



(10) **DE 10 2011 079 277 B4** 2019.01.31

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 079 277.5**
(22) Anmeldetag: **15.07.2011**
(43) Offenlegungstag: **05.07.2012**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **31.01.2019**

(51) Int Cl.: **C09K 3/00** (2006.01)
G03G 5/05 (2006.01)
G03G 5/147 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
12/845,053 **28.07.2010** **US**

(73) Patentinhaber:
Xerox Corp., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Cote, Adrien P., Clarkson, Ontario, CA; Heuft,
Matthew A., Oakville, Ontario, CA**

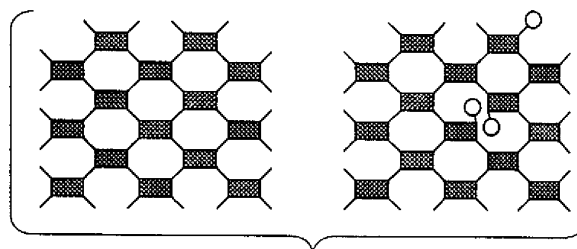
(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2004 / 0 171 482	A1
US	2006 / 0 154 807	A1
US	2006 / 0 183 993	A1
US	2006 / 0 204 742	A1
US	2008 / 0 107 980	A1
EP	2 408 572	A1
WO	2010/ 102 027	A1

Auszug EP-Register zu EP 2408572 A1

(54) Bezeichnung: **Strukturierter organischer Film und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Strukturierter organischer Film (SOF), umfassend eine Vielzahl von Segmenten, eine Vielzahl von Verknüpfungseinheiten, die als kovalentes organisches Netzwerk (COF) angeordnet sind, wobei das SOF-Netzwerk eine Stabilisierungseinheit umfasst, die über eine Verknüpfungseinheit an das SOF-Netzwerk gebunden ist, wobei die Segmente mindestens zwei funktionelle Gruppen umfassen, welche die Segmente miteinander verknüpfen, wobei die Verknüpfungseinheit eine aus einer chemischen Bindung bestehende Verknüpfungseinheit oder eine aus einer chemischen Gruppe bestehende Verknüpfungseinheit ist, wobei die Stabilisierungseinheit eine einzige funktionelle Gruppe umfasst, welche die Stabilisierungseinheit mit einem Segment verknüpft, mit der Massgabe, dass die Stabilisierungseinheit kein photochromes Molekül ist.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen strukturierten organischen Film und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Materialien, deren chemische Struktur aus Molekülen besteht, die durch kovalente Bindungen zu ausgedehnten Strukturen verknüpft sind, können in zwei Klassen eingeteilt werden: (1) Polymere und vernetzte Polymere sowie (2) kovalente organische Netzwerke (die auch als kovalent verknüpfte organische Gerüstverbindungen bekannt sind).

[0003] Die erste Klasse, Polymere und vernetzte Polymere, wird typischerweise durch die Polymerisation von molekularen Monomeren zur Bildung langer, linearer Ketten von kovalent gebundenen Molekülen verkörpert. Verfahren der Polymerchemie können dann wiederum eine anschließende oder gleichzeitige „Vernetzung“ polymerisierter Ketten erlauben. Die Natur der Polymerchemie bietet nur eine geringe Steuerung der Struktur des gebildeten Materials auf molekularem Niveau; so ist z. B. die Organisation der Polymerketten und das Muster der molekularen Monomere in den Ketten meistens zufällig. Beinahe alle Polymere sind amorph, mit Ausnahme einiger linearer Polymere, die sich effizient als geordnete Stäbe ausordnen. Einige Polymermaterialien, insbesondere Blockcopolymere, können geordnete Regionen innerhalb ihrer Masse aufweisen. Die beiden genannten Fälle von Strukturierung von Polymerketten erfolgt nicht durch Konzeption, sondern jegliche Ausordnung auf molekularem Niveau ist eine Folge der natürlichen intermolekularen Packungstendenzen.

[0004] Die zweite Klasse, also kovalente organische Netzwerke (COFs, covalent organic frameworks), unterscheidet sich von der ersten Klasse (Polymere, vernetzte Polymere) insofern es beabsichtigt ist, dass COFs hoch strukturiert sind. In der COF-Chemie werden molekulare Komponenten als molekulare Baueinheiten bezeichnet und nicht als Monomere. Während der COF-Synthese reagieren molekulare Baueinheiten unter Bildung von zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken miteinander. Demzufolge sind molekulare Baueinheiten im gesamten COF-Material ausgeordnet und die molekularen Baueinheiten sind über starke kovalente Bindungen miteinander verknüpft.

[0005] Bisher entwickelte COFs sind typischerweise Pulver mit hoher Porosität und Materialien mit außergewöhnlich geringer Dichte. COFs können rekordverdächtige Mengen an Argon und Stickstoff einlagern. Obwohl diese herkömmlichen COFs von Nutzen sind, besteht ein Bedarf, der Gegenstand der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist, nach neuen Materialien, die Vorteile gegenüber herkömmlichen COFs in Bezug auf verbesserte Eigenschaften bieten.

[0006] EP 2408572 A1 betrifft strukturierte SOFs, wobei das Netzwerk aus einer Vielzahl von Segmenten und einer Vielzahl von Verknüpfungseinheiten gebildet wird, wobei das Netzwerk eine sekundäre Komponente enthält und wobei das SOF einen wesentlichen defektfreien Film bildet.

[0007] In Ausführungsformen wird ein stabilisierter, strukturierter organischer Film geschaffen, der eine Stabilisierungseinheit, eine Vielzahl von Segmenten und eine Vielzahl von Verknüpfungseinheiten umfasst, die als kovalentes organisches Netzwerk angeordnet sind, wobei das kovalente organische Netzwerk auf einer makroskopischen Ebene ein Film ist, wie in Anspruch 1 definiert ist.

[0008] Weitere Aspekte der vorliegenden Offenbarung werden im Verlauf der folgenden Beschreibung und unter Bezug auf die folgenden Figuren offensichtlich, wobei die Figuren erläuternde Ausführungsformen darstellen:

Fig. 1 stellt den Unterschied zwischen einem typischen SOF und einem stabilisierten SOF dar. Linke Seite: Darstellung eines typischen SOF-Netzwerks; rechte Seite: Darstellung eines stabilisierten SOF, welche die Unterbrechungen im Netzwerk und kovalent verknüpfte Stabilisierungsgruppen zeigt (Kreis).

Fig. 2 stellt eine vereinfachte Seitenansicht eines beispielhaften Photorezeptors dar, in den ein SOF der vorliegenden Offenbarung eingearbeitet ist.

Fig. 3 stellt eine vereinfachte Seitenansicht eines zweiten beispielhaften Photorezeptors dar, in den ein SOF der vorliegenden Offenbarung eingearbeitet ist.

Fig. 4 stellt eine vereinfachte Seitenansicht eines dritten beispielhaften Photorezeptors dar, in den ein SOF der vorliegenden Offenbarung eingearbeitet ist.

Fig. 5 stellt eine vereinfachte Seitenansicht eines ersten beispielhaften Dünnschichttransistors dar, in den ein SOF der vorliegenden Offenbarung eingearbeitet ist.

Fig. 6 ist eine graphische Darstellung, welche das Fourier-Transformations-Infrarotspektrum der Produkte von Mischungen aus Kontrollexperimenten vergleicht, wobei nur N4,N4,N4',N4'-Tetrakis(4-(methoxymethyl)phenyl)biphenyl-4,4'-diamin zu der flüssigen Reaktionsmischung gegeben wurde (oben), wobei nur Benzol-1,4-dimethanol zu der flüssigen Reaktionsmischung gegeben wurde (Mitte) und wobei die für die Bildung eines strukturierten SOF vom Typ 2 erforderlichen Bestandteile in der flüssigen Reaktionsmischung enthalten sind (unten).

Fig. 7 ist eine graphische Darstellung einer photoinduzierten Entladungskurve (PIEK), welche die Photoleitfähigkeit einer Überzugsschicht aus einem strukturierten organischen Film vom Typ 2 zeigt.

Fig. 8 ist eine graphische Darstellung der TGA-Kurven für ein stabilisiertes SOF im Vergleich zu einem nicht stabilisierten SOF.

Fig. 9 ist eine graphische Darstellung verschiedener Spannungs-Dehnungs-Kurven für stabilisierte SOF im Vergleich zu einem nicht stabilisierten SOF.

Fig. 10 ist eine graphische Darstellung einer photoinduzierten Entladungskurve (PIEK), welche die Photoleitfähigkeit von verschiedenen Überzugsschichten zeigt.

Fig. 11 ist eine graphische Darstellung von Zyklusdaten, die für verschiedene Überzugsschichten erhalten wurden.

DETAILLERTE BESCHREIBUNG

[0009] „Strukturierter organischer Film“ (SOF) bezieht sich auf ein COF, das auf makroskopischer Ebene ein Film ist. Zu der SOF-Formulierung für das SOF ist eine Stabilisierungseinheit oder eine Gruppe zugegeben, die (nach der Filmbildung) letztlich an das SOF bindet.

[0010] „SOF“ bezieht sich auf ein kovalentes organisches Netzwerk (COF), das auf makroskopischer Ebene ein Film ist. Der Begriff „makroskopische Ebene“ bezieht sich zum Beispiel auf die Beobachtung der vorliegenden SOFs durch das bloße Auge. Auch wenn COFs auf „mikroskopischer Ebene“ oder „molekularer Ebene“ ein Netzwerk sind (welche die Anwendung leistungsstarker Vergrößerungsgeräte erfordern oder unter Verwendung von Beugungsverfahren bewertet werden), unterscheidet sich das vorliegende SOF auf „makroskopischer Ebene“ grundlegend, da der Film zum Beispiel um Größenordnungen größer in der Abdeckung ist als COF-Netzwerke auf mikroskopischer Ebene. Die hierin beschriebenen SOFs weisen makroskopische Morphologien auf, die sich von den vorher synthetisierten typischen COFs deutlich unterscheiden.

[0011] Zusätzlich ist das SOF-Netzwerk, wenn eine Stabilisierungseinheit in das SOF eingeführt wird, an der Stelle, an der die Stabilisierungseinheit vorhanden ist, lokal „unterbrochen“. Diese SOF-Zusammensetzungen sind „kovalent dotiert“, da ein Fremdmolekül an das SOF-Netzwerk gebunden ist, wenn Stabilisierungseinheiten vorhanden sind. Stabilisierte SOF-Zusammensetzungen können die Eigenschaften von SOFs ohne Veränderung der einzelnen Baueinheiten verändern. Zum Beispiel können die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der stabilisierten SOF, bei denen das SOF-Netzwerk unterbrochen ist, sich von denen eines nicht stabilisierten SOF unterscheiden.

[0012] Die SOFs der vorliegenden Offenbarung sind auf makroskopischer Ebene fehlerfreie SOFs oder fehlerfreie SOFs mit kontinuierlichen kovalenten organischen Netzwerken, die sich über größere Längenskalen erstrecken können, wie zum Beispiel über eine Länge von sehr viel mehr als einem Millimeter bis Längen wie z. B. einem Meter und - theoretisch - bis hin zu mehreren hundert Metern. Ebenso vorteilhaft ist, dass die SOFs zu großen Aspektverhältnissen neigen, wobei zwei Dimensionen eines SOF typischerweise sehr viel größer sind als die dritte. SOFs weisen auffallend weniger makroskopische Kanten und unverbundene externe Oberflächen als eine Ansammlung von COF-Partikeln auf.

[0013] In Ausführungsformen kann ein „fehlerfreies SOF“ aus einer Reaktionsmischung gebildet werden, die auf der Oberfläche eines darunter liegenden Substrats abgeschieden wurde. Der Begriff „fehlerfreies SOF“ bezieht sich zum Beispiel auf ein SOF, das von dem darunter liegenden Substrat, auf dem es gebildet wurde, gegebenenfalls entfernt werden kann und keine Fehler, Poren oder Lücken aufweist, die größer als der Abstand zwischen den Kernen von zwei benachbarten Segmenten pro Quadratzentimeter sind; wie zum Beispiel pro cm² weniger als 10 Fehler, Poren oder Lücken mit einem Durchmesser von mehr als etwa 250 Nanometer, oder pro cm² weniger als 5 Fehler, Poren oder Lücken mit einem Durchmesser von mehr als etwa 100 Nanometer.

[0014] In Ausführungsformen umfasst das SOF mindestens ein Atom eines Elements, das nicht Kohlenstoff ist, wie z. B. mindestens ein Atom, das aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff,

Silicium, Phosphor, Selen, Fluor, Bor und Schwefel ausgewählt wird. In weiteren Ausführungsformen ist das SOF ein Boroxin-, Borazin-, Borsilikat- und Boronatester-freies SOF.

Molekulare Baueinheiten

[0015] Die SOFs der vorliegenden Offenbarung umfassen molekulare Baueinheiten mit einem Segment (S) und funktionellen Gruppen (Fg). Molekulare Baueinheiten benötigen mindestens zwei funktionelle Gruppen ($x \geq 2$) und enthalten eine einzige Art von funktionellen Gruppen. Funktionelle Gruppen sind reaktive chemische Reste der molekularen Baueinheiten, die an der chemischen Reaktion teilnehmen, um Segmente während des SOF-Bildungsverfahrens miteinander zu verknüpfen. Ein Segment ist der Teil der molekularen Baueinheit, der die funktionellen Gruppen trägt und alle Atome umfasst, die nicht mit den funktionellen Gruppen zusammenhängen. Des Weiteren bleibt die Zusammensetzung eines Segments einer molekularen Baueinheit nach der SOF-Bildung unverändert.

Funktionelle Gruppe

[0016] Funktionelle Gruppen sind reaktive chemische Reste der molekularen Baueinheiten, die an der chemischen Reaktion teilnehmen, um Segmente während des SOF-Bildungsverfahrens miteinander zu verknüpfen. Funktionelle Gruppen können aus einem einzelnen Atom bestehen oder funktionelle Gruppen können aus mehr als einem Atom bestehen. Die atomaren Zusammensetzungen der funktionellen Gruppen sind solche Zusammensetzungen, die normalerweise mit reaktiven Resten in chemischen Verbindungen in Zusammenhang gebracht werden. Nicht einschränkende Beispiele für funktionelle Gruppen umfassen Halogene, Alkohole, Ether, Ketone, Carbonsäuren, Ester, Carbonate, Amine, Amide, Imine, Harnstoffe, Aldehyde, Isocyanate, Tosylate, Alkene, Alkine und dergleichen.

[0017] Molekulare Baueinheiten enthalten eine Vielzahl an chemischen Resten, aber nur eine Untergruppe dieser chemischen Reste ist dazu bestimmt, während des SOF-Bildungsverfahrens eine funktionelle Gruppe zu sein. Ob ein chemischer Rest als funktionelle Gruppe betrachtet wird oder nicht, hängt von den Reaktionsbedingungen ab, die für das SOF-Bildungsverfahren gewählt werden. Funktionelle Gruppen (Fg) bezeichnen eine chemische Einheit, die eine reaktive Einheit ist, das heißt eine funktionelle Gruppe während des SOF-Bildungsverfahrens.

[0018] Im SOF-Bildungsverfahren wird die Zusammensetzung einer funktionellen Gruppe durch den Verlust von Atomen, den Gewinn von Atomen oder sowohl Verlust als auch Gewinn von Atomen verändert oder die funktionelle Gruppe kann vollständig verloren gehen. Im SOF werden vorher mit den funktionellen Gruppen verknüpfte Atome mit Verknüpfungseinheiten verbunden, welche die chemischen Einheiten zur Verbindung der Segmenten untereinander darstellen. Funktionelle Gruppen haben eine jeweils charakteristische Chemie und Fachleute können im Allgemeinen in den vorliegenden molekularen Baueinheiten das/die Atom(e) erkennen, welche die funktionelle(n) Gruppe(n) ausmachen. Es ist anzumerken, dass ein Atom oder eine Gruppe von Atomen, die als Teil der funktionellen Gruppe der molekularen Baueinheit identifiziert wurde, in der Verknüpfungseinheit des SOF bewahrt werden können. Verknüpfungseinheiten werden im Folgenden beschrieben.

Stabilisierungseinheit

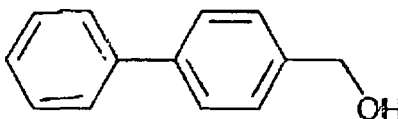
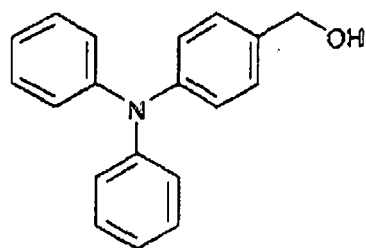
[0019] Stabilisierungseinheiten der vorliegenden Offenbarung sind Moleküle, welche das regelmäßige Netzwerk von kovalent gebundenen Baueinheiten, die normalerweise in einem SOF vorhanden sind, „unterbrechen“. Die Unterschiede zwischen einem SOF und einem stabilisierten SOF sind in **Fig. 1** dargestellt. Stabilisierte SOF-Zusammensetzungen sind durchstimmbare Materialien, deren Eigenschaften durch Art und Menge der eingeführten Stabilisierungseinheit variiert werden können. Stabilisierungseinheiten umfassen eine einzige Art von funktionellen Gruppen und/oder chemischen Einheiten.

[0020] In Ausführungsformen können die Stabilisierungseinheiten eine Struktur aufweisen, die mit keiner der Strukturen der molekularen Baueinheiten, die in die SOF-Formulierung gegeben werden, aus der (nach der Filmbildung) letztlich das SOF wird, verwandt sind.

[0021] In Ausführungsformen haben die Stabilisierungseinheiten eine Struktur, die im Wesentlichen der Struktur von einem der molekularen Baueinheiten entspricht (wie z. B. den molekularen Baueinheiten für SOFs die in den US-Patenten 8093347 B2, 8436130 B2, 8357432 B2, 8394495 B2, 8389060 B2 und 9097995 B2 sowie der US-Patentanmeldung der Anmeldenummer US 2011-0305876 A1 beschrieben werden), die zu der SOF-Formulierung gegeben werden, bei der jedoch eine oder mehrere der an der Baueinheit vorhandenen

funktionellen Gruppen entweder fehlt oder durch eine andere chemische Einheit oder funktionelle Gruppe ersetzt wurde, die nicht an einer chemischen Reaktion (mit der/den funktionellen Gruppe(n) der anfänglich vorhandenen Baueinheiten) teilnehmen, um die Segmente während des SOF-Bildungsverfahrens miteinander zu verknüpfen.

[0022] Zum Beispiel bei einer molekularen Baueinheit wie z. B. Tris-(4-hydroxymethyl)triphenylamin: können unter den vielen möglichen Stabilisierungseinheiten, die verwendet werden können, geeignete Stabilisierungseinheiten zum Beispiel



und

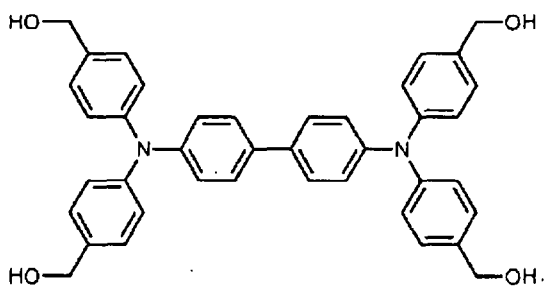
umfassen.

[0023] Eine Stabilisierungsgruppe mit einer Struktur, die nicht mit der molekularen Baueinheit verwandt ist, kann zum Beispiel eine Alkyleinheit sein (zum Beispiel eine verzweigte oder unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, die von einem Alkan abstammt und die allgemeine Formel C_nH_{2n+1} aufweist, in der n eine Zahl von 1 oder mehr ist), in der eines oder mehrere der Wasserstoffatome durch eine -OH-Gruppe ersetzt wurde. In solch einer Formulierung würde eine Reaktion zwischen der Stabilisierungseinheit und der molekularen Baueinheit, zum Beispiel eine säurekatalysierte Reaktion zwischen den Alkohol(-OH)gruppen die Stabilisierungseinheit und die molekularen Baueinheiten durch die Bildung von (verbindenden) Ethergruppen miteinander verknüpfen.

[0024] In Ausführungsformen sind die Stabilisierungseinheitsmoleküle monofunktionalisiert. Die Stabilisierungseinheiten umfassen nur eine einzige geeignete oder komplementäre funktionelle Gruppe (wie oben beschrieben), die an einer chemischen Reaktion teilnimmt, um Segmente während des SOF-Bildungsprozesses miteinander zu verknüpfen, und können somit keine Brücken zu weiteren benachbarten molekularen Baueinheiten aufbauen (bis eine Baueinheit mit einer geeigneten oder komplementären funktionellen Gruppe zugegeben wird, wie z. B. wenn ein zusätzliches SOF über einer stabilisierten SOF-Grundschrift gebildet wird und ein mehrschichtiges SOF gebildet wird).

[0025] Wenn solche Stabilisierungseinheiten in die SOF-Beschichtungslösung eingeführt werden, werden beim Härten Unterbrechungen im SOF-Netzwerk eingeführt. Unterbrechungen im SOF-Netzwerk sind daher Stellen, an denen die einzelne geeignete oder komplementäre funktionelle Gruppe der Stabilisierungseinheit mit der molekulare Baueinheit reagiert hat und lokal die Ausbreitung des SOF-Netzwerks terminiert (oder stabilisiert) und das regelmäßige Netzwerk von kovalent gebundenen Baueinheiten, die normalerweise in einem SOF vorhanden sind, unterbricht. Die Art der Stabilisierungseinheit (oder Struktur der Stabilisierungseinheit), die in das SOF-Netzwerk eingeführt wird, kann zur Abstimmung der Eigenschaften des SOF verwendet werden.

[0026] In Ausführungsformen können die molekularen Baueinheiten x funktionelle Gruppen aufweisen (wobei x drei oder mehr ist) und die Stabilisierungseinheitsmoleküle können ein Stabilisierungseinheitsmolekül mit x - 1 funktionellen Gruppen umfassen, die geeignete oder komplementäre funktionelle Gruppen sind (wie oben beschrieben) und an einer chemischen Reaktion zur Verknüpfung von Segmenten während des SOF-Bildungsverfahrens teilnehmen. Zum Beispiel wäre x bei Tris-(4-hydroxymethyl)triphenylamin (oben) drei, und x wäre für die unten dargestellte Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]biphenyl-4,4'-diamin vier:



[0027] Ein Stabilisierungseinheitsmolekül mit $x - 1$ funktionellen Gruppen, die geeignete oder komplementäre funktionelle Gruppen sind (wie oben beschrieben) und an einer chemischen Reaktion zur Verknüpfung von Segmenten während des SOF-Bildungsverfahrens teilnehmen, würde 2 funktionelle Gruppen (bei einer Baueinheit wie z. B. Tris-(4-hydroxymethyl)triphenylamin) bzw. 3 funktionelle Gruppen (bei N,N,N',N'-Tetrakis[(4-hydroxymethyl)phenyl]biphenyl-4,4'-diamin) aufweisen, die geeignete oder komplementäre funktionelle Gruppen sind (wie oben beschrieben) und an einer chemischen Reaktion zur Verknüpfung von Segmenten während des SOF-Bildungsverfahrens teilnehmen.

[0028] In Ausführungsformen kann die Stabilisierungseinheit eine Mischung aus Stabilisierungseinheiten umfassen, wie z. B. eine beliebige Kombination aus einer ersten Stabilisierungseinheit, einer zweiten Stabilisierungseinheit, einer dritten Stabilisierungseinheit, einer vierten Stabilisierungseinheit usw., wobei die Struktur der Stabilisierungseinheit variiert. In Ausführungsformen kann die Struktur einer Stabilisierungseinheit oder einer Kombination aus mehreren Stabilisierungseinheiten so gewählt werden, dass die chemischen und physikalischen Einheiten des SOF verstärkt oder abgeschwächt werden, oder die Identität der chemischen Einheiten oder funktionellen Gruppe(n), die nicht für eine Teilnahme an der chemischen Reaktion zur Verknüpfung von während des SOF-Bildungsprozesses vorhandenen Segmenten miteinander geeignet oder komplementär sind, kann zur Bildung einer Mischung aus Stabilisierungseinheiten variiert werden. So kann die Art der Stabilisierungseinheit, die in das SOF-Netzwerk eingeführt wird, ausgewählt werden, um eine gewünschte Eigenschaft des SOF einzuführen oder abzustimmen.

[0029] In Ausführungsformen enthält ein SOF Segmente, die sich nicht an Kanten des SOF befinden, die durch Verknüpfungseinheiten mit mindestens drei weiteren Segmenten und/oder Stabilisierungseinheiten verbunden sind. Zum Beispiel umfasst das SOF in Ausführungsformen mindestens eine symmetrische Baueinheit, die aus der Gruppe bestehend aus idealen dreieckigen Baueinheiten, verzerrten dreieckigen Baueinheiten, idealen tetraedrischen Baueinheiten, verzerrten tetraedrischen Baueinheiten, idealen quadratischen Baueinheiten und verzerrten quadratischen Baueinheiten ausgewählt wird. In Ausführungsformen enthält ein SOF vom Typ 2 und 3 mindestens einen Segmenttyp, der sich nicht an Kanten des SOF befinden und durch Verknüpfungseinheiten mit mindestens drei weiteren Segmenten und/oder Stabilisierungsgruppen verbunden sind. Zum Beispiel umfasst das SOF in Ausführungsformen mindestens eine symmetrische Baueinheit, die aus der Gruppe bestehend aus idealen dreieckigen Baueinheiten, verzerrten dreieckigen Baueinheiten, idealen tetraedrischen Baueinheiten, verzerrten tetraedrischen Baueinheiten, idealen quadratischen Baueinheiten und verzerrten quadratischen Baueinheiten ausgewählt wird.

[0030] In Ausführungsformen umfasst das SOF eine Vielzahl an Segmenten, wobei alle Segmente eine identische Struktur aufweisen, und eine Vielzahl von Verknüpfungseinheiten, die eine identische Struktur haben können oder auch nicht, wobei die Segmente, die sich nicht an Kanten des SOF befinden über Verknüpfungseinheiten mit mindestens drei weiteren Segmenten und/oder Stabilisierungseinheiten verbunden sind. In Ausführungsformen umfasst das SOF eine Vielzahl an Segmenten, wobei die Vielzahl an Segmenten mindestens ein erstes und ein zweites Segment umfasst, die sich in ihrer Struktur unterscheiden, und wobei das erste Segment durch Verknüpfungseinheiten mit mindestens drei weiteren Segmenten und/oder Stabilisierungsgruppen verbunden ist, sofern es sich nicht an der Kante des SOF befindet.

[0031] In Ausführungsformen umfasst das SOF eine Vielzahl an Verknüpfungseinheiten, die mindestens eine erste und eine zweite Verknüpfungseinheit mit unterschiedlicher Struktur umfassen, und eine Vielzahl an Segmenten, die entweder mindestens ein erstes und ein zweites Segment mit unterschiedlicher Struktur umfassen, wobei das erste Segment, sofern es sich nicht an den Kanten des SOF befindet, mit mindestens drei anderen Segmenten und/oder Stabilisierungsgruppen verknüpft ist, wobei mindestens eine der Verknüpfungen über die erste Verknüpfungseinheit und mindestens eine der Verknüpfungen über die zweite Verknüpfungseinheit erfolgt, oder Segmente umfasst, die alle eine identische Struktur aufweisen, wobei die Segmente, die sich

nicht an den Kanten des SOF befinden, über Verknüpfungseinheiten mit mindestens drei anderen Segmenten und/oder Stabilisierungsgruppen verknüpft sind, wobei mindestens eine der Verknüpfungen über die erste Verknüpfungseinheit und mindestens eine der Verbindungen über die zweite Verknüpfungseinheit erfolgt.

Segment

[0032] Ein Segment ist der Teil der molekularen Baueinheit, der die funktionellen Gruppen trägt und alle Atome umfasst, die nicht mit den funktionellen Gruppen zusammenhängen. Des Weiteren bleibt die Zusammensetzung eines Segments einer molekularen Baueinheit nach der SOF-Bildung unverändert. In Ausführungsformen kann das SOF ein erstes Segment umfassen, dessen Struktur die gleiche wie die eines zweiten Segments ist oder sich von ihr unterscheidet. In weiteren Ausführungsformen können die Strukturen des ersten und/oder zweiten Segments die gleichen wie die eines dritten Segments, vierten Segments, fünften Segments usw. sein oder sich von diesen unterscheiden. Ein Segment ist auch der Teil der molekularen Baueinheit, der eine tendenzielle Eigenschaft ermöglichen kann. Tendenzielle Eigenschaften werden später in den Ausführungsformen noch beschrieben.

[0033] In spezifischen Ausführungsformen umfasst das Segment des SOF mindestens ein Atom eines Elements, das nicht Kohlenstoff ist, wie z. B. mindestens ein Atom, das aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Silicium, Phosphor, Selen, Fluor, Bor und Schwefel ausgewählt wird.

[0034] Eine Beschreibung verschiedener beispielhafter molekularer Baueinheiten, Verknüpfungseinheiten, SOF-Arten, Strategien zur Synthese einer bestimmten Art von SOF mit beispielhaften chemischen Strukturen, Baueinheiten, deren Symmetrieelementen behandelt werden, und Klassen beispielhafter molekularer Einheiten sowie Beispiele für Mitglieder von jeder Klasse, die als molekulare Baueinheiten für SOFs dienen können, werden in den US-Patenten 8093347 B2, 8436130 B2, 8357432 B2, 8394495 B2, 8389060 B2 und 9097995 B2 sowie der US-Patentanmeldung der Anmeldenummer US 2011-0305876 A1 mit den jeweiligen Titeln „Structured Organic Films“, „Structured Organic Films Having an Added Functionality“, „Mixed Solvent Process for Preparing Structured Organic Films“, „Composite Structured Organic Films“, „Process For Preparing Structured Organic Films (SOFs) Via a Pre-SOF“, „Electronic Devices Comprising Structured Organic Films“, genauer ausgeführt.

Verknüpfungseinheit

[0035] Eine Verknüpfungseinheit ist eine chemische Einheit, die in einem SOF bei einer chemischen Reaktion zwischen an den molekularen Baueinheiten und/oder Stabilisierungseinheiten vorhandenen, funktionellen Gruppen neu gebildet wird.

[0036] Eine Verknüpfungseinheit kann eine kovalente Bindung, ein einzelnes Atom oder eine Gruppe aus kovalent gebundenen Atomen sein. Ersteres ist als kovalente Bindungsverknüpfungseinheit definiert und kann zum Beispiel eine kovalente Einfachbindung oder eine kovalente Doppelbindung sein und tritt auf, wenn funktionelle Gruppen an allen beteiligten Baueinheiten vollständig verloren gehen. Die zweite Art von Verknüpfungseinheit ist definiert als eine Verknüpfungseinheit aus chemischen Einheiten und kann ein oder mehrere Atome umfassen, die über kovalente Einfachbindungen, kovalente Doppelbindungen oder Kombinationen aus den beiden miteinander verbunden sind. Die in verknüpfenden Gruppen enthaltenen Atome stammen von Atomen, die in funktionellen Gruppen an molekularen Baueinheiten vor dem SOF-Bildungsprozess vorhanden waren. Verknüpfungseinheiten aus chemischen Einheiten können wohlbekannte chemische Gruppen sein, wie z. B. Ester, Ketone, Amide, Imine, Ether, Urethane, Carbonate und dergleichen oder Derivate davon.

[0037] Zum Beispiel wäre bei Verwendung zweier funktioneller Hydroxyl(OH)-Gruppen zur Verbindung von Segmenten in einem SOF über ein Sauerstoffatom die Verknüpfungseinheit das Sauerstoffatom, das auch als eine Ether-Verknüpfungseinheit beschrieben werden könnte. In Ausführungsformen kann das SOF eine erste Verknüpfungseinheit umfassen, dessen Struktur die gleiche wie die einer zweiten Verknüpfungseinheit ist oder sich von ihr unterscheidet. In weiteren Ausführungsformen können die Strukturen der ersten und/oder zweiten Verknüpfungseinheit die gleichen wie die einer dritten Verknüpfungseinheit usw. sein oder sich von diesen unterscheiden.

