



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102341186 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201080010287.6

(22)申请日 2010.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102341186 A

(43)申请公布日 2012.02.01

(30)优先权数据
61/157411 2009.03.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.09.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/026082 2010.03.03

(87)PCT国际申请的公布数据
W02010/102027 EN 2010.09.10

(73)专利权人 施乐公司
地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 M.A.霍伊夫特 A.P.科特

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李连涛 杨思捷

(51)Int.Cl.
B05D 3/00(2006.01)
C07F 5/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 101196697 A, 2008.06.11,
US 2003054948 A1, 2003.03.20,
US 2009053417 A1, 2009.02.26,
CN 101196697 A, 2008.06.11,
US 2005017633 A1, 2005.01.27,

审查员 刘佳

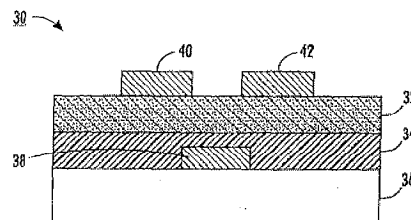
权利要求书2页 说明书65页 附图7页

(54)发明名称

复合结构化有机膜

(57)摘要

具有增加的功能性的结构化有机膜,其包含作为共价有机框架排布的多个链段和多个连接基,其中该结构化有机膜可以是多链段厚的结构化有机膜。



1. 复合结构化有机膜(SOF), 该膜包含作为共价有机框架(COF) 排布的多个链段和多个连接基, 其中该SOF是基本上无缺陷的膜并且包含第二组分, 并且所述SOF具有在大气条件下高于400℃的热稳定性,

其中所述链段和相应的连接基衍生自以下分子构建嵌段:

苯-1,4-二甲醇和N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺;

苯-1,3,5-三甲醇和N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺;

1,6-正己二醇和N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺;

4,4'-(环己烷-1,1-二基)二苯酚和N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺;

(4,4',4'',4''')-(联苯-4,4'-二基双(氮烷三基))四(苯-4,1-二基))四甲醇;

4,4',4''-次氨基三(苯-4,1-二基)三甲醇;

3,3'-(4,4'-(联苯-4-基氮烷二基)双(4,1-亚苯基))二丙-1-醇和N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺;

对苯二甲醛和三(4-氨基苯基)胺;

4,4',4''-次氨基三苯甲醛和三(4-氨基苯基)胺;

乙二醛和三(4-氨基苯基)胺;

三-[(4-羟甲基)-苯基]-胺;

N,N'-二苯基-N,N'-双-(3-羟苯基)-联苯-4,4'-二胺和N,N,N',N'-四-[(4-羟甲基)苯基]-联苯-4,4'-二胺;

碳酸二丙酯和1,3,5-三羟基环己烷;

1,1'-羰基二咪唑和1,3,5-三羟基环己烷;

苯均三酸和1,6-己二醇;

苯均三酸和六亚甲基二胺;

1,4-二异氰酸酯根合苯和4,4',4''-次氨基三(苯-4,1-二基)三甲醇;

1,4-二异氰酸酯根合己烷和三乙醇胺;

N,N,N',N'-四-[(4-羟甲基)苯基]-联苯-4,4'-二胺和N,N'-二苯基-N,N'-双-(3-羟基苯基)-三联苯-4,4'-二胺;

N,N,N',N'-四-[(4-羟甲基)苯基]-联苯-4,4'-二胺和3,3'-(4,4'-(联苯-4-基氮烷二基)双(4,1-亚苯基))二丙-1-醇;

N,N,N',N'-四-[(4-羟甲基)苯基]-联苯-4,4'-二胺和苯-1,4-二甲醇;

4-羟苄醇和N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺;

4-(羟甲基)苯甲酸和N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺;

1,4-二氨基苯和1,3,5-三甲酰基苯;

三-(4-羟甲基)三苯基胺和螺吡喃1-OH;

三-(4-羟甲基)三苯基胺和双螺吡喃2-OH;或

三-(4-羟甲基)三苯基胺和DTE 2-OH;

其中该多个链段由具有相同结构的链段组成, 和该多个连接基由具有相同结构的连接基组成, 其中不处于该SOF边缘的链段通过连接基连接到至少三个其他链段上;或

其中该多个链段包含结构不同的至少第一和第二链段, 和该第一链段当它不处于该

SOF的边缘时是通过连接基连接到至少三个其他链段上的。

2. 权利要求1的SOF, 其中该第二组分选自导电剂, 半导体剂, 电子传输剂, 空穴传输剂, p-型材料, n-型材料, 疏水剂, 亲水剂, 冲击改性剂, 增强纤维, 润滑剂, 抗静电剂, 偶联剂, 润湿剂, 防雾剂, 阻燃剂, 紫外线稳定剂, 抗氧化剂, 生物杀灭剂, 染料, 颜料, 气味剂, 除臭剂, 和成核剂。

3. 权利要求1的SOF, 其中该第二组分提高了该SOF的倾向的或者固有的性能。

4. 权利要求1的SOF, 其中该第二组分削弱了该SOF的倾向的或者固有的性能。

5. 权利要求1的SOF, 其中该第二组分没有共价键合到该SOF上。

6. 权利要求1的SOF, 其中该SOF是多链段厚的单层。

7. 权利要求1的SOF, 其中该SOF是单链段厚的单层。

8. 权利要求1的SOF, 其中该SOF包含至少一种非碳元素的原子。

9. 权利要求8的SOF, 其中该至少一种非碳元素的原子选自氢, 氧, 氮, 硅, 磷, 硒, 氟, 硼和硫。

10. 权利要求1的SOF, 其中该SOF每平方厘米具有小于10个的直径大于250纳米的小孔、孔或者间隙。

11. 制备权利要求1的复合结构化有机膜(SOF)的方法, 其包含:

(a) 制备包含液体的反应混合物, 该混合物包含第二组分和多个分子构建嵌段, 每个该分子构建嵌段包含链段和多个官能团;

(b) 将该反应混合物作为湿膜沉积; 和

(c) 促进该湿膜的转变以形成引入了该第二组分的干SOF, 其中所述SOF具有在大气条件下高于400℃的热稳定性。

12. 权利要求11的方法, 该方法进一步包括促进该官能团的反应, 其中作为该官能团反应的结果, 形成挥发性副产物。

13. 权利要求11的方法, 其中该SOF是在该湿膜暴露于炉干燥或者红外辐射(IR)干燥或者炉干燥和IR干燥之后形成的。

14. 权利要求11的方法, 其中该反应混合物是作为湿膜沉积到基底上。

15. 权利要求14的方法, 其中该基底是SOF基底。

16. 权利要求15的方法, 该方法进一步包含通过共价键或者离子键将干SOF化学接合到该SOF基底上。

17. 制备权利要求1的复合结构化有机膜(SOF)的方法, 该方法包含:

(a) 制备包含液体的反应混合物, 该混合物包含多个分子构建嵌段, 每个该分子构建嵌段包含链段和多个官能团;

(b) 将该反应混合物作为湿膜沉积;

(c) 将第二组分分布到该湿膜的表面上; 和

(d) 促进该湿膜的转变以形成引入了该第二组分的干SOF; 其中所述SOF具有在大气条件下高于400℃的热稳定性。

18. 权利要求17的方法, 其中将第二组分分布到该湿膜的表面上提供了该第二组分的图案。

复合结构化有机膜

[0001] 这个非临时申请要求2009年3月4日申请的名称为“Structured Organic Films”的美国临时申请No.61/157411的权益,其在此全文引入作为参考。

[0002] 交叉引用的相关申请

[0003] 共同转让的US专利申请No.——,名称分别为“Structured Organic Films”,“Mixed Solvent Process for Preparing Structured Organic Films”,“Composite Structured Organic Films”,“——”,其公开内容整个在此以它们全部引入作为参考,描述了结构化有机膜,制备结构化有机膜的方法和结构化有机膜的应用。

[0004] 发明背景

[0005] 它的化学结构包含通过共价键连接成延长结构的分子的材料可以分成两类:(1)聚合物和交联的聚合物,和(2)共价有机框架(也称作共价连接的有机网络)。

[0006] 该第一类(聚合物和交联的聚合物)典型的体现为分子单体聚合来形成长的线性共价键合的分子链。聚合物化学方法可以使得聚合链依次或者伴生地变成“交联的”。聚合物化学的性质提供了对于所形成材料的分子水平结构的较差的控制,即,聚合物链的组织和在链之间的分子单体图案化(patterning)大部分是无规的。几乎全部的聚合物是无定形的,除了一些线性聚合物(其有效的作为有序的棒而排布)之外。一些聚合物材料,特别是嵌段共聚物,可以在它们整体内具有有序的区域。在两种前述的情况中,聚合物链的图案化不是设计的,分子水平上的任何排序是自然的分子间排布倾向的结果。

[0007] 该第二类(共价有机框架(COF))不同于第一类(聚合物/交联的聚合物)之处在于COF目的是高度图案化的。在COF化学中,分子组分称作分子构建嵌段而非单体。在COF合成过程中,分子构建嵌段反应来形成二维或者三维网络。因此,分子构建嵌段在整个COF材料中图案化,并且分子构建嵌段通过强共价键彼此相连。

[0008] 因此最近开发的COF典型的是高孔隙率粉末和具有极低密度的材料。COF可以存储接近记录量的氩和氮。虽然这些常规的COF是有用的,但是这里存在着通过本发明的实施方案所解决的对于新材料的需要,其在增强特性方面提供了优于常规COF的优点。

[0009] 常规的COF的性能和特性描述在下面的文献中:

[0010] Yaghi等人,US专利7582798;

[0011] Yaghi等人,US专利7196210;

[0012] Shun Wan等人,“A Belt-Shaped,Blue Luminescent,and Semiconducting Covalent Organic Framework”,Angew.Chem.Int.Ed.,第47卷第8826-8830页(网上公开于01/10/2008);

[0013] Nikolas A.A.Zwaneveld等人,“Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces”,J.Am.Chem.Soc.,第130卷第6678-6679页(网上公开于04/30/2008);

[0014] Adrien P.Cote等人,“Porous,Crystalline,Covalent Organic Frameworks”,Science,第310卷第1166-1170页(2005年11月18日);

[0015] Hani El-Kaderi等人,“Designed Synthesis of 3D Covalent Organic

Frameworks”, Science, 第316卷第268-272页 (2007年4月13日);

[0016] Adrien P.Cote等人, “Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous Covalent Organic Frameworks” J. Am. Chem. Soc., 第129卷, 12914-12915 (网上公开于2007年10月6日);

[0017] Omar M.Yaghi等人, “Reticular Synthesis and the design of new materials”, Nature, 第423卷第705-714页 (2003年6月12日);

[0018] Nathan W.Ockwig等人, “Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks”, Acc. Chem. Res., 第38卷第3期, 第176-182页 (网上公开于2005年1月19日);

[0019] Pierre Kuhn等人, “Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis”, Angew. Chem. Int. Ed., 第47卷第3450-3453页 (网上公开于2008年3月10日);

[0020] Jia-Xing Jiang等人, “Conjugated Microporous Poly (aryleneethynylene) Networks”, Angew. Chem. Int. Ed., 第46卷, (2008) 第1-5页 (网上公开于2008年9月26日); 和

[0021] Hunt, J.R. 等人, “Reticular Synthesis of Covalent-Organic Borosilicate Frameworks” J. Am. Chem. Soc., 第130卷, (2008), 11872-11873。 (网上公开于2008年8月16日)。

发明内容

[0022] 这里在实施方案中提供了结构化有机膜, 其包含作为共价有机框架排列的多个链段和多个连接基, 其中在宏观水平上, 该共价有机框架是膜。

附图说明

[0023] 本发明的其他方面将从下面所进行的说明和参考下面的图而变得显而易见, 其代表了说明性实施方案:

[0024] 图1代表了示例性光感受器 (photoreceptor) 的简化的侧视图, 该光感受器引入了本发明的SOF。

[0025] 图2代表了第二示例性光感受器的简化的侧视图, 该第二示例性光感受器引入了本发明的SOF。

[0026] 图3代表了第三示例性光感受器的简化的侧视图, 该第三示例性光感受器引入了本发明的SOF。

[0027] 图4代表了第一示例性薄膜晶体管的简化的侧视图, 该第一示例性薄膜晶体管引入了本发明的SOF。

[0028] 图5是图示, 其比较了对照试验混合物的产物的傅里叶变换红外光谱, 其中仅仅将N4,N4,N4',N4'-四 (4-(甲氧基甲基) 苯基) 联苯-4,4'-二胺加入到液体反应混合物中 (上), 其中仅仅将苯-1,4-二甲醇加入到液体反应混合物中 (中), 和其中将形成图案化的类型2的SOF 所需的必要组分包括在液体反应混合物中 (下)。

[0029] 图6是独立式SOF的傅里叶变换红外光谱的图示, 其包含N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺链段, 对二甲苯基链段和醚连接基。

[0030] 图7是独立式SOF的傅里叶变换红外光谱的图示,其包含N4,N4,N4',N4'-四-对甲基联苯-4,4'-二胺链段,正己基链段和醚连接基。

[0031] 图8是独立式SOF的傅里叶变换红外光谱的图示,其包含N4,N4,N4',N4'-四-对甲基联苯-4,4'-二胺链段,4,4'-(环己烷-1,1-二基)二苯基和醚连接基。

[0032] 图9是独立式SOF的傅里叶变换红外光谱的图示,其包含三苯基胺链段和醚连接基。

[0033] 图10是独立式SOF的傅里叶变换红外光谱的图示,其包含三苯基胺链段、苯链段和亚胺连接基。

[0034] 图11是独立式SOF的傅里叶变换红外光谱的图示,其包含三苯基胺链段和亚胺连接基。

[0035] 图12是光诱导的放电曲线(PIDC)的图示,其表示了类型1结构化有机膜罩面涂层(overcoat layer)的光电导性。

[0036] 图13是光诱导的放电曲线(PIDC)的图示,其表示了含有蜡添加剂的类型1结构化有机膜罩面涂层的光电导性。

[0037] 图14是光诱导的放电曲线(PIDC)的图示,其表示了类型2结构化有机膜罩面涂层的光电导性。

[0038] 图15是在实施例26和54中所生产的SOF的二维X射线散射数据的图示。

[0039] 除非另有指示,否则在不同的附图中相同的附图标记表示相同或者类似的特征。

具体实施方式

[0040] “结构化有机膜”(SOF)是由本发明所引入的新的术语,来表示处于宏观水平膜的COF。术语“SOF”指的是共价有机框架(COF),其在宏观水平上是膜。措词“宏观水平”指的是例如本发明SOF的肉眼视图。虽然COF是“微观水平”或者“分子水平”上的网络(需要使用大功率放大装置或者使用散射方法评价),但是本发明的SOF在“宏观水平”上是根本不同的,因为该膜例如在覆盖率中的量级要大于微观水平的COF网络。此处所述的SOF具有与以前合成的典型的COF明显不同的宏观形态。以前合成的COF典型的是作为多晶体或者微粒粉末而获得的,其中该粉末是至少数千个粒子(晶体)的聚集体(collection),这里每个粒子(晶体)可以具有从纳米到毫米的尺寸。该粒子的形状可以是板状,球形,立方体,块,棱柱等等。每个粒子(晶体)的组成在整个粒子中是相同的,而在粒子的边缘或者表面是共价连接的框架的链段终止之处。此处所述的SOF不是粒子的聚集体。相反,本发明的SOF在宏观水平上是基本无缺陷的SOF或者无缺陷的SOF,具有连续的共价有机框架,其能够延伸在更大的长度规格上例如诸如远大于毫米到例如米的长度,并且在理论上大到数百米。还将理解SOF倾向于具有大的纵横比,这里典型的SOF的两个尺寸将远大于第三个。SOF具有比COF粒子聚集体明显更少的宏观边缘和不连贯的外表面。

[0041] 在实施方案中,“基本上无缺陷SOF”或者“无缺陷SOF”可以由沉积在下面的基底表面上的反应混合物形成。术语“基本上无缺陷SOF”指的是例如这样的SOF,其可以或者可以不从下面的基底(该SOF形成于其上)上除去,并且每平方厘米基本上不包含大于两个相邻链段的中心之间的距离的小孔、孔或者间隙;例如诸如每平方厘米小于10个的大于大约250纳米直径的小孔、孔或者间隙,或者每平方厘米小于5个的大于大约100纳米直径的小孔、孔

或者间隙。术语“无缺陷SOF”指的是例如这样的SOF,其可以或者可以不从下面的基底(该SOF形成于其上)上除去,并且每平方微米不包含大于两个相邻链段的中心之间的距离的小孔、孔或者间隙,例如每平方微米没有大于大约100埃直径的小孔、孔或者间隙,或者每平方微米没有大于大约50埃直径的小孔、孔或者间隙,或者每平方微米没有大于大约20埃直径的小孔、孔或者间隙。

[0042] 在实施方案中,该SOF包含至少一个非碳元素的原子,这样至少一个原子选自氢,氧,氮,硅,磷,硒,氟,硼和硫。在另外的实施方案中,该SOF是不含环硼氧烷、环硼氮烷硼硅酸酯和硼酸酯的SOF。

[0043] 分子构建嵌段

[0044] 本发明的SOF包含分子构建嵌段,其具有链段(S)和官能团(Fg)。分子构建嵌段需要至少两个官能团($x > 2$),并且可以包含单种类型或者两种或者更多种类型官能团。官能团是分子构建嵌段的反应性化学部分,其参与了化学反应来在SOF形成过程中将链段连接在一起。链段是支撑官能团的分子构建嵌段的一部分,并且包含全部的不与官能团相关的原子。此外,分子构建嵌段链段的组成在SOF形成后保持不变。

[0045] 官能团

[0046] 官能团是分子构建嵌段的反应性化学部分,其参与了化学反应来在SOF形成过程中将链段连接在一起。官能团可以由单个原子组成,或者官能团可以由多于一个的原子组成。官能团的原子组成是通常与化学化合物中的反应性部分相关的那些组成。官能团非限定性例子包括卤素,醇,醚,酮,羧酸,酯,碳酸酯,胺,酰胺,亚胺,脲,醛,异氰酸酯,甲苯磺酰酯,烯,炔等等。

[0047] 分子构建嵌段包含多个化学部分,但是仅仅这些化学部分的亚组打算作为SOF形成过程中的官能团。化学部分是否被认为是官能团取决于所选择的用于SOF形成方法的反应条件。官能团(Fg)表示这样的化学部分,其是反应性部分,即,在SOF形成过程中是官能团。

[0048] 在该SOF形成方法中,官能团的组成将通过失去原子,获得原子,或者失去和获得原子二者来改变;或者该官能团可以完全失去。在SOF中,事先与官能团连接的原子变成与连接基基团(其是将链段连接在一起的化学部分)相连。官能团具有特性化学,并且本领域技术人员通常能够认知在本发明的分子构建嵌段中构成官能团的原子。应当注意的是原子或者原子团(grouping of atoms)(其被认为是分子构建嵌段官能团的一部分)可以保持在该SOF的连接基基团中。连接基基团如下所述。

[0049] 链段

[0050] 链段是支撑官能团的分子构建嵌段的一部分,并且包含全部的不与官能团相关的原子。此外,分子构建嵌段链段的组成在SOF形成后保持不变。在实施方案中,该SOF可以包含第一链段,其具有与第二链段相同或者不同的结构。在其他实施方案中,第一和/或第二链段的结构可以与第三链段,第四链段,第五链段等相同或者不同。链段也是能够提供倾向性能的分子构建嵌段的一部分。倾向性能随后描述在实施方案中。

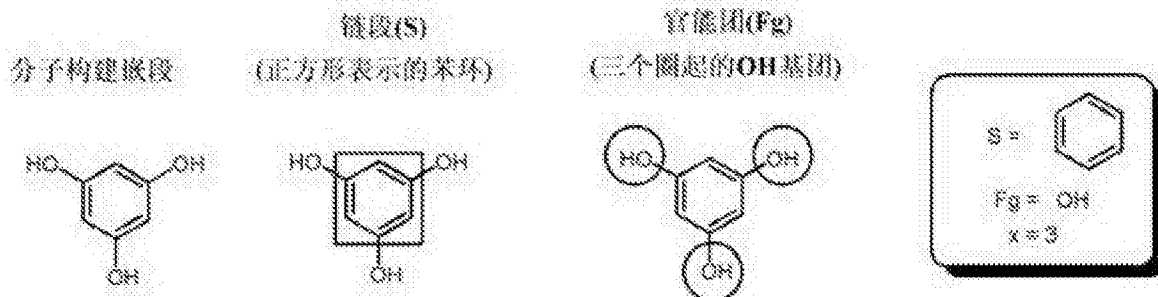
[0051] 在具体的实施方案中,SOF的链段包含至少一个非碳元素的原子,这样的至少一个原子选自氢,氧,氮,硅,磷,硒,氟,硼和硫。

[0052] 下面说明分子构建嵌段的例子。在每个例子中,将分子构建嵌段的部分标记为链

段(S)和官能团(Fg)。

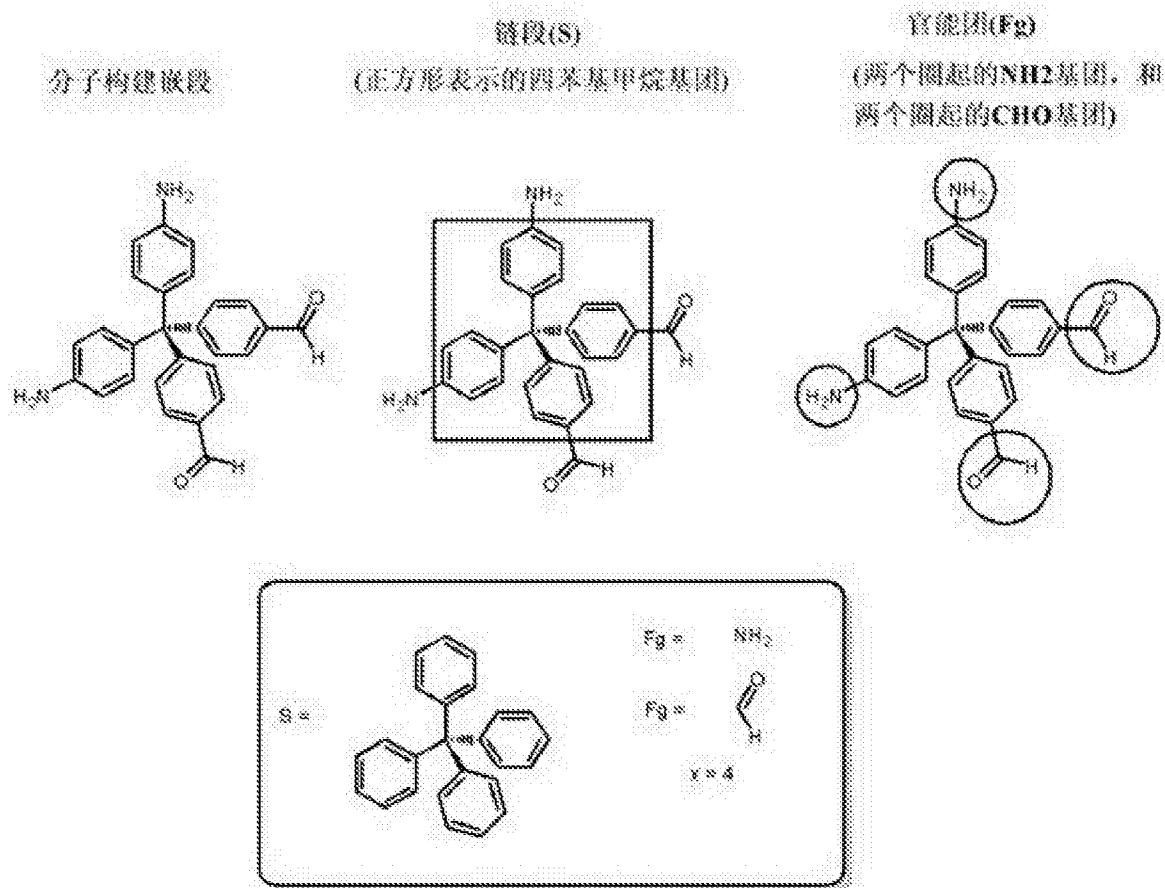
[0053] 具有一种类型官能团的分子构建嵌段。

[0054]

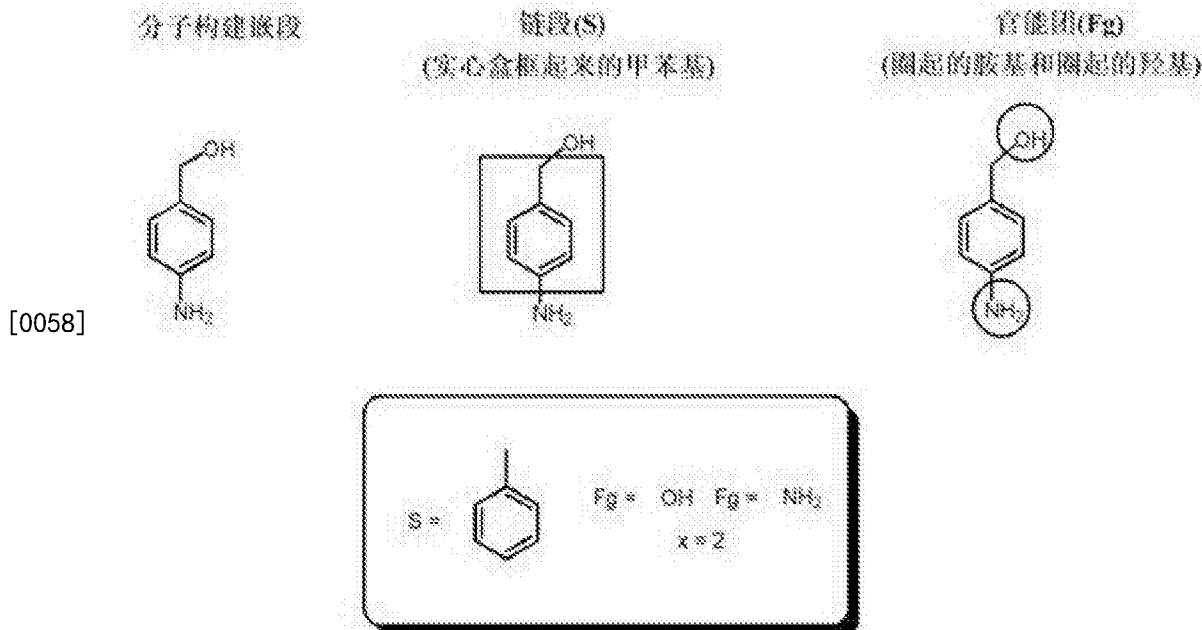


[0055] 具有两种类型官能团的分子构建嵌段。

[0056]



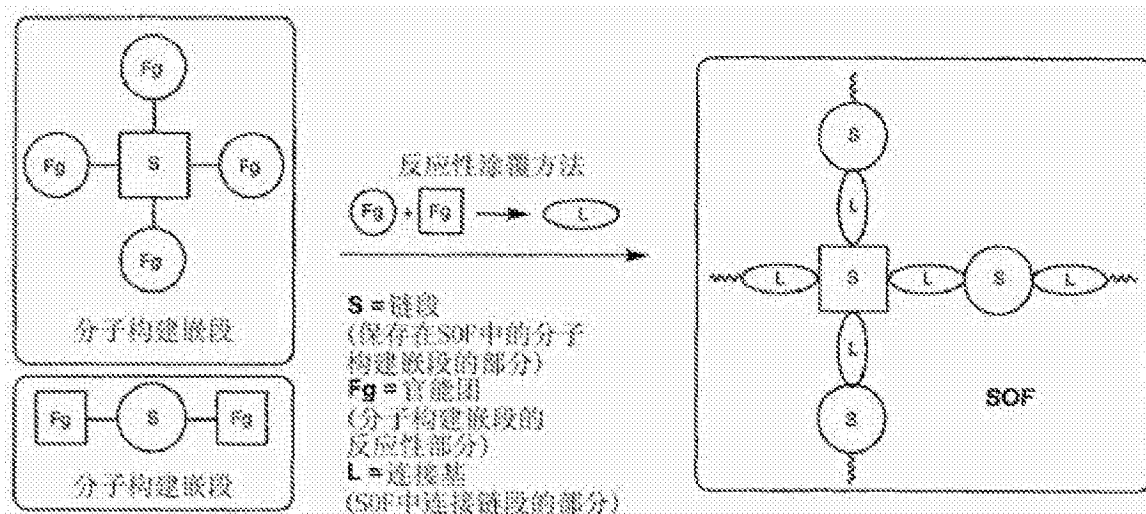
[0057] 具有两种类型官能团的分子构建嵌段。



[0059] 连接基

[0060] 连接基是通过分子构建嵌段上的官能团之间的化学反应而出现在SOF中的化学部分(如下所示)。

[0061]



[0062] 连接基可以包含共价键,单原子,或者共价键合的原子团。前者定义为共价键连接基,并且可以例如是单共价键或者双共价键,其是在全部参与的构建嵌段上的官能团完全失去后出现的。后者的连接基类型定义为化学部分连接基,并且可以包含一个或多个通过单共价键、双共价键或者二者的组合键合到一起的原子。连接基团所包含的原子来源于在SOF形成过程之前存在于分子构建嵌段上的官能团中的原子。化学部分连接基可以是公知的化学基团例如诸如酯,酮,酰胺,亚胺,醚,氨基甲酸酯,碳酸酯等等,或者其衍生物。

[0063] 例如,当使用两个羟基(-OH)官能团通过氧原子来连接SOF中的链段时,该连接基将是氧原子,其也可以称作醚连接基。在实施方案中,该SOF可以包含第一连接基,其具有与第二连接基相同或者不同的结构。在其他实施方案中,第一和/或第二连接基的结构可以与第三连接基等相同或者不同。

[0064] 在具体的实施方案中,该连接基包含至少一个非碳元素的原子,这样的至少一个原子选自氢,氧,氮,硅,磷,硒,氟,硼和硫。

[0065] S0F类型

[0066] 下面描述三种示例性类型S0F。这些S0F类型表述为链段和连接基的组合。与具体的S0F类型有关的命名不带有与下面有关的含义:所选择的构建嵌段的组成,或者用于合成S0F的方法,或者该S0F的物理性能。

[0067] 类型1S0F:包含一种链段类型和一种连接基类型。

[0068] 类型2S0F:包含两种链段类型和一种连接基类型。

[0069] 类型3S0F:多个链段类型和/或多个连接基类型。

[0070] 在实施方案中,多个构建嵌段类型可以用于单个方法中来产生S0F,其依次将包含多个链段类型,只要构建嵌段官能团之间的反应性保持相容就行。包含多个链段类型和/或多个连接基类型的S0F称作类型3S0F。

