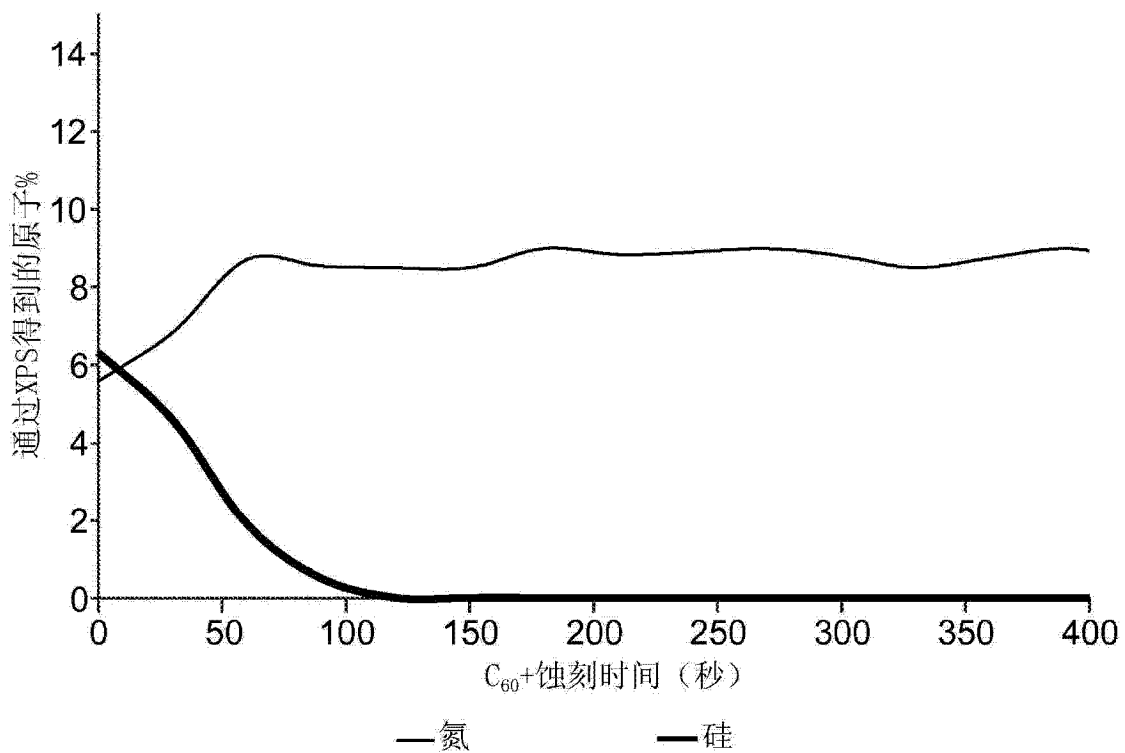


图 5

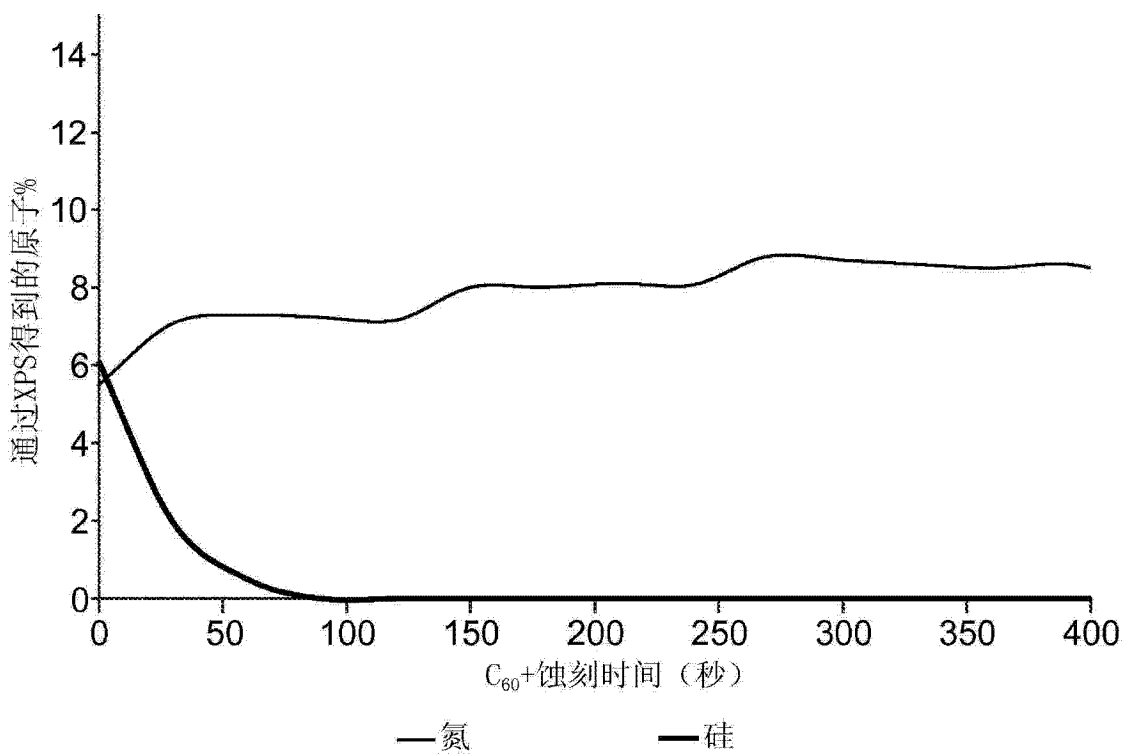