[0038] Eine Stabilisierungseinheit kann in das SOF in einer beliebigen gewünschten Menge eingebunden werden, sofern das allgemeine SOF-Netzwerk ausreichend erhalten bleibt. Zum Beispiel kann eine Stabilisierungseinheit in Ausführungsformen an mindestens 0,1% aller Verknüpfungseinheiten gebunden sein, aber höchstens an 40% aller in einem SOF vorhandenen Verknüpfungseinheiten, wie z. B. von 0,5% bis 30% oder

von 2% bis 20%. In Ausführungsformen können im Wesentlichen alle Segmente an mindestens eine Stabilisierungseinheit gebunden sein, wobei der Begriff „im Wesentlichen“ sich zum Beispiel auf mehr als 95%, wie z. B. mehr als etwa 99% der Segmente des SOF bezieht. Binden die Stabilisierungseinheiten an mehr als 50% der verfügbaren funktionellen Gruppen an den molekularen Baueinheiten (aus denen die Verknüpfungseinheiten entstehen), können anstelle eines SOF vorwiegend Oligomere, lineare Polymere und molekulare Baueinheiten, die vollständig mit Stabilisierungseinheiten stabilisiert sind, gebildet werden.

[0039] In spezifischen Ausführungsformen umfasst die Verknüpfungseinheit mindestens ein Atom eines Elements, das nicht Kohlenstoff ist, wie z. B. mindestens ein Atom, das aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Silicium, Phosphor, Selen, Fluor, Bor und Schwefel ausgewählt wird.

Metrische Parameter von SOFs

[0040] SOFs weisen ein beliebiges geeignetes Aspektverhältnis auf. In Ausführungsformen weisen SOFs ein Aspektverhältnis von zum Beispiel mehr als 30:1 oder mehr als etwa 50:1 oder mehr als etwa 70:1 oder mehr als etwa 100:1, wie z. B. etwa 1000:1 auf. Das Aspektverhältnis eines SOF ist definiert als Verhältnis seiner mittleren Breite oder seines Durchmessers (das heißt, die nächst größere Abmessung nach der Dicke) zu seiner mittleren Dicke (das heißt der kürzesten Abmessung). Der Begriff „Aspektverhältnis“ wie er hierin verwendet wird, ist nicht durch eine Theorie gebunden. Die längste Abmessung eines SOFs ist seine Länge und diese wird in der Berechnung des Aspektverhältnisses des SOFS nicht berücksichtigt.

[0041] Im Allgemeinen haben SOFs eine Breite und Länge, oder Durchmesser von mehr als etwa 500 Mikrometern, wie z. B. etwa 10 mm oder 30 mm. Die SOFs weisen die folgenden, beispielhaften Dicken auf: etwa 1 nm bis etwa 25 nm (etwa 10 Ångström bis etwa 250 Ångström), wie z. B. etwa 2 nm bis etwa 20 nm (etwa 20 Ångström bis etwa 200 Ångström) bei einer ein Monosegment dicken Schicht, und etwa 20 nm bis etwa 5 mm, etwa 50 mm bis etwa 10 mm für eine mehrere Segmente dicke Schicht.

[0042] Die Abmessung des SOF können unter Verwendung einer Vielzahl an Geräten und Verfahren gemessen werden. Bei einer Abmessung von etwa 1 Mikrometer oder weniger, ist ein Rasterelektronenmikroskop die bevorzugte Methode. Bei einer Abmessung von etwa 1 Mikrometer oder mehr ist eine Messschraube (oder ein Lineal) die bevorzugte Methode.

Mehrschichtige SOFs

[0043] Ein SOF kann eine einzelne Schicht oder eine Vielzahl an Schichten umfassen (das heißt, zwei, drei oder mehr Schichten). SOFs, die aus einer Vielzahl an Schichten bestehen, können physikalisch vereinigt werden (z. B. über Dipol- oder Wasserstoffbindungen) oder chemisch verbunden werden. Physikalisch gebundene Schichten sind durch schwächere Wechselwirkungen zwischen den Schichten oder eine schwächere Haftung gekennzeichnet; daher können physikalisch gebundene Schichten anfällig für eine Schichtablösung voneinander sein. Chemisch gebundene Schichten sollten erwartungsgemäß chemische Bindungen aufweisen (z. B. kovalente oder ionische Bindungen) oder zahlreiche physikalische oder intermolekulare (supramolekulare) Verflechtungen aufweisen, welche die benachbarten Schichten stark miteinander verknüpfen.

[0044] Daher ist eine Schichtablösung von chemisch gebundenen Schichten sehr viel schwieriger. Chemische Bindungen zwischen Schichten können unter Verwendung von spektroskopischen Verfahren nachgewiesen werden, wie z. B. fokussierende Infrarot- oder Ramanspektroskopie, oder mit anderen Verfahren mit einer Auflösung im Raum, die chemische Spezies genau an Grenzflächen nachweisen können. In Fällen, in denen chemische Bindungen zwischen Schichten andere chemische Spezies sind als die innerhalb der Schichten selbst, ist es möglich, diese Bindungen mittels sensitiver Bulkanalysen, wie z. B. Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie oder unter Verwendung anderer Bulkanalyseverfahren nachzuweisen.

[0045] In den Ausführungsformen kann das SOF eine einzelne Schicht sein (ein Segment dick oder mehrerer Segmente dick) oder mehrere Schichten umfassen (wobei jede Schicht ein Segment dick oder mehrerer Segmente dick sein kann). „Dicke“ bezieht sich zum Beispiel auf die kleinste Abmessung des Films. Wie oben diskutiert, sind die Segmente in einem SOF molekulare Einheiten, die kovalent durch Verknüpfungseinheiten gebunden sind, um das molekulare Netzwerk des Films zu erzeugen. Die Dicke des Films kann auch in Bezug auf die Anzahl an Segmenten definiert werden, die bei Ansicht eines Querschnitts des Films entlang der Achse des Films gezählt werden. Ein „einschichtiges“ SOF ist der einfachste Fall und bezieht sich zum Beispiel darauf, wenn ein Film ein Segment dick ist. Ein SOF, bei dem zwei oder mehr Segmente entlang dieser Achse existieren, wird als ein „mehrere Segmente“ dickes SOF bezeichnet.

[0046] Ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung von physikalisch gebundenen, mehrschichtigen SOFs umfasst: (1) das Bilden einer SOF-Grundsicht, die mittels eines ersten Härtingszyklus gehärtet werden kann, und (2) das Bilden einer zweiten, reaktiven nassen Schicht auf der Grundsicht, gefolgt von einem zweiten Härtingszyklus, und sofern gewünscht die Wiederholung des zweiten Schritts zur Bildung einer dritten Schicht, vierten Schicht und so weiter. Die physikalisch aufeinander gestapelten, mehrschichtigen SOFs können eine Dicke von mehr als 2 nm (20 Ångström) aufweisen, wie zum Beispiel die folgenden beispielhaften Dicken: etwa 2 nm (etwa 20 Ångström) bis etwa 10 cm, wie z. B. etwa 1 nm bis etwa 10 mm. Im Prinzip gibt es keine Grenze bei diesem Verfahren für die Anzahl von Schichten, die physikalisch aufeinander gestapelt werden können.

[0047] In Ausführungsformen wird ein mehrschichtiges SOF durch ein Verfahren zur Herstellung von chemisch gebundenen, mehrschichtigen SOFs gebildet, indem: (1) aus einer ersten reaktiven nassen Schicht eine SOF-Grundsicht gebildet wird, die auf der Oberfläche funktionelle Gruppen (oder freie funktionelle Gruppen) aufweist, und (2) auf der Grundsicht eine zweite SOF-Schicht aus einer zweiten reaktiven nassen Schicht gebildet wird, die molekulare Baueinheiten mit funktionellen Gruppen umfasst, die mit den freien funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der SOF-Grundsicht reagieren können. In weiteren Ausführungsformen kann ein stabilisiertes SOF als Grundsicht dienen, in der die vorhandenen funktionellen Gruppen, die für eine Teilnahme an der spezifischen chemischen Reaktion zum Verknüpfen von Segmenten während des Bildungsverfahrens der SOF-Grundsicht nicht geeignet oder nicht komplementär waren, für eine Reaktion mit molekularen Baueinheiten der zweiten Schicht zur Bildung eines chemisch gebundenen, mehrschichtigen SOF verfügbar sein können. Sofern gewünscht, sollte die zur Bildung der zweiten SOF-Schicht verwendete Formulierung molekulare Baueinheiten mit funktionellen Gruppen, die mit den funktionellen Gruppen aus der Grundsicht reagieren können, sowie zusätzliche funktionelle Gruppen umfassen, die eine chemische Bindung einer dritten Schicht an die zweite Schicht ermöglichen. Die chemisch aufeinander gestapelten, mehrschichtigen SOFs können eine Dicke von mehr als 2 nm (= 20 Ångström) aufweisen, wie zum Beispiel die folgenden beispielhaften Dicken: etwa 2 nm (= 20 Ångström) bis etwa 10 cm, wie z. B. etwa 1 nm bis etwa 10 mm oder etwa 0,1 mm bis etwa 5 mm. Im Prinzip gibt es bei diesem Verfahren keine Grenze für die Anzahl von Schichten, die chemisch aufeinander gestapelt werden können.

[0048] In Ausführungsformen umfasst das Verfahren zur Herstellung von chemisch gebundenen, mehrschichtigen SOFs das Fördern einer chemischen Bindung eines zweiten SOF auf einem bestehenden SOF (Grundsicht) durch Verwendung eines kleinen Überschusses von einer molekularen Baueinheit (wenn mehr als eine molekulare Baueinheit vorhanden ist) während des zur Bildung des SOF (Grundsicht) verwendeten Verfahrens, wodurch die auf dieser molekularen Baueinheit vorhandenen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Grundsicht vorhanden sein werden. Die Oberfläche der Grundsicht kann mit einem Mittel zur Verbesserung der Reaktivität der funktionellen Gruppen oder zur Erzeugung einer erhöhten Anzahl an funktionellen Gruppen behandelt werden.

[0049] In einer Ausführungsform können die freien funktionellen Gruppen oder chemischen Reste, die auf der Oberfläche eines SOFs oder eines geschützten SOF vorhanden sind, verändert werden, um die Neigung für eine kovalente Bindung einer bestimmten Molekülklasse oder einzelner Moleküle, wie z.B. SOFs, an eine Grundsicht oder an einem beliebigen zusätzlichen Substrat oder einer zusätzlichen SOF-Schicht zu erhöhen (oder alternativ, diese kovalente Bindung zu beeinträchtigen). Zum Beispiel kann die Oberfläche einer Grundsicht, wie z. B. eine SOF-Schicht, die reaktive freie funktionelle Gruppen enthalten kann, durch eine Oberflächenbehandlung mit einer chemischen Schutzgruppe inaktiviert werden. Zum Beispiel kann eine SOF-Schicht mit freien Hydroxyl-Alkoholgruppen durch eine Behandlung mit Trimethylsilylchlorid inaktiviert werden, wodurch die Hydroxylgruppen als stabile Trimethylsilylether geschützt werden. Alternativ kann die Oberfläche der Grundsicht mit einem nicht chemisch bindenden Mittel behandelt werden, wie z. B. einem Wachs, um die Reaktion mit freien funktionellen Gruppen aus nachfolgenden Schichten zu blockieren.

Symmetrie der molekularen Baueinheiten

[0050] Die Symmetrie von molekularen Baueinheiten bezieht sich auf die Positionierung der funktionellen Gruppen (Fgs) um die Peripherie der Segmente der molekularen Baueinheiten. Ohne an eine chemische oder mathematische Theorie gebunden zu sein, ist eine symmetrische molekulare Baueinheit eine, bei der die Positionierung von Fgs mit den Enden von Stäben, den Ecken einer regelmäßigen geometrischen Form oder den Ecken eines verzerrten Stabes oder einer verzerrten geometrischen Form in Verbindung gebracht werden können. Zum Beispiel ist die symmetrischste Option für 4 Fgs enthaltende molekulare Baueinheiten eine, bei der die Fgs mit den Ecken eines Quadrats oder den Spitzen eines Tetraeders übereinstimmen.

[0051] Die Verwendung von symmetrischen Baueinheiten wird aus zwei Gründen in den Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ausgeführt. (1) Die Strukturierung der molekularen Baueinheiten kann besser vorhergesagt werden, da die Verknüpfung von regelmäßigen Formen in der Netzchemie ein besser verstandener Prozess ist, und (2) die vollständige Reaktion zwischen molekularen Baueinheiten wird erleichtert, weil weniger symmetrische Baueinheiten fehlerhafte Konformationen/Orientierungen einnehmen können, die möglicherweise innerhalb der SOFs eine Vielzahl an Verknüpfungsdefekten initiieren können.

[0052] In Ausführungsformen enthält ein SOF vom Typ 1 Segmente, die sich nicht an Kanten des SOF befinden, die durch Verknüpfungseinheiten mit mindestens drei weiteren Segmenten verbunden sind. Zum Beispiel umfasst das SOF in Ausführungsformen mindestens eine symmetrische Baueinheit, die aus der Gruppe bestehend aus idealen dreieckigen Baueinheiten, verzerrten dreieckigen Baueinheiten, idealen tetraedrischen Baueinheiten, verzerrten tetraedrischen Baueinheiten, idealen quadratischen Baueinheiten und verzerrten quadratischen Baueinheiten ausgewählt wird. In Ausführungsformen enthält ein SOF vom Typ 2 und 3 mindestens einen Segmenttyp, der sich nicht an Kanten des SOF befindet und durch Verknüpfungseinheiten mit mindestens drei weiteren Segmenten verbunden ist. Zum Beispiel umfasst das SOF in Ausführungsformen mindestens eine symmetrische Baueinheit, die aus der Gruppe bestehend aus idealen dreieckigen Baueinheiten, verzerrten dreieckigen Baueinheiten, idealen tetraedrischen Baueinheiten, verzerrten tetraedrischen Baueinheiten, idealen quadratischen Baueinheiten und verzerrten quadratischen Baueinheiten ausgewählt wird.

Ausführung der Verknüpfungschemie

[0053] In Ausführungsformen kann eine Verknüpfungschemie auftreten, in der die Reaktion zwischen funktionellen Gruppen ein flüchtiges Nebenprodukt erzeugt, das während oder nach dem Filmbildungsverfahren größtenteils von dem SOF abgedampft oder ausgelöscht werden kann, oder bei der kein Nebenprodukt gebildet wird. Die Verknüpfungschemie kann so gewählt werden, dass ein SOF für Anwendungen erreicht wird, in denen das Vorhandensein von Nebenprodukten der Verknüpfungschemie nicht erwünscht ist. Verknüpfungschemiereaktionen können zum Beispiel Kondensations-, Addition/Eliminations- und Additionsreaktionen umfassen, wie z. B. solche, die Ester, Imine, Ether, Carbonate, Urethane, Amide, Acetale und Silylether erzeugen.

[0054] In Ausführungsformen die Verknüpfungschemie über eine Reaktion zwischen funktionellen Gruppen, die ein nichtflüchtiges Nebenprodukt erzeugen, das nach dem Formbildungsverfahren größtenteils innerhalb des SOF eingebaut bleibt. Die Verknüpfungschemie kann in Ausführungsformen so gewählt werden, dass ein SOF für Anwendungen erreicht wird, in denen das Vorhandensein von Nebenprodukten der Verknüpfungschemie keinen Einfluss auf die Eigenschaften oder für die Anwendungen hat, wobei das Vorhandensein von Nebenprodukten der Verknüpfungschemie die Eigenschaften eines SOF verändern kann (wie zum Beispiel die elektroaktive, hydrophobe oder hydrophile Natur des SOF). Verknüpfungschemiereaktionen können zum Beispiel Substitution, Metathese und metallkatalysierte Kupplungsreaktionen umfassen, wie z. B. solche, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen erzeugen.

[0055] Bei jeder Verknüpfungschemie ist die Fähigkeit zur Steuerung von Reaktionsgeschwindigkeit und Ausmaß der Reaktion zwischen den Baueinheiten über die Chemie zwischen den funktionellen Gruppen der Baueinheiten ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Offenbarung. Gründe für die Steuerung der Geschwindigkeit und des Ausmaßes der Reaktion können die Anpassung des Filmbildungsverfahrens an verschiedene Beschichtungsverfahren oder Abstimmen der mikroskopischen Anordnung der Baueinheiten umfassen, um ein periodisches SOF zu erreichen, wie es in früheren Ausführungsformen definiert wurde.

Natürliche Eigenschaften der COFs

[0056] COFs besitzen natürliche Eigenschaften wie z. B. eine hohe thermische Stabilität (typischerweise mehr als 400°C unter atmosphärischen Bedingungen), schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (chemische Stabilität) und Porosität (fähig zur reversiblen Aufnahme von Gästen). Diese natürlichen Eigenschaften können SOFs in Ausführungsformen ebenfalls aufweisen.

Zusätzliche Funktionalität von SOFs

[0057] Zusätzliche Funktionalität bezeichnet eine Eigenschaft, die herkömmlichen COFs nicht inhärent ist und durch Wahl der molekularen Baueinheiten auftreten kann, wobei die molekularen Zusammensetzungen die zusätzliche Funktionalität in den resultierenden SOF ermöglicht. Die zusätzliche Funktionalität kann beim Zusammenfügen der molekularen Baueinheiten und/oder Stabilisierungseinheiten auftreten, die eine „tendenzielle Eigenschaft“ für diese zusätzliche Funktionalität aufweisen. Die zusätzliche Funktionalität kann auch beim

Zusammenfügen von molekularen Baueinheiten auftreten, die zwar keine „tendenzielle Eigenschaft“ für diese zusätzliche Funktionalität aufweisen, aber das resultierende SOF weist die zusätzliche Funktionalität als Folge der Verknüpfung von Segmenten (S) und Verknüpfungseinheiten zu einem SOF auf. Die zusätzliche Funktionalität kann in Ausführungsformen auch bei der Zugabe oder dem Zusammenfügen von molekularen Baueinheiten und Stabilisierungseinheiten auftreten, die zwar keine „tendenzielle Eigenschaft“ für diese zusätzliche Funktionalität aufweisen, aber das resultierende SOF weist die zusätzliche Funktionalität als Folge der Verknüpfung von Segmenten, Verknüpfungseinheiten und Stabilisierungseinheiten zu einem SOF auf. Darüber hinaus kann das Auftreten von zusätzlicher Funktionalität aus der vereinten Wirkung der Verwendung von eine „tendenzielle Eigenschaft“ für diese zusätzliche Funktionalität aufweisenden molekularen Baueinheiten auftreten, deren tendenzielle Eigenschaft beim Verknüpfen der Segmente und Verknüpfungseinheiten zu einem SOF modifiziert oder verstärkt wird.

Eine tendenzielle Eigenschaft einer molekularen Baueinheit

[0058] Der Begriff „tendenzielle Eigenschaft“ einer molekularen Baueinheit bezieht sich zum Beispiel auf eine Eigenschaft, von der bekannt ist, dass bestimmte molekulare Zusammensetzungen sie besitzen, oder auf eine Eigenschaft, die von Fachleuten bei der Untersuchung einer molekularen Zusammensetzung eines Segments einigermaßen identifizierbar ist. Wie hierin verwendet, beziehen sich die Begriffe „tendenzielle Eigenschaft“ und „zusätzliche Funktionalität“ auf die gleiche allgemeine Eigenschaft (z. B. hydrophob, elektroaktiv usw.), aber „tendenzielle Eigenschaft“ wird im Zusammenhang mit der molekularen Baueinheit und „zusätzliche Funktionalität“ im Zusammenhang mit der SOF verwendet.

[0059] Die hydrophobe (superhydrophobe), hydrophile, lipophobe (superlipophobe), lipophile, photochrome und/oder elektroaktive (Leiter, Halbleiter, Ladungstransportmaterial) Art eines SOF sind einige Beispiele von Eigenschaften, die eine „zusätzliche Funktionalität“ eines SOFs darstellen können. Diese und weitere zusätzliche Funktionalitäten können aus den tendenziellen Eigenschaften der molekularen Baueinheiten resultieren oder können aus den Baueinheiten resultieren, die keine der jeweiligen zusätzlichen Funktionalitäten aufweisen, die in dem SOF zu beobachten sind.

[0060] Der Begriff hydrophob (superhydrophob) bezieht sich zum Beispiel auf die Eigenschaft, Wasser oder andere polare Spezies wie z. B. Methanol abzustoßen; er meint auch die Unfähigkeit, Wasser zu absorbieren und/oder als Folge davon aufzuquellen. Des Weiteren schließt hydrophob die Unfähigkeit ein, starke Wasserstoffbindungen mit Wasser oder anderen Wasserstoff-Bindungsspezies einzugehen. Hydrophobe Materialien zeichnen sich typischerweise durch Kontaktwinkel mit Wasser von mehr als 90° auf und superhydrophobe Materialien weisen Kontaktwinkel mit Wasser von mehr als 150° auf, gemessen mittels eines Kontaktwinkel-Goniometers oder ähnlichen Vorrichtungen.

[0061] Der Begriff hydrophil bezieht sich zum Beispiel auf die Eigenschaft, Wasser oder andere polare Spezies anzuziehen, zu adsorbieren und zu absorbieren, oder auf eine Oberfläche, die durch solche Spezies leicht benetzt wird. Hydrophile Materialien zeichnen sich typischerweise durch Kontaktwinkel mit Wasser von weniger als 20° aus, gemessen mittels eines Kontaktwinkel-Goniometers oder ähnlichen Vorrichtungen. Hydrophilie kann auch durch ein Aufquellen eines Materials durch Wasser oder andere polare Spezies gekennzeichnet sein oder es kann ein Material sein, das Wasser oder andere polare Spezies durch sich selbst hindurch ausbreiten oder transportieren kann. Hydrophilie zeichnet sich des Weiteren dadurch aus, dass starke oder zahlreiche Wasserstoffbindungen mit Wasser oder anderen Wasserstoff-Bindungsspezies gebildet werden können.

[0062] Der Begriff lipophob (oleophob) bezieht sich zum Beispiel auf die Eigenschaft Öl oder andere unpolare Spezies wie Alkane, Fette und Wachse abzustoßen.

[0063] Lipophobe Materialien zeichnen sich typischerweise durch Kontaktwinkel mit Öl von mehr als 90° aus, gemessen mittels eines Kontaktwinkel-Goniometers oder ähnlichen Vorrichtungen.

[0064] Der Begriff lipophil (oleophil) bezieht sich zum Beispiel auf die Eigenschaft, Öl oder andere unpolare Spezies, wie z. B. Alkane, Fette und Wachse, anzuziehen oder auf eine Oberfläche, die durch solche Spezies leicht benetzt wird. Lipophile Materialien zeichnen sich typischerweise durch geringe oder gar keinen Kontaktwinkel mit Öl aus, gemessen zum Beispiel mittels eines Kontaktwinkel-Goniometers. Lipophilie kann auch dadurch gekennzeichnet sein, dass ein Material durch Hexan oder andere unpolare Flüssigkeiten aufquellen kann.

[0065] Der erfindungsgemäße SOF umfasst eine Stabilisierungseinheit, wobei die Stabilisierungseinheit kein photochromes Molekül ist. Der Begriff photochrom bezieht sich zum Beispiel auf die Fähigkeit, bei Exposition gegenüber elektromagnetischer Strahlung reversible Farbänderungen zu zeigen. Photochrome Moleküle enthaltende SOF-Zusammensetzungen können hergestellt werden und zeigen bei Exposition gegenüber elektromagnetischer Strahlung reversible Farbänderungen. Diese SOFs können die zusätzliche Funktionalität der Photochromie aufweisen. Die Robustheit der photochromen SOFs kann deren Verwendung in vielen Anwendungen ermöglichen, wie z. B. photochrome SOFs für löschbares Papier und auf Licht reagierende Filme für das Einfärben und Dunkeltönen von Fenstern und Brillen. SOF-Zusammensetzungen können ein beliebiges, geeignetes photochromes Molekül enthalten, wie z. B. difunktionelle photochrome Moleküle als molekulare Baueinheiten für SOFs (die chemisch in die SOF-Struktur eingebunden werden), monofunktionelle photochrome Moleküle als SOF-stabilisierende Einheiten (die chemisch in die SOF-Struktur eingebunden werden) oder unfunktionalisierte photochrome Moleküle in einem SOF-Komposit (nicht chemisch in die SOF-Struktur eingebunden). Photochrome SOFs können ihre Farbe bei Bestrahlung mit ausgewählten Wellenlängen von Licht verändern und die Farbänderung kann reversibel sein.

[0066] SOF-Zusammensetzungen im Stand der Technik, die photochrome, chemisch an die SOF-Struktur gebundene Moleküle enthalten, sind außergewöhnlich chemisch und mechanisch robuste photochrome Materialien. Solche photochromen SOF-Materialien zeigen viele ausgezeichnete Eigenschaften, wie z. B. eine im Vergleich zu polymeren Alternativen hohe Anzahl an reversiblen Farbänderungsprozessen. Demgegenüber umfasst der erfindungsgemäße SOF eine Stabilisierungseinheit, die kein photochromes Molekül ist.

[0067] Der Begriff „elektroaktiv“ bezieht sich zum Beispiel auf die Eigenschaft, elektrische Ladung (Elektronen und/oder Löcher) zu transportieren. Elektroaktive Materialien umfassen Leiter, Halbleiter und ladungstransportierende Materialien. Leiter sind als Materialien definiert, die in Gegenwart einer Potentialdifferenz ohne Weiteres eine elektrische Ladung transportieren. Halbleiter sind als Materialien definiert, die nicht inhärent Ladung leiten, aber in Gegenwart einer Potentialdifferenz und eines angelegten Stimulus, wie zum Beispiel einem elektrischen Feld, elektromagnetischer Strahlung, Wärme und dergleichen, leitfähig werden. Ladungstransportierende Materialien sind als Materialien definiert, die Ladung in Gegenwart einer Potentialdifferenz transportieren können, wenn Ladung aus einem anderen Material, zum Beispiel einem Farbstoff, Pigment oder Metall injiziert wurde.

[0068] Leiter können des Weiteren als Materialien definiert werden, die bei Verwendung eines Potentiometers ein Signal von etwa 0,1 bis etwa 10^7 S/cm liefern.

[0069] Halbleiter können des Weiteren als Materialien definiert werden, die in Gegenwart eines angelegten Stimulus, wie zum Beispiel einem elektrischen Feld, elektromagnetische Strahlung, Wärme und dergleichen, bei Verwendung eines Potentiometers ein Signal von etwa 10^{-6} bis etwa 10^4 S/cm liefern. Alternativ können Halbleiter als Materialien mit einer Elektronen- und/oder Löcherbeweglichkeit definiert werden, die bei Aussetzen gegenüber einem angelegten Stimulus, wie zum Beispiel einem elektrischen Feld, elektromagnetischer Strahlung, Wärme und dergleichen, unter Verwendung von Time-of-Flight-Techniken im Bereich von 10^{-10} bis etwa 10^6 $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen wird.

[0070] Ladungstransportierende Materialien können des Weiteren als Materialien definiert werden, die eine Elektronen- und/oder Löcherbeweglichkeit aufweisen, die unter Verwendung von Time-of-Flight-Techniken im Bereich von 10^{-10} bis etwa 10^6 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gemessen wird. Es ist darauf hinzuweisen, dass unter einigen Umständen ladungstransportierende Materialien auch als Halbleiter klassifiziert werden können.

[0071] SOFs mit zusätzlicher hydrophober Funktionalität können unter Verwendung von molekularen Baueinheiten mit tendenziellen hydrophoben Eigenschaften hergestellt werden und/oder weisen eine raue, strukturierte oder poröse Oberfläche auf Submikrometer- bis Mikrometerskala auf. Eine Arbeit, die Materialien mit einer rauen, strukturierten oder porösen Oberfläche auf der Submikrometer- bis Mikrometerskala als hydrophob beschreibt, wurde von Cassie und Baxter verfasst (Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 546).

[0072] Molekulare Baueinheiten, die hoch fluorierte Segmente umfassen oder tragen, weisen tendenzielle hydrophobe Eigenschaften auf und können zu SOFs mit zusätzlicher hydrophober Funktionalität führen. Hoch fluorierte Segmente sind definiert als ein Quotient aus der Anzahl an auf (einem) Segment(en) vorhandenen Fluoriatomen geteilt durch die Anzahl an auf den/dem Segment(en) vorhandenen Wasserstoffatomen größer als eins. Fluorierte Segmente, die keine hoch fluorierten Segmente sind, können ebenfalls zu SOFs mit der zusätzlichen hydrophoben Funktionalität führen.

[0073] Die oben genannten fluorierten Segmente können zum Beispiel Tetrafluorhydrochinon, Perfluoradipinsäure-Hydrat, 4,4'-(Hexafluorisopropyliden)diphthalsäureanhydrid, 4,4'-(Hexafluorisopropyliden)diphenol und dergleichen umfassen.

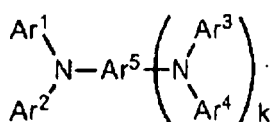
[0074] SOFs mit einer rauen, strukturierten oder porösen Oberfläche auf Submikrometer- bis Mikrometerskala können ebenfalls hydrophob sein. Die raue, strukturierte oder poröse SOF-Oberfläche kann das Ergebnis von freien, auf der Filmoberfläche vorhandenen, funktionellen Gruppen oder der Struktur der SOF sein. Die Art des Musters sowie das Maß der Strukturierung hängen von der Geometrie der molekularen Baueinheiten und der Effektivität der Verknüpfungsschemie ab. Die Merkmalgröße, die zu einer Oberflächenrauigkeit oder Strukturierung führt, beträgt von etwa 100 nm bis etwa 10 µm, wie z. B. von etwa 500 nm bis etwa 5 µm.

[0075] SOFs mit zusätzlicher hydrophiler Funktionalität können unter Verwendung von molekularen Baueinheiten mit tendenziellen hydrophilen Eigenschaften hergestellt werden und/oder polare Verknüpfungseinheiten umfassen.

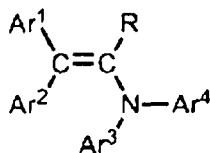
[0076] Molekulare Baueinheiten, die hoch polare Substituenten tragende Segmente umfassen, weisen tendenzielle hydrophile Eigenschaften auf und können zu SOFs mit zusätzlicher hydrophiler Funktionalität führen. Der Begriff polare Substituenten bezieht sich zum Beispiel auf Substituenten, die mit Wasser Wasserstoffbindungen bilden können und umfassen zum Beispiel Hydroxyl, Amino, Ammonium und Carbonyl (wie z. B. Keton, Carbonsäure, Ester, Amid, Carbonat, Harnstoff).

[0077] SOFs mit einer zusätzlichen elektroaktiven Funktionalität können unter Verwendung von molekularen Baueinheiten mit tendenziellen elektroaktiven Eigenschaften hergestellt werden und/oder als Folge des Zusammenbaus von konjugierten Segmenten und Verknüpfungseinheiten elektroaktiv sein. Die folgenden Abschnitte beschreiben molekulare Baueinheiten mit tendenziellen Löchertransporteigenschaften, tendenziellen Elektronentransporteigenschaften und mit tendenziellen Halbleitereigenschaften.