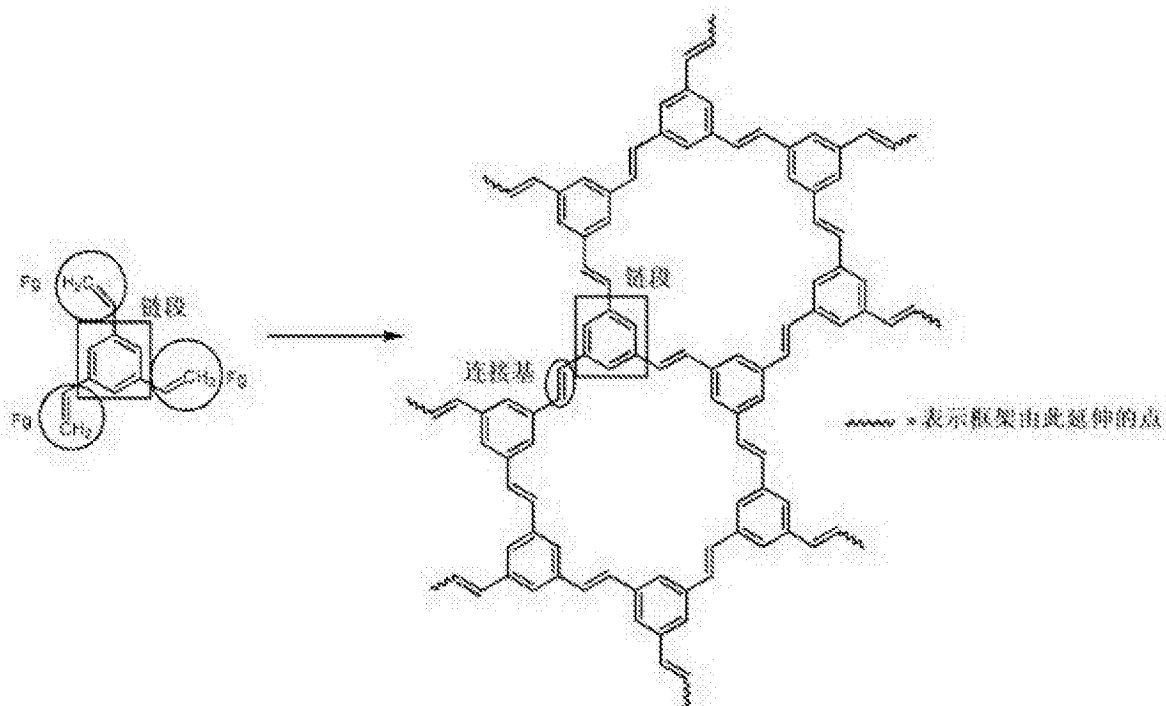
[0071] 例如,在不同可能性的类型3S0F中,类型3S0F可以包含多个连接基,该连接基包括结构不同的至少第一连接基和第二连接基(和任选的第三、第四或者第五连接基等),和多个链段,该链段包括结构不同的至少第一链段和第二链段(和任选的第三、第四或者第五链段等),在这里第一链段当它不处于S0F的边缘(edge)时,连接到至少三个其他链段(例如三个第二链段经由连接基连接到第一链段上),其中至少一个连接是经由第一连接基的和至少一个连接是经由第二连接基的;或者类型3S0F可以包含多个连接基,该连接基包括结构不同的至少第一连接基和第二连接基(和任选的第三、第四或者第五连接基等),和多个链段,该链段是由相同结构的链段组成,其中不处于S0F的边缘的链段通过连接基连接到至少三个其他链段,其中至少一个连接是经由第一连接基的,和至少一个连接是经由第二连接基的;或者类型3S0F可以包含多个链段,该链段包括结构不同的至少第一链段和第二链段(和任选的第三、第四或者第五链段等),其中该第一链段当它不处于S0F的边缘时,其通过一个或多个连接基连接到至少三个其他链段(例如三个第二链段或者所存在的不同的其他链段)。

[0072] S0F类型的说明

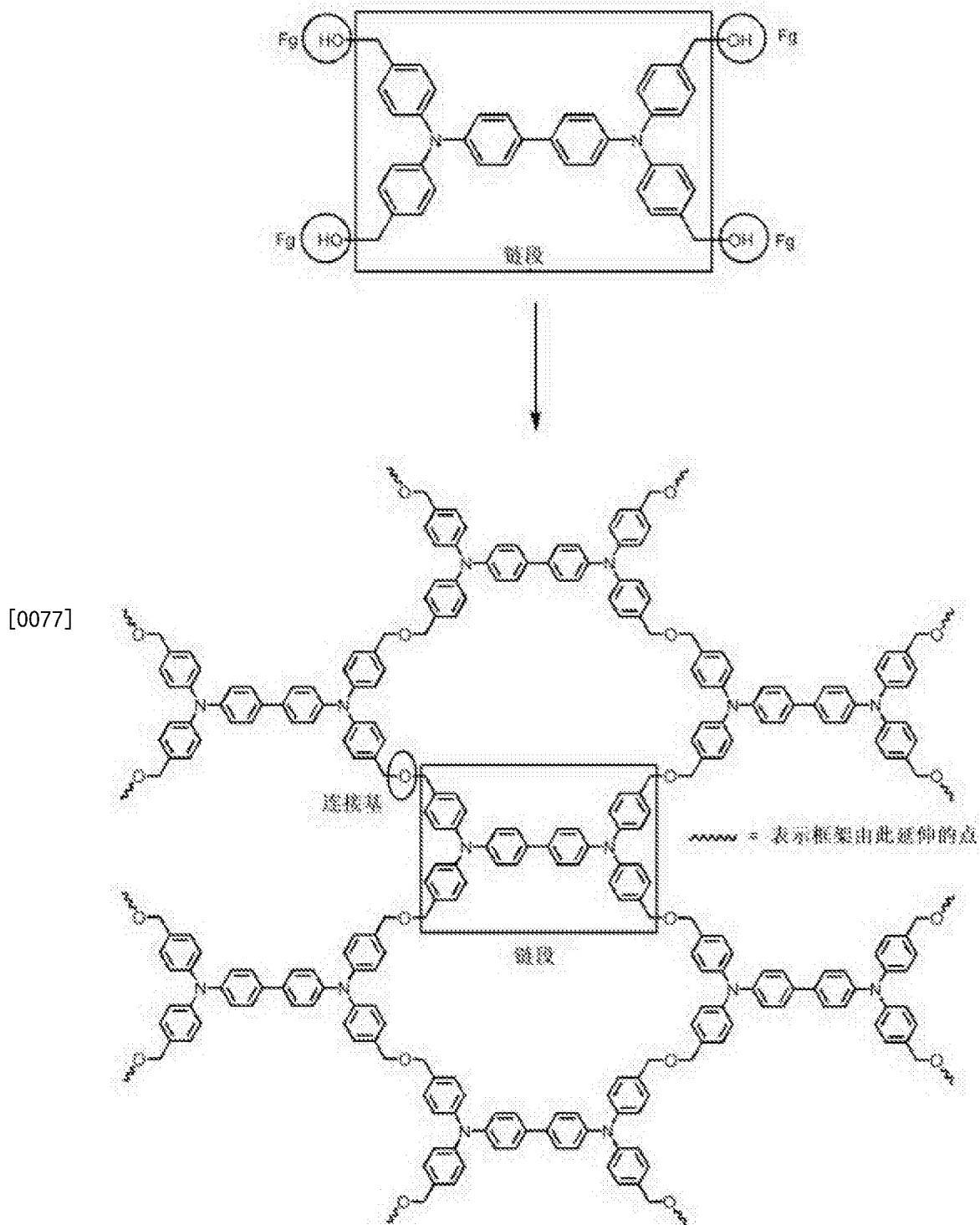
[0073] 下述是用于合成具有示例性化学结构的具体S0F类型的方案的非限定性例子。从下面的说明中,很显然在这里相同的S0F类型可以使用不同的分子构建嵌段组来合成。在下面所提供的每个方案中,仅仅表示了S0F化学结构的片段。

[0074] 方案1:使用一种类型的分子构建嵌段来生产类型1S0F。这种S0F包含乙烯(两个原子)连接基类型。

[0075]

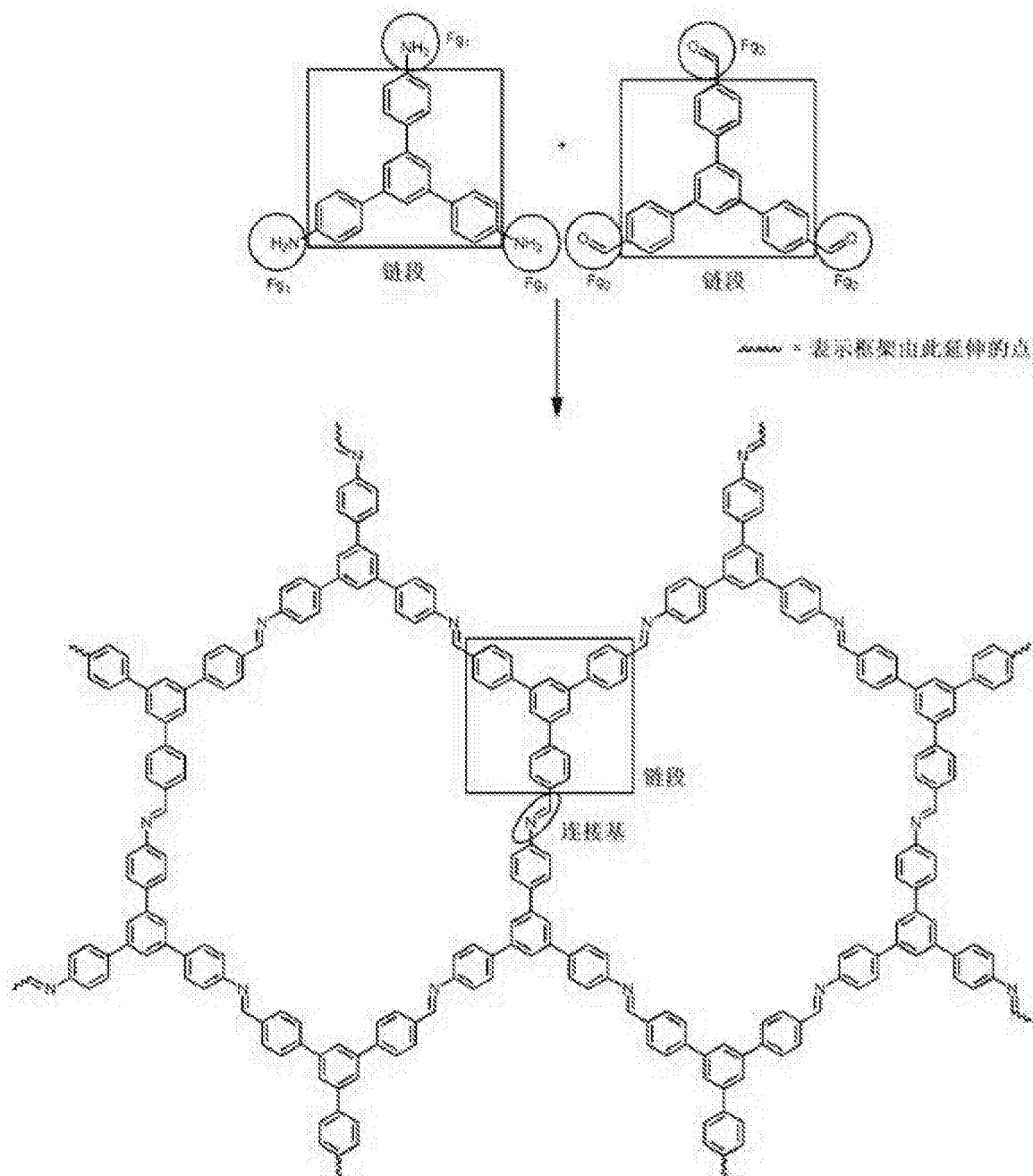


[0076] 方案2:使用一种类型的分子构建嵌段来生产类型1SOF。这种SOF包含单原子连接基类型。



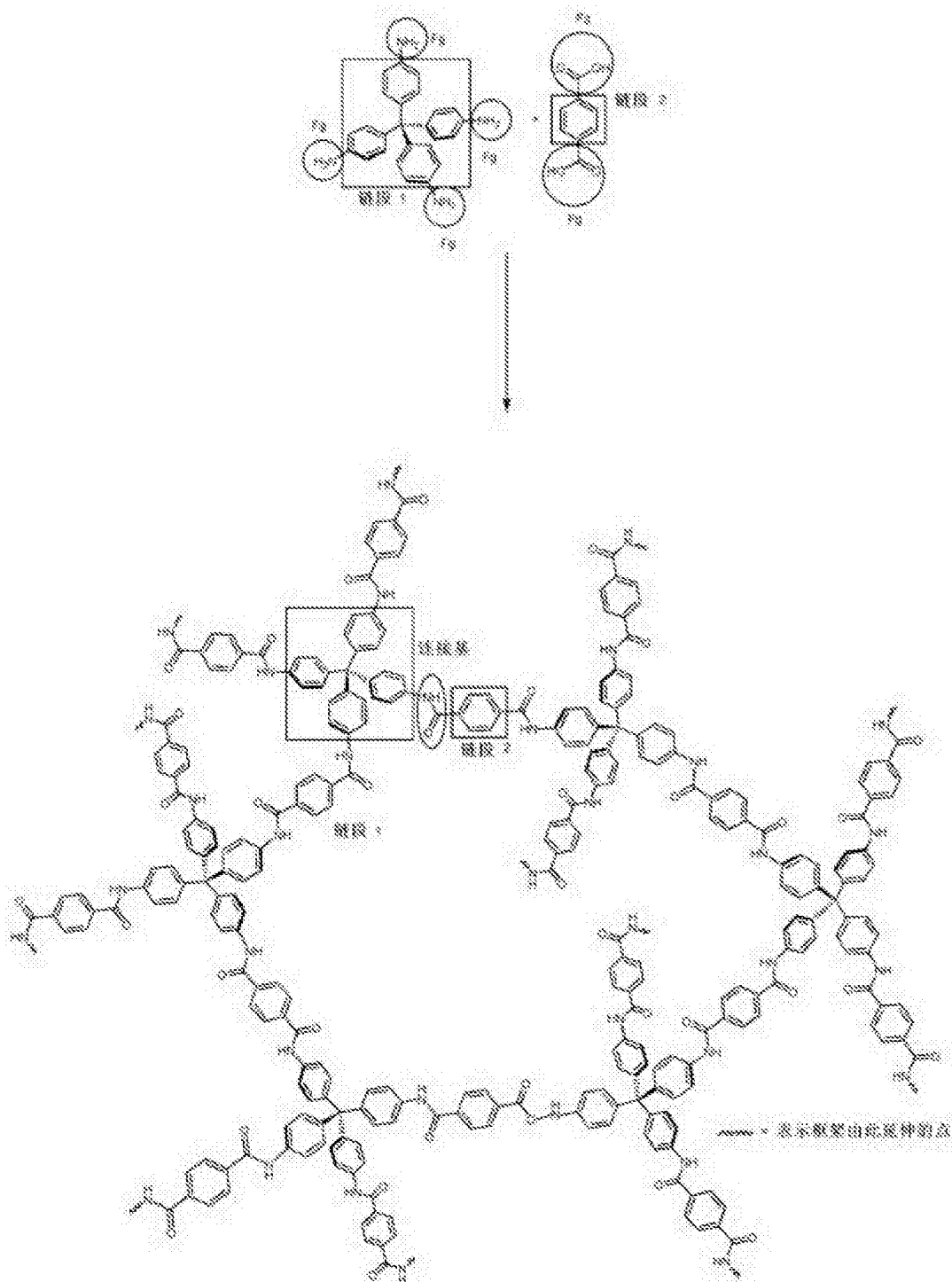
[0078] 方案3:使用两种类型的其中链段相同的分子构建嵌段来生产类型1SOF。这种SOF包含亚胺(两个原子)连接基类型。

[0079]



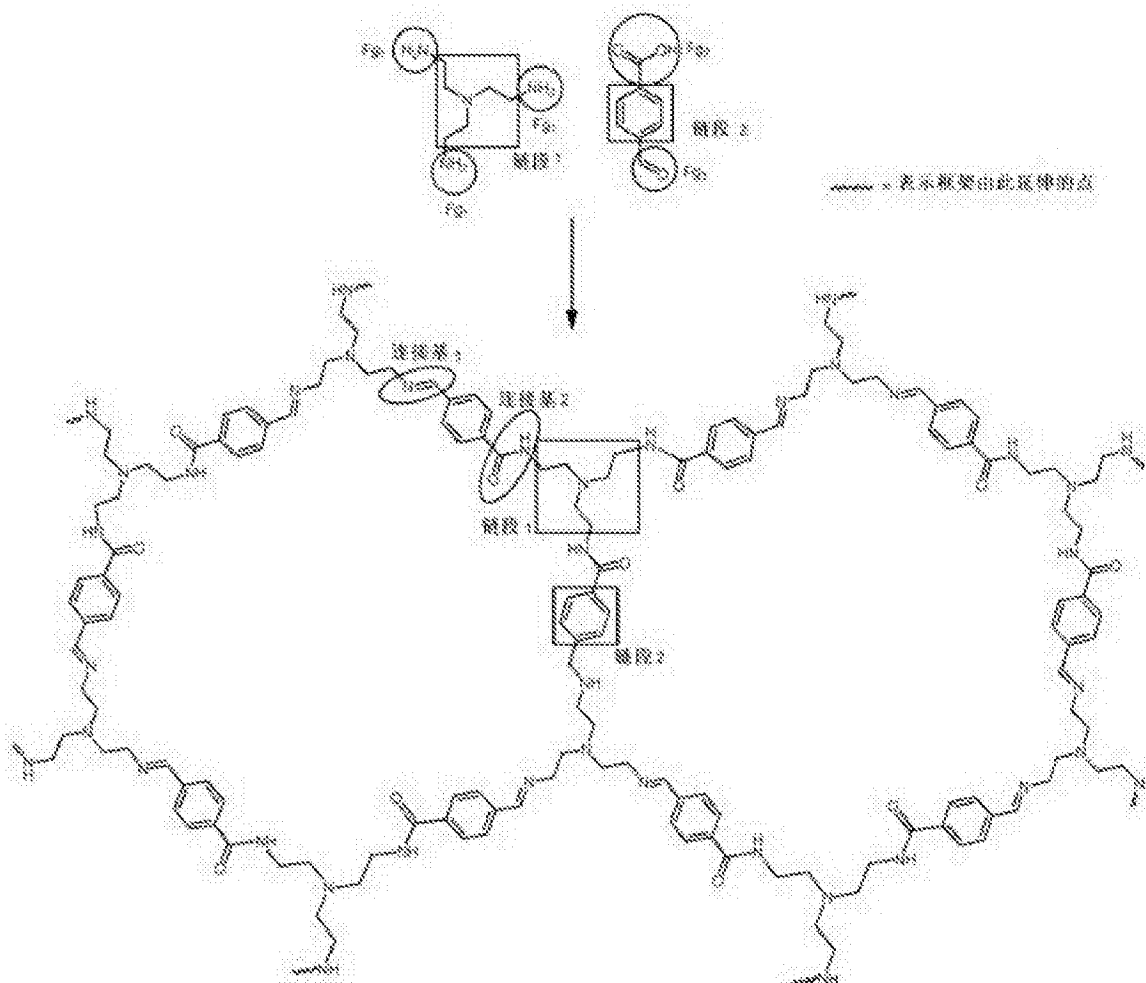
[0080] 方案4:使用两种类型的分子构建嵌段来生产类型2SOF。这种SOF包含两种链段类型和单个连接基类型(酰胺,四个原子)。

[0081]



[0082] 方案5:使用两种类型的分子构建嵌段来生产类型3SOF。在这种情况下,链段数是2,连接基类型数是2。另外,该SOF具有通过亚胺(两个原子)和酰胺(四个原子)连接基连接的图案化链段。

[0083]



[0084] SOF的度量参数

[0085] SOF具有任何合适的纵横比。在实施方案中，SOF的纵横比例如大于大约30:1或者大于大约50:1，或者大于大约70:1，或者大于大约100:1，例如大约1000:1。SOF的纵横比定义为它的平均宽度或者直径（即，相对于它的厚度次要最大的尺寸）与它的平均厚度（即，它的最短尺寸）之间的比率。作为此处使用的，术语“纵横比”不受限于理论。SOF的最长尺寸是它的长度，并且在SOF纵横比的计算中不考虑它。

[0086] 通常，SOF的宽度和长度，或者直径大于大约500微米，例如大约10mm，或者30mm。SOF具有下面的示例性厚度：对于单链段厚的层来说大约10埃-大约250埃，例如大约20埃-大约200埃，和对于多链段厚的层来说大约20nm-大约5mm，大约50nm-大约10mm。

[0087] SOF尺寸可以使用多种工具和方法测量。对于大约1微米或者更低的尺寸来说，扫描电子显微镜方法是优选的方法。对于大约1微米或者更大的尺寸来说，千分尺（或者直尺）是优选的方法。

[0088] 任选的SOF的周期性

[0089] SOF可以以结晶或者非结晶形式分离。结晶膜是这样的膜，其在任何长度尺寸上具有足够的周期性，这样它能够相干的散射（衍射）电磁辐射例如诸如X射线，和/或亚原子粒子例如诸如中子。相干散射将使用适于检测辐射或者所用粒子的检测系统，在1-，2-，或者3-维上检测所观察衍射图案来证明。非结晶膜是这样的膜，其并不相干散射（衍射）电磁辐

射例如诸如X射线,和/或亚原子粒子例如诸如中子。

[0090] 在衍射法领域中全部的工具,或者具有收集散射数据的次要功能的工具,可用于测量相干和非相干的散射。这样的工具包括但不限于1-,2-,3-,或者4-圆形测角器,其装备有点、线或者面检测系统,能够检测1-,2-,或者3-维中的散射(电磁的和/或亚原子的),成像工具例如但不限于电子显微镜,其装备以检测来自材料的散射电子。

[0091] 可选择的,能够对微米和亚微米尺寸的结构进行绘图的成像方法可以用于评价SOF的周期性。这样的方法包括但不限于扫描电子显微镜法,隧道电子显微镜法,和原子力显微镜法。

[0092] 多层SOF

[0093] SOF可以包含单层或者多个层(即,两层,三层或者多层)。包含多个层的SOF可以是物理连接(例如偶极和氢键)或者化学连接的。物理连接的层特征在于较弱的层间相互作用或者附着;所以物理连接的层会易于发生彼此层离(delaminate)。化学连接的层预期具有化学键(例如,共价或者离子键)或者具有众多的物理或者分子间(超分子)缠绕,其较强地连接了相邻的层。

[0094] 所以,化学连接的层的层离要难得多。层间化学连接可以使用光谱方法例如聚焦红外或者拉曼光谱法来检测,或者用其他具有空间解析的能够精确检测界面处的化学物质的方法来检测。在层间的化学连接是与层本身中的那些不同的化学物质的情况中,可以用灵敏的总分析(bulk analyses)例如固态核磁共振光谱或者使用其他总分析方法来检测这些连接。

[0095] 在该实施方案中,SOF可以是单层(单链段厚的或者多链段厚的)或者多层(每个层是单链段厚的或者多链段厚的)。“厚度”指的是例如膜的最小尺寸。如上所述,在SOF中,链段是这样的分子单元,其通过连接基共价键合来产生膜的分子框架。该膜的厚度也可以定义为当观察膜横截面时,沿着膜轴所计数的链段数。“单层”SOF是最简单的情况,并且指的是例如其中膜是一个链段厚的。沿着这个轴存在着两个或者多个链段的SOF称作“多链段”厚的SOF。

[0096] 制备物理连接的多层SOF的示例性方法,包括:(1)形成基础SOF层,其可以通过第一固化周期来固化,和(2)在该基层上形成第二反应性湿层,随后进行第二固化周期,和任选地,重复该第二步骤来形成第三层、第四层等。该物理堆叠的多层SOF的厚度可以大于大约20埃,例如诸如下面的示例性厚度:大约20埃-大约10cm,例如大约1nm-大约10mm,或者大约0.1mm埃-大约5mm。原则上使用这种方法时,对于能够物理堆叠的层数没有限制。

[0097] 在实施方案中,多层SOF是通过以下由用于制备化学连接的多层SOF的方法来形成的:(1)由第一反应性湿层形成基础SOF层,该SOF层具有在表面上存在的官能团(或者悬挂官能团(dangling functional group)),和(2)在该基层上由包含分子构建嵌段的第二反应性湿层形成第二SOF层,该分子构建嵌段具有能够与在基础SOF层表面上的悬挂官能团反应的官能团。任选地,用于形成第二SOF层的配方应当包含分子构建嵌段,其具有能够与该基层的悬挂官能团反应的官能团以及允许将第三层化学连接到第二层上的另外的官能团。该化学堆叠的多层SOF的厚度可以大于大约20埃,例如诸如下面的示例性厚度:大约20埃-大约10cm,例如大约1nm-大约10mm,或者大约0.1mm埃-大约5mm。原则上使用这种方法时,对于可以化学堆叠的层数没有限制。

[0098] 在实施方案中,该制备化学连接的多层SOF的方法包含通过以下促进第二SOF化学连接到已有的SOF(基层)上:在用于形成该SOF(基层)的方法过程中使用稍微过量的一种分子构建嵌段(当存在多于一种的分子构建嵌段时),由此在该分子构建嵌段上存在的官能团将存在于该基层表面。该基层表面可以用试剂处理来提高悬挂官能团的反应性或者来产生悬挂官能团数目的增加。

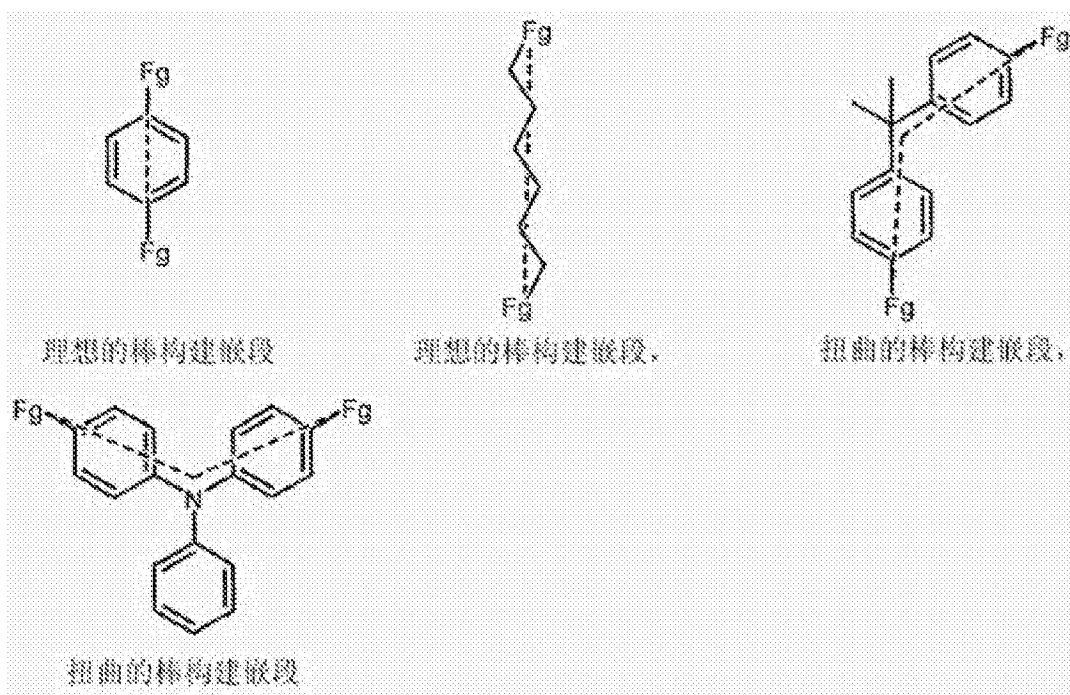
[0099] 在一种实施方案中,可以改变SOF表面上存在的悬挂官能团来提高具体种类的分子或者单个分子的共价连接倾向(或者可选择的,降低共价连接倾向),例如SOF到基层或者任何另外的基底或者SOF层上的共价连接倾向。例如,基层例如SOF层的表面(其可以包含反应性悬挂官能团)能够通过用封端化学基团(capping chemical group)进行表面处理来赋予失活状态(pacified)。例如,具有悬挂羟基醇基团的SOF层可以通过用三甲基甲硅烷基氯处理来失活,由此将羟基封端成稳定的三甲基甲硅烷基醚。可选择的,基层表面可以用非化学键合剂例如蜡处理,来阻止与来自后续层的悬挂官能团的反应。

[0100] 分子构建嵌段对称性

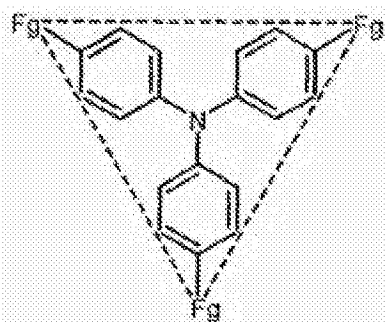
[0101] 分子构建嵌段对称性与围绕分子构建嵌段链段外围的官能团(Fg)定位有关。不受限于化学或者数学理论,对称性分子构建嵌段是这样的嵌段,其中Fg的定位会与棒的端部,规则几何形状的顶点,或者扭曲的(distorted)棒或者扭曲的几何形状的顶点有关。例如,含有四个Fg的分子构建嵌段的大部分对称性选项是其Fg与正方形的角或者四面体的顶点交叠的那些。

[0102] 对称性构建嵌段的应用在本发明实施方案中实践出于两个原因:(1)可以更好的预期分子构建嵌段的图案化,因为规则形状的连接在网络化学(reticular chemistry)中是更好理解的方法,和(2)分子构建嵌段之间的完全反应更容易,因为对于不太对称的构建嵌段来说会采用不确定的构造/取向,这可能会在SOF中引发众多的连接缺陷。

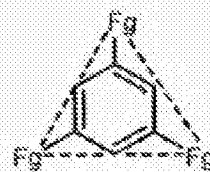
[0103] 下面绘制的是构建嵌段,它的对称元素已经标出。这样的对称元素可以用于本发明的构建嵌段中。



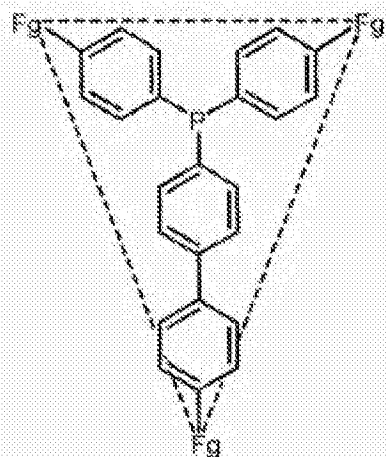
[0105]



理想的三角形构建嵌段



理想的三角形构建嵌段

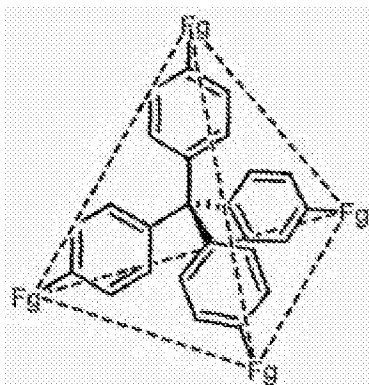


扭曲的三角形构建嵌段

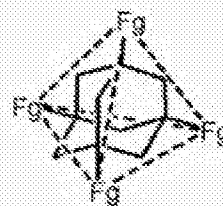


扭曲的三角形构建嵌段

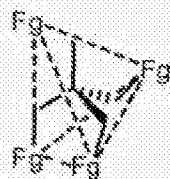
[0106]



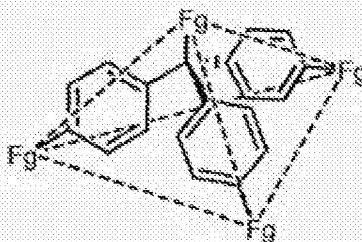
理想的四面体构建嵌段



理想的四面体构建嵌段

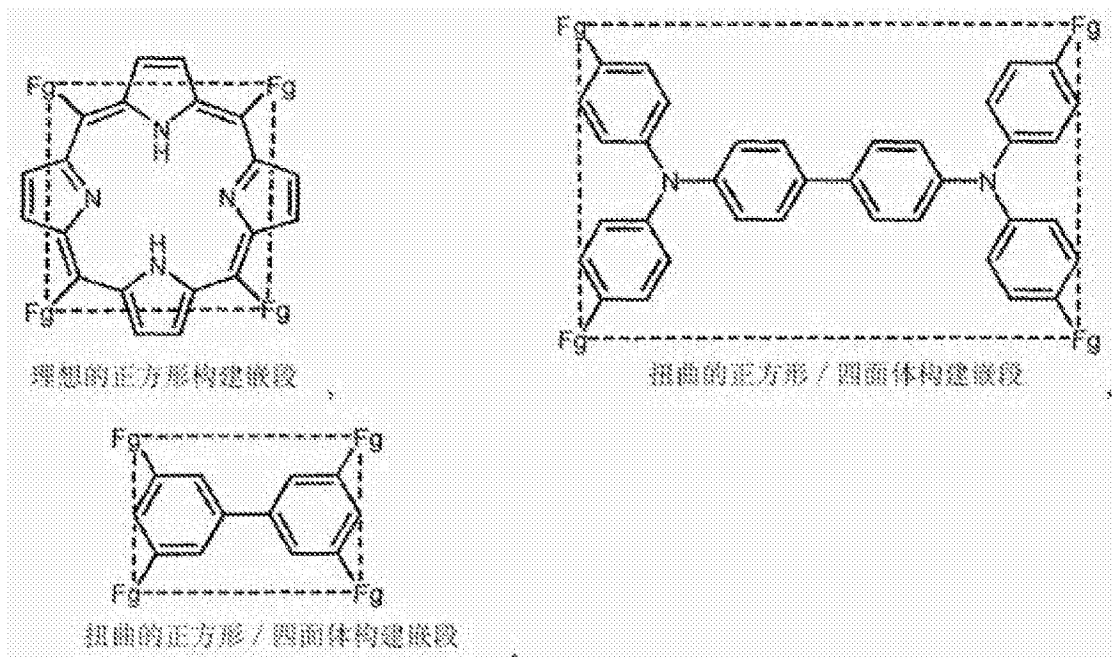


扭曲的四面体构建嵌段



扭曲的四面体构建嵌段

[0107]



