



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108136740 B

(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201680057929.5

特伦顿·J·沃尔特

(22)申请日 2016.09.27

马丁·B·沃克

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108136740 A

(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 高钊 李小山

(43)申请公布日 2018.06.08

(30)优先权数据

62/235,481 2015.09.30 US

(51)Int.Cl.

B32B 17/10(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

B32B 7/023(2019.01)

B32B 38/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/053906 2016.09.27

(56)对比文件

KR 20050100904 A,2005.10.20

CN 1768094 A,2006.05.03

CN 1768094 A,2006.05.03

CN 101346448 A,2009.01.14

CN 1186504 A,1998.07.01

US 2011/0171480 A1,2011.07.14

US 2011/0206640 A1,2011.08.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/058758 EN 2017.04.06

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 王东辰

(72)发明人 奥德蕾·A·舍曼

克拉里·哈特曼-汤普森

凯莱布·T·纳尔逊

约翰·P·贝茨尔德

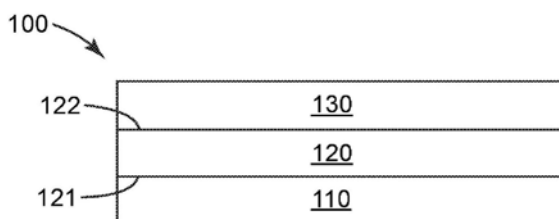
权利要求书2页 说明书31页 附图10页

(54)发明名称

包括玻璃状层的复合结构和形成方法

(57)摘要

本发明公开了一种复合结构,所述复合结构包括含有有机硅嵌段共聚物的第一层;过渡层,所述过渡层具有与所述第一层接续的第一表面和第二相背对表面,所述过渡层由所述第一层的有机硅嵌段共聚物形成;和与所述过渡层的所述第二表面接续的玻璃状层,所述玻璃状层的至少一部分由所述过渡层形成。



1. 一种复合结构,所述复合结构包括:

第一层,所述第一层包含有机硅嵌段共聚物;

过渡层,所述过渡层具有与所述第一层接续的第一表面和背对所述第一表面的第二表面,所述过渡层由所述第一层的有机硅嵌段共聚物形成;

玻璃状层,所述玻璃状层与所述过渡层的所述第二表面接续,所述玻璃状层的至少一部分由所述过渡层形成;其中所述过渡层和所述玻璃状层是通过等离子体处理所述第一层或所述第一层的材料、所述第一层的上表面或上部、或前体第一层而形成的。

2. 根据权利要求1所述的复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物为缩合有机硅嵌段共聚物。

3. 根据权利要求1所述的复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物包含有机硅聚乙二酰胺共聚物、有机硅聚脲共聚物或它们的组合。

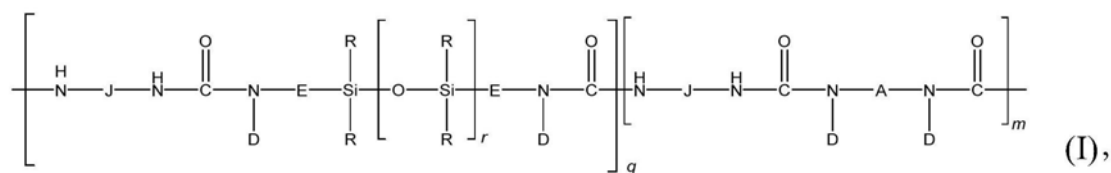
4. 根据权利要求1所述的复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物为粘合剂。

5. 根据权利要求1所述的复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物为压敏粘合剂。

6. 根据权利要求1所述的复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物包含有机硅聚乙二酰胺共聚物、有机硅聚脲共聚物或它们的组合;以及增粘树脂。

7. 根据权利要求6所述的复合结构,其中所述增粘树脂包含MQ增粘树脂。

8. 根据权利要求1所述的复合结构,其中所述第一层包含:



其中

每个R为这样的部分,其独立地为:具有1至12个碳原子的未被取代或者被三氟烷基或乙烯基基团取代的烷基部分;乙烯基或由式 $\text{R}^2(\text{CH}_2)_a\text{CH}=\text{CH}_2$ 表示的高级烯基,其中 R^2 为 $-(\text{CH}_2)_b-$ 或 $-(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}-$ 且a为1、2或3;b为0、3或6;并且c为3、4或5;具有6至12个碳原子的未被取代或者被烷基、氟代烷基或乙烯基基团取代的环烷基部分;或具有6至20个碳原子的未被取代或者被烷基、环烷基、氟代烷基和乙烯基基团取代的芳基部分,或者R为全氟烷基基团、或含氟基团或含全氟醚的基团;

每个J为多价基,所述多价基为具有6至20个碳原子的亚芳基或亚芳烷基、具有6至20个碳原子的亚烷基或亚环烷基;

每个E为多价基,所述多价基独立地为具有1至10个碳原子的亚烷基、具有6至20个碳原子的亚芳烷基或亚芳基;

每个D选自由以下项组成的组:氢、具有1至10个碳原子的烷基、苯基和完成包含A或E的环结构以形成杂环的基团;

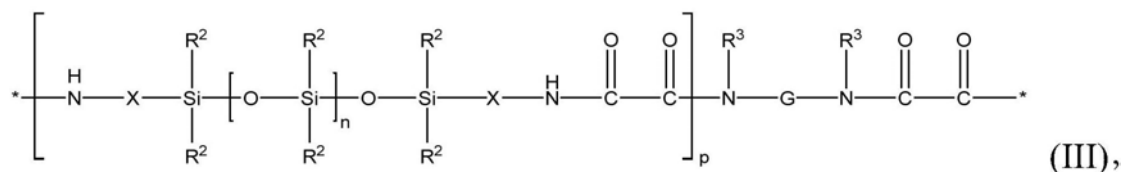
每个A为选自由亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、亚杂烷基以及它们的混合物组成的组的多价基;

m为0至1000的数;

q为至少1的数;并且

r为至少10的数。

9. 根据权利要求1所述的复合结构,其中所述第一层包含:



其中

每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基,其中至少50%的 R^2 基团为甲基;

每个X独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

G为二价基团,其为与式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团相同的残基单元,

其中 R^3 为氢或烷基,或者 R^3 与G以及它们两者所连接的氮一起形成杂环基团;

n独立地为40至1500的整数;

下标p为1至10的整数。

10. 一种制品,所述制品包括:

主要结构;和

复合结构,所述复合结构设置在所述主要结构的至少一些表面上,所述复合结构包括:

第一层,所述第一层包含有机硅嵌段共聚物;

过渡层,所述过渡层具有与所述第一层接续的第一表面和背对所述第一表面的第二表面,所述过渡层由所述第一层的有机硅嵌段共聚物形成;

玻璃状层,所述玻璃状层与所述过渡层的所述第二表面接续,所述玻璃状层的至少一部分由所述过渡层形成;其中所述过渡层和所述玻璃状层是通过等离子体处理所述第一层或所述第一层的材料、所述第一层的上表面或上部、或前体第一层而形成的。

包括玻璃状层的复合结构和形成方法

发明内容

[0001] 本文公开了复合结构,其包括含有有机硅嵌段共聚物的第一层;过渡层,该过渡层具有与第一层接续的第一表面和第二相背对表面,过渡层由第一层的有机硅嵌段共聚物形成;和与过渡层的第二表面接续的玻璃状层,玻璃状层的至少一部分由过渡层形成。

[0002] 本文还公开了包括主要结构和设置在主要结构的一些表面上的复合结构的制品,该复合结构包括含有有机硅嵌段共聚物的第一层;过渡层,该过渡层具有与第一层接续的第一表面和第二相背对表面,过渡层由第一层的有机硅嵌段共聚物形成;和与过渡层的第二表面接续的玻璃状层,该玻璃状层的至少一部分由过渡层形成。

[0003] 还公开了形成包括玻璃状层的结构的方法,该方法包括沉积前体第一层,该前体第一层包含有机硅嵌段共聚物;以及等离子体处理前体第一层以将有机硅嵌段共聚物中的至少一些转化为玻璃状层。

[0004] 通过阅读以下具体实施方式,这些以及各种其它特征和优点将显而易见。

附图说明

[0005] 结合附图,参考以下对本公开的各种实施方案的详细说明,可更全面地理解本公开,其中:

[0006] 图1是例示性复合结构的一部分的横截面。

[0007] 图2示出对于来自实施例的经 O_2 -SiMe₄等离子体处理的样品E1,使用X射线光电子光谱法(XPS)测量的碳(C)、氧(O)和硅(Si)的原子百分比。

[0008] 图3示出对于来自实施例的仅经 O_2 等离子体处理的样品E1,使用X射线光电子光谱法(XPS)测量的碳(C)、氧(O)和硅(Si)的原子百分比。

[0009] 图4示出对于来自实施例的经 O_2 -SiMe₄等离子体处理的样品E2,使用X射线光电子光谱法(XPS)测量的碳(C)、氧(O)和硅(Si)的原子百分比。

[0010] 图5示出对于来自实施例的仅经 O_2 等离子体处理的样品E2,使用X射线光电子光谱法(XPS)测量的碳(C)、氧(O)和硅(Si)的原子百分比。

[0011] 图6示出在1500倍放大率下在实施例中形成的边缘密封件的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0012] 图7示出在15,000倍放大率下在实施例中形成的边缘密封件的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0013] 图8示出六角结构化E3层的表面(在去除结构化衬垫之后)的光学显微镜图像。

[0014] 图9示出线性结构化E3层的表面(在去除结构化衬垫之后)的光学显微镜图像。

[0015] 图10示出在 O_2 -SiMe₄等离子体处理后的六角结构化E3层的表面的光学显微镜图像。

[0016] 图11示出在 O_2 -SiMe₄等离子体处理后的线性结构化E3层的表面的光学显微镜图像。

[0017] 图12示出在 O_2 -SiMe₄等离子体处理前的线性结构化E3层的表面的SEM图像。

- [0018] 图13示出在O₂-SiMe₄等离子体处理后的线性结构化E3层的表面的SEM图像。
- [0019] 图14示出六角结构化E3层的表面(在去除结构化衬垫之后)的SEM图像。
- [0020] 图15示出在O₂-SiMe₄等离子体处理后的六角结构化E3层的表面的SEM图像。
- [0021] 图16示出在1500倍放大率下拉伸时经等离子体处理的E2样品的SEM图像。
- [0022] 图17示出在5000倍放大率下拉伸时经等离子体处理的E2样品的SEM图像。
- [0023] 图18示出在用标记物绘制线条之后未经处理的E1的摄影图像。
- [0024] 图19示出在用标记物绘制线条之后经等离子体处理后11天的E1的摄影图像。
- [0025] 图20示出在用标记物绘制线条之后经等离子体处理后11天的C2的摄影图像。

具体实施方式

[0026] 在下面的具体实施方式中,参考了形成说明的一部分的附图,并且在附图中通过举例说明的方式示出了若干具体实施方案。应当理解,在不脱离本公开的范围或实质的情况下,可设想并进行其它实施方案。因此,以下具体实施方式不被认为具有限制意义。

[0027] 除非另外指明,否则本文所使用的所有科学和技术术语具有在本领域中普遍使用的含义。本文提供的定义旨在有利于理解本文频繁使用的某些术语,并且并非旨在限制本公开的范围。

[0028] 除非上下文另外清楚地指定,否则如本说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖具有多个指代物的实施方案。

[0029] 除非上下文另外清楚地指定,否则如本说明书和所附权利要求中使用的,术语“或”一般以其包括“和/或”的意义使用。术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部,或者所列要素中的任意两个或更多的组合。

[0030] 如本文所用,“具有”、“包括”、“包含”等均以其开放性意义使用,并且一般意指“包括但不限于”。应当理解,“基本上由……组成”、“由……组成”等等包含在“包括”等等之中。如本文所用,当“基本上由……组成”涉及组合物、产物、方法等时,意指组合物、产物、方法等的组成要素限于所枚举的组成要素,以及对该组合物、产物、方法等的基本特性和新颖特性无实质性影响的任何其它组成要素。

[0031] 词语“优选的”和“优选地”指在某些情况下可提供某些有益效果的本发明实施方案。然而,在相同的情况或其它情况下,其它实施方案也可是优选的。此外,对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其它实施方案是不可用的,并且并不旨在将其它实施方案排除在本公开(包括权利要求书)的范围之外。

[0032] 另外,在本文中,通过端点表述的数值范围包括该范围内所含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等,或者10或更少,包括10、9.4、7.6、5、4.3、2.9、1.62、0.3等)。当值的范围“多达”某个特定值时,该值包括在该范围内。

[0033] 为了清楚起见在本文中参照附图来描述本文提及的诸如“顶部”、“底部”、“左侧”、“右侧”、“上部”、“下部”的任何方向以及其它方向和取向,但是这些方向和取向并非要对实际的装置或系统或者装置或系统的用途进行限制。如本文所述的装置或系统可在多种方向和取向上使用。

[0034] 如本文所用,术语“接续”解释了两个物体(例如两个表面或层)的关系,这两个物体共享共同的边界或者接触。如本文所用,术语“相邻”解释了两个物体(例如两个表面或

层)的关系,这两个物体彼此靠近但不一定接触。相邻包括接续。

[0035] 如本文所用,术语“粘合剂”是指可用于将两个粘附体粘附在一起的聚合物组合物。粘合剂的一个示例为压敏粘合剂。

[0036] 本领域普通技术人员熟知压敏粘合剂组合物具有包括如下在内的性质:(1)有力且持久的粘着性,(2)用手指轻轻一压就能粘附,(3)足以保持在粘附体上的能力,和(4)有足够的内聚强度以从粘附体干净地移除。已发现很好地用作压敏粘合剂的材料为经设计和配制而表现出所需粘弹性,从而使得粘着性、剥离附着力和剪切保持力达到所需平衡的聚合物。获得特性的适当平衡不是简单的方法。

[0037] 如本文所用,术语“基于有机硅的”是指含有有机硅单元的大分子。术语有机硅或硅氧烷可互换使用,并且是指具有二烷基或二芳基硅氧烷($-\text{SiR}_2\text{O}-$)重复单元的单元。

[0038] 如本文所用,术语“基于脲的”是指大分子,其为包含至少一个脲键的嵌段共聚物。

[0039] 如本文所用,术语“基于酰胺的”是指大分子,其为包含至少一个酰胺键的嵌段共聚物。

[0040] 如本文所用,术语“基于氨基甲酸酯的”是指大分子,其为包含至少一个氨基甲酸酯键的嵌段共聚物。

[0041] 术语“烯基”是指为烯烃基的一价基团,该烯烃是具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可以为直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且通常包含2至20个碳原子。在一些实施方案中,烯基包含2至18个、2至12个、2至10个、4至10个、4至8个、2至8个、2至6个或2至4个碳原子。示例性的烯基基团包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0042] 术语“烷基”是指为烷烃基的一价基团,该烷烃为饱和烃。烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合,并且通常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中,烷基基团包含1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。烷基基团的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0043] 术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

[0044] 术语“卤代烷基”是指具有至少一个被卤素替代的氢原子的烷基。一些卤代烷基基团为氟代烷基基团、氯代烷基基团和溴代烷基基团。术语“全氟烷基”是指其中所有氢原子均被氟原子替代的烷基基团。

[0045] 术语“芳基”是指为芳族和碳环的一价基团。芳基可具有与芳环相连或稠合的一至五个环。其它环结构可为芳族的、非芳族的或它们的组合。芳基基团的示例包括但不限于苯基、联苯基、三联苯基、蒽基(anthryl)、萘基、苊基、蒽醌基、菲基、蒽基(anthracenyl)、芘基、花基和芴基。

[0046] 术语“亚烷基”是指为烷烃的基团的二价基团。亚烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合。亚烷基常常具有1至20个碳原子。在一些实施方案中,亚烷基包含1至18个、1至12个、1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子。亚烷基的基团中心可在相同碳原子(即烷叉基)或不同碳原子上。

[0047] 术语“亚杂烷基”是指包括至少两个通过硫基、氧基或 $-\text{NR}-$ 连接的亚烷基基团的二价基团,其中R为烷基。亚杂烷基可以是直链的、支链的、环状的、被烷基基团取代的或它们的组合。一些亚杂烷基为聚氧化烯,其中杂原子为氧,诸如例如

[0048] $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0049] 术语“亚芳基”是指为碳环和芳族的二价基团。该基团具有相连、稠合或它们的组合的一至五个环。其它环可为芳族的、非芳族的或它们的组合。在一些实施方案中,亚芳基基团具有至多达5个环、至多达4个环、至多达3个环、至多达2个环或一个芳环。例如,亚芳基基团可为亚苯基。

[0050] 术语“亚杂芳基”是指为碳环和芳族并且包含杂原子诸如硫、氧、氮或卤素诸如氟、氯、溴或碘的二价基团。

[0051] 术语“亚芳烷基”是指式 $-\text{Ra}-\text{Ara}-$ 所示的二价基团,其中 Ra 为亚烷基,并且 Ara 为亚芳基(即亚烷基与亚芳基键合)。

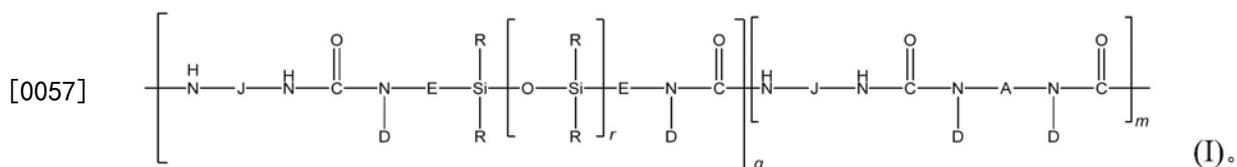
[0052] 术语“烷氧基”是指式 $-\text{OR}$ 的一价基团,其中 R 为烷基基团。

[0053] 本文公开了复合结构,其包括含有有机硅嵌段共聚物的第一层、玻璃状层以及位于两者之间的过渡层。还公开了形成结构的方法,该方法包括沉积包含有机硅嵌段共聚物的第一层和等离子体处理所述第一层以在其间形成玻璃状层和过渡层。本文公开了令人惊讶的发现,即有机硅嵌段共聚物层的表面(其为疏水性表面)的等离子体处理可以将该表面转化成稳定的玻璃状表面,该玻璃状表面是亲水性表面。玻璃状表面随时间推移保持稳定,没有任何附加的处理或特殊处理。玻璃状表面可以具有在其上形成的附加层,可以形成在各种表面上,可以在形成之后层合至其自身(以形成其多层构造),或它们的任何组合。本文形成和公开的复合结构可用于许多应用,包括图形应用和显示应用。

[0054] 例示性复合物的横截面在图1中示出。复合结构100包括第一层110、过渡层120和玻璃状层130。如图1所示,过渡层120被定位在第一层110和玻璃状层130之间。

[0055] 第一层(由图1中的第一层110示出)通常可以包含有机硅嵌段共聚物。如本文所使用的有机硅嵌段共聚物可以指一种或多于一种类型的有机硅嵌段共聚物。第一层可以包含一种或多于一种有机硅嵌段共聚物,并且可以替代地包含其它组分。在一些例示性实施方案中,有机硅嵌段共聚物可以是缩合有机硅嵌段共聚物。有机硅嵌段共聚物的类型的例示性具体示例可以包括有机硅聚脲共聚物、有机硅聚乙二酰胺共聚物、有机硅聚脲-氨基甲酸酯嵌段共聚物、有机硅碳酸酯共聚物或它们的组合。在一些例示性实施方案中,有机硅嵌段共聚物可以是粘合剂组合物的一部分,或者在一些实施方案中是压敏粘合剂组合物的一部分。

[0056] 可用类别的有机硅嵌段共聚物的一个示例是基于脲的有机硅聚合物诸如有机硅聚脲嵌段共聚物。有机硅聚脲嵌段共聚物包含聚二有机硅氧烷二胺(也称为有机硅二胺)、二异氰酸酯和任选的有机聚胺的反应产物。合适的有机硅聚脲嵌段共聚物由重复单元(I)表示:



[0058] 在式I中,每个 R 为这样的部分,其独立地为:具有约1至12个碳原子并可被例如三氟烷基或乙烯基基团、乙烯基或由式 $\text{R}^2(\text{CH}_2)_a\text{CH}=\text{CH}_2$ 表示的高级烯基取代的烷基部分,其中 R^2 为 $-(\text{CH}_2)_b-$ 或 $-(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}-$ 且 a 为1、2或3; b 为0、3或6;并且 c 为3、4或5;具有约6至12个

碳原子并可被烷基、氟代烷基和乙烯基基团取代的环烷基部分；或具有约6至20个碳原子并且可被例如烷基、环烷基、氟代烷基和乙烯基基团取代的芳基部分；或者R为全氟烷基，如美国专利5,028,679中所述，或含氟基团，如美国专利5,236,997中所述，或含全氟醚的基团，如美国专利4,900,474和5,118,775中所述，所述全部专利的公开内容以引用方式并入本文中；通常，至少50%的R部分为甲基，其余为具有1至12个碳原子的单价烷基或取代的烷基基团、烯基、苯基或取代的苯基。

[0059] 每个J为多价基，所述多价基为具有约6至20个碳原子的亚芳基或亚芳烷基、具有约6至20个碳原子的亚烷基或亚环烷基，在一些实施方案中，J为2,6-亚甲基苯基、4,4'-亚甲基二苯基、3,3'-二甲氧基-4,4'-亚联苯基、四甲基-间-亚二甲苯基、4,4'-亚甲基二亚环己基、3,5,5-三甲基-3-亚甲基亚环己基、1,6-六亚甲基、1,4-亚环己基、2,2,4-三甲基亚己基以及它们的混合物。

[0060] 每个E为多价基，所述多价基独立地为具有1至10个碳原子的亚烷基、具有6至20个碳原子的亚芳烷基或亚芳基。

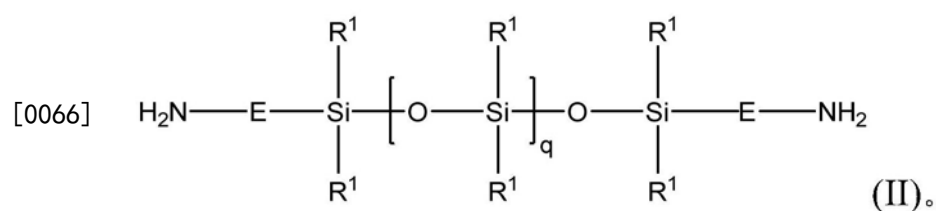
[0061] 每个D选自由以下项组成的组：氢、具有1至10个碳原子的烷基、苯基和完成包含A或E的环结构以形成杂环的基团。

[0062] 每个A为选自由以下项组成的组的多价基：亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、亚杂烷基，包括例如聚氧化亚乙基、聚氧化亚丙基、聚氧化四亚甲基以及它们的共聚物和混合物。

[0063] m为0至约1000的数，q为至少1的数，r为至少10的数，在一些实施方案中为15至约2000，或者甚至30至1500。

[0064] 可用的有机硅聚脲嵌段共聚物公开在例如美国专利公布20110020640；美国专利5,512,650、5,214,119、5,461,134和7,153,924；以及PCT公开WO 96/35458、WO 98/17726、WO 96/34028、WO 96/34030和WO 97/40103中，这些全部专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0065] 可用于制备有机硅聚脲嵌段共聚物的可用的有机硅二胺的示例包括由式II表示的聚二有机硅氧烷二胺：

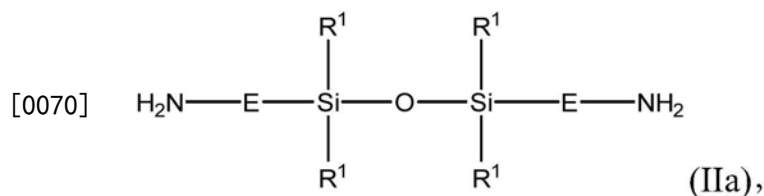


[0067] 每个R¹独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基，或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基，每个E独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合；并且q为0至1500的整数。

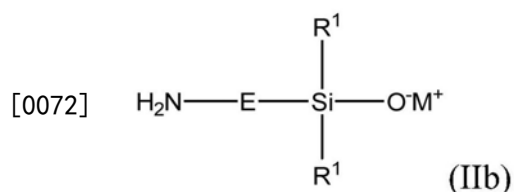
[0068] 可由任何已知的方法制备式II的聚二有机硅氧烷二胺，并且其可具有任何适宜的分子量，诸如700克/摩尔至150,000克/摩尔范围内的平均分子量。合适的聚二有机硅氧烷二胺和制备聚二有机硅氧烷二胺的方法在例如美国专利3,890,269、4,661,577、5,026,890、5,276,122、5,214,119、5,461,134、5,512,650、6,355,759和6,534,615中有所描述，这些全部专利的公开内容以引用方式并入本文中。一些聚二有机硅氧烷二胺例如可从加利福尼亚州托伦斯的美国信越有机硅公司(Shin Etsu Silicones of America, Inc.,

Torrance, Calif.) 和宾夕法尼亚州莫里斯威尔的盖思特公司 (Gelest Inc., Morrisville, Pa) 商购获得。

[0069] 分子量大于2,000克/摩尔或大于5,000克/摩尔的聚二有机硅氧烷二胺可用美国专利5,214,119、5,461,134和5,512,650中描述的方法制备。所述方法中的一种涉及在反应条件和惰性气氛下,组合以下物质:(a) 式IIa的胺官能化末端封阻剂,

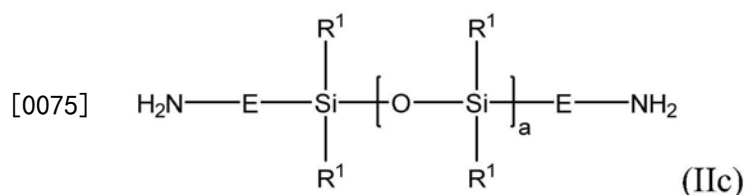


[0071] 其中E和R¹与上式II中所定义的相同;(b) 足以与所述胺官能化末端封阻剂反应以形成分子量小于2,000克/摩尔的聚二有机硅氧烷二胺的环状硅氧烷;和(c) 式IIb的无水氨基烷基硅烷醇盐催化剂:



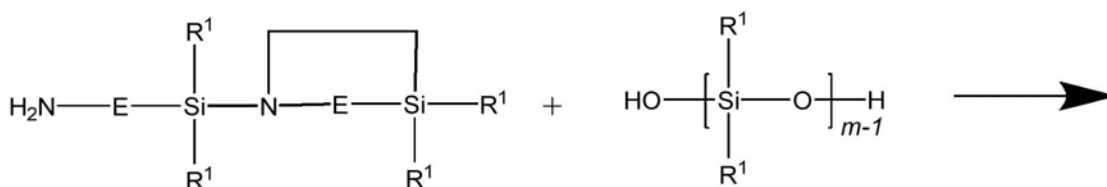
[0073] 其中E和R¹与式II中所定义的相同,并且M⁺为钠离子、钾离子、铯离子、铷离子或四甲基铵离子。持续反应,直至消耗掉基本上所有的胺官能化末端封阻剂,然后加入另外的环状硅氧烷,以增加分子量。常常缓慢地加入(例如滴加)另外的环状硅氧烷。反应温度常常在80℃至90℃的范围内进行,反应时间为5小时至7小时。所得聚二有机硅氧烷二胺可具有高纯度(例如小于2重量百分比、小于1.5重量百分比、小于1重量百分比、小于0.5重量百分比、小于0.1重量百分比、小于0.05重量百分比,或小于0.01重量百分比的硅烷醇杂质)。可采用改变胺官能化末端封阻剂与环状硅氧烷的比率来改变所得的式II的聚二有机硅氧烷二胺的分子量。

[0074] 制备式II的聚二有机硅氧烷二胺的另一种方法包括在反应条件和惰性气氛下组合以下物质:(a) 式IIc的胺官能化末端封阻剂,

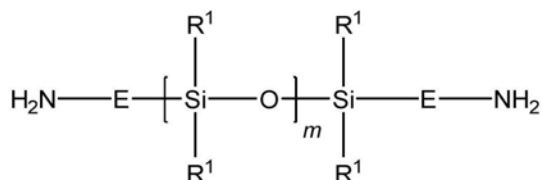


[0076] 其中R¹和E与式II中所描述的相同;并且其中下标a等于1至150的整数;(b) 足以获得平均分子量大于胺官能化末端封阻剂的平均分子量的聚二有机硅氧烷二胺的环状硅氧烷;和(c) 选自氢氧化铯、硅烷醇铯、硅烷醇铷、聚硅烷醇铯、聚硅烷醇铷以及它们的混合物的催化剂。继续反应,直至消耗掉基本上所有的胺官能化末端封阻剂。该方法在美国专利6,355,759中有进一步描述。该过程可用于制备任何分子量的聚二有机硅氧烷二胺。

[0077] 制备式II的聚二有机硅氧烷二胺的另一种方法在美国专利6,531,620中有所描述,其公开内容以引用方式并入本文。在该方法中,将环状硅氮烷与如下反应中所示的具有羟基端基的硅氧烷材料反应。



[0078]



[0079] 基团 R^1 和E与针对式II所描述的相同。下标 m 为大于1的整数。

[0080] 聚二有机硅氧烷二胺的示例包括但不限于聚二甲基硅氧烷二胺、聚二苯基硅氧烷二胺、聚三氟丙基甲基硅氧烷二胺、聚苯基甲基硅氧烷二胺、聚二乙基硅氧烷二胺、聚二乙炔基硅氧烷二胺、聚乙炔基甲基硅氧烷二胺、聚(5-己烯基)甲基硅氧烷二胺以及它们的混合物。

[0081] 聚二有机硅氧烷二胺组分提供调节所得的有机硅聚脲嵌段共聚物的模量的方法。一般来讲,高分子量的聚二有机硅氧烷二胺提供较低模量的共聚物,而低分子量的聚二有机硅氧烷二胺提供较高模量的共聚物。

[0082] 可用的聚胺的示例包括:聚氧化烯二胺,包括(例如)可以商品名D-230、D-400、D-2000、D-4000、ED-2001和EDR-148从得克萨斯州休斯顿的亨斯迈公司(Hunstman Corporation, Houston, Tex.)商购获得的聚氧化烯二胺;聚氧化烯三胺,包括(例如)可以商品名T-403、T-3000和T-5000从亨斯迈公司商购获得的聚氧化烯三胺;以及聚亚烷基,包括(例如)乙二胺和可以商品名DYTEK A和DYTEK EP从特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, Delaware)购得的聚亚烷基。

[0083] 任选的聚胺提供改变共聚物模量的方法。有机聚胺的浓度、类型和分子量影响有机硅聚脲嵌段共聚物的模量。

[0084] 有机硅聚脲嵌段共聚物可包含的聚胺的量不大于约3摩尔,在一些实施方案中,为约0.25至约2摩尔。通常聚胺的分子量不大于约300g/mol。

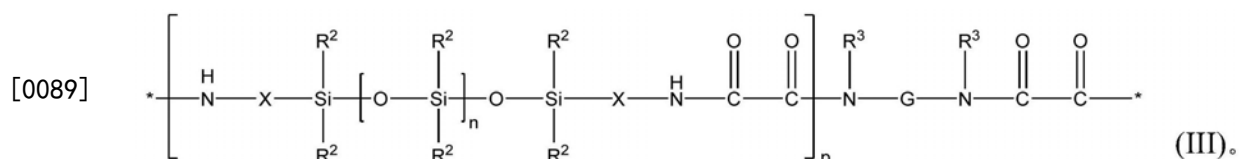
[0085] 任何能够与上述聚胺反应的多异氰酸酯(包括例如二异氰酸酯和三异氰酸酯)均可用于制备有机硅聚脲嵌段共聚物。合适的二异氰酸酯的示例包括芳族二异氰酸酯,诸如2,6-甲苯二异氰酸酯、2,5-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚甲基双(邻-氯苯基二异氰酸酯)、亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、聚碳二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、(4,4'-二异氰酸根合-3,3',5,5'-四乙基)二苯甲烷、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲氧基联苯(邻-二甲氧基苯胺二异氰酸酯)、5-氯-2,4-甲苯二异氰酸酯和1-氯甲基-2,4-二异氰酸根合苯、芳族-脂族二异氰酸酯(诸如间亚二甲苯基二异氰酸酯和四甲基-间亚二甲苯基二异氰酸酯)、脂族二异氰酸酯(诸如1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷、1,12-二异氰酸根合十二烷和2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷)以及环脂族二异氰酸酯(诸如亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)和亚环己基-1,4-二

异氰酸酯)。

[0086] 可与聚胺,并且具体地讲与聚二有机硅氧烷二胺反应的任何三异氰酸酯均是适用的。这类三异氰酸酯的示例包括(例如)多官能异氰酸酯,诸如由双缩脲、异氰脲酸酯和加合物制备的那些。可商购获得的多异氰酸酯的示例包括可以商品名DESMODUR和MONDUR得自Bayer和可以商品名PAPI得自Dow Plastics的多异氰酸酯系列的一部分。

[0087] 多异氰酸酯通常基于聚二有机硅氧烷二胺和任选聚胺的量以化学计量量存在。

[0088] 在一些实施方案中,第一层可以包括为基于草酰胺的聚合物的有机硅嵌段共聚物,诸如聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物。聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物的示例在例如美国专利公布20110020640和20070148475中有所呈现,所述全部专利的公开内容以引用方式并入本文中。聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物包含至少两个式III的重复单元,



[0090] 在式III中,每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基,其中至少50%的 R^2 基团为甲基。每个X独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。下标n独立地为40至1500的整数,并且下标p为1至10的整数。基团G为二价基团,其为与式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团相同的残基单元。基团 R^3 为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或 R^3 与G以及它们两者所连接的氮一起形成杂环基团(例如, $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 为哌嗪等)。每个星号(*)指示共聚物中重复单元与另一基团(诸如例如由式III表示的另一重复单元)的连接位点。

[0091] 式III中适用于 R^2 的烷基基团通常具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。示例性烷基基团包括但不限于甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基和异丁基。适用于 R^2 的卤代烷基基团常常只有对应烷基基团的氢原子的一部分被卤素替换。示例性卤代烷基基团包括具有1至3个卤素原子和3至10个碳原子的氯代烷基基团和氟代烷基基团。适用于 R^2 的烯基基团常常具有2至10个碳原子。示例性烯基基团常常具有2至8个、2至6个、或2至4个碳原子,诸如乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。适用于 R^2 的芳基基团常常具有6至12个碳原子。苯基为示例性芳基基团。芳基基团可为未取代的或被烷基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基)、烷氧基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷氧基)或卤素(例如,氯、溴或氟)取代。适用于 R^2 的芳烷基基团通常含有具有1至10个碳原子的亚烷基基团和具有6至12个碳原子的芳基基团。在一些示例性芳烷基基团中,芳基基团为苯基,并且亚烷基基团具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子(即芳烷基的结构为亚烷基-苯基,其中亚烷基键合到苯基基团)。

[0092] 至少50%的 R^2 基团为甲基。例如,至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少98%或至少99%的 R^2 基团可为甲基。其余的 R^2 基团可选自具有至少两个碳原子的烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。

[0093] 式III中的每个X独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。合适的亚烷基基团通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。示例性亚烷基

基团包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。合适的亚芳烷基基团通常含有与具有1至10个碳原子的亚烷基基团键合的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。在一些示例性亚芳烷基基团中,亚芳基部分为亚苯基。即,二价亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中相对于基团X所用的“它们的组合”是指选自亚烷基基团和亚芳烷基基团的两个或更多个基团的组合。组合可以是例如键合到单个亚烷基的单个亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0094] 式III中的每个下标n独立地为40至1500的整数。例如,下标n可为至多1000、至多500、至多400、至多300、至多200、至多100、至多80或至多60的整数。n的值常常为至少40、至少45、至少50或至少55。例如,下标n可在40至1000、40至500、50至500、50至400、50至300、50至200、50至100、50至80或50至60的范围内。

[0095] 下标p为1至10的整数。例如,p的值常常为至多9、至多8、至多7、至多6、至多5、至多4、至多3或至多2的整数。p的值可以在1至8、1至6、或1至4的范围内。

[0096] 式III中的基团G为残基单元,所述残基单元与式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基基团(即, $-NHR^3$ 基团)相同。基团 R^3 为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或 R^3 与G以及它们两者所连接的氮一起形成杂环基团(例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪)。二胺可具有伯氨或仲氨基基团。在大多数实施方案中, R^3 为氢或烷基。在许多实施方案中,二胺的两个氨基基团都是伯氨基基团(即, R^3 基团均为氢),并且二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

[0097] 在一些实施方案中,G为亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基、亚芳烷基或者它们的组合。合适的亚烷基常常具有2至10个、2至6个或2至4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。合适的亚杂烷基常常为聚氧化亚烷基,诸如具有至少2个亚乙基单元的聚氧化亚乙基、具有至少2个亚丙基单元的聚氧化亚丙基或它们的共聚物。合适的聚二有机硅氧烷包括减去了两个氨基基团的上述式II的聚二有机硅氧烷二胺。示例性聚二有机硅氧烷包括但不限于具有亚烷基E基团的聚二甲基硅氧烷(参见式II)。合适的亚芳烷基基团通常包含键合到具有1至10个碳原子的亚烷基基团的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。一些示例性亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中针对基团G所用的“它们的组合”是指选自亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基和亚芳烷基的两个或更多个基团的组合。组合可为例如键合到亚烷基的亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0098] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺趋于不含具有式 $-R^a-(CO)-NH-$ 的基团,其中 R^a 为亚烷基。沿共聚物材料的主链的所有羰基氨基基团都为乙二酰基氨基基团(即 $-(CO)-(CO)-NH-$ 基团)的一部分。即,沿共聚材料的主链的任何羰基基团与另一个羰基基团键合,并且为乙二酰基基团的一部分。更具体地讲,聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺具有多个氨基乙二酰基氨基基团。

[0099] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺可为线型嵌段共聚物,并且可以是弹性体材料。与许多大致被配制为脆性固体或硬质塑料的已知聚二有机硅氧烷-聚酰胺不同,聚二有机硅氧

烷-聚乙二酰胺可被配制成为基于共聚物的重量包含大于50重量%的聚二有机硅氧烷链段。聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺中二有机硅氧烷的重量百分比可通过使用较高分子量的聚二有机硅氧烷链段来增加,以在聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺中提供大于60重量%、大于70重量%、大于80重量%、大于90重量%、大于95重量%或大于98重量%的聚二有机硅氧烷链段。可使用较高量的聚二有机硅氧烷来制备模量较低同时保持适当强度的弹性体材料。

[0100] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺中的一些可加热至最高达200℃、最高达225℃、最高达250℃、最高达275℃或最高达300℃的温度,而又不会发生明显材料降解。例如,当在存在空气的情况下于热解重量分析仪中加热时,在20℃至约350℃范围内以50℃/分钟的速率扫描时,所述共聚物通常具有小于10%的重量损失。另外,共聚物通常可在空气中在诸如250℃的温度下加热1小时而没有明显的降解,这可由冷却时没有可检测的机械强度损失来确定。

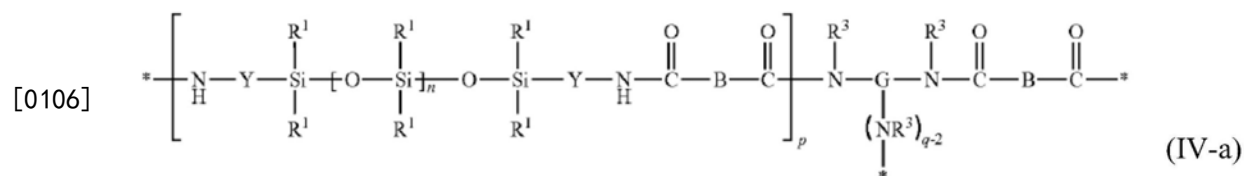
[0101] 可利用的附加有机硅聚乙二酰胺共聚物可以包括在美国专利7,705,101和7,705,103中的那些,所述全部专利的公开内容以引用方式并入本文中。此类附加有机硅聚乙二酰胺共聚物可以被描述为支链的有机硅聚乙二酰胺共聚物。所述支链的聚二有机硅氧烷-聚酰胺共聚物是以下(a)和(b)的缩合反应产物:(a)一种或多种胺化合物,包括至少一种聚胺,所述一种或多种胺化合物具有伯氨基团或仲氨基团,(b)具有至少一个聚二有机硅氧烷链段和至少两个酯基团的前体。如本文所用,术语“支链的”用以指具有连接三个或更多个链段的枝点的聚合物链。支链的聚合物的示例包括这样的长链,其具有非经常的和通常较短的分支,所述分支包含与主链(名义上称为支链的聚合物)相同的重复单元。支链的聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物可任选形成交联网络。

