



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101589483 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 06

(21) 申请号 200780050405. 4

(22) 申请日 2007. 12. 19

(30) 优先权数据

60/870, 951 2006. 12. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 07. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/026030 2007. 12. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/079275 EN 2008. 07. 03

(73) 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 D·E·凯特索里斯 E·麦克奎斯顿

T·D·巴纳德 N·格里尔

P·沙尔克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

H01L 51/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1380876 A, 2002. 11. 20,

WO 2006088645 A1, 2006. 08. 24,

CN 1778002 A, 2006. 05. 24,

EP 0507727 A2, 1992. 10. 07,

审查员 徐颖

权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图 3 页

(54) 发明名称

含阳离子敏感层的复合制品

(57) 摘要

复合制品包括具有表面的基底, 含置于基底表面上的阳离子敏感材料的阳离子敏感层, 以及置于基底和阳离子敏感层之间的硅氧烷层。阳离子存在于基底表面上, 其中基于基底表面上原子的总原子重量, 其用量为至少 0.1 原子 wt%。硅氧烷层包括固化的硅氧烷组合物用以防止阳离子从基底迁移到阳离子敏感层上。在阳离子敏感层和基底之间包括硅氧烷层使得能使用过去因该材料内存在过量阳离子导致无法使用的基底材料。

1. 一种复合制品,它包括:

基底,该基底在其表面上包含至少 0.1 原子 wt% 的阳离子,基于所述基底表面上的总原子重量;

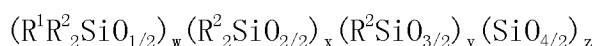
含阳离子敏感材料并置于所述基底表面上的阳离子敏感层;和

置于所述基底和所述阳离子敏感层之间且包括固化的硅氧烷组合物的硅氧烷层,以防止阳离子从所述基底迁移到所述阳离子敏感层中;

其中所述固化的硅氧烷组合物选自氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物,缩合固化的硅氧烷组合物,和自由基固化的硅氧烷组合物中之一。

2. 权利要求 1 的复合制品,其中所述固化的硅氧烷组合物是氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物,该氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含在催化量的氢化硅烷化催化剂 (C) 存在下有机硅树脂 (A) 和用量足以固化所述有机硅树脂的每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物 (B) 的反应产物。

3. 权利要求 2 的复合制品,其中所述有机硅树脂 (A) 的通式为:



其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键, R^2 是 R^1 或链烯基, w 为 0-0.9, x 为 0-0.9, y 为 0-0.99, z 为 0-0.85, $w+x+y+z = 1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 为 0.1-0.99, 和 $w+x/(w+x+y+z)$ 为 0.01-0.9, 条件是所述有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基。

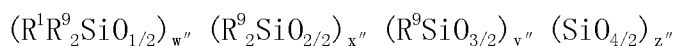
4. 权利要求 1 的复合制品,其中所述固化的硅氧烷组合物是缩合固化的硅氧烷组合物,该缩合固化的硅氧烷组合物包含任选地在催化量的缩合催化剂 (C') 存在下具有至少两个与硅键合的羟基或可水解基团的有机硅树脂 (A'') 和任选地具有与硅键合的可水解基团的交联剂 (B') 的反应产物。

5. 权利要求 4 的复合制品,其中所述有机硅树脂 (A'') 的通式为: $(R^1R^6SiO_{1/2})_{w'}(R^6SiO_{2/2})_{x'}(R^6SiO_{3/2})_{y'}(SiO_{4/2})_{z'}$

其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键, R^6 是 R^1 、-H、-OH 或可水解基团, 和 w' 为 0-0.8, x' 为 0-0.95, y' 为 0-1, 和 z' 为 0-0.99, $w' + x' + y' + z' = 1$, 和其中所述有机硅树脂 (A'') 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子、羟基、或可水解基团。

6. 权利要求 5 的复合制品,其中所述硅氧烷组合物进一步包含颗粒形式的无机填料。

7. 权利要求 1 的复合制品,其中所述固化的硅氧烷组合物是自由基固化的硅氧烷组合物,该自由基固化的硅氧烷由下式的有机硅树脂形成:



其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键, R^9 是 R^1 、链烯基或炔基, w'' 是 0-0.99, x'' 是 0-0.99, y'' 是 0-0.99, 和 z'' 是 0-0.85, 和 $w'' + x'' + y'' + z'' = 1$ 。

8. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,其中所述硅氧烷组合物包含在固化之前用于粘附所述固化的硅氧烷组合物到所述基底上的至少一种官能团。

9. 权利要求 8 的复合制品,其中所述至少一种官能团选自硅烷醇基、烷氧基、环氧基、氢化硅基、乙酰氧基、及其组合。

10. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,进一步包括置于所述硅氧烷层和所述基底之间的粘合层。

11. 权利要求 10 的复合制品,其中所述粘合层包括硅氧烷基粘合剂。

12. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,其中所述硅氧烷层进一步包括纤维增强剂。

13. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,其中所述硅氧烷层的厚度为至少 0.1 微米。

14. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,其中所述基底包括选自玻璃、金属、及其组合中的材料。