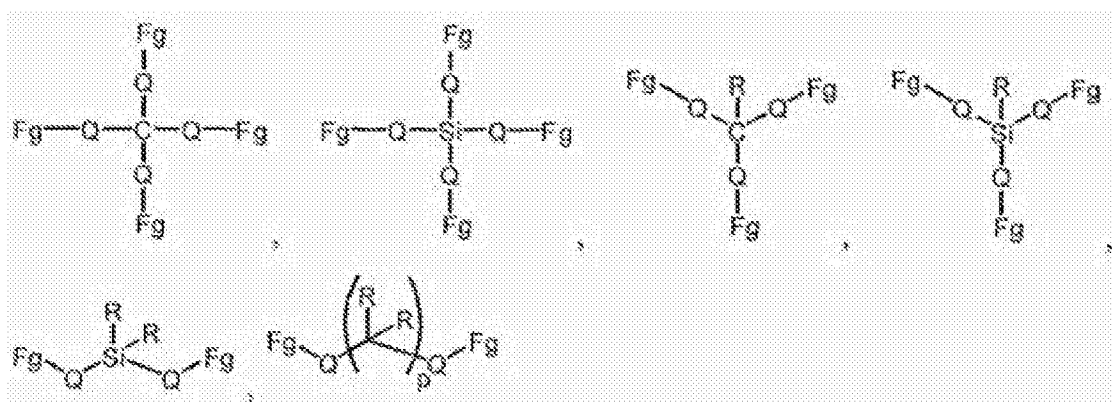
[0108] 在实施方案中,类型1SOF包含不位于SOF边缘的链段,其通过连接基连接到至少三个其他链段上。例如,在实施方案中,该SOF包含至少一种对称的构建嵌段,其选自理想的三角形构建嵌段、扭曲的三角形构建嵌段、理想的四面体构建嵌段、扭曲的四面体构建嵌段、理想的正方形构建嵌段和扭曲的正方形构建嵌段。在实施方案中,类型2SOF和类型3SOF包含至少一种不位于该SOF边缘的链段类型,其通过连接基连接到至少三个其他链段。例如,在实施方案中,该SOF包含至少一种对称的构建嵌段,其选自理想的三角形构建嵌段、扭曲的三角形构建嵌段、理想的四面体构建嵌段、扭曲的四面体构建嵌段、理想的正方形构建嵌段和扭曲的正方形构建嵌段。

[0109] 分子构建嵌段列举

[0110] 下面所示的是示例性分子实体种类和每个种类的成员的例子,其能够作为用于本发明的SOF中的分子构建嵌段。

[0111] 含有碳或者硅原子中心(core)的构建嵌段:

[0112]



[0113] 含有烷氧基中心的构建嵌段:

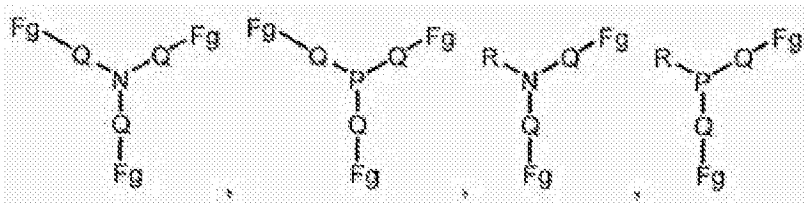
[0114]



[0115]

含有氮或者磷原子中心的构建嵌段：

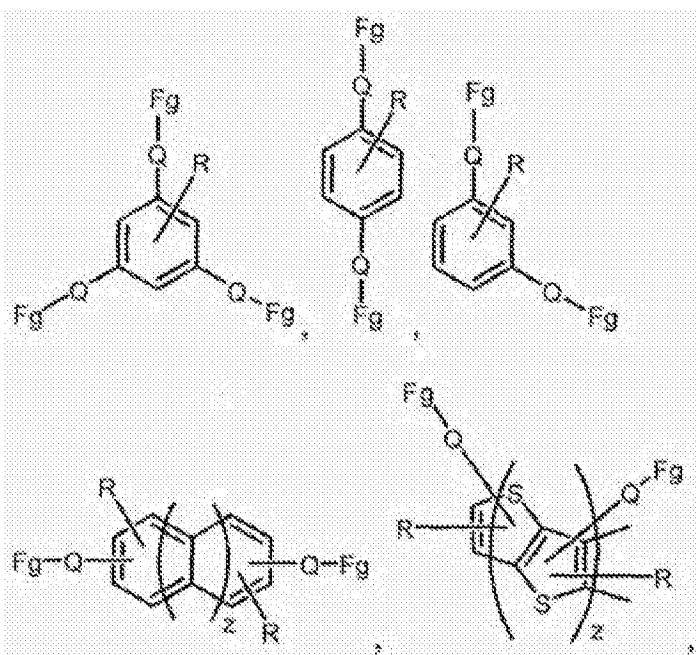
[0116]



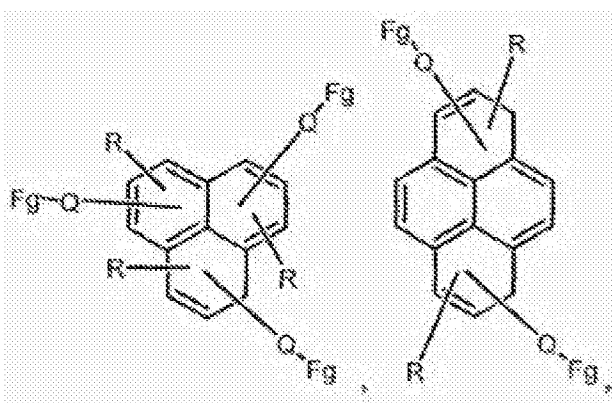
[0117]

含有芳基中心的构建嵌段：

[0118]



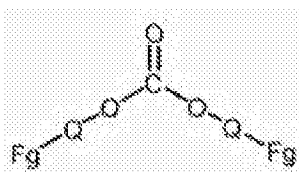
[0119]



[0120]

含有碳酸酯中心的构建嵌段：

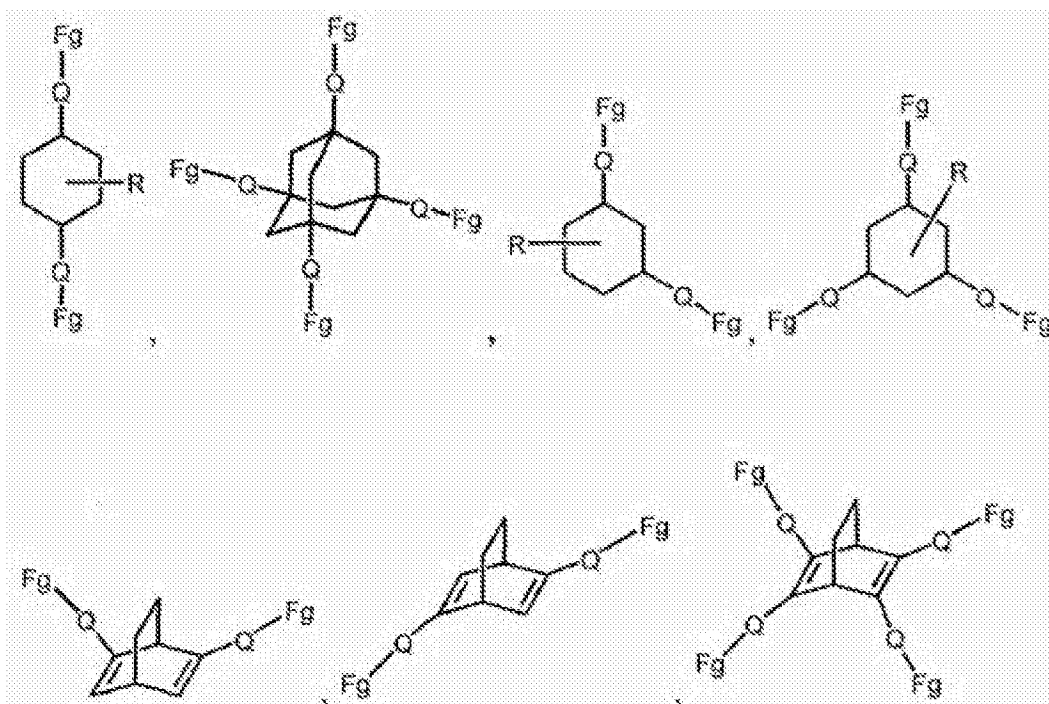
[0121]



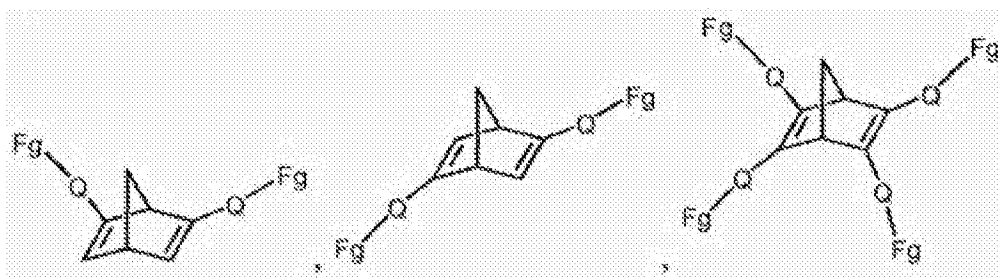
[0122]

含有碳环-, 碳二环-, 或者碳三环中心的构建嵌段：

[0123]

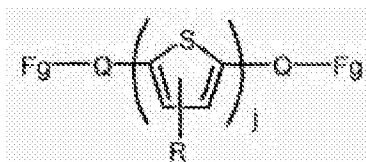


[0124]



[0125] 含有低聚噻吩中心的构建嵌段:

[0126]



[0127] 其中Q可以独立的选自:

[0128] -芳基,二芳基,三芳基,和萘基,任选的是用下面的基团取代的:C1-C8支化的和未支化的烷基,支化的和未支化的C1-C8全氟烷基,C1-C6碳环,氨基,羟基,卤素,氰基,硝基,酮,羧酸,羧酸酯,巯基,硫醚;

[0129] -芳基,二芳基,三芳基,萘基,含有1-3杂原子/环,任选的是用下面的基团取代的:C1-C8支化的和未支化的烷基,支化的和未支化的C1-C8全氟烷基,C1-C6碳环,氨基,羟基,卤素,氰基,硝基,羧酸,羧酸酯,巯基,硫醚;

[0130] -支化的和未支化的C1-C8全氟烷基,C1-C6碳环,氨基,羟基,卤素,氰基,硝基,羧酸,酮,羧酸酯,巯基,硫醚,烷基醚,芳基醚;

[0131] -C1-C12支化的和未支化的烷基;

[0132] -C1-C12支化的和未支化的全氟烷基;

[0133] -低聚醚,含有多至12个的C-O单元;

[0134] -并且IV族原子中心的p是大约1-大约24,例如大约12-大约24;烷氧基中心的x是

大约1-大约12,例如大约6-大约12;z是大约1-大约4,例如大约2-大约4;j是大约1-大约12,例如大约1-大约12。

[0135] 其中Fg是官能团,如同前面在实施方案所定义,并且可以独立的选自:

[0136] -醇,烷基醚或者芳基醚,氰基,氨基,卤素,酮,羧酸,羧酸酯,羧酸酰基氯(carboxylic acid chloride),芳基磺酰基或者烷基磺酰基,甲酰基,氢和异氰酸酯。

[0137] 其中R独立的选自:

[0138] -芳基,二芳基,三芳基和萘基,任选的是用下面的基团取代的:C1-C8支化的和未支化的烷基,支化的和未支化的C1-C8全氟烷基,C1-C6碳环,氨基,羟基,卤素,氰基,硝基,酮,羧酸,羧酸酯,巯基,硫醚;

[0139] -芳基,二芳基,三芳基,萘基,含有1-3杂原子/环,任选的是用下面的基团取代的:C1-C8支化的和未支化的烷基,支化的和未支化的C1-C8全氟烷基,C1-C6碳环,氨基,羟基,卤素,氰基,硝基,酮,羧酸,羧酸酯,巯基,硫醚;

[0140] -支化的和未支化的C1-C8全氟烷基,C1-C6碳环,氨基,羟基,卤素,氰基,硝基,酮,羧酸,羧酸酯,巯基,硫醚,烷基醚,芳基醚;

[0141] -C1-C12支化的和未支化的烷基;

[0142] -C1-C12支化的和未支化的全氟烷基;

[0143] -低聚醚,含有多至12个的C-O单元;

[0144] -醇,烷基醚或者芳基醚,氰基,氨基,卤素,羧酸,羧酸酯,酮,羧酸酰基氯,芳基磺酰基或者烷基磺酰基,甲酰基,氢,异氰酸酯等等。

[0145] 连接化学的实践

[0146] 在实施方案中,可以发生连接化学(linking chemistry),其中官能团之间的反应产生了挥发性副产物,其可以在膜形成过程中或者之后大部分从SOF中蒸发或者除去,或者其中不形成副产物。连接化学可以选择来实现用于其中不期望存在连接化学副产物的应用的SOF。连接化学反应可以包括例如缩合、加成/消去、和加成反应,例如诸如产生酯,亚胺,醚,碳酸酯,氨基甲酸酯,酰胺,缩醛和甲硅烷基醚的那些。

[0147] 在实施方案中,经由官能团之间反应的连接化学产生了非挥发性副产物,其在膜形成过程之后大部分保留并入到SOF中。可以选择实施方案中的连接化学来实现这样的SOF,该SOF用于其中连接化学副产物的存在不影响性能的应用中,或者用于其中连接化学副产物的存在会改变SOF性能(例如诸如SOF的电活性,疏水或者亲水性)的应用中。连接化学反应可以包括例如取代,置换和金属催化偶联反应,例如产生碳-碳键的那些。

[0148] 对于全部的连接化学来说,经由构建嵌段官能团之间的化学来控制构建嵌段之间的反应速度和程度的能力是本发明的一个重要方面。控制反应速度和程度的原因可以包括使得膜形成方法适于不同的涂覆方法和调节构建嵌段的微观排列来实现周期性SOF,如前面的实施方案所述。

[0149] COF的固有性能

[0150] COF具有固有性能例如高的热稳定性(典型的在大气条件下高于400℃);在有机溶剂中差的溶解性(化学稳定性),和孔隙率(能够可逆的吸收外来物(guest uptake))。在实施方案中,SOF也可以具有这些固有性能。

[0151] SOF的增加的功能性

[0152] 增加的功能性表示这样的性能,其不是常规的COF固有的,并且可以通过分子构建嵌段的选择来产生,其中分子组成为所形成的SOF提供了增加的功能性。增加的功能性可以通过将具有用于该增加的功能性的“倾向性能”的分子构建嵌段组合来产生。增加的功能性也可以通过将不具有用于该增加的功能性的“倾向性能”,但是所形成的SOF因为将链段(S)和连接基连接到SOF中而具有该增加的功能性的分子构建嵌段的组装合产生。此外,增加的功能性的产生可以得自使用分子构建嵌段的组合效应,该嵌段具有用于该增加的功能性的“倾向性能”,它的倾向性能是通过将链段和连接基一起连接到SOF中来改变或者提高的。

[0153] 分子构建嵌段的倾向性能

[0154] 术语分子构建嵌段的“倾向性能”指的是例如对于某些分子组成已知存在的性能或者本领域技术人员通过检查链段的分子组成而合理确定的性能。作为此处使用的,术语“倾向性能”和“增加的功能性”指的是相同的通用性能(例如疏水,电活性等等),但是“倾向性能”用于分子构建嵌段的背景中,“增加的功能性”用于SOF的背景中。

[0155] SOF的疏水(超疏水),亲水,疏脂(超疏脂性),亲脂,光致变色和/或电活性(导体,半导体,电荷传输材料)性质是能够代表SOF的“增加的功能性”的一些例子。这些和其他增加的功能性可以来自于分子构建嵌段的倾向性能或者可以来自于不具有在SOF中所观察到的各增加的功能性构建嵌段。

[0156] 术语疏水的(超疏水的)指的是例如拒水性,或者其他极性物质例如甲醇,它还表示因此不能吸水和/或产生溶胀。此外,疏水性表示不能与水或者其他氢键键合物质形成强的氢键。疏水材料典型的特征在于具有大于 90° 的水接触角,超疏水材料具有大于 150° 的水接触角,其是使用接触角测角计或者相关装置来测量的。

[0157] 术语亲水的指的是例如吸引、吸附或者吸收水或者其他极性物质的性能,或者易于被这样的物质润湿的表面。亲水材料典型的特征在于小于 20° 的水接触角,其是使用接触角测角计或者相关装置来测量的。亲水性的特征也可以是:材料被水或者其他极性物质溶胀,或者材料能够使得水或者其他极性物质扩散或者传输通过其本身。亲水性进一步通过能够与水或者其他氢键键合物质形成强的或者多个的氢键来表征。

[0158] 术语疏脂的(疏油的)指的是例如拒油或者其他非极性物质例如烷烃,脂肪和蜡的性能。疏脂性材料典型的特征在于油接触角大于 90° ,其是使用接触角测角计或者相关装置来测量的。

[0159] 术语亲脂的(亲油的)指的是例如吸引油或者其他非极性物质例如烷烃,脂肪和蜡的性能,或者易于被这样的物质润湿的表面。亲脂性材料典型的特征在于具有低到0的油接触角,其是使用例如接触角测角计来测量的。亲脂性也可以由材料被己烷或者其他非极性液体溶胀来表征。

[0160] 术语光致变色的指的是例如在曝露于电磁辐射时,显示出可逆的变色的能力。可以制备含有光致变色分子的SOF组合物,并且在曝露于电磁辐射时表现出可逆的变色。这些SOF可以具有光致变色性的增加的功能性。光致变色的SOF的稳固性使得它们能够用于许多应用中,例如光致变色性SOF用于可擦除纸(erasable paper),和用于窗着色/遮阳(window tinting/shading)的光响应性膜和眼罩(eye wear)。SOF组合物可以包含任何合适的光致变色分子,例如二官能光致变色分子作为SOF分子构建嵌段(化学键合到SOF结构中),单官能光致变色分子作为SOF封端基团(化学键合到SOF结构中),或者在SOF复合体中未官能化

的光致变色分子(没有化学键合到SOF结构中)。光致变色SOF在曝露于所选择波长的光时会变色,并且该变色可以是可逆的。

[0161] 含有化学键合到SOF结构中的光致变色分子的SOF组合物是优异的化学和机械稳固的光致变色材料。这样的光致变色SOF材料显示出许多对于可利用的聚合物替代物来说优异的性能,例如大量的可逆变色方法。

[0162] 术语电活性的指的是,例如传输电荷(电子和/或空穴)的性能。电活性材料包括导体,半导体和电荷传输材料。导体定义为在电势差存在下容易传输电荷的材料。半导体定义为不固有地导电,但是在电势差和所施加的激励例如诸如电场、电磁辐射、热等存在下能够变得导电的材料。电荷传输材料定义为当在电势差存在下,从另外的材料例如诸如染料、颜料或者金属注入电荷时能够传输该电荷的材料。

[0163] 导体可以进一步定义为这样的材料,其使用电位计给出大约0.1-大约 10^7 S/cm的信号。

[0164] 半导体可以进一步定义为这样的材料,其在所施加的激励例如诸如电场、电磁辐射、热等存在下,使用电位计给出大约 10^{-6} -大约 10^4 S/cm的信号。可选择的,半导体可以定为为这样的材料,当曝露于所施加的激励例如诸如电场、电磁辐射、热等时,其具有使用渡越时间(time-of-flight)技术所测量的 10^{-10} -大约 10^6 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电子和/或空穴迁移率。

[0165] 电荷传输材料可以进一步定义为这样的材料,其具有使用渡越时间技术所测量的 10^{-10} -大约 10^6 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 的电子和/或空穴迁移率。应当注意的是在一些情形下,电荷传输材料也可以归类为半导体。

[0166] 具有增加的疏水功能性的SOF可以使用分子构建嵌段来制备,该嵌段具有倾向的疏水性能和/或具有亚微米到微米尺寸上粗糙的、纹理化的(textured)或者多孔表面。Cassie和Baxter撰写了论文,描述了亚微米到微米尺寸上具有粗糙的、纹理化的或者多孔表面的是疏水性的材料(Cassie,A.B.D.;Baxter,S.Trans.Faraday Soc,1944,40,546)。

[0167] 包含或者具有高氟化链段的分子构建嵌段具有倾向的疏水性能,并且会导致具有增加的疏水功能性的SOF。高氟化链段定义为链段上存在的氟原子数除以链段上存在的氢原子数大于1。氟化的链段(其不是高氟化链段)也会导致具有增加的疏水功能性的SOF。

[0168] 上述氟化的链段可以包括例如四氟对苯二酚,全氟己二酸水合物,4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐,4,4'-(六氟异亚丙基)联苯酚等等。

[0169] 在亚微米到微米尺寸上具有粗糙的,纹理化的或者多孔表面的SOF也可以疏水的。该粗糙的,纹理化的或者多孔SOF表面可以得自在膜表面上存在的悬挂官能团或者得自该SOF的结构。图案类型和图案化程度取决于分子构建嵌段的几何形状和连接化学效率。导致表面粗糙度或者纹理的特征尺寸是大约100nm-大约10 μm ,例如大约500nm-大约5 μm 。

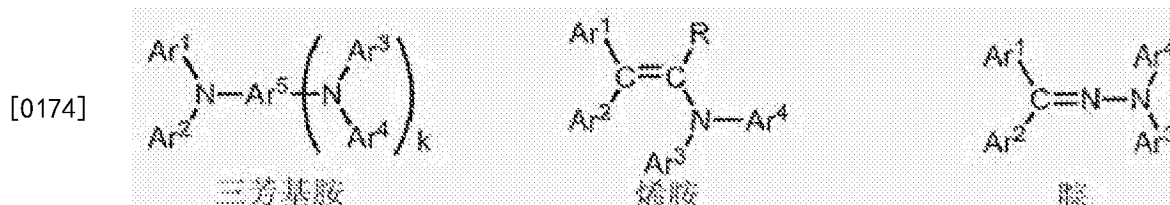
[0170] 具有增加的亲水功能性的SOF可以通过使用具有倾向的亲水性能和/或包含极性连接基团的分子构建嵌段来制备。

[0171] 包含具有极性取代基的链段的分子构建嵌段具有倾向的亲水性能和可以导致具有亲水增加的功能性的SOF。术语极性取代基指的是例如能够与水形成氢键的取代基,并且包括例如羟基,氨基,铵,和羰基(例如酮,羧酸,酯,酰胺,碳酸酯,脲)。

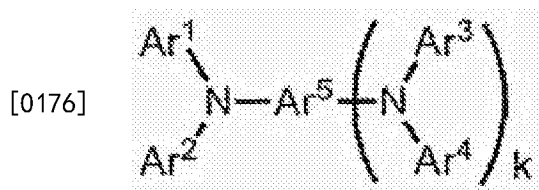
[0172] 具有增加的电活性的功能性的SOF可以使用这样的分子构建嵌段来制备,其具有

倾向的电活性性能和/或是由共轭的链段和连接基组合而导致电活性的。下面的部分描述具有倾向的空穴传输性能、倾向的电子传输性能和倾向的半导体性能的分子构建嵌段。

[0173] 具有增加的空穴传输功能性的SOF可以通过选择具有由下面通用结构的链段中心例如诸如三芳基胺, 脞 (US专利No.7202002 B2, Tokarski等人) 和烯胺 (US专利No.7416824 B2, Kondoh等人) 来获得:



[0175] 该链段中心包含由下面的通式所代表的三芳基胺:



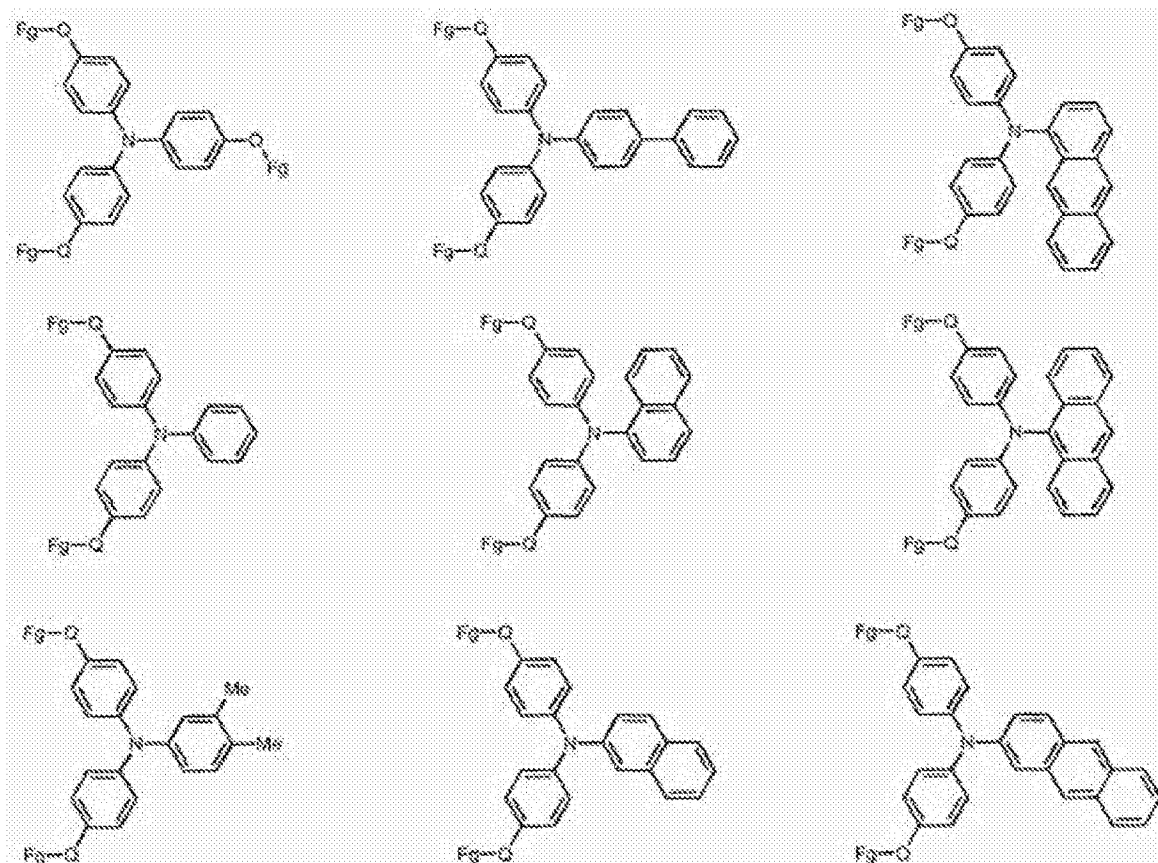
[0177] 其中 Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 和 Ar^5 每个独立的代表取代的或者未取代的芳基基团, 或者 Ar^5 独立的代表取代的或者未取代的亚芳基基团, 和 k 代表0或者1, 其中 Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 和 Ar^5 中的至少两个包含Fg(前述定义)。 Ar^5 可以进一步定义为, 例如取代的苯环, 取代的/未取代的亚苯基, 取代的/未取代的单价连接的芳族环例如联苯, 三苯基等, 或者取代的/未取代的稠合芳环例如萘基, 蒽基(anthranyl), 菲基等等。

[0178] 包含具有增加的空穴传输功能性的芳基胺的链段中心包括, 例如芳基胺例如三苯基胺, N,N,N',N'-四苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺, N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺, N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-二苯基-[对三苯基]-4,4''-二胺; 脞例如N-苯基-N-甲基-3-(9-乙基) 吡唑基脞和4-二乙基氨基苯甲醛-1,2-二苯基脞; 和噻二唑例如2,5-双(4-N,N'-二乙基氨基苯基)-1,2,4-噻二唑, 茈等等。

[0179] 包含具有倾向的空穴传输性能的三芳基胺中心链段的分子构建嵌段可以来自于所列的化学结构, 包括例如下面所列出的这些:

[0180] 三芳基胺中心:

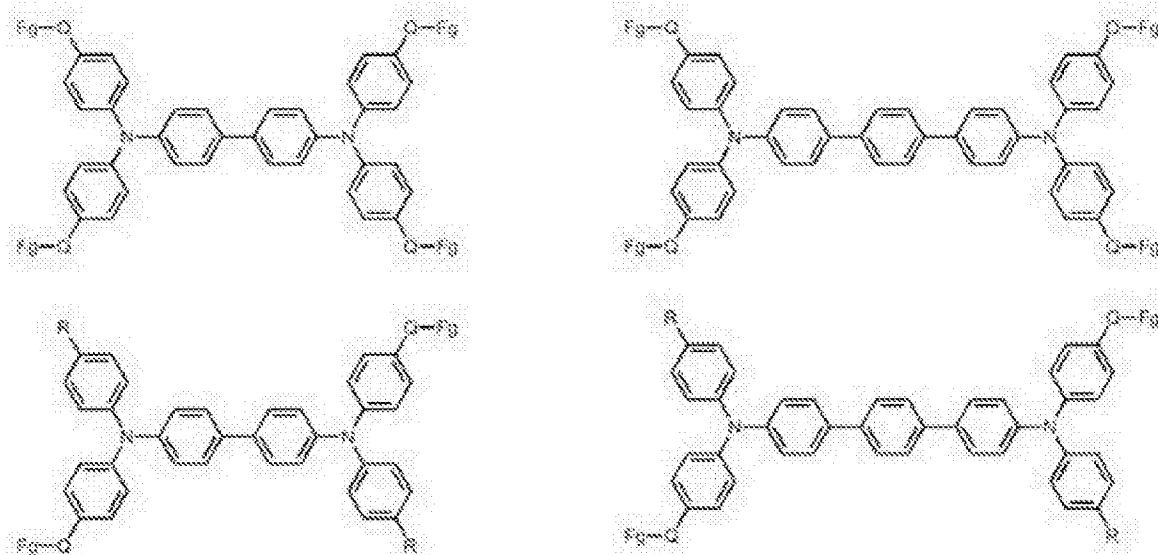
[0181]



[0182]

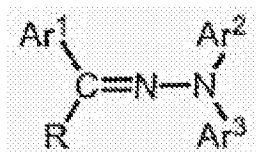
四芳基亚联苯基二胺 (TBD) 中心

四芳基三亚苯基二胺 (TER) 核



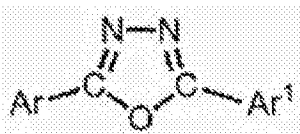
[0183] 该链段中心包含下面的通式所代表的脞：

[0184]



[0185] 其中 Ar^1 , Ar^2 和 Ar^3 每个独立的代表芳基,其任选的含有一个或多个取代基,和R代表氢原子,芳基,或者烷基(任选的含有取代基);其中 Ar^1 , Ar^2 和 Ar^3 中的至少两个包含Fg(前述定义);和相关的由下面的通式代表的噁二唑:

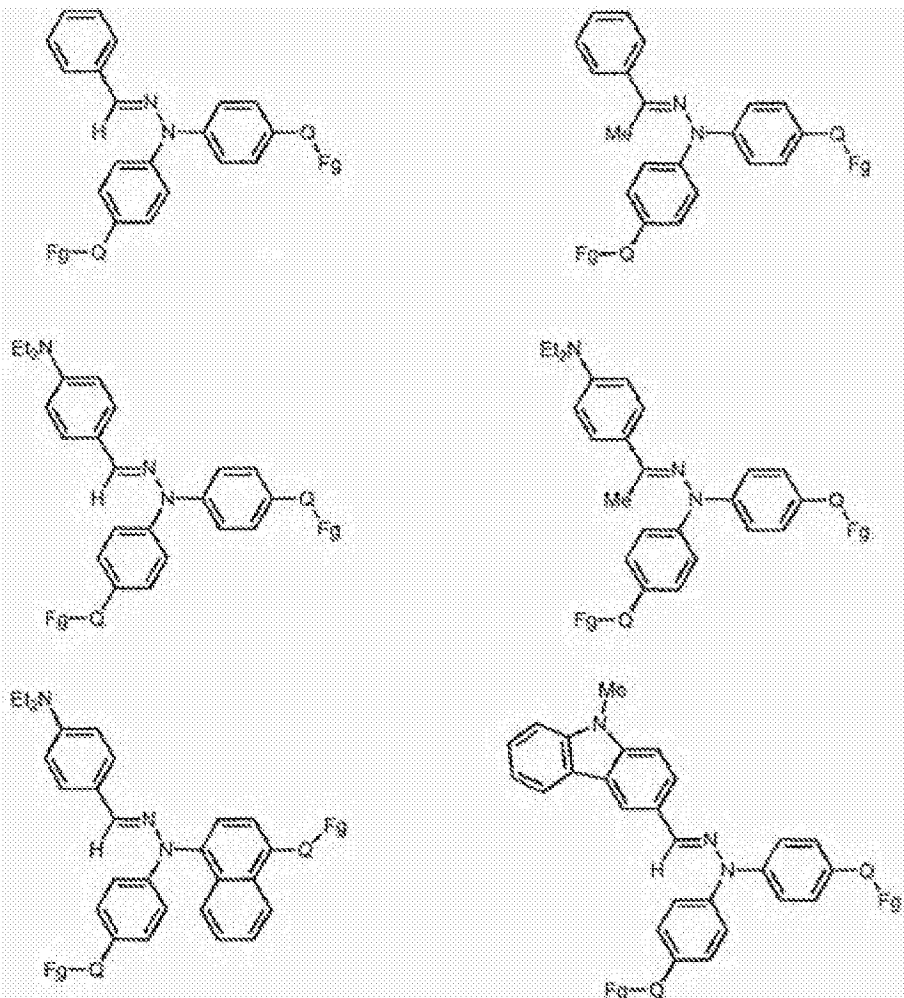
[0186]