图 6

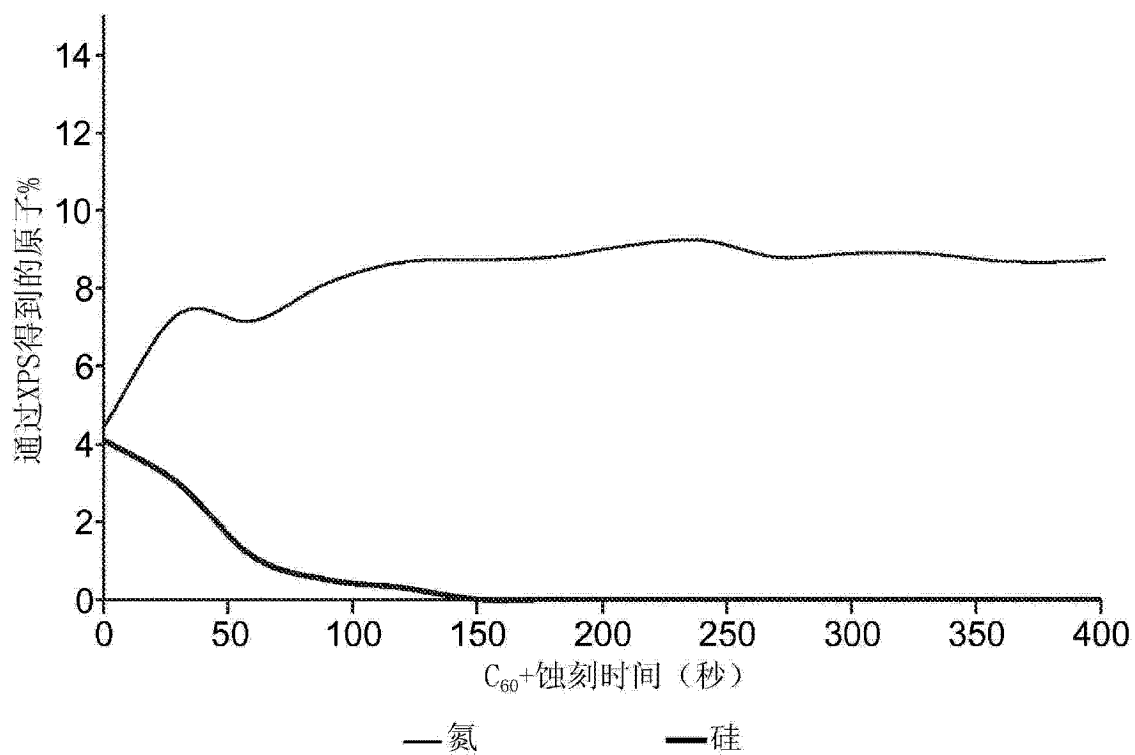


图 7