15. 权利要求 14 的复合制品,其中所述基底包括玻璃,和所述玻璃选自钠钙玻璃、硼硅浮法玻璃、硅铝酸盐玻璃、及其组合。

16. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,其中所述基底的厚度小于或等于 0.5mm。

17. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,其中所述阳离子敏感层进一步定义为有机发光材料。

18. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,进一步包括置于所述阳离子敏感层和所述硅氧烷层之间的第一电极。

19. 权利要求 18 的复合制品,其中所述第一电极在操作上与所述硅氧烷层相连。

20. 权利要求 18 的复合制品,进一步包括置于所述第一电极和所述阳离子敏感层之间的空穴注入层。

21. 权利要求 1-7 任何一项的复合制品,进一步包括与所述阳离子敏感层相邻地布置的在从所述硅氧烷层起所述阳离子敏感层的相对侧上的阻挡层。

22. 权利要求 21 的复合制品,其中所述阻挡层包括选自常规玻璃质材料、金属、及其组合中的材料。

23. 权利要求 3 的复合制品,其中 y 是 0.5-0.8。

24. 权利要求 2 的复合制品,其中所述有机硅树脂 (A) 是含 $R^2SiO_{3/2}$ 单元和 / 或 $SiO_{4/2}$ 单元结合 $R^1R^2SiO_{1/2}$ 单元和 / 或 $R^2_2SiO_{2/2}$ 单元的共聚物,其中 R^1 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基,二者均不含脂族不饱和键,和 R^2 是 R^1 、链烯基或氢。

25. 权利要求 3 的复合制品,其中 y 是 0.25-0.8。

26. 权利要求 3 的复合制品,其中 R^2 是芳基或链烯基。

27. 权利要求 3 的复合制品,其中有机硅树脂 (A) 选自具有下式的树脂:
 $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、
 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(MeSiO_{3/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.50}$ 、
 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.1}$ 和
 $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$,

其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基,括号外的数值下标表示摩尔分数,其对应于 w 、 x 、 y 或 z 。

28. 权利要求 5 的复合制品,其中 y' 是 0.25-0.8。

29. 权利要求 5 的复合制品,其中 R^6 是芳基、-H、或者 -OH。

30. 权利要求 1 的复合制品,其中所述固化的硅氧烷组合物是自由基固化的硅氧烷组合物,和其中所述自由基固化的硅氧烷组合物包括含 T 硅氧烷单元和 / 或 Q 硅氧烷单元结合 M 和 / 或 D 硅氧烷单元的有机硅树脂的反应产物。

31. 权利要求 7 的复合制品, 其中 R^9 是芳基、链烯基或者炔基。

含阳离子敏感层的复合制品

发明背景

1. 发明领域

[0001] 本发明一般地涉及含阳离子敏感层的复合制品。更具体地,本发明涉及含阳离子敏感层的复合制品,所述阳离子敏感层可以是置于基底上的有机发光层。

2. 现有技术的说明

[0002] 有机发光二极管 (OLED) 是本领域众所周知的。OLED 作为传统光源的可行替代品且在视觉显示和通信应用中具有前景。OLED 的最基本形式典型地包括基底、置于基底上的阳极、置于阳极上的空穴注入层、置于空穴注入层上的有机发光层、置于有机发光层上的阴极、和置于阴极上的由金属、玻璃或其他玻璃质材料形成的阻挡层。基底和阻挡层中的至少一种由玻璃或其他玻璃质材料形成,以允许从发光层发射出的光从 OLED 中逃逸。阳极和阴极中的至少一种也是透光的。

[0003] OLED 商业化的阻碍之一是 OLED 寿命的最大化。特别地,形成有机发光层的有机发光材料当暴露于湿气、氧气和其他环境污染物下时对这些敏感且劣化。玻璃常规地用作基底。尽管玻璃显示出对湿气、氧气和其他环境污染物出色的不渗透性,但常规的玻璃在其内存在高含量的阳离子。当玻璃暴露于高温和 / 或其他环境条件下时,阳离子典型地从玻璃沥滤出来,并局部集中在玻璃表面上。基于玻璃表面上原子的总原子重量,阳离子典型地以约 3.5 原子重量%存在于玻璃表面上。最近已发现,有机发光材料对常规玻璃内存在的阳离子特别敏感,和有机发光材料对阳离子的敏感度会加速有机发光材料亮度的劣化。此外,已发现,阳离子使导电层例如阳极和阴极短路。正因为如此,在过去仅仅不含有到低含量阳离子的高质量玻璃用于基底。与包括高含量阳离子的常规玻璃相比,高质量玻璃非常昂贵,且因玻璃内不存在阳离子导致的较高熔点使得还难以加工。正因为如此,从成本和生产角度考虑,非常希望使用常规玻璃替代高质量玻璃。