[0187] 其中Ar和 Ar^1 每个独立的代表包含Fg(前述定义)的芳基。

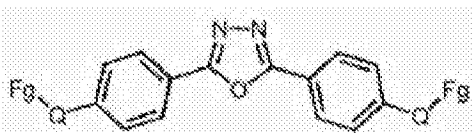
[0188] 包含具有倾向的空穴传输性能的脞和噁二唑中心链段的分子构建嵌段可以来源于所列的化学结构,包括例如下面所列的这些:

[0189] 脞中心:



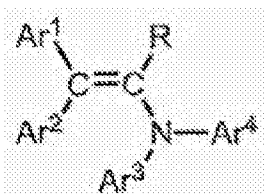
[0191] 噁二唑中心:

[0192]



[0193] 该链段中心包含下面的通式所代表的烯胺:

[0194]

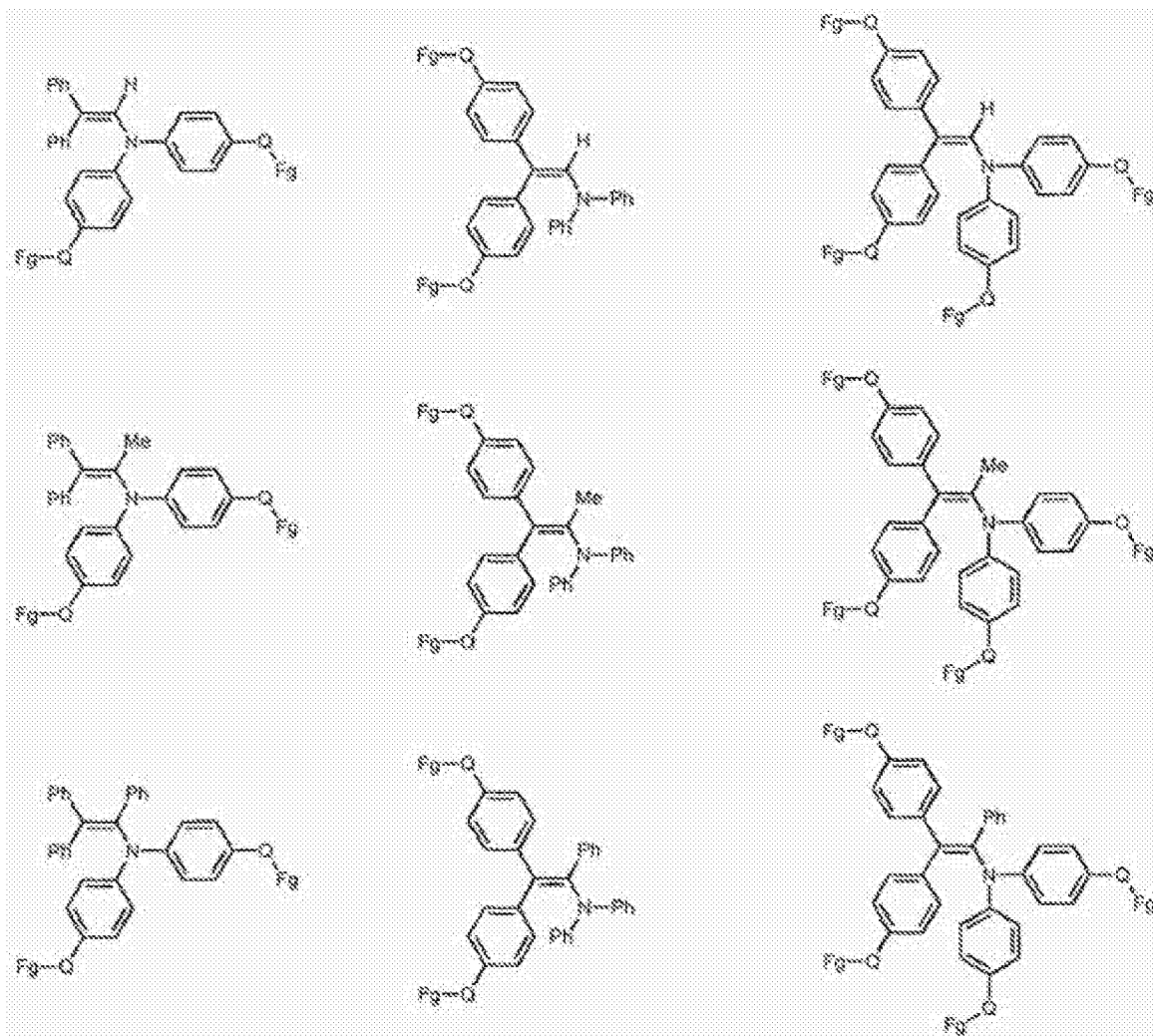


[0195] 其中 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 和 Ar^4 每个独立的代表芳基,其任选的包含一个或多个取代基或者杂环基团(其任选的包含一个或多个取代基),和R代表氢原子,芳基,或者烷基基团(任选的含有取代基);其中 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 和 Ar^4 中的至少两个包含Fg(前述定义)。

[0196] 包含具有倾向的空穴传输性能的烯胺中心链段的分子构建嵌段可以来源于所列的化学结构,包括例如下面所列的这些:

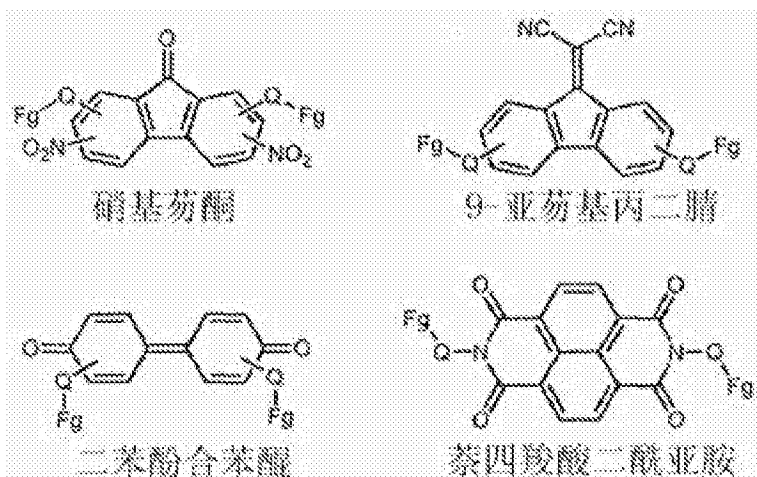
[0197] 烯胺中心:

[0198]



[0199] 具有增加的电子传输功能性的SOF可以通过选择链段中心来获得,该链段中心包含具有下面的通用结构的例如硝基苄酮,9-亚苄基丙二腈,二苯酚合苯醌和萘四羧酸二酰亚胺,:

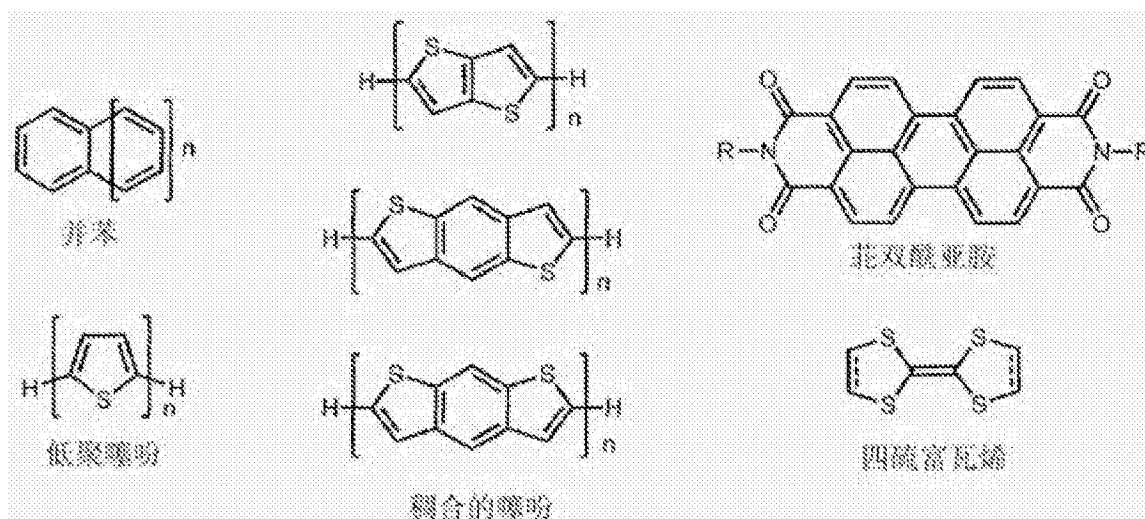
[0200]



[0201] 应当注意2,5-二苯基-1,4-苯醌(diphenylquinone)的羰基还能够充当SOF形成过程中的Fg。

[0202] 具有增加的半导体功能性的SOF可以通过选择具有下面的通用结构的链段中心来获得,该链段中心例如诸如并苯,噻吩/低聚噻吩/稠合的噻吩,花双酰亚胺或者四硫富瓦烯及其衍生物:

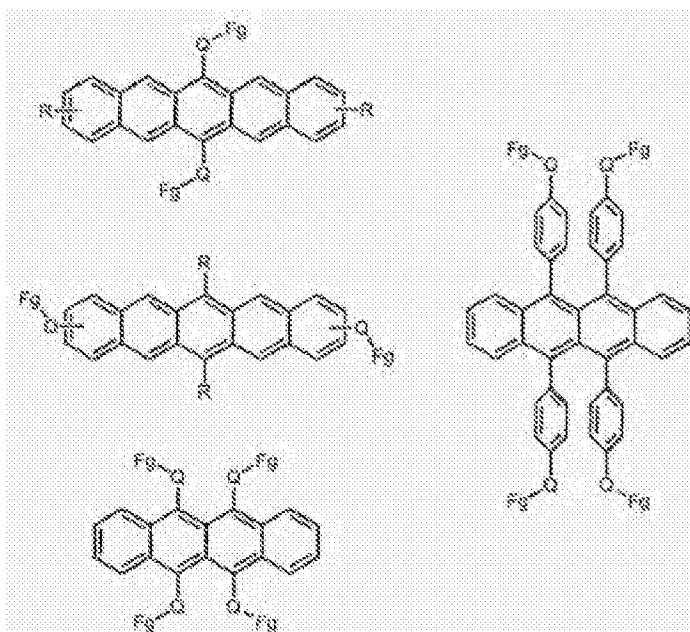
[0203]



[0204] 该SOF可以是p-类型半导体,n-类型半导体或者二极性半导体。该SOF半导体类型取决于分子构建嵌段的性质。具有给电子性能例如烷基、烷氧基芳基和氨基基团的分子构建嵌段,当存在于SOF中时,能够使得该SOF成为p-类型半导体。可选择的,是吸电子的例如氰基,硝基,氟,氟化的烷基和氟化的芳基基团的分子构建嵌段能够使得该SOF成为n-类型半导体。

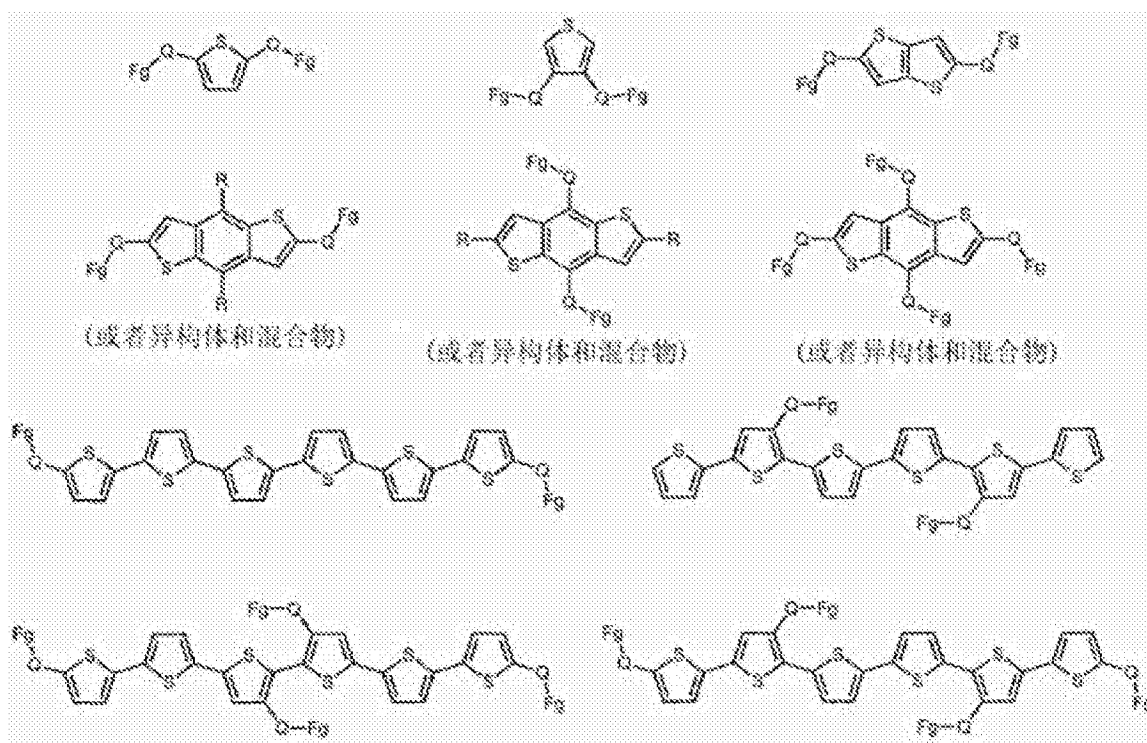
[0205] 包含具有倾向的半导体性能的并苯中心链段的分子构建嵌段可以来源于包括例如下面所列的这些的化学结构列表:

[0206]



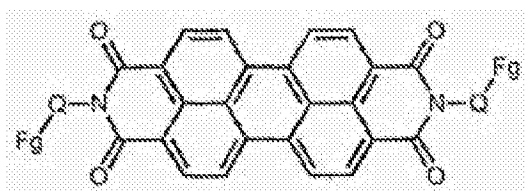
[0207] 包含具有倾向的半导体性能的噻吩/低聚噻吩/稠合的噻吩中心链段的分子构建嵌段可以来源于包括例如下面所列的这些的化学结构列表：

[0208]

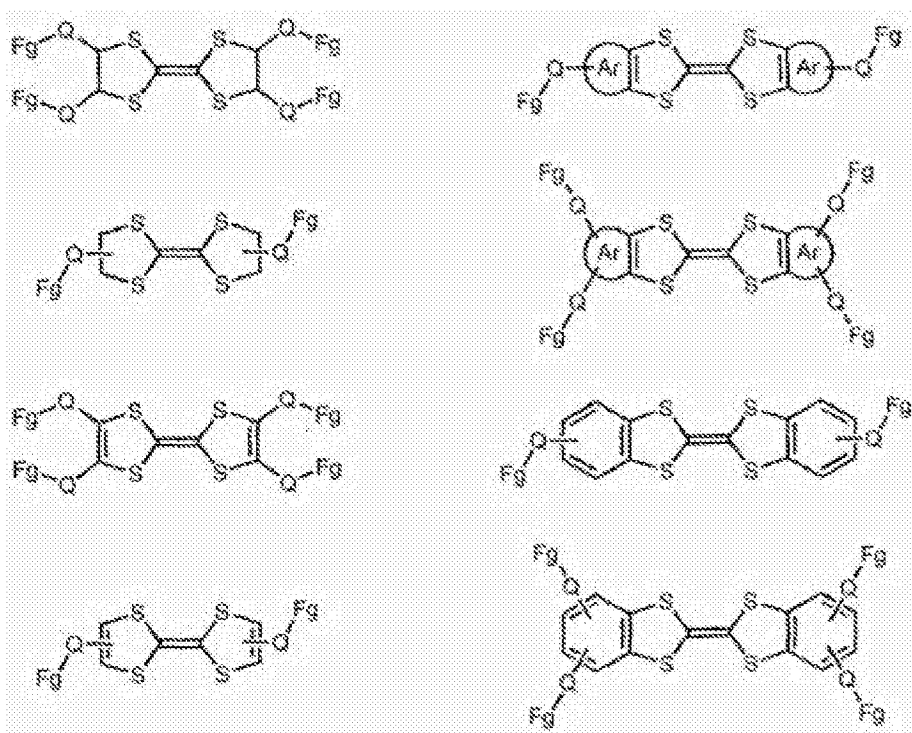


[0209] 包含具有倾向的半导体性能的花双酰亚胺中心链段的分子构建嵌段的例子可以来自于下面的化学结构：

[0210]



[0211] 包含具有倾向的半导体性能的四硫富瓦烯中心链段的分子构建嵌段可以来源于包括例如下面所列的这些的化学结构列表：



[0213] 其中Ar每个独立的代表芳基,其任选的包含一个或多个取代基或者任选的包含一个或多个取代基的杂环基团。

[0214] 类似地,通过这些分子构建嵌段所制备的SOF的电活性将取决于链段的性质,连接基的性质,和链段在SOF中如何取向。有利于链段部分在SOF中优选的取向的连接基预期会导致更高的电活性。

[0215] 制备结构化有机膜的方法

[0216] 制造SOF的方法典型的包含多个活动或者步骤(在下面阐述),它们能够以任何合适的次序来进行,或者这里两个或者多个活动是同时或者在时间上紧邻来进行的:

[0217] 制备结构化有机膜的方法,包括:

[0218] (a) 制备包含多个分子构建嵌段的包含液体的反应混合物,每个该嵌段包含链段和多个官能团;

[0219] (b) 将该反应混合物作为湿膜沉积;

[0220] (c) 促进该包括分子构建嵌段的湿膜转变成包含SOF的干膜,该SOF包含作为共价有机框架排布的多个链段和多个连接基,其中在宏观水平上该共价有机框架是膜;

[0221] (d) 任选的从涂覆基底上除去该SOF以获得独立式SOF;

[0222] (e) 任选的将该独立式SOF加工成卷(roll);

[0223] (f) 任选的将该SOF切割和缝合成带;和

[0224] (g) 任选的在作为用于随后的SOF形成过程的基底的SOF(其是通过上述SOF形成方法制备的)上进行上述SOF形成过程。

[0225] 上述活动或者步骤可以在大气压、超大气压或者低于大气压时进行。作为此处使用的,术语“大气压”指的是大约760托的压力。术语“超大气压”指的是大于大气压,但是小

于20atm的压力。术语“低于大气压”指的是小于大气压的压力。在一种实施方案中,所述活动或者步骤可以在大气压或者接近于大气压时进行。通常,可以便利的使用大约0.1 atm-大约2 atm,例如大约0.5 atm-大约1.5 atm,或者0.8 atm-大约1.2 atm的压力。

[0226] 加工活动A:制备包含液体的反应混合物

[0227] 该反应混合物包含溶解、悬浮或者混合在液体中的多个分子构建嵌段。该多个分子构建嵌段可以是一种类型或者两种或者更多种类型。当一种或多种的分子构建嵌段是液体时,任选使用另外的液体。催化剂可以任选的加入到该反应混合物中以使得在上述的活动C过程中预SOF形成或者改变SOF形成的动力学成为可能。添加剂或者第二组分可以任选的加入到该反应混合物中,来改变所形成的SOF的物理性能。

[0228] 该反应混合物组分(分子构建嵌段、任选的液体、任选的催化剂和任选的添加剂)在容器中混合的。该反应混合物组分的添加次序可以变化;但是,典型的该催化剂最后加入。在具体的实施方案中,该分子构建嵌段在不存在催化剂条件下在液体中加热来帮助该分子构建嵌段的溶解。该反应混合物也可以混合、搅拌、研磨等来保证在将该反应混合物作为湿膜沉积之前所述配方组分的均匀分布。

[0229] 在实施方案中,该反应混合物可以在作为湿膜沉积之前进行加热。这能够在沉积湿层之前,帮助一种或多种分子构建嵌段的溶解和/或在通过该反应混合物的部分反应提高该反应混合物的粘度。此方法可以用于提高分子构建嵌段在该反应混合物中的负载(loadings)。

[0230] 在具体的实施方案中,该反应混合物需要具有这样的粘度,该粘度将支持沉积的湿层。反应混合物粘度是大约10-大约50000cps,例如大约25-大约25000cps或者大约50-大约1000cps。

[0231] 分子构建嵌段负载或者在该反应混合物中的“负载”定义为分子构建嵌段和任选的催化剂的总重量除以该反应混合物的总重量。构建嵌段负载可以是大约3-100%,例如大约5-大约50%,或者大约15-大约40%。在这里液体分子构建嵌段用作该反应混合物的唯一液体组分的情况中(即,不使用附加的液体),该构建嵌段负载将是大约100%。

[0232] 该反应混合物中所用的液体可以是纯液体,例如溶剂和/或溶剂混合物。液体用于溶解或者悬浮在反应混合物中的分子构建嵌段和催化剂/改性剂。液体选择通常基于平衡分子构建嵌段的溶解性/分散性,和特别的构建嵌段负载,反应混合物粘度,和液体的沸点(其影响湿层变成干SOF的促进作用)。合适的液体的沸点可以是大约30-大约300℃,例如大约65℃-大约250℃,或者大约100℃-大约180℃。

[0233] 液体可以包括分子类例如烷烃(己烷,庚烷,辛烷,壬烷,癸烷,环己烷,环庚烷,环辛烷,十氢化萘);混合烷烃(己烷,庚烷);支化烷烃(异辛烷);芳族化合物(甲苯,邻-、间-、对-二甲苯,三甲苯,硝基苯,苯腈,丁基苯,苯胺);醚(苄基乙基醚,丁基醚,异戊基醚,丙基醚);环醚(四氢呋喃,二噁烷),酯(乙酸乙酯,乙酸丁酯,丁酸丁酯,乙酸乙氧基乙酯(ethoxyethyl acetate),丙酸乙酯,乙酸苯基酯,苯甲酸甲酯);酮(丙酮,甲乙酮,甲基异丁基酮,二乙酮,氯丙酮,2-庚酮),环酮(环戊酮,环己酮),胺(1°,2°或者3°胺例如丁基胺,二异丙基胺,三乙基胺,二异丙基乙基胺;吡啶);酰胺(二甲基甲酰胺,N-甲基吡咯烷酮,N,N-二甲基甲酰胺);醇(甲醇,乙醇,正-丙醇,异-丙醇,正-丁醇,异-丁醇,叔-丁醇,1-甲氧基-2-丙醇,己醇,环己醇,3-戊醇,苄醇);腈(乙腈,苯腈,丁腈),卤化的芳烃(氯苯,二氯苯,六

氟苯), 卤化烷烃(二氯甲烷, 氯仿, 二氯乙烯, 四氯乙烷); 和水。

[0234] 包含第一溶剂, 第二溶剂, 第三溶剂等的混合液体可以用于该反应混合物中。两种或者更多种液体可以用于帮助分子构建嵌段的溶解/分散; 和/或提高分子构建嵌段负载; 和/或通过帮助润湿基底和沉积仪器来允许沉积稳定的湿膜; 和/或调节湿层变成干SOF的促进作用。在实施方案中, 第二溶剂是这样的溶剂, 它的沸点或者蒸气压曲线或者对于分子构建嵌段的亲和性不同于第一溶剂的那些。在实施方案中, 第一溶剂的沸点高于第二溶剂。在实施方案中, 第二溶剂的沸点等于或者小于大约100℃, 例如是大约30℃-大约100℃, 或者大约40℃-大约90℃, 或者大约50℃-大约80℃。

[0235] 在实施方案中, 第一溶剂或者高沸点溶剂的沸点等于或者大于大约65℃, 例如是大约80℃-大约300℃, 或者大约100℃-大约250℃, 或者大约100℃-大约180℃。该高沸点溶剂可以包括例如下面的(括号中的值是该化合物的沸点): 烃溶剂例如戊基苯(202℃), 异丙基苯(152℃), 1,2-二乙基苯(183℃), 1,3-二乙基苯(181℃), 1,4-二乙基苯(184℃), 环己基苯(239℃), 二戊烯(177℃), 2,6-二甲基萘(262℃), 对-甲基异丙基苯(p-cymene)(177℃), 樟脑油(160-185℃), 溶剂石脑油(110-200℃), 顺式-十氢化萘(196℃), 反式-十氢化萘(187℃), 癸烷(174℃), 四氢化萘(207℃), 松节油(153-175℃), 煤油(200-245℃), 十二烷(216℃), 十二烷基苯(支化的)等等; 酮和醛溶剂例如苯乙酮(201.7℃), 异佛尔酮(215.3℃), 佛尔酮(198-199℃), 甲基环己酮(169.0-170.5℃), 甲基正庚基酮(195.3℃)等等; 酯溶剂例如邻苯二甲酸二乙酯(296.1℃), 乙酸苄基酯(215.5℃), γ -丁内酯(204℃), 草酸二丁酯(240℃), 乙酸2-乙基己基酯(198.6℃), 苯甲酸乙酯(213.2℃), 甲酸苄基酯(203℃)等等; 硫酸二乙酯(208℃), 环丁砜(285℃), 和卤代烃溶剂; 醚化的烃溶剂; 醇溶剂; 醚/缩醛溶剂; 多羟基醇溶剂; 羧酸酐溶剂; 酚溶剂; 水; 和有机硅溶剂(silicone solvent)。

[0236] 混合液体的比率可以由本领域技术人员确定。二元混合的液体的液体体积比例可以是大约1:1-大约99:1, 例如大约1:10-大约10:1, 或者大约1:5-大约5:1。当使用n种液体时(并且n是大约3-大约6), 每种液体的量是大约1%-大约95%, 使得每种液体之和等于100%。

[0237] 在实施方案中, 该混合的液体包含具有不同沸点的至少第一和第二溶剂。在另外的实施方案中, 第一溶剂和第二溶剂之间的沸点差异可以例如是大约0-大约150℃, 例如0-大约50℃。例如, 第一溶剂的沸点可以超过第二溶剂的沸点大约1℃-大约100℃, 例如超过大约5℃-大约100℃, 或者超过大约10℃-大约50℃。该混合的液体可以包含具有不同蒸气压的至少第一和第二溶剂, 例如高蒸气压溶剂和/或低蒸气压溶剂的组合。术语“高蒸气压溶剂”指的是例如具有至少大约1kPa, 例如大约2kPa, 或者大约5kPa的蒸气压的溶剂。术语“低蒸气压溶剂”指的是例如具有小于大约1kPa, 例如大约0.9kPa, 或者大约0.5kPa的蒸气压的溶剂。在实施方案中, 第一溶剂可以是低蒸气压溶剂例如诸如萜品醇, 二甘醇, 乙二醇, 己二醇, N-甲基-2-吡咯烷酮, 和三(乙二醇)二甲基醚。高蒸气压溶剂允许通过在低于沸点的温度下干燥和/或蒸发来快速除去溶剂。高蒸气压溶剂可以包括例如丙酮, 四氢呋喃, 甲苯, 二甲苯, 乙醇, 甲醇, 2-丁酮和水。

[0238] 在实施方案中, 其中将包含第一溶剂, 第二溶剂, 第三溶剂等的混合液体用于该反应混合物中, 促进湿膜的转变和形成干SOF可以包含, 例如将湿膜加热到高于该反应混合物沸点的温度来形成干SOF膜; 或者加热湿膜到高于第二溶剂沸点的温度(低于第一溶剂沸点的温度), 以除去第二溶剂, 同时基本上留下第一溶剂, 然后在基本上除去第二溶剂之后, 在

高于或者低于第一溶剂沸点的温度加热所形成的组合物来除去第一溶剂,以形成干SOF膜;或者在低于第二溶剂沸点的温度下加热该湿膜以除去第二溶剂(其是高蒸气压溶剂),同时基本上留下第一溶剂,和在除去第二溶剂之后,在高于或者低于第一溶剂沸点的温度下加热所形成的组合物来除去第一溶剂,以形成干SOF膜。

[0239] 术语“基本上除去”指的是例如除去了至少90%的各自的溶剂,例如大约95%的各自的溶剂。术语“基本上留下”指的是例如除去了不大于2%的各自的溶剂,例如除去了不大于1%的各自的溶剂。

[0240] 这些混合的液体可以用于减慢或者加速湿层转化成SOF的速率,以调整SOF的特性。例如,在缩合和加成/消去连接化学中,可以使用液体例如水,1°、2°或者3°醇(例如甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇,1-甲氧基-2-丙醇,叔丁醇)。

[0241] 任选的,催化剂可以存在于该反应混合物中来帮助促进湿层变成干SOF。任选的催化剂的选择和使用取决于分子构建嵌段上的官能团。催化剂可以是均相的(溶解的)或者非均相的(未溶解的或者部分溶解的),并且包括布朗斯台德酸(HCl(水溶液),乙酸,对甲苯磺酸,胺保护的对甲苯磺酸例如吡啶对甲苯磺酸酯,三氟乙酸);路易斯酸(三氟化硼乙醚络合物(boron trifluoroetherate),三氯化铝);布朗斯台德碱(金属氢氧化物例如氢氧化钠,氢氧化锂,氢氧化钾;1°,2°或者3°胺例如丁基胺,二异丙基胺,三乙基胺,二异丙基乙基胺);路易斯碱(N,N-二甲基-4-氨基吡啶);金属(Cu青铜);金属盐(FeCl₃,AuCl₃);和金属络合物(配位的(ligated)钯络合物,配位的钌催化剂)。典型的催化剂负载范围是该反应混合物中的分子构建嵌段负载的大约0.01%-大约25%,例如大约0.1%-大约5%。该催化剂可以存在或者可以不存在于最终的SOF组合物中。

[0242] 任选的添加剂或者第二组分例如掺杂剂可以存在于反应混合物和湿层中。这样的添加剂或者第二组分也可以合并到干SOF中。添加剂或者第二组分在该反应混合物和湿层中或者在干SOF中可以是均匀的或者非均匀的。术语“添加剂”或者“第二组分”指的是例如没有共价键合到SOF上但是无规分布在组合物中的原子或者分子。在实施方案中,第二组分例如常规的添加剂可以用于利用与这样的常规添加剂相关的已知性能。这样的添加剂可以用于改变SOF的物理性能例如电性能(导电性,半导体性,电子传输,空穴传输),表面能量(疏水性,亲水性),拉伸强度和导热性;这样的添加剂可以包括冲击改性剂,增强纤维,润滑剂,抗静电剂,偶联剂,润湿剂,防雾剂,阻燃剂,紫外线稳定剂,抗氧化剂,生物杀灭剂,染料,颜料,气味剂,除臭剂,成核剂等等。

[0243] 在实施方案中,该SOF可以包含抗氧化剂作为第二组分来保护该SOF防止氧化。合适的抗氧化剂的例子包括(1)N,N'-六亚甲基双(3,5二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(IRGANOX1098,获自Ciba-Geigy Corporation), (2)2,2-双(4-(2-(3,5二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基))乙氧基苄基)丙烷(TOPANOL-205,获自ICI America Corporation), (3)三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯(CYANOX1790,41,322-4,LTDP,Aldrich D12,840-6), (4)2,2'-亚乙基双(4,6二-叔丁基苄基)氟亚膦酸酯(ETHANOX-398,获自Ethyl Corporation), (5)四(2,4二-叔丁基苄基)-4,4'-联苯二亚膦酸酯(ALDRICH46,852-5;硬度值90), (6)季戊四醇四硬脂酸酯(TCI America #P0739), (7)三丁基次磷酸铵(tributylammonium hypophosphite)(Aldrich42,009-3), (8)2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚(Aldrich25,106-2), (9)2,4二-叔丁基-6-(4-甲氧基苄基)苯酚(Aldrich23,008-1),