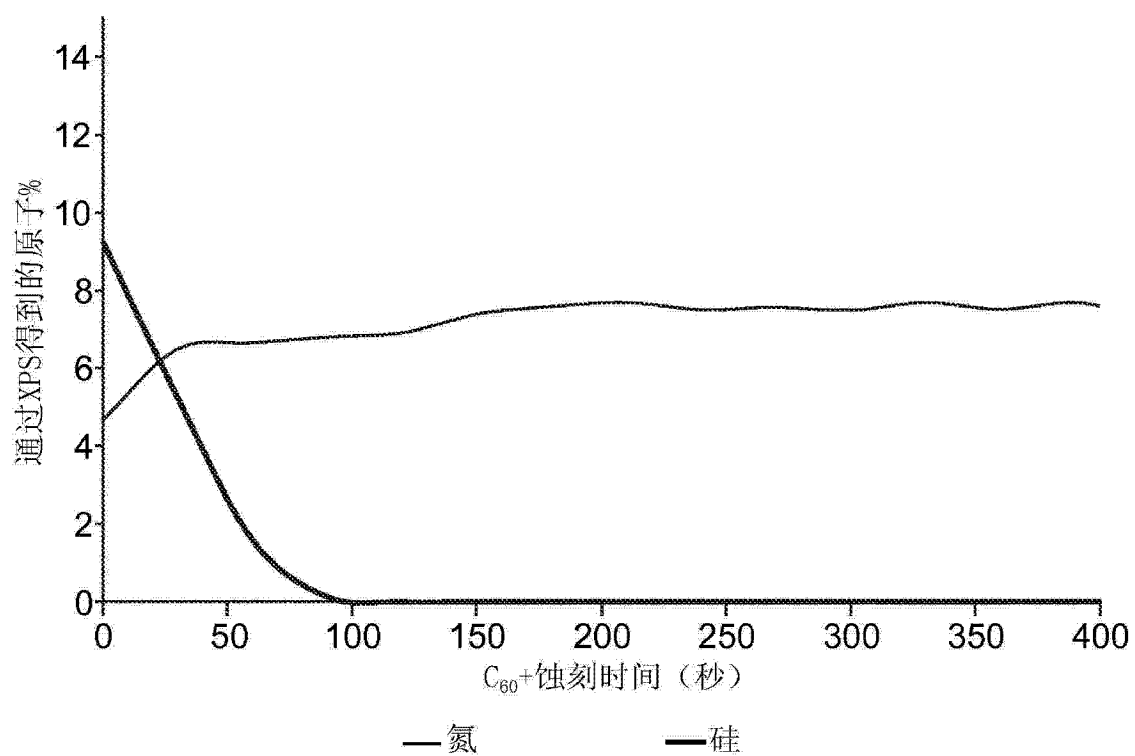


图 8

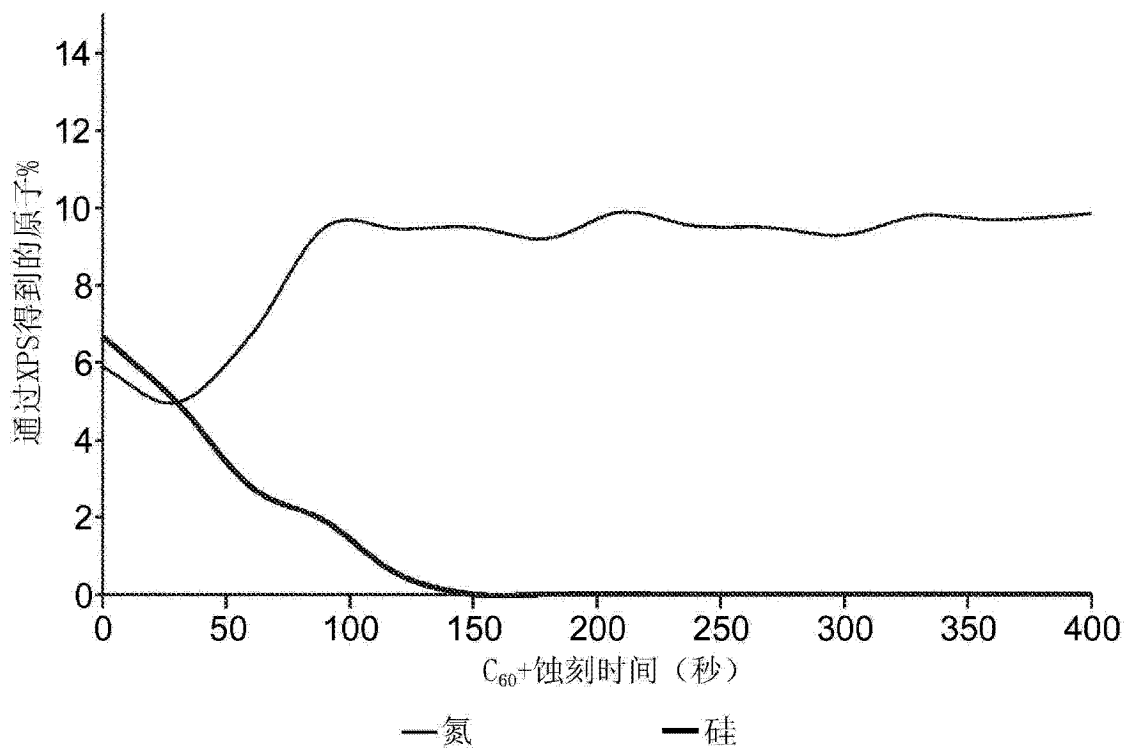