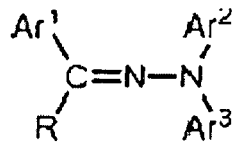
[0078] SOFs der zusätzlichen Funktionalität des Löchertransports können erhalten werden, indem Segmentkerne wie z. B. Triarylamine, Hydrazone (US-Patent Nr. 7,202,002 B2 an Tokarski et al.) und Enamine (US-Patent Nr. 7,416,824 B2 an Kondoh et al.) mit den folgenden allgemeinen Strukturen gewählt werden:



Triarylammin

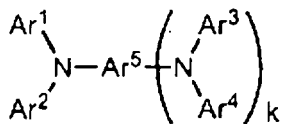


Enamine



Hydrazone

[0079] Der ein Triarylammin umfassende Segmentkern wird durch die folgende allgemeine Formel dargestellt:

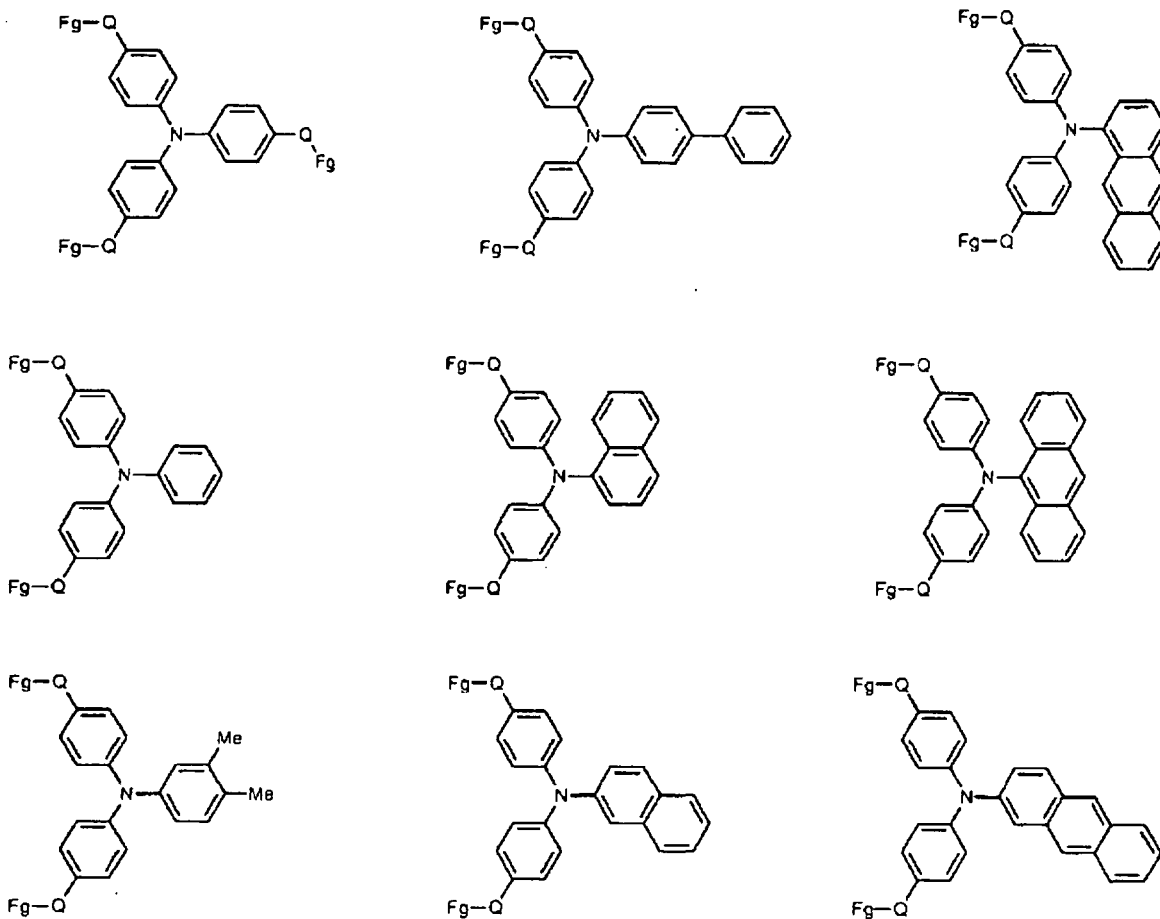


in der Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ und Ar⁵ jeweils unabhängig voneinander für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe stehen oder Ar⁵ unabhängig für eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe steht und k für 0 oder 1 steht, wobei mindestens zwei von Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ und Ar⁵ eine (vorher definierte) Fg enthalten. Ar⁵ kann des Weiteren zum Beispiel als ein substituierter Phenylring, substituiertes/unsubstituiertes Phenyl, substituierte/unsubstituierte einwertig verknüpfte aromatische Ringe wie z. B. Biphenyl, Terphenyl und dergleichen oder substituierte/unsubstituierte kondensierte aromatische Ringe wie z. B. Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl und dergleichen definiert sein.

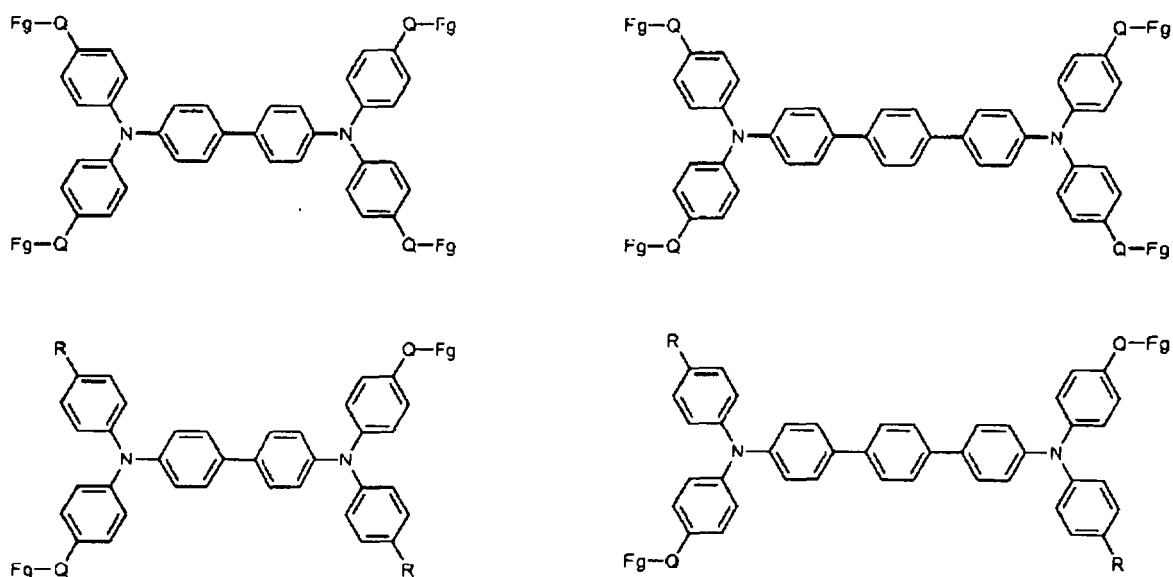
[0080] Segmentkerne, die Arylamine mit der zusätzlichen Funktionalität des Lochtransports enthalten, umfassen zum Beispiel Arylamine wie z. B. Triphenylamin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin, N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin, N,N'-Bis(4-butylphenyl)-N,N'-diphenyl-[p-terphenyl]-4,4'-diamin; Hydrazone wie z. B. N-Phenyl-N-methyl-3-(9-ethyl)carbazyldiazan und 4-Diethyla-

minobenzaldehyd-1,2-diphenylhydrazon und Oxadiazole wie z. B. 2,5-Bis(4-N,N'-diethylaminophenyl)-1,2,4-oxadiazol, Stilbene und dergleichen.

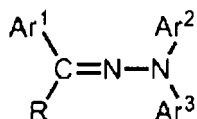
[0081] Molekulare Baueinheiten, die Triarylaminkernsegmente mit tendenziellen Löchertransporteigenschaften umfassen, können aus der Liste der chemischen Strukturen abgeleitet werden, welche zum Beispiel die nachfolgend aufgeführten umfasst: Triarylaminkerne



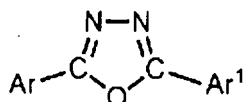
[0082] Tetraarylbiiphenylendiamin(TBD)-Kerne Tetraarylterphenylendiamin(TER)-Kerne



[0083] Der ein Hydrazon umfassende Segmentkern wird durch die folgende allgemeine Formel dargestellt:

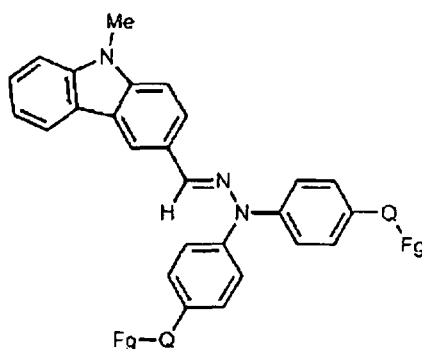
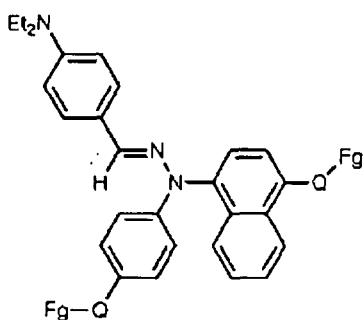
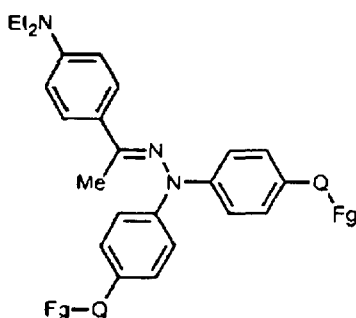
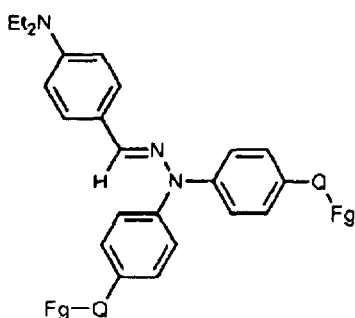
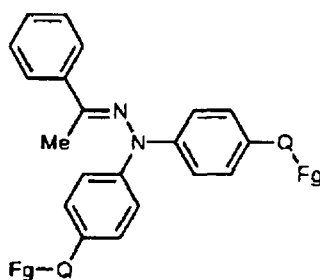
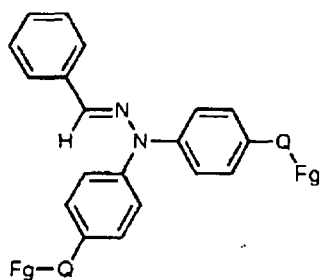


in der Ar¹, Ar², and Ar³ jeweils unabhängig voneinander für eine gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten enthaltende Arylgruppe stehen, und R für ein Wasserstoffatom, eine Arylgruppe oder eine Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls einen Substituenten enthält, wobei mindestens zwei von Ar¹, Ar² und Ar³ eine (vorher definierte) Fg enthalten, und ein damit verwandtes Oxadiazol, das durch die folgende allgemeine Formel dargestellt ist:

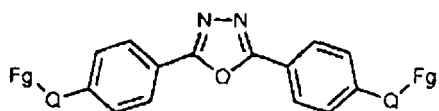


in der Ar und Ar¹ jeweils unabhängig voneinander für eine Arylgruppe stehen, die eine (vorher definierte) Fg enthält.

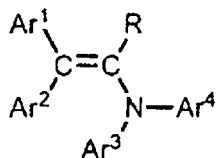
[0084] Molekulare Baueinheiten, die Hydrazon- und Oxadiazolkernsegmente mit tendenziellen Löchertransporteigenschaften umfassen, können aus der Liste der chemischen Strukturen abgeleitet werden, welche zum Beispiel die nachfolgend aufgeführten umfasst: Hydrazonkerne



Oxadiazolkerne

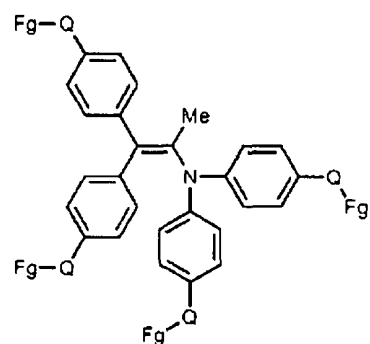
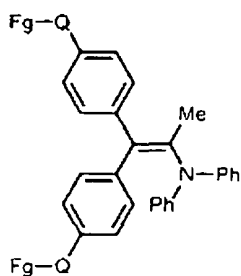
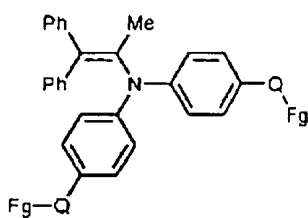
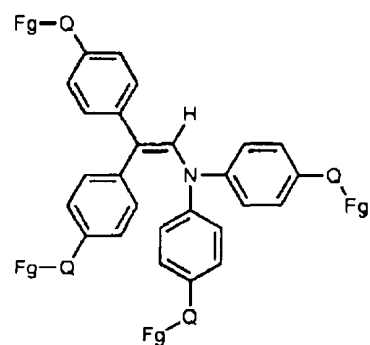
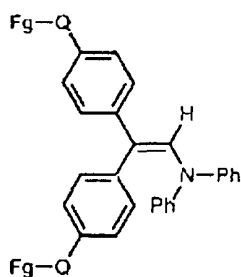
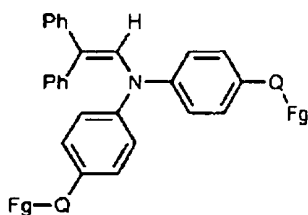


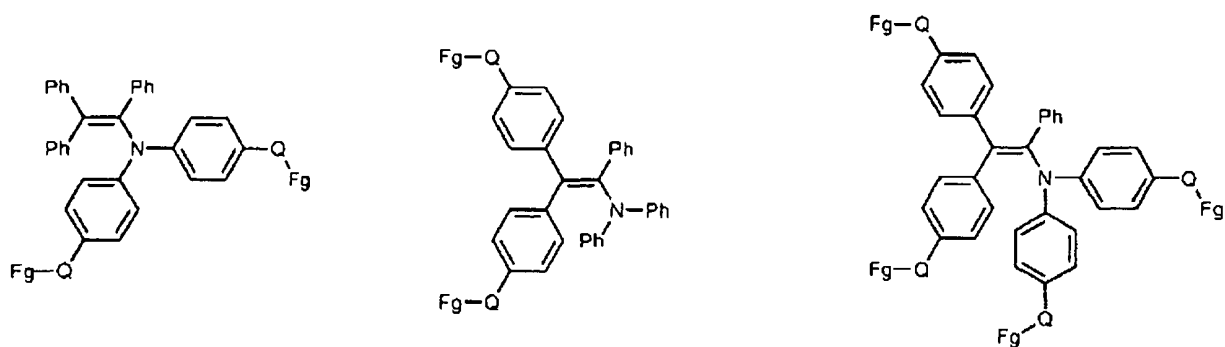
[0085] Der ein Enamin umfassende Segmentkern wird durch die folgende allgemeine Formel dargestellt:



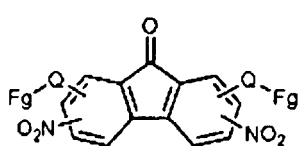
in der Ar¹, Ar², Ar³ und Ar⁴ jeweils unabhängig voneinander für eine gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten enthaltende Arylgruppe oder eine heterocyclische, gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten enthaltende Gruppe stehen und R für ein Wasserstoffatom, eine Arylgruppe oder eine Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls einen Substituenten enthält, wobei mindestens zwei von Ar¹, Ar², Ar³ und Ar⁴ eine (vorher definierte) Fg enthalten.

[0086] Molekulare Baueinheiten, die Enaminkernsegmente mit tendenziellen Löchertransporteigenschaften umfassen, können aus der Liste der chemischen Strukturen abgeleitet werden, welche zum Beispiel die nachfolgend aufgeführten umfasst: Enaminkerne

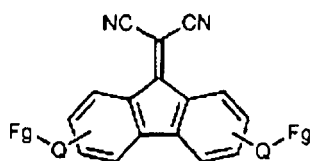




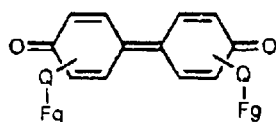
[0087] SOF-Partikel mit der zusätzlichen Funktionalität eines Elektronentransports können erhalten werden, indem Segmentkerne gewählt werden, die zum Beispiel Nitrofluorenone, 9-Fluorenylidmalonitrile, Diphenochinone und Naphthalintetracarbonsäurediimide mit den folgenden allgemeinen Strukturen umfassen:



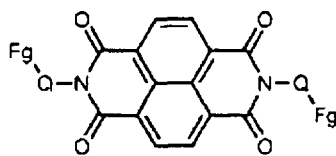
Nitrofluorenone



9-Fluorenylidmalonitrile



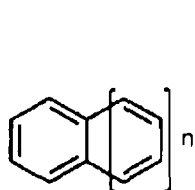
Diphenochinone



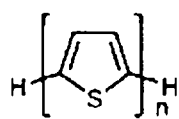
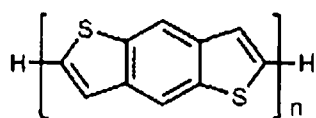
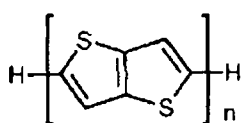
Naphthalintetracarbonsäurediimide

[0088] Es ist darauf hinzuweisen, dass die Carbonylgruppen der Diphenylchinone auch als Fgs im SOF-Bildungsverfahren dienen könnten.

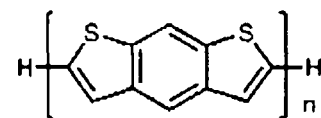
[0089] SOFs mit der zusätzlichen Funktionalität eines Halbleiters können erhalten werden, indem Segmentkerne, wie zum Beispiel Acene, Thiophene/Oligothiophene/kondensierte Thiophene, Perylenbisimide oder Tetrathiofulvalene sowie Derivate davon mit den folgenden allgemeinen Strukturen gewählt werden:



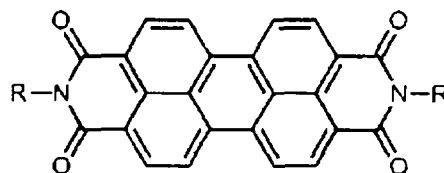
Acene



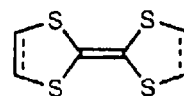
Oligothiophene



kondensierte Thiophene



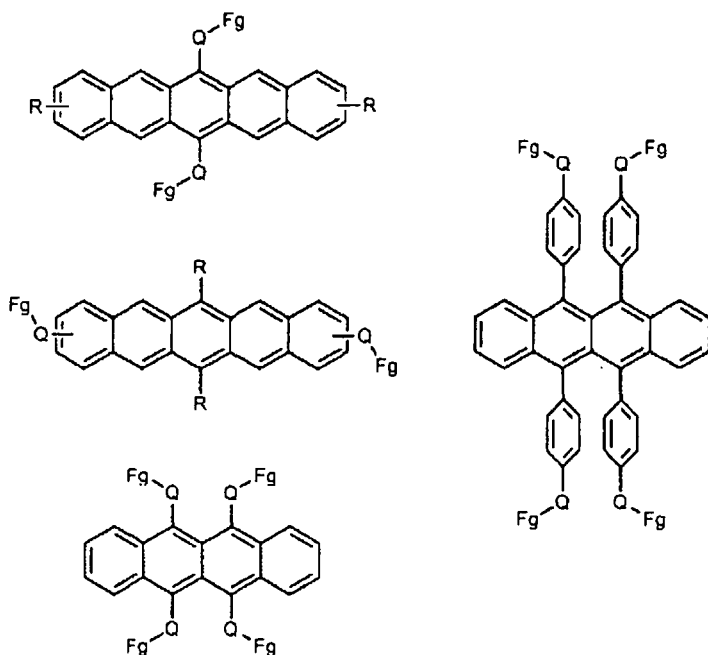
Perylenbisimide



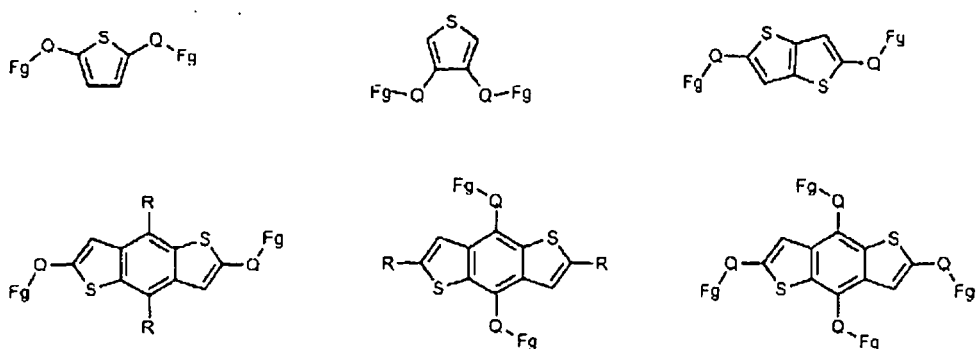
Tetrathiofulvalene

[0090] Das SOF kann ein Halbleiter vom p-Typ, vom n-Typ oder ein ambipolarer Halbleiter sein. Der Halbleitertyp des SOF hängt von der Natur der molekularen Baueinheiten ab. Molekulare Baueinheiten, die eine Elektronendonoreigenschaft besitzen, wie z. B. Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- und Aminogruppen, sofern im SOF vorhanden, können aus dem SOF einen Halbleiter vom p-Typ machen. Alternativ können molekulare Baueinheiten, die elektronenziehend sind, wie z. B. Cyano, Nitro, Fluor, fluorierte Alkyl- und fluorierte Arylgruppen, das SOF zu einem Halbleiter vom n-Typ machen.

[0091] Beispiele für Acenkernelnsegmente umfassende molekulare Baueinheiten mit tendenziellen Halbleitereigenschaften können aus der Liste der chemischen Strukturen abgeleitet werden, welche zum Beispiel die nachfolgend aufgeführten umfasst:



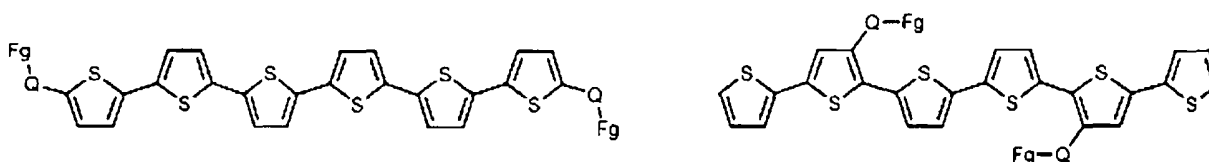
[0092] Beispiele für Thiophen/Oligothiophen/kondensierte Thiophenkernelnsegmente umfassende molekulare Baueinheiten mit tendenziellen Halbleitereigenschaften können aus der Liste der chemischen Strukturen abgeleitet werden, welche zum Beispiel die nachfolgend aufgeführten umfasst:

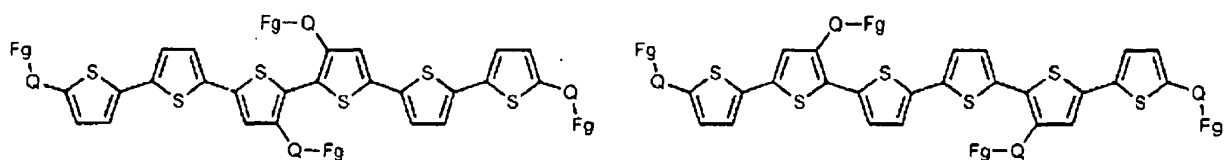


(oder ein Isomer und
Mischungen)

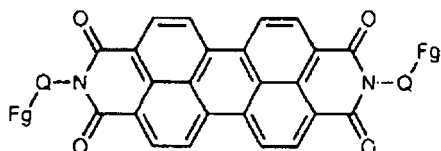
(oder ein Isomer
und Mischungen)

(oder ein Isomer
und Mischungen)

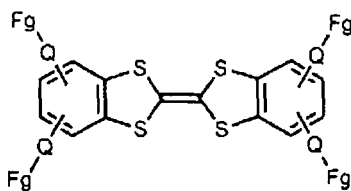
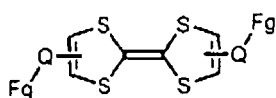
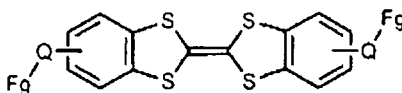
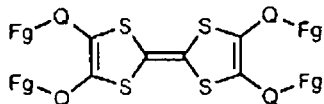
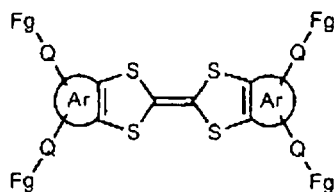
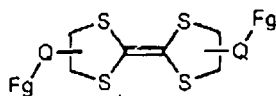
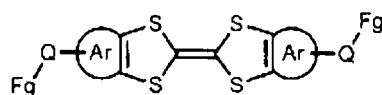
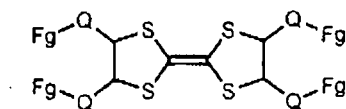




[0093] Beispiele für Perylenbisimidkernsegmente umfassende molekulare Baueinheiten mit tendenziellen Halbleitereigenschaften können von der unten folgenden chemischen Struktur abgeleitet sein:



[0094] Beispiele für Tetrathiofulvalenkernsegmente umfassende molekulare Baueinheiten mit tendenziellen Halbleitereigenschaften können aus der Liste der chemischen Strukturen abgeleitet werden, welche zum Beispiel die nachfolgend aufgeführten umfasst:



in denen Ar jeweils unabhängig voneinander für eine gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten enthaltende Arylgruppe oder eine heterocyclische, gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten enthaltende Gruppe steht.

[0095] Ebenso hängt die Elektroaktivität der SOFs, die durch diese molekularen Baueinheiten aufgebaut sind, von der Natur der Segmente, der Natur der Verknüpfungseinheiten und davon ab, wie die Segmente innerhalb des SOF orientiert sind. Verknüpfungseinheiten, die bevorzugte Orientierungen der Segmenteinheiten im SOF begünstigen, sollten zu einer höheren Elektroaktivität führen.

Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten, strukturierten organischen Films (SOF)

[0096] Das Verfahren zur Herstellung von stabilisierten SOFs (die im Folgenden als ein „SOF“ bezeichnet werden können), umfasst typischerweise eine ähnliche Anzahl von Aktivitäten oder Schritten (die im Folgenden

dargelegt werden), die zur Herstellung von nicht stabilisierten SOF eingesetzt werden. Die Stabilisierungseinheit kann entweder während Schritt a, b oder c zugegeben werden, in Abhängigkeit von der gewünschten Verteilung der Stabilisierungseinheit im resultierenden SOF. Zum Beispiel, wenn gewünscht ist, dass die Verteilung der Stabilisierungseinheit im Wesentlichen im gesamten resultierenden SOF gleichmäßig ist, kann die Stabilisierungseinheit in Schritt a zugegeben werden. Wenn andererseits zum Beispiel eine heterogenere Verteilung der Stabilisierungseinheit gewünscht ist, kann die Zugabe der Stabilisierungseinheit jedoch (wie z. B. durch Aufsprühen derselben auf einen während Schritt b gebildeten Film oder während des Förderschritts c) während der Schritte b und c erfolgen.

[0097] Das Verfahren zur Herstellung von SOFs umfasst typischerweise eine Anzahl von Aktivitäten oder Schritten (die unten folgenden dargelegt sind), die in einer beliebigen, geeigneten Reihenfolge ausgeführt werden können, oder wobei zwei oder mehrere Aktivitäten gleichzeitig oder zeitlich dicht aufeinander folgend durchgeführt werden können:

[0098] Verfahren zur Herstellung eines strukturierten organischen Films (SOF), umfassend:

- (a) Herstellen einer eine Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung, die eine Vielzahl von molekularen Baueinheiten umfasst, die jeweils ein Segment und eine Anzahl funktioneller Gruppen umfassen;
- (b) Aufbringen der Reaktionsmischung als nasser Film;
- (c) Fördern einer Veränderung des nassen, die molekularen Baueinheiten umfassenden Films in einen trockenen Film, der das SOF umfasst, welches seinerseits eine Vielzahl von Segmenten und eine Vielzahl von Verknüpfungseinheiten umfasst, die als kovalentes organisches Netzwerk angeordnet sind, wobei das kovalente organische Netzwerk auf einer makroskopischen Ebene ein Film ist;
- (d) gegebenenfalls Entfernen des SOF von dem Beschichtungssubstrat, um ein frei stehendes SOF zu erhalten;
- (e) gegebenenfalls Verarbeitung des frei stehenden SOF zu einer Rolle;
- (f) gegebenenfalls Schneiden und Vernahten des SOF zu einem Band; und
- (g) gegebenenfalls Durchführen des/der oben genannten SOF-Bildungsverfahren(s) auf einem SOF (welches durch den/die oben genannten SOF-Bildungsverfahren hergestellt wurde) als ein Substrat für (einen) nachfolgende(n) SOF-Bildungsprozess(e).

[0099] Die oben aufgeführten Aktivitäten oder Schritte können bei, oberhalb oder unterhalb des Atmosphärendrucks durchgeführt werden. Der Begriff „Atmosphärendruck“ wie hierin verwendet, bezieht sich auf einen Druck von etwa 101,325 kPa (etwa 760 Torr). Der Begriff „oberhalb des Atmosphärendrucks“ bezieht sich auf Drücke, die größer als Atmosphärendruck sind, aber weniger als 2026,5 kPa (20 atm) betragen. Der Begriff „unterhalb des Atmosphärendrucks“ bezieht sich auf Drücke, die kleiner als Atmosphärendruck sind. In einer Ausführungsform können die Aktivitäten oder Schritte bei oder nahe bei Atmosphärendruck ausgeführt werden. Im Allgemeinen können in geeigneter Weise Drücke von etwa 10,1 kPa bis etwa 202,7 kPa (etwa 0,1 atm bis etwa 2 atm), wie z. B. von etwa 50,7 kPa bis etwa 152 kPa (etwa 0,5 atm bis etwa 1,5 atm), oder etwa 81,1 kPa bis etwa 121,6 kPa (etwa 0,8 atm bis etwa 1,2 atm) eingesetzt werden.

Verfahrensaktion A: Herstellung der Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung

[0100] Die Reaktionsmischung umfasst eine Vielzahl an molekularen Baueinheiten, die gelöst, suspendiert oder in eine Flüssigkeit gemischt sind. Die Vielzahl an molekularen Baueinheiten kann von einer Art oder von zwei oder mehr Arten sein. Ist/sind eine oder mehrere der molekularen Baueinheiten eine Flüssigkeit, ist die Verwendung einer zusätzlichen Flüssigkeit optional. Gegebenenfalls können Katalysatoren zur der Reaktionsmischung gegeben werden, um die SOF-Bildung zu ermöglichen oder die Kinetik der SOF-Bildung während der oben beschriebenen Aktion C zu modifizieren. Gegebenenfalls können Additive oder sekundäre Komponenten zu der Reaktionsmischung gegeben werden, um die physikalischen Eigenschaften des resultierenden SOF zu verändern.

[0101] Die Komponenten der Reaktionsmischung (molekulare Baueinheiten, gegebenenfalls eine Stabilisierungseinheit, Flüssigkeit, gegebenenfalls Katalysatoren und gegebenenfalls Additive) werden in einem Gefäß vereinigt. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten der Reaktionsmischung kann variieren, jedoch wird der Katalysator typischerweise zuletzt zugegeben. In besonderen Ausführungsformen werden die molekularen Baueinheiten in der Flüssigkeit in Abwesenheit des Katalysators erhitzt, um die Auflösung der molekularen Baueinheiten zu unterstützen. Die Reaktionsmischung kann auch vermischt, gerührt, gemahlen oder derglei-

chen werden, um vor dem Aufbringen der Reaktionsmischung als nasser Film eine gleichmäßige Verteilung der Formulierungskomponenten zu gewährleisten.

[0102] In Ausführungsformen kann die Reaktionsmischung vor dem Aufbringen als ein nasser Film erhitzt werden. Dies kann die Auflösung der einen oder mehreren molekularen Baueinheiten unterstützen und/oder die Viskosität der Reaktionsmischung durch die Teilreaktion der Reaktionsmischung vor dem Aufbringen der nassen Schicht erhöhen. Dieser Ansatz kann verwendet werden, um die Beladung der molekularen Baueinheiten in der Reaktionsmischung zu erhöhen.

[0103] In besonderen Ausführungsformen muss die Reaktionsmischung eine Viskosität aufweisen, welche die aufgebrachte nasse Schicht trägt. Die Viskositäten der Reaktionsmischungen liegen in einem Bereich von etwa 0,01 Pa·s bis etwa 50 Pa·s (etwa 10 bis etwa 50.000 cps), wie z. B. von etwa 0,03 Pa·s bis etwa 25 Pa·s (etwa 25 bis etwa 25.000 cps) oder von etwa 0,05 Pa·s bis etwa 1 Pa·s (etwa 50 bis etwa 1000 cps).

[0104] Die Beladung mit molekularer Baueinheit und Stabilisierungseinheit oder „Beladung“ in der Reaktionsmischung ist definiert als Gesamtgewicht der molekularen Baueinheiten und gegebenenfalls der Stabilisierungseinheiten und Katalysatoren geteilt durch das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung. Die Beladung mit Baueinheiten kann im Bereich von etwa 3 bis etwa 100%, wie z. B. von etwa 5 bis etwa 50% oder von etwa 15 bis etwa 40% liegen. Im Falle der Verwendung einer flüssigen molekularen Baueinheit als einzige flüssige Komponente der Reaktionsmischung (d. h. es wird keine zusätzliche Flüssigkeit verwendet) betrüge die Beladung mit Baueinheit etwa 100%. Die Beladung der Stabilisierungseinheit kann so gewählt werden, dass die gewünschte Beladung der Stabilisierungsgruppe erreicht wird. Zum Beispiel kann die Beladung der Stabilisierungseinheit, in Abhängigkeit vom Zeitpunkt, an dem die Stabilisierungseinheit zu der Reaktionsmischung gegeben wird, in einem Gewichtsbereich von etwa 3 bis 80 Gew.-%, wie z. B. von etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% oder von etwa 15 bis etwa 40 Gew.-% liegen.