(10) 4-溴-2,6-二甲基苯酚 (Aldrich 34,951-8), (11) 4-溴-3,5-二(二甲基)苯酚 (Aldrich B6,420-2), (12) 4-溴-2-硝基苯酚 (Aldrich 30,987-7), (13) 4-(二乙基氨基甲基)-2,5-二甲基苯酚 (Aldrich 14,668-4), (14) 3-二甲基氨基苯酚 (Aldrich D14,400-2), (15) 2-氨基-4-叔戊基苯酚 (Aldrich 41,258-9), (16) 2,6-双(羟基甲基)-对甲酚 (Aldrich 22,752-8), (17) 2,2'-亚甲基联苯酚 (Aldrich B4,680-8), (18) 5-(二乙基氨基)-2-亚硝基苯酚 (Aldrich 26,951-4), (19) 2,6-二氯-4-氟苯酚 (Aldrich 28,435-1), (20) 2,6-二溴氟苯酚 (Aldrich 26,003-7), (21) α -三氟-邻-甲酚 (Aldrich 21,979-7), (22) 2-溴-4-氟苯酚 (Aldrich 30,246-5), (23) 4-氟苯酚 (Aldrich F1,320-7), (24) 4-氯苯基-2-氯-1,1,2-三-氟乙基砜 (Aldrich 13,823-1), (25) 3,4-二氟苯基乙酸 (Aldrich 29,043-2), (26) 3-氟苯基乙酸 (Aldrich 24,804-5), (27) 3,5-二氟苯基乙酸 (Aldrich 29,044-0), (28) 2-氟苯基乙酸 (Aldrich 20,894-9), (29) 2,5-双(三氟甲基)苯甲酸 (Aldrich 32,527-9), (30) 乙基-2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸酯 (Aldrich 25,074-0), (31) 四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-二苯基二亚磷酸酯 (Aldrich 46,852-5), (32) 4-叔戊基苯酚 (Aldrich 15,384-2), (33) 3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙基醇 (Aldrich 43,071-4), NAUGARD 76, NAUGARD 445, NAUGARD 512 和 NAUGARD 524 (由 Uniroyal Chemical Company 制造) 等等, 以及其混合物。抗氧化剂当存在时, 可以在该 SOF 复合体中以任何期望的或者有效的量存在, 例如是该 SOF 的大约 0.25 重量%-大约 10 重量%或者是该 SOF 的大约 1 重量%-大约 5 重量%。

[0244] 在实施方案中, 该 SOF 可以进一步包含本领域已知的任何合适的聚合物材料作为第二组分, 例如聚碳酸酯, 丙烯酸酯聚合物, 乙烯基聚合物, 纤维素聚合物, 聚酯, 聚硅氧烷, 聚酰胺, 聚氨酯, 聚苯乙烯, 聚苯乙炔, 聚烯烃, 氟化烃(氟碳化合物)和工程树脂以及其嵌段、无规或者交替共聚物。该 SOF 复合体可以包含均聚物, 高级聚合物或者其混合物, 和可以包含一种聚合物材料或者多种聚合物材料的混合物, 例如两种、三种、四种、五种或者更多种聚合物材料的混合物。在实施方案中, 关于聚合物合适的例子包括例如结晶和无定形的聚合物, 或者其混合物。在实施方案中, 该聚合物是氟弹性体。

[0245] 合适的氟弹性体详细描述在下面的 US 专利中: No. 5166031, 5281506, 5366772, 5370931, 4257699, 5017432 和 5061965, 其每个的公开内容以它们全部在此引入作为参考。氟弹性体化合物在该 SOF 中的存在量(以总固体重量百分比)是该 SOF 的大约 1-大约 50 重量%, 或者大约 2-大约 10 重量%。作为此处使用的, 总固体包括第二组分和 SOF 的量。

[0246] 在实施方案中, 苯乙烯基单体和丙烯酸酯基单体的例子包括例如聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯), 聚(苯乙烯-1,3-二烯), 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯), 聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸), 聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸), 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸), 聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸烷基酯), 聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸芳基酯), 聚(甲基丙烯酸芳基酯-丙烯酸烷基酯), 聚(甲基丙烯酸烷基酯-丙烯酸), 聚(苯乙烯-丙烯酸烷基酯-丙烯酸腈-丙烯酸), 聚(苯乙烯-1,3-二烯-丙烯酸腈-丙烯酸), 聚(丙烯酸烷基酯-丙烯酸腈-丙烯酸), 聚(苯乙烯-丁二烯), 聚(甲基苯乙烯-丁二烯), 聚(甲基丙烯酸甲基酯-丁二烯), 聚(甲基丙烯酸乙基酯-丁二烯), 聚(甲基丙烯酸丙基酯-丁二烯), 聚(甲基丙烯酸丁基酯-丁二烯), 聚(丙烯酸甲酯-丁二烯), 聚(丙烯酸乙酯-丁二烯), 聚(丙烯酸丙酯-丁二烯), 聚(丙烯酸丁酯-丁二烯), 聚(苯乙烯-异戊二烯), 聚(甲基苯乙烯-异戊二烯), 聚(甲基丙烯酸甲基酯-异戊二烯), 聚(甲基丙烯酸乙酯-异戊二烯), 聚(甲基丙烯酸丙酯-异戊二烯), 聚(甲基丙烯酸

丁酯-异戊二烯),聚(丙烯酸甲酯-异戊二烯),聚(丙烯酸乙酯-异戊二烯),聚(丙烯酸丙酯-异戊二烯),和聚(丙烯酸丁酯-异戊二烯);聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯),聚(苯乙烯-丙烯酸基酯),聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯酸),聚(苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸),聚(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈-丙烯酸),聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯酸),聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸),聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈),聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯-丙烯腈-丙烯酸),和其他类似聚合物。

[0247] 适于用作SOF的第二组分的不同的聚合物另外的例子包括聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚丁二烯,聚砜,聚芳基醚,聚芳基砜,聚醚砜,聚碳酸酯,聚乙烯,聚丙烯,聚癸烯,聚十二烯,聚十四烯,聚十六烯,聚十八烯和聚环癸烯,聚烯烃共聚物,聚烯烃混合物,官能的聚烯烃,酸性聚烯烃,支化的聚烯烃,聚甲基戊烯,聚苯硫醚,聚乙酸乙烯酯,聚乙烯醇缩丁醛,聚硅氧烷,聚丙烯酸酯,聚乙烯醇乙缩醛(polyvinyl acetals),聚酰胺,聚酰亚胺,聚苯乙烯和丙烯腈共聚物,聚氯乙烯,聚乙烯醇,聚-N-乙烯基吡咯烷酮,氯乙烯和乙酸乙烯酯共聚物,丙烯酸酯共聚物,聚(酰胺酰亚胺),苯乙烯-丁二烯共聚物,偏氯乙烯-氯乙烯共聚物,乙酸乙烯酯-偏氯乙烯共聚物,聚乙烯基吡啶,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丙二酯,聚对苯二甲酸丁二酯,聚对苯二甲酸戊二酯,聚对苯二甲酸己二酯,聚对苯二甲酸庚二酯,聚对苯二甲酸辛二酯,聚癸二酸亚乙酯,聚癸二酸亚丙酯,聚癸二酸亚丁酯,聚己二酸亚乙酯,聚己二酸亚丙酯,聚己二酸亚丁酯,聚己二酸亚戊酯,聚己二酸亚己酯,聚己二酸亚庚酯,聚己二酸亚辛酯,聚戊二酸亚乙酯,聚戊二酸亚丙酯,聚戊二酸亚丁酯,聚戊二酸亚戊酯,聚戊二酸亚己酯,聚戊二酸亚庚酯,聚戊二酸亚辛酯,聚庚二酸亚乙酯,聚庚二酸亚丙酯,聚庚二酸亚丁酯,聚庚二酸亚戊酯,聚庚二酸亚己酯,聚庚二酸亚庚酯,聚(丙氧基化双酚-富马酸酯),聚(丙氧基化双酚-琥珀酸酯),聚(丙氧基化双酚-己二酸酯),聚(丙氧基化双酚-戊二酸酯),SPAR™ (Dixie Chemicals),BECKOSOL™ (Reichhold Chemical Inc),ARAKOTE™ (Ciba-Geigy Corporation),HETRON™ (Ashland Chemical),PARAPLEX™ (Rohm&Hass),POLYUTE™ (Reichhold Chemical Inc),PLASTHALL™ (Rohm&Hass),CYGAL™ (American Cyanamide),ARMC0™ (Armco Composites),ARPOL™ (Ashland Chemical),CELANEX™ (Celanese Eng),RYNITE™ (DuPont),STYPOL™ (Freeman Chemical Corporation)其混合物等等。

[0248] 在实施方案中,该第二组分,包括可以均匀或者非均匀分布的聚合物,例如以线性或者非线性的梯度分布于SOF中。在实施方案中,该聚合物可以以纤维、或者粒子(它的尺寸可以是大约50nm-大约2mm)形式加入SOF中。该聚合物任选地,可以以任何期望的或者有效量存在于该SOF复合体中,例如该SOF的大约1-大约50重量%或者该SOF的大约1-大约15重量%。

[0249] 在实施方案中,该SOF可以进一步包含碳纳米管或者纳米纤维聚集体,其是微观微粒结构的纳米管,如下面的US专利所述:No.5165909;5456897;5707916;5877110;5110693;5500200和5569635,其全部在此整个引入作为参考。

[0250] 在实施方案中,该SOF可以进一步包含金属粒子作为第二组分;这样的金属粒子包括贵金属和非贵金属和它们的合金。合适的贵金属的例子包括铝,钛,金,银,铂,钯和它们的合金。合适的非贵金属的例子包括铜,镍,钴,铅,铁,铋,锌,钨,铈,铟和它们的合金。该金属粒子的尺寸可以是大约1nm-1mm,并且它们的表面可以通过稳定分子或者分散剂

分子等来改性。该金属粒子任选地可以以任何期望的或者有效量存在于该SOF复合体中,例如该SOF的大约0.25-大约70重量%或者该SOF的大约1-大约15重量%。

[0251] 在实施方案中,该SOF可以进一步包含氧化物和硫化物作为第二组分。合适的金属氧化物的例子包括二氧化钛(钛白,金红石和相关的多晶型物),氧化铝(包括氧化铝,水合氧化铝等),氧化硅(包括二氧化硅,石英,方石英等),铝硅酸盐(包括沸石,滑石和粘土),氧化镍,氧化铁,氧化钴。氧化物的其他例子包括玻璃,例如二氧化硅玻璃,硼硅酸盐玻璃,铝硅酸盐玻璃等。合适的硫化物的例子包括硫化镍,硫化铅,硫化镉,硫化锡和硫化钴。该氧化物和硫化物材料的直径可以是大约50nm-1mm,并且它们的表面可以通过稳定分子或者分散剂分子等改性。该氧化物任选地可以以任何期望的或者有效量存在于该SOF复合体中,例如该SOF的大约0.25-大约20重量%或者该SOF的大约1-大约15重量%。

[0252] 在实施方案中,该SOF可以进一步包含来自周期表的准金属或者似金属(metal-like)元素。合适的准金属元素的例子包括硅,硒,碲,锡,铅,锗,镓,砷,锑和它们的合金或者金属互化物。该金属粒子的尺寸可以是大约10nm-1mm,并且它们的表面可以通过稳定分子或者分散剂分子等改性。该准金属粒子任选地可以以任何期望的或者有效量存在于SOF复合体中,例如该SOF的大约0.25-大约10重量%或者该SOF的大约1-大约5重量%。

[0253] 在实施方案中,该SOF可以进一步包含空穴传输分子或者电子接受体作为第二组分,这样的电荷传输分子包括例如正空穴传输材料,其选自在主链或者侧链中具有多环芳族环的化合物例如蒽,芘,菲,六苯并苯等等,或者含氮的杂环化合物例如吡啶,咪唑,噻唑,异噻唑,噻唑,咪唑,吡唑,噻二唑,吡唑啉,噻二唑,三唑和脒化合物。典型的空穴传输材料包括电子供体材料,例如咪唑;N-乙基咪唑;N-异丙基咪唑;N-苯基咪唑;四苯基芘;1-甲基芘;芘;屈;蒽;苯并蒽(tetraphene);2-苯基萘;氮杂芘(azopyrene);1-乙基芘;乙酰基芘;2,3-苯并屈;2,4-苯并芘;1,4-溴芘;聚(N-乙基咪唑);聚(乙基芘);聚(乙基苯并蒽)(poly(vinyltetraphene));聚(乙基并四苯)和聚(乙基芘)。合适的电子传输材料包括电子接受体例如2,4,7-三硝基-9-芴酮;2,4,5,7-四硝基-芴酮;二硝基蒽;二硝基吡啶(dinitroacridene);四氰基芘;二硝基蒽醌;和丁基羰基芴丙二腈,参见US专利No.4921769,其公开内容在此以其全部引入作为参考。其他空穴传输材料包括US专利No.4265990中所述的芳基胺,其公开内容在此以其全部引入作为参考,例如N,N'-二苯基-N,N'-双(烷基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺,其中烷基选自甲基,乙基,丙基,丁基,己基等。空穴传输分子的类型描述在例如US专利No.4306008;4304829;4233384;4115116;4299897;4081274和5139910中,其每个的全部内容在此引入作为参考。可以选择其他已知的电荷传输层分子,参考例如US专利No.4921773和4464450,其公开内容在此以其全部引入作为参考。该空穴传输分子或者电子接受体任选地可以以任何期望的或者有效量存在于该SOF复合体中,例如该SOF的大约0.25-大约50重量%或者该SOF的大约1-大约20重量%。

[0254] 在实施方案中,该SOF可以进一步包含生物杀灭剂作为第二组分。生物杀灭剂的存在量可以是该SOF的大约0.1-大约1.0重量%。合适的生物杀灭剂包括例如山梨酸,氯化1-(3-氯烯丙基)-3,5,7-三氮杂-1-氮阳离子金刚烷(1-(3-chloroallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantane chloride),市售为DOWICIL200(Dow Chemical Company),亚乙烯基-双硫氰酸酯,市售为CYTOX3711(American Cyanamid Company),亚乙基双-(二硫代氨基甲酸酯)二钠(disodium ethylenebis-dithiocarbamate),市售为DITHONE D14(Rohm&Haas

Company), 双(三氯甲基)砒, 市售为BIOCIDE N-1386 (Stauffer Chemical Company), 吡啶硫酮锌, 市售为吡硫锌 (Olin Corporation), 2-溴-叔-硝基丙烷-1,3-二醇, 市售为ONYXIDE500 (Onyx Chemical Company), BOSQUAT MB50 (Louza, Inc.) 等等。

[0255] 在实施方案中, 该SOF可以进一步包含小有机分子作为第二组分; 这样的小有机分子包括在上面关于第一和第二溶剂中所描述的那些。该小有机分子任选地可以以任何期望的或者有效量存在于该SOF中, 例如该SOF的大约0.25-大约50重量%或者该SOF的大约1-大约10重量%。

[0256] 任选地, 该第二组分或者添加剂可以每个或者组合的以任何期望的或者有效量存在于该组合物中, 例如该组合物的大约1-大约50重量%或者该组合物的大约1-大约20重量%。

[0257] SOF用第二组分(掺杂剂和添加剂, 例如空穴传输分子(mTBD), 聚合物(聚苯乙烯), 纳米粒子(C60Buckminster fullerene), 小有机分子(联苯), 金属粒子(铜微粉)和电子接受体(苯醌))来改性以产生复合结构化有机膜。第二组分可以引入到液体配制剂中, 该配制剂用于产生湿膜, 其中促进转变来形成SOF。第二组分(掺杂剂, 添加剂等等)可以溶解或者不溶解(悬浮)在该反应混合物中。第二组分不键合到所述膜的网络中。例如, 第二组分可以加入到反应混合物中, 该反应混合物包含多个在链段上具有四个甲氧基(-OMe)的构建嵌段, 例如N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺, 其在促进湿膜中的转变时, 独有地与构建嵌段上的两个醇(-OH)基团, 例如1,4-苯二甲醇反应, 其包含对二甲苯基链段。存在来连接构建嵌段的化学是酸催化的醚交换(transetherfication)反应。因为-OH基团仅仅与-OMe基团反应(反之亦然), 而不与第二组分反应, 这些分子构建嵌段会仅仅遵循一个路径。所以, 该SOF被程序化来以这样的方式排列分子, 即, 在SOF结构之中和/或周围留下引入的第二组分。与常规的聚合物和可利用的可替代物相比, 这种图案化分子和引入第二组分的能力赋予了优异的性能和对于性能前所未有的控制。

[0258] 在实施方案中, 该第二组分可以具有类似的或者完全不同的性能来增强或者混合(hybridize)(协同效应或者改善效应以及削弱SOF的固有的或者倾向性能的能力)SOF的拟定特性, 以使得它能够满足性能目标。例如, 用抗氧化剂化合物掺杂该SOF通过防止化学降解路径, 来延长该SOF的寿命。另外, 添加剂可以加入来通过调节在促进该反应混合物转变来形成SOF的过程中发生的反应, 以提高SOF的形态性能。

[0259] 加工活动B: 将该反应混合物作为湿膜沉积

[0260] 该反应混合物可以使用多种液体沉积技术, 作为湿膜施加到多种基底上。该SOF的厚度取决于湿膜厚度和反应混合物中的分子构建嵌段负载。湿膜厚度取决于反应混合物的粘度和用于沉积该反应混合物作为湿膜的方法。

[0261] 基底包括例如聚合物, 纸张, 金属和金属合金, 掺杂的和未掺杂形式的元素周期表的III-VI族的元素, 金属氧化物, 金属硫属化物, 和在先制备的SOF膜。聚合物膜基底的例子包括聚酯, 聚烯烃, 聚碳酸酯, 聚苯乙烯, 聚氯乙烯, 其的嵌段和无规共聚物等。金属表面的例子包括金属化的聚合物, 金属箔, 金属板; 混合的材料基底例如图案化或者沉积在聚合物上的金属, 半导体, 金属氧化物, 或者玻璃基底。基底的例子包含掺杂的和未掺杂的周期表III-VI族的元素, 包括铝, 硅, 用磷n-掺杂的硅, 用硼p-掺杂的硅, 锡, 砷化镓, 铅, 磷化镓铟和铟。金属氧化物的例子包括二氧化硅, 二氧化钛, 氧化铟锡, 二氧化锡, 二氧化硒和氧化

铝。金属硫属化物的例子包括硫化镉,碲化镉和硒化锌。另外,可以理解化学处理的或者机械改性形式的上述基底仍然处于能够用所述反应混合物涂覆的表面的范围内。

[0262] 在实施方案中,该基底可以由例如硅,玻璃板,塑料膜或者片组成。对于结构挠性的装置,可以使用塑料基底例如聚酯,聚碳酸酯,聚酰亚胺片等。该基底的厚度可以是大约10微米-超过10毫米,并且特别是对于挠性塑料基底来说,示例性厚度是大约50-大约100微米,和对于刚性基底例如玻璃或者硅来说是大约1-大约10毫米。

[0263] 该反应混合物可以使用多种液体技术沉积到基底上,包括例如旋涂,刀涂,网纹涂覆(web coating),浸涂,杯涂,棒涂,丝网印刷,喷墨印刷,喷涂,压印(stamping)等。用于沉积该湿层的方法取决于基底的性质,尺寸和形状和所期望的湿层厚度。该湿层的厚度可以是大约10nm-大约5mm,例如大约100nm-大约1mm,或者大约1 μ m-大约500 μ m。

[0264] 在实施方案中,该第二组分可以在完成上述加工活动B之后引入。以此方式的第二组分的加入可以通过任何方式来完成,其用于均匀地、非均匀地或者作为特定的图案将该第二组分分布到湿膜上。在该第二组分引入后,可以进行随后的加工活动,继续加工活动C。

[0265] 例如,在完成加工活动B之后(即,在该反应混合物可以施加到基底上之后),第二组分(掺杂剂,添加剂等等)可以通过任何合适的方法加入到湿层中,例如通过分布(例如撒粉,喷雾,倾倒,喷洒等等,这取决于该第二组分是否是粒子,粉末或者液体)该第二组分到湿层之上。该第二组分可以以均匀的或者非均匀的方式施加到所形成的湿层上,包括不同的图案,其中降低特定区域中的第二组分的浓度或者密度,以形成在湿层上给定宽度的第二组分的高和低浓度交替波带的图案。在实施方案中,将第二组分施加到湿层的上面会导致一部分的第二组分扩散或者渗透入湿层中,并由此在该SOF的厚度内形成非均匀分布的第二组分,这样在促进湿层变成干SOF之后获得的所形成的SOF中可以得到线性或者非线性浓度梯度。在实施方案中,第二组分可以加入到沉积的湿层的上表面上,其通过促进湿膜中的转变,产生了具有在干SOF中非均匀分布的第二组分的SOF。取决于湿膜的密度和第二组分的密度,大部分的第二组分可以终止于干SOF的上半部(其与基底相对)或者大部分的第二组分可以终止于干SOF的下半部(其与基底相邻)。

[0266] 加工活动C:促进湿膜变成干SOF

[0267] 术语“促进”指的是例如任何合适的技术,该技术促进分子构建嵌段的反应,例如构建嵌段的官能团的化学反应。在其中需要除去液体来形成干膜的情况中,“促进”还指的是除去液体。分子构建嵌段的反应和液体的去除可以依次或者同时发生。在某些实施方案中,该液体也是分子构建嵌段之一,并且引入到该SOF中。术语“干SOF”指的是例如基本上干的SOF,例如,指的是液体含量小于SOF的大约5重量%,或者液体含量小于SOF的2重量%。

[0268] 促进湿层以形成干SOF可以通过任何合适的技术来完成。促进湿层来形成干SOF典型地包括热处理,包括例如炉干燥,红外辐射(IR)等等,并且温度是40-350 $^{\circ}$ C和60-200 $^{\circ}$ C和85-160 $^{\circ}$ C。总加热时间可以是大约4s-大约24小时,例如1分钟-120分钟,或者3分钟-60分钟。

[0269] IR促进湿层成为SOF膜可以使用安装在传送带系统上的IR加热器模块来实现。可以使用不同类型的IR发射器,例如碳IR发射器,或者短波IR发射器(获自Heraerus)。关于碳IR发射器或者短波IR发射器另外的示例性信息总结在下表中。

IR灯	峰波长	灯数	模块功率(kW)
-----	-----	----	----------

碳	2.0微米	2-双管	4.6
短波	1.2-1.4微米	3-双管	4.5

[0270] 加工活动D:从涂覆基底上任选地除去SOF来获得独立式SOF

[0271] 在实施方案中,独立式SOF是期望的。独立式SOF可以在当使用适当的低附着性基底来支持湿层的沉积时获得。具有对SOF低附着性的适当的基底可以包括,例如金属箔,金属化聚合物基底,防粘纸(release paper)和SOF,例如所制备的具有已经改变以具有低附着性或者对于附着或者粘附来说降低的倾向表面的SOF。从支持性基底上除去SOF基底可以由本领域技术人员通过许多方式来实现。例如,从基底上除去SOF可以从膜的角或者边缘来开始发生,和任选地通过将该基底和SOF通过弯曲表面上来辅助。

[0272] 加工活动E:任选地将独立式SOF加工成卷

[0273] 任选的,独立式SOF或者挠性基底支撑的SOF可以加工成卷。该SOF可以加工成卷用于存储、处理和多种其他目的。对卷的起始曲率进行选择使得该SOF在卷加工过程中不会扭曲或者破裂。

[0274] 加工活动F:任选地切割和缝合该SOF成为一定形状,例如带

[0275] 切割和缝合SOF的方法类似于1995年10月3日公开的US专利No. 5455136中所述的方法(用于聚合物膜),其公开内容在此引入作为参考。SOF带可以由单个SOF、多层SOF或者由网幅切割成的SOF片来制作。这样的片可以是矩形形状的或者如所期望的任何具体形状。该SOF所有的边可以是相同长度的,或者一对平行的边可以比另一对平行边更长。该SOF可以制作成多种形状,例如,通过重叠接合该SOF片的相反边缘端区域来制作成带。接缝典型地是在重叠的边缘端区域中在接合点产生。接合可以通过任何合适的方式来进行。典型的接合技术包括例如焊接(包括超声波),胶粘,胶带粘接(taping),压力热熔等。方法例如超声波焊接是令人期望的通用的接合挠性片材的方法,这归因于它们的速度、清洁性(无溶剂)和薄而窄的接缝的产生。

[0276] 加工活动G:任选地使用SOF作为用于后续SOF形成方法的基底

[0277] SOF可以用作该SOF形成方法中的基底,来提供多层的结构化有机膜。多层的SOF的层可以化学结合或者物理接触。化学结合的多层的SOF是在当基底SOF表面上存在的官能团能够与沉积的湿层中存在的分子构建嵌段反应时形成的,所述湿层用于形成第二结构化有机膜层。物理接触的多层的SOF可以不彼此化学结合。

[0278] 在湿层的沉积之前,SOF基底可以任选的进行化学处理以能够或者促进第二SOF层的化学接合来形成多层的结构化有机膜。

[0279] 可选择的,在湿层沉积之前,SOF基底可以任选的进行化学处理以使得第二SOF层不能化学接合(表面失活(surface pacification))以形成物理接触的多层的SOF。

[0280] 其他方法,例如两个或者多个SOF的层合,也可以用于制备物理接触的多层的SOF。

[0281] SOF的应用

[0282] SOF可以用于例如电子装置中例如太阳能电池,无线电频率识别标签,有机发光装置,光感受器,薄膜晶体管等。

[0283] 应用A:光感受器层中的SOF

[0284] 图1-3中示出了光电成像元件(例如光感受器)的代表性的结构。这些成像元件具有抗卷曲层1,支撑基底2,导电接地层3,电荷阻挡层(charge blocking layer)4,粘接层5,

电荷产生层(charge generating layer)6,电荷传输层7,罩面涂层8,和接地片9。在图3中,成像层10(包括电荷产生材料和电荷传输材料二者)代替了分别的电荷产生层6和电荷传输层7。

[0285] 从图中可见,在制作光感受器中,电荷产生材料(CGM)和电荷传输材料(CTM)可以以层合类型构造(这里CGM和CTM处于不同的层中(例如图1和2))或者单层构造(这里CGM和CTM处于同一层中(例如图3))沉积到基底表面上。在实施方案中,该光感受器可以通过将电荷产生层6和任选地电荷传输层7施加到导电层上来制备。在实施方案中,该电荷产生层和任选地电荷传输层可以以任一顺序施加。

[0286] 抗卷曲层

[0287] 对于一些应用来说,可以提供任选的抗卷曲层1(其包含成膜有机或者无机聚合物,该聚合物是电绝缘的或者轻微半导电的)。该抗卷曲层提供平坦度和/或抗磨损性。

[0288] 抗卷曲层1可以在基底2的背面形成,与成像层相对。除了成膜树脂之外,该抗卷曲层还可以包括附着促进剂聚酯添加剂。用作抗卷曲层的成膜树脂的例子包括但不限于聚丙烯酸酯,聚苯乙烯,聚(4,4'-异亚丙基二苯基碳酸酯),聚(4,4'-环亚己基二苯基碳酸酯),其混合物等等。

[0289] 添加剂在该抗卷曲层中的存在量可以是该抗卷曲层的大约0.5-大约40重量%。添加剂包括有机和无机粒子,其能够进一步改进耐磨损性和/或提供电荷松弛性能(charge relaxation property)。有机粒子包括聚四氟乙烯粉末、炭黑和石墨粒子。无机粒子包括绝缘和半导电金属氧化物粒子例如氧化硅,氧化锌,氧化锡等等。另外一种半导电添加剂是US专利 No.5853906中所述的氧化的低聚物盐。该低聚物盐是氧化的N,N,N',N'-四-对-甲基-4,4'-联苯二胺盐。

[0290] 用作添加剂的典型的附着促进剂包括但不限于duPont49000(duPont),Vitel PE-100,Vitel PE-200,Vitel PE-307(Goodyear),其混合物等。通常选择大约1-大约15重量%的附着促进剂用于成膜树脂添加,这是基于该成膜树脂的重量。

[0291] 抗卷曲层的厚度典型的是大约3微米-大约35微米,例如大约10微米-大约20微米,或者大约14微米。

[0292] 抗卷曲涂料可以作为溶液来施加,该溶液是通过将成膜树脂和附着促进剂溶解在溶剂例如二氯甲烷中来制备的。该溶液可以例如通过网纹涂覆或者通过本领域其他已知的方法施加到光感受器装置的支撑基底的后表面(与成像层相对的面)。罩面涂层和抗卷曲层的涂覆可以通过网纹涂覆到多层光感受器上来同时完成,该多层光感受器包含电荷传输层,电荷产生层,粘接剂层,阻挡层,接地层和基底。然后干燥该湿膜涂层来产生抗卷曲层1。

[0293] 支持性基底

[0294] 如上所述,该光感受器是通过首先提供基底2(即,载体)来制备的。该基底可以是不透明的或者基本透明的,并且可以包含任何附加的具有给定的所需机械性能的合适的材料,例如US专利No.4457994;4871634;5702854;5976744;和7384717中所描述的那些,其公开内容在此以其全部引入作为参考。

[0295] 该基底可以包含非导电材料层或者导电材料层,例如无机或者有机组合物。如果使用非导电材料,则在这样的非导电材料上必须提供导电接地层。如果使用导电材料作为基底,则单独的接地层可以是不必需的。

[0296] 该基底可以是挠性的或者刚性的,并且可以具有任何多种不同的构造,例如诸如片,卷轴(scroll),挠性环形带,网幅,圆筒等等。该光感受器可以涂覆到刚性的、不透明的导电性基底,例如铝转鼓(aluminum drum.)上。

[0297] 不同的树脂可以用作非导电材料,包括例如聚酯,聚碳酸酯,聚酰胺,聚氨酯等等。这样的基底可以包含市售的双轴取向聚酯,称作MYLAR™,获自E.I.duPont de Nemours & Co.,MELINEX™,获自ICI Americas Inc.,或者HOSTAPHAN™,获自American Hoechst Corporation。所述基底可以包括的其他材料包括聚合物材料,例如聚氟乙烯,作为TEDLAR™获自E.I.duPont de Nemours & Co.,聚乙烯和聚丙烯,作为MARLEX™获自Phillips Petroleum Company,聚苯硫醚,作为RYTON™获自Phillips Petroleum Company,和聚酰亚胺,作为KAPTON™获自E.I.duPont de Nemours & Co.。该光感受器也可以涂覆到绝缘塑料转鼓上,条件是导电接地层已经事先涂覆到它的表面上,如上所述。这样的基底可以是缝接的无缝的。

[0298] 当使用导电基底时,可以使用任何合适的导电材料。例如,该导电材料可以包括但不限于金属片、粉末或者纤维,例如铝、钛、镍、铬、黄铜、金、不锈钢、炭黑、石墨等,在粘合剂树脂中包括金属氧化物、硫化物、硅化物、季铵盐组成,导电聚合物例如聚乙炔或者它的热解和分子掺杂的产物、电荷转移络合物、和聚苯基硅烷以及来自聚苯基硅烷的分子掺杂的产物。可以使用导电塑料转鼓,以及由材料例如铝制成的导电金属转鼓。

[0299] 基底厚度取决于众多的因素,包括所需的机械性能和经济考虑因素。当循环围绕在小直径辊例如19mm直径辊时,对于最佳的挠性和最小的诱导表面弯曲应力来说,基底厚度典型的是大约65微米-大约150微米,例如大约75微米-大约125微米。用于挠性带的基底可以具有相当大的厚度例如超过200微米,或者具有最小厚度例如小于50微米,条件是对于最终的光电导装置没有不利作用。在使用转鼓的情况中,该厚度应当足以提供所必需的刚度。这通常是大约1-6mm。

[0300] 可以清洁向其上施加层的基底的表面以促进该层更大的附着力。清洁可以例如通过将基底层的表面暴露于等离子体放电、离子轰击等来进行。还可以使用其他方法例如溶剂清洁。

[0301] 不管使用任何技术来形成金属层,金属氧化物的薄层通常通过暴露于空气而在大部分金属的外表面上形成。因此,当将覆盖该金属层上面的其他层表征为“邻接”层时,目的是这些覆盖在上面的邻接层实际上可以接触已经在可氧化金属层的外表面上形成的薄金属氧化物层。