图 9

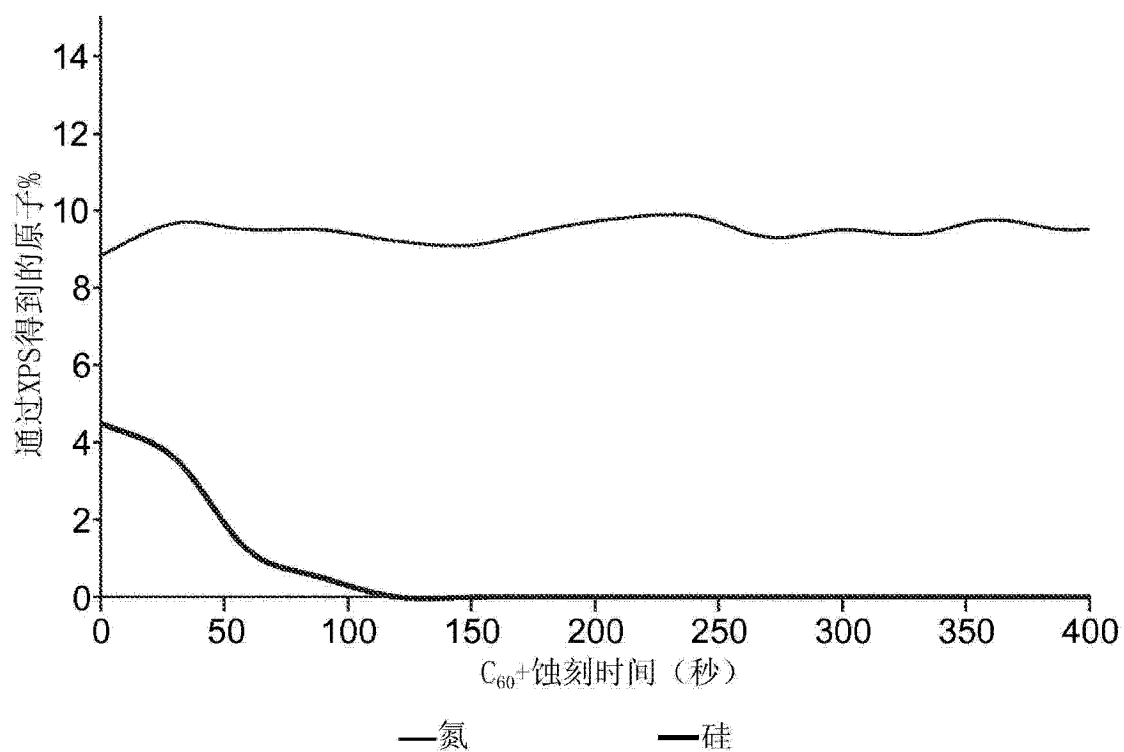


图 10