[0105] In Ausführungsformen ist die theoretische Obergrenze für die Stabilisierungseinheitsbeladung die molare Menge an Stabilisierungseinheiten, welche die Anzahl von verfügbaren Verknüpfungseinheiten in der flüssigen SOF-Formulierung auf 2 pro molekulare Baueinheit verringert. In solch einer Beladung kann die substantielle SOF-Bildung wirksam verhindert werden, indem (durch Reaktion mit der jeweiligen Stabilisierungsgruppe) die Anzahl an verfügbaren, verknüpfbaren funktionellen Gruppen pro molekularer Baueinheit ausgeschöpft wird. Zum Beispiel können sich in solch einer Situation (in der die Stabilisierungseinheitsbeladung in einer Menge vorliegt, die ausreicht, um sicherzustellen, dass der molare Überschuss von verfügbaren Verknüpfungseinheiten in der flüssigen SOF-Formulierung weniger als 2 pro molekularer Baueinheit beträgt) anstelle eines SOF vorwiegend Oligomere, lineare Polymere und vollständig mit Stabilisierungseinheit abgesättigte molekulare Baueinheiten bilden.

[0106] In der Reaktionsmischung verwendete Flüssigkeiten können reine Flüssigkeiten sein, wie z. B. Lösungsmittel und/oder Lösungsmittelmischungen. Flüssigkeiten werden verwendet, um die molekularen Baueinheiten und Katalysatoren/Modifizierungsmittel in der Reaktionsmischung zu lösen oder zu suspendieren. Die Auswahl der Flüssigkeit basiert im Allgemeinen auf dem Gleichgewicht von Löslichkeit/Dispersion der molekularen Baueinheiten und einer bestimmten Beladung mit Baueinheiten, der Viskosität der Reaktionsmischung und dem Siedepunkt der Flüssigkeit, die einen Einfluss auf die Förderung der nassen Schicht zum trockenen SOF hat. Geeignete Flüssigkeiten können einen Siedepunkt von etwa 30 bis etwa 300°C, wie z. B. von etwa 65°C bis etwa 250°C oder von etwa 100°C bis etwa 180°C aufweisen.

[0107] Flüssigkeiten können Molekülklassen wie z. B. Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Decalin); gemischte Alkane (Hexane, Heptane), verzweigte Alkane (Isooctan), aromatische Verbindungen (Toluol, o-, m-, p-Xylol, Mesitylen, Nitrobenzol, Benzotrinitril, Butylbenzol, Anilin), Ether (Benzylethylether, Butylether, Isoamylether, Propylether), cyclische Ether (Tetrahydrofuran, Dioxan), Ester (Ethylacetat, Butylacetat, Butylbutyrat, Ethoxyethylacetat, Ethylpropionat, Phenylacetat, Methylbenzoat), Ketone (Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diethylketon, Chloracetone, 2-Heptanon), cyclische Ketone (Cyclopentanone, Cyclohexanon), Amine (primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie z. B. Butylamin, Diisopropylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin), Amide (Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidinon, N,N-Dimethylformamid), Alkohole (Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-, tert-Butanol, Isobutanol, 1-Methoxy-2-propanol, Hexanol, Cyclohexanol, 3-Pentanol, Benzylalkohol), Nitrile (Acetonitril, Benzotrinitril, Butyronitril), halogenierte Aromaten (Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Hexafluorbenzol), halogenierte Alkane (Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethylen, Tetrachlorethan), und Wasser umfassen.

[0108] Gemischte Flüssigkeiten, die ein erstes Lösungsmittel, zweites Lösungsmittel, drittes Lösungsmittel und so weiter umfassen, können ebenfalls in der Reaktionsmischung verwendet werden. Es können zwei oder mehr Flüssigkeiten verwendet werden, um das Lösen/Dispergieren der molekularen Baueinheiten zu unterstützen und/oder die Beladung mit molekularen Baueinheiten zu erhöhen und/oder die Abscheidung eines stabilen nassen Films durch Erhöhung der Benetzung des Substrats und des Abscheidungsgeräts zu ermöglichen und/oder die Förderung der nassen Schicht zu dem trockenen SOF zu modulieren. In Ausführungsformen ist das zweite Lösungsmittel ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt oder Dampfdruckkurve oder Affinität für die molekularen Baueinheiten sich von dem/der des ersten Lösungsmittels unterscheidet. In Ausführungsformen hat ein erstes Lösungsmittel einen höheren Siedepunkt als den des zweiten Lösungsmittels. In Ausführungsformen hat das zweite Lösungsmittel einen Siedepunkt der gleich oder kleiner als 100°C ist, wie z. B. im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C, oder im Bereich von etwa 40°C bis etwa 90°C oder etwa 50°C bis etwa 80°C.

[0109] In Ausführungsformen hat das erste Lösungsmittel oder das Lösungsmittel mit dem höheren Siedepunkt einen Siedepunkt, der gleich oder größer als etwa 65°C ist, wie z. B. im Bereich von etwa 80°C bis etwa 300°C, oder im Bereich von etwa 100°C bis etwa 250°C oder etwa 100°C bis etwa 180°C. Das Lösungsmittel mit dem höheren Siedepunkt kann zum Beispiel die folgenden umfassen (der Wert in Klammern ist jeweils der Siedepunkt der Verbindung): Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wie z. B. Amylbenzol (202°C), Isopropylbenzol (152°C), 1,2-Diethylbenzol (183°C), 1,3-Diethylbenzol (181°C), 1,4-Diethylbenzol (184°C), Cyclohexylbenzol (239°C), Dipenten (177°C), 2,6-Dimethylnaphthalin (262°C), p-Cymol (177°C), Kampferöl (160-185°C), Solventnaphtha (110-200°C), cis-Decalin (196°C), trans-Decalin (187°C), Decan (174°C), Tetralin (207°C), Terpentinöl (153-175°C), Kerosin (200-245°C), Dodecan (216°C), Dodecylbenzol (verzweigt), und so weiter, Keton- und Aldehydlösungsmittel wie z. B. Acetophenon (201,7°C), Isophoron (215,3°C), Phoron (198-199°C), Methylcyclohexanon (169,0-170,5°C), Methyl-n-heptylketon (195,3°C) und so weiter, Esterlösungsmittel wie z. B. Diethylphthalat (296,1°C), Benzylacetat (215,5°C), γ -Butyrolacton (204°C), Dibutyloxalat (240°C), 2-Ethylhexylacetat (198,6°C), Ethylbenzoat (213,2°C), Benzylformiat (203°C) und so weiter, Diethylsulfat (208°C), Sulfolan (285°C), und halogenierte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, veretherte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, Alkohollösungsmittel, Ether/Acetallosungsmittel, mehrwertige Alkohollösungsmittel, Carbonsäureanhydridlösungs-mittel, phenolische Lösungsmittel, Wasser und Silikonlösungsmittel.

[0110] Das Verhältnis der gemischten Flüssigkeiten kann von einem Fachmann festgelegt werden. Das Verhältnis von Flüssigkeiten einer binären Flüssigkeitsmischung kann von etwa 1:1 bis etwa 99:1, wie z. B. von etwa 1:10 bis etwa 10:1, oder etwa 1:5 bis etwa 5:1, nach Volumen, betragen. Werden n Flüssigkeiten verwendet, wobei n im Bereich von etwa 3 bis etwa 6 liegt, liegt die Menge von jeder Flüssigkeit im Bereich von etwa 1% bis etwa 95%. sodass die Summe aller Flüssigkeitsbeiträge sich auf 100% aufsummiert.

[0111] In Ausführungsformen umfasst die gemischte Flüssigkeit ein erstes und ein zweites Lösungsmittel mit unterschiedlichen Siedepunkten. In weiteren Ausführungsformen kann der Unterschied der Siedepunkte zwischen dem ersten und dem zweiten Lösungsmittel von etwa Null bis etwa 150°C, wie z. B. von Null bis etwa 50°C betragen. Zum Beispiel kann der Siedepunkt des ersten Lösungsmittels den Siedepunkt des zweiten Lösungsmittels um etwa 1°C bis etwa 100°C übersteigen, wie z. B. um etwa 5°C bis etwa 100°C oder um etwa 10°C bis etwa 50°C. Die gemischte Flüssigkeit kann mindestens ein erstes und ein zweites Lösungsmittel mit unterschiedlichen Dampfdrücken umfassen, wie z. B. Kombinationen aus Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck und/oder Lösungsmitteln mit niedrigem Dampfdruck. Der Begriff „Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck“ bezeichnet zum Beispiel ein Lösungsmittel mit einem Dampfdruck von mindestens etwa 1 kPa, wie z. B. etwa 2 kPa oder etwa 5 kPa. Der Begriff „Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck“ bezeichnet zum Beispiel ein Lösungsmittel mit einem Dampfdruck von höchstens etwa 1 kPa, wie z. B. etwa 0,9 kPa oder etwa 0,5 kPa. In Ausführungsformen kann das erste Lösungsmittel ein Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck sein, wie zum Beispiel Terpeneol, Diethylenglykol, Ethylenglykol, Hexylenglykol, N-Methyl-2-pyrrolidon und Tri(ethylenglykol)dirnethylether. Ein Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck ermöglicht die rasche Entfernung des Lösungsmittels durch Trocknen und/oder Verdampfen bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts. Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck können zum Beispiel Aceton, Tetrahydrofuran, Toluol, Xylol, Ethanol, Methanol, 2-Butanon und Wasser umfassen.

[0112] In Ausführungsformen, in denen gemischte, ein erstes Lösungsmittel, zweites Lösungsmittel, drittes Lösungsmittel und so weiter umfassende Flüssigkeiten in der Reaktionsmischung verwendet werden, kann das Fördern der Veränderung des nassen Films und Bilden des trockenen SOF Folgendes umfassen: Zum Beispiel das Erhitzen des nassen Films auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunkts der Reaktionsmischung zur Bildung des trockenen SOF-Films; oder das Erhitzen des nassen Films auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunkts des zweiten Lösungsmittels (unterhalb der Temperatur des Siedepunkts des ersten Lösungsmittels), um das zweite Lösungsmittel zu entfernen und dabei das erste Lösungsmittel im Wesentlichen zurückzulassen

und dann nach der weitestgehenden Entfernung des zweiten Lösungsmittels Entfernen des ersten Lösungsmittels durch Erhitzen der resultierenden Zusammensetzung auf eine Temperatur entweder oberhalb oder unterhalb des Siedepunkts des ersten Lösungsmittels zur Bildung des trockenen SOF-Films; oder das Erhitzen des nassen Films unterhalb des Siedepunkts des zweiten Lösungsmittels, um das zweite Lösungsmittel (das ein Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck ist) zu entfernen, während das erste Lösungsmittel im Wesentlichen zurückgelassen wird, und nach Entfernen des zweiten Lösungsmittels Entfernen des ersten Lösungsmittels durch Erhitzen der resultierenden Zusammensetzung auf eine Temperatur von entweder oberhalb oder unterhalb des Siedepunkts des ersten Lösungsmittels, um den trockenen SOF-Film zu bilden.

[0113] Der Begriff „weitestgehende Entfernung“ bezieht sich zum Beispiel auf die Entfernung von mindestens 90% des jeweiligen Lösungsmittels, wie z. B. etwa 95% des jeweiligen Lösungsmittels. Der Begriff „im Wesentlichen Zurücklassen“ bezieht sich zum Beispiel auf die Entfernung von höchstens 2% des jeweiligen Lösungsmittels, wie z. B. eine Entfernung von höchstens 1% des jeweiligen Lösungsmittels.

[0114] Diese gemischten Flüssigkeiten können verwendet werden, um die Umwandlungsgeschwindigkeit der nassen Schicht in das SOF zu verringern oder zu erhöhen, um die Eigenschaften des SOFs zu manipulieren. Bei einer Verknüpfungsschemie über Kondensation und Addition/Elimination können zum Beispiel Flüssigkeiten wie Wasser, primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole (wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, 1-Methoxy-2-propanol, tert-Butanol) verwendet werden.

[0115] Gegebenenfalls kann ein Katalysator in der Reaktionsmischung vorhanden sein, um die Beförderung der nassen Schicht zum trockenen SOF zu unterstützen. Auswahl und Verwendung des optionalen Katalysators hängen von den funktionellen Gruppen an den molekularen Baueinheiten ab. Katalysatoren können homogen (gelöst) oder heterogen (ungelöst oder teilweise gelöst) vorliegen und umfassen Brønsted-Säuren (HCl (aq), Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure, amingeschützte p-Toluolsulfonsäure wie z. B. Pyridinium-p-toluolsulfonat, Trifluoressigsäure); Lewissäuren (Bortrifluoretherat, Aluminiumtrichlorid); Brønsted-Basen (Metallhydroxide wie z. B. Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid; primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie z. B. Butylamin, Diisopropylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin); Lewisbasen (N,N-Dimethyl-4-aminopyridin); Metalle (Cu-Bronze); Metallsalze FeCl_3 , AuCl_3 sowie Metallkomplexe (ligierte Palladiumkomplexe, ligierte Rutheniumkatalysatoren). Eine typische Katalysatorbeladung liegt im Bereich von etwa 0,111% bis etwa 25%, wie z. B. von etwa 0,1% bis etwa 5% der Beladung der molekularen Baueinheit in der Reaktionsmischung. Der Katalysator kann in der Zusammensetzung des endgültigen SOF vorhanden sein oder nicht vorhanden sein.

[0116] Gegebenenfalls können in der Reaktionsmischung oder der nassen Schicht Additive oder sekundäre Komponenten wie z. B. Dotierungsmittel vorhanden sein. Solche Additive oder sekundären Komponenten können auch in einem trockenen SOF integriert sein. Additive oder sekundäre Komponenten können homogen oder heterogen in der Reaktionsmischung und der nassen Schicht oder dem trockenen SOF vorhanden sein. Im Gegensatz zu Stabilisierungseinheiten beziehen sich die Begriffe „Additiv“ und „sekundäre Komponente“ sich zum Beispiel auf Atome oder Moleküle, die nicht kovalent an das SOF gebunden sind, sondern willkürlich in der Zusammensetzung verteilt sind. Geeignete sekundäre Komponenten und Additive werden im US-Patent 8394495 B2 mit dem Titel „Composite Structured Organic Films“ beschrieben.

[0117] In Ausführungsformen können die sekundären Komponenten ähnliche oder unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, um die beabsichtigte Eigenschaft des stabilisierten SOF zu betonen oder zu hybridisieren (synergistische Effekte oder verbessernde Effekte sowie die Fähigkeit, inhärente oder tendenzielle Eigenschaften des stabilisierten SOF abzuschwächen), um diesem eine Erfüllung des angestrebten Betriebsverhaltens zu ermöglichen. Zum Beispiel verlängert die Dotierung des stabilisierten SOFs mit antioxidativen Verbindungen die Lebensdauer des stabilisierten SOF, indem chemische Abbauewege verhindert werden. Zudem können Additive zugesetzt werden, um die morphologischen Eigenschaften des stabilisierten SOF zu verbessern, indem die Reaktion, die während des Förderns der Veränderung der Reaktionsmischung zur Bildung des stabilisierten SOF auftritt, genau abgestimmt wird.

Verfahrensaktion B: Abscheiden der Reaktionsmischung als nasser Film

[0118] Die Reaktionsmischung kann unter Verwendung einer Anzahl von Flüssigphasenabscheidungstechniken als ein nasser Film auf eine Vielzahl an Substraten aufgebracht werden. Die Dicke des SOF hängt von der Dicke des nassen Films und von der Beladung der Reaktionsmischung mit molekularen Baueinheiten ab. Die Dicke des nassen Films hängt von der Viskosität der Reaktionsmischung und dem Verfahren ab, das zum Aufbringen der Reaktionsmischung als nasser Film verwendet wird.

[0119] Substrate umfassen zum Beispiel Polymere, Papiere, Metalle und Metalllegierungen, dotierte und undatierte Formen von Elementen der Gruppen III—VI des Periodensystems, Metalloxide, Metallchalkogenide und vorher hergestellte SOFs oder stabilisierte SOFs. Beispiele für Polymerfilmsubstrate umfassen Polyester, Polyolefine, Polycarbonate, Polystyrole, Polyvinylchlorid, Block- und Zufallscopolymere davon und dergleichen.

[0120] Beispiele für metallische Oberflächen umfassen metallisierte Polymere, Metallfolien, Metallplatten, gemischte Materialssubstrate, wie z. B. auf Polymer, Halbleiter, Metalloxid oder Glassubstrat strukturierte oder abgeschiedene Metalle. Beispiele für aus dotierten und undotierten Elementen der Gruppen III—VI des Periodensystems bestehende Substrate umfassen Aluminium, Silicium, mit Phosphor n-dotiertes Silicium, mit Bor p-dotiertes Silicium, Zinn, Galliumarsenid, Blei, Galliumindiumphosphid und Indium. Beispiele für Metalloxide umfassen Siliciumdioxid, Titandioxid, Indiumzinnoxid, Zinndioxid, Selendioxid und Aluminiumoxid. Beispiele für Metallchalkogenide umfassen Cadmiumsulfid, Cadmiumtellurid und Zinkselenid.

[0121] In Ausführungsformen kann das Substrat zum Beispiel aus Silicium, einer Glasplatte, einem Kunststofffilm oder einer Folie bestehen. Für strukturell flexible Vorrichtungen können Kunststoffsubstrate wie z. B. Polyester-, Polycarbonat- oder Polyimidfolien und dergleichen verwendet werden. Die Dicke des Substrats kann von rund 10 Mikrometer bis mehr als 10 Millimeter betragen, mit einer beispielhaften Dicke von etwa 50 Mikrometer bis etwa 100 Mikrometer, insbesondere bei einem flexiblen Kunststoffsubstrat, und von etwa 0,5 bis etwa 10 Millimeter für ein starres Substrat wie z. B. Glas oder Silicium.

[0122] Die Reaktionsmischung kann unter Verwendung einer Reihe von Flüssigphasenabscheidungstechniken auf das Substrat aufgebracht werden, einschließlich zum Beispiel, Schleuderbeschichten, Rakelbeschichten, Bandbeschichten, Tauchbeschichten, Becherbeschichten, Stabbeschichten, Siebdrucken, Tintenstrahldrucken, Sprühbeschichten, Prägen und dergleichen. Das zur Abscheidung der nassen Schicht eingesetzte Verfahren hängt von der Natur, Größe und Form des Substrats und der gewünschten Dicke der nassen Schicht ab. Die Dicke der nassen Schicht kann in einem Bereich von etwa 10 nm bis etwa 5 mm, wie z. B. von etwa 100 nm bis etwa 1 mm oder von etwa 1 µm bis etwa 500 µm liegen.

[0123] In Ausführungsformen kann die Stabilisierungseinheit und/oder sekundäre Komponente nach Abschluss der oben beschriebenen Prozessaktion B eingeführt werden. Der Einbau der Stabilisierungseinheit und/oder sekundären Komponente auf diese Weise kann durch beliebige Mittel erreicht werden, die dazu dienen, die Stabilisierungseinheit und/oder sekundäre Komponente homogen, heterogen oder in einem spezifischen Muster über dem nassen Film zu verteilen. Nach der Einführung der Stabilisierungseinheit und/oder sekundären Komponente können nachfolgende Prozessaktionen durchgeführt werden, wobei mit Prozessaktion C fortgefahren wird.

[0124] Zum Beispiel können nach Abschluss der Prozessaktion B (d. h. nachdem die Reaktionsmischung auf das Substrat aufgebracht wurde) Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundäre Komponenten (Dotierungsmittel, Additive, usw.) mittels eines beliebigen, geeigneten Verfahrens zu der nassen Schicht gegeben werden, wie z. B. durch Verteilen (z. B. Bestäuben, Sprühen, Gießen, Berieseln, usw., je nachdem ob die Stabilisierungseinheit und/oder die sekundäre Komponente ein Partikel, ein Pulver oder eine Flüssigkeit ist) der Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundären Komponente auf der nassen Schicht. Die Stabilisierungseinheiten und/oder sekundären Komponenten können zu der gebildeten nassen Schicht auf eine homogene oder heterogene Weise gegeben werden, einschließlich verschiedener Muster, wobei die Konzentration oder Dichte der Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundären Komponente in spezifischen Bereichen verringert ist, um so ein Muster aus sich abwechselnden Banden aus hohen und geringen Konzentrationen von Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundärer Komponente mit einer gegebenen Breite auf der nassen Schicht zu bilden. In Ausführungsformen können das Ausbringen der Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundären Komponente auf die nasse Schicht dazu führen, dass ein Teil der Stabilisierungseinheit(en) und/oder der sekundären Komponente in die nasse Schicht hinein diffundiert oder sinkt und dadurch eine heterogene Verteilung der Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundären Komponente innerhalb der Dicke des SOF gebildet wird, sodass in dem resultierenden, nach der Förderung der Veränderung der nassen Schicht zu einem trockenen SOF erhaltenen SOF ein linearer oder nichtlinearer Konzentrationsgradient erhalten werden kann. In Ausführungsformen kann (eine) Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundäre Komponente zu der oberen Oberfläche einer abgeschiedenen nassen Schicht gegeben werden, die bei Förderung der Veränderung in dem nassen Film zu einem SOF mit einer heterogenen Verteilung der Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundären Komponente in dem trockenen SOF führt. In Abhängigkeit von der Dichte des nassen Films und der Dichte der Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundären Komponente kann ein Großteil der Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundären Komponente in der oberen Hälfte (die dem Substrat gegenüberliegt) des trockenen SOF enden

oder ein Großteil der Stabilisierungseinheit(en) und/oder sekundären Komponente kann in der unteren Hälfte (die dem Substrat benachbart ist) des trockenen SOF enden.

Verfahrensaktion C: Förderung der Veränderung des nassen Films zu einem trockenen SOF

[0125] Der Begriff „Fördern“ bezieht sich zum Beispiel auch auf eine beliebige geeignete Technik zur Begünstigung der Reaktion der molekularen Baueinheiten, wie z. B. eine chemische Reaktion der funktionellen Gruppen der Baueinheiten. Wenn eine Flüssigkeit zur Bildung des trockenen Films entfernt werden muss, bezieht sich „Fördern“ auch auf das Entfernen der Flüssigkeit. Die Reaktion der Stabilisierungseinheiten und molekularen Baueinheiten und das Entfernen der Flüssigkeit können nacheinander oder gleichzeitig erfolgen. In Ausführungsformen kann die Stabilisierungseinheit zugegeben werden, während das Fördern der Veränderung des nassen Films zu dem trockenen SOF erfolgt. In bestimmten Ausführungsformen ist die Flüssigkeit auch eine der molekularen Baueinheiten und wird in das SOF eingebaut. Der Begriff „trockenes SOF“ bezieht sich zum Beispiel auf im Wesentlichen trockene SOFs (wie z. B. stabilisierte SOFs), zum Beispiel auf einen Flüssigkeitsgehalt von weniger als etwa 5 Gew.-% des SOF oder einen Flüssigkeitsgehalt von weniger als etwa 2 Gew.-% des SOF.

[0126] In Ausführungsformen das trockene SOF oder ein gegebener Bereich des trockenen SOF (wie z. B. die Oberfläche bis in eine Tiefe von etwa gleich 10% der Dicke des SOF oder eine Tiefe gleich etwa 5% der Dicke des SOF, das obere Viertel des SOF oder die oben diskutierten Bereiche) sind die Stabilisierungseinheit in einer Menge gleich oder mehr als etwa 0,5% pro Mol vorhanden, bezogen auf die gesamte Anzahl Mol vorhandener Stabilisierungseinheit und Segmente, wie z. B. von etwa 1 bis etwa 40% oder von etwa 2% bis etwa 25 Mol-%, bezogen auf die gesamte Anzahl Mol vorhandener Stabilisierungseinheiten und Segmente. Wenn die Stabilisierungseinheiten zum Beispiel in einer Menge von etwa 0,5 Mol-% vorhanden sind, bezogen auf die gesamte Anzahl Mol vorhandener Stabilisierungseinheiten und Segmente, wären etwa 0,05 Mol Stabilisierungseinheiten und etwa 9,95 Mol Segmente in der Probe vorhanden.

[0127] Fördern der nassen Schicht zur Bildung eines trockenen SOF kann mittels einer beliebigen geeigneten Technik erreicht werden. Fördern der nassen Schicht zur Bildung eines trockenen SOF umfasst typischerweise eine thermische Behandlung, die zum Beispiel Ofentrocknung, Infrarotstrahlung (IR) und dergleichen mit Temperaturen im Bereich von 40 bis 350°C und von 60 bis 200°C und von 85 bis 160°C umfasst. Die gesamte Heizdauer kann im Bereich von etwa vier Sekunden bis etwa 24 Stunden liegen, wie z. B. von einer Minute bis 120 Minuten oder von drei Minuten bis 60 Minuten.

[0128] Das Fördern der nassen Schicht zu dem COF-Film kann unter Verwendung eines IR-Heizmoduls, das über einem Bandtransportsystem installiert ist, erreicht werden. Es können verschiedene Arten von IR-Emittern verwendet werden, wie z. B. Kohlenstoff-IR-Emitter oder kurzwellige IR-Emitter (die von Heraeus erhältlich sind). Zusätzliche beispielhafte Informationen bezüglich Kohlenstoff-IR-Emittern und kurzwelligen IR-Emittern sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

IR-Lampe	Maximum-Wellenlänge	Anzahl an Lampen	Modulleistung (kW)
Kohlenstoff	2,0 Mikrometer	2 - Doppelröhre	4.6
kurzwellig	1,2-1,4 Mikrometer	3 - Doppelröhre	4.5

Verfahrensaktion D: Gegebenenfalls Entfernen des stabilisierten SOF von dem beschichteten Substrat, um ein frei stehendes, stabilisiertes SOF zu erhalten

[0129] In Ausführungsformen ist ein freistehendes SOF erwünscht. Freistehende stabilisierte SOFs können erhalten werden, wenn ein geeignetes Substrat mit geringer Haftung als Träger für die Abscheidung der nassen Schicht verwendet wird. Geeignete Substrate, die eine geringe Haftung zum SOF aufweisen, können zum Beispiel Metallfolien, metallisierte Polymersubstrate, Trennpapiere und SOFs umfassen, wie z. B. SOFs, die mit einer Oberfläche hergestellt wurden, die so verändert wurde, dass sie eine geringe Haftung oder eine verringerte Neigung zur Haftung oder Adhäsion aufweist. Das Entfernen des SOF vom tragenden Substrat kann auf eine Reihe von Wegen erreicht werden. Zum Beispiel kann das Entfernen des SOF von dem Substrat ausgehend von einer Ecke oder Kante des Films erfolgen und gegebenenfalls durch das Passieren des Substrats und SOF über eine gekrümmte Oberfläche unterstützt werden.

Verfahrensaktion E: Gegebenenfalls Verarbeitung des frei stehenden SOF zu einer Rolle

[0130] Gegebenenfalls kann ein freistehendes SOF oder ein von einem flexiblen Substrat getragenes SOF zu einer Rolle verarbeitet werden. Das SOF kann zum Lagern, Handhaben und einer Vielzahl anderer Zwecke zu einer Rolle verarbeitet werden. Die Anfangskrümmung der Rolle wird so gewählt, dass das SOF nicht verzerrt wird oder während des Aufwickelprozesses einreißt.

Verfahrensaktion F: Gegebenenfalls Schneiden und Vernahten des SOF in eine Form, wie z. B. einem Band

[0131] Das Verfahren zum Schneiden und Vernahten des SOF ist dem ähnlich, das im US-Patent Nr. 5,455, 136, eingereicht am 3. Oktober 1995, (für Polymerfilme) beschrieben wird. Ein SOF-Band kann aus einem einzelnen SOF, einem mehrschichtigen SOF und einem aus einer Bahn geschnittenen SOF-Bogen hergestellt werden. Solche Bögen können von rechteckiger Form oder einer beliebigen besonderen Form sein, wie gewünscht. Die Seiten des/der SOF(s) können die gleiche Länge haben, oder ein Paar paralleler Seiten kann länger sein als das andere Paar paralleler Seiten. Das/die SOF(s) können zu Formen verarbeitet werden, wie z. B. einem Band, indem die gegenüberliegenden Seitenrandendregionen des SOF-Bogens überlappend vereinigt werden. Typischerweise wird in den überlappenden Seitenrandendregionen an der Stelle des Zusammenfügens eine Naht erzeugt. Das Zusammenfügen kann mittels eines beliebigen geeigneten Mittels bewirkt werden. Typische Zusammenfügungstechniken umfassen zum Beispiel Schweißen (einschließlich mit Ultraschall), Kleben, Umwickeln, Wärmeschweißen unter Druck und dergleichen. Aufgrund ihrer Geschwindigkeit, Sauberkeit (keine Lösungsmittel) und der Erzeugung einer dünnen und engen Naht sind Verfahren wie z. B. Ultraschallschweißen wünschenswerte allgemeine Verfahren zum Zusammenfügen von flexiblen Bögen.

Verfahrensaktion G: Gegebenenfalls Verwendung eines SOF als Substrat für nachfolgende SOF-Bildungsverfahren

[0132] Ein SOF kann als ein Substrat im SOF-Bildungsverfahren eingesetzt werden, um einen mehrschichtigen, strukturierten organischen Film zu ergeben. Die Schichten eines mehrschichtigen SOF können chemisch gebunden sein oder in physikalischem Kontakt stehen. Chemisch gebundene mehrschichtige SOFs werden gebildet, wenn auf der Substrat-SOF-Oberfläche vorhandene funktionelle Gruppen mit den molekularen Baueinheiten, die in der zur Bildung der zweiten Lage des strukturierten organischen Films verwendeten, abgeschiedenen nassen Schicht vorhanden sind, reagieren können. Mehrschichtige SOFs, die im physikalischen Kontakt stehen, brauchen nicht chemisch aneinander gebunden werden.

[0133] Ein SOF-Substrat kann gegebenenfalls vor der Abscheidung der nassen Schicht chemisch behandelt werden, um die chemische Bindung einer zweiten SOF-Schicht zur Bildung eines mehrschichtigen strukturierten organischen Films zu ermöglichen oder zu begünstigen.

[0134] Alternativ kann ein SOF-Substrat vor der Abscheidung der nassen Schicht chemisch behandelt werden, um die chemische Bindung einer zweiten SOF-Schicht zu blockieren (Oberflächenpassivierung), um ein mehrschichtiges SOF mit physikalischem Kontakt zu bilden.

[0135] Weitere Verfahren, wie z. B. Laminieren von zwei oder mehr SOFs können ebenfalls verwendet werden, um mehrschichtige SOFs mit physikalischem Kontakt zu bilden.

Anwendungen von SOFs

[0136] SOFs, wie z. B. stabilisierte SOFs, können zum Beispiel in elektronischen Vorrichtungen wie z. B. Solarzellen, RF-Identifizierungsmarken, organischen lichtemittierenden Vorrichtungen, Photorezeptoren, Dünnschichttransistoren und dergleichen verwendet werden.

Anwendung A: SOFs in Photorezeptorschichten

[0137] Typische Strukturen eines elektrophotographischen bilderzeugenden Elements (z. B. eines Photorezeptors) sind in den **Fig. 2-4** dargestellt. Diese bilderzeugenden Elemente sind mit einer Antirollschicht **1**, einem Trägersubstrat **2**, einer elektrisch leitfähigen Grundplatte **3**, einer Ladungssperrschicht **4**, einer Haftschrift **5**, einer ladungserzeugenden Schicht **6**, einer ladungstransportierenden Schicht **7**, einer Überzugsschicht **8** und einem Erdungsband **9** ausgestattet. In **Fig. 4** nimmt eine bilderzeugende Schicht **10** (die sowohl ladungserzeugendes Material als auch ladungstransportierendes Material umfasst) die Stelle der separaten ladungserzeugenden Schicht **6** und der ladungstransportierenden Schicht **7** ein.