[0302] 导电接地层

[0303] 如上所述,在实施方案中,所制备的光感受器包含基底,其是导电的或者非导电的。当使用非导电基底时,必须使用导电接地层3,并且该接地层充当导电层。当使用导电基底时,该基底可以充当导电层,虽然也可以提供导电接地层。

[0304] 如果使用导电接地层,则它位于基底上。用于导电接地层的合适的材料包括例如铝,锆,铌,钽,钒,钨,钛,镍,不锈钢,铬,钨,钼,铜等等,及其混合物和合金。在实施方案中,可以使用铝,钛和锆。

[0305] 接地层可以通过已知的涂覆技术例如溶液涂覆,蒸气沉积和溅射来施加。施加导电接地层的方法是真空沉积。也可以使用其他合适的方法。

[0306] 在实施方案中,接地层的厚度可以在很宽的范围内变化,这取决于光电传导元件(electrophotoc conductive member)的期望的光学透明度和挠性。例如,对于挠性光敏成像装置来说,对于电导率、挠性和光透射率的最佳组合而言,导电层的厚度可以是大约20埃-大约750埃;例如大约50埃-大约200埃。但是,如果期望,该接地层可以是不透明的。

[0307] 电荷阻挡层

[0308] 在沉积任何导电接地层之后,电荷阻挡层4可以施加到其上。用于带正电的光感受器的电子阻挡层允许空穴从光感受器的成像表面迁移向导电层。对于带负电的光感受器来说,可以利用任何能够形成屏障的合适的空穴阻挡层来防止空穴从导电层注入到相对的光电导层(photoconductive layer)中。

[0309] 如果使用阻挡层,则它可以位于导电层之上。作为此处使用的与许多不同类型的层有关的术语“之上”,应当理解为不限于其中层是邻接的情况。更正确的,术语“之上”指的是例如层的相对布置,并且包括未指明的中间层的引入。

[0310] 阻挡层4可以包括聚合物例如聚乙烯醇缩丁醛,环氧树脂,聚酯,聚硅氧烷,聚酰胺,聚氨酯等等;含氮硅氧烷或者含氮钛化合物例如三甲氧基甲硅烷基丙基乙二胺,N-β(氨基乙基) γ-氨基丙基三甲氧基硅烷,4-氨基苯磺酰基钛酸异丙基酯,二(十二烷基苯磺酰基)钛酸酯,二(4-氨基苯甲酰基)异硬脂酰基钛酸异丙基酯,三(N-乙基氨基)钛酸异丙基酯,三(氨基丙基)钛酸异丙基酯(isopropyl trianthranil titanate),三(N,N-二甲基-乙基氨基)钛酸异丙基酯,4-氨基苯磺酸酯氧乙酸钛(titanium-4-amino benzene sulfonate oxyacetate),4-氨基苯甲酸酯异硬脂酸酯氧乙酸钛(titanium 4-aminobenzoate isostearate oxyacetate),γ-氨基丁基甲基二甲氧基硅烷,γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,和γ-氨基丙基三甲氧基硅烷,如US专利No. 4338387;4286033;和4291110中所公开的那样,其公开内容在此以其全部引入作为参考。

[0311] 该阻挡层可以是连续的,并且厚度可以是例如大约0.01-大约10微米,例如大约0.05-大约5微米。

[0312] 阻挡层4可以通过任何合适的技术,例如喷涂,浸涂,刮板涂覆(draw bar coating),照相凹版式涂覆,丝网印制,气刀涂覆,反转辊涂覆,真空沉积,化学处理等来施加。为了便于获得薄层,该阻挡层可以以稀溶液的形式施加,并且在涂料沉积后通过常规技术例如通过真空,加热等来除去溶剂。通常,阻挡层材料和溶剂的重量比是大约0.5:100-大约30:100,例如大约5:100-大约20:100,这对于喷涂和浸涂来说是令人满意的。

[0313] 本发明进一步提供形成电子照相光感受器的方法,在其中电荷阻挡层是通过使用由颗粒状粒子,针状粒子,粘合剂树脂和有机溶剂组成的涂料溶液来形成的。

[0314] 该有机溶剂可以是C₁₋₃低级醇和另外的选自二氯甲烷,氯仿,1,2二氯乙烷,1,2-二氯丙烷,甲苯和四氢呋喃的有机溶剂的共沸混合物的混合物。上述共沸混合物是混合物溶液,在其中液相的组成和汽相的组成在某压力下是彼此一致的,以提供具有恒定沸点的混合物。例如,由35重量份的甲醇和65重量份的1,2二氯乙烷组成的混合物是共沸溶液。共沸组合物的存在导致了均匀的蒸发,由此形成均匀的电荷阻挡层,而没有涂层缺陷和提高了电荷阻挡涂覆溶液的存储稳定性。

[0315] 阻挡层中所包含的粘合剂树脂可以由与作为单树脂层形成的阻挡层的材料相同的材料形成。在它们中,可以使用聚酰胺树脂,因为它满足粘合剂树脂所需的多种的条件,

例如(i)聚酰胺树脂既不溶解也不溶胀于用于在阻挡层上形成成像层的溶液中,和(ii)聚酰胺树脂具有优异的与导电载体粘合性以及挠性。在聚酰胺树脂中,可以使用醇溶性尼龙树脂,例如,与6-尼龙,6,6-尼龙,6,10-尼龙,11-尼龙,12-尼龙等聚合的共聚物尼龙;和化学变性的尼龙例如N-烷氧基甲基变性的尼龙和N-烷氧基乙基变性的尼龙。可以使用的另外类型的粘合剂树脂可以是酚类树脂或者聚乙烯醇缩丁醛树脂。

[0316] 电荷阻挡层是按如下来形成的:将粘合剂树脂、颗粒状粒子和针状粒子分散在溶剂中,来形成用于阻挡层的涂料溶液;用该涂料溶液涂覆导电载体,并且干燥它。选择溶剂来提高在溶剂中的分散和用于防止涂料溶液随着时间流逝而凝胶化。此外,可以使用共沸溶剂来防止涂料溶液的组成随着时间流逝而变化,由此能够提高涂料溶液的存储稳定性和再生该涂料溶液。

[0317] 短语“n-类型”指的是例如主要传输电子的材料。典型的n-类型材料包括二溴蒽蒽醌,苯并咪唑花,氧化锌,氧化钛,偶氮化合物例如氯丹蓝(chlorodiane Blue)和双偶氮颜料,取代的2,4-二溴三嗪,多核芳醌(polynuclear aromatic quinones),硫化锌等。

[0318] 措词“p-类型”指的是例如传输空穴的材料。典型的p-类型有机颜料包括例如无金属酞菁,氧钛酞菁(titanyl phthalocyanine),酞菁镓(gallium phthalocyanine),羟基镓酞菁(hydroxy gallium phthalocyanine),酞菁氯镓(chlorogallium phthalocyanine),酞菁铜(copper phthalocyanine)等等。

[0319] 粘接剂层

[0320] 任选地,可以在阻挡层和电荷产生层之间提供中间层5来促进附着。但是,在实施方案中,可以使用浸涂的铝转鼓,而不使用粘接剂层。

[0321] 另外,任选地,可以在光感受器的任何层之间提供粘接剂层,来确保任何相邻层的附着。可选择的或者另外,粘接剂材料可以加入到待粘合的各层之一或者两者中。该任选的粘接剂层的厚度可以是大约0.001微米-大约0.2微米。这样的粘接剂层可以例如如下来施加:将粘接剂材料溶解在适当的溶剂中,用手施涂,喷涂,浸涂,刮板涂覆,照像凹版式涂覆,丝网印制,气刀涂覆,真空沉积,化学处理,辊涂,绕线棒控涂覆等,并且干燥以去除溶剂。合适的粘接剂包括例如成膜聚合物,例如聚酯,duPont 49000 (获自E.I.duPont de Nemours & Co.),Vitel PE-100 (获自Goodyear Tire and Rubber Co.),聚乙烯醇缩丁醛,聚乙烯吡咯烷酮,聚氨酯,聚甲基丙烯酸甲酯等等。该粘接剂层可以由Mw为大约50000-大约100000,例如大约70000,和Mn大约35000的聚酯组成。

[0322] 成像层

[0323] 成像层指的是包含电荷产生材料,电荷传输材料,或者电荷产生材料和电荷传输材料二者的层。

[0324] n-类型或者p-类型的电荷产生材料可以用于本发明的光感受器中。

[0325] 在其中电荷产生材料和电荷传输材料处于不同的层(例如电荷产生层和电荷传输层)的情况中,该电荷传输层可以包含SOF。此外,在其中电荷产生材料和电荷传输材料处于同一层的情况中,该层可以包含SOF。

[0326] 电荷产生层

[0327] 示例性有机光电导性电荷产生材料包括偶氮颜料例如苏丹红,Dian BLUE,Janus Green B等等;醌颜料例如 Algol Yellow,芘醌(Pyrene Quinone),Indanthrene

Brilliant Violet RRP等;喹啉蓝(quinocyanine)颜料;花颜料例如苯并咪唑花;靛蓝颜料例如靛蓝,硫代靛蓝等;双苯并咪唑颜料例如Indofast Orange等;酞菁颜料例如酞菁铜,酞菁氯铝(aluminochloro-phthalocyanine),羟基镓酞菁,酞菁氯镓,钛氧基酞菁等等;喹吖啶酮(quinacridone)颜料;或者甘菊环(azulene)化合物。合适的无机光电导电性电荷产生材料包括例如硫化镉,硫硒化镉,硒化镉,结晶硒和无定形硒,氧化铅和其他硫属化物。在实施方案中,可以使用硒合金,并且包括例如硒-砷,硒-碲-砷和硒-碲。

[0328] 任何合适的非活性树脂粘合剂材料可以用于电荷产生层中。典型的有机树脂粘合剂包括聚碳酸酯,丙烯酸酯聚合物,甲基丙烯酸酯聚合物,乙烯基聚合物,纤维素聚合物,聚酯,聚硅氧烷,聚酰胺,聚氨酯,环氧化物,聚乙烯醇乙缩醛等等。

[0329] 为了产生用作涂料组合物的分散体,将溶剂与电荷产生材料一起使用。该溶剂可以是例如环己酮,甲乙酮,四氢呋喃,乙酸烷基酯及其混合物。该乙酸烷基酯(例如乙酸丁酯和乙酸戊酯)在烷基中可以具有3-5个碳原子。该组合物中溶剂的量例如是基于该组合物的重量大约70-大约98重量%。

[0330] 电荷产生材料在组合物中的量例如是大约0.5-大约30重量%,基于包括溶剂的该组合物的重量。分散在干光电导涂层中的光电导粒子(即,电荷产生材料)的量随着所选择的特定光电导颜料粒子而在某种程度上变化。例如,当使用酞菁有机颜料例如氧钛酞菁和无金属酞菁时,当干燥的光电导涂层包含基于该干燥光电导涂层的总重量大约30重量%-大约90重量%的全部酞菁颜料时,达到了令人满意的结果。因为光电导特性受到每平方厘米上涂覆的颜料的相对量的影响,如果该干燥光电导涂层是较厚的,则可以使用较低的颜料负载。相反的,在干的光电导层是较薄的情况中,较高的颜料负载是令人期望的。

[0331] 通常,当光电导涂层是通过浸涂来施加时,用小于大约0.6微米的平均光电导粒度实现了令人满意的结果。该平均光电导粒度可以小于大约0.4微米。在实施方案中,该光电导粒度还小于它分散在其中的干燥光电导涂层的厚度。

[0332] 在电荷产生层中,电荷产生材料("CGM")与粘合剂的重量比是30(CGM):70(粘合剂)到70(CGM):30(粘合剂)。

[0333] 对于包含电荷产生层(在此也称作光电导层)和电荷传输层的多层光感受器来说,用大约0.1微米-大约10微米的干燥光电导层涂层厚度能够实现令人满意的结果。在实施方案中,该光电导层厚度是大约0.2微米-大约4微米。但是,这些厚度也取决于颜料负载。因此,较高的颜料负载允许使用较薄的光电导涂层。可以选择这些范围之外的厚度,来提供本发明目标的实现。

[0334] 任何合适的技术可以用于将该光电导粒子分散于涂料组合物的粘合剂和溶剂中。典型的分散技术包括例如球磨,辊磨,在垂直式磨碎机中研磨,砂磨等等。使用球辊磨的典型的研磨时间是大约4-大约6天。

[0335] 电荷传输材料包括有机聚合物,非聚合物材料,或者SOF,该SOF能够支持光激发的空穴的注入或者从光电导材料中传输电子以及允许这些空穴或者电子通过有机层传输以选择性驱散表面电荷。

[0336] 有机聚合物电荷传输层

[0337] 示例性电荷传输材料包括例如正空穴传输材料,其选自在主链或者侧链中具有多环芳族环的化合物例如蒽,芘,菲,六苯并苯等等,或者含氮的杂环例如吡啶,咪唑,噻唑,异

噻唑,噻唑,咪唑,吡唑,噻二唑,吡唑啉,噻二唑,三唑和胍化合物。典型的空穴传输材料包括电子供体材料,例如呋唑;N-乙基呋唑;N-异丙基呋唑;N-苯基呋唑;四苯基苊;1-甲基苊;苊;屈;蒽;苯并蒽;2-苯基萘;氮杂苊;1-乙基苊;乙酰基苊;2,3-苯并屈;2,4-苯并苊;1,4-溴苊;聚(N-乙基呋唑);聚(乙基苊);聚(乙基苯并蒽);聚(乙基并四苯)和聚(乙基苊)。合适的电子传输材料包括电子接受体例如2,4,7-三硝基-9-芴酮;2,4,5,7-四硝基-芴酮;二硝基蒽;二硝基吡啶;四氰基苊;二硝基蒽醌;和丁基羰基芴丙二腈,参见US专利No.4921769,其公开内容在此以其全部引入作为参考。其他空穴传输材料包括US专利No.4265990中所述的芳基胺,其公开内容在此以其全部引入作为参考,例如N,N'-二苯基-N,N'-双(烷基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺,其中烷基选自甲基,乙基,丙基,丁基,己基等。可以选择其他已知的电荷传输层分子,参考例如US专利No.4921773和4464450,其公开内容在此以其全部引入作为参考。

[0338] 任何合适的非活性树脂粘合剂可以用于电荷传输层中。可溶于二氯甲烷的典型的非活性树脂粘合剂包括聚碳酸酯树脂, 聚乙烯基吡唑, 聚酯, 聚丙烯酸酯, 聚苯乙烯, 聚丙烯酸酯, 聚醚, 聚砜等。分子量可以从大约20000到大约1500000变化。

[0339] 在电荷传输层中,电荷传输材料(“CTM”)与粘合剂的重量比是30(CTM):70(粘合剂)到70(CTM):30(粘合剂)。

[0340] 任何合适的技术可以用于将电荷传输层和电荷产生层施加到基底上。典型的涂覆技术包括浸涂, 辊涂, 喷涂, 旋转雾化器等。该涂覆技术可以使用宽的固体浓度。该固含量是基于该分散体的总重量大约2重量%-30重量%。表述“固体”指的是, 例如电荷传输涂料分散体的电荷传输粒子和粘合剂组分。这些固体浓度用于浸涂, 辊涂, 喷涂等。通常, 更浓的涂料分散体可以用于辊涂。沉积涂层的干燥可以通过任何合适的常规技术来进行, 例如炉干燥, 红外辐射干燥, 空气干燥等等。通常, 该传输层的厚度是大约5微米-大约100微米, 但是也可以使用这些范围之外的厚度。通常, 将电荷传输层与电荷产生层的厚度比保持在例如大约2:1-200:1, 并且在一些情形中高至大约400:1。

[0341] SOF电荷传输层

[0342] 示例性电荷传输SOF包括例如正空穴传输材料,其选自具有包含多环芳族环的链段的化合物,例如蒽,苝,菲,六苯并苯等等,或者含氮的杂环例如吡啶,咪唑,噻唑,异噻唑,噻唑,咪唑,吡唑,噻二唑,吡唑啉,噻二唑,三唑和脲化合物。典型的空穴传输SOF链段包括电子供体材料,例如咪唑;N-乙基咪唑;N-异丙基咪唑;N-苯基咪唑;四苯基苝;1-甲基苝;苝;屈;蒽;苯并蒽;2-苯基萘;氮杂苝;1-乙基苝;乙酰基苝;2,3-苯并屈;2,4-苯并苝;和1,4-溴苝。合适的电子传输SOF链段包括电子受体例如2,4,7-三硝基-9-芴酮;2,4,5,7-四硝基-芴酮;二硝基蒽;二硝基吡啶;四氰基苝;二硝基蒽醌;和丁基羰基芴丙二腈,参见US专利No.4921769。其他空穴传输SOF链段包括US专利No.4265990中所述的芳基胺,例如N,N'-二苯基-N,N'-双(烷基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺,其中烷基选自甲基,乙基,丙基,丁基,己基等。可以选择其他已知的电荷传输SOF链段,参考例如US专利No.4921773和4464450。

[0343] 该SOF电荷传输层可以如下来制备:

[0344] (a) 制备包含液体的反应混合物, 该混合物包含多个具有倾向的电荷传输性能的分
子构建嵌段, 每个该分子构建嵌段包含链段和多个官能团;

[0345] (b) 将该反应混合物作为湿膜沉积;和

[0346] (c) 促进该包括分子构建嵌段的湿膜转变成包含SOF的干膜,该SOF包含作为共价有机框架排布的多个链段和多个连接基,其中在宏观水平上该共价有机框架是膜。

[0347] 该反应混合物作为湿层的沉积可以通过任何合适的常规技术来实现,并且通过多种施加方法中的任何一种来施加。典型的施加方法包括例如用手涂覆,喷涂,网纹涂覆,浸涂等。该SOF形成反应混合物可以使用宽范围的分子构建嵌段负载。在实施方案中,该负载是基于该反应混合物的总重量大约2重量%-50重量%。术语“负载”指的是例如电荷传输SOF反应混合物中的分子构建嵌段组分。这些负载可用于浸涂,辊涂,喷涂等。通常,更浓的涂料分散体可以用于辊涂。沉积涂层的干燥可以通过任何合适的常规技术来进行,例如炉干燥,红外辐射干燥,空气干燥等等。通常,该电荷传输SOF层的厚度是大约5微米-大约100微米,例如大约10微米-大约70微米或者10微米-大约40微米。通常,将电荷传输层与电荷产生层的厚度比保持在例如大约2:1-200:1,并且在一些情形中高至400:1。

[0348] 单层P/R-有机聚合物

[0349] 此处所述的材料和方法可以用于制造单成像层型光感受器,其包括粘合剂、电荷产生材料和电荷传输材料。例如,用于单成像层的分散体中的固含量可以是基于该分散体的重量大约2-大约30重量%。

[0350] 在成像层是合并电荷产生层和电荷传输层的功能的单层的情况中,其中所含的组分的示例性量如下:电荷产生材料(大约5-大约40重量%),电荷传输材料(大约20-大约60重量%)和粘合剂(成像层的余量)。

[0351] 单层P/R-SOF

[0352] 此处所述的材料和方法可以用于制作单成像层型光感受器,其含有电荷产生材料和电荷传输SOF。例如,用于单成像层的分散体中的固含量可以是基于该分散体的重量大约2-大约30重量%。

[0353] 在成像层是合并电荷产生层和电荷传输层的功能的单层的情况中,其中所含的组分的示例性量如下:电荷产生材料(大约2-大约40重量%),和倾向的增加功能性的电荷传输分子构建嵌段(大约20-大约75重量%)。

[0354] 罩面涂层

[0355] 根据本发明的实施方案可以任选的另外包括罩面涂层8,其任选地位于电荷产生层之上或者电荷传输层之上。该层包含是电绝缘的或者轻微半导电的SOF。

[0356] 这样的保护性罩面涂层包括SOF形成反应混合物,其含有多个分子构建嵌段,该嵌段任选地包含电荷传输链段。

[0357] 添加剂在该罩面涂层中的存在量可以是该罩面涂层的大约0.5-大约40重量%。在实施方案中,添加剂包括有机和无机粒子,它们能够进一步提高耐磨损性和/或提供电荷松弛性能。在实施方案中,有机粒子包括聚四氟乙烯粉末,炭黑和石墨粒子。在实施方案中,无机粒子包括绝缘的和半导电的金属氧化物粒子,例如氧化硅,氧化锌,氧化锡等。另外的半导电添加剂是氧化的低聚物盐,如US专利No.5853906中所述,其公开内容在此以其全部引入作为参考。在实施方案中,低聚物盐是氧化的N,N,N',N'-四-对甲苯基-4,4'-联苯二胺盐。

[0358] 该SOF罩面涂层可以通过如下来制备:

[0359] (a) 制备包含液体的反应混合物,该混合物包含多个具有倾向的电荷传输性能分子构建嵌段,每个分子构建嵌段包含链段和多个官能团;

[0360] (b) 将该反应混合物作为湿膜沉积;和

[0361] (c) 促进该包括分子构建嵌段的湿膜转变成包含SOF的干膜,该SOF包含作为共价有机框架排布的多个链段和多个连接基,其中在宏观水平上该共价有机框架是膜。

[0362] 该反应混合物作为湿层的沉积可以通过任何合适的常规技术来实现,并且通过许多施加方法中的任何一种来施加。典型的施加方法包括例如用手涂覆,喷涂,网纹涂覆,浸涂等。促进湿膜变成干SOF可以通过任何合适的常规技术来进行,例如炉干燥,红外辐射干燥,空气干燥等等。

[0363] 除了提供耐刮擦和耐磨损性之外,大约2微米-大约15微米,例如大约3微米-大约8微米的单面涂层能够有效防止电荷传输分子滤出,结晶和电荷传输层破裂。

[0364] 接地片

[0365] 接地片9可以包含成膜粘合剂和导电粒子。纤维素可以用于分散导电粒子。任何合适的导电粒子可以用于导电接地片层8中。接地片8可以例如包含这样的材料,该材料包括US专利No.4664995中所列举的那些,其公开内容在此以其全部引入作为参考。典型的导电粒子包括例如炭黑,石墨,铜,银,金,镍,钽,铬,锆,钒,铌,氧化铟锡等等。

[0366] 导电粒子可以具有任何合适的形状。典型的形状包括不规则的,颗粒状,球形,椭圆形,立方体,片状,丝状等等,在实施方案中,该导电粒子的粒度应当小于导电接地片层的厚度,来避免导电接地片层具有过分不规则的外表面。小于大约10微米的平均粒度通常避免了导电粒子在干的接地片层外表面上过分突出,和确保了该粒子在干燥的接地片层的基质中的相对均匀的分散。用于接地片中的导电粒子的浓度取决于因素,例如所用的具体导电材料的电导率。

[0367] 在实施方案中,该接地片层的厚度可以是大约7微米-大约42微米,例如大约14微米-大约27微米。

[0368] 应用B:SOF用于薄膜晶体管中

[0369] 图4示意性表示了薄膜晶体管(TFT)构造30,其包含基底36,门电极38,源电极40和漏电极42,绝缘层34和有机半导体层32。

[0370] 该基底可以由例如硅晶片,玻璃板,金属片,塑料膜或片组成。对于结构上挠性的装置来说,可以使用塑料基底例如诸如聚酯,聚碳酸酯,聚酰亚胺片等。该基底的厚度可以是10微米到超过10毫米,并且特别是对于挠性塑料基底来说示例性厚度是大约50微米-大约2毫米,和对于刚性基底例如玻璃或者硅来说是大约0.4-大约10毫米。

[0371] 现在讨论门电极,源电极和漏电极的组成。门电极可以是薄金属膜,导电聚合物膜,由导电油墨或浆料制成的导电膜或者该基底本身,例如重掺杂的硅。门电极材料的例子包括例如铝,银,金,铬,氧化铟锡,导电聚合物例如聚苯乙烯磺酸酯掺杂的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PSS-PEDOT),由炭黑/石墨的或者在聚合物粘合剂中的胶体银分散体,例如获自Acheson Colloids Company的ELECTROD AG™组成的导电油墨/浆料。门电极层可以通过如下方法来制备:真空蒸发,金属或者导电金属氧化物的溅射,由导电聚合物溶液或者导电油墨通过旋涂、浇铸或者印刷来涂覆。门电极层的厚度例如对于金属膜来说是大约10-大约200纳米和对于聚合物导体来说是大约1-大约10微米。源电极和漏电极层可以由这样的材

料制成,该材料为半导体层提供了低电阻欧姆接触(low resistance ohmic contact)。适用于源电极和漏电极的典型材料包括门电极材料的那些,例如银,金,镍,铝,铂,导电聚合物和导电油墨。源电极和漏电极的典型厚度是大约例如大约40纳米-大约1微米,例如大约100-大约400纳米。

[0372] 绝缘层通常可以是无机材料膜或者有机聚合物膜。适于作为绝缘层的无机材料包括例如氧化硅,氮化硅,氧化铝,钛酸钡,锆钛酸钡等等;用于绝缘层的有机聚合物的例子包括聚酯,聚碳酸酯,聚(乙烯基酚),聚酰亚胺,聚苯乙烯,聚(甲基丙烯酸酯),聚(丙烯酸酯),环氧树脂,液体玻璃等等。绝缘层的厚度是例如大约10纳米-大约500纳米,这取决于所用介电材料的介电常数。绝缘层的示例性厚度是大约100纳米-大约500纳米,例如大约200纳米-大约400纳米。绝缘层的电导率可以是例如小于大约 10^{-12} S/cm。

[0373] 例如位于绝缘层和源/漏电极之间并且与它们接触的是半导体层,其中该半导体层的厚度通常是例如大约10纳米-大约1微米,或者大约40-大约100纳米。该半导体层可以包含具有增加的半导体功能性的SOF。制备该具有增加的半导体功能性的SOF的方法如下:

[0374] (a) 制备包含液体的反应混合物,该混合物包含多个分子构建嵌段,该每个分子构建嵌段包含具有倾向的半导体性能的链段和多个官能团;

[0375] (b) 将该反应混合物作为湿膜沉积;和

[0376] (c) 促进该包括分子构建嵌段的湿膜转变成包含SOF的干膜,该SOF包含作为共价有机框架排列的多个链段和多个连接基,其中在宏观水平上该共价有机框架是多链段厚的膜。

[0377] 绝缘层,门电极,半导体层,源电极和漏电极是以任何次序来形成的,特别是其中在门电极和半导体层都与绝缘层接触,和源电极和漏电极都与半导体层接触的实施方案中。措词“以任何次序”包括依次和同时的形成。例如,源电极和漏电极可以同时或者依次来形成。薄膜晶体管的组成、制作和运行描述在Bao等人,US专利No.6107117中,其公开内容全部在此引入作为参考。

实施例

[0378] 在此提出了多个用于制造SOF的方法的实施例,并且示例了可以使用的不同的组成、条件、技术。在每个实施例中确定的是与这种活动有关的标称活动。活动的次序和数目以及运行参数(例如温度,时间,涂覆方法等)不受限于下面的实施例。全部的比例是基于重量的,除非另有指示。术语“rt”指的是例如大约20℃-大约25℃的温度。机械测量是在TA Instruments DMA Q800动态力学分析仪上,使用本领域常规的方法来测量的。差示扫描量热法是在TA Instruments DSC2910差示扫描量热计上,使用本领域常规方法来测量的。热重分析是在TA Instruments TGA2950热重分析仪上,使用本领域常规方法来测量的。FT-IR光谱是在Nicolet Magna550分光计上,使用本领域常规方法来测量的。<1微米的厚度测量是在Dektak 6m Surface Profiler上测量的。表面能是在Fibro DAT1100(瑞典)接触角仪器上,使用本领域常规方法来测量的。除非另有指示,否则在下面的实施例中所生产的SOF是无缺陷SOF或者基本上无缺陷的SOF。

[0379] 涂覆在Mylar上的SOF是通过浸入到室温水浴中来层离的。在浸泡10分钟后,通常将该SOF膜从Mylar基底上分离。这种方法对于已知涂覆到基底例如玻璃,云母,盐等上以具

有高表面能(极性)的SOF是最有效的。

[0380] 给出下面的实施例,很显然通过本发明的方法所制备的组合物可以用许多类型的组分来实践,并且根据上面的公开内容和下文所指出的,可以具有许多不同的用途。

[0381] 图案化的SOF组合物的实施方案

[0382] 本发明的实施方案是要获得SOF,其中链段的微观排布是图案化的。术语“图案化”指的是例如其中链段连接到一起的序列。图案化的SOF因此将体现为组合物,其中例如链段A仅仅连接到链段B,和反之,链段B仅仅连接到链段A。此外,使用其中仅仅存在着一种链段,比如说链段A的系统,该系统被图案化,因为A倾向于仅仅与A反应。原则上,图案化的SOF可以使用任何数目的链段类型来实现。链段的图案化可以通过使用分子构建嵌段来控制,该分子构建嵌段的官能团反应性倾向于配合(compliment)伙伴(partner)分子构建嵌段,并且其中分子构建嵌段与它自身反应的可能性被最小化。前述链段图案化的方案是非限制性的。其中还体现了这样的情况,其中控制图案化的具体方案并非有意进行。

[0383] 图案化的膜可以使用波谱技术来检测,其能够评价SOF中连接基团的成功形成。这样的波谱法包括例如傅立叶变换红外光谱法,拉曼光谱法和固态核磁共振光谱法。通过利用波谱技术从样品获得数据,不存在来自构建嵌段上的官能团的信号,和出现来自显示构建嵌段之间的反应的连接基团和伴随的图案化以及SOF的形成的信号。

[0384] 还体现了不同程度的图案化。SOF的全图案化将通过完全缺乏来自构建嵌段官能团的波谱信号来检测。还体现的是具有低图案化程度的SOF,其中该SOF中存在着图案化域。具有图案化域的SOF当波谱测量时,将产生来自构建嵌段官能团的信号,该基团在图案化域外围处保持未改变。

[0385] 可以理解非常低程度的图案化与构建嵌段之间低效率的反应以及无法形成膜有关。所以,成功的进行本发明的方法需要在SOF中的构建嵌段之间可测出的(appreciable)图案化。形成SOF所必需的图案化程度是可变的,并且会取决于所选择的构建嵌段和期望的连接基团。所需的最小图案化程度是使用本发明所述的方法来形成膜所需的程度,并且可以量化为大约20%或者更高的目标连接基团,例如大约40%或者更高的目标连接基团或者大约50%或者更高的目标连接基团的形成;通过本发明所体现的图案化的标称程度是大约60%的目标连接基团的形成,例如大约100%的目标连接基团的形成。连接基团的形成可以入前面的实施方案中所述来分光检测。

[0386] 图案化的OF的生产

[0387] 下面的试验证实了图案化SOF的形成。下述的活动是非限制性的,因为很显然可以使用许多类型的方案来在SOF中产生图案化。

[0388] 实施例1描述了类型2SOF的合成,其中将组分合并,使得促进两个构建嵌段之间的醚化连接化学。使用实施例1中所述的方法,酸催化剂的存在和加热作用产生了SOF。

[0389] 实施例1:类型2SOF

[0390] (活动A) 制备含有液体的反应混合物。将下面的组分合并:构建嵌段苯-1,4-二甲醇[链段-对二甲苯基;Fg=羟基(-OH);(0.47g,3.4mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃);(1.12g,1.7mmol)],和17.9g的1-甲氧基-2-丙醇。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE

膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.31g的10wt%的对甲苯磺酸在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。

[0391] (活动B) 反应混合物作为湿膜进行沉积。使用配备以具有8mil间隙的伯德棒(bird bar)的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。

[0392] (活动C) 促进湿膜变成成干SOF。将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉(actively vented oven)中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度为大约3-6微米的SOF,其可以作为单个独立式SOF从基层层离。该SOF的颜色是绿色的。图5中提供一部分的该SOF的傅立叶变换红外光谱。

[0393] 为了证实在实施例1中所制备的SOF包含来自所用的在该SOF中图案化的分子构建嵌段的链段,进行了三个对照试验。即,使用与实施例1中的活动A所述相同的方法来制备三种液体反应混合物;但是,这三种配方中的每个按如下进行了改变:

[0394] · (对照反应混合物1;实施例2) 不包括构建嵌段苯-1,4-二甲醇;

[0395] · (对照反应混合物2;实施例3) 不包括构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺;

[0396] · (对照反应混合物3;实施例4) 不包括催化剂对甲苯磺酸。

[0397] 用于上述对照试验的SOF形成方法的详尽描述在下面的实施例2-4中详细给出。

[0398] 实施例2:(对照试验,其中不包括构建嵌段苯-1,4-二甲醇)

[0399] (活动A) 制备含有液体的反应混合物。将下面的组分合并:构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃);(1.12g,1.7mmol)],和17.9g的1-甲氧基-2-丙醇。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.31g的10wt%的对甲苯磺酸在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。