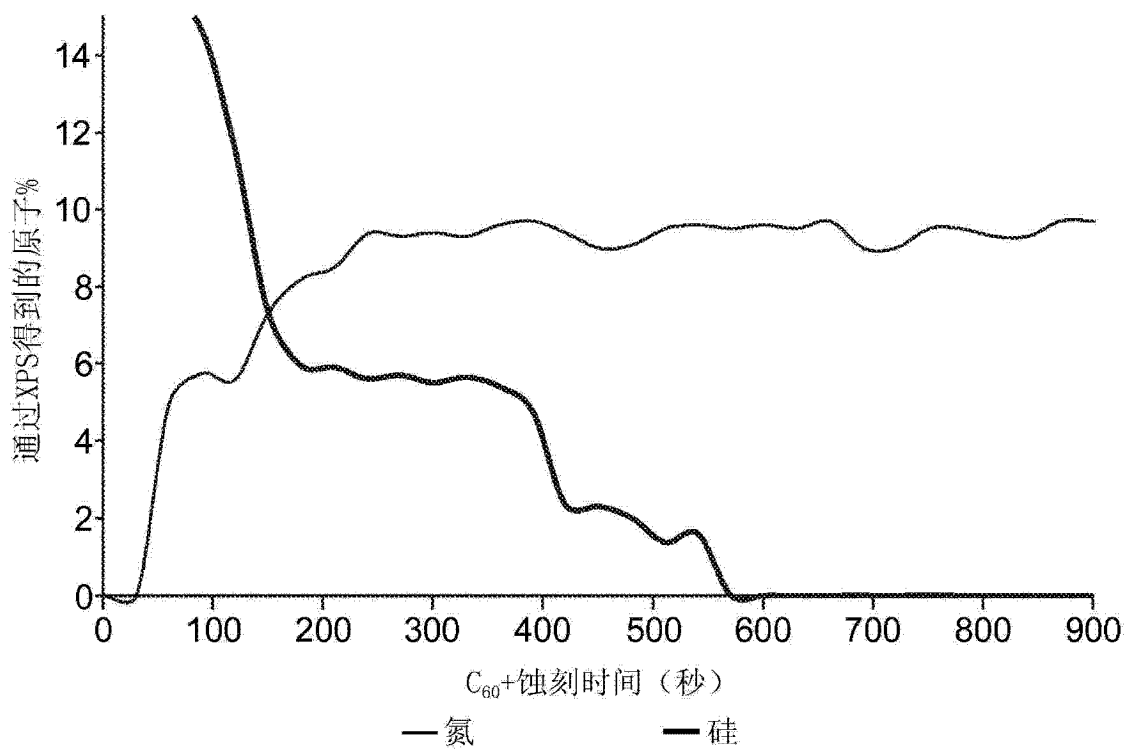


图 11

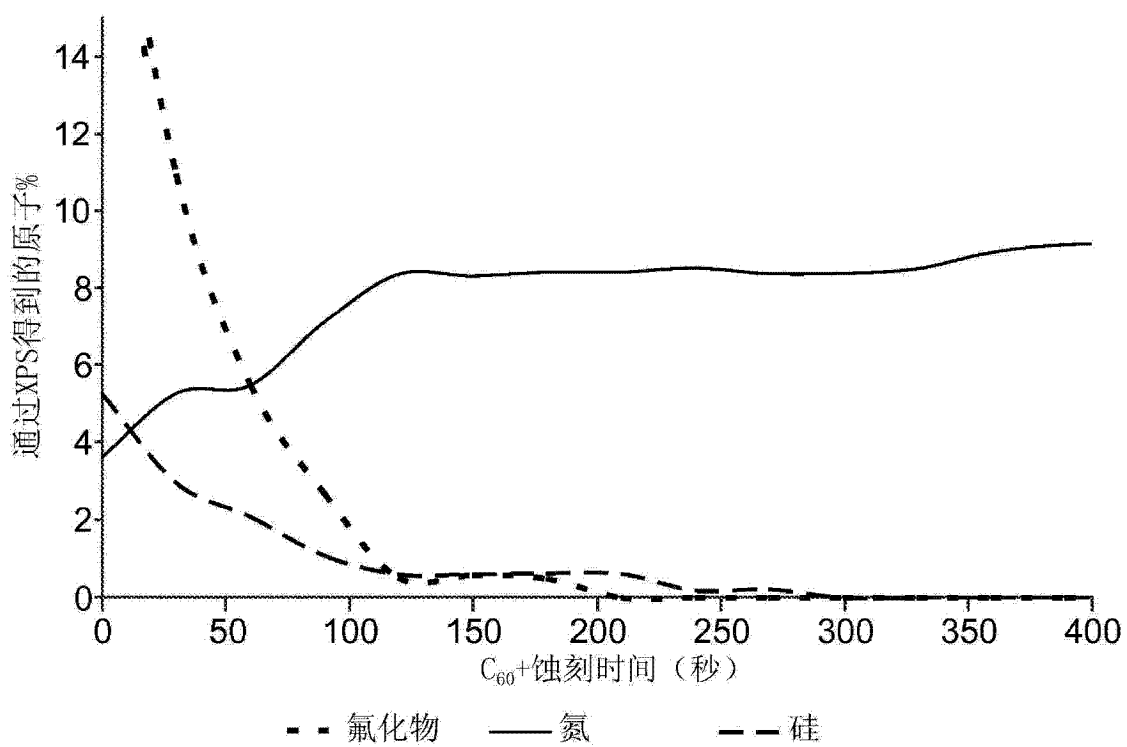