[0138] Wie in den Figuren ersichtlich, kann bei der Herstellung eines Photorezeptors ein ladungserzeugendes Material (LEM) und ein ladungstransportierendes Material (LTM) entweder in einer schichtartigen Konfiguration, bei der LEM und LTM sich in unterschiedlichen Schichten befinden (z. B. **Fig. 2** und **Fig. 3**), oder in einer einschichtigen Konfiguration abgeschieden werden, bei der LEM und LTM sich in der gleichen Schicht befinden (z. B. **Fig. 4**). In Ausführungsformen können die Photorezeptoren hergestellt werden, indem über der elektrisch leitfähigen Schicht die ladungserzeugende Schicht **6** und gegebenenfalls eine ladungstransportierende Schicht **7** aufgebracht werden. In Ausführungsformen können ladungserzeugende Schicht und, sofern vorhanden, die ladungstransportierende Schicht, in einer beliebigen Reihenfolge aufgebracht werden.

Die Antirollschicht

[0139] Bei einigen Anwendungen kann gegebenenfalls eine Antirollschicht **1** vorgesehen sein, die filmbildende organische oder anorganische Polymere umfasst, die elektrisch isolierend oder geringfügig halbleitend sind. Die Antirollschicht sorgt für Flachheit und/oder Abriebfestigkeit.

[0140] Die Antirollschicht **1** kann an der Rückseite von Substrat **2** gebildet werden, gegenüber den bilderzeugenden Schichten. Die Antirollschicht kann zusätzlich zu dem filmbildenden Harz ein haftvermittelndes Polyesteradditiv umfassen. Beispiele für filmbildende Harze, die als Antirollschicht von Nutzen sind, umfassen Polyacrylat, Polystyrol, Poly(4,4'-isopropylidendiphenylcarbonat), Poly(4,4'-cyclohexylidendiphenylcarbonat), Mischungen davon und dergleichen, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0141] Additive können in der Antirollschicht im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 40 Gewichtsprozent der Antirollschicht vorhanden sein. Additive umfassen organische und anorganische Partikel, welche die Verschleißbeständigkeit weiter verbessern können und/oder Ladungsrelaxationseigenschaften ermöglichen können. Organische Partikel umfassen Teflonpulver, Kohlenstoffschwarz und Graphitpartikel. Anorganische Partikel umfassen isolierende und halbleitende Metalloxidpartikel wie z. B. Siliciumdioxid, Zinkoxid, Zinnoxid und dergleichen. Ein weiteres halbleitendes Additiv sind die oxidierten Oligomersalze, wie im US-Patent Nr. 5,853,906 beschrieben. Das bevorzugte Oligomersalz ist oxidiertes N,N,N',N'-Tetra-p-tolyl-4,4'-biphenyldiaminsalz.

[0142] Typische Haftvermittler, die als Additive von Nutzen sind, umfassen duPont 49,000 (duPont), Vitel PE-100, Vitel PE-200, Vitel PE-307 (Goodyear), Mischungen davon und dergleichen, sind aber nicht darauf beschränkt. Üblicherweise werden etwa 1 bis etwa 15 Gewichtsprozent Haftvermittler zur Zugabe zum filmbildenden Harz gewählt, basierend auf dem Gewicht des filmbildenden Harzes.

[0143] Die Dicke der Antirollschicht beträgt typischerweise von 3 Mikrometer bis 35 Mikrometer, wie z. B. von 10 Mikrometer bis 20 Mikrometer oder 14 Mikrometer.

[0144] Die Antirollbeschichtung kann als eine Lösung aufgebracht werden, die durch Lösen des filmbildenden Harzes und des Haftvermittlers in einem Lösungsmittel wie z. B. Methylenchlorid hergestellt wird. Die Lösung kann auf die Rückseite des Trägersubstrats (die der bilderzeugenden Schicht gegenüberliegende Seite) der Photorezeptorvorrichtung aufgebracht werden, und zwar zum Beispiel mittels Bandbeschichten oder mittels anderer, im Fachgebiet bekannter Verfahren. Die Beschichtung der Überzugsschicht und der Antirollschicht kann gleichzeitig mittels Bandbeschichten auf einen mehrlagigen Photorezeptor erreicht werden, der eine ladungstransportierende Schicht, eine ladungserzeugende Schicht, eine Haftschrift, eine Sperrschicht, eine Erdungsschicht und ein Substrat umfasst. Die feuchte Filmbeschichtung wird anschließend getrocknet, um die Antirollschicht **1** zu erzeugen.

Das Trägersubstrat

[0145] Wie oben angegeben, werden die Photorezeptoren hergestellt, indem zunächst ein Substrat **2**, z. B. ein Träger bereitgestellt wird. Ein Substrat kann undurchsichtig oder im Wesentlichen transparent sein und kann (ein) beliebige(s) zusätzliche(s), geeignete(s) Material(ien) umfassen, die über die gegebenen, erforderlichen mechanischen Eigenschaften verfügen, wie z. B. solche, die in den US-Patenten US 4,457,994 A, US 4,871,634 A, US 5,702,854 A, US 5,976,744 A und US 7,384,717 B2 beschrieben werden, deren Offenbarungen durch Bezugnahme hierin in ihrer Gesamtheit aufgenommen sind.

[0146] Das Substrat kann eine Schicht eines elektrisch nicht leitfähigen Materials oder eine Schicht eines elektrisch leitfähigen Materials umfassen, wie z. B. eine anorganische oder organische Zusammensetzung. Wird ein nicht leitfähiges Material eingesetzt, kann es gegebenenfalls erforderlich sein, eine elektrisch leitfähige

hige Erdungsschicht aber so einem nicht leitfähigen Material bereitzustellen. Wird ein leitfähiges Material als Substrat verwendet, ist eine separate Erdungsschicht möglicherweise nicht erforderlich.

[0147] Das Substrat kann flexibel oder steif sein und kann eine beliebige Anzahl verschiedener Konfigurationen aufweisen, wie zum Beispiel eine Folie, eine Rolle, ein flexibles Endlosband, ein Vlies, einen Zylinder und dergleichen. Der Photorezeptor kann auf ein steifes, undurchsichtiges, leitfähiges Substrat wie z. B. eine Aluminiumtrommel aufgebracht werden.

[0148] Als elektrisch nicht leitfähige Materialien können verschiedene Harze verwendet werden, einschließlich zum Beispiel Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyurethane, und dergleichen. Solch ein Substrat kann vorzugsweise einen kommerziell erhältlichen, biaxial orientierten Polyester umfassen, der als MYLAR™ bekannt und von E. I. duPont de Nemours & Co. erhältlich ist, von ICI Americas Inc. erhältliches MELINEX™ oder von der American Hoechst Corporation erhältliches HOSTAPHAN™. Weitere Materialien, aus denen das Substrat bestehen kann, umfassen Polymermaterialien wie z. B. Polyvinylfluorid, das als TEDLAR™ von E.I. duPont de Nemours & Co. erhältlich ist, Polyethylen und Polypropylen, das als MARLEX™ von der Phillips Petroleum Company erhältlich ist, Polyphenylensulfid, das als RYTON™ von der Phillips Petroleum Company erhältlich ist, und Polyimide, die als KAPTON™ von E. I. duPont de Nemours & Co. erhältlich sind. Der Photorezeptor kann auch auf einer isolierenden Kunststofftrommel aufgebracht werden, sofern vorher eine leitfähige Erdungsschicht auf deren Oberfläche aufgebracht wurde, wie oben beschrieben. Solche Substrate können entweder aber eine Naht verfügen oder nahtlos sein.

[0149] Wird ein leitfähiges Substrat eingesetzt, kann ein beliebiges geeignetes, leitfähiges Material verwendet werden. Zum Beispiel kann das leitfähige Material Metallflocken, Pulver oder Fasern, wie z. B. Aluminium, Titan, Nickel, Chrom, Messing, Gold, Edelstahl, Kohlenstoffschwarz, Graphit oder dergleichen, aber nicht darauf beschränkt, in einem Bindemittelharz umfassen, das Metalloxide, Sulfide, Silicide, quartäre Ammoniumsalzzusammensetzungen, leitfähige Polymere wie z. B. Polyacetylen oder dessen Pyrolyse- und molekular dotierte Produkte, Ladungstransferkomplexe und Polyphenylsilan und molekular dotierte Produkte von Polyphenylsilan umfasst. Es kann sowohl eine leitfähige Kunststofftrommel als auch eine leitfähige, aus einem Material wie z. B. Aluminium hergestellte Metalltrommel verwendet werden.

[0150] Die Dicke des Substrats hängt von zahlreichen Faktoren ab, einschließlich des erforderlichen mechanischen Verhaltens und wirtschaftlicher Überlegungen. Die Dicke des Substrats liegt typischerweise in einem Bereich von etwa 65 Mikrometern bis etwa 150 Mikrometern und beträgt für eine optimale Flexibilität und eine minimale induzierte Oberflächenbiegespannung beim Zirkulieren um Walzen mit geringem Durchmesser, z. B. Walzen mit einem Durchmesser von 19 mm, z. B. etwa 75 Mikrometer bis etwa 125 Mikrometer. Das Substrat für ein flexibles Band kann eine beträchtliche Dicke aufweisen, zum Beispiel mehr als 200 Mikrometer oder eine minimale Dicke von zum Beispiel weniger als 50 Mikrometer, vorausgesetzt es gibt keine gegensätzlichen Auswirkungen auf die endgültige photoleitfähige Vorrichtung. Wird eine Trommel verwendet, sollte die Dicke ausreichend sein, um die notwendige Steifigkeit zu bieten. Dies ist üblicherweise etwa 1-6 mm.

[0151] Die Oberfläche des Substrats, auf die eine Schicht aufgebracht werden soll, wird gegebenenfalls gereinigt, um eine größere Haftung einer solchen Schicht zu begünstigen. Das Reinigen kann zum Beispiel bewirkt werden, indem die Oberfläche der Substratschicht einer Plasmaentladung, einem Ionenbeschuss und dergleichen ausgesetzt wird. Andere Methoden, wie z. B. Reinigen mit Lösungsmittel, können ebenfalls verwendet werden.

[0152] Ungeachtet der zur Bildung einer Metallschicht eingesetzten Technik bildet sich im Allgemeinen auf der äußeren Oberfläche der meisten Metalle bei Exposition gegenüber Luft eine Dünnschicht aus Metalloxid. Werden also andere Schichten, die über der Metallschicht liegen, als „zusammenhängende“ Schichten charakterisiert, ist damit gemeint, dass diese darüber liegenden, zusammenhängenden Schichten tatsächlich mit einer dünnen Metalloxidschicht in Kontakt stehen können, die sich auf der Außenfläche der oxidierbaren Metallschicht gebildet hat.

Die elektrisch leitfähige Grundplatte

[0153] Wie oben angegeben, umfassen Photorezeptoren in Ausführungsformen ein Substrat, das entweder elektrisch leitfähig oder elektrisch nicht leitfähig ist. Wird ein nicht leitfähiges Substrat eingesetzt, muss eine elektrisch leitfähige Grundplatte 3 eingesetzt werden und die Grundplatte wirkt als leitfähige Schicht. Wird ein leitfähiges Substrat eingesetzt, kann das Substrat als die leitfähige Schicht wirken, obwohl auch dann eine leitfähige Grundplatte vorgesehen sein kann.

[0154] Wird eine elektrisch leitfähige Erdungsgrundplatte verwendet, wird diese über dem Substrat positioniert. Geeignete Materialien für die elektrisch leitfähige Grundplatte umfassen zum Beispiel, Aluminium, Zirkonium, Niob, Tantal, Vanadium, Hafnium, Titan, Nickel, Edelstahl, Chrom, Wolfram, Molybdän, Kupfer und dergleichen sowie Mischungen und Legierungen davon. In Ausführungsformen können Aluminium, Titan und Zirkonium verwendet werden.

[0155] Die Grundplatte kann mittels bekannter Beschichtungstechniken aufgebracht werden, wie z. B. Lösungsbeschichten, Dampfabscheidung und Sputtern. Ein Verfahren zum Aufbringen einer elektrisch leitfähigen Grundplatte ist die Vakuumabscheidung. Es können auch weitere geeignete Verfahren verwendet werden.

[0156] Die Dicke der Grundplatte kann in Ausführungsformen innerhalb eines beträchtlich weiten Bereichs variieren und hängt von der für das elektrophotoleitfähige Element gewünschten optischen Transparenz und Flexibilität ab. Zum Beispiel kann die Dicke der leitfähigen Schicht bei einer flexiblen, photoresponsiven bildergezeugenden Vorrichtung vorzugsweise zwischen etwa 2 nm (= 20 Ångström) und etwa 75 nm (= 750 Ångström) liegen, mehr bevorzugt zwischen etwa 5 nm (= 50 Ångström) und etwa 20 nm (= 200 Ångström), um elektrische Leitfähigkeit, Flexibilität und Lichtdurchlässigkeit optimal zu kombinieren. Die Grundplatte kann jedoch auch, sofern gewünscht, undurchsichtig sein.

Die Ladungssperrschicht

[0157] Nach dem Abscheiden einer beliebigen, elektrisch leitfähigen Erdungsschicht kann darauf eine Ladungssperrschicht 4 aufgebracht werden. Elektronenblockierende Schichten für positiv geladene Photorezeptoren ermöglichen eine Wanderung der Löcher aus der bildergezeugenden Oberfläche des Photorezeptors in die leitfähige Schicht. Bei negativ aufgeladenen Photorezeptoren kann eine beliebige, geeignete Lochsperrschicht, die eine Sperre zur Verhinderung der Löcherinjektion aus der leitfähigen Schicht zur gegenüberliegenden photoleitfähigen Schicht bilden kann, eingesetzt werden.

[0158] Wird eine Sperrschicht verwendet, kann diese über der elektrisch leitfähigen Schicht positioniert werden. Der Begriff „über“, wie er hierin im Zusammenhang mit vielen verschiedenen Schichtarten verwendet wird, ist so zu verstehen, dass er nicht auf Fälle, in denen die Schichten zusammenhängend sind, beschränkt ist. Stattdessen bezieht sich der Begriff „über“ zum Beispiel auf eine relative Positionierung der Schichten und umfasst den Einschluss von unspezifizierten Zwischenschichten.

[0159] Die Sperrschicht 4 kann Polymere wie z. B. Polyvinylbutyral, Epoxyharze, Polyester, Polysiloxane, Polyamide, Polyurethane und dergleichen, stickstoffhaltige Siloxane oder stickstoffhaltige Titanverbindungen, wie z. B. Trimethoxysilylpropylethylendiamin, N- β -(Aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan, Isopropyl-4-aminobenzolsulfonyltitanat, Di(dodecylbenzolsulfonyl)titanat, Isopropyl-di(4-aminobenzoyl)isostearoyltitanat, Isopropyl-tri-(N-ethylamino)titanat, Isopropyltrianthranyltitanat, Isopropyl-tri-(N,N-dimethylethylamino)titanat, Titan-4-aminobenzolsulfonatoxyacetat, Titan-4-aminobenzoatisostearatoxyacetat, γ -Aminobutylmethyldimethoxysilan, γ -Aminopropylmethyldimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan umfassen, wie in den US-Patenten US 4,338,387 A, US 4,286,033 A und US 4,291,110 A beschrieben, deren Offenbarungen durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit hierin aufgenommen sind.

[0160] Die Sperrschicht kann kontinuierlich sein und kann eine Dicke im Bereich von zum Beispiel etwa 0,01 bis etwa 10 Mikrometern, wie z. B. von etwa 0,05 bis etwa 5 Mikrometern aufweisen.

[0161] Die Sperrschicht 4 kann mittels einer beliebigen, geeigneten Technik aufgetragen werden, wie z. B. Sprühen, Tauchbeschichten, Zugstabbeschichten, Tiefdruckbeschichten, Siebdruck, Luftmesserstreichen, Umkehrwalzenbeschichten, Vakuumabscheidung, chemischer Behandlung und dergleichen. Um auf bequeme Weise Dünnschichten zu erhalten, kann die Sperrschicht in Form einer verdünnten Lösung aufgebracht, wobei das Lösungsmittel nach dem Auftragen der Beschichtung mittels konventioneller Techniken wie Vakuum, Erhitzen und dergleichen entfernt wird. Im Allgemeinen ist ein Gewichtsverhältnis von Sperrschichtmaterial und Lösungsmittel zwischen etwa 0,5:100 bis etwa 30:100 wie z. B. etwa 5:100 bis etwa 20:100 zum Sprüh- und Tauchbeschichten ausreichend.

[0162] Die vorliegende Offenbarung bietet des Weiteren ein Verfahren zum Bilden eines elektrophotographischen Photorezeptors, bei dem die Ladungssperrschicht unter Verwendung einer Beschichtungslösung gebildet wird, die aus kornförmigen Partikeln, nadelförmigen Partikeln, Bindemittelharz und einem organischen Lösungsmittel zusammengesetzt ist.

[0163] Das organische Lösungsmittel kann eine Mischung einer azeotropen Mischung von niederen C_{1-3} -Alkoholen und einem weiteren organischen Lösungsmittel sein, das aus der Gruppe bestehend aus Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, Toluol und Tetrahydrofuran ausgewählt wird. Die oben genannte azeotrope Mischung ist eine Mischungslösung, in der eine Zusammensetzung einer flüssigen Phase und eine Zusammensetzung einer Dampfphase bei einem gegebenen Druck miteinander übereinstimmen, um eine Mischung mit einem konstanten Siedepunkt zu ergeben. Zum Beispiel ist eine Mischung, die aus 35 Gewichtsteilen Methanol und 65 Gewichtsteilen 1,2-Dichlorethan besteht, eine azeotrope Lösung. Das Vorhandensein einer azeotropen Zusammensetzung führt zu einer gleichmäßigen Verdampfung, wodurch eine gleichmäßige Ladungssperrschicht ohne Beschichtungsdefekte gebildet und die Lagerungsstabilität der Beschichtungslösung für die Ladungssperrschicht verbessert wird.

[0164] Das in der Sperrschicht enthaltene Bindemittelharz kann aus den gleichen Materialien wie die Sperrschicht, die als eine einzelne Harzschicht gebildet wurde, gebildet werden. Darunter kann vorzugsweise Polyamidharz verwendet werden, da es verschiedene Bedingungen erfüllt, die für ein Bindemittelharz erforderlich sind, wie z. B. (i) dass das Polyamidharz weder gelöst wird noch in einer Lösung aufquillt, die zur Bildung der bilderzeugenden Schicht auf der Sperrschicht verwendet wird, und (ii) dass das Polyamidharz über eine ausgezeichnete Haftfestigkeit auf einem leitfähigen Träger sowie Flexibilität verfügt. In dem Polyamidharz kann ein alkohollösliches Nylonharz verwendet werden, zum Beispiel ein Copolymernylon, das mit 6-Nylon, 6,6-Nylon, 610-Nylon, 11-Nylon, 12-Nylon und dergleichen polymerisiert wird, und Nylon, das chemisch denaturiert ist, wie z. B. denaturiertes N-Alkoxymethyl-Nylon und denaturiertes N-Alkoxyethyl-Nylon. Eine weitere Art von Bindemittelharz, die verwendet werden kann, ist ein Phenolharz oder Polyvinylbutyralharz.

[0165] Die Ladungssperrschicht wird gebildet, indem das Bindemittelharz, die kornförmigen Partikel und die nadelförmigen Partikel im Lösungsmittel dispergiert werden, um eine Beschichtungslösung für die Sperrschicht zu bilden, der leitfähige Träger mit der Beschichtungslösung beschichtet und diese getrocknet wird. Das Lösungsmittel wird so gewählt, dass das Dispergieren in dem Lösungsmittel verbessert wird und die Gelbildung in der Beschichtungslösung im Laufe der Zeit verhindert wird. Des Weiteren kann das azeotrope Lösungsmittel verwendet werden, um die Zusammensetzung der Beschichtungslösung an einer Veränderung im Laufe der Zeit zu hindern, wodurch die Lagerungsstabilität der Beschichtungslösung verbessert und die Beschichtungslösung reproduziert werden kann.

[0166] Der Ausdruck „n-Typ“ bezieht sich zum Beispiel auf Materialien, die vorwiegend Elektronen transportieren. Typische Materialien vom n-Typ umfassen Dibromanthanthron, Benzimidazolperylene, Zinkoxid, Titanoxid, Azoverbindungen wie z. B. Chlordian Elan und Bisazopigmente, substituierte 2,4-Dibromtriazine, mehrkernige aromatische Chinone, Zinksulfid und dergleichen.

[0167] Der Ausdruck „p-Typ“ bezieht sich zum Beispiel auf Materialien, die Löcher transportieren. Typische organische Pigmente vom p-Typ umfassen zum Beispiel metallfreies Phthalocyanin, Titanylphthalocyanin, Galliumphthalocyanin, Hydroxygalliumphthalocyanin, Chlorgalliumphthalocyanin, Kupferphthalocyanin und dergleichen.

Die Haftschrift

[0168] Wenn gewünscht, kann zwischen der Sperrschicht und der ladungserzeugenden Schicht eine Zwischenschicht 5 vorgesehen sein, um eine Haftung zu vermitteln. In Ausführungsformen kann jedoch eine tauchbeschichtete Aluminiumtrommel ohne eine Haftschrift verwendet werden.

[0169] Zusätzlich können Haftschriften gegebenenfalls zwischen beliebigen Schichten in den Photorezeptoren geschaffen werden, um die Haftung beliebiger, benachbarter Schichten zu gewährleisten. Alternativ oder zusätzlich kann haftendes Material in eine oder beide der jeweiligen zu verklebenden Schichten eingefügt werden. Solche optionalen Haftschriften können Dicken von etwa 0,001 Mikrometer bis etwa 0,2 Mikrometer aufweisen. Solch eine Haftschrift kann zum Beispiel aufgebracht werden, indem Haftmaterial in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird, per Hand, Sprühen, Tauchbeschichten, Zugstabbeschichten, Tiefdruckbeschichten, Siebdruck, Luftmesserstreichen, Vakuumabscheidung, chemischer Behandlung, Walzenbeschichten, drahtgewickelter Stabbeschichten und dergleichen aufgebracht und zum Entfernen des Lösungsmittels getrocknet wird. Geeignete Klebstoffe umfassen zum Beispiel filmbildende Polymere, wie z. B. Polyester, Dupont 49,000 (erhältlich von E. I. duPont de Nemours & Co.), Vitel PE-100 (erhältlich von Goodyear Tire and Rubber Co.), Polyvinylbutyral, Polyvinylpyrrolidon, Polyurethan, Polymethylmethacrylat und dergleichen. Die Haftschrift kann aus einem Polyester mit einem M_w von etwa 50.000 bis etwa 100.000, wie z. B. von etwa 70.000, und einem M_n von etwa 35.000 bestehen.

Die bilderzeugende(n) Schicht(en)

[0170] Die bilderzeugende Schicht bezieht sich auf eine Schicht oder Schichten, die ladungserzeugendes Material, ladungstransportierendes Material oder sowohl das ladungserzeugende Material als auch das ladungstransportierende Material enthalten.

[0171] Im vorliegenden Photorezeptor kann entweder ein ladungserzeugendes Material vom n-Typ oder p-Typ eingesetzt werden.

[0172] Wenn das ladungserzeugende Material und das ladungstransportierende Material sich in unterschiedlichen Schichten befinden - zum Beispiel in einer ladungserzeugenden Schicht und einer ladungstransportierenden Schicht - kann die ladungstransportierende Schicht ein SOF enthalten, das ein stabilisiertes SOF sein kann. Wenn des Weiteren das ladungserzeugende Material und das ladungstransportierende Material sich in der gleichen Schicht befinden, kann diese Schicht ein SOF umfassen, das ein stabilisiertes SOF sein kann.

Die ladungserzeugende Schicht

[0173] Erläuternde organische, photoleitfähige, ladungserzeugende Materialien umfassen Azopigmente wie z. B. Sudan Rot, Dian Blau, Janus Grün B und dergleichen; Chinonpigmente wie z. B. Algal Gelb, Pyrenchinon, Indanthren Brilliant Violett RRP und dergleichen; Chinocyaninpigmente; Perylenpigmente wie z. B. Benzimidazolperylene; Indigopigmente wie z. B. Indigo, Thioindigo und dergleichen; Bisbenzimidazolpigmente wie z. B. Indofast Orange, und dergleichen; Phthalocyaninpigmente wie z. B. Kupferphthalocyanin, Aluminophthalocyanin, Hydroxygalliumphthalocyanin, Chlorgalliumphthalocyanin, Titanylphthalocyanin und dergleichen; Chinacridonpigmente oder Azulenverbindungen. Geeignete anorganische, photoleitfähige, ladungserzeugende Materialien umfassen z. B. Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfoselenid, Cadmiumselenid, kristallines und amorphes Selen, Bleioxid und andere Chalkogenide. In Ausführungsformen können Legierungen von Selen verwendet werden und umfassen zum Beispiel Selen-Arsen, Selen-Tellur-Arsen und Selen-Tellur.

[0174] In der ladungserzeugenden Schicht kann ein beliebiges, geeignetes, inaktives Harzbindemittelmaterial eingesetzt werden. Typische organische Harzbindemittel umfassen Polycarbonate, Acrylatpolymere, Methacrylatpolymere, Vinylpolymere, Cellulosepolymere, Polyester, Polysiloxane, Polyamide, Polyurethane, Epoxharze, Polyvinylacetale und dergleichen.

[0175] Um eine als eine Beschichtungszusammensetzung nützliche Dispersion zu erzeugen, wird ein Lösungsmittel mit dem ladungserzeugenden Material verwendet. Das Lösungsmittel kann zum Beispiel Cyclohexanon, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Alkylacetat und Mischungen davon sein. Das Alkylacetat (wie z. B. Butylacetat und Amylacetat) kann 3 bis 5 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe umfassen. Die Menge an Lösungsmittel in der Zusammensetzung liegt im Bereich von zum Beispiel etwa 70 Gew.-% bis etwa 98 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht der Zusammensetzung.

[0176] Die Menge an ladungserzeugendem Material in der Zusammensetzung liegt im Bereich von zum Beispiel etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%; basierend auf dem Gewicht der Zusammensetzung einschließlich eines Lösungsmittels. Die Menge an photoleitfähigen Partikeln (d. h. dem ladungserzeugenden Material), die in einer getrockneten photoleitfähigen Beschichtung dispergiert ist, variiert in gewissem Maße nach den gewählten spezifischen photoleitfähigen Pigmentpartikeln. Werden zum Beispiel organische Phthalocyaninpigmente wie z. B. Titanylphthalocyanin und metallfreies Phthalocyanin verwendet, werden zufrieden stellende Ergebnisse erreicht, wenn die getrocknete photoleitfähige Beschichtung zwischen etwa 30 Gewichtsprozent und etwa 90 Gewichtsprozent aller Phthalocyaninpigmente umfasst, basierend auf dem Gesamtgewicht der getrockneten, photoleitfähigen Beschichtung. Da die Photoleitfähigkeitseigenschaften durch die relative Mengen an pro Quadratzentimeter aufgetragenem Pigment beeinflusst werden, kann eine geringere Pigmentbeladung verwendet werden, wenn die getrocknete photoleitfähige Beschichtungsschicht dicker ist. Umgekehrt sind höhere Pigmentbeladungen wünschenswert, wenn die getrocknete photoleitfähige Schicht dünner sein soll.

[0177] Im Allgemeinen werden zufrieden stellende Ergebnisse mit einer mittleren Größe der photoleitfähigen Partikel von weniger als etwa 0,6 Mikrometern erreicht, wobei die photoleitfähige Beschichtung mittels Tauchbeschichten aufgebracht wird. Die mittlere Größe der photoleitfähigen Partikel kann weniger als etwa 0,4 Mikrometer betragen. In Ausführungsformen ist die Größe der photoleitfähigen Partikel auch geringer als die Dicke der getrockneten photoleitfähigen Beschichtung, in der sie dispergiert sind.

[0178] In einer ladungserzeugenden Schicht beträgt das Gewichtsverhältnis von ladungserzeugendem Material („LEM“) zum Bindemittel im Bereich von 30 (LEM):70 (Bindemittel) bis 70 (LEM):30 (Bindemittel).

[0179] Bei mehrschichtigen Photorezeptoren, die eine ladungserzeugende Schicht (hierin auch als eine photoleitfähige Schicht bezeichnet) und eine ladungstransportierende Schicht umfassen, können mit einer Beschichtungsdicke der getrockneten photoleitfähigen Schicht zwischen etwa 0,1 Mikrometern und etwa 10 Mikrometern zufrieden stellende Ergebnisse erreicht werden. In Ausführungsformen beträgt die Dicke der photoleitfähigen Schicht zwischen etwa 0,2 Mikrometern bis etwa 4 Mikrometern. Diese Dicken hängen jedoch auch von der Pigmentbeladung ab. So erlauben höhere Pigmentbeladungen die Verwendung von dünneren photoleitfähigen Beschichtungen. Dicken außerhalb dieser Bereiche können gewählt werden, vorausgesetzt, die Ziele der vorliegenden Erfindung werden erreicht.

[0180] Zum Dispergieren der photoleitfähigen Partikel im Bindemittel und Lösungsmittel der Beschichtungszusammensetzung kann eine beliebige, geeignete Technik eingesetzt werden. Typische Dispersionstechniken umfassen zum Beispiel Kugelmahlen, Walzenmahlen, Mahlen in vertikalen Attritoren, Sandmahlen und dergleichen. Typische Mahldauern bei Verwendung einer Kugelwalzenmühle liegen zwischen etwa 4 und etwa 6 Tagen.

[0181] Ladungstransportierende Materialien umfassen ein organisches Polymer, ein nicht polymeres Material, oder ein SOF, das ein stabilisiertes SOF sein kann, das die Injektion von photoangeregten Löchern oder den Transport von Elektronen aus dem photoleitfähigen Material unterstützt und den Transport dieser Löcher oder Elektronen durch die organische Schicht erlaubt, um eine Oberflächenladung selektiv zu verteilen.

Organisches Polymer der ladungstransportierenden Schicht

[0182] Erläuternde ladungstransportierende Materialien umfassen zum Beispiel ein positive Löcher transportierendes Material, das aus Verbindungen ausgewählt wird, die in der Hauptkette oder der Nebenkette einen polycyclischen aromatischen Ring wie z. B. Pyren, Phenanthren, Coronen und dergleichen oder einen stickstoffhaltigen Heteroring wie z. B. Indol, Carbazol, Oxazol, Isoxazol, Thiazol, Imidazol, Pyrazol, Oxadiazol, Pyrazolin, Thiadiazol, Triazol und Hydrazonverbindungen aufweisen. Typische Löcher transportierende Materialien umfassen Elektronendonormaterialien wie z. B. Carbazol; N-Ethylcarbazol; N-Isopropylcarbazol; N-Phenylcarbazol; Tetraphenylpyren; 1-Methylpyren; Perylen; Chrysen; Anthracen; Tetraphenyl; 2-Phenyl-naphthalen; Azopyren; 1-Ethylpyren; Acetylpyren; 2,3-Benzochrysen; 2,4-Benzopyren; 1,4-Brompyren; Poly(N-vinylcarbazol); Poly(vinylpyren); Poly(vinyltetraphenyl); Poly(vinyltetracen) und Poly(vinylperylene). Geeignete Elektronen transportierende Materialien umfassen Elektronenakzeptoren wie z. B. 2,4,7-Trinitro-9-fluorenol; 2,4,5,7-Tetrinitrofluorenol; Dinitroanthracen; Dinitroacriden; Tetracyanopyren; Dinitroanthrachinon; und Butylcarbonylfluorenmalononitril, siehe US-Patent Nr. 4,921,769. Weitere Löcher transportierende Materialien umfassen im US-Patent Nr. 4,265,990 beschriebene Arylamine, wie z. B. N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(alkylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin, wobei Alkyl aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl und dergleichen ausgewählt ist. Weitere bekannte Moleküle der ladungstransportierenden Schicht können unter Bezug auf zum Beispiel die US-Patente US 4,921,773 A und US 4,464,450 A gewählt werden.

[0183] In der ladungstransportierenden Schicht kann ein beliebiges, geeignetes inaktives Harzbindemittelmaterial eingesetzt werden. Typische inaktive Harzbindemittel, die in Methylenchlorid löslich sind, umfassen Polycarbonatharz, Polyvinylcarbazol, Polyester, Polyarylat, Polystyrol, Polyacrylat, Polyether, Polysulfon und dergleichen. Molekulargewichte können von etwa 20.000 bis etwa 1.500.000 variieren.