[0004] 尽管玻璃充当优良的环境阻挡层,但在许多情况下使玻璃基底受力弯曲到聚合物基底上,使得 OLED 更具有挠性。聚合物基底提供对湿气、氧气和其他环境污染物不足的不透过性。正因为如此,必须使用额外的环境阻挡层,如 Graff 等人的美国专利 No. 6570325 中所述。尽管 Graff 等人公开了含去偶层的环境阻挡层,但除了去偶层以外,还要求阻挡层。这是因为使用去偶层仅仅干扰缺陷从一层扩展到另一层。要求由金属、金属氧化物或其他金属基化合物形成的阻挡层提供对湿气、氧气和其他环境污染物的不透过性充足的环境阻挡层。将阳极置于环境阻挡层上并与有机发光材料一起从环境中密封。

[0005] 由于现有技术存在这些缺陷,因此需要提供含阳离子敏感层的复合制品,例如 OLED,所述复合制品进一步包括基于在基底,例如常规玻璃表面上原子的总原子重量在其表面上含至少 0.1 原子 wt% 的阳离子的基底,且没有过去使用这种玻璃质材料遇到的附带缺陷。

发明概述和优点

[0006] 本发明提供一种复合制品,它包括具有表面的基底,置于基底表面上的含阳离子敏感材料的阳离子敏感层,和置于基底与阳离子敏感层之间的硅氧烷层。基于基底表面上原子的总原子重量,阳离子以至少 0.1 原子 wt% 的量存在于基底表面上。硅氧烷层包括固化的硅氧烷组合物用以防止阳离子从基底迁移到阳离子敏感层上。

[0007] 在阳离子敏感层和基底之间包括硅氧烷层使得能使用过去无法使用的基底材料,因为这些材料内存在过量阳离子。此外,固化的硅氧烷组合物可提供其他特征,例如保护基底表面避免形成缺陷,并进而改进基底强度。固化的硅氧烷组合物遵从表面形貌并且还起到平面化的功能。可通过连续工艺,形成本发明的复合制品,该连续工艺比间歇工艺更加有效,从而可降低制备复合制品的时间与成本。最后,通过包括硅氧烷层,含玻璃或其他相对脆的材料的基底的厚度可最小化到以前因基底脆性导致可行的厚度以下。存在硅氧烷层还允许最小厚度的基底弯曲超出起始的弯曲半径,这可用于要求复合制品挠性的应用中。

附图简述

[0008] 本发明的其他优点将容易理解,因为当结合附图考虑时,通过参考下述详细说明,将更好地理解本发明,其中:

[0009] 图 1 是本发明的复合制品的截面侧视图;

[0010] 图 2 是本发明的复合制品的另一实施方案的截面侧视图;

[0011] 图 3 是代表针对钠钙玻璃和含钠钙玻璃与硅氧烷层的复合制品获得的次级离子质谱数据的图表,所述硅氧烷层包括在固化硅氧烷组合物之后在各种深度处的各种固化的硅氧烷组合物;

[0012] 图 4 是代表针对钠钙玻璃和含钠钙玻璃与硅氧烷层的复合制品获得的次级离子质谱数据的图表,所述硅氧烷层包括在固化硅氧烷组合物之后和在复合制品于约 300℃ 的温度下在氮气氛围内退火约 60 分钟之后在各种深度处的各种固化的硅氧烷组合物;和

[0013] 图 5 是本发明的复合制品的照片。

发明详述

[0014] 参考附图,其中在几个附图中,相同的数字表示相应的部件,在图 1 中通常在 10 处示出了复合制品 10。复合制品 10 包括在其表面上含阳离子的基底 12,置于基底 12 上的阳离子敏感层 14,和置于基底 12 和阳离子敏感层 14 之间的硅氧烷层 16。阳离子敏感层 14 包括阳离子敏感材料,所述阳离子敏感材料可以是当暴露于阳离子下时经历性能劣化的任何材料。硅氧烷层 16 有效地防止阳离子从基底 12 迁移到阳离子敏感层 14,和与在现有技术的高质量玻璃内存在的阳离子量相当,硅氧烷层 16 不含或者包括低含量的阳离子。过去,阳离子从基底 12 迁移到阳离子敏感层 14 妨碍了与阳离子敏感层 14 一起使用的含阳离子的基底 12 的使用。本发明的复合制品 10 特别适合于用作有机发光二极管 (OLED),如图 5 所示,和这将通过参考以下对复合制品 10 的进一步说明得到理解。然而,要理解,复合制品 10 可以是包括基底 12、阳离子敏感层 14 和置于其间的硅氧烷层 16 的任何这种制品。

[0015] 基底 12 更具体地包括含阳离子的材料,此处所使用的术语“阳离子”是任何荷正电的原子或原子的基团。在基底 12 内存在的常见阳离子包括钠、钾、钙、硫、锡、镁和铝。尽