图 12

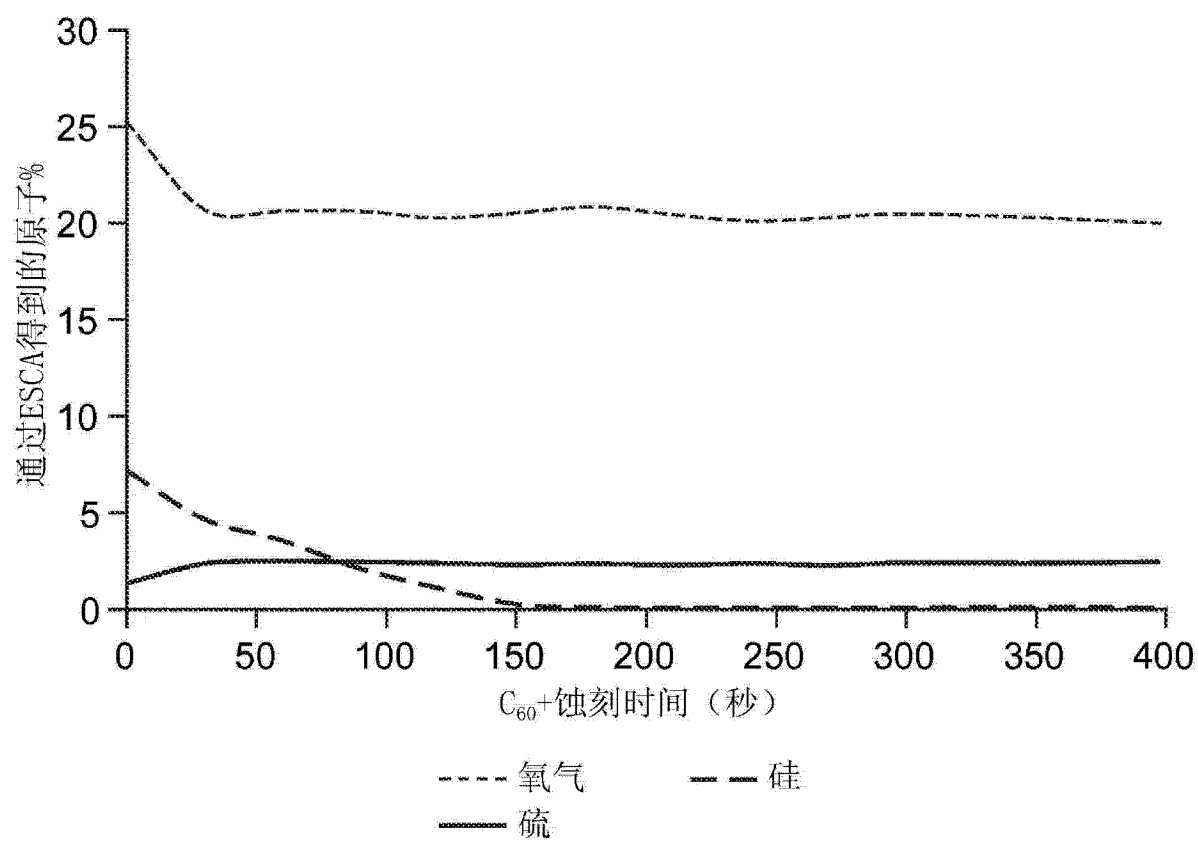


图 13