[0102] 在某些实施方案中,嵌段共聚物是支链的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物。这种支链的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物是以下(a)和(b)的缩合反应产物:(a)一种或多种胺化合物,包括至少一种聚胺,所述一种或多种胺化合物具有伯氨基团或仲氨基团,(b)具有至少一个聚二有机硅氧烷链段和至少两个乙二酰基氨基基团的前体。

[0103] 支链的共聚物可具有聚硅氧烷的许多理想特征,诸如低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外线辐射、低表面能和疏水性、对许多气体的高度可渗透性。另外,支链的共聚物与聚硅氧烷和线型聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物相比,可具有改进的机械强度和弹性体特性。所述支链的共聚物中的至少一些是光学透明的,具有低折射率,或二者兼具。

[0104] 聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物

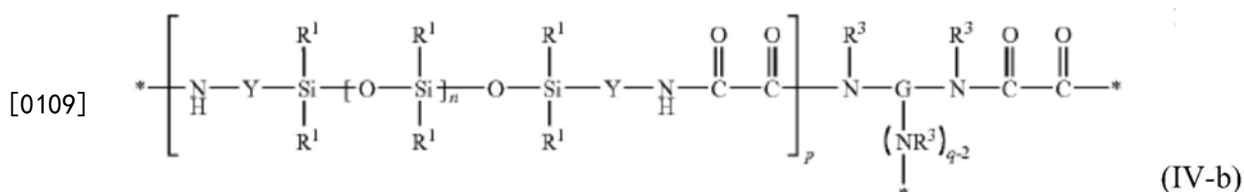
[0105] 提供了含有至少两个式IV-a的重复单元的支链的聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物。



[0107] 在式IV-a中,每个R¹独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。下标n独立地为0至1500的整数,并且下标p为1至10的整数。基团G为具有q化合价的多价基,其中q为大于2的整

数。在某些实施方案中, q 可为例如等于3或4。基团 R^3 为氢或烷基 (例如, 具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基) 或 R^3 与 G 以及它们两者所连接的氮一起形成杂环基团 (例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪等)。每个 B 独立地为共价键、具有4-20个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或它们的组合。当每个基团 B 为共价键时, 具有式 IV-a 的重复单元的支链的聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物称为支链的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物, 且优选具有以下所示的式 IV-b 的重复单元。每个星号 (*) 都表示重复单元与共聚物中的另一个基团 (诸如例如另一式 IV (IV-a 或 IV-b) 的重复单元) 的连接位点。支链的共聚物可另外包含不同的重复单元, 诸如例如式 IV 的重复单元, 但其中 q 等于2。

[0108] 在一些实施方案中, 支链的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物含有至少两个式 IV-b 的重复单元。



[0110] 在 IV-b 式中, 每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基, 或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。下标 n 独立地为0至1500的整数, 并且下标 p 为1至10的整数。基团 G 为具有 q 化合价的多价基, 其中 q 为大于2的整数。在某些实施方案中, q 可为例如等于3或4。基团 R^3 为氢或烷基 (例如, 具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基) 或 R^3 与 G 以及它们两者所连接的氮一起形成杂环基团 (例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪等)。每个星号 (*) 都表示重复单元与共聚物中的另一个基团 (诸如例如另一式 IV (IV-a 或 IV-b) 的重复单元) 的连接位点。

[0111] 式 IV (IV-a 或 IV-b) 中适用于 R^1 的烷基基团通常具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。示例性烷基基团包括但不限于甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基和异丁基。适用于 R^1 的卤代烷基基团常常只有对应烷基基团的氢原子的一部分被卤素替代。示例性卤代烷基基团包括具有1至3个卤素原子和3至10个碳原子的氯代烷基基团和氟代烷基基团。适用于 R^1 的烯基基团常常具有2至10个碳原子。示例性烯基基团常常具有2至8个、2至6个、或2至4个碳原子, 诸如乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。适用于 R^1 的芳基基团常常具有6至12个碳原子。苯基为示例性芳基基团。芳基基团可为未取代的或被烷基 (例如, 具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基)、烷氧基 (例如, 具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷氧基) 或卤素 (例如, 氯、溴或氟) 取代。适用于 R^1 的芳烷基基团通常含有具有1至10个碳原子的亚烷基基团和具有6至12个碳原子的芳基基团。在一些示例性芳烷基基团中, 芳基基团为苯基, 并且亚烷基基团具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子 (即芳烷基的结构为亚烷基-苯基, 其中亚烷基键合到苯基基团)。

[0112] 在式 IV (IV-a 或 IV-b) 的一些重复单元中, 所有的 R^1 基团可以是烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基中的一者 (例如所有的 R^1 基团都是烷基诸如甲基或者芳基诸如苯基)。在式 IV 的一些化合物中, R^1 基团是选自由烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基和被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基组成的组的两者或更多者以任何比例的混合物。因此, 例如, 在某些式 IV 的化合物中, 0%、1%、2%、5%、10%、20%、30%、

40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、98%、99%或100%的 R^1 基团可为甲基；并且100%、99%、98%、95%、90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、5%、2%、1%或0%的 R^1 基团可为苯基。

[0113] 在式IV (IV-a或IV-b) 的一些重复单元中,至少50%的 R^1 基团是甲基。例如,至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少98%或至少99%的 R^1 基团可为甲基。其余的 R^1 基团可选自具有至少两个碳原子的烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。

[0114] 式IV (IV-a或IV-b) 中的每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。合适的亚烷基基团通常具有至多10个碳原子、至多8个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。适宜的亚芳烷基基团通常包含与具有1至10个碳原子的亚烷基基团键合的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。在一些示例性亚芳烷基基团中,亚芳基部分为亚苯基。即,二价亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个、1至8个、1至6个或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中相对于基团Y所用的“它们的组合”是指选自亚烷基基团和亚芳烷基基团的两个或更多个基团的组合。组合可以是例如键合到单个亚烷基的单个亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

[0115] 式IV (IV-a或IV-b) 中每个下标n独立地为0至1500的整数。例如,下标n可以是至多1000,至多500,至多400,至多300,至多200,至多100,至多80,至多60,至多40,至多20,或至多10的整数。n的值常常为至少1、至少2、至少3、至少5、至少10、至少20或至少40。例如,下标n可以在40至1500、0至1000、40至1000、0至500、1至500、40至500、1至400、1至300、1至200、1至100、1至80、1至40或至20的范围内。

[0116] 下标p为1至10的整数。例如,p的值常常为至多9、至多8、至多7、至多6、至多5、至多4、至多3或至多2的整数。p的值可以在1至8、1至6、或1至4的范围内。

[0117] 在式IV (IV-a或IV-b) 中的基团G为残基单元,该残基单元等于式 $G(NHR^3)_q$ 的一个或多个胺化合物减去q个氨基基团(即, $-NHR^3$ 基团),其中q为大于2的整数。如上文所论述,支链的共聚物可另外包含不同的重复单元,诸如例如式IV的重复单元,但其中q等于2。所述一个或多个胺化合物可具有伯氨基基团和/或仲氨基基团。基团 R^3 为氢或烷基(例如,具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子的烷基)或 R^3 与G以及它们两者所连接的氮一起形成杂环基团(例如, $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪)。在大多数实施方案中, R^3 为氢或烷基。在许多实施方案中,一个或多个胺化合物的所有氨基基团都是伯氨基基团(即所有的 R^3 基团都是氢),并且一个或多个胺化合物具有式 $G(NH_2)_q$ 。

[0118] 在某些实施方案中,一种或多种胺化合物是以下的混合物:(i) 式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物和(ii) 式 $G(NHR^3)_q$ 的聚胺化合物,其中q是大于2的整数。在此类实施方案中,式 $G(NHR^3)_q$ 的聚胺化合物可以是但不限于三胺化合物(即 $q=3$)、四胺化合物(即 $q=4$)以及它们的组合。在此类实施方案中,每当量二胺(i)中聚胺(ii)的当量数优选为至少0.001,更优选至少0.005,并且最优选至少0.01。在此类实施方案中,每当量二胺(i)中聚胺(ii)的当量数优选为最多3,更优选最多2,并且最优选最多1。

[0119] 当G包括等于(i) 式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基基团(即 $-NHR^3$ 基团)的

残基单元时,G可为亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基、亚芳烷基或它们的组合。合适的亚烷基常常具有2至10个、2至6个或2至4个碳原子。示例性亚烷基基团包括亚乙基、亚丙基、亚丁基等等。合适的亚杂烷基常常为聚氧化亚烷基,诸如具有至少2个亚乙基单元的聚氧化亚乙基、具有至少2个亚丙基单元的聚氧化亚丙基或它们的共聚物。合适的聚二有机硅氧烷包括减去两个氨基基团的具有如下文所述式III的聚二有机硅氧烷二胺。示例性聚二有机硅氧烷包括但不限于具有亚烷基Y基团的聚二甲基硅氧烷。合适的亚芳烷基基团通常包含键合到具有1至10个碳原子的亚烷基基团的具有6至12个碳原子的亚芳基基团。一些示例性亚芳烷基基团为亚苯基-亚烷基,其中亚苯基键合到具有1至10个碳原子、1至8个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的亚烷基。如本文中针对基团C所用的“它们的组合”是指选自亚烷基、亚杂烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基和亚芳烷基的两个或更多个基团的组合。组合可例如键合到亚烷基的亚芳烷基(例如亚烷基-亚芳基-亚烷基)。在一个示例性亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基具有1至10个、1至6个或1至4个碳原子。

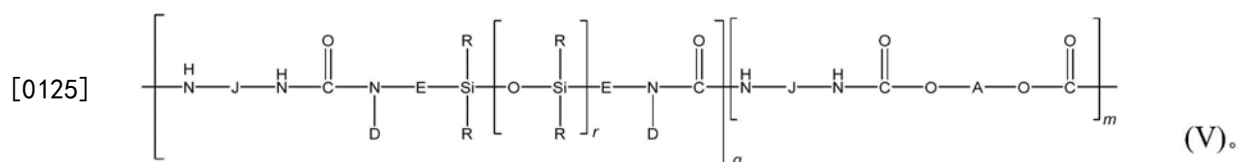
[0120] 在优选的实施方案中,聚二有机硅氧烷-聚酰胺是支链的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺。支链的聚二有机硅氧烷-聚酰胺趋于不含具有式 $-R^a-(CO)-NH-$ 的基团,其中 R^a 为亚烷基。沿共聚物材料的主链的所有羰基氨基基团都为乙二酰基氨基基团(即 $-(CO)-(CO)-NH-$ 基团)的一部分。即,沿共聚材料的主链的任何羰基基团与另一个羰基基团键合,并且为乙二酰基基团的一部分。更具体地讲,支链的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺具有多个氨基乙二酰基氨基基团。

[0121] 聚二有机硅氧烷-聚酰胺是支链的嵌段共聚物,并且可为弹性体材料。与许多通常被配制成脆性固体或硬塑料的已知聚二有机硅氧烷-聚酰胺不同的是,所述聚二有机硅氧烷-聚酰胺可配制成基于共聚物的重量包含大于50重量%的聚二有机硅氧烷链段。聚二有机硅氧烷-聚酰胺中的二有机硅氧烷的重量百分比可通过使用更高分子量的聚二有机硅氧烷链段来提高,以在聚二有机硅氧烷-聚酰胺中提供大于60重量%、大于70重量%、大于80重量%、大于90重量%、大于95重量%或大于98重量%的聚二有机硅氧烷链段。可使用较高量的聚二有机硅氧烷来制备模量较低同时保持适当强度的弹性体材料。

[0122] 此类支链有机硅聚氧化酰胺嵌段共聚物(例如,聚二有机硅氧烷-聚酰胺聚合物)可以如例如美国专利7,705,101和7,705,103中所论述进行制备。

[0123] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物具有聚硅氧烷的许多理想特性诸如低的玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外线辐射、低表面能和疏水性以及对多种气体的高渗透性。另外,该共聚物表现出良好至极佳的机械强度。

[0124] 如上文所论述,另一种可用类别的有机硅嵌段共聚物包括基于氨基甲酸酯的有机硅聚合物,诸如有机硅聚脲-氨基甲酸酯嵌段共聚物。有机硅聚脲-氨基甲酸酯嵌段共聚物包含聚二有机硅氧烷二胺(也称为有机硅二胺)、二异氰酸酯和有机多元醇的反应产物。此类材料在结构上与式I的结构非常相似,不同的是 $-N(D)-A-N(D)-$ 键被 $-O-A-O-$ 键替代,如下文式V所见,



[0126] 在式V中，J、D、E、R、A、r、q和m如上式I中所定义。有机硅聚脲-氨基甲酸酯嵌段共聚物的具体例示性示例可见于例如美国专利5,214,119，其公开内容以引用方式并入本文。

[0127] 例示性基于有机硅聚脲-氨基甲酸酯的有机硅聚合物可以与式I的基于脲的有机硅聚合物相同的方式制备，不同的是用有机多元醇取代有机聚胺。通常，由于醇基团与异氰酸酯基团之间的反应比胺基团与异氰酸酯基团之间的反应慢，因此可使用催化剂，诸如通常用于聚氨酯化学的锡催化剂。

[0128] 如上文所论述，另一种可用类别的有机硅嵌段共聚物包括有机硅碳酸酯嵌段共聚物。此类共聚物包括硅氧烷嵌段和聚碳酸酯嵌段。此类有机硅碳酸酯嵌段共聚物的进一步描述可见于例如美国专利公布20140357781，其公开内容以引用方式并入本文。有机硅碳酸酯嵌段共聚物的例示性示例可以SABICTMLEXANTMResin EXL1414T(沙特基础工业公司创新塑料股份集团(SABIC Innovative Plastics Holding IP BV))商购获得。

[0129] 可以用来形成第一层的组合物还可以包括其它可选组分。在一些实施方案中，组合物还可以包含增粘树脂，诸如例如MQ增粘树脂。MQ增粘树脂和有机硅聚乙二酰胺共聚物通常以MQ增粘树脂与有机硅共聚物的共混物的形式存在。通常，有机硅共聚物以30重量%至90重量%、30重量%至85重量%、30重量%至70重量%或甚至45重量%至55重量%的量存在于组合物中，所述组合物将表征为基于有机硅的压敏粘合剂组合物。MQ增粘树脂(如果存在的话)通常以至少10重量%的量存在。在一些实施方案中，MQ增粘树脂以不小于15重量%，不小于30重量%，不小于40重量%或不小于45重量%的量存在于组合物中。在一些实施方案中，MQ增粘树脂以不大于80重量%，不大于70重量%，不大于60重量%或不大于55重量%的量存在于组合物中。

[0130] 可用的MQ增粘树脂包括例如MQ有机硅树脂、MQD有机硅树脂和MQT有机硅树脂，其还可称为共聚型有机硅树脂，并且其通常具有约100至约50,000，或约500至约20,000的数均分子量，并且通常具有甲基取代基。MQ有机硅树脂包括非官能树脂和官能树脂，官能树脂具有一种或多种官能团，包括例如硅键合的氢、硅键合的烯基以及硅烷醇。

[0131] MQ有机硅树脂是具有R'₃SiO_{1/2}单元(M单元)和SiO_{4/2}单元(Q单元)的共聚物有机硅树脂。这类树脂在例如如下专利和文献中有所描述：高分子科学与工程百科全书，第15卷，约翰·威利父子出版社，纽约，(1989)，第265至270页(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.15, John Wiley&Sons, New York, (1989), pp.265-270)，以及美国专利2,676,182;3,627,851;3,772,247;和5,248,739，所述全部专利的公开内容均以引用方式并入本文。具有官能团的MQ有机硅树脂在美国专利4,774,310(其描述甲硅烷基氢化物基团)、美国专利5,262,558(其描述乙烯基和三氟丙基基团)、和美国专利4,707,531(其描述甲硅烷基氢化物和乙烯基基团)中有所描述，所述全部专利的公开内容均以引用方式并入本文中。上述树脂通常在溶剂中制备。干燥或无溶剂的MQ有机硅树脂是如美国专利5,319,040;5,302,685;和4,935,484中所述进行制备，所述全部专利的公开内容均以引用方式并入本文中。

[0132] MQD有机硅树脂是具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元(M单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(Q单元)和 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元(D单元)的三元共聚物,如例如美国专利5,110,890和日本Kokai HEI 2-36234中所述,所述全部专利的公开内容均以引用方式并入本文中。

[0133] MQT有机硅树脂是具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(M单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(Q单元)和 $RSiO_{3/2}$ 单元(T单元)的三元共聚物(MQT树脂)。

[0134] 可商购获得的MQ树脂包括得自纽约州沃特福德的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Waterford, N.Y.)的SR545有机硅树脂甲苯溶液、得自佛罗里达州盖恩斯维尔的PCR公司(PCR, Inc., Gainesville, Fla.)的为MQ有机硅树脂甲苯溶液的MQOH树脂。一般供应此类树脂的有机溶剂溶液。MQ有机硅树脂的这些有机溶液可按原样使用,或可通过任意多种本领域已知的技术(包括例如喷雾干燥、烘箱干燥和蒸汽分离)进行干燥以提供100%无挥发性内含物的MQ有机硅树脂。MQ有机硅树脂还可包括两种或更多种有机硅树脂的共混物。

[0135] 正如有机硅嵌段共聚物可由多种方法制备一样,包含有机硅嵌段共聚物的组合物,例如粘合剂组合物诸如压敏粘合剂组合物也可通过多种方法制备。可以基于溶剂的方法、无溶剂的方法或它们的组合制备该组合物。

[0136] 在基于溶剂的方法中,MQ有机硅树脂(如果使用的话)可在将用于形成有机硅嵌段共聚物的反应物(诸如聚胺和多异氰酸酯)引入反应混合物之前、期间或之后引入。该反应可在溶剂或溶剂混合物中进行。溶剂可为不与反应物反应。在完成聚合反应期间和之后,起始物质和最终产物可在溶剂中保持完全可混溶。可以在室温或至多反应溶剂的沸点的温度下进行这些反应。通常在最高至50℃的环境温度下进行反应。另外,可在溶剂混合物中制备有机硅嵌段共聚物,随后在已形成共聚物后加入MQ树脂。

[0137] 在基本上无溶剂的方法中,将用于形成有机硅嵌段共聚物的反应物与MQ有机硅树脂(如果使用的话)在反应器中混合,并且使反应物反应以形成有机硅嵌段共聚物,从而形成粘合剂组合物,例如压敏粘合剂组合物。另外,有机硅嵌段共聚物可在例如混合机或挤出机中以无溶剂的方法制备,并且可分离或者简单地转移至挤出机并与MQ有机硅树脂混合。

[0138] 一种包括基于溶剂的方法和无溶剂方法的组合的可用方法包括:使用无溶剂方法制备有机硅嵌段共聚物,然后将所述有机硅嵌段共聚物与MQ树脂溶液在溶剂中混合。

[0139] 用于形成第一层的组合物可以是无溶剂的,或者可含有溶剂。合适的溶剂包括但不限于甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、脂族烃(例如烷烃,诸如己烷)或它们的混合物。所述组合物还可包含其它添加剂,以提供所需特性。例如,可添加染料和颜料作为着色剂;可添加导电和/或导热化合物以使得粘合剂导电和/或导热或防静电;可添加抗氧化剂和抗微生物剂;并且可添加紫外光稳定剂和吸收剂诸如受阻胺光稳定剂(HALS)以使粘合剂稳定化以防紫外降解和阻断某些紫外波长通过制品。其它添加剂包括但不限于粘合增进剂、填料(例如热解法二氧化硅、碳纤维、炭黑、玻璃珠、玻璃泡和陶瓷泡、玻璃纤维、矿物纤维、粘土颗粒、有机纤维诸如尼龙、金属颗粒或未膨胀的聚合物微球)、粘性增强剂、发泡剂、烃类增塑剂和阻燃剂。