管在整个材料当中和因此在整个基底 12 当中存在阳离子,但它是在被测试的基底 12 表面上的阳离子,因为它们易于迁移到阳离子敏感层 14 上的阳离子。基于基底 12 表面上的原子的总原子重量,阳离子典型地以至少 0.1 原子 wt% 的量存在于基底 12 的表面上,且基于基底 12 表面上的原子的总原子重量,特别是在 300-500°C 的温度下在氮气氛围内使基底 12 退火约 60 分钟的时间段之后,可达到约 15 原子 wt% 的含量。本质上,该材料具有以过去因为在阳离子敏感层 14 上阳离子的影响导致的无法接受的含量存在的阳离子。这一高含量的阳离子在本发明的复合制品 10 中是可能的,因为在复合制品 10 内存在硅氧烷层 16,硅氧烷层 16 防止阳离子从基底 12,具体地从基底 12 的表面迁移到阳离子敏感层 14 上。

[0016] 该材料可选自玻璃、金属及其组合。基底 12 典型地由玻璃形成,玻璃典型地既透明又提供优良的湿气、氧气和其他环境污染物的不透过性。合适的玻璃的具体实例可选自钠钙玻璃、硼硅浮法玻璃、硅铝酸盐玻璃、及其组合。然而,基底 12 也可以是金属,例如钢或铝。

[0017] 典型地在没有特殊加工以除去阳离子的情况下生产该材料。过去除去阳离子所使用的特殊加工是昂贵的且赋予该材料非所需的性能,特别是当材料是玻璃时。更具体地,已进行过除去阳离子的加工的玻璃的熔融温度典型地更高,典型地比没有进行过加工的玻璃的熔融温度高 400° F 或更大。已进行过特殊加工的玻璃的更高熔融温度要求在形成复合制品 10 的过程中更高的温度,以便将基底 12 成型或成形为所需的形状,从而增加复合制品 10 的生产成本。

[0018] 基底 12 的厚度取决于打算的应用。例如,相对厚,数量级大于 1mm 的基底 12 可用于其中复合制品 10 的重量或相对挠性无关紧要的应用中。在其他应用中,基底 12 的厚度可以小于或等于 1mm,典型地小于 100 微米,这对于其中希望复合制品 10 的最小重量和最大挠性同时维持归因于玻璃的优良的不透过性的应用来说是所需的。厚度小于 1mm 的合适的基底 12 的具体实例是以商品名 **Microsheet®** 商购于 Corning, Inc. of Corning NY 的那些,其厚度为约 75 微米。**Microsheet®** 基底 12 的厚度可以小至 0.05mm,这对于许多应用中使用来说是无法胜任的薄和脆。然而,由于在复合制品 10 内存在本发明的硅氧烷层 16,硅氧烷层 16 起到增强并提高基底 12 的强度的作用,从而使得这一薄的基底 12 对于其中在其他情况下基底不可用的许多应用来说是可行的。

[0019] 本发明的复合制品 10 进一步包括置于基底 12 上的硅氧烷层 16。典型地,硅氧烷层 16 在操作上与基底 12 相连。硅氧烷层 16 在操作上可通过在形成硅氧烷层 16 所使用的硅氧烷组合物内存在的至少一种官能团与基底 12 相连,或者硅氧烷层 16 在操作上可通过粘合层 18 与基底 12 相连,这两种方式在以下将进一步详细地描述。

[0020] 硅氧烷层 16 包括固化的硅氧烷组合物,和可进一步包括纤维增强剂。当使用时,纤维增强剂可以用固化的硅氧烷组合物浸渍,即硅氧烷层 16 可以是含纤维增强剂和固化的硅氧烷组合物的单一层。然而,要理解,纤维增强剂是任选的,且在许多应用中可省去。掺入纤维增强剂到硅氧烷层 16 内的方法是本领域已知的。

[0021] 在一个实施方案中,固化的硅氧烷组合物进一步定义为氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物。氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含在 (C) 催化量的氢化硅烷化催化剂存在下 (A) 有机硅树脂和 (B) 用量足以固化该有机硅树脂的每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基硅化合物的反应产物。本领域已知的任何氢化硅烷化固化的硅氧烷组合

物可适合于本发明的目的,然而,一些氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物可能比其他更加合适。更具体地,一些有机硅树脂(A)可能比其他更加合适。

[0022] 有机硅树脂(A)典型地具有与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子。有机硅树脂(A)典型地是含 $R^2SiO_{3/2}$ 单元(即 T 单元)和 / 或 $SiO_{4/2}$ 单元(即 Q 单元)结合 $R^1R^2SiO_{1/2}$ 单元(即 M 单元)和 / 或 $R^2SiO_{2/2}$ 单元(即 D 单元)的共聚物,其中 R^1 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基,二者不含脂族不饱和键,和 R^2 是 R^1 、链烯基或氢。例如,有机硅树脂可以是 DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、DTQ 树脂和 MTQ 树脂和 MDTQ 树脂、DQ 树脂、MQ 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂或 MDQ 树脂。此处所使用的术语“不含脂族不饱和键”是指烷基或卤素取代的烷基不含脂族碳-碳双键或碳-碳三键。