[0184] In einer ladungstransportierenden Schicht beträgt das Gewichtsverhältnis von ladungstransportierendem Material („LTM“) zum Bindemittel im Bereich von 30 (LTM):70 (Bindemittel) bis 70 (LTM):30 (Bindemittel).

[0185] Zum Aufbringen der ladungstransportierenden Schicht und der ladungserzeugenden Schicht auf dem Substrat kann eine beliebige, geeignete Technik eingesetzt werden. Typische Beschichtungstechniken umfassen Tauchbeschichten, Walzenbeschichten, Sprühbeschichten, Rotationszerstäuber und dergleichen. Die Beschichtungstechniken können eine breite Konzentration von Feststoffen verwenden. Der Feststoffgehalt liegt zwischen etwa 2 Gewichtsprozent und 30 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der Dispersion. Der Ausdruck „Feststoffe“ bezieht sich zum Beispiel auf die ladungstransportierenden Partikel und Bindemittelkomponenten der Dispersion der ladungstransportierenden Beschichtung. Diese Feststoffkonzentrationen sind beim Tauchbeschichten, Walzen, Sprühbeschichten und dergleichen von Nutzen. Im Allgemeinen kann für Walzenbeschichten eine konzentriertere Beschichtungsdispersion verwendet werden. Das Trocknen der abgeschiedenen Beschichtung kann durch eine beliebige, geeignete, konventionelle Technik bewirkt werden,

wie z. B. Ofentrocknen, Trocknen durch Infrarotbestrahlung, Lufttrocknung und dergleichen. Im Allgemeinen beträgt die Dicke der Transportschicht zwischen etwa 5 Mikrometer und etwa 100 Mikrometer, aber Dicken außerhalb dieser Bereiche können ebenfalls verwendet werden. Im Allgemeinen wird das Verhältnis der Dicke der ladungstransportierenden Schicht zur ladungserzeugenden Schicht zum Beispiel bei etwa 2:1 bis 200:1 und in einigen Fällen bis zu 400:1 gehalten.

Ladungstransportschicht aus stabilisiertem SOF

[0186] Erläuternde ladungstransportierende stabilisierte SOFs umfassen zum Beispiel ein positive Löcher transportierendes Material, das aus Verbindungen mit einem Segment ausgewählt wird, das einen polycyclischen aromatischen Ring wie z. B. Anthracen, Pyren, Phenanthren, Coronen und dergleichen oder einen stickstoffhaltigen Heteroring wie z. B. Indol, Carbazol, Oxazol, Isoxazol, Thiazol, Imidazol, Pyrazol, Oxadiazol, Pyrazolin, Thiadiazol, Triazol und Hydrazonverbindungen aufweist. Typische Löcher transportierende SOF-Segmente umfassen Elektronendonormaterialien wie z. B. Carbazol; N-Ethylcarbazol; N-Isopropylcarbazol; N-Phenylcarbazol; Tetraphenylpyren; 1-Methylpyren; Perylen; Chrysen; Anthracen; Tetraphenyl; 2-Phenyl-naphthalin; Azopyren; 1-Ethylpyren; Acetylpyren; 2,3-Benzochrysen; 2,4-Benzopyren und 1,4-Brampyren. Geeignete Elektronen transportierende SOF-Segmente umfassen Elektronenakzeptoren wie z. B. 2,4,7-Trinitro-9-fluorenon, 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon, Dinitroanthracen, Dinitroacriden, Tetracyanopyren, Dinitroanthrachinon und Butylcarbonylfluorenonmalononitril, siehe US-Patent Nr. 4,921,769. Weitere Löcher transportierenden SOF-Segmente umfassen im US-Patent Nr. 4,265,990 beschriebene Arylamine, wie z. B. N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(alkylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin, wobei Alkyl aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl und dergleichen ausgewählt ist. Weitere bekannte Ladung transportierende SOF-Segmente können unter Bezug auf zum Beispiel die US-Patente US 4,921,773 A und US 4,464,450 A gewählt werden.

[0187] Die Ladungstransportschicht aus stabilisiertem SOF kann hergestellt werden, indem

- (a) eine Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung hergestellt wird, die eine Vielzahl von molekularen Baueinheiten mit tendenziellen Ladungstransporteigenschaften umfasst, die jeweils ein Segment und eine Anzahl funktioneller Gruppen umfassen;
- (b) die Reaktionsmischung als nasser Film aufgebracht wird; und
- (c) eine Veränderung des nassen, die molekularen Baueinheiten umfassenden Films in einen trockenen, das SOF umfassenden Film gefördert wird, wobei das SOF seinerseits eine Vielzahl von Segmenten und eine Vielzahl von Verknüpfungseinheiten umfasst, die als kovalentes organisches Netzwerk angeordnet sind, wobei das kovalente organische Netzwerk auf einer makroskopischen Ebene ein Film ist.

[0188] Der Zusatz einer Stabilisierungseinheit kann in einem beliebigen der Schritte a, b und c, wie oben beschrieben, erfolgen. Die Abscheidung der Reaktionsmischung als eine Nassschicht kann mittels einer beliebigen, herkömmlichen, geeigneten Technik erfolgen und kann mittels einer beliebigen Anzahl an Anwendungsvarianten angewandt werden. Typische Aufbringungsverfahren umfassen zum Beispiel Handbeschichten, Sprühbeschichten, Bandbeschichten, Tauchbeschichten und dergleichen. Die Reaktionsmischung zur Bildung von stabilisiertem SOF kann einen weiten Bereich an Beladungen mit molekularen Baueinheiten umfassen. In Ausführungsformen beträgt die Beladung zwischen etwa 2 Gewichtsprozent und 50 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der Reaktionsmischung. Der Begriff „Beladung“ bezieht sich zum Beispiel auf molekulare Baueinheitskomponenten der Reaktionsmischung für ladungstransportierende, stabilisierte SOF. Diese Beladungen sind beim Tauchbeschichten, Walzen, Sprühbeschichten und dergleichen von Nutzen. Im Allgemeinen kann für Walzenbeschichten eine konzentriertere Beschichtungsdispersion verwendet werden. Das Trocknen der abgeschiedenen Beschichtung kann durch eine beliebige, geeignete, konventionelle Technik bewirkt werden, wie z. B. Ofentrocknen, Trocknen durch Infrarotbestrahlung, Lufttrocknung und dergleichen. Im Allgemeinen beträgt die Dicke der ladungstransportierenden SOF-Schicht zwischen etwa 5 Mikrometer bis etwa 100 Mikrometer, wie z. B. von etwa 10 Mikrometer bis etwa 70 Mikrometer oder etwa 10 Mikrometer bis etwa 40 Mikrometer. Im Allgemeinen kann das Verhältnis der Dicke der ladungstransportierenden Schicht zur ladungserzeugenden Schicht bei von etwa 2:1 bis 200:1 und in einigen Fällen bis zu 400:1 gehalten werden.

Einschichtphotorezeptor - Organisches Polymer

[0189] Die hierin beschriebenen Materialien und Verfahren können zur Herstellung von Photorezeptoren vom Typ einer einzelnen bildergezeugenden Schicht verwendet werden, die ein Bindemittel, ein ladungserzeugendes Material und ein ladungstransportierendes Material enthalten. Zum Beispiel kann der Feststoffgehalt in der

Dispersion für die einzelne bilderzeugende Schicht im Bereich von etwa 2 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% liegen, basierend auf dem Gewicht der Dispersion.

[0190] Ist die bilderzeugende Schicht eine Einzelschicht, welche die Funktionen von ladungserzeugender Schicht und ladungstransportierender Schicht vereinigt, sind die beispielhaften Mengen an darin enthaltenen Bestandteilen wie folgt: ladungserzeugendes Material (etwa 5 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%), ladungstransportierendes Material (etwa 20 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-%) und Bindemittel (der Restbetrag für die bilderzeugende Schicht).

Einschichtphotorezeptor - Stabilisiertes SOF

[0191] Die hierin beschriebenen Materialien und Verfahren können zur Herstellung von Photorezeptoren vom Typ einer einzelnen bilderzeugenden Schicht verwendet werden, die ein ladungserzeugendes Material und ein ladungstransportierendes Material aus stabilisiertem SOF enthalten. Zum Beispiel kann der Feststoffgehalt in der Dispersion für die einzelne bilderzeugende Schicht im Bereich von etwa 2 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% liegen, basierend auf dem Gewicht der Dispersion.

[0192] Ist die bilderzeugende Schicht eine Einzelschicht, welche die Funktionen von ladungserzeugender Schicht und ladungstransportierender Schicht vereinigt, sind die beispielhaften Mengen an darin enthaltenen Bestandteilen wie folgt: ladungserzeugendes Material (etwa 2 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%), molekulare Baueinheit mit einer zusätzlichen tendenziellen Funktionalität des Ladungstransports (etwa 20 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-%).

Die Überzugsschicht

[0193] Ausführungsformen gemäß der vorliegenden Offenbarung können gegebenenfalls des Weiteren eine Überzugsschicht oder -schichten 8 umfassen, die - sofern zutreffend - über der ladungserzeugenden Schicht oder über der ladungstransportierenden Schicht aufgebracht sind. Diese Schicht umfasst stabilisierte SOFs, die elektrisch isolierend oder geringfügig halbleitend sind.

[0194] Solch eine schützende Überzugsschicht umfasst eine ein stabilisiertes SOF bildende Reaktionsmischung, die eine Stabilisierungseinheit und eine Vielzahl molekularer Baueinheiten umfasst, die gegebenenfalls ladungstransportierende Segmente enthalten.

[0195] Additive können in der Überzugsschicht im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 40 Gewichtsprozent der Überzugsschicht vorhanden sein. In Ausführungsformen umfassen Additive organische und anorganische Partikel, welche die Verschleißbeständigkeit weiter verbessern können und/oder Ladungsrelaxationseigenschaften ermöglichen können. In Ausführungsformen umfassen organische Partikel Teflonpulver, Kohlenstoffschwarz und Graphitpartikel. In Ausführungsformen umfassen anorganische Partikel isolierende und halbleitende Metalloxidpartikel wie z. B. Siliciumdioxid, Zinkoxid, Zinnoxid und dergleichen. Ein weiteres halbleitendes Additiv sind die oxidierten Oligomersalze, wie im US-Patent US 5,853,906 A beschrieben, dessen Offenbarung durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit hierin aufgenommen ist. In Ausführungsformen sind die Oligomersalze oxidiertes N,N,N',N'-Tetra-p-tolyl-4,4'-biphenyldiaminsalz.

[0196] Die Überzugsschicht aus stabilisiertem SOF kann hergestellt werden, indem

- (a) eine Flüssigkeit enthaltende Reaktionsmischung hergestellt wird, die eine Vielzahl von molekularen, jeweils ein Segment und eine Anzahl funktioneller Gruppen umfassenden Baueinheiten mit tendenziellen Ladungstransporteigenschaften umfasst;
- (b) die Reaktionsmischung als nasser Film aufgebracht wird; und
- (c) eine Veränderung des nassen, die molekularen Baueinheiten umfassenden Films in einen trockenen, das SOF umfassenden Film gefördert wird, wobei das SOF seinerseits eine Vielzahl von Segmenten und eine Vielzahl von Verknüpfungseinheiten umfasst, die als kovalentes organisches Netzwerk angeordnet sind, wobei das kovalente organische Netzwerk auf einer makroskopischen Ebene ein Film ist.

[0197] Der Zusatz einer Stabilisierungseinheit kann in einem beliebigen der Schritte a, b und c, wie oben beschrieben, erfolgen. Die Abscheidung der Reaktionsmischung als eine Nassschicht kann mittels einer beliebigen, herkömmlichen, geeigneten Technik erfolgen und kann mittels einer beliebigen Anzahl an Aufbringungsverfahren angewandt werden. Typische Aufbringungsverfahren umfassen zum Beispiel Handbeschichten, Sprühbeschichten, Bandbeschichten, Tauchbeschichten und dergleichen. Das Fördern der Veränderung

vom Nassfilm zum trockenen SOF kann mittels einer beliebigen, geeigneten, konventionellen Technik erfolgen, wie z. B. Ofentrocknen, Trocknen durch Infrarotbestrahlung, Lufttrocknung und dergleichen.

[0198] Überzugsschichten von etwa 2 Mikrometern bis etwa 15 Mikrometer, wie z. B. von etwa 3 Mikrometer bis etwa 8 Mikrometer sind bei der Verhinderung des Auslaugens von ladungstransportierenden Molekülen, Kristallisation und Rissen in der ladungstransportierenden Schicht und zusätzlich zur Vermeidung von Kratzern und in Bezug auf Verschleißbeständigkeit wirksam.

Das Erdungsband

[0199] Das Erdungsband **9** kann ein filmbildendes Bindemittel und elektrisch leitfähige Partikel umfassen. Zum Dispergieren der leitfähigen Partikel kann Cellulose verwendet werden. In der elektrisch leitfähigen Erdungsbandschicht **9** können beliebige, geeignete, elektrisch leitfähige Partikel verwendet werden. Das Erdungsband **9** kann zum Beispiel Materialien umfassen, die solche umfassen, die im US-Patent US 4,664,995 A aufgeführt sind. Typische, elektrisch leitfähige Partikel umfassen zum Beispiel Ruß, Graphit, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Tantal, Chrom, Zirkonium, Vanadium, Niob, Indiumzinnoxid und dergleichen.

[0200] Die elektrisch leitfähigen Partikel können eine beliebige, geeignete Form aufweisen. Typische Formen umfassen unregelmäßig, granuliert, sphärisch, elliptisch, kubisch, flockenförmig, fadenförmig und dergleichen. In Ausführungsformen sollten die elektrisch leitfähigen Partikel eine Partikelgröße aufweisen, die kleiner ist als die Dicke der elektrisch leitfähigen Erdungsbandschicht, um eine elektrisch leitfähige Erdungsbandschicht mit einer übermäßig unregelmäßigen äußeren Oberfläche zu vermeiden. Eine mittlere Partikelgröße von weniger als etwa 10 Mikrometer vermeidet im Allgemeinen übermäßiges Herausragen von elektrisch leitfähigen Partikeln aus der äußeren Oberfläche der getrockneten Erdungsbandschicht und gewährleistet eine relativ gleichmäßige Dispersion der Partikel in der Matrix der getrockneten Erdungsbandschicht. Die Konzentration der leitfähigen, im Erdungsband zu verwendenden Partikel hängt von Faktoren wie der Leitfähigkeit der spezifischen, eingesetzten, leitfähigen Materialien ab.

[0201] In Ausführungsformen kann die Erdungsbandschicht eine Dicke von etwa 7 Mikrometer bis etwa 42 Mikrometer, wie z. B. von etwa 14 Mikrometer bis etwa 27 Mikrometer aufweisen.

[0202] In Ausführungsformen kann ein bilderzeugendes Element ein stabilisiertes SOF als Oberflächenschicht (Überzugsschicht OCL oder ladungstransportierende Schicht LTS) umfassen. Das bilderzeugende Element kann ein stabilisiertes SOF sein, das N,N,N',N'-Tetra-(methylenphenylen)-biphenyl-4,4'-diamin-Segmente und N,N,N',N'-Tetraphenyl-terphenyl-4,4'-diamin-Segmente umfasst. Solch ein stabilisiertes SOF kann aus den molekularen Baueinheiten N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin und N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin hergestellt werden. Das bilderzeugende SOF-Element kann auch N,N,N',N'-Tetra-(methylenphenylen)-biphenyl-4,4'-diamin-Segmente und N,N,N',N'-Tetraphenyl-biphenyl-4,4'-diamin-Segmente umfassen. In Ausführungsformen kann das SOF des bilderzeugenden Elements aus den molekularen Baueinheiten N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin und N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin hergestellt werden.

[0203] In Ausführungsformen kann das bilderzeugende Element eine SOF-Schicht umfassen, wobei das SOF ein stabilisiertes SOF sein kann und wobei die Dicke der SOF-Schicht zwischen 1 und 15 Mikrometer beträgt. Das SOF, das ein stabilisiertes SOF sein kann, in solch einem bilderzeugenden Element kann eine einzelne Schicht oder zwei oder mehr Schichten sein.

Anwendung B: Stabilisierte SOFs in Dünnschichttransistoren

[0204] **Fig. 5** stellt schematisch eine Dünnschichttransistor(TFT)-Konfiguration **30** dar, die aus einem Substrat **36**, einer Gateelektrode **38**, einer Sourceelektrode **40** und einer Drainelektrode **42**, einer Isolierschicht **34** und einer organischen Halbleiterschicht **32** besteht.

[0205] Das Substrat kann zum Beispiel aus einem Siliciumwafer, einer Glasplatte, einer Metallfolie, einem Kunststofffilm oder einer Folie bestehen. Für strukturell flexible Vorrichtungen können Kunststoffsubstrate wie zum Beispiel Polyester-, Polycarbonat- oder Polyimidfolien und dergleichen verwendet werden. Die Dicke des Substrats kann von etwa 10 Mikrometer bis mehr als 10 Millimeter betragen, mit einer beispielhaften Dicke von etwa 50 Mikrometer bis etwa 2 Millimeter, insbesondere bei einem flexiblen Kunststoffsubstrat, und von etwa 0,4 bis etwa 10 Millimeter für ein starres Substrat wie z. B. Glas oder Silicium.

[0206] Die Zusammensetzungen der Gateelektrode, der Sourceelektrode und der Drainelektrode werden im Folgenden diskutiert. Die Gateelektrode kann ein dünner Metallfilm, ein leitfähiger Polymerfilm, ein aus einer leitfähigen Tinte oder Paste hergestellter leitfähiger Film oder das Substrat selbst sein (zum Beispiel stark dotiertes Silicium). Beispiele für Gateelektrodenmaterialien umfassen zum Beispiel Aluminium, Silber, Gold, Chrom, Indiumzinnoxid, leitfähige Polymere wie z. B. Polystyrolsulfonat dotiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PSS-PEDOT) sowie leitfähige, aus Kohlenstoffschwarz/Graphit oder kolloidalen Silberdispersionen in Polymerbindemittel bestehende Tinte/Paste, wie z. B. ELECTRODAG™, das von der Acheson Colloids Company erhältlich ist. Die Gateelektrodenschicht kann mittels Vakuumverdampfen, Sputtern von Metallen oder leitfähigen Metalloxiden, Beschichten mit Lösungen leitfähiger Polymere oder leitfähiger Tinten mittels Sprühbeschichten, Gießen oder Drucken hergestellt werden. Die Dicke der Gateelektrodenschicht liegt zum Beispiel in einem Bereich von etwa 10 bis etwa 200 Nanometer bei Metallfilmen und in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Mikrometer bei polymeren Leitern. Die Source- und Drainelektrodenschicht kann aus Materialien hergestellt werden, die einen Kontakt zur halbleitenden Schicht mit geringem ohmschen Widerstand bietet. Typische Materialien, die für die Verwendung als Source- und Drainelektroden geeignet sind, können die der Gateelektrodenmaterialien, wie z. B. Silber, Gold, Nickel, Aluminium, Platin, leitfähige Polymere und leitfähige Tinten umfassen. Typische Dicken der Source- und Drainelektroden betragen zum Beispiel von etwa 40 Nanometer bis etwa 1 Mikrometer, wie z. B. von etwa 100 bis etwa 400 Nanometer.

[0207] Die Isolierschicht kann im Allgemeinen ein anorganischer Materialfilm oder ein organischer Polymerfilm sein. Beispiele für als Isolierschicht geeignete anorganische Materialien können zum Beispiel Siliciumoxid, Siliciumnitrid, Aluminiumoxid, Bariumtitanat, Bariumzirkoniumtitanat und dergleichen umfassen; Beispiele für organische Polymere für die Isolierschicht umfassen Polyester, Polycarbonate, Poly(vinylphenol), Polyimide, Polystyrol, Poly(methacrylat)e, Poly(acrylat)e, Epoxyharz, Flüssigglas und dergleichen. Die Dicke der Isolierschicht beträgt zum Beispiel von etwa 10 Nanometer bis etwa 500 Nanometer, je nach der Dielektrizitätskonstante des verwendeten dielektrischen Materials. Eine beispielhafte Dicke der Isolierschicht beträgt von etwa 100 Nanometer bis etwa 500 Nanometer, wie z. B. von etwa 200 Nanometer bis etwa 400 Nanometer. Die Isolierschicht kann eine Leitfähigkeit aufweisen, die zum Beispiel weniger als etwa 10^{-12} S/cm beträgt.

[0208] Die Halbleiterschicht befindet sich zum Beispiel zwischen und im Kontakt mit der Isolierschicht und den Source-/Drainelektroden, wobei die Dicke der Halbleiterschicht im Allgemeinen zum Beispiel etwa 10 Nanometer bis etwa 1 Mikrometer oder etwa 40 bis etwa 100 Nanometer beträgt. Die Halbleiterschicht kann ein stabilisiertes SOF umfassen, wie z. B. ein stabilisiertes SOF mit einer zusätzlichen Halbleiterfunktionalität. Ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung des stabilisierten SOF mit zusätzlicher Halbleiterfunktionalität kann wie folgt durchgeführt werden (die Zugabe der Stabilisierungseinheit kann in einem beliebigen der Schritte a, b und c, wie oben beschrieben, erfolgen):

- (a) Herstellen einer Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung, die eine Vielzahl von molekularen Baueinheiten umfasst, die jeweils ein Segment mit tendenziellen Halbleitereigenschaften und eine Anzahl funktioneller Gruppen umfassen;
- (b) Aufbringen der Reaktionsmischung als nasser Film; und
- (c) Fordern einer Veränderung des nassen, die molekularen Baueinheiten umfassenden Films in einen trockenen Film, der das SOF umfasst, welches seinerseits eine Vielzahl von Segmenten und eine Vielzahl von Verknüpfungseinheiten umfasst, die als kovalentes organisches Netzwerk angeordnet sind, wobei das kovalente organische Netzwerk auf einer makroskopischen Ebene ein mehrere Segmente dicker Film ist.

[0209] Die Isolierschicht, die Gateelektrode, die Halbleiterschicht, die Sourceelektrode und die Drainelektrode werden in einer beliebigen Reihenfolge gebildet, insbesondere wo in Ausführungsformen die Gateelektrode und die Halbleiterschicht beide mit der Isolierschicht in Kontakt stehen und die Sourceelektrode und die Drainelektrode beide mit der Halbleiterschicht in Kontakt stehen. Der Begriff „in einer beliebigen Reihenfolge“ umfasst eine aufeinander folgende und eine gleichzeitige Bildung. Zum Beispiel können die Sourceelektrode und die Drainelektrode gleichzeitig oder aufeinander folgend gebildet werden. Die Zusammensetzung, Herstellung und der Betrieb von Dünnschichttransistoren werden bei Bao et al., US-Patent US 6,107,117 A beschrieben.

Anwendung C: Stabilisierte SOFs in der Radiofrequenzidentifizierung

[0210] In jüngerer Zeit hat die Radiofrequenzidentifizierungs(RFID)-Technologie als Vorrichtung zum Speichern und Übermitteln von Informationen enorm an Popularität gewonnen. Die RFID-Technologie verwendet einen Tag-Transponder, der auf einem Gegenstand platziert wird, und ein Lesegerät, das hierin auch als ein Abfragegerät bezeichnet wird, um das Tag zu lesen und zu identifizieren. RFID-Technologien werden grob

in „aktive“ Tags oder „passive“ Tags einsetzende Technologien unterteilt. Aktive Tags besitzen eine lokale Energiequelle (wie z. B. eine Batterie), sodass das aktive Tag ein von dem Abfragegerät gelesenes Signal aussenden kann. Aktive Tags haben einen größeren Signalbereich. Dagegen verfügen „passive“ Tags über keine interne Energiequelle. Stattdessen beziehen passive Tags Energie vom Lesegerät und beim Empfangen eines Signals vom Lesegerät sendet das passive Tag dies zurück oder transpondiert Informationen. Passive Tags haben einen viel kleineren Signalbereich (typischerweise weniger als 20 Fuß (6,09 m)).

[0211] Im Allgemeinen weisen beide Tag-Kategorien einen elektronischen Schaltkreis auf, der typischerweise in Form eines integrierten Schaltkreises oder als Siliciumchip vorliegt. Der Schaltkreis speichert Identifikationsdaten und kommuniziert diese zum Lesegerät. Zusätzlich zu dem Chip umfasst das Tag eine Form einer Antenne, die elektrisch mit dem Chip verbunden ist. In aktiven Tags ist eine Antenne eingebaut, welche aus der eigenen Energiequelle des Tags mit dem Lesegerät kommuniziert. Bei passiven Tags arbeitet die Antenne als Umwandler, um Radiofrequenz(RF)-Energie, die aus dem Lesegerät stammt, in elektrische Energie umzuwandeln. Der Chip erhält dann Energie und leistet die Kommunikationsfunktion mit dem Lesegerät. Andererseits verfügt ein chiploses RFID-Tag weder über einen integrierten Schaltkreis noch über diskrete elektronische Komponenten wie z. B. den Transistor. Dieses Merkmal ermöglicht ein direktes Drucken von chiplosen RFID-Tags auf ein Substrat, und zwar bei geringeren Kosten als bei herkömmlichen RFID-Tags.

[0212] Aus praktischen Erwägungen nutzt die RFID-Technologie Radiofrequenzen, die gegenüber Material bessere Durchdringungseigenschaften haben als optische Signale und auch unter feindlicheren Umweltbedingungen arbeiten als Barcode-Etiketten. Daher können RFID-Tags gegebenenfalls durch Farbe, Wasser, Schmutz, Staub, menschliche Körper, Beton oder durch den mit einem Tag versehenen Gegenstand selbst hindurch gelesen werden. RFID-Tags können für Lagerhaltung, automatische Identifizierung von Fahrzeugen auf mautpflichtigen Straßen, Sicherheitssysteme, elektronische Zugangskarten, schlüssellose Zugänge und dergleichen verwendet werden. Die RFID-Antenne kann unter Verwendung einer leitfähigen Metalltinte direkt auf das Substrat gedruckt werden. Alternativ können Metallfasern direkt in das Substrat eingearbeitet werden. Zum Beispiel verwendet eine chiplose RFID-Technologie von Inkode Corp. eingebettete Aluminiumfasern, die in Papier eingebettet sind. Die Aluminiumfasern müssen auf die geeignete Wellenlänge ($1/4$ der Wellenlänge) geschnitten werden und werden während des Papierherstellungsprozesses als Stoffeintragsadditiv zu den Papierfasern zugegeben. Jede Komponente des RFID-Tags kann ein stabilisiertes SOF umfassen, zum Beispiel kann das Substrat und/oder die Antenne des RFID-Tags ein stabilisiertes SOF umfassen.

[0213] Jede Komponente einer konventionellen Struktur einer organische LED (OLED), die ein Substrat, eine Anode, eine Lochinjektionsschicht, eine Lochübertragungsschicht, eine Elektronenübertragungsschicht und eine Kathodenschicht umfasst, kann ein SOF umfassen, das ein stabilisiertes SOF sein kann. Zum Beispiel kann eine typische organische Licht emittierende Vorrichtung ein oder mehrere SOFs umfassen, von denen eines oder mehrere ein stabilisiertes SOF sein können, und zwar als Bestandteil von einer oder mehreren der folgenden Komponenten: transparente erste Elektrode, die üblicherweise als Lochinjektionsanode arbeitet, und einen lumineszierenden Bereich, der ein oder mehrere elektrolumineszierende SOF-Schicht(en) umfasst und üblicherweise als eine Elektroneninjektionskathode arbeitet.

[0214] Hierin wird eine Anzahl an Beispielen des zur Herstellung von SOFs und stabilisierten SOFs verwendeten Verfahrens dargelegt und diese sind erläuternd für die verschiedenen Zusammensetzungen, Bedingungen, Techniken, die eingesetzt werden können. Innerhalb von jedem Beispiel werden die nominellen Aktionen, die mit dieser Aktivität einhergehen, identifiziert. Die Reihenfolge und Anzahl von Aktionen zusammen mit betrieblichen Parametern wie z. B. Temperatur, Zeit, Beschichtungsverfahren und dergleichen sind durch die folgenden Beispiele nicht eingeschränkt. Alle Teile beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Der Begriff „Raumtemperatur“ bezieht sich auf eine Temperatur im Bereich von zum Beispiel etwa 20°C bis etwa 25°C. Mechanische Messungen wurden auf einem dynamisch-mechanischen Analysator DMA Q800 von TA Instruments unter Verwendung von Standardverfahren des Fachgebiets gemessen. Differentialrasterkalorimetrie wurde auf einem Differentialrasterkalorimeter DSC 2910 von TA Instruments unter Verwendung von Standardverfahren des Fachgebiets gemessen. Thermogravimetrieanalysen wurde auf einem Thermogravimetrieanalysator TGA 2950 von TA instruments unter Verwendung von Standardverfahren des Fachgebiets gemessen. FT-IR-Spektren wurden auf einem Nicolet Magna 550 Spektrometer unter Verwendung von Standardverfahren des Fachgebiets gemessen. Dickemessungen von < 1 Mikrometer wurden auf einem Tastschnittgeräts Dektak 6 M gemessen. Oberflächenenergien wurden auf einem Kontaktwinkelgerät DAT 1100 von Fibro (Schweden) unter Verwendung von Standardverfahren des Fachgebiets gemessen. Sofern nicht anders aufgeführt, waren die in den folgenden Beispielen hergestellten SOFs entweder fehlerfreie SOFs oder im Wesentlichen fehlerfreie SOFs.

[0215] Die auf Mylar geschichteten SOFs wurden durch Eintauchen in ein bei Raumtemperatur befindliches Wasserbad abgezogen. Nach 10minütigem Einweichen löste sich das SOF im Allgemeinen von dem Mylar-Substrat. Dieses Verfahren ist bei einem SOF, das auf Substrate mit einer bekannten hohen Oberflächenenergie (polar) wie z. B. Glas, Glimmer, Salz und dergleichen beschichtet wurde, am effizientesten.

[0216] Angesichts der unten folgenden Beispiele ist es offensichtlich, dass durch die Verfahren der vorliegenden Offenbarung hergestellte Zusammensetzungen mit vielen Arten von Komponenten ausgeführt werden können und dass sie viele verschiedene Verwendungen gemäß der oben beschriebenen Offenbarung und wie hier im Folgenden dargelegt, aufweisen können.

[0217] Die SOF-Stabilisierungseinheiten können auch zu einem SOF gegeben werden, wobei die mikroskopische Anordnung der Segmente strukturiert ist. Der Begriff „Strukturieren“ bezeichnet zum Beispiel die Reihenfolge, in der die Segmente miteinander verknüpft sind.

[0218] Ein strukturierter Film kann unter Verwendung von spektroskopischen Techniken nachgewiesen werden, die in der Lage sind, die erfolgreiche Bildung von Verknüpfungseinheiten in einem SOF zu bewerten. Solche Spektroskopietechniken umfassen zum Beispiel Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, Raman-spektroskopie und Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie. Beim Sammeln von Daten mittels einer spektroskopischen Technik von einer Probe deutet das Fehlen von Signalen von funktionellen Gruppen an Baueinheiten und das Auftauchen von Signalen von Verknüpfungseinheiten auf eine Reaktion zwischen Baueinheiten und der gleichzeitigen Strukturierung und Bildung eines SOF hin.

[0219] Es werden auch verschiedene Grade von Strukturierung ausgeführt. Eine vollständige Strukturierung eines SOF wird durch das vollständige Fehlen von spektroskopischen Signalen von funktionalen Gruppen der Baueinheiten nachgewiesen. Es werden auch SOFs mit einem geringeren Grad an Strukturierung ausgeführt, wobei innerhalb des SOF strukturierte Domänen vorhanden sind. SOFs mit strukturierten Domänen werden bei einer spektroskopischen Messung Signale von funktionellen Gruppen der Baueinheiten, die unmodifiziert geblieben sind, am Rand einer strukturierten Domäne erzeugen.

[0220] Es wird festgestellt, dass ein sehr geringer Grad an Strukturierung mit einer ineffizienten Reaktion zwischen Baueinheiten und der Unfähigkeit zur Filmbildung einhergeht. Daher erfordert eine erfolgreiche Ausführung des Verfahrens der vorliegenden Offenbarung eine beträchtliche Strukturierung zwischen Baueinheiten innerhalb des SOF. Der zur Bildung eines SOF erforderliche Grad an Strukturierung ist variabel und kann von den gewählten Stabilisierungseinheiten, Baueinheiten und den gewünschten Verknüpfungseinheiten abhängen. Der minimal erforderliche Grad an Strukturierung ist der zur Bildung eines Films unter Verwendung des hierin beschriebenen Verfahrens erforderliche und dieser kann als eine Bildung von etwa 20% oder mehr der beabsichtigten Verknüpfungseinheiten quantifiziert werden, wie z. B. etwa 40% oder mehr der beabsichtigten Verknüpfungseinheiten oder etwa 50% oder mehr der beabsichtigten Verknüpfungseinheiten. Die Bildung von Verknüpfungseinheiten und Stabilisierungseinheiten kann spektroskopisch nachgewiesen werden, wie früher in den Ausführungsformen beschrieben.