[0140] 如本文所述的第一层可以是自立式的或者可以设置在基板上。基板可以是剥离衬垫、可包括其它结构或层的刚性表面、带背衬、膜、片或任何其它材料、制品或装置的任何其它表面。

[0141] 第一层可以用各种常用方法来制备。例如,可将组合物涂覆至剥离衬垫上,直接涂覆至基板或背衬上,或先形成单独层(例如,涂覆至剥离衬垫),然后层合至基板。在一些实施方案中,可以将压敏粘合剂组合物沉积在用作剥离衬垫的基板上,然后在其上设置第二膜,即将其设置在两个剥离衬垫之间。然后可以将这种构造中的第一层施加到任何需要玻璃状外层(或包括玻璃状外层的一些构造)的制品上。第一层也可以使用其它方法形成,包括例如挤出组合物(例如,包括共挤出)并且将组合物吹入层(例如吹制纤维)中。

[0142] 第一层可被描述为具有碳氧比率("C:O")。碳氧比率可以基于构成第一层的材料的已知分子结构来计算或近似,可以使用第一层的原子表征方法来测量,或它们的组合。在一些实施方案中,碳氧比率可以基于摩尔量、原子量或质量量。在一些实施方案中,可使用摩尔量来计算或近似碳氧比率,使得碳氧比率为摩尔碳氧比率。在计算碳氧比率的一些实施方案中,由于第一层中的材料的性质,该比率可以是近似的。其第一示例包括含有一种或多种包含聚二甲基硅氧烷(PDMS)单元的有机硅嵌段共聚物的第一层。PDMS单元可以具有相对高的多分散度,这意味着它们具有不均匀的结构,即分子中不均匀数目的PDMS单元。在计算碳氧比率时,必须假设PDMS单元的数量,假设的单元数量与实际的单元数量之间的差异将导致计算的碳氧比率随实际的碳氧比率变化。其第二示例包括含有MQ增粘树脂的第一层。MQ增粘树脂通常具有不精确定义的结构。但是,为了计算碳氧比率,必须假设MQ树脂的结构。假设结构和实际结构的差异将导致计算出的碳氧比率随实际的碳氧比率变化。

[0143] 测量碳氧比率的方法可以包括x射线光电子能谱(XPS)(也称为化学分析的电子能谱(ESCA))。XPS以及其它表面表征方法提供了表面的测量。碳氧比率的测量精度取决于用于测量的具体方法、分析获得的数据的不同方式、使用的特定仪器以及它们的组合。测量获得碳氧比率的单位可以根据所使用的具体测量方法而变化。在一些实施方案中,可以使用摩尔量、原子浓度百分比或任何此类单位。在利用XPS来测量碳氧比率的一些实施方案中,可以使用原子浓度的百分比。

[0144] XPS表征材料的表面。通常,XPS提供峰强度,其可以百分比表示,给定原子的强度/被测量的原子的总强度*100。在一些实施方案中,碳(C)、氧(O)和硅(Si)可以用XPS测量,并且可以确定碳和氧(以及硅)的百分比。这些百分比可用于确定复合结构的表面的碳氧比率。可以通过表征层的表面,除去该表面,表征新暴露的表面,并且重复该方法直到已表征整个层,来确定层(例如,第一层、过渡层或玻璃状层)的碳氧比率。XPS可以利用溅射技术来暴露新的表面,并且可以在连续方法中组合表征步骤和暴露步骤以通过层的深度表征许多表面以获得深度量变曲线。可以利用层内的许多暴露表面的碳氧比率来确定所述层的碳氧比率。这可以通过例如平均层内的多个表面的碳氧比率或者确定层内多个表面的碳氧比率范围来实现。在一些实施方案中,层(例如,第一层、过渡层或例如玻璃状层)的碳氧比率可以由XPS(例如)针对层内表面确定的多个碳氧比率的算术平均值。

[0145] 本文讨论的碳氧比率通常表示为归一化的碳氧比率,因为氧量已经归一化为1(即,氧的量的值已经被分成氧和碳的数量)。

[0146] 在一些实施方案中,第一层可具有2至4摩尔C:1摩尔O的摩尔碳氧比率(C:O)计算值。在一些实施方案中,第一层可具有2至3摩尔C:1摩尔O的摩尔碳氧比率计算值。在一些实施方案中,第一层可具有2至2.5摩尔C:1摩尔O的摩尔碳氧比率计算值。

[0147] 在一些实施方案中,第一层可以具有2至4原子百分比C:1原子百分比O的摩尔碳氧

比率(C:O)测量值。在一些实施方案中,第一层可以具有2至3原子百分比C:1原子百分比O的碳氧比率测量值。在一些实施方案中,第一层可以具有2至2.5原子百分比C:1原子百分比O的碳氧比率测量值。

[0148] 第一层中的氧气通常比过渡层和玻璃状层两者少。换言之,第一层材料中的至少一些碳已经在过渡层和玻璃状层两者中被氧替代。也可以说第一层中的碳比过渡层和玻璃状层两者多。因此,在氧量被归一化为1(即,氧的量的值已经被分成氧和碳的数量)的碳氧比率中,碳的值将总是在第一层中比过渡层和玻璃状层两者高。

[0149] 第一层也可以被描述为具有特定的硬度水平或弹性。在一些实施方案中,弹性模量、压痕硬度或其它弹性和/或硬度量度可用于量化或表征第一层的硬度。第一层通常比过渡层和玻璃状层两者较不硬。换言之,第一层通常比过渡层和玻璃状层两者更具弹性。

[0150] 第一层也可以被描述为具有某种类型的纹理。在一些实施方案中,纹理分析、原子力显微镜(AFM)、共聚焦显微镜等可用于分析第一层的纹理。第一层通常比过渡层和玻璃状层更光滑。

[0151] 第一层也可以被描述为具有光学性质。在一些实施方案中,可以使用例如UV-可见-近红外(UV-Vis/NIR)光谱仪来测量光学性质。例示性性质可以包括例如折射率(n)和吸收指数(k)。第一层通常具有比过渡层和玻璃状层两者低的折射率。也可以考虑和/或测量第一层的光学性质诸如雾度和抗反射(AR)性质。

[0152] 第一层也可以被描述为具有玻璃化转变温度(T_g)或T_g范围。材料的T_g可以使用例如动态机械分析来测量。第一层通常具有比过渡层和玻璃状层两者更宽和更低的T_g。

[0153] 第一层也可以被描述为一定程度地可流动的。材料流动的能力可以使用包括动态机械方法(DMA)的许多种流变学方法中的任何一种来测量。第一层通常比过渡层和玻璃状层两者更易流动。

[0154] 第一层也可以通过它的厚度来描述。第一层的期望厚度可以至少部分地取决于正在使用复合结构的应用、第一层的材料、第一层形成或沉积在其上的结构、在形成之后在复合结构上进行的可选的工艺、其它考虑或它们的组合。在一些实施方案中,第一层可以具有不小于100nm、不小于2微米或不小于5微米的厚度。在一些实施方案中,第一层可以具有不大于100密耳(1密耳等于0.001英寸或0.0254mm)、不大于50密耳、不大于200微米或不大于100微米的厚度。

[0155] 过渡层

[0156] 本文描述的复合结构还包括过渡层。从图1中可以看出,过渡层120位于第一层110和玻璃状层130之间。过渡层120具有第一表面121和相背对表面或第二表面122。第一层110与过渡层120的第一表面121接续并且玻璃状层130与过渡层120的第二表面122接续。过渡层可以被描述为由第一层或构成第一层的材料形成。过渡层可被描述为渐变层,其组成从基本上在第一表面121处的第一层110的组成进展到基本上在第二表面122处的玻璃状层130的组成。

[0157] 过渡层和玻璃状层通过等离子体处理第一层110或第一层的材料,第一层的上表面或上部或前体第一层而形成。当等离子体处理开始时,首先由前体第一层的材料形成过渡层,然后将过渡层的至少一部分转变成玻璃状层,使得由原始沉积的材料(例如,前体第一层)形成整个复合结构。尽管没有依赖,但认为等离子体处理正在用氧原子替代与硅键合

的碳。过渡层就是从第一层的材料到玻璃状层的材料的过渡。这样,它包含第一层的材料的组分和玻璃状层的材料的组分。越接近过渡层的第一表面(图1中的121),材料将越类似于第一层并且越接近过渡层的第二层(图1中的122),材料将越类似于玻璃状层。

[0158] 过渡层也可以通过其碳氧比率(C:O)来描述。通常,过渡层包含的氧比第一层多但比玻璃状层少。类似地,过渡层包含的碳比第一层少但比玻璃状层多。过渡层的由氧的量归一化的C:O比率中的碳值因此低于由其形成的第一层的碳值,但高于在其上形成或由其形成的玻璃状层的碳值。过渡层的C:O比率从其一个表面到另一个表面变化。在一些实施方案中,可以例如使用XPS来测量过渡层的C:O比率。在一些实施方案中,过渡层的C:O比率可以从0.1至0.8碳:1氧(例如,通过XPS测量的原子百分比)变化。在一些实施方案中,过渡层可以具有从0.12至0.75的碳:1氧(例如,通过XPS测量的原子百分比)的C:O比率。

[0159] 过渡层也可以通过它的硬度或弹性来描述。过渡层将比第一层硬但比玻璃状层软。类似地,过渡层将比第一层更不具弹性但比玻璃状层更具弹性。硬度或弹性可以通过多种方式测量,但是应该使用相同的方法和过程来比较第一层、过渡层和玻璃层的硬度和/或弹性。

[0160] 过渡层也可以被描述为具有某种类型的纹理。在一些实施方案中,纹理分析、原子力显微镜(AFM)、共聚焦显微镜等可用于分析过渡层的纹理。过渡层通常比第一层更不光滑,且比玻璃状层更光滑。

[0161] 过渡层也可以被描述为具有光学性质。在一些实施方案中,可以使用例如UV-可见-近红外(UV-Vis/NIR)光谱仪来测量光学性质。例示性性质可以包括例如折射率(n)和吸收指数(k)。过渡层通常具有比第一层高的折射率和比玻璃状层低的折射率。也可以考虑和/或测量过渡层的光学性质诸如雾度和抗反射(AR)性质。

[0162] 过渡层也可以被描述为具有玻璃化转变温度(T_g)或T_g范围。材料的T_g可以使用例如动态机械分析来测量。过渡层通常具有比第一层窄的T_g和比玻璃状层宽的T_g范围。过渡层通常具有比第一层高的T_g和比玻璃状层低的T_g。

[0163] 过渡层也可以被描述为具有流动性水平。例如,可以使用多种流变学方法中的任何一种来测量材料流动的能力。过渡层通常比第一层流动性低,并且比玻璃状层更易流动。

[0164] 过渡层也可以通过其厚度来描述。由于形成过渡层和玻璃状层的性质,过渡层和玻璃状层之间的精确划定可以被认为是有些随意的。还应当指出的是,过渡层的厚度可以至少部分地通过等离子体处理条件(例如,气体压力、处理时间等)来控制。然而,在一些实施方案中,过渡层可以被描述为具有不大于1微米(μm),在一些实施方案中不大于500纳米(nm),在一些实施方案中不大于200nm或者在一些实施方案中不大于100nm的厚度。在一些实施方案中,过渡层可被描述为具有不小于1nm,或者在一些实施方案中不小于5nm的厚度。在一些实施方案中,较厚的过渡层可以比较薄的过渡层更有利于增加层间粘合力。

[0165] 本文描述的复合结构还包括玻璃状层。如图1可见,玻璃状层130设置在过渡层120的顶部上,更具体地设置在过渡层120的第二表面121的顶部上。玻璃状层可以被描述为与过渡层120的第二表面122接续。玻璃状层由第一层、过渡层或它们的一些组合形成。如上所述,通过等离子体处理第一层110或前体第一层来形成过渡层和玻璃状层。当等离子体处理开始时,首先形成过渡层,然后将过渡层的至少一部分转变成玻璃状层,使得由第一层的原始沉积材料(例如,前体第一层)形成整个复合结构。尽管没有依赖,但认为等离子体处理正

在用氧原子替代与硅键合的碳。

[0166] 玻璃状层具有至少一些与玻璃的性质类似的性质。例如,玻璃状层具有比形成它的第一层的接触角低的接触角(例如,静态水接触角)。玻璃状层可以具有一些阻挡性质,例如,阻挡至少一些液体、至少一些气体或它们的组合。在一些实施方案中,玻璃状层可以在层内具有至少一些 $\text{SiO}_{4/2}$ (例如玻璃)。

[0167] 玻璃状层可以通过其碳氧比率(C:O)来描述。通常,玻璃状层包含比第一层和过渡层两者更多的氧。类似地,玻璃状层包含比过渡层和第一层两者更少的碳。因此,由玻璃状层中的氧的量归一化的C:O比率中的碳的值低于第一层和从其形成的过渡层两者中的碳的值。在一些实施方案中,例如可以使用XPS来测量玻璃状层中的由氧的量归一化的C:O比率中的碳的值。在一些实施方案中,玻璃状层的C:O比率接近零。在一些实施方案中,玻璃状层的归一化的C:O比率可以为0至0.1碳:1氧(例如,通过XPS测量的原子百分比)。在一些实施方案中,玻璃状层的归一化的C:O比率可以为0.001至0.009碳:1氧(例如,通过XPS测量的原子百分比)。在一些实施方案中,玻璃状层的归一化的C:O比率可以为0.01至0.08碳:1氧(例如,通过XPS测量的原子百分比)。

[0168] 玻璃状层也可以通过它的硬度或弹性来描述。玻璃状层将比过渡层和第一层两者硬。类似地,玻璃状层将比过渡层和第一层两者更不具弹性。硬度或弹性可以通过多种方式测量,但是应该使用相同的方法和过程来比较第一层、过渡层和玻璃层的硬度和/或弹性。

[0169] 玻璃状层也可以被描述为具有某种类型的纹理。在一些实施方案中,纹理分析、原子力显微镜(AFM)、共聚焦显微镜等可用于分析玻璃状层的纹理。玻璃状层通常比过渡层和玻璃状层两者更不光滑。

[0170] 玻璃状层也可以被描述为具有光学性质。在一些实施方案中,可以使用例如UV-可见-近红外(UV-Vis/NIR)光谱仪来测量光学性质。例示性性质可以包括例如折射率(n)和吸收指数(k)。玻璃状层通常具有比过渡层和第一层两者高的折射率。也可以考虑和/或测量第一层的光学性质诸如雾度和抗反射(AR)性质。

[0171] 玻璃状层也可以被描述为具有玻璃化转变温度(T_g)或 T_g 范围。材料的 T_g 可以使用例如动态机械分析来测量。玻璃状层通常具有比过渡层和第一层两者更窄和更高的 T_g 。

[0172] 玻璃状层也可以通过它的流动能力或不能流动来描述。例如,可以使用多种流变学方法中的任何一种来测量材料流动的能力。玻璃状层通常比过渡层和第一层两者的流动性低。具有此类流动性特征的复合结构可用于例如光学领域。含有有机硅的压敏粘合剂由于其低折射率而经常用于光学(诸如光导应用)中,同时还提供与相邻光学表面的结合。然而,如果某些光学特征(诸如提取特征)可保持无粘性,则可能是有利的。由PSA组合物形成玻璃状层的能力可以用于防止粘合剂流入区域中(例如,提取特征),但是允许一些结合发生,因为在结合步骤期间在传统施加压力至表面期间结合断裂。

[0173] 玻璃状层也可以通过其厚度来描述。由于形成过渡层和玻璃状层的性质,过渡层和玻璃状层之间的精确划定可以被认为是有些随意的。还应当指出的是,玻璃状层的厚度可以至少部分地通过等离子体处理条件(例如,气体压力、处理时间等)来控制。然而,在一些实施方案中,玻璃状层可被描述为具有不小于500nm,在一些实施方案中不小于250nm,在一些实施方案中不小于200nm,或在一些实施方案中不小于150nm的厚度。在希望具有较厚的玻璃状层的实施方案中,可以通过添加硅源或者(在等离子体已经包括硅源的实施方案

中)更多的硅源到等离子体,使用等离子体沉积在其上沉积玻璃状层或甚至更接近玻璃的层。还应当指出的是,玻璃状层越厚,其阻挡性质可能越好。为了进一步增加其阻挡性质,也可能有利的是在多于一个步骤中沉积/形成玻璃状层/添加层(例如,为了不使断裂或针孔传播穿过该层)。

[0174] 玻璃状层也可以通过其稳定性来描述。在一些实施方案中,玻璃状层维持其稳定性至少3天,在一些实施方案中至少5天,在一些实施方案中至少10天。通过维持其稳定性,意味着玻璃状层在分子中具有较少的结构重排或较少的运动自由度再发展(例如具有较低疏水性恢复或较柔性的层)。在一些实施方案中,可以通过接触角,例如静态水接触角来测量或监测稳定性。在一些实施方案中,玻璃状层具有静态水接触角,在其形成之后的至少3天、至少5天或至少10天内变化不超过 $30^{\circ}+10^{\circ}$ 。在一些实施方案中,玻璃状层具有静态水接触角,在其形成之后的至少3天、至少5天或至少10天内变化不超过 $30^{\circ}\pm 5^{\circ}$ 。在一些实施方案中,玻璃状层可以具有在其形成后至少3天、至少5天或至少10天不超过 95° 的静态水接触角。

[0175] 玻璃状层也可以被描述为无粘性的,与可以被描述为粘性的第一层相反。与具有粘合性质(例如,压敏粘合性质)的第一层相反,玻璃状层也可以被描述为不具有粘合性质(例如,压敏粘合性质)。应当指出的是,如果对复合结构施加压力,则玻璃状层可能破裂,暴露先前覆盖的第一层和过渡层。此类暴露的第一层和过渡层可以具有粘合性质,尽管破碎的玻璃状层仍然不具有粘合性质。随着时间的推移,例如形成后至少3天,至少5天或至少10天,玻璃状层也保持无粘性。

[0176] 玻璃状层也可以被描述为例如不能在正常环境条件下流动,与可被描述为可流动的第一层相反。

[0177] 方法

[0178] 本文还公开了形成包括玻璃状层的结构或公开的复合结构的方法。在一些实施方案中,此类方法可以包括沉积包含有机硅嵌段共聚物的层和等离子体处理所述层以将有机硅嵌段共聚物中的至少一些转变为玻璃状层的步骤。尽管没有依赖,但认为等离子体处理是用氧原子代替与有机硅嵌段共聚物中的硅键合的碳中的至少一些。等离子体处理的步骤可以更具体地描述为形成过渡层和玻璃状层。在一些实施方案中,等离子体处理可以首先形成过渡层,然后后续等离子体处理可以将所述过渡层中的一些转变成玻璃状层。

[0179] 所公开的方法可以包括沉积第一层的材料,或者换言之形成前体第一层的步骤。在形成的方法的上下文中,第一层的材料将被认为是前体第一层,直到其被等离子体处理,此时它将被认为是第一层。一般而言,前体第一层与第一层之间的区别在于前体第一层中的一些材料已被用于形成过渡层和玻璃状层。前体第一层包括如上所述的用于第一层的组分材料。上文讨论的形成第一层的方法可以在此用于形成前体第一层。由于前体第一层的一些材料最终将转变成过渡层和玻璃状层,因此沉积比最终第一层所期望的稍厚的前体第一层可能是有用的。从前体第一层消耗的材料量可以至少部分取决于等离子体处理的条件等。

[0180] 可以控制和/或修改等离子体处理的各种性质或特性以改变过渡层和/或玻璃状层。例如,可以修改等离子体的组分(例如,组分的种类、组分的量、组分的引入的性质等),可以修改进行等离子体处理所处的气氛(例如,腔室内的压力、腔室内的温度等),可以修改