[0023] 用 R^1 表示的 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基更典型地具有 1-6 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烷基和卤素取代的烷基可具有支化或未支化的结构。用 R^1 表示的烷基的实例包括但不限于:烷基,例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基;环烷基,例如环戊基、环己基和甲基环己基;芳基,例如苯基和萘基;烷芳基,例如甲苯基和二甲苯基;和芳烷基,例如苄基和苯乙基。用 R^1 表示的卤素取代的烷基的实例包括但不限于 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、氯苯基、二氯苯基、2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3-四氟丙基和 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基。

[0024] 用 R^2 表示的链烯基在有机硅树脂内可以相同或不同,它典型地具有 2-约 10 个碳原子,或者 2-6 个碳原子,且例举但不限于乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基和辛烯基。在一个实施方案中, R^2 主要是链烯基。在这一实施方案中,典型地,在有机硅树脂内,至少 50mol%,或者至少 65mol%,或者至少 80mol%用 R^2 表示的基团是链烯基。此处所使用的“在 R^2 内 mol%链烯基”定义为在有机硅树脂内与硅键合的链烯基的摩尔数与该树脂内 R^2 基的总摩尔数之比乘以 100。在另一实施方案中, R^2 主要是氢。在这一实施方案中,典型地在有机硅树脂内,至少 50mol%,或者至少 65mol%,或者至少 80mol%用 R^2 表示的基团是氢。“在 R^2 内 mol%氢”定义为在有机硅树脂内与硅键合的氢的摩尔数与该树脂内 R^2 基的总摩尔数之比乘以 100。

[0025] 根据第一个实施方案,有机硅树脂(A)的通式为: $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) 其中 R^1 和 R^2 如上所述和例举,w、x、y 和 z 是摩尔分数。用通式(I)表示的有机硅树脂每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基。更具体地,下标 w 的数值典型地为 0-0.9,或者 0.02-0.75,或者 0.05-0.3。下标 x 的数值典型地为 0-0.9,或者 0-0.45,或者 0-0.25。下标 y 的数值典型地为 0-0.99,或者 0.25-0.8,或者 0.5-0.8。下标 z 的数值典型地为 0-0.85,或者 0-0.25,或者 0-0.15。此外, $y+z/(w+x+y+z)$ 之比典型地为 0.1-0.99,或者 0.5-0.95,或者 0.65-0.9。此外, $w+x/(w+x+y+z)$ 之比典型地为 0.01-0.90,或者 0.05-0.5,或者 0.1-0.35。

[0026] 当 R^2 主要是链烯基时,用上通式(I)表示的有机硅树脂的具体实例包括但不限于具有下式的树脂: $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(MeSiO_{3/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.50}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.1}$ 和 $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$,其中 Me 是甲基,Vi 是乙烯基,Ph 是苯基,括号外的数值下标表

示摩尔分数,其对应于以上针对通式(I)所述的w、x、y或z。在前面的通式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。

[0027] 当 R^2 主要是氢时,用上通式(I)表示的有机硅树脂的具体实例包括但不限于具有下式的树脂: $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(HMeSiO_{2/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}$ 和 $(Me_3SiO_{1/2})_{0.1}(H_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.4}(PhSiO_{3/2})_{0.4}$,其中Me是甲基,Ph是苯基,括号外的数值下标表示摩尔分数,在前面的通式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。

[0028] 用通式(I)表示的有机硅树脂的数均分子量(M_n)典型地为500-50,000,或者500-10,000,或者1000-3000,其中通过凝胶渗透色谱法,使用小角激光散射检测仪或折射指数检测仪和有机硅树脂(MQ)标准物,测定分子量。

[0029] 用通式(I)表示的有机硅树脂在25℃下的粘度典型地为0.01-100,000Pa.s,或者0.1-10,000Pa.s,或者1-100Pa.s。

[0030] 用通式(I)表示的有机硅树脂典型地包括小于10%(w/w),或者小于5%(w/w),或者小于2%(w/w)与硅键合的羟基,这通过 ^{29}Si NMR来测定。

[0031] 用通式(I)表示的有机硅树脂的制备方法是本领域众所周知的;许多这些树脂可商购。典型地通过在有机溶剂例如甲苯中共水解氯代硅烷前体的合适混合物,制备用通式(I)表示的有机硅树脂。例如,可通过在甲苯中共水解通式为 $R^1R^2_2SiCl$ 的第一化合物和通式为 R^2SiCl_3 的第二化合物,以形成含水盐酸和有机硅树脂(它是第一和第二化合物的水解物),从而制备含 $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ 单元和 $R^2SiO_{3/2}$ 单元的有机硅树脂,其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举。分离含水盐酸和有机硅树脂,用水洗涤有机硅树脂,以除去残留的酸,并在温和的缩合催化剂存在下加热有机硅树脂,以“稠合”有机硅树脂到所需的粘度,这是本领域已知的。