Mechanische Eigenschaften

[0221] In Ausführungsformen zeigte sich, dass einige stabilisierte SOF eine unterschiedliche Zähigkeit aufweisen (**Fig. 9**). Durch Einführung von Stabilisierungseinheiten und Variieren der Beladung an Stabilisierungsgruppen in einem SOF kann die Zähigkeit des SOF verstärkt oder die Zähigkeit des SOF kann abgeschwächt werden.

[0222] In Ausführungsformen kann die Zähigkeit durch Messen der Spannungs-Dehnungs-Kurve für SOFs bewertet werden. Dieser Test wird durch das Montieren eines wie ein Hundeknochen geformten Stücks SOF mit bekannten Abmessungen zwischen zwei Klemmen, einer stationären und einer beweglichen, durchgeführt. Die sich bewegendende Klemme legt mit einer bekannten Geschwindigkeit (N/min) eine Kraft an, was eine Spannung (Kraft/Fläche) an dem Film verursacht. Diese Spannung verursacht eine Dehnung des Films und es wird ein Diagramm erzeugt, in dem Spannung gegen Dehnung verglichen wird. Das Elastizitätsmodul (Steigung des linearen Bereichs) sowie Zerreißpunkt (Bruchspannung und -dehnung) und Zähigkeit (Integral der Kurve) können bestimmt werden. Diese Daten bieten eine Einsicht in die mechanischen Eigenschaften des Films. Für die Zwecke der Ausführungsformen werden die Unterschiede der mechanischen Eigenschaften (Zähigkeit) der SOFs durch ihre jeweiligen Zerreißpunkte bezeichnet.

[0223] Fig. 9 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven für einige stabilisierte SOFs in Ausführungsformen. Die Enden der Kurven sind die Zerreipunkte der stabilisierten SOFs. Stabilisierte SOFs zeigen gegenüber un-stabilisierten SOFs offensichtlich unterschiedliche Zerreipunkte und auch zwischen Stabilisierungseinheitsbe-ladungen und Stabilisierungseinheitstyp gibt es offensichtlich verschiedene Zerreipunkte.

[0224] In Ausführungsformen können die Zerreipunkte von stabilisierten SOF-Filmen (bezogen auf die ent-sprechenden un-stabilisierten SOF-Zusammensetzungen) um etwa 1% bis etwa 85%, wie z. B. um etwa 5% bis etwa 25% abgeschwächt werden.

[0225] In Ausführungsformen können die Zerreipunkte von stabilisierten SOF-Filmen (bezogen auf die ent-sprechenden un-stabilisierten SOF-Zusammensetzungen) um etwa 1% bis etwa 400%, um etwa 20% bis etwa 200%, oder um etwa 50% bis etwa 100% verstärkt werden.

[0226] Die folgenden Experimente stellen die Entwicklung eines SOF ohne das Vorhandensein einer Stabili-sierungseinheit vor. Auf diese Experimente folgen Experimente, welche die Entwicklung von stabilisierten SOF vorstellen.

BEISPIELE

[0227] BEISPIEL 1 beschreibt die Synthese eines SOF vom Typ 2, wobei die Komponenten so vereinigt wer-den, dass zwischen zwei Baueinheiten eine Verknüpfungsschemie einer Veretherung begünstigt wird. Das Vor-handensein eines Surekatalysators und eine Heizaktion ergibt mit dem in BEISPIEL 1 beschriebenen Ver-fahren ein SOF.

BEISPIEL 1: SOF vom Typ 2

[0228] (Aktion A) Herstellung der die Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung. Das Folgende wurde ver-einigt: Die Baueinheit Benzol-1,4-dimethanol [Segment = p-Xylyl; Fg = Hydroxyl (-OH); (0,47 g, 3,4 mmol)] und eine zweite Baueinheit N4,N4,N4',N4'-Tetrakis(4-(methoxymethyl)phenyl)biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N4,N4,N4',N4'-tetra-p-tolylbiphenyl-4,4'-diamin; Fg = Methoxyether (-OCH3); (1,12 g, 1,7 mmol)] und 17,9 g 1-Methoxy-2-propanol. Die Mischung wurde geschüttelt und auf 60°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Beim Kühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung durch eine 0,45 Mikrometer PTFE-Membran filtriert. Zu der filtrierten Lösung wurde ein Säurekatalysator gegeben, von dem 0,31 g einer 10%igen (Gew.-%) Lösung von p-Toluolsulfonsäure in 1-Methoxy-2-propanol zugeführt wurde, um die Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung zu ergeben.

[0229] (Aktion B) Abscheiden der Reaktionsmischung als nasser Film. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung eines mit einer Bird Bar mit einer 8 mil (203,2 µm) großen Lücke ausgestatteten „Draw-Down“-Beschichters mit konstanter Geschwindigkeit auf die reflektierende Seite eines metallisierten (TiZr) MYLAR™-Substrats aufgebracht.

[0230] (Aktion C) Förderung der Veränderung des nassen Films zu einem trockenen SOF. Das die nasse Schicht tragende, metallisierte MYLAR™-Substrat wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 130°C vorgeheiz-ten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben ein SOF mit einer Dicke im Bereich von etwa 3-6 Mikrometern, das von dem Substrat als ein freistehendes SOF abgezogen werden kann. Die Farbe des SOF war Grün. Das Fourier-Transformations-Infrarotspektrum eines Teils dieses SOF ist in Fig. 6 dargestellt.

[0231] Um nachzuweisen, dass das in BEISPIEL 1 hergestellte SOF Segmente aus den eingesetzten mole-kularen Baueinheiten umfasst, die innerhalb des SOF strukturiert sind, wurden drei Kontrollexperimente durch-geführt. Das heißt, es wurden drei flüssige Reaktionsmischungen unter Verwendung der gleichen Vorgehens-weise wie in Aktion A in BEISPIEL 1 dargelegt hergestellt; jede dieser drei Formulierungen wurde jedoch wie folgt modifiziert:

- (Kontrollreaktionsmischung 1, Beispiel 2) Die Baueinheit Benzol-1,4-dimethanol wurde nicht einge-schlossen.
- Kontrollreaktionsmischung 2, Beispiel 3) Die Baueinheit N4,N4,N4',N4'-Tetrakis(4-(methoxymethyl)phe-nyl)biphenyl-4,4'-diamin wurde nicht eingeschlossen.
- (Kontrollreaktionsmischung 3, Beispiel 4) Der Katalysator p-Toluolsulfonsäure wurde nicht eingeschlos-sen.

[0232] Die vollständigen Beschreibungen des SOF-Bildungsverfahrens für die oben beschriebenen Kontroll-experimente sind detailliert in den unten folgenden BEISPIELEN 2-4 aufgeführt.

BEISPIEL 2: (Kontrollexperiment, bei dem die Baueinheit Benzol-1,4-dimethanol nicht eingeschlossen wurde)

[0233] (Aktion A) Herstellung der die Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung. Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N₄,N₄,N₄',N₄'-Tetrakis(4-(methoxymethyl)phenyl)biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N₄,N₄,N₄',N₄'-tetra-p-tolylbiphenyl-4,4'-diamin; Fg = Methoxyether (-OCH₃); (1,12 g, 1,7 mmol)] und 17,9 g 1-Methoxy-2-propanol. Die Mischung wurde geschüttelt und auf 60°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Beim Kühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung durch eine 0,45 Mikrometer PTFE-Membran filtriert. Zu der filtrierten Lösung wurde ein Säurekatalysator gegeben, von dem 0,31 g einer 10%igen (Gew.-%) Lösung von p-Toluolsulfonsäure in 1-Methoxy-2-propanol zugeführt wurde, um die Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung zu ergeben.

[0234] (Aktion B) Abscheiden der Reaktionsmischung als nasser Film. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung eines mit einer Bird Bar mit einer 8 mil (203,2 µm) großen Lücke ausgestatteten „Draw-Down“-Beschichters mit konstanter Geschwindigkeit auf die reflektierende Seite eines metallisierten (TiZr) MYLAR™-Substrats aufgebracht.

[0235] (Aktion C) Versuchte Förderung der Veränderung des nassen Films zu einem trockenen SOF. Das die nasse Schicht tragende, metallisierte MYLAR™-Substrat wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 130°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben keinen Film. Stattdessen wurde ein ausgefallenes Pulver der Baueinheit auf dem Substrat abgeschieden.

BEISPIEL 3: (Kontrollexperiment, in dem die Baueinheit N₄,N₄,N₄',N₄'-Tetrakis(4-(methoxymethyl)phenyl)biphenyl-4,4'-diamin nicht eingeschlossen wurde)

[0236] (Aktion A) Herstellung der die Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung. Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit Benzol-1,4-dimethanol [Segment = p-Xylyl; Fg = Hydroxyl (-OH); (0,47 g, 3,4 mmol)] und 17,9 g 1-Methoxy-2-propanol. Die Mischung wurde geschüttelt und auf 60°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Beim Kühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung durch eine 0,45 Mikrometer PTFE-Membran filtriert. Zu der filtrierten Lösung wurde ein Säurekatalysator gegeben, von dem 0,31 g einer 10%igen (Gew.-%) Lösung von p-Toluolsulfonsäure in 1-Methoxy-2-propanol zugeführt wurde, um die Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung zu ergeben.

[0237] (Aktion B) Abscheiden der Reaktionsmischung als nasser Film. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung eines mit einer Bird Bar mit einer 8 mil (203,2 µm) großen Lücke ausgestatteten „Draw-Down“-Beschichters mit konstanter Geschwindigkeit auf die reflektierende Seite eines metallisierten (TiZr) MYLAR™-Substrats aufgebracht.

[0238] (Aktion C) Versuchte Förderung der Veränderung des nassen Films zu einem trockenen SOF. Das die nasse Schicht tragende, metallisierte MYLAR™-Substrat wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 130°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben keinen Film. Stattdessen wurde ein ausgefallenes Pulver der Baueinheit auf dem Substrat abgeschieden.

BEISPIEL 4: (Kontrollexperiment, in dem der Säurekatalysator p-Toluolsulfonsäure nicht eingeschlossen wurde)

[0239] (Aktion A) Herstellung der die Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung. Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit Benzol-1,4-dimethanol [Segment = p-Xylyl; Fg = Hydroxyl (-OH); (0,47 g, 3,4 mmol)] und eine zweite Baueinheit N₄,N₄,N₄',N₄'-Tetrakis(4-(methoxymethyl)phenyl)biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N₄,N₄,N₄',N₄'-tetra-p-tolylbiphenyl-4,4'-diamin; Fg = Methoxyether (-OCH₃); (1,12 g, 1,7 mmol)] und 17,9 g 1-Methoxy-2-propanol. Die Mischung wurde geschüttelt und auf 60°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Beim Kühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung durch eine 0,45 Mikrometer PTFE-Membran filtriert, um die Flüssigkeit enthaltende Reaktionsmischung zu ergeben.

[0240] (Aktion B) Abscheiden der Reaktionsmischung als nasser Film. Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung eines mit einer Bird Bar mit einer 8 mil (203,2 µm) großen Lücke ausgestatteten „Draw-Down“-

Beschichters mit konstanter Geschwindigkeit auf die reflektierende Seite eines metallisierten (TiZr) MYLAR™-Substrats aufgebracht.

[0241] (Aktion C) Versuchte Förderung der Veränderung des nassen Films zu einem trockenen SOF. Das die nasse Schicht tragende, metallisierte MYLAR™-Substrat wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 130°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben keinen Film. Stattdessen wurde ein ausgefallenes Pulver der Baueinheiten auf dem Substrat abgeschieden.

[0242] Wie in den BEISPIELEN 2-4 beschrieben, wurde jede der drei Kontrollreaktionsmischungen der Aktion B und Aktion C wie im BEISPIEL 1 beschrieben unterzogen. Es bildete sich jedoch in keinem der Fälle ein SOF, die Baueinheiten fielen einfach auf dem Substrat aus. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass Baueinheiten unter den genannten Verarbeitungsbedingungen weder mit sich selbst reagieren können, noch können die Baueinheiten im Abwesenheit eines Promotors (p-Toluolsulfonsäure) reagieren. Daher ist die in BEISPIEL 1 beschriebene Aktivität eine, bei der die Baueinheiten (Benzol-1,4-dimethanol und N₄,N₄,N₄',N₄'-Tetrakis(4-(methoxymethyl)phenyl)biphenyl-4,4'-diamin) nur miteinander zur Reaktion gebracht werden können, wenn sie dazu veranlasst werden. Ein strukturiertes SOF ergibt sich, wenn die Segmente p-Xylyl und N₄,N₄,N₄',N₄'-Tetra-p-tolylbiphenyl-4,4'-diamin nur miteinander verbunden werden. Das Fourier-Transformations-Infrarotspektrum zeigt im Vergleich mit denen der Produkte der Kontrollexperimente das Fehlen von funktionellen Gruppen (insbesondere das Fehlen der Hydroxylbande des Benzol-1,4-dimethanols) aus dem Ausgangsmaterial und unterstützt ebenfalls, dass die Verbindung zwischen den Segmenten wie oben beschrieben vor sich gegangen ist. Das vollständige Fehlen der Hydroxylbande im Spektrum des SOF deutet darüber hinaus darauf hin, dass die Strukturierung ein hohes Maß erreicht hat.

[0243] Im Folgenden werden weitere Beispiele für fehlerfreie SOFs und/oder fehlerfreie SOFs beschrieben, die gemäß der vorliegenden Offenbarung hergestellt wurden.

BEISPIEL 5:

[0244] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); 3,36 g] und die Baueinheit N,N'-Diphenyl-N,N'-bis (3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetraphenyl-biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxyl (-OH); 5,56 g]; die Additive Cymel303 (480 mg) und Silclean 3700 (383 mg) sowie der Katalysator Nacure XP-357 (480 mg) und 1-Methoxy-2-propanol (33,24 g). Die Mischung wurde 10 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und dann 65 min lang auf 55°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Die Mischung wurde auf die rotierende Vorrichtung gesetzt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Lösung wurde durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde mit einer Zuggeschwindigkeit von 485 mm/min unter Verwendung eines Becherbeschichters (Tsukiage-Beschichtung) auf eine käuflich erhältliche 30 mm Photorezeptortrommel aufgebracht. (Aktion C) Die diese nasse Schicht tragende Photorezeptortrommel wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 140°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben einen Film mit einer Dicke im Bereich von etwa 6,0 bis 6,2 Mikrometer. 7 ist eine photoinduzierten Entladungskurve (PIEK), welche die Photoleitfähigkeit dieser SOF-Überzugsschicht zeigt (Spannung bei 75 ms (Exposition bis Messung)).

BEISPIEL 6:

[0245] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); 4,24 g] und die Baueinheit N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetraphenyl-terphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxyl (-OH); 5,62 g]; die Additive Cymel303 (530 mg) und Silclean 3700 (420 mg) sowie der Katalysator Nacure XP-357 (530 mg) und 1-Methoxy-2-propanol (41,62 g). Die Mischung wurde 10 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und dann 65 min lang auf 55°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Die Mischung wurde auf die rotierende Vorrichtung gesetzt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Lösung wurde durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde mit einer Zuggeschwindigkeit von 485 mm/min unter Verwendung eines Becherbeschichters (Tsukiage-Beschichtung) auf eine käuflich erhältliche 30 mm Photorezeptortrommel aufgebracht. (Aktion C) Die diese nasse Schicht tragende Photorezeptortrommel wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 155°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben ein SOF mit einer Dicke von etwa 6,2 Mikrometer. Wie aus der unten folgenden Tabelle 1 ersichtlich, bietet die spezifische SOF-Überzugsschichtzusammensetzung aus N,N'-Diphenyl-

N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin (oder N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin) und N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin verbesserte Eigenschaften für Photorezeptoren mit Aufladung über eine Vorspannungsaufladungswalze (BCR, biasing charge roll). Zudem kann die Verwendung von N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin (oder N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin) und N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin die Herstellung von SOF-Überzugsschichten ermöglichen, die mit mehr als 90% Lochtransportmolekülen beladen sind, was zu ausgezeichnetem elektrischem Betriebsverhalten (geringes V_r) bei Überzugsschichten mit Dicken von mehr als sechs Mikrometern führt. Experimente haben gezeigt, dass die Veränderung des Verhältnisses der beiden molekularen Baueinheiten die Verschleißrate modulieren kann.

Tabelle 1. SOF-Überzugsschichtzusammensetzungen.

Eigenschaften		Vernetztes Polymer	SOF	SOF	SOF	SOF
Reagenzien	Vernetzer	Cymel 303	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
	LTM (1)	N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin	N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin (58%)	N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin (63%)	N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin (58%)	N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin (53%)
	LTM (2)	k.A.	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin (35%)	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin (30%)	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin (35%)	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin (40%)
	LTM Gew.-%	54%	93%	93%	93%	93%
	Säurekatalysator	Nacure XP-357	Nacure XP-357 (1%)	Nacure XP-357 (1%)	Nacure XP-357 (1%)	Nacure XP-357 (1%)
	Additive	Silclean 3700	Silclean 3700 (1%) Cymel 303 (5%)	Silclean 3700 (1%) Cymel 303 (5%)	Silclean 3700 (1%) Cymel 303 (5%)	Silclean 3700 (1%) Cymel 303 (5%)
	Lösungsmittel	Dowanol	Dowanol	Dowanol	Dowanol	Dowanol
Verarbeitungsbedingungen	Trocknungstemperatur (°C)	150	155	155	155	155
	Trocknungsdauer (min)	40	40	40	40	40
	Schichtdicke	7,1	6,1	6,2	6,3	6,1

Eigenschaften		Vernetztes Polymer	SOF	SOF	SOF	SOF
Elektrische Eigenschaften (73 ms)	$V_r(V)$	209	90	63	91	70
	Dunkelabfall	20	15	15	21	19
	$V_r(60-150)$	17	23	k.A.	19	k.A.
	$V_r(60-150)$	3	1	k.A.	1	k.A.
Verschleißrate	(nm/1000 Zyklen)	37,1	45,2	64,1	48,7	29,4

[0246] Die Tabelle zeigt, dass SOF-Überzugsschichtzusammensetzungen für Photorezeptoren, die aus den molekularen Baueinheiten N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin und N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin (oder N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin) hergestellt wurden, nachweislich vielversprechende Überzugsschichtzusammensetzungen für Photorezeptoren für auf BCR basierende Aufladungssysteme darstellen. Diese Ausführung der SOF-Überzugsschicht weist ein besseres elektrisches Betriebsverhalten auf als eine verwandte, vernetzte Polymerausführung ($V_r = 90$ V gegenüber 209 V). Des Weiteren kann die Verschleißrate dieser Ausführung einer SOF-Überzugsschicht eingestellt werden (64 bis 34 nm/1000 Zyklen), indem einfach das LTM-Verhältnis verändert wird, ohne dass sich dies negativ auf das elektrische Betriebsverhalten der Photorezeptorvorrichtung auswirkt.

BEISPIEL 7:

[0247] (Aktion A) Versuchte Herstellung der Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung. Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit Tris-[(4-hydroxymethyl)phenyl]amin [Segment = Tri-(p-tolyl)amin; Fg = Hydroxy (-OH); 5,12 g]; die Additive Cymel303 (55 mg) und Silclean 3700 (210 mg) sowie 1-Methoxy-2-propanol (13,27 g). In einem Versuch, die molekulare Baueinheit vollständig aufzulösen, wurde die Mischung 65 min lang auf 55°C erhitzt. Sie löste sich jedoch nicht vollständig auf. Es wurde ein Katalysator Nacure XP-357 (267 mg) zugegeben und die heterogene Mischung wurde weitere 10 min lang mit einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt. In diesem Beispiel wurde der Katalysator nach dem Heizschritt zugegeben. Die Lösung wurde aufgrund der Menge an ungelöster molekularer Baueinheit vor dem Beschichten nicht filtriert. (Aktion B) Abscheiden der Reaktionsmischung als nasser Film. Die Reaktionsmischung wurde mit einer Zuggeschwindigkeit von 240 mm/min auf eine käuflich erhältliche 30 mm Photorezeptortrommel unter Verwendung eines Becherbeschichters (Tsukiage-Beschichtung) aufgebracht. (Aktion C) Forderung der Veränderung des nassen Films zu einem trockenen Film. Die diese nasse Schicht tragende Photorezeptortrommel wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 140°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben keinen gleichmäßigen Film. Es gab einige Bereiche, in denen ein ungleichmäßiger Film gebildet wurde, der Partikel enthielt, und andere Bereiche, in denen gar kein Film zu finden war.

BEISPIEL 8:

[0248] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); 1,84 g] und die Baueinheit 3,3'-(4,4'-(Biphenyl-4-ylazandiyl)-bis-(4,1-phenylen))dipropyl-1-ol [Segment = 3,3'-(4,4'-(Biphenyl-4-ylazandiyl)-bis-(4,1-phenylen))dipropyl; Fg = Hydroxyl (-OH); 2,41 g] und ein Katalysator p-Toluolsulfonsäure (10%ige Lösung (Gew.-%) in Dowanol, 460 mg) und 1-Methoxy-2-propanol (16,9 g - enthaltend 50 ppm DC510). Die Mischung wurde 5 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und dann 30 min lang auf 70°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Die Mischung wurde auf die rotierende Vorrichtung gesetzt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Lösung wurde durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde mit einem Bandbeschichter von Hirano auf einen produktionsbeschichteten Bandphotorezeptor aufgebracht. Spritzenpumpengeschwindigkeit: 4,5 ml/min. (Aktion C) Der die nasse Schicht tragende Photorezeptor wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,5 m/min 2 min lang in einen aktiv belüfteten, auf 130°C vorgeheizten Ofen eingeführt. Diese Aktionen ergaben eine SOF-Überzugsschicht mit einer Dicke von etwa 2,1 Mikrometer auf einem Photorezeptor.

BEISPIEL 9:

[0249] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); 5,0 g] und die Baueinheit Berizoldimethanol [Segment = p-Xylyl; Fg = Hydroxyl (-OH); 2,32 g] sowie ein Katalysator p-Toluolsulfonsäure (10%ige Lösung (Gew.-%) in Dowanol, 720 mg) und 1-Methoxy-2-propanol (22,5 g - enthaltend 50 ppm DC510). Die Mischung wurde 5 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und dann 5 min lang auf 40°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Die Mischung wurde auf die rotierende Vorrichtung gesetzt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Lösung wurde durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde mit einem Bandbeschichter von Hirano auf einen produktionsbeschichteten Produktionsbandphotorezeptor aufgebracht. Spritzenpumpegeschwindigkeit: 5 ml/min. (Aktion C) Der die nasse Schicht tragende Photorezeptor wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,5 m/min 2 min lang in einen aktiv belüfteten, auf 130°C vorgeheizten Ofen eingeführt. Diese Aktionen ergaben eine SOF-Überzugsschicht mit einer Dicke von etwa 2,2 Mikrometer auf einem Photorezeptor.

BEISPIEL 10:

[0250] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); 5,0 g] und die Baueinheit Benzoldimethanol [Segment = p-Xylyl; Fg = Hydroxyl (-OH); 2,32 g] sowie ein Katalysator p-Toluolsulfonsäure (10%ige Lösung (Gew.-%) in Dowanol, 720 mg) und 1-Methoxy-2-propanol (22,5 g - enthaltend 50 ppm DC510). Die Mischung wurde 5 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und dann 5 min lang auf 40°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Die Mischung wurde auf die rotierende Vorrichtung gesetzt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Lösung wurde durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde mit einem Bandbeschichter von Hirano auf einen produktionsbeschichteten Produktionsbandphotorezeptor aufgebracht. Spritzenpumpegeschwindigkeit: 10 ml/min. (Aktion C) Der die nasse Schicht tragende Photorezeptor wurde mit einer Geschwindigkeit von 1,5 m/min 2 min lang in einen aktiv belüfteten, auf 130°C vorgeheizten Ofen eingeführt. Diese Aktionen ergaben eine SOF-Überzugsschicht mit einer Dicke von etwa 4,3 Mikrometer auf einem Photorezeptor.

[0251] Die unten folgenden Beispiele zeigen des Weiteren, dass SOF-Überzugsschichtzusammensetzungen (OCL, overcoat layer) für Photorezeptoren, wie zum Beispiel solche, die aus den molekularen Baueinheiten N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin und N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin (oder N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin) hergestellt wurden, ausgezeichnete OCL-Kandidaten für BCR-basierte Aufladungssysteme darstellen.

BEISPIEL 11:

[0252] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); 4,11 g] und die Baueinheit N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetraphenyl-biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxyl (-OH); 6,81 g]; die Additive Cymel303 (585 mg) und Silclean 3700 (462 mg) sowie der Katalysator Nacure XP-357 (581 mg) und 1-Methoxy-2-propanol (32,60 g). Die Mischung wurde 60 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung eines Becherbeschichters (Tsukiage-Beschichtung) mit einer Zuggeschwindigkeit von 230 mm/min auf eine käuflich erhältliche 30 mm Photorezeptortrommel aufgebracht. (Aktion C) Die diese nasse Schicht tragende Photorezeptortrommel wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 155°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben einen Film mit einer Dicke von etwa 6,4 Mikrometer.

BEISPIEL 12:

[0253] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); 5,71 g] und die Baueinheit N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetraphenyl-biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxyl (-OH); 9,46 g]; die Additive Cymel303 (814 mg) und Silclean 3700 (660 mg) sowie der Katalysator Nacure XP-357 (812 mg) und 1-Methoxy-2-propanol (29,14 g). Die Mischung wurde 60 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde mit einer Zuggeschwindigkeit von 105 oder 260 mm/min auf einer unter Verwendung eines Becherbeschichters (Tsukiage-Beschichtung) auf eine

käuflich erhältliche 30 mm Photorezeptortrommel aufgebracht. (Aktion C) Die diese nasse Schicht tragende Photorezeptortrommel wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 155°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben Filme mit einer Dicke von etwa 10,1 und 14,5 Mikrometer.

BEISPIEL 13:

[0254] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); 4,43 g] und die Baueinheit N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetraphenyl-terphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxyl (-OH); 5,87 g]; die Additive Cymel303 (554 mg) und Silclean 3700 (442 mg) sowie der Katalysator Nacure XP-357 (554 mg) und 1-Methoxy-2-propanol (34,34 g). Die Mischung wurde 10 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und dann 65 min lang auf 55°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Die Mischung wurde auf die rotierende Vorrichtung gesetzt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Lösung wurde durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Abscheiden der Reaktionsmischung als nasser Film (erster Durchgang). Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung eines Becherbeschichters (Tsukiage-Beschichtung) mit einer Zuggeschwindigkeit von 235 mm/min auf eine käuflich erhältliche 30 mm Photorezeptortrommel aufgebracht. (Aktion C) Förderung der Veränderung des nassen Films zu einem trockenen COF-Film (erster Durchgang). Die diese nasse Schicht tragende Photorezeptortrommel wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 155°C vorgeheizten Ofen überführt und 5 min lang zum Erhitzen liegengelassen. (Aktion B2) Abscheiden der Reaktionsmischung als nasser Film (zweiter Durchgang). Die Reaktionsmischung wurde unter Verwendung eines Becherbeschichters (Tsukiage-Beschichtung) mit einer Zuggeschwindigkeit von entweder 110 oder 250 mm/min auf eine käuflich erhältliche 30 mm Photorezeptortrommel aufgebracht. (Aktion C2) Förderung der Veränderung des nassen Films zu einem trockenen COF-Film (zweiter Durchgang). Die diese nasse Schicht tragende Photorezeptortrommel wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 155°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben Filme mit einer Dicke von etwa 10,6 und 13,3 Mikrometer.

[0255] Es wurden SOF-Überzugsschichten für Photorezeptoren im ersten und zweiten Durchgang mit Dicken bis zu 15 Mikrometern hergestellt und diese wiesen nachweislich ausgezeichnete elektrische Eigenschaften auf ($V_r < 100$ V, stabile Kurzzeitzyklen), während die anderen bei SOF-OCLs beobachteten Vorteile erhalten blieben (geringe BCR-Verschleißrate).

[0256] SOF-OCLs mit einem Durchgang wurden unter Verwendung der molekularen Baueinheiten N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin und N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin hergestellt. Der Feststoffgehalt in den Beschichtungsformulierungen und die Zuggeschwindigkeit der Beschichtung kann variiert werden, um die gewünschten Dicken, wie z. B. mehr als 15 Mikrometer oder bis zu 30 Mikrometer zu erhalten.

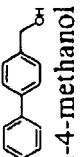
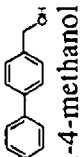
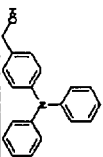
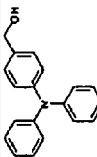
[0257] SOF-Schichten mit mehreren Durchgängen, wie z. B. SOF-OCL in zwei Durchgängen (Schichten in drei, vier oder fünf usw. Durchgängen) können unter Verwendung der molekularen Baueinheiten N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin und N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin oder anderer molekularer Baueinheiten, wie gewünscht, hergestellt werden. Gegebenenfalls kann ein verkürzter Heizschritt (wie z. B. 5 min anstelle von 40 min) eingesetzt werden, um den ersten Durchgang vor dem Aufbringen von nachfolgenden Schichten teilweise zu härten. Solche dicken, robusten Photorezeptorschichten ermöglichen eine Verlängerung der Lebensdauer der Vorrichtung um das 1,5-fache bis 10-fache und von rund dem 2- bis etwa 5-fachem bei Verwendung einer dicken Schicht, während die Verschleißrate von etwa 30 nm/1000 Zyklen auf etwa 120 nm/1000 Zyklen und von etwa 35 nm/1000 Zyklen bis etwa 65 nm/1000 Zyklen (BCR-Verschleißvorrichtung) erhöht werden kann, um eine hohe Bildqualität zu erreichen.

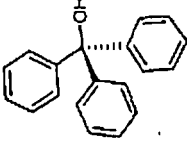
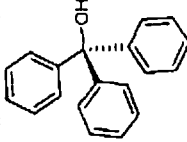
[0258] Wie oben gezeigt, erwiesen sich SOF-Überzugsschicht(OCL)-zusammensetzungen für Photorezeptoren, die aus den molekularen Baueinheiten N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin und N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-terphenyl-4,4'-diamin (oder N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(3-hydroxyphenyl)-biphenyl-4,4'-diamin) hergestellt wurden, als vielversprechende OCL-Kandidaten für auf BCR basierende Aufladungssysteme. SOF-Photorezeptorschichten (LTS und/oder OCL), die LTM-Beladungen von mehr als 90% umfassen, weisen bei Schichten mit einer Dicke von mehr als 10 µm ein ausgezeichnetes elektrisches Betriebsverhalten auf (geringes V_r , stabile Zyklen).

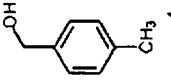
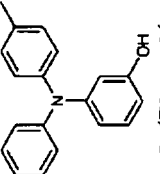
BEISPIEL 14:

[0259] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); in den in Tabelle 2 aufgeführten Mengen] und die in Tabelle 2 genannte Stabilisierungseinheit, außer Test **10** (der keine Stabilisierungseinheit umfasste), das Additiv Silclean 3700 sowie der Katalysator Nacure XP-357 und Dowanol. Die Mischung wurde 10 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und dann 60 min lang auf 65°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Die Mischung wurde auf die rotierende Vorrichtung gesetzt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Lösung wurde durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde auf ein Aluminiumsubstrat aufgebracht. (Aktion C) Das die nasse Schicht tragende Aluminiumsubstrat wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 140°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben einen Film mit einer Dicke im Bereich von etwa 4 bis 10 Mikrometer.