[0400] (活动B) 反应混合物作为湿膜进行沉积。使用配备以具有8mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。

[0401] (活动C) 尝试促进湿膜变成成干SOF。将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动不提供膜。相反,将该构建嵌段的沉淀粉末沉积到基底上。

[0402] 实施例3:(对照试验,其中不包括构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺)

[0403] (活动A) 制备含有液体的反应混合物。将下面的组分合并:构建嵌段苯-1,4-二甲醇[链段=对二甲苯基;Fg=羟基(-OH);(0.47g,3.4mmol)]和17.9g的1-甲氧基-2-丙醇。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.31g的10wt%的对甲苯磺酸在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。

[0404] (活动B) 反应混合物作为湿膜进行沉积。使用配备以具有8mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。

[0405] (活动C) 尝试促进湿膜变成成干SOF。将该支持湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动不提供膜。代替的,将

该构建嵌段的沉淀粉末沉积到基底上。

[0406] 实施例4: (对照试验, 其中不包括酸催化剂对甲苯磺酸)

[0407] (活动A) 制备含有液体的反应混合物。将下面的组分合并: 构建嵌段苯-1,4-二甲醇[链段=对二甲苯基; Fg=羟基(-OH); (0.47g, 3.4mmol)] 和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺; Fg=甲氧基醚(-OCH₃); (1.12g, 1.7mmol)], 和17.9g的1-甲氧基-2-丙醇。将该混合物摇动, 并且加热到60℃, 直到形成均匀溶液。通过冷却到室温, 将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤, 来产生含有液体的反应混合物。

[0408] (活动B) 反应混合物作为湿膜进行沉积。使用配备以具有8mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机, 将该反应混合物施加到金属化的(TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。

[0409] (活动C) 尝试促进湿膜变成成干SOF。将该支持湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中, 并且放置加热40min。这些活动不提供膜。代替的, 将该构建嵌段的沉淀粉末沉积到基底上。

[0410] 如实施例2-4所述, 使得三种对照反应混合物中的每一个如实施例1中所述进行活动B和活动C。但是, 在所有的情况中没有形成SOF; 该构建嵌段简单的沉淀到基底上。从这些结果可以得出结论: 该构建嵌段在所述加工条件下不能与自身反应, 并且该构建嵌段在缺乏促进剂(对甲苯磺酸)情况下也不能反应。所以, 实施例1中所述的活动是这样的活动, 其中构建嵌段(苯-1,4-二甲醇和N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺)仅仅在当促进彼此反应时才会彼此反应。当链段对二甲苯基和N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺仅仅彼此连接时, 产生图案化的SOF。与对照试验的产物的傅立叶变换红外光谱(图6)相比, 该SOF的傅立叶变换红外光谱表现出, 不存在来自起始材料的官能团(明显不存在来自苯-1,4-二甲醇的羟基谱带), 进一步支持了已经如上所述进行了链段之间的连接性。同样, 该SOF的光谱中完全不存在羟基谱带表明了图案化是非常高的程度。

[0411] 下述是根据本发明所制备的无缺陷SOF和/或基本无缺陷SOF另外的实施例。在下面的实施例中, (活动A) 是制备含有液体的反应混合物; (活动B) 是将反应混合物作为湿膜进行沉积; 和(活动C) 是促进湿膜变成干SOF。

[0412] 实施例5: 类型2SOF

[0413] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段苯-1,3,5-三甲醇[链段=苯-1,3,5-三甲基; Fg=羟基(-OH); (0.2g, 1.2mmol)] 和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺; Fg=甲氧基醚(-OCH₃); (0.59g, 0.8mmol)], 和8.95g的1-甲氧基-2-丙醇。摇动该混合物, 并且加热到60℃, 直到形成均匀溶液。通过冷却到室温, 将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.16g的10wt%的对甲苯磺酸在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液来提供), 来产生含有液体的反应混合物。(活动B) 使用配备以具有20mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机, 将该反应混合物施加到金属化的(TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将该支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中, 并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约2-4微米的SOF, 其可以作为单个独立式SOF从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0414] 实施例6: 类型2SOF

[0415] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段1,6-正己二醇[链段=正己基;Fg=羟基(-OH); (0.21g,1.8mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃); (0.58g,0.87mmol)],和8.95g的1-甲氧基-2-丙醇。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.16g的10wt%的对甲苯磺酸在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B) 使用配备以具有20ml间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约4-5微米的SOF,其可以作为单个独立式SOF从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。一部分的该SOF的傅立叶变换红外光谱提供在图7中。

[0416] 实施例7:类型2SOF

[0417] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段苯-1,4-二甲醇[链段=对二甲苯基;Fg=羟基(-OH); (0.64g,4.6mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃); (1.54g,2.3mmol)]和7.51g的1,4-二噁烷。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.28g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B) 使用配备以具有10ml间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热4min。这些活动提供了厚度大约8-12微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0418] 实施例8:类型2SOF

[0419] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段1,6-正己二醇[链段=正己基;Fg=羟基(-OH); (0.57g,4.8mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃); (1.61g,2.42mmol)],和7.51g的1,4-二噁烷。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.22g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B) 使用配备以具有10ml间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约12-20微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0420] 实施例9:类型2SOF

[0421] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段4,4'-(环己烷-1,1-二基)联苯酚[链段=4,4'-(环己烷-1,1-二基)二苯基;Fg=羟基(-OH); (0.97g,6mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联

苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃);(1.21g,1.8mmol)],和7.51g的1,4-二噁烷。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.22g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约12-20微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。该SOF的傅立叶变换红外光谱提供在图8中。

[0422] 实施例10:类型2SOF

[0423] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段苯-1,4-二甲醇[链段=对二甲苯基;Fg=羟基(-OH);(0.52g,3.8mmol)]和第二构建嵌段N₄,N₄,N₄',N₄'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N₄,N₄,N₄',N₄'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃);(1.26g,1.9mmol)],和6.3g的1,4-二噁烷和1.57g的乙酸正丁酯。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液,将该溶液通过0.45微米PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.28g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热4min。这些活动提供了厚度7-10微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0424] 实施例11:类型2SOF

[0425] (活动A)与实施例7相同。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到含有颜料和聚合物粘合剂的光电导层上,该光电导层支持在金属化的(TiZr)MYLAR™基底上。(活动C)将该支持的湿层快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热20min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米。

[0426] 实施例12:类型2SOF

[0427] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段苯-1,4-二甲醇[链段=对二甲苯基;Fg=羟基(-OH);(0.52g,3.8mmol)]和第二构建嵌段N₄,N₄,N₄',N₄'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N₄,N₄,N₄',N₄'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃);(1.26g,1.9mmol)],和6.3g的1,4-二噁烷和1.57g的甲基异丁基酮。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液,将该溶液通过0.45微米PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.28g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热4min。这些活动提供了厚度大约7-10微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0428] 实施例13:类型2SOF

[0429] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段1,6-正己二醇[链段=正己基;Fg=羟基(-OH); (0.47g,4.0mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃); (1.31g,2.0mmol)],6.3g的1,4-二噁烷,和1.57g的乙酸正丁酯。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.22g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约8-12微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0430] 实施例14:类型2SOF

[0431] (活动A)与实施例10相同。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到含有颜料和聚合物粘合剂的光电导层上,该光电导层支持在金属化的(TiZr)MYLAR™基底上。(活动C)将该支持的湿层快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热20min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米。

[0432] 实施例15:类型2SOF

[0433] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段1,6-正己二醇[链段=正己基;Fg=羟基(-OH); (0.47g,4.0mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃); (1.31g,2.0mmol)],6.3g的1,4-二噁烷,和1.57g的甲基异丁基酮。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.22g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约8-12微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0434] 实施例16:类型2SOF

[0435] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段4,4'-(环己烷-1,1-二基)联苯酚[链段=4,4'-(环己烷-1,1-二基)二苯基;Fg=羟基(-OH); (0.8g)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃); (0.8g,1.5mmol)],1,4-二噁烷,和1.57g的乙酸正丁酯。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.22g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射

面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约12微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0436] 实施例17:类型2SOF

[0437] (活动A)与实施例13相同。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到含有颜料和聚合物粘合剂的光电导层上,该光电导层支持在金属化的(TiZr)MYLAR™基底上。(活动C)将该支持的湿层快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热20min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米。

[0438] 实施例18:类型2SOF

[0439] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段4,4'-(环己烷-1,1-二基)联苯酚[链段=4,4'-(环己烷-1,1-二基)二苯基;Fg=羟基(-OH);(0.8g,3.0mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃);(0.8g,1.5mmol)],1,4-二噁烷,和1.57g的甲基异丁基酮。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.22g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约12微米的SOF,其可以作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0440] 实施例19:类型2SOF

[0441] (活动A)与实施例7相同。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到含有颜料和聚合物粘合剂的光电导层上,该光电导层支持在金属化的(TiZr)MYLAR™基底上。(活动C)将该支持的湿层在环境温度下在主动通风的通风橱中干燥5min,然后转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热15min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米。

[0442] 实施例20:类型2SOF

[0443] (活动A)与实施例10相同。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到含有颜料和聚合物粘合剂的光电导层上,该光电导层支持在金属化的(TiZr)MYLAR™基底上。(活动C)将该支持的湿层在环境温度下在主动通风的通风橱中干燥5min,然后转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热15min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米。

[0444] 实施例21:类型2SOF

[0445] (活动A)与实施例13相同。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到含有颜料和聚合物粘合剂的光电导层上,该光电导层支持在金属化的(TiZr)MYLAR™基底上。(活动C)将该支持的湿层在环境温度下在主动通风的通风橱中干燥5min,然后转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热15min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米,并且不能层离。

[0446] 实施例22:类型2SOF

[0447] (活动A) 与实施例7相同。(活动B) 使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到多层式的光敏元件上,其包含发生器层和含有分散在聚合物粘合剂中的二胺类型分子的传输层。(活动C) 将该支持的湿层在环境温度下在主动通风的通风橱中干燥5min,然后转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热15min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米。

[0448] 实施例23:类型2SOF

[0449] (活动A) 与实施例10相同。(活动B) 使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到多层式的光敏元件上,其包含发生器层和含有分散在聚合物粘合剂中的二胺类型分子的传输层。(活动C) 将该支持的湿层在环境温度下在主动通风的通风橱中干燥5min,然后转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热15min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米。

[0450] 实施例24:类型2SOF

[0451] (活动A) 与实施例13相同。(活动B) 使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到多层式的光敏元件上,其包含发生器层和含有分散在聚合物粘合剂中的二胺类型分子的传输层。(活动C) 将该支持的湿层在环境温度下在主动通风的通风橱中干燥5min,然后转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热15min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约9-10微米。

[0452] 实施例25:类型1SOF

[0453] (活动A) 将下面的组分合并:构建嵌段(4,4',4'',4''')-(联苯-4,4'-二基双(氮烷三基))四(苯-4,1-二基))四甲醇[链段=(4,4',4'',4''')-(联苯-4,4'-二基双(氮烷三基))四(苯-4,1-二基);Fg=醇(-OH);(1.48g,2.4mmol)],和8.3g的1,4-二噁烷。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.15g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B) 使用配备以具有25mil间隙的伯德棒(的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约8-24微米的SOF。该SOF的颜色是绿色。

[0454] 实施例26:类型1SOF

[0455] (活动A) 将下面的组分合并:构建嵌段4,4',4''-次氨基三(苯-4,1-二基) 三甲醇[链段=(4,4',4''-次氨基三(苯-4,1-二基) 三甲基);Fg=醇(-OH);(1.48g,4.4mmol)],和8.3g的1,4-二噁烷。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.15g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B) 使用配备以具有15mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约6-15微米的SOF,其能够作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。这个膜的傅立叶变换红外光谱提供在图9中。二维X射线散射数据提供在图15中。从图15所见,不存在高于背景的

信号,这表明不存在具有任何可检测到的周期性的分子次序。

[0456] 实施例27:类型2SOF

[0457] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃);(0.26g,0.40mmol)]和第二构建嵌段3,3'-(4,4'-(联苯-4-基氮烷二基)双(4,1-亚苯基))二丙-1-醇[链段=3,3'-(4,4'-(联苯-4-基氮烷二基)双(4,1-亚苯基))二丙基;Fg=羟基(-OH);(0.34g,0.78mmol)],和1.29mL的1-甲氧基-2-丙醇。将该混合物摇动,并且加热到60℃,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.2g的10wt%的对甲苯磺酸在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有8mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到150℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约15-20微米的SOF,其能够作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色。

[0458] 实施例28:类型2SOF

[0459] (活动A)与实施例24相同。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到多层式的光敏元件上,其包含发生器层和含有分散在聚合物粘合剂中的二胺类型分子的传输层。(活动C)将该支持的湿层快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约5微米。

[0460] 实施例29:类型2SOF

[0461] (活动A)与实施例24相同。(活动B)将该反应混合物施加到固定在以750rpm旋转的旋涂装置上的多层式的光敏元件上,其包含发生器层和含有分散在聚合物粘合剂中的二胺类型分子的传输层,将该液体反应混合物滴到中心旋转基底上来沉积该湿层。(活动C)将该支持的湿层快速转移到预热到140℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了均匀涂覆的多层装置,其中该SOF的厚度是大约0.2微米。

[0462] 实施例30:类型2SOF

[0463] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段对苯二甲醛[链段=苯;Fg=醛(-CHO);(0.18g,1.3mmol)]和第二构建嵌段三(4-氨基苯基)胺[链段=三苯基胺;Fg=胺(-NH₂);(0.26g,0.89mmol)]和2.5g的四氢呋喃。将该混合物摇动,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.045g的10wt%的对甲苯磺酸在1-四氢呋喃中的溶液来提供),来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约6微米的SOF,其能够作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是红-橙色的。该膜的傅立叶变换红外光谱提供在图10中。

[0464] 实施例31:类型1SOF

[0465] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段4,4',4''-次氨基三苯甲醛[链段=三苯基

胺;Fg=醛(-CHO);(0.16g,0.4mmol)]和第二构建嵌段三(4-氨基苯基)胺[链段=三苯基胺;Fg=胺(-NH₂);(0.14g,0.4mmol)],和1.9g的四氢呋喃。将该混合物搅拌,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约6微米的SOF,其能够作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是红色的。该膜的傅立叶变换红外光谱提供在图11中。

[0466] 实施例32:类型2SOF

[0467] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段乙二醛[链段=单共价键;Fg=醛(-CHO);(0.31g,5.8mmol,作为40wt%的水溶液加入,即,0.77g的乙二醛水溶液)]和第二构建嵌段三(4-氨基苯基)胺[链段=三苯基胺;Fg=胺(-NH₂);(1.14g,(3.9mmol)],和8.27g的四氢呋喃。将该混合物摇动,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。(活动B)使用配备以具有10mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约6-12微米的SOF,其能够作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是红色的。

[0468] 实施例33:类型2SOF

[0469] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段对苯二甲醛[链段=苯;Fg=醛(-CHO);(0.18g,1.3mmol)]和第二构建嵌段三(4-氨基苯基)胺[链段=三苯基胺;Fg=胺(-NH₂);(0.26g,0.89mmol)],2.5g的四氢呋喃,和0.4g水。将该混合物摇动,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度6微米的SOF,其能够作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是红-橙色。

[0470] 实施例34:类型1SOF

[0471] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段4;4',4''-次氨基三苯甲醛[链段=三苯基胺;Fg=醛(-CHO);(0.16g,0.4mmol)]和第二构建嵌段三(4-氨基苯基)胺[链段=三苯基胺;Fg=胺(-NH₂);(0.14g,0.4mmol)],1.9g的四氢呋喃,和0.4g水。将该混合物搅拌,直到形成均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约6微米的SOF,其能够作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是红-橙色。

[0472] 实施例35:类型2SOF

[0473] (活动A)与实施例28相同。(活动B)将该反应混合物从玻璃吸液管滴到载玻片上。(活动C)将该载玻片在加热阶段中加热到80℃,产生了厚度大约200微米的深红色SOF,其能够从该载玻片上层离。

[0474] 实施例36:类型1SOF

[0475] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段三-[(4-羟甲基)-苯基]-胺[链段=三-(对甲苯基)-胺; Fg=羟基(-OH); 5.12g]; 添加剂Cymel303 (55mg) 和Silclean3700 (210mg), 和催化剂Nacure XP-357 (267mg) 和1-甲氧基-2-丙醇 (13.27g)。将该混合物在滚动波旋转器(rolling wave rotator)上混合10min, 然后在55℃加热65min, 直到产生均匀的溶液。将该混合物放在该旋转器上, 并且冷却到室温。将该溶液通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用杯式涂覆机(cup coater) (Tsukiage coating) 以240mm/min的提拉速率(pull-rate)将该反应混合物施加到市售的30mm的鼓式光感受器上。(活动C) 将支撑该湿层的光感受器转快速转移到预热到140℃的主动通风炉中, 并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约6.9微米的SOF。图12是光诱导的放电曲线(PIDC), 表示该SOF罩面涂层的光电导性(电压75ms (曝露来测量))。

[0476] 实施例37: 具有添加剂的类型1SOF

[0477] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段三-[(4-羟甲基)-苯基]-胺[链段=三-(对甲苯基)-胺; Fg=羟基(-OH); 4.65g]; 添加剂 Cymel303 (49mg) 和Silclean3700 (205mg), 和催化剂Nacure XP-357 (254mg) 和1-甲氧基-2-丙醇 (12.25g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min, 然后在55℃加热65min, 直到产生均匀的溶液。将该混合物放在该旋转器上, 并且冷却到室温。将该溶液通过1微米PTFE膜过滤。将聚乙烯蜡分散体(平均粒度=5.5微米, 在异丙醇中40%的固含量, 613mg) 加入该反应混合物中, 将其超声波处理10min, 并且在旋转器上混合30min。(活动B) 使用杯式涂覆机(Tsukiage coating) 以240mm/min的提拉速率将该反应混合物施加到市售的30mm的鼓式光感受器上。(活动C) 将支撑该湿层的光感受器鼓快速转移到预热到140℃的主动通风炉中, 并且放置加热40min。这些活动提供了厚度6.9微米的在该SOF中具有均匀引入的蜡粒子的膜。图13是光诱导的放电曲线(PIDC), 表示了该SOF罩面涂层的光电导性(电压75ms (曝露来测量))。

[0478] 实施例38: 类型2SOF

[0479] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段N,N',N'-四-[(4-羟甲基) 苯基]-联苯-4,4'-二胺[链段=N,N',N'-四-(对甲苯基) 联苯-4,4'-二胺; Fg=羟基(-OH); 3.36g] 和构建嵌段N,N'-二苯基-N,N'-双-(3-羟苯基)-联苯-4,4'-二胺 [链段= N,N',N'-四苯基-联苯-4,4'-二胺; Fg-羟基(-OH); 5.56g]; 添加剂Cymel303 (480mg) 和Silclean3700 (383mg), 和催化剂Nacure XP-357 (480mg) 和1-甲氧基-2-丙醇 (33.24g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min, 然后在55℃加热65min, 直到产生均匀的溶液。将该混合物放在该旋转器上, 并且冷却到室温。将该溶液通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用杯式涂覆机(Tsukiage coating) 以485mm/min的提拉速率将该反应混合物施加到市售的30mm的鼓式光感受器上。(活动C) 将支撑该湿层的光感受器转快速转移到预热到140℃的主动通风炉中, 并且放置加热40min。这些活动提供了厚度6.0-6.2微米的膜。图14是光诱导的放电曲线(PIDC), 表示了该SOF罩面涂层的光电导性(电压75ms (曝露来测量))。

[0480] 实施例39: 类型2SOF

[0481] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段碳酸二丙酯[链段=羰基 [-C(=O)-]; Fg=丙氧基(CH₃CH₂CH₂O-); 4.38g, 30mmol] 和构建嵌段1,3,5-三羟基环己烷[链段=环己烷; Fg-羟基(-OH); 3.24g, 20mmol] 和催化剂甲醇钠 (38mg) 和N-甲基-2-吡咯烷酮 (25.5g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min, 并且通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用配备以具有

5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的 (TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的基底快速转移到预热到200℃的主动通风炉中,并且加热40min。

[0482] 实施例40:类型2SOF

[0483] (活动A) 将下面的组分合并:构建嵌段碳酸二丙酯[链段=羰基 $[-C(=O)-]$; Fg=丙氧基 $(CH_3CH_2CH_2O-)$; 4.38g, 30mmol]和构建嵌段1,3,5-三羟基环己烷[链段=环己烷; Fg-羟基 $(-OH)$; 3.24g, 20mmol]; 磷酸 (2 M水溶液, 100mg); 和N-甲基-2-吡咯烷酮 (25.5g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,并且通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的 (TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的基底快速转移到预热到200℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0484] 实施例41:类型2SOF

[0485] (活动A) 将下面的组分合并:构建嵌段1,1'-羰基二咪唑[链段=羰基 $[-C(=O)-]$; Fg=咪唑; 4.86g, 30mmol]和构建嵌段1,3,5-三羟基环己烷[链段=环己烷; Fg-羟基 $(-OH)$; 3.24g, 20mmol]和催化剂甲醇钠 (38mg) 和N-甲基-2-吡咯烷酮 (25.5g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,并且通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的 (TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的基底快速转移到预热到200℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0486] 实施例42:类型2SOF

[0487] (活动A) 将下面的组分合并:构建嵌段羰基二咪唑[链段=羰基 $[-C(=O)-]$; Fg=咪唑; 4.86g, 30mmol]和构建嵌段1,3,5-三羟基环己烷[链段=环己烷; Fg-羟基 $(-OH)$; 3.24g, 20mmol]; 磷酸 (2 M水溶液, 100mg); 和N-甲基-2-吡咯烷酮 (25.5g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,并且通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的 (TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的基底快速转移到预热到200℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0488] 实施例43:类型2SOF

[0489] (活动A) 将下面的组分合并:构建嵌段苯均三酸[链段=1,3,5-苯三甲酸酯; Fg=H; 4.20g, 20mmol]和构建嵌段1,6-己二醇[链段=己烷; Fg-羟基 $(-OH)$; 3.55g, 30mmol]; 磷酸 (2M水溶液, 100mg); 和N-甲基-2-吡咯烷酮 (25.5g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,并且通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的 (TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的基底快速转移到预热到200℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0490] 实施例44:类型2SOF

[0491] (活动A) 将下面的组分合并:构建嵌段苯均三酸[链段=1,3,5-苯三甲酸酯; Fg=H; 4.20g, 20mmol]和构建嵌段1,6-己二醇[链段=己烷; Fg-羟基 $(-OH)$; 3.55g, 30mmol]; N,N-二甲基-4-氨基吡啶 (50mg); 和N-甲基-2-吡咯烷酮 (25.5g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,并且通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的 (TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑

该湿层的基底快速转移到预热到200℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0492] 实施例45:类型2SOF

[0493] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段苯均三酸[链段=1,3,5-苯三甲酸酯;Fg=H;4.20g,20mmol]和构建嵌段六亚甲基二胺[链段=己烷;Fg-胺(-NH₂);3.49g,30mmol];磷酸(2M水溶液,100mg);和N-甲基-2-吡咯烷酮(25.5g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,并且通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的基底快速转移到预热到200℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0494] 实施例46:类型2SOF

[0495] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段苯均三酸[链段=1,3,5-苯三甲酸酯;Fg=H;4.20g,20mmol]和构建嵌段六亚甲基二胺[链段=己烷;Fg-胺(-NH₂);3.49g,30mmol];N,N-二甲基-4-氨基吡啶(50mg);和N-甲基-2-吡咯烷酮(25.5g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,并且通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的基底快速转移到预热到200℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0496] 实施例47:类型2SOF

[0497] (活动A)制备含有液体的反应混合物。将下面的组分合并:构建嵌段1,4-二异氰酸酯根合苯[链段=苯基;Fg=异氰酸酯(-N=C=O);(0.5g,3.1mmol)]和第二构建嵌段4,4',4''-次氨基三(苯-4,1-二基)三甲醇[链段=(4,4',4''-次氨基三(苯-4,1-二基)三甲基);(0.69,2.1mmol)],10.1g的二甲基甲酰胺,和1.0g的三乙基胺。将该混合物搅拌,直到获得均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜过滤。(活动B)使用配备以具有8mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热120min。

[0498] 实施例48:类型2SOF

[0499] (活动A)制备含有液体的反应混合物。将下面的组分合并:构建嵌段1,4-二异氰酸酯根合己烷[链段=己基;Fg=异氰酸酯(-N=C=O);(0.38g,3.6mmol)]和第二构建嵌段三乙醇胺[链段=三乙基胺;(0.81,5.6mmol)],10.1g的二甲基甲酰胺,和1.0g的三乙基胺。将该混合物搅拌,直到获得均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜过滤。(活动B)使用配备以具有8mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到金属化的(TiZr)MYLAR™基底的反射面上。(活动C)将支撑该湿层的金属化的MYLAR™基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中,并且放置加热120min。

[0500] 实施例49:类型2SOF

[0501] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段N,N,N',N'-四-[(4-羟甲基)苯基]-联苯-4,4'-二胺[链段=N,N,N',N'-四-(对甲苯基)联苯-4,4'-二胺;Fg=羟基(-OH);4.24g]和构建嵌段N,N'-二苯基-N,N'-双-(3-羟基苯基)-三苯基-4,4'-二胺[链段=N,N,N',N'-四苯基-三苯基-4,4'-二胺;Fg=羟基(-OH);5.62g];添加剂CymeI303(530mg)和Silclean3700(420mg),和催化剂Nacure XP-357(530mg)和1-甲氧基-2-丙醇(41.62g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,然后在55℃加热65min,直到产生均匀的溶液。将该混合物放在该

旋转器上,并且冷却到室温。将该溶液通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B)使用杯式涂覆机(Tsukiage coating)以485mm/min的提拉速率将该反应混合物施加到市售的30mm的鼓式光感受器上。(活动C)将支撑该湿层的光感受器鼓快速转移到预热到140℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度6.2微米的SOF。

[0502] 实施例49:类型2SOF尝试

[0503] (活动A)尝试制备含有液体的反应混合物。将下面的组分合并:构建嵌段三-[(4-羟基甲基)-苯基]-胺[链段=三-(对甲苯基)-胺;Fg=羟基(-OH);5.12g];添加剂Cymel303 (55mg),Silclean3700 (210mg)和1-甲氧基-2-丙醇(13.27g)。将该混合物在55℃加热65min,来尝试完全溶解该分子构建嵌段。但是它没有完全溶解。加入催化剂Nacure XP-357 (267mg),并且将该非均相混合物在滚动波旋转器上进一步混合10min。在这个实施例中,催化剂是在加热步骤之后加入的。在涂覆之前没有过滤该溶液,这归因于未溶解的分子构建嵌段的量。(活动B)将反应混合物作为湿膜沉积。使用杯式涂覆机(Tsukiage coating)以240mm/min的提拉速率将该反应混合物施加到市售的30mm的鼓式光感受器上。(活动C)促进该湿膜变成干膜。将支撑该湿层的光感受器鼓快速转移到预热到140℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动不提供均匀膜。存在着一些形成了包含粒子的非均匀膜的区域,和根本不形成膜的其他区域。

[0504] 实施例50:类型2SOF

[0505] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段三-[(4-羟基甲基)-苯基]-胺[链段=三-(对甲苯基)-胺;Fg=羟基(-OH);5.12g];添加剂Cyme]303 (55mg)和Silclean3700 (210mg),和催化剂Nacure XP-357 (267mg)和1-甲氧基-2-丙醇(13.27g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,然后在55℃加热65min,直到产生均匀的溶液。将该混合物放在该旋转器上,并且冷却到室温。将该溶液通过1微米 PTFE膜过滤。应当注意的是该反应混合物的粘度在加热步骤之后升高(尽管在加热前后没有测量该溶液的粘度)。(活动B)使用杯式涂覆机(Tsukiage coating)以240mm/min的提拉速率将该反应混合物施加到市售的30mm的鼓式光感受器上。(活动C)将支撑该湿层的光感受器鼓快速转移到预热到140℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。这些活动提供了厚度6.9微米的SOF。

[0506] 实施例51:类型2SOF

[0507] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段N,N,N',N'-四-[(4-羟基甲基)苯基]-联苯-4,4'-二胺[链段=N,N,N',N'-四-(对甲苯基)联苯-4,4'-二胺;Fg=羟基(-OH);1.84g]和构建嵌段3,3'-(4,4'-(联苯-4-基氮烷二基)双(4,1-亚苯基))二丙-1-醇[链段=3,3'-(4,4'-(联苯-4-基氮烷二基)双(4,1-亚苯基))二丙基;Fg=羟基(-OH);(2.41g)]和催化剂对甲苯磺酸(10wt%的dowanol溶液,460mg)和1-甲氧基-2-丙醇(16.9g,含有50ppm的DC510)。将该混合物在滚动波旋转器上混合5min,然后在70℃加热30min,直到产生均匀的溶液。将该混合物放在该旋转器上,并且冷却到室温。将该溶液通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B)使用Hirano网纹涂覆机将该反应混合物施加到生产涂覆的网幅光感受器(production-coated web photoreceptor)上。注射泵速:4.5mL/min。(活动C)将支撑该湿层的光感受器以1.5m/min的速度供给到预热到130℃的主动通风炉中进行2min。这些活动提供了在光感受器上厚度2.1微米的SOF罩面涂层。

[0508] 实施例52:类型2SOF

[0509] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段N,N,N',N'-四-[(4-羟甲基) 苯基]-联苯-4,4'-二胺[链段=N,N,N',N'-四-(对甲苯基) 联苯-4,4'-二胺; Fg=羟基(-OH); 5.0g]和构建嵌段苯二甲醇[链段=对二甲苯基; Fg-羟基(-OH); 2.32g]和催化剂对甲苯磺酸(10wt%的dowanol溶液, 720mg) 和1-甲氧基-2-丙醇(22.5g, 含有50ppm的DC510)。将该混合物在滚动波旋转器上混合5min, 然后在40℃加热5min, 直到产生均匀的溶液。将该混合物放在该旋转器上, 并且冷却到室温。将该溶液通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用Hirano网纹涂覆机将该反应混合物施加到生产涂覆的生产网幅光感受器(production-coated, production web photoreceptor)上。注射泵速: 5mL/min。(活动C) 将支撑该湿层的光感受器以1.5m/min的速度供给到预热到130℃的主动通风炉中进行2min。这些活动提供了在光感受器上厚度2.2微米的SOF罩面涂层。

[0510] 实施例53: 类型2SOF

[0511] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段N,N,N',N'-四-[(4-羟甲基) 苯基]-联苯-4,4'-二胺[链段=N,N,N',N'-四-(对甲苯基) 联苯-4,4'-二胺; Fg=羟基(-OH); 5.0g]和构建嵌段苯二甲醇[链段=对二甲苯基; Fg-羟基(-OH); 2.32g]和催化剂对甲苯磺酸(10wt%的dowanol溶液, 720mg) 和1-甲氧基-2-丙醇(22.5g, 含有50ppm的DC510)。将该混合物在滚动波旋转器上混合5min, 然后在40℃加热5min, 直到产生均匀的溶液。将该混合物放在该旋转器上, 并且冷却到室温。将该溶液通过1微米 PTFE膜过滤。(活动B) 使用Hirano网纹涂覆机将该反应混合物施加到生产涂覆的生产网幅光感受器上。注射泵速: 10mL/min。(活动C) 将支撑该湿层的光感受器以1.5m/min的速度供给到预热到130℃的主动通风炉中进行2min。这些活动提供了在光感受器上厚度4.3微米的SOF罩面涂层。

[0512] 实施例54:

[0513] (活动A) 将下面的组分合并: 构建4,4',4''-次氨基三(苯-4,1-二基) 三甲醇[链段=(4,4',4''-次氨基三(苯-4,1-二基) 三甲基); Fg-醇(-OH); (1.48g, 4.4mmol)], 0.5g水和7.8g的1,4-二噁烷。将该混合物摇动, 并加热到60℃, 直到形成均匀溶液。通过冷却到室温, 将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.15g的10wt%的对甲苯磺酸在1,4-二噁烷中的溶液提供) 来产生含有液体的反应混合物。(活动B) 使用配备以具有15mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机, 将该反应混合物施加到金属化的(TiZr) MYLAR™ 基底的反射面上。(活动C) 将支撑该湿层的金属化的MYLAR™ 基底快速转移到预热到130℃的主动通风炉中, 并且放置加热40min。这些活动提供了厚度大约4-10微米的SOF, 其能够作为单个独立式膜从基底上层离。该SOF的颜色是绿色的。二维X射线散射数据提供在图15中。从图15中可见, 2θ是大约17.8和d是大约4.97埃, 表明该SOF具有大约0.5nm的周期性的分子次序。