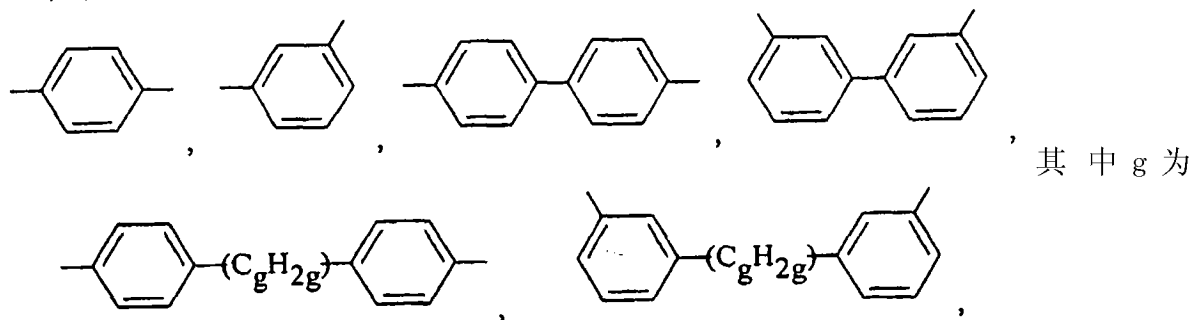
[0032] 视需要,可在有机溶剂中用缩合催化剂进一步处理有机硅树脂,以降低与硅键合的羟基的含量。或者,可共水解含除了氯以外的可水解基团例如 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-NHCOCH_3$ 和 $-SCH_3$ 的第一或第二化合物,形成有机硅树脂。有机硅树脂的性能取决于第一和第二化合物的类型,第一与第二化合物的摩尔比,缩合程度,和加工条件。

[0033] 有机基硅化合物(B)每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子,或者每一分子具有至少三个与硅键合的氢原子。通常要理解,当有机硅树脂(A)内每一分子具有的链烯基的平均数和有机基硅化合物(B)内每一分子具有的与硅键合的氢原子的平均数之和大于4时,发生交联。在固化之前,有机基硅化合物(B)的存在量足以固化有机硅树脂(A)。

[0034] 有机基硅化合物(B)可进一步定义为有机基氢硅烷、有机基氢硅氧烷、或其组合。有机基硅化合物(B)的结构可以是直链、支链、环状或树脂结构。在无环聚硅烷和聚硅氧烷中,与硅键合的氢原子可位于末端、侧链或同时位于末端和侧链位置上。环硅烷和环硅氧烷典型地具有3-12个硅原子,或者3-10个硅原子,或者3-4个硅原子。

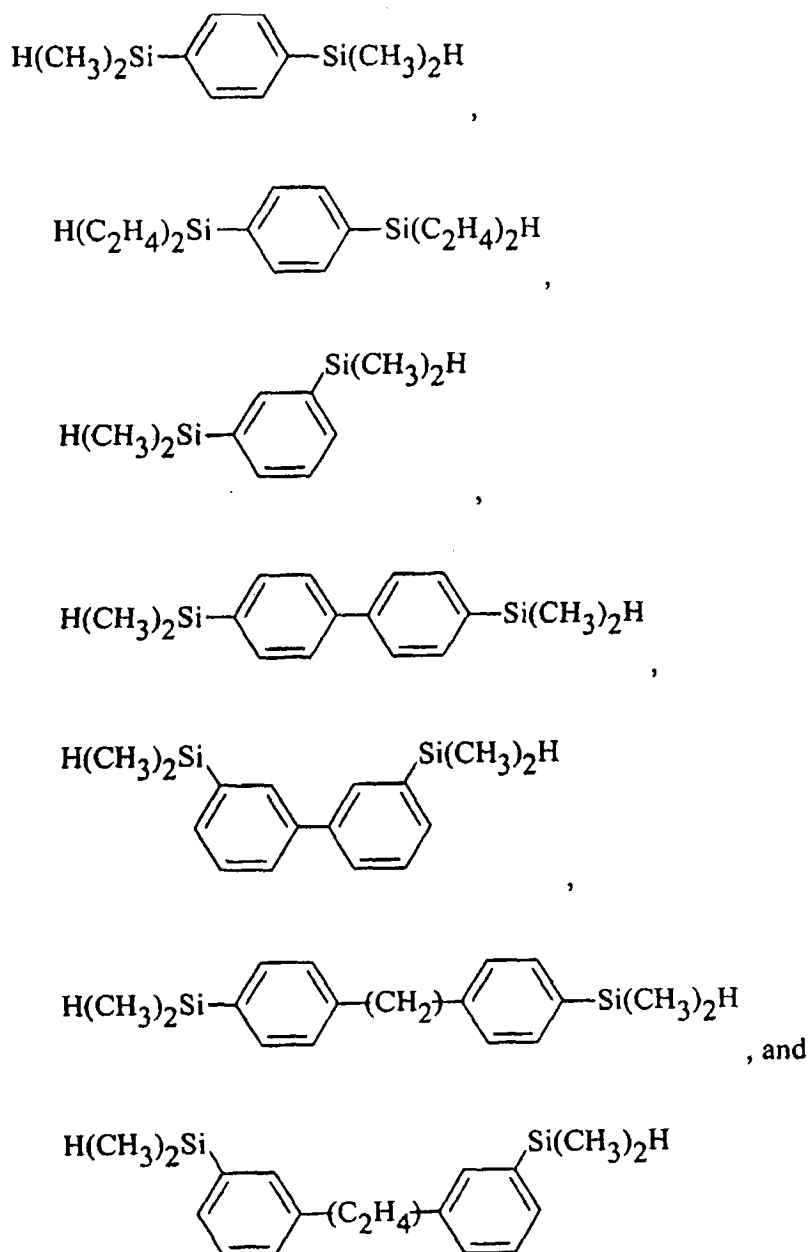
[0035] 有机基氢硅烷可以是单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。当 R^2 主要是链烯基时,适合于本发明目的的有机基氢硅烷的具体实例包括但不限于二苯基硅烷、2-氯乙基硅烷、双[(对二甲基甲硅烷基)苯基]醚、1,4-二甲基二甲硅烷基乙烷、1,3,5-三(二甲基甲硅烷基)苯、1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅烷、聚(甲基亚甲硅烷基)亚苯基和聚(甲基亚甲硅烷基)亚甲基。当 R^2 主要是氢时,适合于本发明目的的有机基氢硅烷的具体实例包括但不限于具有下式的硅烷: Vi_4Si 、 $PhSiVi_3$ 、 $MeSiVi_3$ 、 $PhMeSiVi_2$ 、 Ph_2SiVi_2 和 $PhSi(CH_2CH=CH_2)_3$,其中Me是甲基,Ph是苯基,和Vi是乙烯基。