等离子体处理的长度,可以修改形成等离子体的条件(例如,功率、通断时间的占空比等),其它本文未具体讨论的参数或它们的任何组合。

[0181] 在一些实施方案中,等离子体处理可以在氧气(O_2)的存在下进行。在一些实施方案中,等离子体处理可以在包括一定水平的 O_2 的气氛中进行。在一些实施方案中,等离子体本身可以由 O_2 (以及可选的其它组分)形成。在一些实施方案中,等离子体还可以包含除了 O_2 之外的组分。除了 O_2 以外的组分可以来自液体、气体或两者。在一些实施方案中,等离子体可以包含硅(Si)或含Si组分的来源。在一些实施方案中,第一层可以首先用纯氧等离子体处理,然后后续用氧+非氧组分等离子体处理。在此类实施方案中,等离子体处理步骤中的任一个或仅一个可以形成过渡层和玻璃状层。在一些实施方案中,第一层可以首先用 O_2 等离子体处理,然后用含 O_2 +Si组分的等离子体处理。将硅引入等离子体中可用于沉积具有类似于玻璃状层和/或实际玻璃的性质的层。如此,用仅 O_2 等离子体进行等离子体处理,之后用 O_2 +硅等离子体进行后续处理,可以从第一层形成过渡层和玻璃状层,然后后续形成附加玻璃状材料或具有类似于玻璃的性质的材料(其可以与由第一层形成的玻璃状层基本上相同或不相同)。

[0182] 在一些实施方案中,等离子体处理可以进行不少于5秒,在一些实施方案中不少于30秒,或者在一些实施方案中不少于60秒。即使在不使用非相似的等离子体处理时间的情况下,也可以使用配置成获得与本文所述那些相似的效果,并且类似于实施例中使用的特定等离子体处理方案的等离子体处理。

[0183] 任何等离子体发生系统或机器都可以用来实施所公开的方法。特定系统的例示性实施方案可以包括具有26英寸较低功率的电极和中央气体泵送的商业批次等离子体系统(Plasmatherm型号3032),其被配置用于反应离子蚀刻(RIE)。可通过罗茨鼓风机(Edwards型号EH1200)来泵吸腔室,所述鼓风机用于机械泵(Edwards型号iQDP80)支持。RF功率可通过阻抗匹配网络由5kW、13.56Mhz固态发电机(RFPP型号RF50S0)来传送。所述系统可具有5毫托的标称基础压力。气体的流量可由MKS流控制器来控制。

[0184] 例如,利用上述例示性系统形成玻璃状层的例示性方法也可以但不必须包括以下具体步骤、方法或细节。用于表面改性或沉积的基板可以放置在较低功率的电极上或使用玻璃板从护套区域抬起。在插入样品之后,可以将反应室泵吸到低于1.3Pa(10毫托)的基础压力。等离子体处理是通过以规定的流量供给适当类型的气体和/或液体前体来完成。一旦流量稳定,可以将射频功率施加到电极上以产生等离子体。等离子体可以保持一段描述的时间量。处理之后,可以停止RF功率和气体供应,并且腔室可以恢复到大气压力。

[0185] 在一些实施方案中,可以在前体第一层的沉积和其等离子体处理之间进行一个或多个步骤。例如,前体第一层可以是结构化的。可以通过例如压印、印刷、光刻、研磨或机械切割在前体第一层之上或之中形成结构。通过利用添加剂来提供此种结构,也可以将结构赋予前体第一层。在一些实施方案中,可能期望将微结构化表面赋予前体第一层的一个或两个主表面。如果适用的话,可能期望在前体第一层的至少一个表面上具有微结构化表面,以有助于在层合期间排出空气。如果期望在前体第一层的一个或两个表面上具有微结构化表面,则可以将涂层或膜放置在包含微结构化的工具或衬垫上。然后可以去除衬垫或工具以暴露具有微结构化表面的前体第一层。可以在前体第一层中或上形成各种结构和/或图案。例如,赋予光学性质的图案可以在前体第一层中形成。

[0186] 在等离子体处理以形成玻璃状层之后,可以在复合结构上进行任何附加的步骤或方法。例如,可以进行附加等离子体处理步骤以在玻璃状层上沉积附加材料。此种附加材料可以具有类似于玻璃状层的性质,可以具有类似于玻璃的性质,或者可以具有与玻璃无关的性质。在一些实施方案中,可以在玻璃状层上沉积附加的前体第一层。然后可以对附加的前体第一层进行等离子体处理以形成多层复合结构;第一层本质上可以是粘合剂并且可以用于将复合结构粘附到一些其它制品或结构;或它们的任何组合。在一些实施方案中,可以将所公开的方法中先前未使用的材料沉积在玻璃状层上。例如,具有阻挡性质的材料可以沉积在玻璃状层上。具有阻挡性质的材料可以具有与其正沉积在其上的玻璃状层不同、更好或兼具的(例如)阻挡性质。在一些实施方案中,实际上可以在玻璃状层上沉积或形成任何材料。

[0187] 在等离子体处理以形成玻璃状层之后,复合结构也可以用来形成具有一些其它结构的层合体。例如,可以是粘合剂(例如压敏粘合剂)的第一层可以形成在剥离衬垫上,所述剥离衬垫可以被去除并且复合结构粘附到一些其它复合结构或制品。在一些其它实施方案中,可以机械地切割复合结构,以形成复合结构的两个或更多个部分,并且可以使用复合结构的至少两个部分与其自身形成层合体,并且可选地,可以重复该方法,或者可以进行任何其它方法。

[0188] 本文公开的复合结构可以通过它们自身或在任何其它表面、结构或制品上形成。在一些实施方案中,可以(如上所述)形成复合结构,然后转移到一些其它制品。在此类实施方案中,复合结构可以形成在表面或基板上,例如剥离衬垫上,然后复合结构可以被转移至次表面、结构或制品。在一些实施方案中,复合结构可以直接形成在次表面、结构或制品上。例如,当复合结构将被转移到其上的最终表面、基板或制品(次表面)不适合等离子体处理或与之相关的条件时,在表面上形成复合结构并将其转移至次表面可能是有利的。在复合结构形成在次表面、结构或制品上的实施方案中,基板可以是柔性的或刚性的。所公开的复合结构的一个优点在于,即使包含玻璃状层,复合结构仍然至少在某种程度上是柔性的。这可以为复合结构的使用提供许多优点。所公开的复合结构的另一个优点在于它们可以提供至少一些阻挡性质。因此,在表面上施加复合结构或在表面上形成复合结构可以是赋予下层结构阻挡性质的方法。

[0189] 复合结构、与之相关的材料或它们的组合也可用于将两个结构粘附在一起。在一些实施方案中,可以使用第一层的材料,例如包含有机硅嵌段共聚物的粘合剂(例如压敏粘合剂)来将两个结构粘附在一起。仅为了说明起见,可以将有机硅嵌段共聚物压敏粘合剂层沉积在剥离衬垫上,并且可以将PSA的表面层合至表面(例如载玻片)。该第一步也可以通过将PSA直接施加到表面来完成。然后,可以将第二表面(例如第二载玻片)层合至PSA的暴露表面。然后,可以对PSA的暴露的边缘,例如表面/PSA/表面层合体的一个或另一个(或两个)端部处的PSA的边缘进行等离子体处理,以便在层合体的一个或另一个(或两个)端部处形成玻璃状层。该例示性构造显示了如何利用复合结构和形成复合结构的方法来粘附两个表面,然后将任何暴露的PSA转化为玻璃状层。这可能是有利的,因为它可以使暴露的PSA不发粘(例如,它不具有粘合性质,例如压敏粘合性质),它可以在所有四个表面上提供阻挡性质(两个因为层合表面本身且两个通过将暴露的PSA转化成玻璃状层),或它们的任何组合。

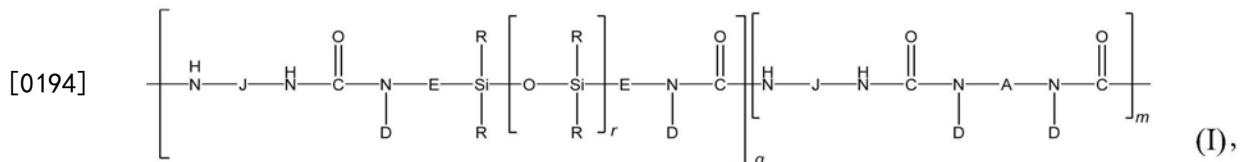
[0190] 复合结构可以在其上形成(或甚至最终转移到)的基板的示例包括例如刚性基板,

包括玻璃片、刚性聚合物片和显示表面。在一些实施方案中,可以在主要结构的一个或多个表面上形成复合结构。主要结构实际上可以包括公开的复合结构可适用的任何制品、装置或基板。复合结构可适用的应用和例示性主要结构的示例可以包括例如电子装置、光学器件和光学装置,诸如图形显示装置、太阳能电池装置或其它。可利用此种层合的装置的示例包括:诸如便携式和非便携式信息显示装置之类的装置,包括个人数字助理、移动电话、触敏屏幕、手表、汽车导航系统、全球定位系统、电视屏幕(例如OLED)、计算机监视器、笔记本电脑显示器、电致发光显示器等。在其上可以使用本文公开的复合结构的其它装置(例如其它主要结构)可以包括窗口、微流体、传感器、光刻技术、电致发光照明、包装和粘合剂。已观察到,将刚性覆盖件结合至显示屏,并因此消除它们之间的任何气隙,可改善显示图像的质量。

[0191] 以下提供例示性公开的实施方案。

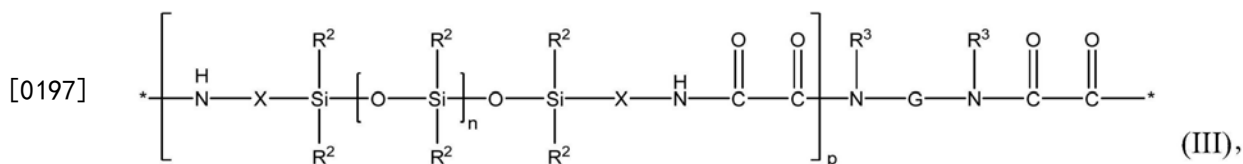
[0192] 一些例示性实施方案可以包括复合结构,其包括:含有有机硅嵌段共聚物的第一层;过渡层,所述过渡层具有与所述第一层接续的第一表面和第二相背对表面,所述过渡层由所述第一层的有机硅嵌段共聚物形成;和与所述过渡层的所述第二表面接续的玻璃状层,所述玻璃状层的至少一部分由所述过渡层形成。

[0193] 此类复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物为缩合有机硅嵌段共聚物。此类复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物包含有机硅聚乙二酰胺共聚物、有机硅聚脲共聚物或它们的组合。此类复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物为粘合剂。此类复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物为压敏粘合剂。此类复合结构,其中所述有机硅嵌段共聚物包含有机硅聚乙二酰胺共聚物、有机硅聚脲共聚物或它们的组合;以及增粘树脂。此类复合结构,其中所述增粘树脂包含MQ增粘树脂。此类复合结构,其中所述第一层包含:



[0195] 其中

[0196] 每个R为这样的部分,其独立地为具有1至12个碳原子并且可被例如三氟烷基或乙烯基基团、乙烯基或由式 $\text{R}^2(\text{CH}_2)_a\text{CH}=\text{CH}_2$ 表示的高级烯基取代的烷基部分,其中 R^2 为 $-(\text{CH}_2)_b-$ 或 $-(\text{CH}_2)_c\text{CH}=\text{CH}-$ 且a为1、2或3;b为0、3或6;并且c为3、4或5;具有6至12个碳原子并可被烷基、氟代烷基或乙烯基基团取代的环烷基部分;或具有6至20个碳原子并且可被例如烷基、环烷基、氟代烷基和乙烯基基团取代的芳基部分,或者R为全氟烷基基团或含氟基团或含全氟醚的基团;每个J为多价基,所述多价基为具有6至20个碳原子的亚芳基或亚芳烷基、具有6至20个碳原子的亚烷基或亚环烷基;每个E为多价基,所述多价基独立地为具有1至10个碳原子的亚烷基、具有6至20个碳原子的亚芳烷基或亚芳基;每个D选自由以下项组成的组:氢、具有1至10个碳原子的烷基、苯基和完成包含A或E的环结构以形成杂环的基团;每个A为选自由亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、亚杂烷基以及它们的混合物组成的组的多价基;m为0至1000的数;q为至少1的数;并且r为至少10的数。此类复合结构,其中所述第一层包含:



[0198] 其中每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基,其中至少50%的 R^2 基团为甲基;每个X独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;G为二价基团,其为与式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团相同的残基单元,其中 R^3 为氢或烷基,或者 R^3 与G以及它们两者所连接的氮一起形成杂环基团;n独立地为40至1500的整数;并且下标p为1至10的整数。此类复合结构,其中所述第一层具有氧归一化的碳氧比率,所述过渡层具有氧归一化的碳氧比率,并且所述玻璃状层具有氧归一化的碳氧比率,并且所述第一层的氧归一化的碳氧比率高于所述过渡层和所述玻璃状层两者。此类复合结构,其中所述过渡层的氧归一化的碳氧比率高于所述玻璃状层的氧归一化的碳氧比率。此类复合结构,其中所述过渡层的氧归一化的碳氧比率自所述第一层至所述第二层降低。此类复合结构,其中所述第一层比所述过渡层和所述玻璃状层两者更具有弹性。此类复合结构,其中所述过渡层比所述玻璃状层更具有弹性。此类复合结构,其中所述玻璃状层比所述过渡层和所述第一层两者硬。此类复合结构,其中所述过渡层比所述第一层硬。此类复合结构,其中所述过渡层和所述玻璃状层是通过等离子体处理所述第一层的材料形成的。此类复合结构,其中所述过渡层的厚度为1nm至200nm。此类复合结构,其中所述过渡层的厚度、所述玻璃状层的厚度或两者至少在一定程度上受到等离子体处理的总时间的控制。此类复合结构,其中所述玻璃状层的静态水接触角不大于 95° 。此类复合结构,其中所述玻璃状层基本上保持接触角至少10天。此类复合结构,还包括至少第二组:第一层、过渡层和玻璃状层。此类复合结构,其中所述第二第一层与所述第一玻璃状层相邻。此类复合结构,还包括与所述第一层相邻或与所述玻璃状层相邻的附加层。此类复合结构,还包括与所述过渡层相背对的与所述第一层相邻的阻挡膜。此类复合结构,还包括与所述过渡层相背对的与所述玻璃状层相邻的阻挡膜。此类复合结构,还包括有机发光二极管(OLED)结构,其中所述第一层、过渡层和玻璃状层与所述OLED的显示表面相邻。此类复合结构,其中所述第一层与两个基板的接合部接续。此类复合结构,其中所述两个基板中的至少一个包括玻璃。此类复合结构,其中所述第一层与附加的有机硅嵌段共聚物材料接续。此类复合结构,其中所述附加的有机硅嵌段共聚物材料将两个制品粘附在一起。此类复合结构,其中所述两个制品为两个刚性基板。此类复合结构,其中所述两个刚性基板为光学基板。此类复合结构,其中所述玻璃状层具有阻挡性质。此类复合结构,其中所述玻璃状层具有阻气性、阻水性或两者。

[0199] 一些例示性实施方案可以包括形成包括玻璃状层的结构的方法,所述方法包括:沉积前体第一层,所述前体第一层包含有机硅嵌段共聚物;以及等离子体处理所述前体第一层以将所述有机硅嵌段共聚物中的至少一些转化为所述玻璃状层。

[0200] 此类方法,其中所述等离子体处理的步骤至少在氧的存在下进行。此类方法,其中所述等离子体处理的步骤用含氧等离子体进行。此类方法,其中所述等离子体处理的步骤在含氧的气氛中进行。此类方法,还包括在等离子体处理所述前体第一层之前对所述前体第一层进行结构化。此类方法,其中所述结构化所述前体第一层的步骤包括模制所述第一层、压印所述第一层或它们的组合。此类方法,其中所述等离子体处理是在对所述前体第一

层施加力的同时进行的。此类方法,其中在所述等离子体处理之后去除所述力。此类方法,其中在所述等离子体处理之后印刷所述结构。此类方法,还包括在所述玻璃状层上沉积一种或多种附加材料。此类方法,其中所述一种或多种附加材料包括含有有机硅嵌段共聚物的第二前体第一层。此类方法,还包括等离子体处理所述第二前体第一层以形成第二玻璃状层。此类方法,其中在阻挡膜上沉积所述前体第一层。此类方法,其中在包括有机发光二极管(OLED)结构的结构上沉积所述前体第一层。此类方法,还包括机械切割所述复合结构以形成第一复合部分和第二复合部分,并将所述第一复合部分和所述第二复合部分粘附在一起。此类方法,还包括重复所述切割和粘附步骤。此类方法,还包括经由所述前体第一层将所述复合结构粘附至制品。

[0201] 一些例示性制品可以包括制品,所述制品包括:主要结构;和复合结构,所述复合结构设置在所述主要结构的至少一些表面上,所述复合结构包括:包含有机硅嵌段共聚物的第一层;过渡层,所述过渡层具有与所述第一层接续的第一表面和第二相背对表面,所述过渡层由所述第一层的有机硅嵌段共聚物形成;和与所述过渡层的所述第二表面接续的玻璃状层,所述玻璃状层的至少一部分由所述过渡层形成。

[0202] 此类制品,其中所述主要结构包括电子装置。此类制品,其中所述主要结构选自:窗口、微流体、传感器、光刻技术、电致发光照明、包装和粘合剂。此类制品,其中所述主要装置为显示装置。此类制品,其中所述显示装置为有机发光二极管(OLED)显示装置。

[0203] 以下非限制性实施例用于更完整地描述形成复合结构的方式和复合结构本身。应当理解,这些实施例决不是限制本公开或随附权利要求的范围,而是出于说明的目的呈现。

[0204] 实施例

[0205] 除非另外指明,否则这些实施例中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非不同地指明,否则所用溶剂和其它试剂均得自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, Missouri)。

[0206] 材料列表

	缩写	来源
[0207]	L1	衬垫, 经氟代有机硅涂覆的 PET, 可从伊利诺斯州芝加哥的硅品(美国)有限公司(Siliconature USA, LLC, Chicago, IL)以 SILFLU MD07 商购获得。
	L2	衬垫, 经氟代有机硅涂覆的聚酯膜, 可从伊利诺斯州芝加哥的硅品(美国)有限公司(Siliconature USA, LLC, Chicago, IL)以 SILFLU M117 商购获得。
	R1	树脂, 可从威凯化学品公司(Wacker Chemie AG)以 MQ-RESIN POWDER 803 TF 商购获得。

[0208]

ADH1	粘合剂，在涂有底漆的 PET 上的如美国专利 7,981,995 (Hays) 的实施例 25 (其中弹性体/MQ 比率为 90/10) 所述的有机硅聚乙二酰胺，51 微米厚 (HOSTAPHAN 3SAB 涂有底漆的聚酯膜，可从南卡罗来纳州格里尔的三菱聚酯膜公司(Mitsubishi Polyester Film Inc, Greer, S.C.)购得)
ADH2	两部分有机硅粘合剂，可从弗吉尼亚州恩里科的诺稀尔技术有限公司(Nusil Technology LLC, Henrico, VA)以 LS6140 商购获得。
ADH3	两部分有机硅封装剂，可从宾夕法尼亚州东得克萨斯的 Smooth-On 公司 (Smooth-On, Inc. East Texas, PA)以 SOLARIS 获得。
膜 1	透明膜敷料，可从明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)以 TEGADERM 1616 购得。
标记装置	标记笔，可从康涅狄格州谢尔顿的比克消费品公司(BIC Consumer Products USA, Shelton, CT)以 BRITE LINER Green 购得。
L4	结构化衬垫，如在美国专利公布 20130251961 的实施例 14 的衬垫 J 的制备中所述的基础衬垫。该膜用工具热压印，以在膜中产生尺寸为 400 微米边缘六边形，间距为 850 微米的结构。凸起区域的高度为 4.9 微米。
L5	结构化衬垫，如在美国专利公布 20130251961 的实施例 14 的衬垫 J 的制备中所述的基础衬垫。该膜用工具热压印，以在膜中产生尺寸为 350 微米宽线，间距为 1000 微米的结构。凸起区域的高度为 3.5 微米。
AM1	丙烯酸酯单体，脂族聚氨酯六丙烯酸酯，可从乔治亚州士麦那的湛新公司 (Allnex, Smyrna, GA)以 “EBECRYL 8301-R” 商购获得。
AM2	丙烯酸酯单体，二丙烯酸己二醇酯，可从纽约州霍索恩的汽巴精化/巴斯夫 (Ciba/BASF, Hawthorne, NY)以 “LAROMER” HDDA 商购获得。
AM3	丙烯酸酯单体，季戊四醇四丙烯酸酯，可从密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO)以 “PETA 408263” 商购获得。
PI1	光引发剂，低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的 70:30 共混物，可从宾夕法尼亚州埃辛顿的艾斯科技公司 (Esstech, Inc., Essington, PA)以 “PL100” 商购获得。
R2	MQ 树脂的 60%固体的甲苯溶液，可从纽约州沃特福德的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials Inc. Waterford, NY)以 SR545 商购获得。
D1	PDMS 二胺 41,000 (如美国专利 6,534,615 的实施例 4 中所述制备的约 41,000 分子量的聚二甲基硅氧烷二胺)
P1	聚胺有机二胺，可从特拉华州威尔明顿的杜邦公司(DuPont, Wilmington, DE)以 DYTEK A 商购获得。