[0514] 实施例55: 类型2SOF

[0515] (活动A) 将下面的组分合并: 构建嵌段4-羟苯醇[链段=甲苯; Fg=羟基(-OH); (0.0272g, 0.22mmol)] 和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基) 苯基) 联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺; Fg=甲氧基醚(-OCH3); (0.0728g, 0.11mmol)], 和0.88g的1-甲氧基-2-丙醇和0.01g的10wt%的silclean的1-甲氧基-2-丙醇溶液。将该混合物摇动, 并加热到55℃, 直到获得均匀溶液。通过冷却到室温, 将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.01g的

10wt%的对甲苯磺酸在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液提供)来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到铝基底上。(活动C)将支撑该湿层的铝基底快速转移到预热到140℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0516] 实施例56:类型2SOF

[0517] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段4-(羟甲基)苯甲酸[链段=4-甲基苯甲醛;Fg=羟基(-OH);(0.0314g,0.206mmol)]和第二构建嵌段N4,N4,N4',N4'-四(4-(甲氧基甲基)苯基)联苯-4,4'-二胺[链段=N4,N4,N4',N4'-四-对甲苯基联苯-4,4'-二胺;Fg=甲氧基醚(-OCH₃);(0.0686g,0.103mmol)],和0.88g的1-甲氧基-2-丙醇和0.01g的10wt%的silclean的1-甲氧基-2-丙醇溶液。将该混合物摇动,并加热到55℃,直到获得均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.01g的10wt%的对甲苯磺酸在1-甲氧基-2-丙醇中的溶液提供)来产生含有液体的反应混合物。(活动B)使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到铝基底上。(活动C)将支撑该湿层的铝基底快速转移到预热到140℃的主动通风炉中,并且放置加热40min。

[0518] 实施例57:类型2SOF

[0519] (活动A)将下面的组分合并:构建嵌段1,4二氨基苯[链段=苯;Fg=胺(-NH₂);(0.14g,1.3mmol)]和第二构建嵌段1,3,5-三甲酰基苯[链段=苯;Fg=醛(-CHO);(0.144g,0.89mmol)],和2.8g的NMP。将该混合物摇动,直到获得均匀溶液。通过冷却到室温,将该溶液通过0.45微米 PTFE膜进行过滤。向该过滤的溶液中加入酸催化剂(作为0.02g的2.5wt%的对甲苯磺酸在NMP中的溶液提供)来产生含有液体的反应混合物。(活动B)该反应混合物施加到石英板上,该石英板固定到以1000RPM旋转30s的变速旋涂机的旋转单元上。(活动C)将支撑该湿层的石英板快速转移到预热到180℃的主动通风炉中,并且放置加热120min。这些活动提供了厚度为400nm的黄色膜,其可以通过浸入水中而从基底上层离。

[0520] 实施例58:复合体SOF

[0521] 复合体SOF的制备包括实施例1所述的方法和构建嵌段。在这些情况中,所用溶剂是二甲苯。全部的SOF是在金属化的聚酯薄膜(mylar)基底上按如下来制备的:用20mil 伯德棒沉积湿层,并且促进该湿层在130℃转化持续40min。该反应混合物中总共30%的固体负载,并且10%的固体负载来自第二组分。第二组分是在促进湿层转变来形成SOF之前,通过将它们包括在该反应混合物中来引入的。生产了六种不同的复合体SOF,每个含有不同的第二组分:复合体SOF1包括空穴传输分子(N4,N4'-二苯基-N4,N4'-间甲苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺),复合体SOF2包括聚合物(聚苯乙烯),复合体SOF3包括纳米粒子(C60Buckminster fullerene),复合体SOF4包括小有机分子(联苯),复合体SOF5包括金属粒子(铜微粉),和复合体SOF6包括电子受体(苯醌)。一些第二组分可溶于该反应混合物中;一些分散(非溶解)在该反应混合物中。所生产的这六种复合体SOF是基本上无缺陷的SOF,其包括引入该SOF中的复合材料。在一些情况中(例如铜微粉复合体SOF),该第二组分(掺杂剂)的分散是目视明显的。这些SOF的厚度是15-25微米。

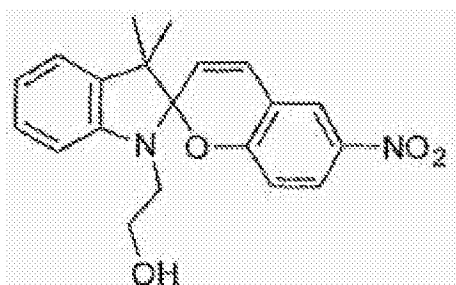
[0522] 实施例59:光致变色SOF

[0523] (活动A)制备含有液体的反应混合物:将下面的组分合并:该SOF构建嵌段三-(4-

羟甲基)三苯基胺[链段=三苯基胺;Fg=羟基(-OH);0.200g];光致变色分子1-5(见下)(0.02g),和催化剂对甲苯磺酸(0.01g);和1-甲氧基-2-丙醇(0.760g)。将该混合物在滚动波旋转器上混合10min,然后在55℃加热5min,直到产生均匀的溶液。将该溶液通过1微米PTFE膜过滤。(活动B)将反应混合物作为湿膜沉积:使用配备以具有5mil间隙的伯德棒的恒速刮涂机,将该反应混合物施加到3mil的聚酯薄膜基底上。(活动C)促进湿膜变成干SOF:将支撑该湿层的聚酯薄膜片快速转移到预热到120℃的主动通风炉中,并且放置加热5min。这些活动提供了厚度3-5微米的膜。将下面的光致变色分子引入SOF中:

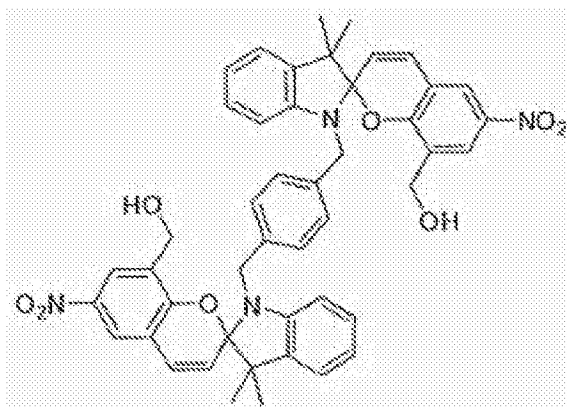
[0524] (1) 螺吡喃-OH(官能化SOF封端构建嵌段)

[0525]



[0526] (2) 双螺吡喃2-OH(官能化SOF构建嵌段)

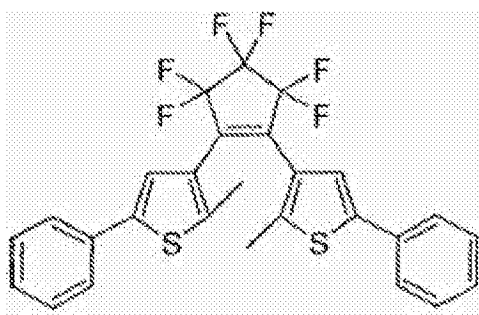
[0527]



[0528] (3) 螺噻嗪(复合体SOF)

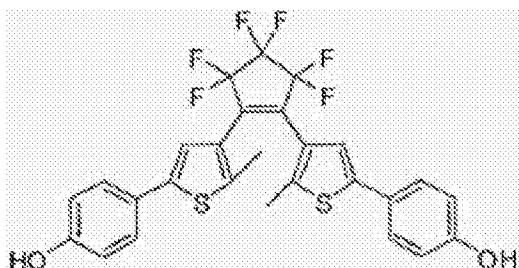
[0529] (4) DTE(复合体SOF)

[0530]



[0531] (5) DTE2-OH(官能SOF构建嵌段)

[0532]



[0533] 全部所形成的配方是基本上是无缺陷膜,但是光致变色性分子 (4) 和 (5) 表现最佳。

[0534]

光反应变色分子	合成的颜色	在 364nm 写入 6s 后的颜色	擦除性?
仅仅 SOF	浅黄色	n/a	n/a
(4)DTE(复合体 SOF)	浅黄色	深紫色	是
(5)DTE2-OH (官能 SOF 构建嵌段)	浅绿色	深紫色	是

[0535] 具有分子 (4) 和 (5) 的光致变色SOF的UV-可见光谱清楚地证明了该光致变色SOF膜的着色(在UVA 写入后存在着集中在~600nm的宽的吸收)和可擦除能力(在可见光擦除(erase)后,损失了~600nm吸收率)。该光致变色响应与聚合物基质体系在写入/擦除速度和图象对比度方面是相当的。这表明该SOF膜不影响这些DTE类型光致变色材料的性能。

[0536] 为了测试化学/环境/机械稳定性,将光致变色SOF置于丙酮中15分钟。下表中详细给出了试验观察。具有分子 (5) 的光致变色SOF完全保持了膜完整性和光致变色性能。具有分子 (4) 的光致变色SOF滤出了光致变色组分和作为结果,失去了光致变色活性。

[0537]

样品	在丙酮应力测试之前的光密度	在丙酮应力测试之后的光密度	丙酮应力测试之后的性能
(4)DTE (复合体 SOF)	0.89	0.14	-SOF 很多的保持了完整性(观察到某些溶胀和软化) -光致变色分子滤出到丙酮中 SOF 不再是可写入的
(5)DTE2-OH (官能 SOF 构建嵌段)	0.83	0.91	-SOF 保持完整 -没有观察到光致变色分子的滤出 SOF 具有优异的写入性能

[0538] 将具有分子 (5) 的光致变色SOF置于丙酮中,并且超声波处理5分钟。这是极端的测试,该聚合物基光致变色体系将不能幸存。在从溶剂中除去后,具有分子 (5) 的光致变色SOF

基本上保持了该SOF完整性,并且在与曝露于UV LED装置时大致相同水平(即,保存了光致变色活性)下写入。来自于光致变色分子(5)(其化学键合到SOF结构上)的光致变色SOF没有从该SOF中滤出,并且能够经受苛刻的化学(丙酮溶剂)和机械(超声破碎)应力。

[0539] 很显然上面公开的几种和其他特征和功能,或者其可替代项,可以理想的组合到许多其他不同的体系或者应用中。不同的目前无法预测的或者不曾预料到的其中的选项,变化,改变或者改进可以随后由本领域技术人员来进行,这些也打算包括在下面的权利要求中。除非权利要求中另有明确表述,否则权利要求的步骤或者组成应当不表示或者引入来自说明书或者任何其他权利要求的任何具体的次序,数目,位置,尺寸,形状,角度,颜色或者材料。

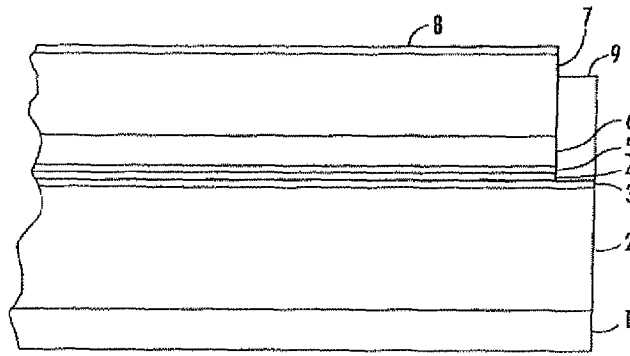


图 1

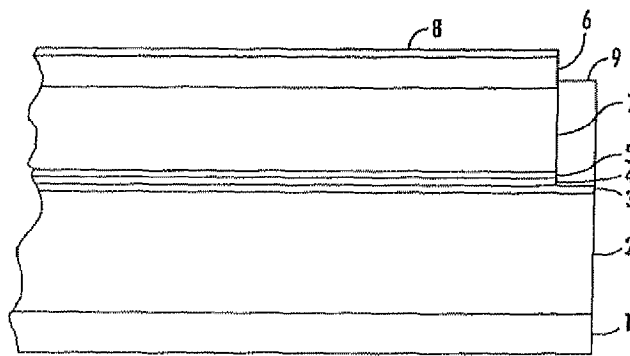


图 2

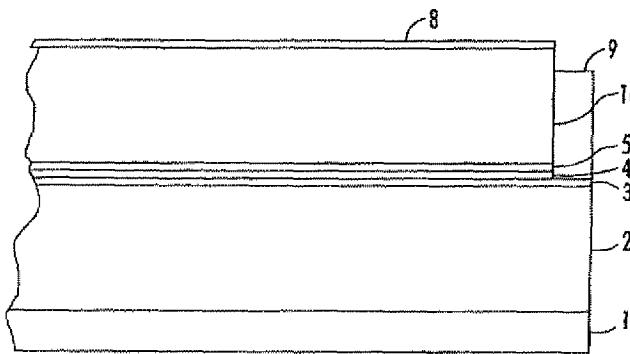


图 3

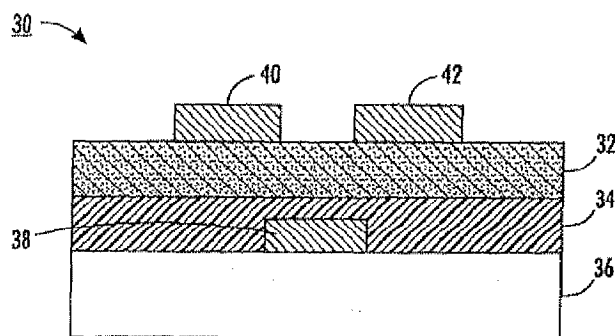


图 4

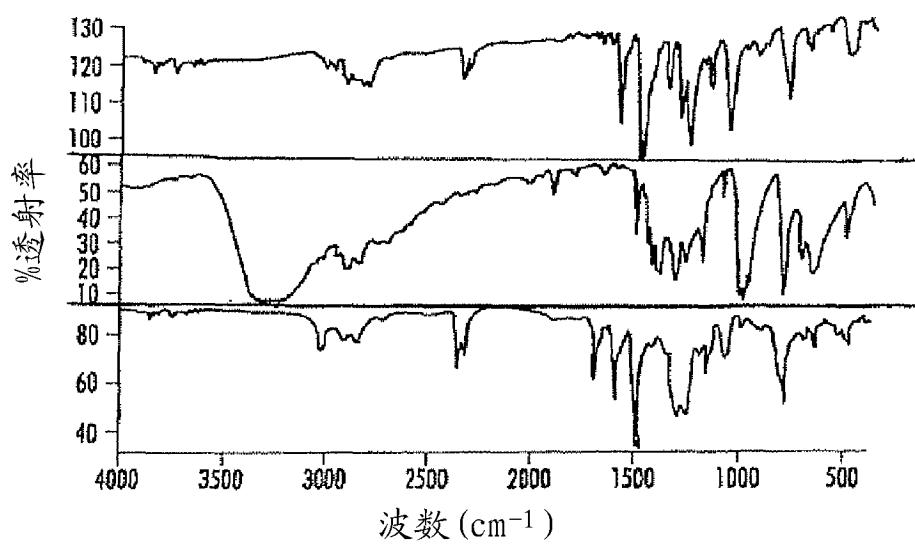


图 5

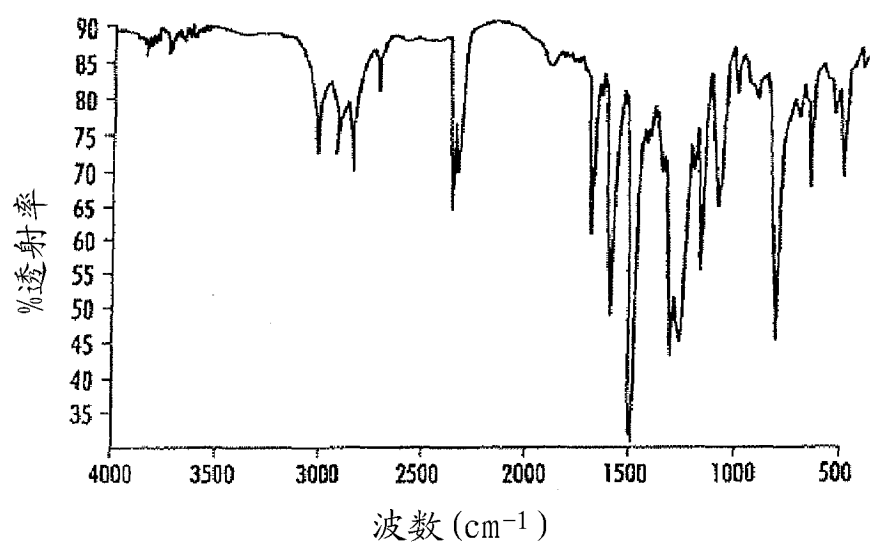


图 6

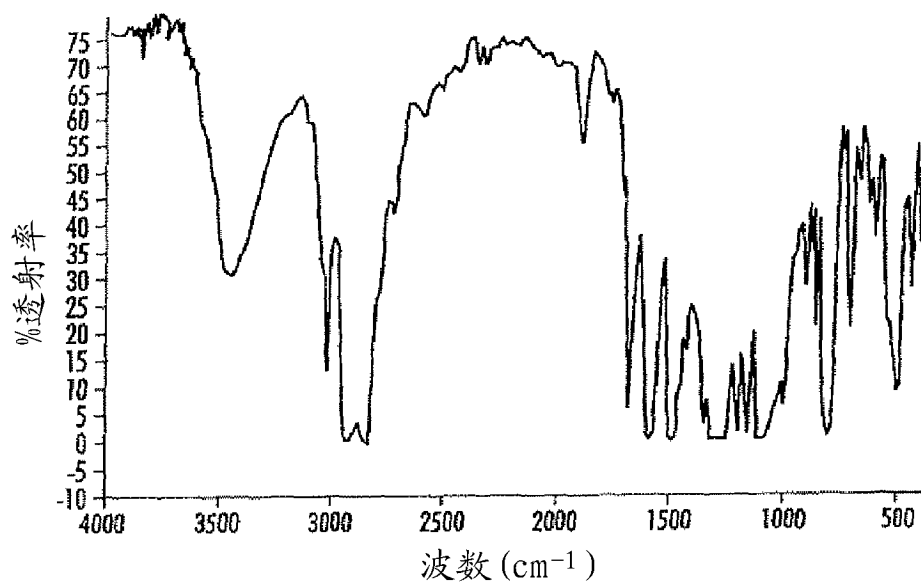


图 7

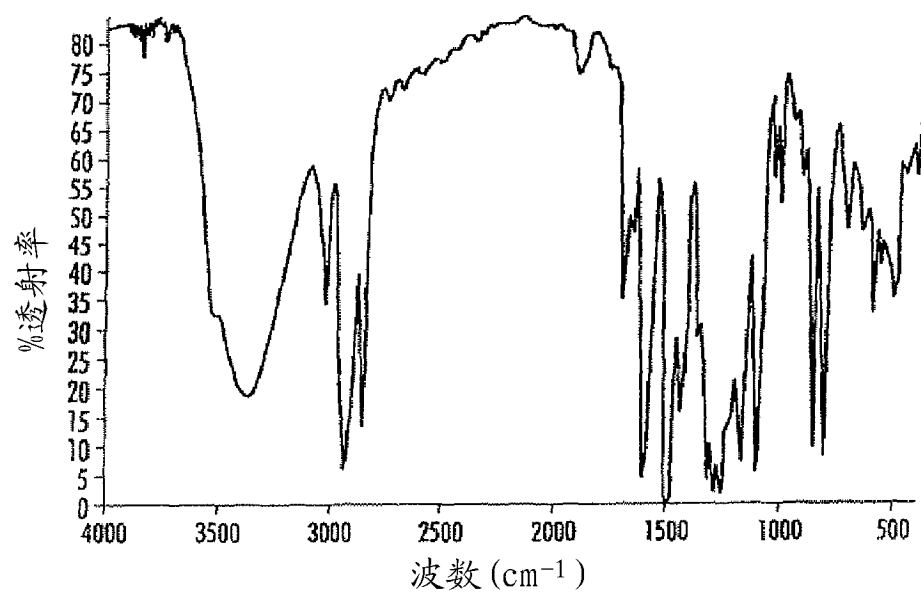


图 8

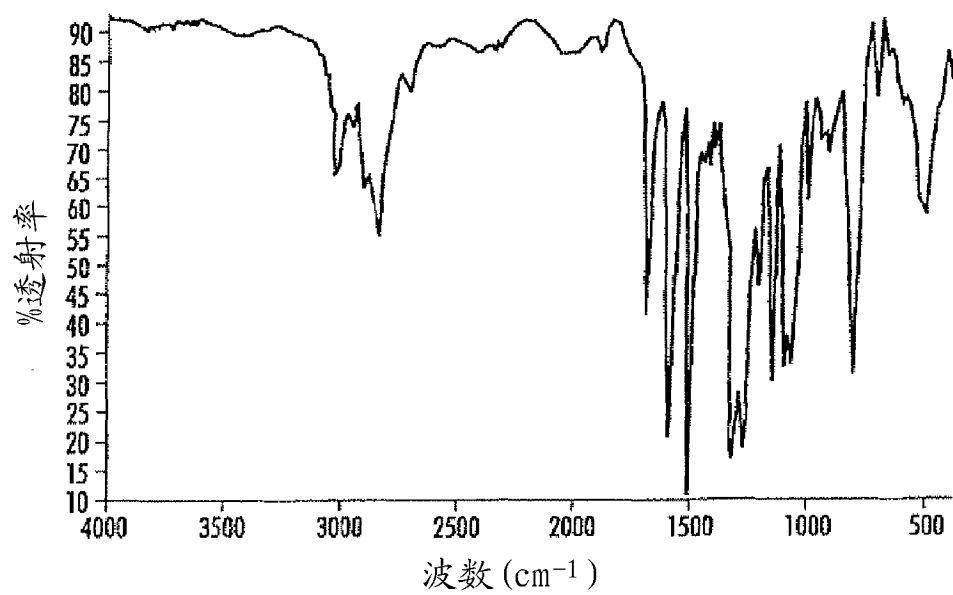


图 9

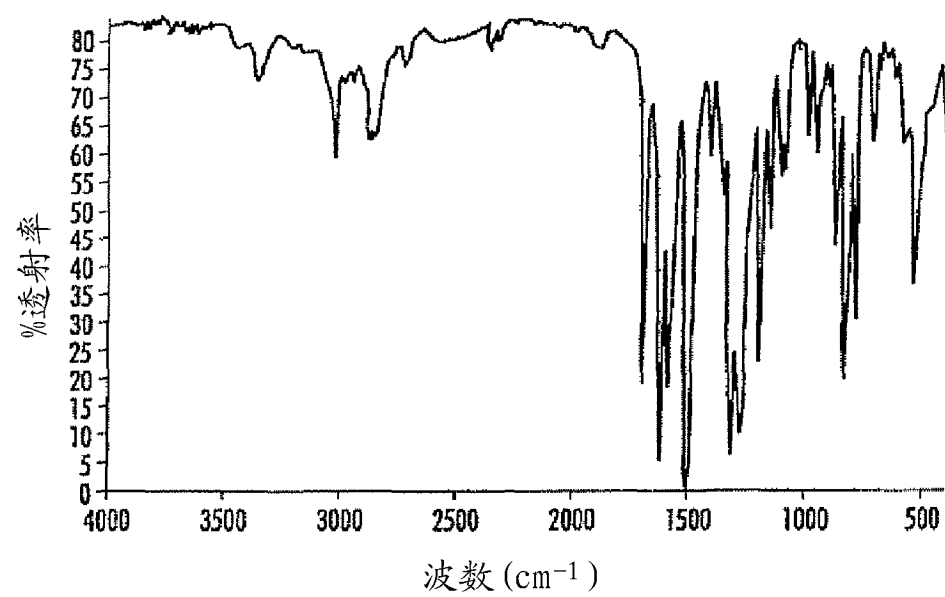


图 10

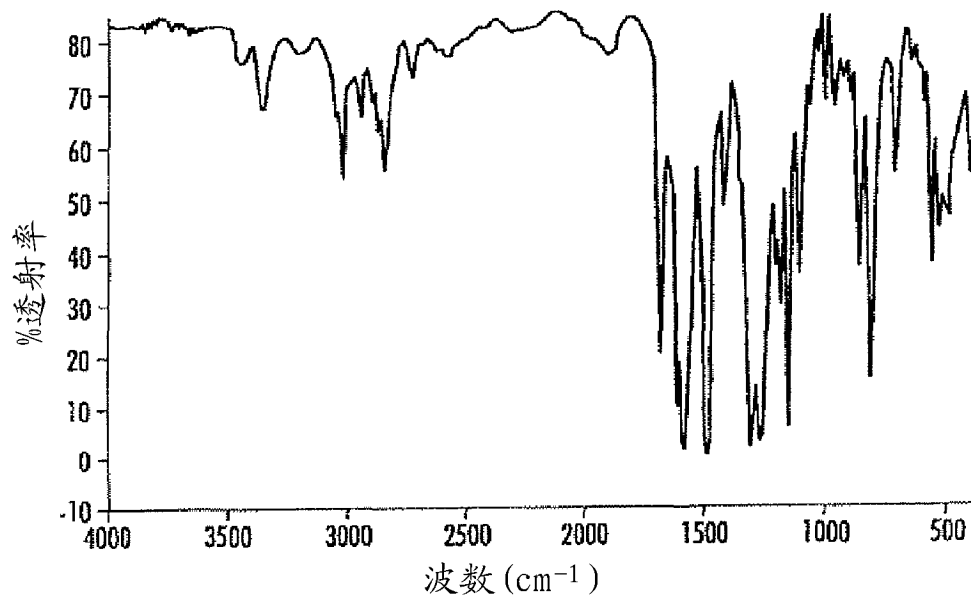


图 11

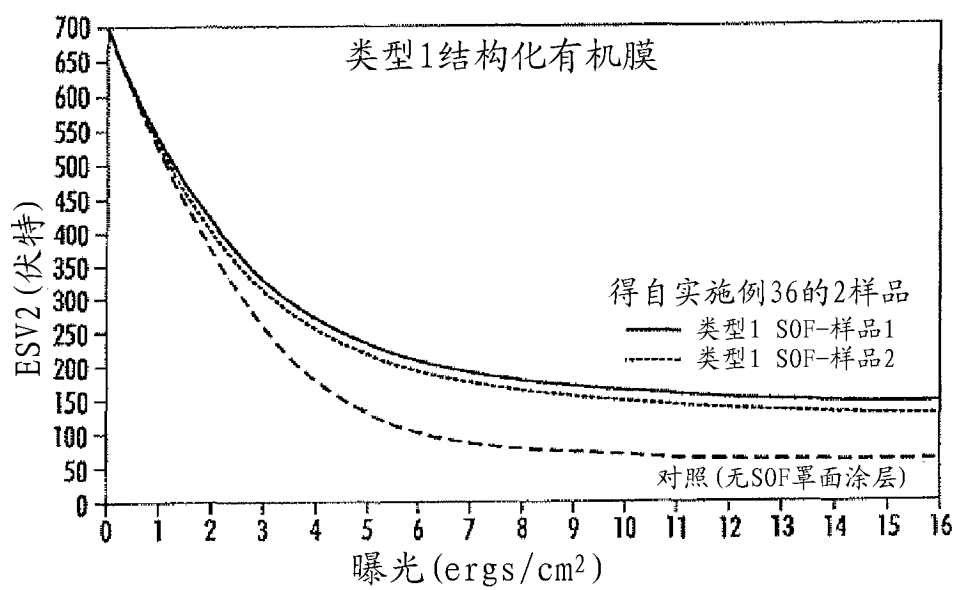


图 12

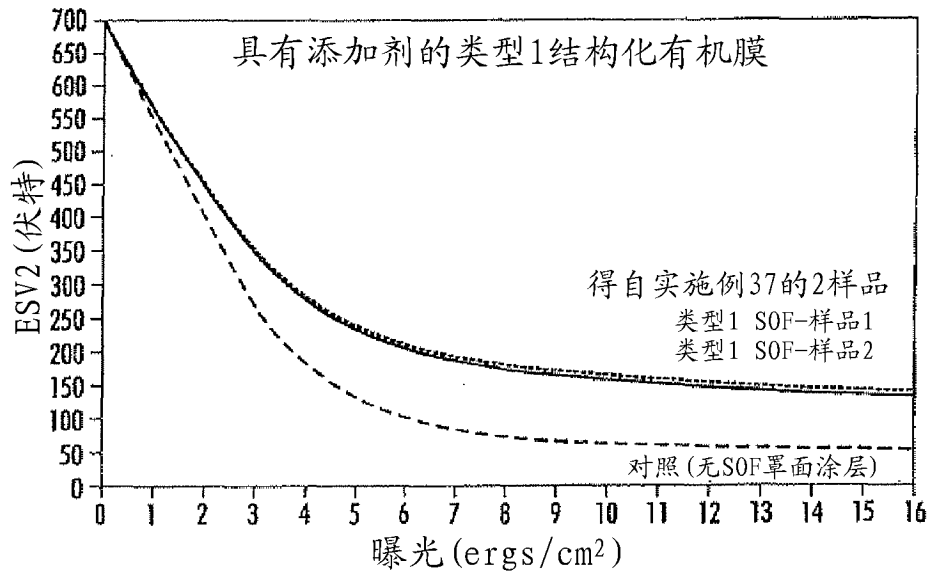


图 13

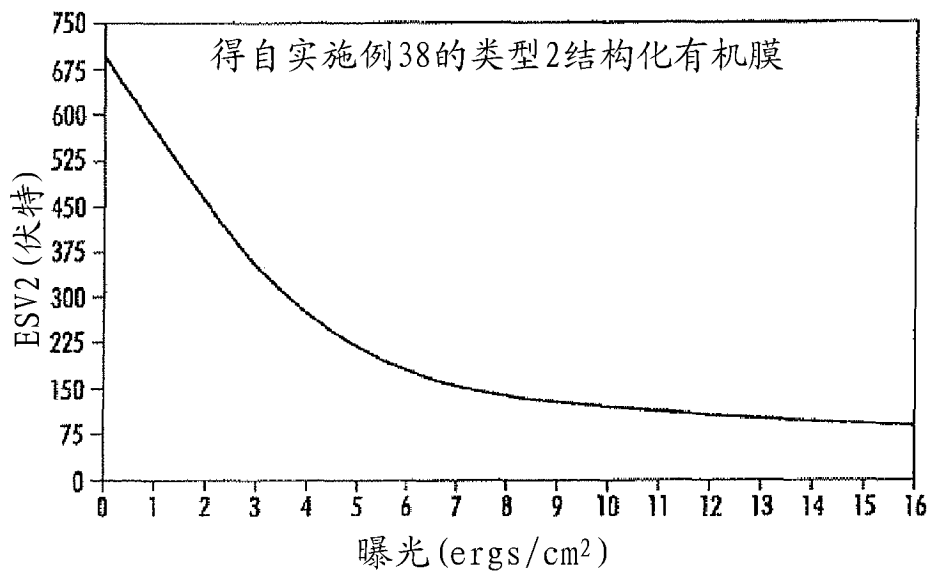


图 14

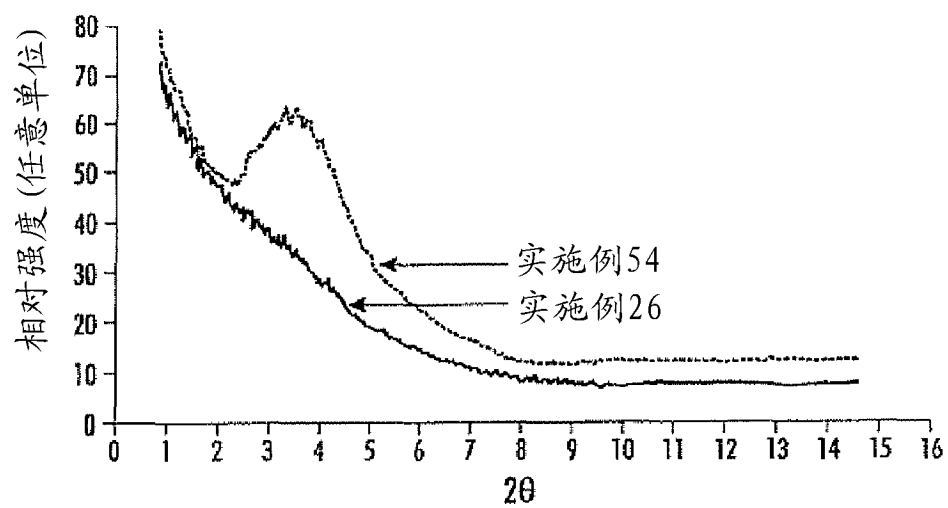


图 15