[0036] 有机基氢硅烷也可具有下式: $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$ (II) 其中 R^1 如上定义和例举, 和 R^3 是不含脂族不饱和键的亚烃基, 其具有选自下述结构的通式:



1-6。

[0037] 其中 R^1 和 R^3 如上所述和例举的具有式 (II) 的有机基氢硅烷的具体实例包括但不限于通式选自下述结构的有机基氢硅烷:



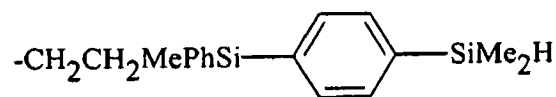
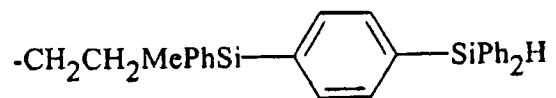
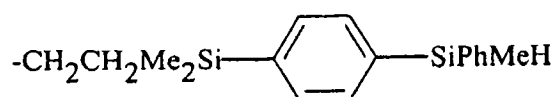
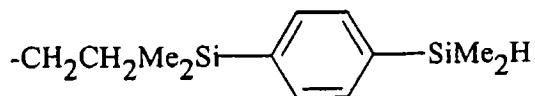
[0038] 制备有机基氢硅烷的方法是本领域已知的。例如,可通过使格氏试剂与烷基或芳基卤化物反应,制备有机基氢硅烷。特别地,可通过使通式为 R^3X_2 的芳基二卤化物与镁在醚内反应,产生相应的格氏试剂,然后用通式为 HR^1_2SiCl 的氯代硅烷处理该格氏试剂,从而制备通式为 $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ 的有机基氢硅烷,其中 R^1 和 R^3 如上所述和例举。

[0039] 有机基氢硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。当 R^2 主要是氢时,适合于用作有机基硅化合物 (B) 的有机基硅氧烷的实例包括但不限于具有下式的硅氧烷: $PhSi(OSiMe_2H)_3$ 、 $Si(OSiMe_2H)_4$ 、 $MeSi(OSiMe_2H)_3$ 和 $Ph_2Si(OSiMe_2H)_2$, 其中 Me 是甲基和 Ph 是苯基。

[0040] 当 R^2 主要是链烯基时,适合于本发明目的的有机基氢硅氧烷的具体实例包括但不限于 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、苯基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷、1,3,5-三甲基环三硅氧烷、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢硅氧烷)、三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷)、二甲基氢甲硅烷氧基封端的聚(甲基氢硅氧烷),和包括 $HMe_2SiO_{1/2}$ 单元、 $Me_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的树脂,其中 Me 是甲基。