[0209]

H12MDI	亚甲基双环亚己基-4,4'-二异氰酸酯，可从宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳公司 (Bayer, Pittsburgh, PA)以 DESMODUR W 商购获得。
--------	--

[0210] 实施例制备

[0211] 实施例1 (表中的E1) 是5微米厚的有机硅聚乙二酰胺PSA层。由41K PDMS二胺(如美

国专利6,534,615的实施例4中所述制备的约41,000分子量的聚二甲基硅氧烷二胺)形成,使用其来制备按照美国专利7,371,464中的实施例5的PSA,改变的是使得所使用的MQ树脂是R1。有机硅聚乙二酰胺与R1的比率为50:50。使用的溶剂是比率为30:70的IPA和甲苯。在涂布之前,所得溶液最终的固体%为20%。将该有机硅粘合剂溶液模涂到衬垫L1上。使用72℃的溶剂烘箱去除溶剂,然后将衬垫L2层合至干燥的表面。通过去除衬垫L1,进行评估,然后使用下述等离子体处理进一步处理,进一步处理该实施例。

[0212] 实施例2 (表中的E2) 是2微米厚的有机硅聚脲PSA层。由含有摩尔比为1/1/2的有机硅二胺/聚胺-1/H12MDI的弹性体形成,将其用50重量%的R2配制。通过将14.86份D1放入具有0.05份P1、39.00份甲苯和21.00份2-丙醇的玻璃反应器中来制备所述制剂。将0.23份H12MDI加入该溶液中,将混合物在室温下搅拌两小时使之变得粘稠。向该混合物中加入25.00份的R2。将所得的溶液以溶剂方式涂布到剥离衬垫上,并在70℃下干燥10分钟。将该有机硅粘合剂溶液模涂到衬垫L1上,使用70℃的溶剂烘箱来除去溶剂,然后将衬垫L2层合至干燥的表面。通过去除衬垫L1,进行评估,然后使用下述等离子体处理进一步处理,进一步处理该实施例。

[0213] 比较例1 (表中的C1) 是25微米厚的两部分有机硅粘合剂涂层。将该有机硅粘合剂溶液ADH2模涂到衬垫L1上,使用72℃的溶剂烘箱来除去溶剂,然后将衬垫L2层合至干燥的表面。通过去除衬垫L1,进行评估,然后使用下述等离子体处理进一步处理,进一步处理该实施例。

[0214] 比较例2 (表中的C2) 是25微米厚的两部分有机硅封装剂涂层。将该有机硅溶液ADH3模涂到衬垫L1上,使用72℃的溶剂烘箱来除去溶剂,然后将衬垫L2层合至干燥的表面。通过去除衬垫L1,进行评估,然后使用下述等离子体处理进一步处理,进一步处理该实施例。

[0215] 实施例3 (E3Hex和E3Linear) 是有机硅聚乙二酰胺ADH1,其印刷有丙烯酸酯结构并层合至结构化(Hex和Linear)衬垫。

[0216] 丙烯酸酯制剂:印刷结构是由50重量%AMI、25重量%AM2和25重量%AM3与1重量%PI1组成的丙烯酸酯制剂。

[0217] 印刷结构:通过使用FLEXI-PROOFER柔性版印刷单元(英国伦敦帕特尼的韦勒专利发展公司(Weller Patents Development, Putney, London England))在ADH1上印刷上述丙烯酸酯制剂来制备样品。使用的网纹辊为4BCM 700线/英寸(1778线/厘米),以60度刻划的六边形单元。使用具有150微米的间距和30微米的特征的直径的随机圆形压模。印刷后,样品在具有D灯泡(马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源辐深紫外线系统公司(Heraeus Noblelight Fusion UV Inc., Gaithersburg, Maryland))的LIGHTHAMMER 6UV固化系统中固化。固化在100%的功率和25英尺/分钟(7.6米/分钟),1管程下发生。

[0218] 粘合剂结构化:然后将样品的印刷结构化侧面层合至结构化衬垫。E3Hex衬垫是L4。E3Linear衬垫是L5。通过分别去除衬垫L4或L5,进行评估,然后使用下述等离子体处理进一步处理,进一步处理这些实施例。

[0219] 等离子体处理

[0220] 根据以下一般过程将实施例(E1-E3和C1、C2)暴露于等离子体:使用被配置用于反应离子蚀刻(RIE)的商业批次等离子体系统(Plasmatherm型号3032)在PSA上产生带有硅烷

和硅氧烷基团的表面层,所述商业批次等离子体系统具有26英寸的低功率电极和中央气体泵。用罗茨鼓风机 (Edwards型号EH1200) 来泵吸腔室,所述鼓风机用干机械泵 (Edwards型号iQDP80) 支持。RF功率通过阻抗匹配网络由5kW、13.56Mhz固态发电机 (RFPP Model RF50S0) 来传送。所述系统具有5毫托的标称基础压力。气体的流量由MKS流控制器来控制。所有的膜样品都被轻敲到功率较低的电极上。使用玻璃板将边缘密封样品提升出护套区域。在插入样品之后,将反应室泵吸到低于1.3Pa (10毫托) 的基础压力。等离子体处理是通过以规定的流量供给适当类型的气体 and/或液体前体来完成。使用的条件之一是在750瓦的射频功率下的500sccm的O₂持续300秒。另一个条件是在750瓦的射频功率下500sccm的O₂持续300秒,接着在750瓦的射频功率下以25sccm的O₂-SiMe₄ (四甲基硅烷) 和500sccm的O₂持续300秒来开始沉积层。一旦流动稳定,就向电极施加射频功率,以生成等离子体。如上所述,等离子体保持规定的时间量。在处理后,停止射频功率和气体供应并且使腔室返回至大气压。

[0221] 结果

[0222] 作为时间函数的接触角

[0223] 在室温下,使用德国汉堡市的克吕士 (Kruss, Hamburg, Germany) DSA100接触角仪器 (以195微升/分钟递送的5微升液滴) 在非等离子体处理和经等离子体处理的样品上测量静态水接触角。在下表1中给出了五次重复的平均值 (在0.5度至5度范围内的标准偏差)。这些结果表明,在等离子体处理后10天,E1和E2保持降低的接触角 (与更亲水的玻璃状表面一致),而对比样品在等离子体处理后10天已经经历了疏水性恢复。

[0224] 表1

	样品	未经处理的基材	O ₂ -SiMe ₄ 条件 (1天)	O ₂ -SiMe ₄ 条件 (10天)	O ₂ 条件 (1天)	O ₂ 条件 (10天)
[0225]	E1	102	54	85	91	84
	E2	108	--	82	--	75
	C1	115	51	69	35	85
	C2	113	83	109	102	106

[0226] XPS表面表征

[0227] 通过利用溅射 (离子枪2keV Ar⁺, 3mm×3mm光栅) 的XPS (Physical Electronics Quantera II™) 表征O₂等离子体处理之后或O₂-SiMe₄等离子体处理之后的E1和E2的表面,以确定作为深度/溅射时间的函数的组合物。显示出表面具有玻璃状二氧化硅组合物的梯度。表2大体上描述复合结构,并且表3显示E1的碳 (C)、氧 (O) 和硅 (Si) 的XPS原子百分比和C:O (归一化为O) 相对于溅射时间,在图2中可见该图 (从表面 (左边) 到结束平台/开始梯度层 (中心-右边) 距离170nm)。表3的阴影区指示过渡层。

[0228] 表2

	样品	O ₂ 条件	O ₂ -SiMe ₄ 条件
[0229]	E1 (5微米)	< 10nm (7天)	170nm 梯度 (12天)
	E2	< 10nm (7天)	120nm 梯度 (7天)

[0230] 表3

[0231]

分钟	碳%	氧%	硅%	归一化 C:O
0.25	0.0	69.3	30.7	0*
0.50	0.6	68.7	30.7	0
0.75	0.1	69.0	30.9	0
1.00	0.0	68.1	31.9	0
1.25	0.6	67.8	31.7	0
1.50	0.2	67.8	32.1	0
1.75	1.2	67.5	31.3	0.01
2.00	0.0	68.6	31.4	0
2.25	0.0	68.1	31.9	0
2.50	0.0	68.0	32.0	0
2.75	0.0	68.9	31.1	0
3.00	0.0	67.9	32.1	0
3.25	0.0	68.6	31.4	0
3.50	1.0	67.6	31.4	0.01
3.75	0.0	68.0	32.1	0
4	0.2	68.0	31.8	0
5	1.3	67.1	31.6	0.02
6	0.0	69.1	30.9	0
7	0.2	68.3	31.6	0
8	0.4	67.7	32.0	0
9	0.0	68.3	31.7	0
10	0.3	68.3	31.4	0
11	0.0	68.9	31.1	0
12	0.0	68.5	31.5	0
13	0.1	68.6	31.3	0
14	0.0	68.5	31.5	0
15	0.6	67.8	31.7	0
16	0.9	67.5	31.6	0.01
17	0.0	68.1	31.9	0
18	0.0	68.7	31.3	0
19	0.6	67.5	31.9	0

[0232]	21	0.4	67.6	32.0	0
	23	0.0	67.8	32.2	0
	25	0.3	68.2	31.5	0
	27	0.0	68.3	31.7	0
	29	0.0	67.9	32.1	0
	33	0.0	68.5	31.5	0
	37	0.0	68.1	31.9	0
	41	0.6	67.9	31.5	0
	45	0.3	68.0	31.7	0
	49	7.5	60.7	31.9	0.12
	53	12.5	55.1	32.4	0.23
	57	16.5	50.3	33.2	0.32
	61	23.9	44.0	32.1	0.54
	65	27.2	40.9	31.9	0.66
	69	29.0	38.5	32.6	0.75
	73	30.7	36.5	32.8	0.84
	77	31.6	36.0	32.4	0.88
	81	31.9	36.9	31.2	0.86
	85	32.0	35.7	32.3	0.90
	89	32.5	35.1	32.4	0.92

[0233] *C:O比率小于0.01在表3中呈现为“0”。

[0234] 图3示出在O₂等离子体条件下等离子体处理后,E1组合物的XPS数据的结果。图4示出在仅O₂-SiMe₄等离子体条件下等离子体处理后E2的XPS数据。图5示出O₂等离子体条件下E2的XPS数据。

[0235] SEM表面特征边缘密封件

[0236] 将E1的样品(去除衬垫L1)层合至载玻片。然后去除第二衬垫L2,并将第二载玻片层合至顶部E1PSA表面。然后用按照上述过程处理的O₂-SiMe₄等离子体处理E1的暴露的边缘。用SEM对O₂-SiMe₄等离子体处理后的E1的表面进行表征。在两个样品的表面上可以看到等离子体生成的玻璃态材料。显示两个放大率的两幅边缘图像,并且玻璃态片段是可见的。图6示出以1500倍的放大率的边缘,并且图7示出以15,000倍的放大率的边缘。

[0237] E3 Hex和E3 Linear的SEM和光学显微镜表征

[0238] 在六角结构化E3Hex有机硅聚乙二酰胺层的表面(在结构化衬垫去除之后)的光学显微镜和SEM图像可以在图8和图14中看到,并且线性结构化的E3Linear有机硅聚乙二酰胺层的表面(在结构化的衬垫去除之后)的图像可以在图9和图12中看到。

[0239] 然后如上所讨论对所述两个样品(E3Hex和E3Linear)进行O₂-SiMe₄等离子体处理。在等离子体处理后的E3Hex有机硅聚乙二酰胺层的表面的光学显微镜和SEM图像可以在图10和图15中看到,并且在等离子体处理后的E3Linear有机硅聚乙二酰胺层的表面的光学显微镜和SEM图像可以在图11和图13中看到。在图11和图13中,在压印衬垫的层合期间压入粘合剂层中的印刷结构是可见的。

[0240] 拉伸处理

[0241] 从实施例2 (E2) 的样品中去除L1衬垫。将4"×6"的膜1样品 (去除衬垫) 层合至暴露的表面。然后去除L2衬垫, 并且将样品沿一个方向拉伸, 使样品长度加倍并固定在适当位置。如上所述对样品进行O₂-SiMe₄等离子体处理。一旦处理完成, 样品松弛到原来的尺寸。拍摄SEM图像并且可以在图16 (1500倍放大率) 和图17 (5000倍放大率) 中看到。

[0242] 吸墨性测试

[0243] 用标记绘制O₂等离子体处理之前和之后11天的样品E1和C2。在两个样品上用标记绘制两 (2) 条平行线, 并捕捉图像。图18示出处理前的E1的图像, 图19示出等离子体处理后11天的E1, 并且图20示出等离子体处理后11天的C2。结果在表4中显示。“否”对应于不润湿。“是”对应于润湿。

[0244] 表4

[0245]	实施例	用墨水润湿表面
	E1 (无处理)	否
	E1 (在O ₂ 处理后11天)	是
	C2 (无处理)	NA
	C2 (在O ₂ 处理后11天)	否

[0246] 因此, 公开包括玻璃状层的复合结构和形成方法的实施方案。所公开的实施方案仅为举例说明而非限制目的而给出。还将理解, 关于本文的附图和实施方案描绘和描述的部件可以是可互换的。