Tabelle 2: Stabilisierte SOF-Formulierungen

Test Nr.	Baueinheit 1	Stabilisierungseinheit	Additiv	Lösungsmittel	Katalysator	Ga p	Anmerkungen
1	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin	 Biphenyl-4-methanol	Silclean 3700	Dowanol	2 % Nacure XP357	10 mil	Molverhältnis Stabilisierungseinheit:Baueinheit 1,5
Masse (g)	0,3474	0,0526	0,0200	1,5600	0,02		
2	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin	 Biphenyl-4-methanol	Silclean 3700	Dowanol	2 % Nacure XP357	10 mil	Molverhältnis Stabilisierungseinheit:Baueinheit 0,5
Masse (g)	0,2751	0,1249	0,0200	1,5600	0,02		
3	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin	 (Diphenylamino)phenylmethanol	Silclean 3700	Dowanol	2 % Nacure XP357	10 mil	Molverhältnis Stabilisierungseinheit:Baueinheit 1,5
Masse (g)	0,3262	0,0738	0,0200	1,5600	0,02		
4	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin	 Biphenyl-4-methanol	Silclean 3700	Dowanol	2 % Nacure XP357	10 mil	Molverhältnis Stabilisierungseinheit:Baueinheit 0,5

Masse (g)	4,4'-diamin N,N,N',N'- Tetrakis-[(4- hydroxymethyl)p henyl]-biphenyl- 4,4'-diamin	(Diphenylamino)ph enyl)methanol	Silclean 3700	Dowanol	0,02	10 mil	Molverhältnis Stabilisierungs- einheit: Baueinheit 1,5
5	0,2383	0,1617 	0,0200	1,5600	2 % Nacure XP357		
	0,3295	0,0705 Triphenylmethanol	0,0200	1,5600	0,02		
6	0,2437	0,1563 	Silclean 3700	Dowanol	2 % Nacure XP357	10 mil	Molverhältnis Stabilisierungs- einheit: Baueinheit 0,5
	0,3519	0,0481 Adamantan-1- methanol	0,0200	1,5600	0,02		
7							

8	N,N,N',N'- Tetrakis-[(4- hydroxymethyl)p- henyl]-biphenyl- 4,4'-diamin 0,3635	 Methylbenzylalkohol 0,0365	Silclean 3700 0,0200	Dowanol 1,5600	2 % Nacure XP357 0,02	10 mil	Molverhältnis Stabilisierung- einheit:Baueinheit 0,5
9	N,N,N',N'- Tetrakis-[(4- hydroxymethyl)p- henyl]-biphenyl- 4,4'-diamin 0,3262	 3-(Phenyl(p- tolyl)amino)phenol 0,0738	Silclean 3700 0,0200	Dowanol 1,5600	2 % Nacure XP357 0,02	10 mil	Molverhältnis Stabilisierung- einheit:Baueinheit 0,5

[0260] Alle oben genannten Formulierungen ergaben bei visueller Inspektion lochfreie SOF. FT-IR-Spektroskopie der SOF zeigte, dass die Verknüpfung zwischen N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin-Baueinheiten und den Stabilisierungsmitteln erfolgreich und effizient war, da in den Filmen nachgewiesene -OH-Banden stark geschwächt waren oder vollkommen fehlten.

[0261] Die thermische Stabilität der verkappten SOFs ist mit von N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin-SOF ohne Stabilisierungseinheiten vergleichbar. FIG: 8 zeigt, dass bis 400°C keine Zersetzung zu beobachten war, was auf ein hoch vernetztes Material hindeutet.

[0262] Die mechanischen Eigenschaften des Films wurden stark durch die Einführung der Stabilisierungseinheit beeinflusst. Die mechanischen Eigenschaften von stabilisierten SOF-Filmen wurden durch Aufzeichnen von Spannungs-Dehnungs-Daten für freistehende Filme (9) der oben genannten stabilisierten SOF-Filme und anderer stabilisierter SOF-Filme bewertet. Im Allgemeinen wiesen Stabilisierungseinheiten enthaltende SOF-Filme verglichen mit dem nur aus N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin aufgebauten, reinen SOF-Film eine größere Zähigkeit und eine weniger lineare Spannungs-Dehnungs-Kurve auf. Die oben genannten mechanischen Daten deutlich, dass die durch Einführung von Stabilisierungseinheiten in SOFs erreichte Veränderung auf mikroskopischer Ebene eine direkte Auswirkung auf makroskopische Eigenschaften des Films hat.

BEISPIEL 15:

[0263] (Aktion A) Das Folgende wurde vereinigt: Die Baueinheit N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin [Segment = N,N,N',N'-Tetra-(p-tolyl)biphenyl-4,4'-diamin; Fg = Hydroxy (-OH); in den in Tabellen 3-6 aufgeführten Mengen] und die Stabilisierungseinheit, das Additiv Silclean 3700, der Katalysator Nacure XP-357 und Dowanol (wie in Tabelle 3-6 ausgeführt). Die Mischung wurde 10 min lang auf einer rotierenden Vorrichtung vom „Rolling-Wave“-Typ vermischt und dann 60 min lang auf 65°C erhitzt, bis eine homogene Lösung resultierte. Die Mischung wurde auf die rotierende Vorrichtung gesetzt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Die Lösung wurde durch eine 1-Mikron-PTFE-Membran filtriert. (Aktion B) Die Reaktionsmischung wurde mit einer Zuggeschwindigkeit von 485 mm/min unter Verwendung eines Becherbeschichters (Tsukiage-Beschichtung) auf eine käuflich erhältliche 30 mm Photorezeptortrommel aufgebracht. (Aktion C) Die diese nasse Schicht tragende Photorezeptortrommel wurde rasch in einen aktiv belüfteten, auf 140°C vorgeheizten Ofen überführt und 40 min lang zum Erhitzen liegengelassen. Diese Aktionen ergaben einen Film mit einer Dicke im Bereich von etwa 6 bis 7 Mikrometer.

Tabelle 3: Test 11 – geringe Beladung mit Biphenyl-4-Methanol (12 Gew.-%, 4,5 mmol)

Typ	Baueinheit	Stab.einheit	Härten	Katalysator	Additiv	Lösungsmittel	% Feststoffgehalt
Verbindung	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin	Biphenyl-4-methanol	Cymel 303	Nacure XP-357	Silclean 3700	Dowanol PM	28,0 %
% Aktiv	1,00	1,00	1,00	0,20	0,25	0,00	Gesamtmasse
Gesamtgewicht (g)	3,6856	0,5461	0,2275	0,2264	0,1815	11,4000	16,2671
Aktives Gewicht (g)	3,69	0,55	0,23	0,05	0,05	0,00	Skalierungsfaktor
Gewichtsprozent (%)	81,00%	12,00%	5,00%	1,00%	1,00%	0,00%	1,50
skaliertes Gewicht (g)	5,5284	0,8192	0,3413	0,3396	0,2723	17,1000	24,4007
Tatsächliches Gewicht (g)	5,5290	0,8189	0,3434	0,3408	0,2744	17,1096	24,4161

Tabelle 4: Test 12 – hohe Beladung mit Biphenyl-4-Methanol (30 Gew.-%, 11 mmol)

Typ	Baueinheit	Stab.einheit	Härten	Katalysator	Additiv	Lösungsmittel	% Feststoffgehalt
							t

Verbindung	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin	Biphenyl-4-methanol	Cymel 303	Nacure XP-357	Silclean 3700	Dowanol PM	28,0 %
% Aktiv	1,00	1,00	1,00	0,20	0,25	0,00	Gesamtmasse
Gesamtgewicht (g)	2,8668	1,3652	0,2275	0,2264	0,1815	11,4000	16,2674
Aktives Gewicht (g)	2,87	1,37	0,23	0,05	0,05	0,00	Skalierungsfaktor
Gewichtsprozent (%)	63,00%	30,00%	5,00%	1,00%	1,00%	0,00%	1,50
skaliertes Gewicht (g)	4,3002	2,0478	0,3413	0,3396	0,2723	17,1000	24,4011
Tatsächliches Gewicht (g)	4,3001	2,0485	0,3444	0,3330	0,2712	17,1078	24,4050

Tabelle 5: Test 12 – geringe Beladung mit (4-(Diphenylamino)phenyl)methanol (17 Gew.-%, 4,5 mmol)

Typ	Baueinheit	Stab.einheit	Härten	Katalysator	Additiv	Lösungsmittel	% Feststoffgehalt
Verbindung	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin	(4-(Diphenylamino)phenyl)methanol	Cymel 303	Nacure XP-357	Silclean 3700	Dowanol PM	28,0 %
% Aktiv	1,00	1,00	1,00	0,20	0,25	0,00	Gesamtmasse
Gesamtgewicht (g)	3,4581	0,7736	0,2275	0,2264	0,1815	11,4000	16,2671
Aktives Gewicht	3,46	0,77	0,23	0,05	0,05	0,00	Skalierungsfaktor

(g)										tor
Gewichtsprozent (%)	76,00%	17,00%	5,00%	1,00%	1,00%	0,00%				1,50
skaliertes Gewicht (g)	5,1872	1,1604	0,3413	0,3396	0,2723	17,1000				24,4007
Tatsächliches Gewicht (g)	5,1869	1,1603	0,3407	0,3390	0,2710	17,0993				24,3972

Tabelle 6: Test 12 – hohe Beladung mit (4-(Diphenylamino)phenyl)methanol (37 Gew.-%, 11 mmol)

Typ	Baueinheit	Stab.einheit	Härten	Katalysator	Additiv	Lösungsmittel	% Feststoffgehalt
Verbindung	N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin	(4-(Diphenylamino)phenyl)methanol	Cymel 303	Nacure XP-357	Silclean 3700	Dowanol PM	28,0 %
% Aktiv	1,00	1,00	1,00	0,20	0,25	0,00	Gesamtmasse
Gesamtgewicht (g)	2,5483	1,6837	0,2275	0,2264	0,1815	11,4000	16,2674
Aktives Gewicht (g)	2,55	1,68	0,23	0,05	0,05	0,00	Skalierungsfaktor
Gewichtsprozent (%)	56,00%	37,00%	5,00%	1,00%	1,00%	0,00%	1,50
skaliertes Gewicht (g)	3,8225	2,5256	0,3413	0,3396	0,2723	17,1000	24,4011
Tatsächliches Gewicht (g)	3,8227	2,5270	0,3413	0,3405	0,2716	17,1024	24,4055

[0264] Alle oben genannten Formulierungen ergaben bei visueller Inspektion fehlerfreie SOF.FT-IR-Spektroskopie der SOF zeigte, dass die Verknüpfung zwischen N,N,N',N'-Tetrakis-[(4-hydroxymethyl)phenyl]-biphenyl-4,4'-diamin-Baueinheiten und den Stabilisierungsmitteln erfolgreich und effizient war, da in den Filmen nachgewiesene -OH-Banden stark geschwächt waren oder vollkommen fehlten. **Fig. 10** ist eine photoinduzierte Entladungskurve (PIEK), welche die Photoleitfähigkeit einer stabilisierten SOF-Überzugsschicht zeigt (Spannung bei 75 ms (Exposition bis Messung)). Die elektrischen Eigenschaften der Vorrichtungen sind ausgezeichnet (niedrige V_r und kein Restpotentialanstieg („cycle up“)). Siehe jeweils PIEK- und Zyklusdaten in den **Fig. 10** bzw. **Fig. 11**.

[0265] BCR-Verschleißdaten für stabilisierte SOF-OCLs zeigen (für beide Arten von Stabilisierungseinheiten) höhere Verschleißraten bezogen auf die Beladung mit Stabilisierungseinheit (Tabelle 7, unten folgend). Gebräuchliche Ladungstransportschichten leiden unter einer schnellen, beinahe katastrophalen Verschleißrate von 8 bis 10 Mikrometern oder mehr pro 100.000 Zyklen, wenn der Photorezeptor unter Verwendung einer Vorspannungsaufladungswalze (BCR), wie z. B. einer Wechselstrom-BCR aufgeladen wird. Die Verwendung von Wechselstrom-Vorspannungsaufladungswalzen zur Aufladung von Photorezeptoroberflächen ist für die Technik der Bilderzeugung mit Bilderzeugungsgeräten mit langsamer Geschwindigkeit, zum Beispiel bis zu 40 Bildern pro Minute (z. B. Kopierer und Drucker) üblich. Die durch den Wechselstrom erzeugte und auf die BCR angelegte Corona zersetzt sich auf der oberen Photorezeptorschicht jedoch schnell. Das zersetzte Material kann einfach durch einen Reinigungsabstreifer entfernt werden. Solch ein wiederholter Prozess während des Druckzyklus nutzt die obere Schicht des Photorezeptors sehr rasch ab.

[0266] Die Verschleißrate ist eine wesentliche Eigenschaft, da sie die Lebensdauer des Photorezeptors begrenzt und das Ersetzen des Photorezeptors in elektrostatischen Vorrichtungen wie z. B. Kopierern und Druckern ist sehr kostspielig. Daher ist es ganz wesentlich, den Verschleiß des Photorezeptors zu kontrollieren, um so eine lange Lebensdauer des Photorezeptors zu erreichen, insbesondere in Bezug auf organische Photorezeptortrommeln mit geringen Durchmessern, die für Kopierer und Drucker mit geringen Geschwindigkeiten, die mit einem Wechselstrom-BCR aufgeladen werden, typischerweise verwendet werden. Bei solchen Trommeln mit kleinem Durchmesser bedeuten 100.000 Zyklen höchstens 10.000 Drucke. Der LTS-Verschleiß führt zu einer beträchtlichen Verringerung der Empfindlichkeit der Vorrichtung, was bei Bürokopierern und Druckern ein Hauptproblem ist, die typischerweise keine Expositionssteuerung verwenden.

[0267] Zudem erfordert der schnelle Verschleiß der oberen Photorezeptorschicht eine besseren Reinigung von Rückständen von der Photorezeptoroberfläche, um eine gute Tanerübertragung und eine gute Kopierqualität zu erreichen. Das Ausmaß des Verschleißes und der Unterschied zwischen hoher und niedriger Beladung ist gering, was darauf hindeutet, dass der existierende Spielraum zur Erhöhung der Verschleißraten durch eine weitere Erhöhung der Beladung mit Stabilisierungseinheiten beträchtlich ist, was auch die Menge (und damit Kosten) des benötigten LTM verringern würde.

Tabelle 7: BCR-Verschleißdaten für Photorezeptorüberzugsschichten aus stabilisierten SOF

SOF-Über-
zu g

Härten 40 Minuten

BCR-Verschleiß

Probe	(μm)	(μm)	nm/1000 Zyklen	mg/1000 Zyklen
Test 14	5,7	0,9	18,4	3006
Test 13	5,7	1,0	20,4	3192
Test 12	7,3	1,2	24,2	2986
Test 11	6,6	1,4	28,8	3095

[0268] Drucktests zeigen keine Probleme bei der Druckqualität und sind im Wesentlichen identisch mit P/R-Vorrichtungen ohne Überzug.

Patentansprüche

1. Strukturierter organischer Film (SOF), umfassend eine Vielzahl von Segmenten, eine Vielzahl von Verknüpfungseinheiten, die als kovalentes organisches Netzwerk (COF) angeordnet sind, wobei das SOF-Netzwerk eine Stabilisierungseinheit umfasst, die über eine Verknüpfungseinheit an das SOF-Netzwerk gebunden ist, wobei die Segmente mindestens zwei funktionelle Gruppen umfassen, welche die Segmente miteinander verknüpfen, wobei die Verknüpfungseinheit eine aus einer chemischen Bindung bestehende Verknüpfungseinheit oder eine aus einer chemischen Gruppe bestehende Verknüpfungseinheit ist, wobei die Stabilisierungseinheit eine einzige funktionelle Gruppe umfasst, welche die Stabilisierungseinheit mit einem Segment verknüpft, mit der Massgabe, dass die Stabilisierungseinheit kein photochromes Molekül ist.

2. SOF gemäß Anspruch 1, wobei die Stabilisierungseinheit an mindestens 1% der Segmente des SOF gebunden ist.
3. SOF gemäß Anspruch 1, wobei das SOF ein fehlerfreier Film ist.
4. SOF gemäß Anspruch 1, wobei das SOF ein Komposit-SOF ist.
5. SOF gemäß Anspruch 1, wobei das SOF die zusätzliche Funktionalität der Elektroaktivität aufweist.
6. SOF gemäß Anspruch 1; wobei der Zerreißpunkt des SOF um von etwa 80% bis etwa 200% mit Bezug auf den entsprechenden unstabilisierten SOF verstärkt wird, bestimmt durch Messen der Spannungs-Dehnungs-Kurve des SOF.
7. SOF gemäß Anspruch 1, wobei der Zerreißpunkt des SOF um von etwa 10% bis etwa 50% mit Bezug auf den entsprechenden unstabilisierten SOF abgeschwächt wird, bestimmt durch Messen der Spannungs-Dehnungs-Kurve des SOF.
8. SOF, gemäß Anspruch 1, wobei die Vielzahl an Segmenten aus Segmenten mit einer identischen Struktur bestehen und die Vielzahl an Verknüpfungseinheiten aus Verknüpfungseinheiten mit einer identischen Struktur bestehen, wobei die Segmente, die sich weder an Kanten des SOF befinden noch an die Stabilisierungseinheit gebunden sind, über Verknüpfungseinheiten mit mindestens drei weiteren Segmenten verbunden sind.
9. Verfahren zur Herstellung des stabilisierten, strukturierten organischen Films gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend: (a) Herstellen einer eine Flüssigkeit enthaltenden Reaktionsmischung, umfassend: eine Vielzahl an molekularen, jeweils ein Segment und eine Anzahl funktionelle Gruppen umfassenden Baueinheiten, und ein Stabilisierungsmolekül; wobei das Stabilisierungseinheitsmolekül eine einzelne funktionelle Gruppe umfasst, die während des Förderns der Veränderung des nassen Films zur Bildung eines trockenen SOF an einer chemischen Reaktion zur Verknüpfung des Stabilisierungseinheitsmoleküls mit dem Segment über eine Verbindungseinheit teilnimmt; (b) Aufbringen der Reaktionsmischung als nasser Film; und (c) Fördern der Veränderung des nassen Films zur Bildung eines trockenen SOF mit innerhalb des SOF gebundenen Stabilisierungseinheiten.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

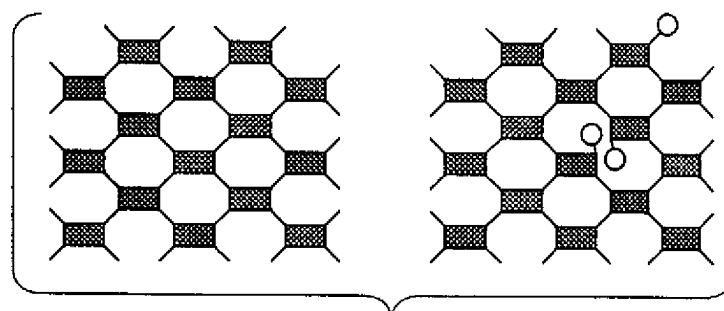


FIG. 1

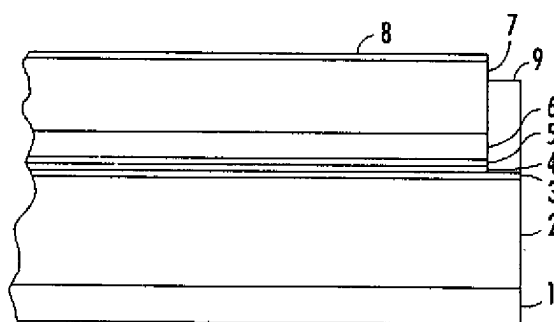


FIG. 2

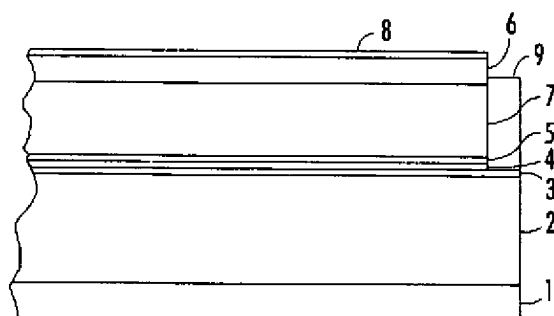


FIG. 3

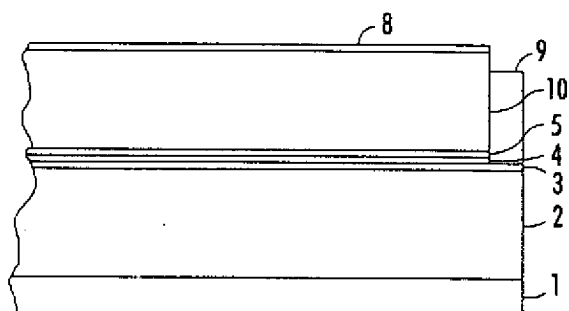


FIG. 4

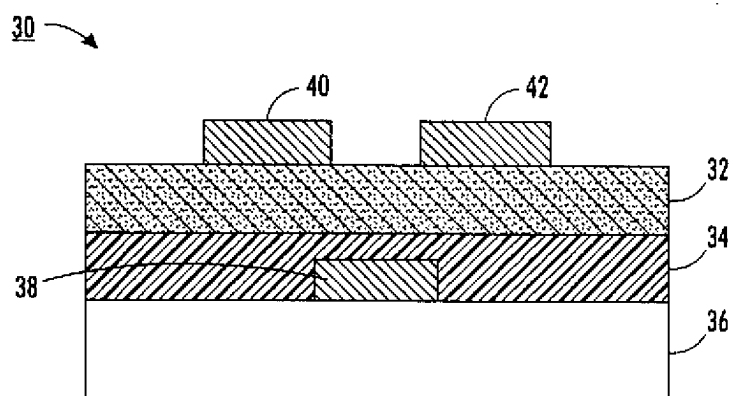


FIG. 5

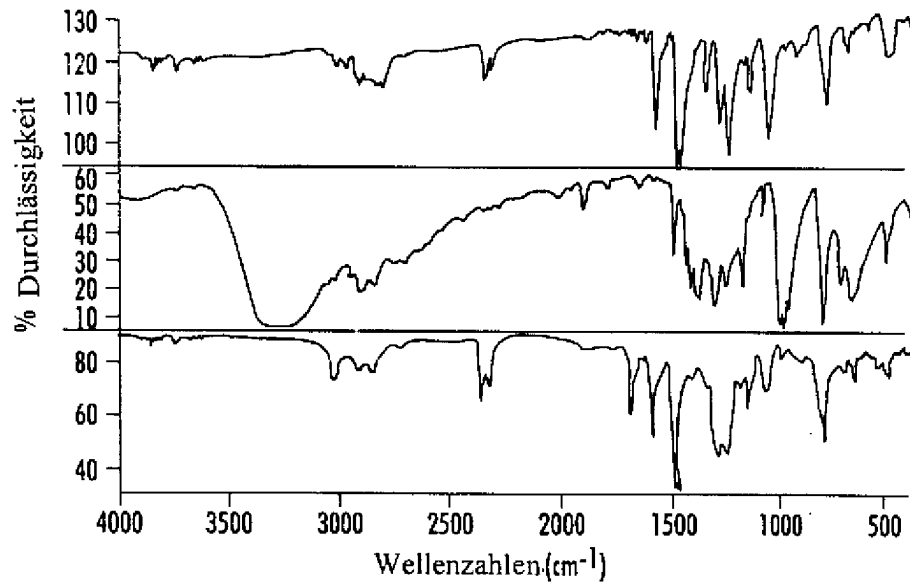


FIG. 6

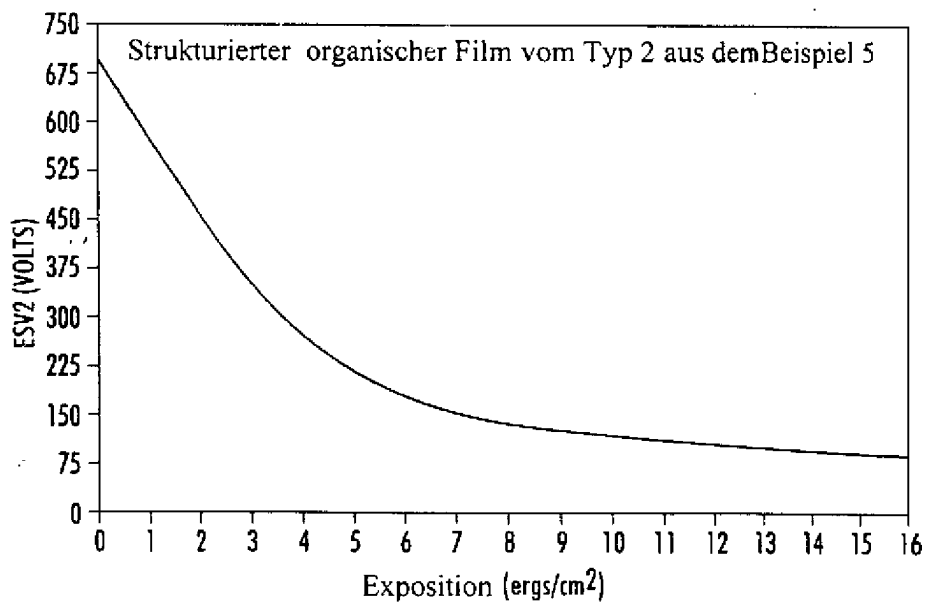


FIG. 7

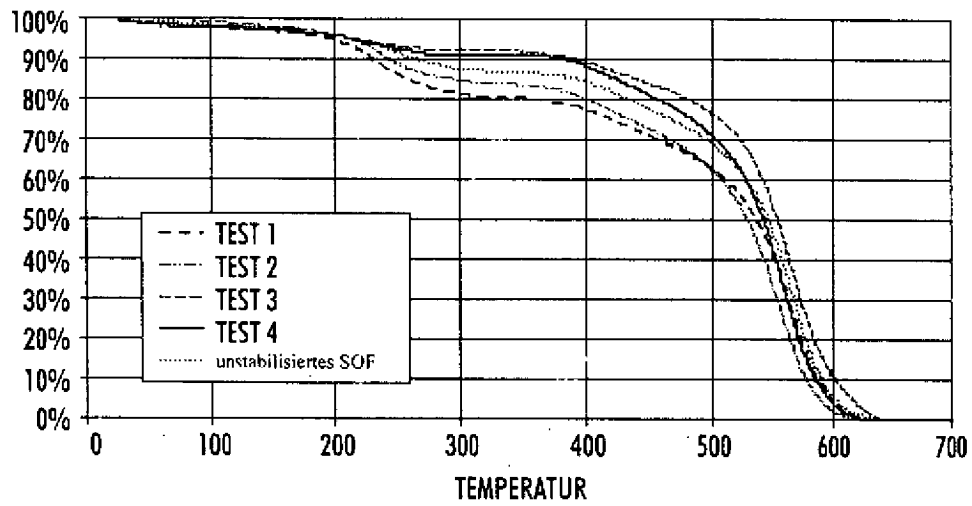


FIG. 8

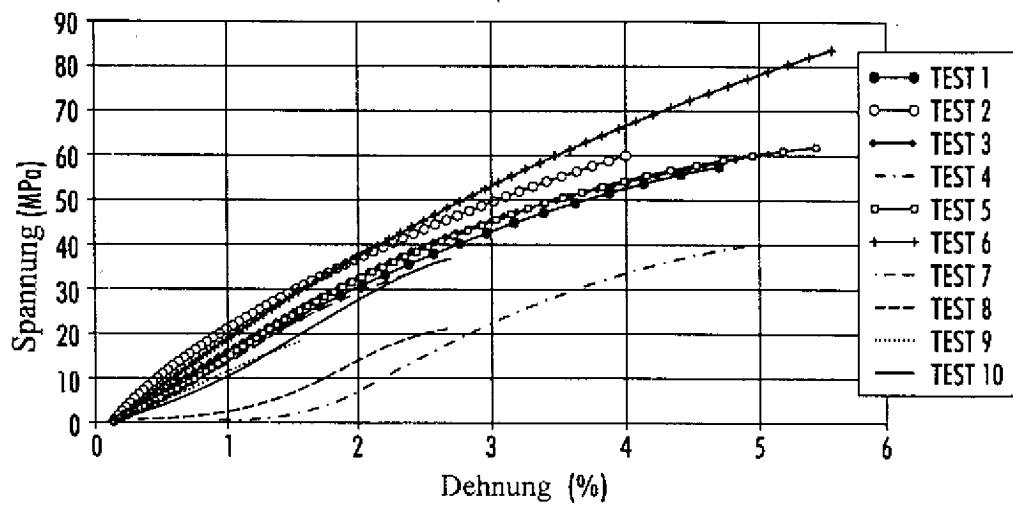
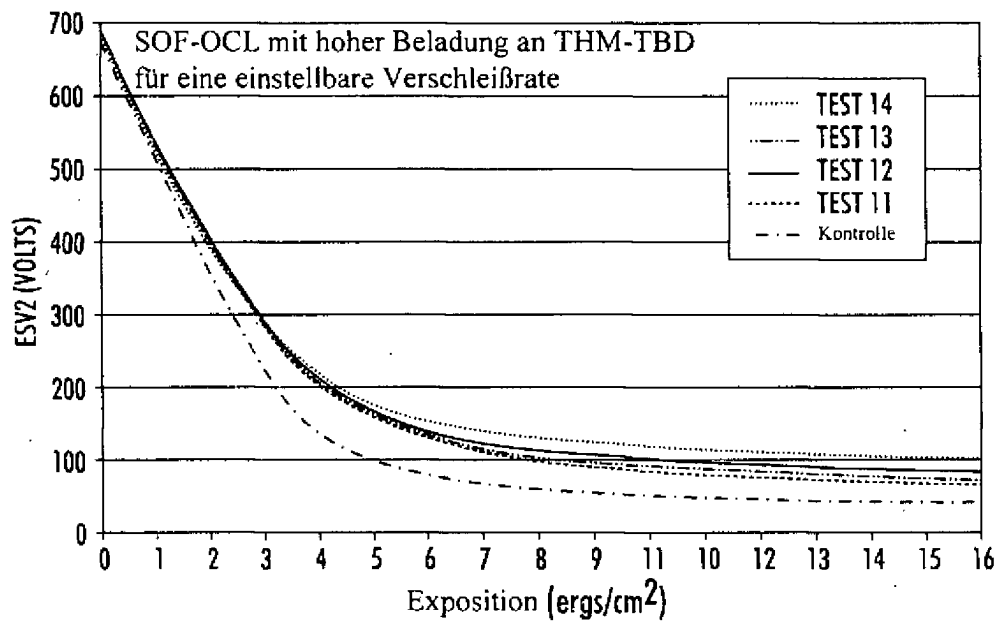
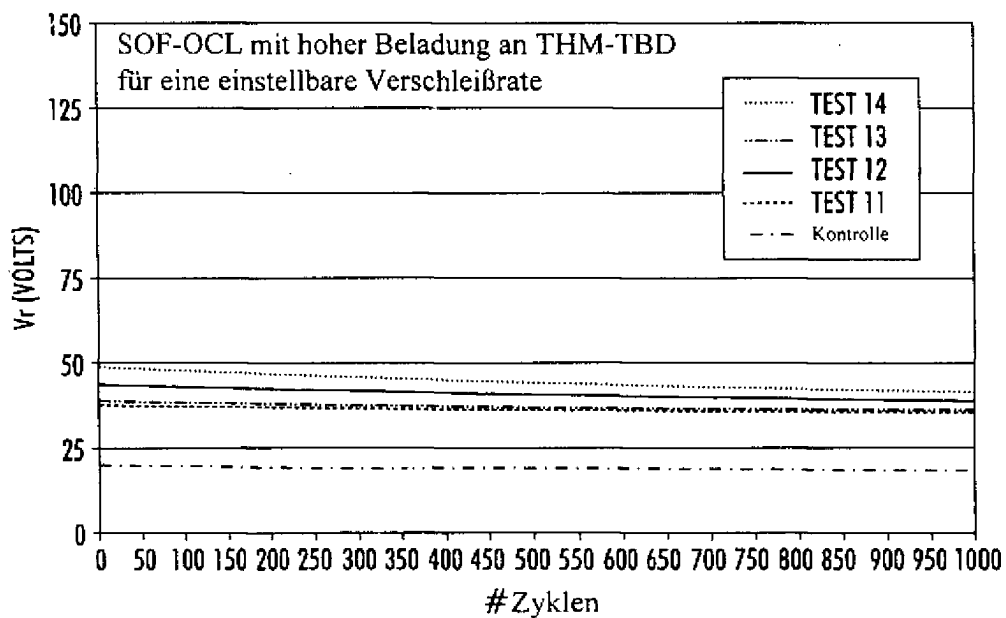


FIG. 9

**FIG. 10****FIG. 11**