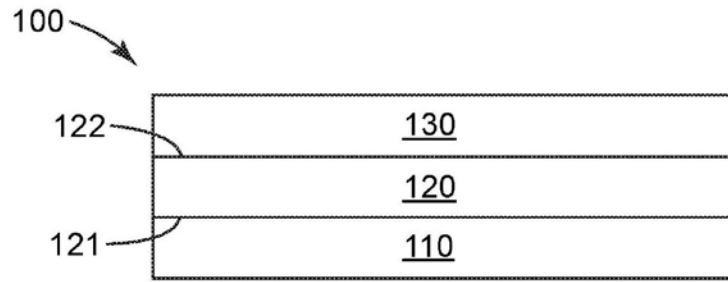


图1

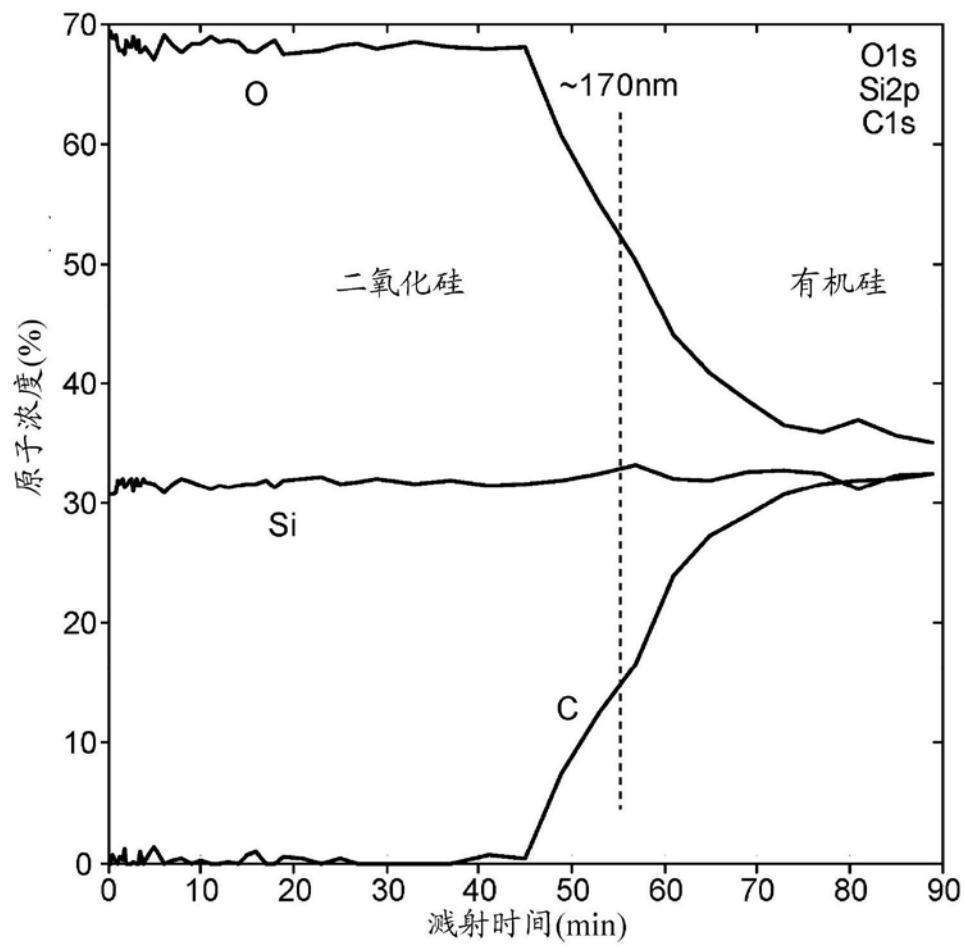


图2

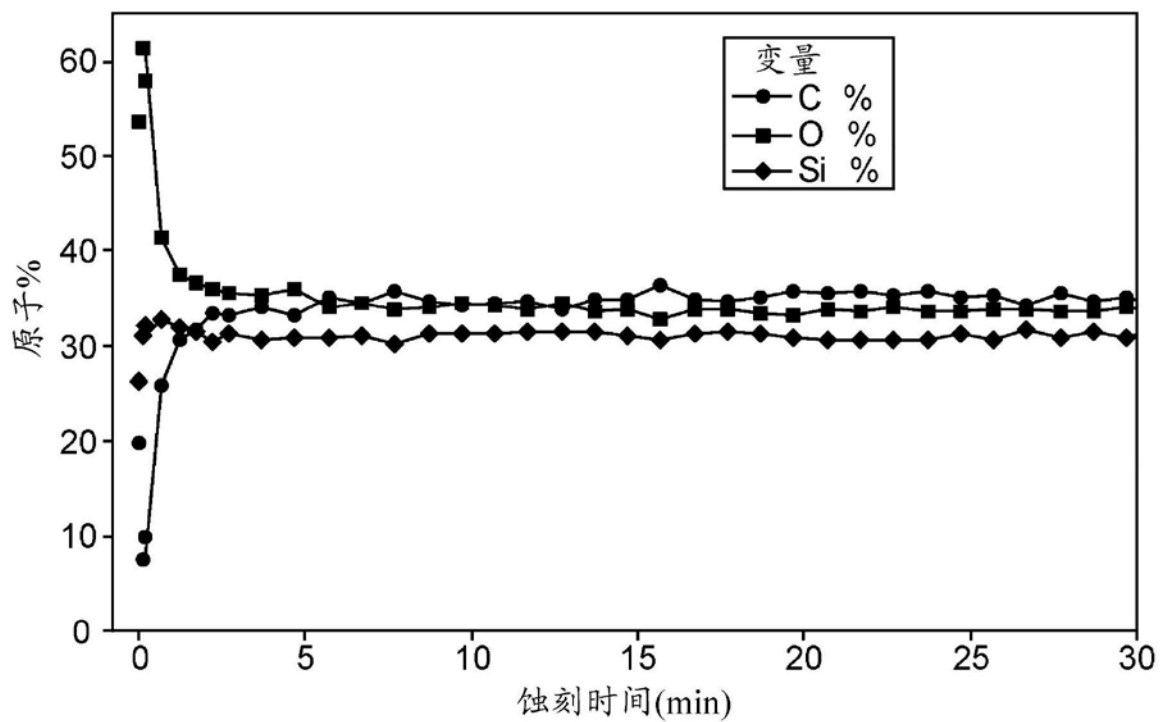


图3

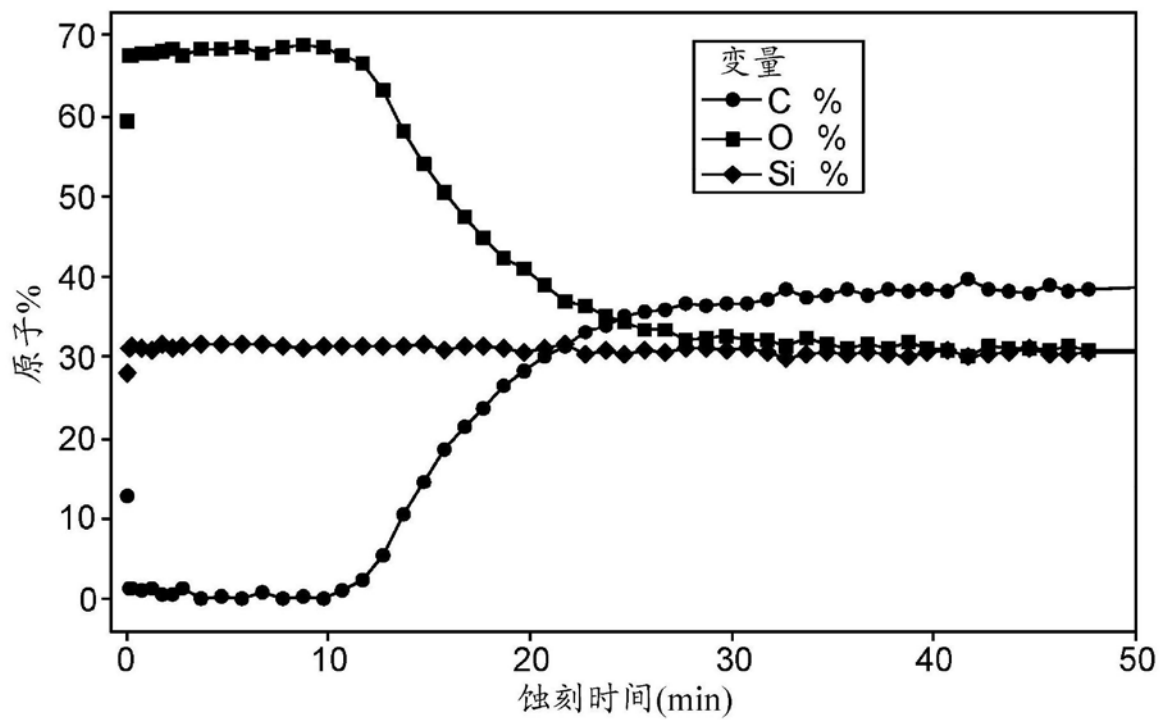


图4

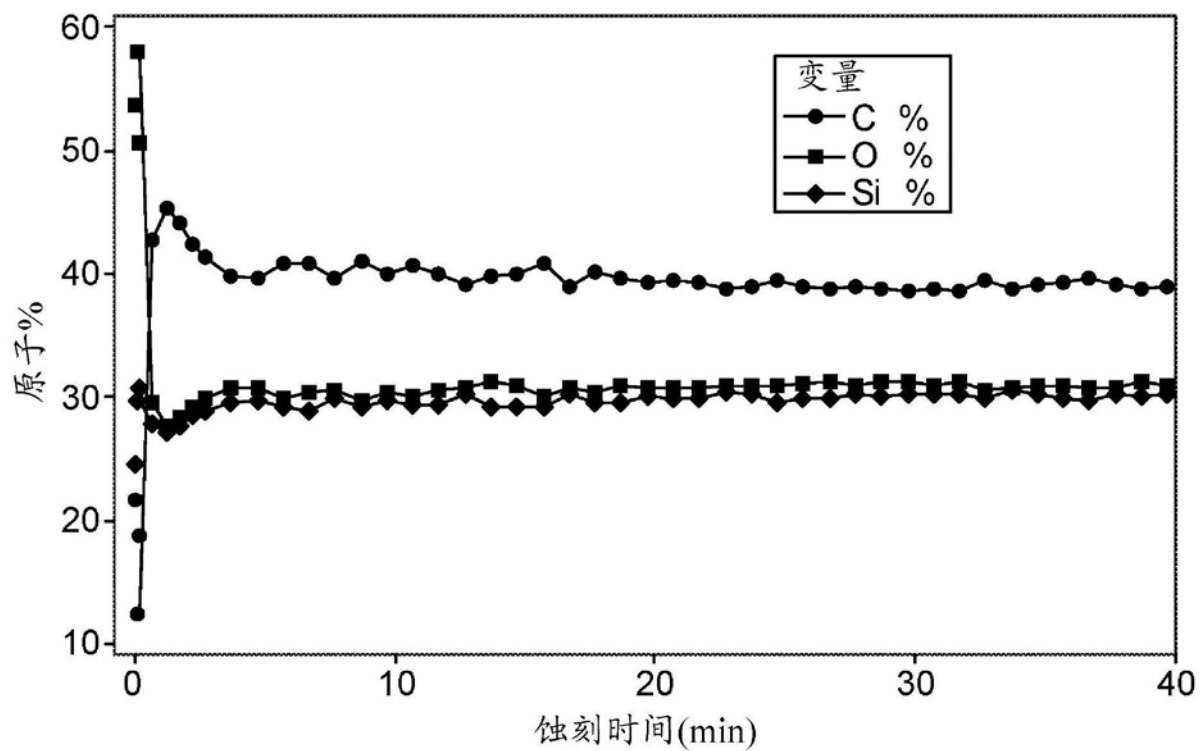


图5

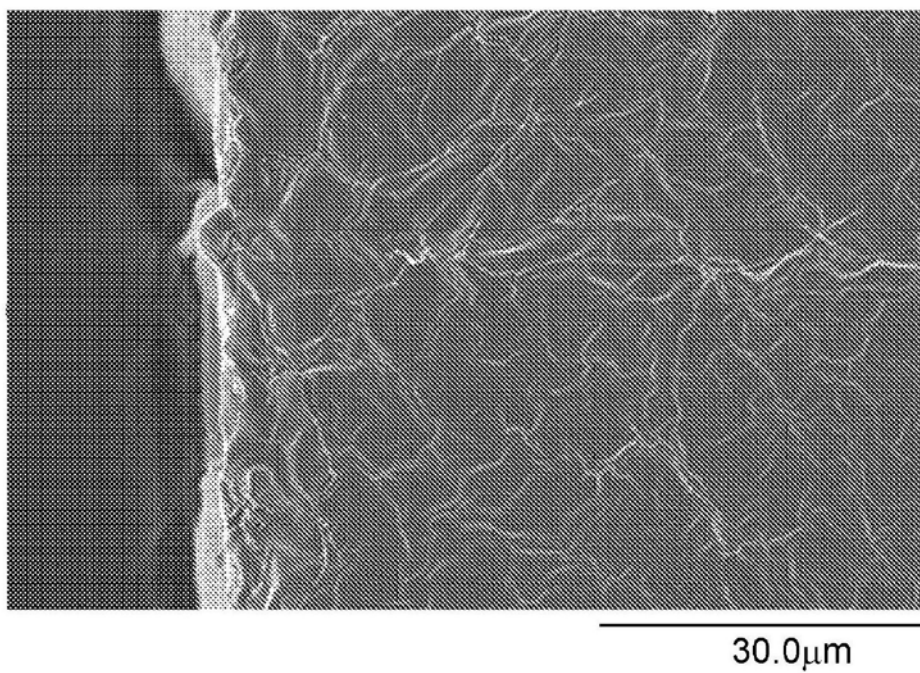


图6

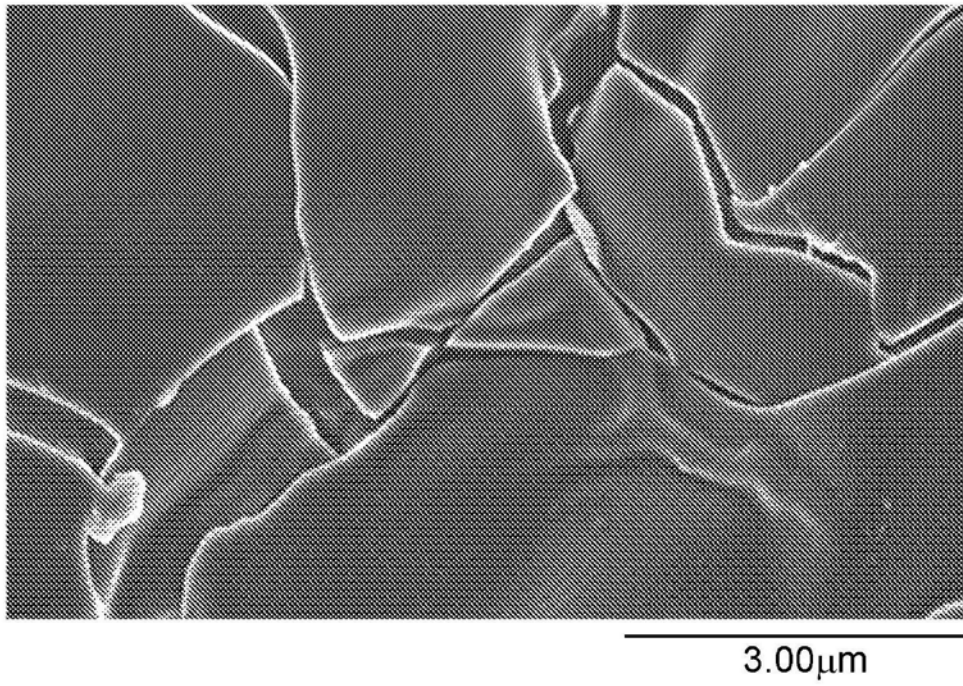


图7

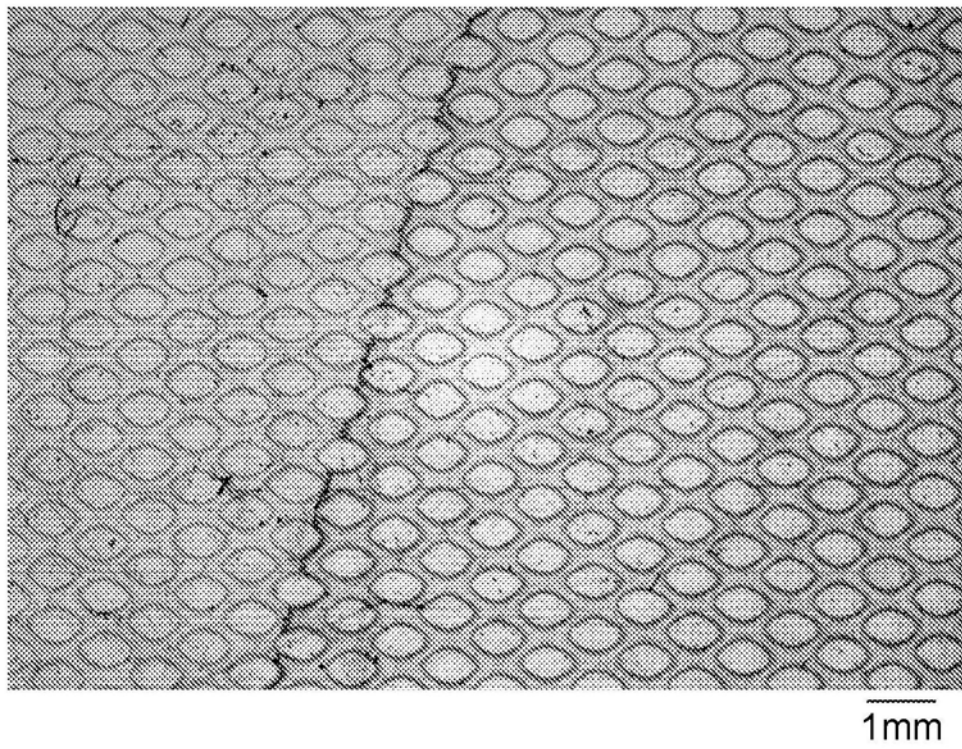


图8

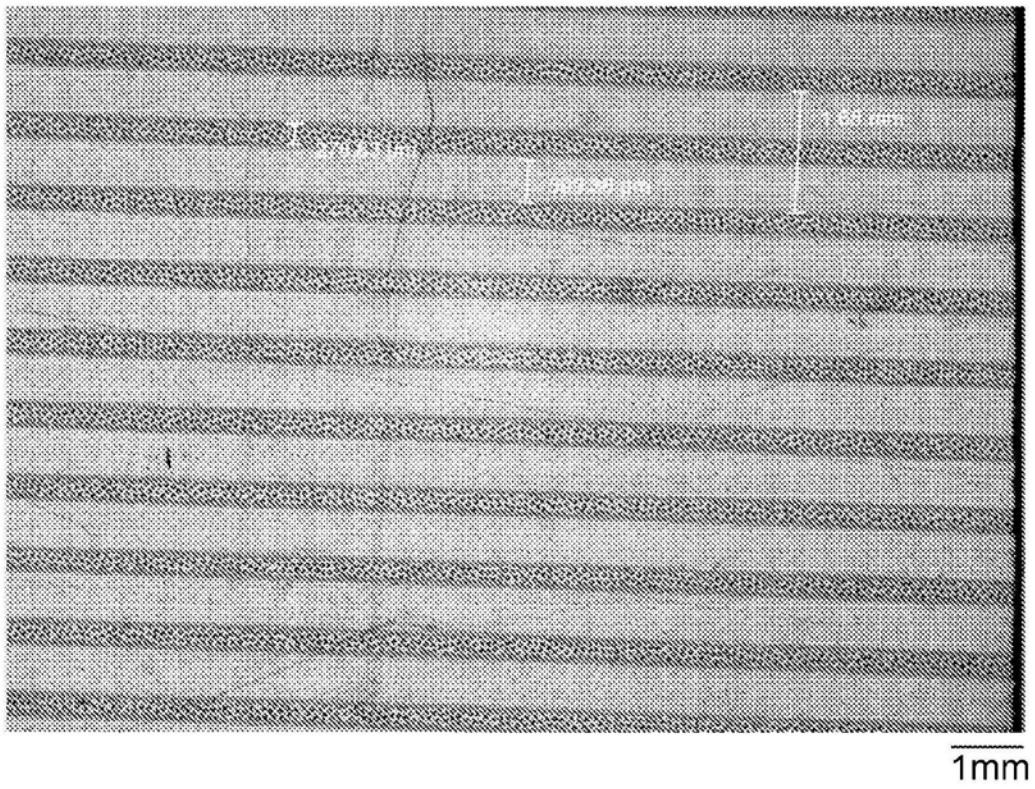


图9

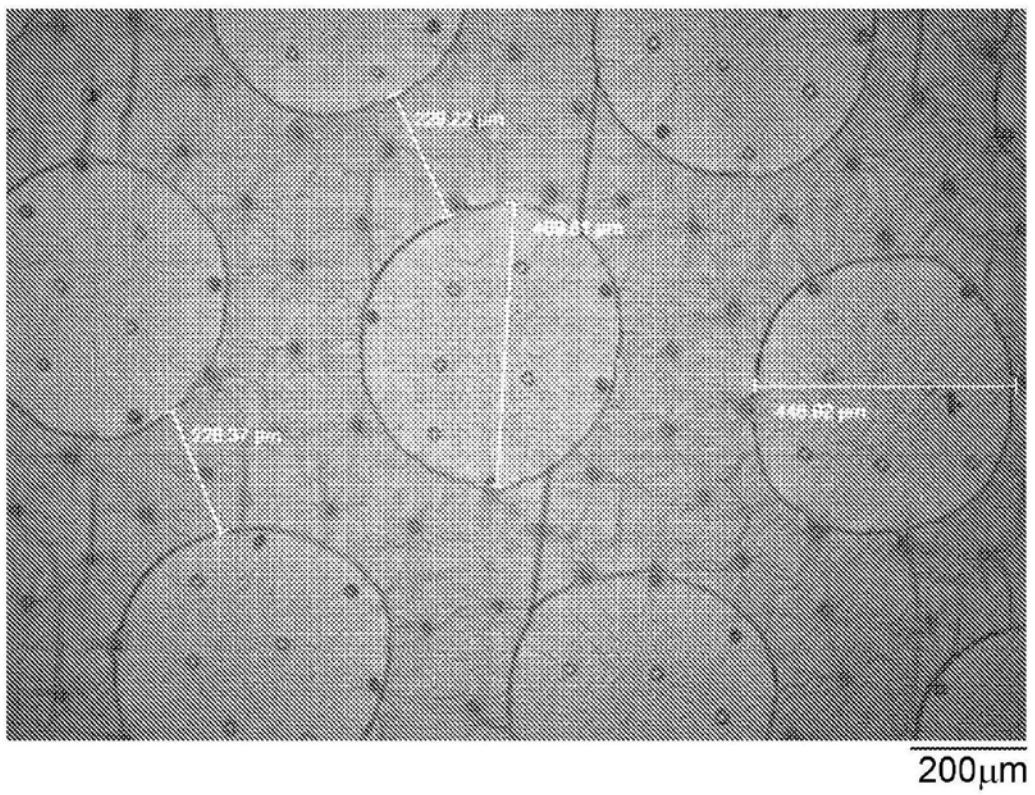


图10

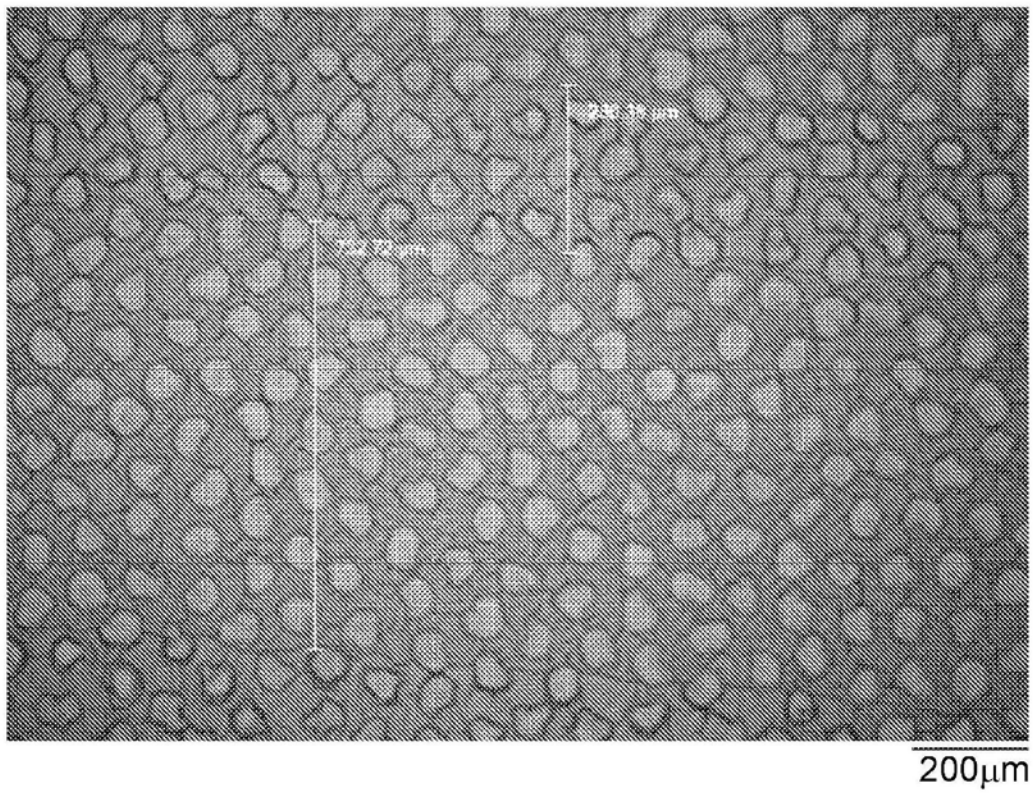


图11

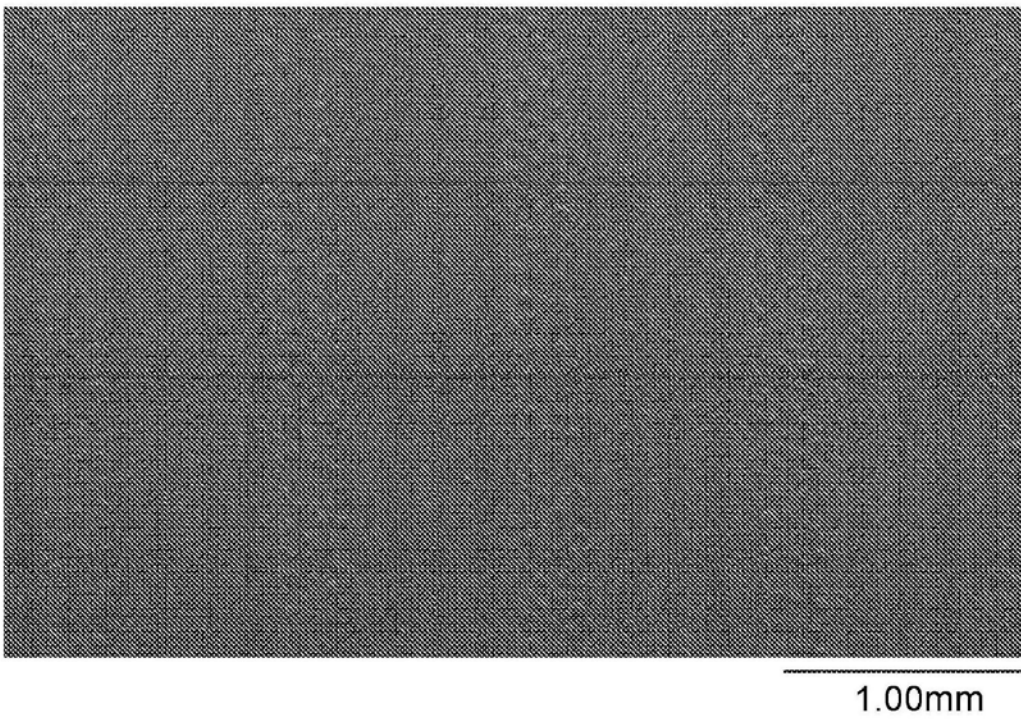


图12

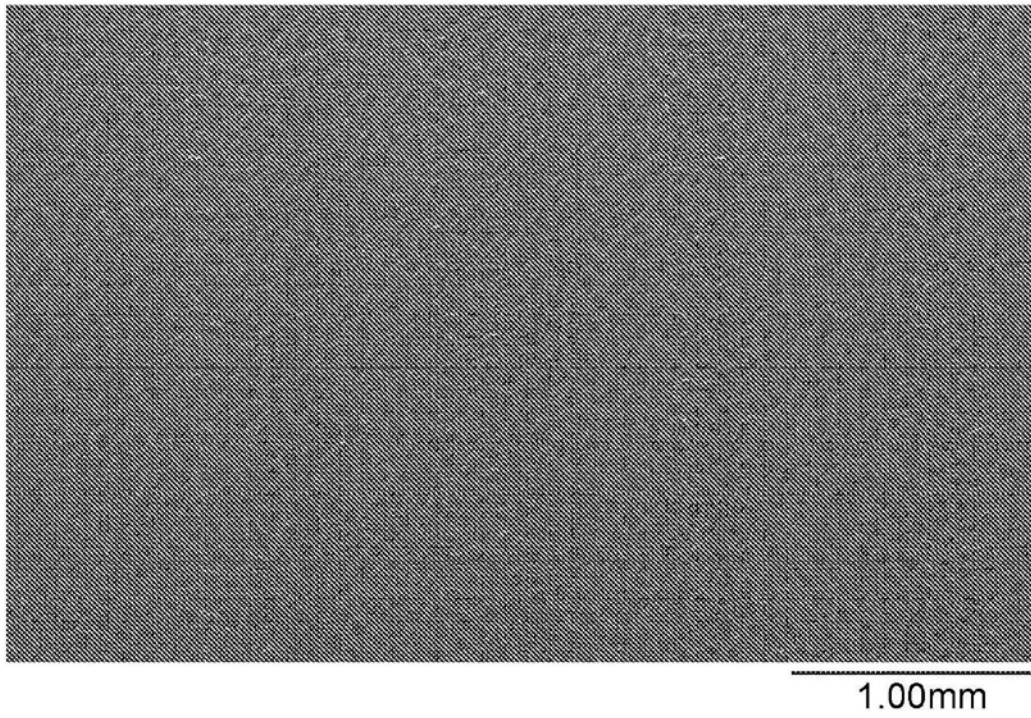


图13

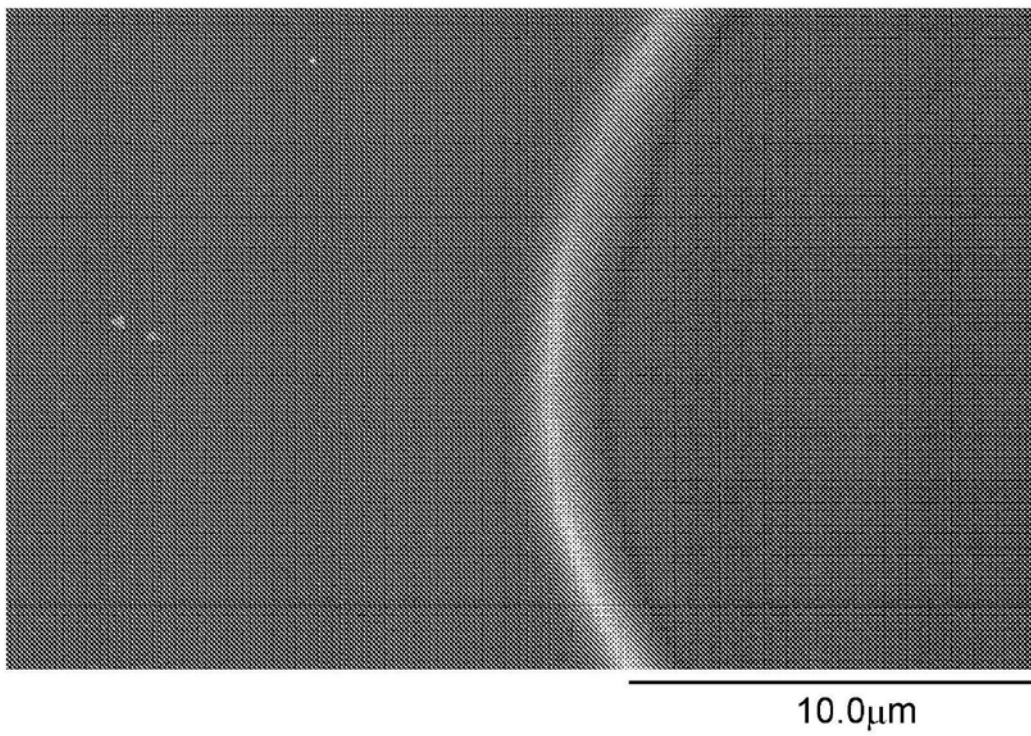


图14

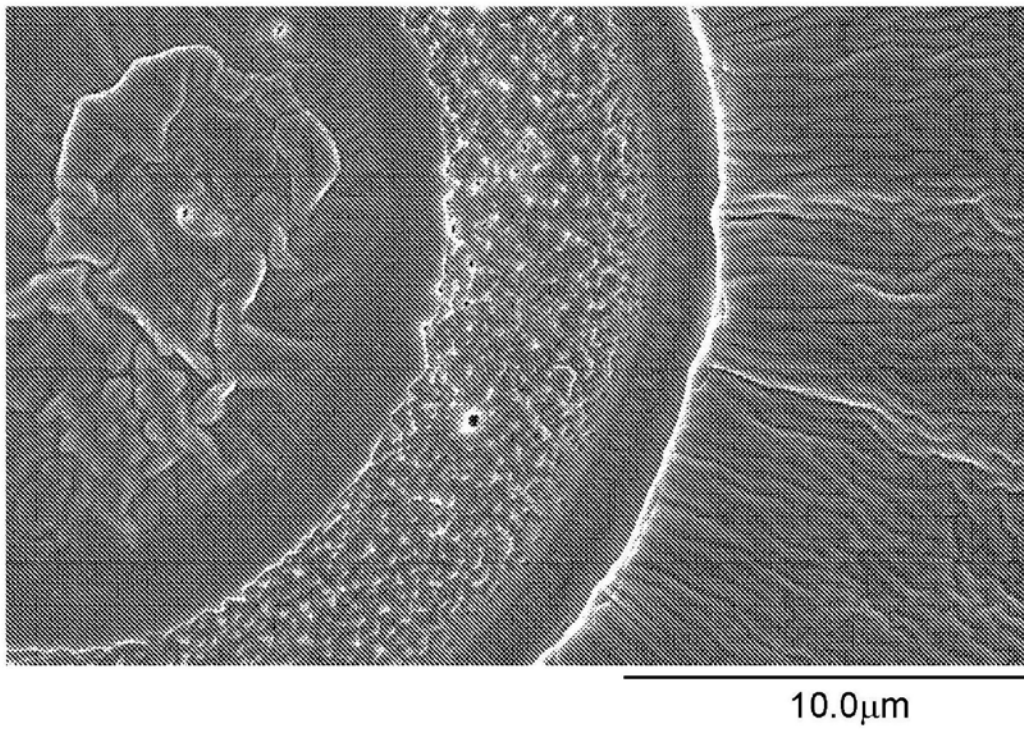


图15

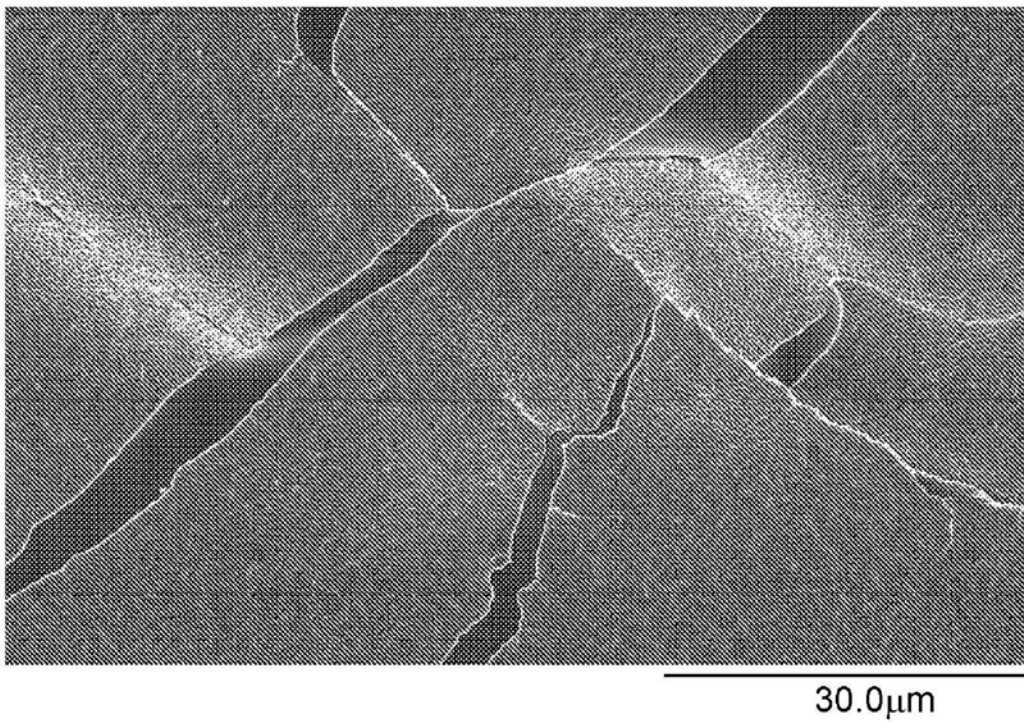


图16

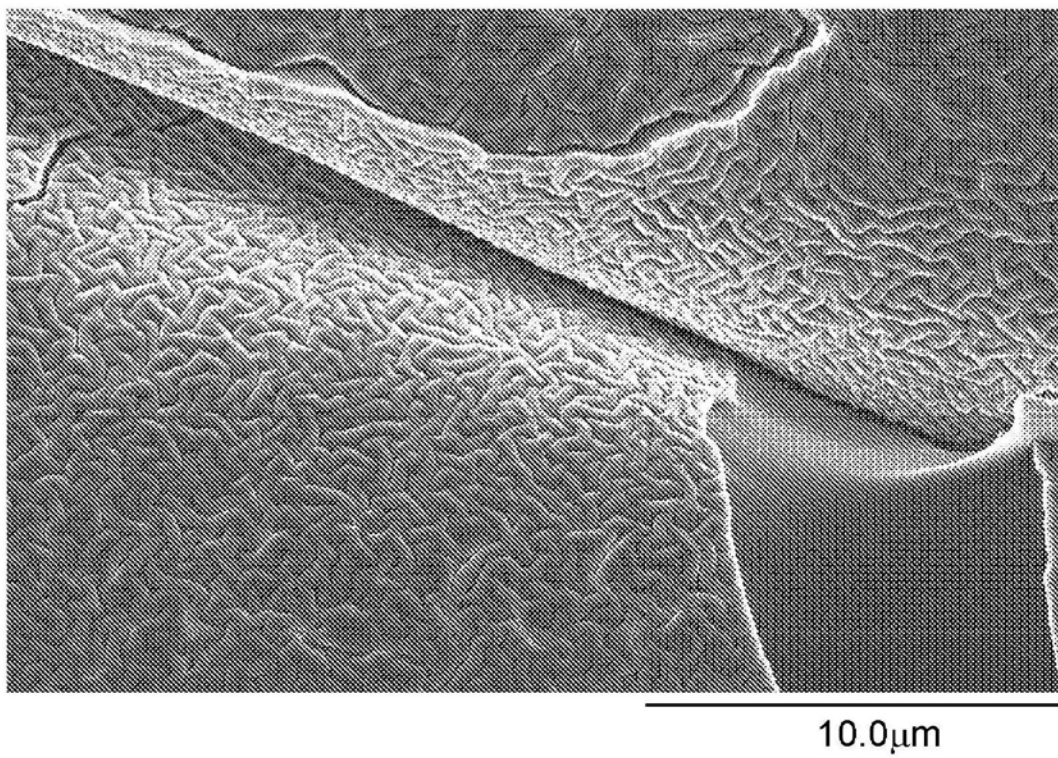


图17

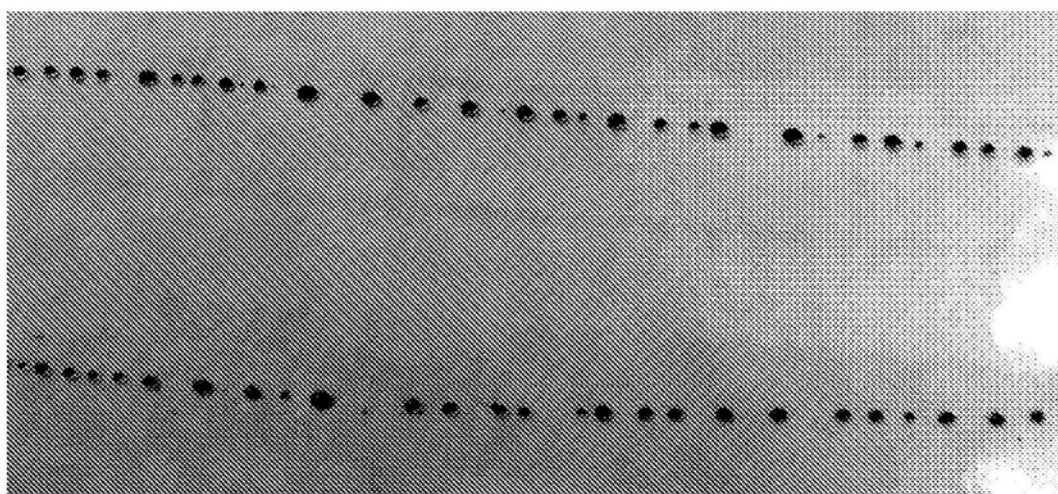


图18

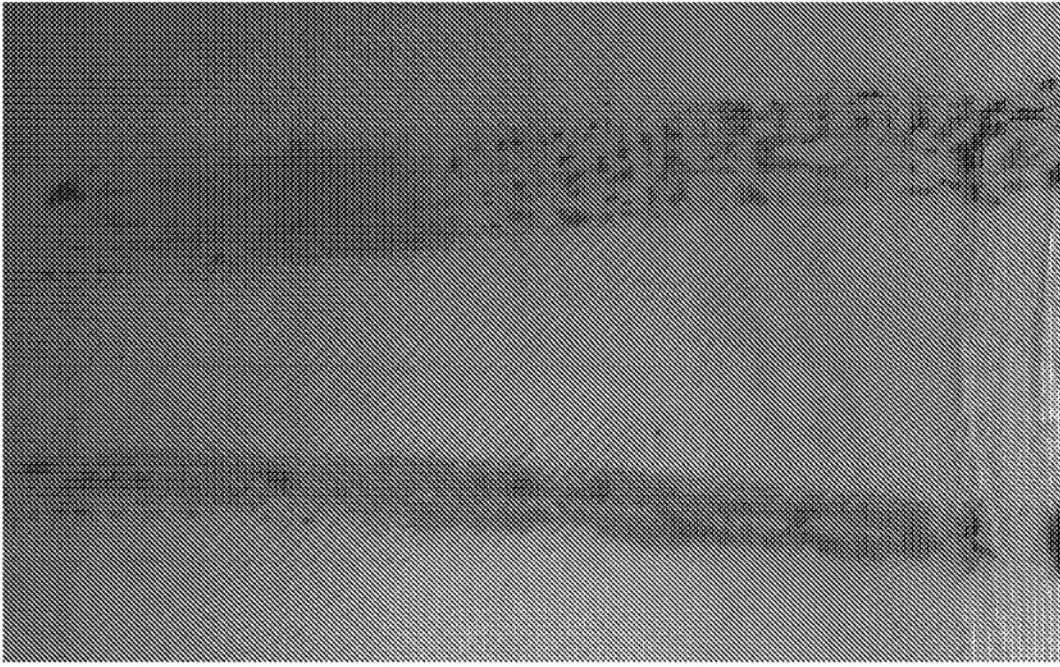


图19

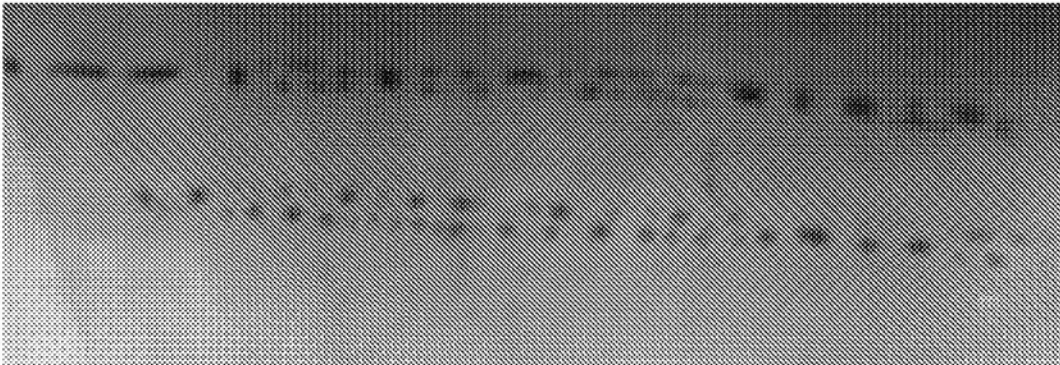


图20