[0041] 有机基氢硅氧烷也可以是有机基氢聚硅氧烷树脂。有机基氢聚硅氧烷树脂典型地为含 $R^4SiO_{3/2}$ 单元(即 T 单元)和/或 $SiO_{4/2}$ 单元(即 Q 单元)并结合 $R^1R^4_2SiO_{1/2}$ 单元(即 M 单元)和/或 $R^4_2SiO_{2/2}$ 单元(即 D 单元)的共聚物,其中 R^1 如上所述和例举。例如,有机基氢聚硅氧烷树脂可以是 DT 树脂、MT 树脂、MDT 树脂、DTQ 树脂和 MTQ 树脂,和 MDTQ 树脂、DQ 树脂、MQ 树脂、DTQ 树脂、MTQ 树脂或 MDQ 树脂。

[0042] 用 R^4 表示的基团是 R^1 或者是具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基。用 R^4 表示的有机基甲硅烷基烷基包括但不限于通式选自下述结构的基团:



$iMe_2C_nH_{2n}SiMePhH$, $-CH_2CH_2SiMePhH$, $-CH_2CH_2SiPh_2H$, $-CH_2CH_2SiMePhC_nH_{2n}SiPh_2H$, $-CH_2CH_2SiMePhC_nH_{2n}SiMe_2H$, $-CH_2CH_2SiMePhOSiMePhH$, $-CH_2CH_2SiMePhOSiPh(OSiMePhH)_2$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 和下标 n 的数值为 2-10。典型地, 在有机基氢聚硅氧烷树脂中, 至少 50mol%, 或者至少 65mol%, 或者至少 80mol% 用 R^4 表示的基团是具有至少一个与硅键合的氢原子的有机基甲硅烷基烷基。此处所使用的“在 R^4 内有机基甲硅烷基烷基 mol%”定义为在有机硅树脂内与硅键合的有机基甲硅烷基烷基的摩尔数与该树脂内 R^4 基的总摩尔数之比乘以 100。

[0043] 有机基氢硅氧烷树脂的通式典型地为 $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III), 其中 R^1 、 R^4 、 w 、 x 、 y 和 z 各自如上所述和例举。

[0044] 用上式 (III) 表示的有机基氢聚硅氧烷树脂的实例包括但不限于具有下式的树脂： $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.12}(PhSiO_{3/2})_{0.88}$, $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(PhSiO_{3/2})_{0.83}$, $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(MeSiO_{3/2})_{0.17}(PhSiO_{3/2})_{0.66}$, $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.10}$, and $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.08}((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)Me_2SiO_{1/2})_{0.06}(PhSiO_{3/2})_{0.86}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, C_6H_4 表示对亚苯基, 和在括号外的数值下标表示摩尔分数。在前面式中的单元顺序决不被视为限制本发明的范围。

[0045] 有机基氢聚硅氧烷树脂的具体实例包括但不限于具有下式的树脂： $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.12}(PhSiO_{3/2})_{0.88}$, $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(PhSiO_{3/2})_{0.83}$, $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(MeSiO_{3/2})_{0.17}(PhSiO_{3/2})_{0.66}$, $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.10}$, $((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.08}((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)Me_2SiO_{1/2})_{0.06}(PhSiO_{3/2})_{0.86}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, C_6H_4 表示对亚苯基, 和在括号外的数值下标表示摩尔分数。在前面式中的单元顺序决不被视为限制本发明的范围。

[0046] 可在 (c) 氢化硅烷化催化剂和任选地 (d) 有机溶剂存在下, 通过使含 (a) 通式为 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ 的用上通式 (I) 表示的有机硅树脂与 (b) 每一分子平均具有 2-4 个与硅键合的氢原子且分子量小于 1000 的有机基硅化合物的反应混合物反应, 制备具有式 (III) 的有机基氢聚硅氧烷树脂, 其中 R^1 、 R^2 、 w 、 x 、 y 和 z 各自如上定义和例举, 条件是有机硅树脂 (a) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基, 和 (b) 中与硅键合的氢原子与 (a) 中链烯基的摩尔比为 1.5-5。有机硅树脂 (a) 与用作组分 (A) 以形成氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物的特定有机硅树脂可相同或不同。

[0047] 如上所述, 有机基硅化合物 (b) 每一分子平均具有 2-4 个与硅键合的氢原子。或者, 有机基硅化合物 (b) 每一分子平均具有 2-3 个与硅键合的氢原子。同样如上所述, 有机基硅化合物 (b) 的分子量典型地小于 1000, 或者小于 750, 或者小于 500。有机基硅化合物 (b) 进一步包括与硅键合的有机基团, 所述有机基团可选自烷基和卤素取代的烷基, 且二者均不含脂族不饱和键, 它们与以上针对 R^1 描述和例举的一样。

[0048] 有机基硅化合物 (b) 可以是有机基氢硅烷或有机基氢硅氧烷, 其中各自如以上详细地定义和例举的一样。有机基硅化合物 (b) 进一步可以是单一的有机基硅化合物或含两种或更多种不同的有机基硅化合物的混合物, 其中的各种如上所述。例如, 有机基硅化合物 (b) 可以是单一的有机基氢硅烷, 两种不同的有机基氢硅烷的混合物, 单一的有机基氢硅氧烷, 两种不同的有机基氢硅氧烷的混合物, 或者有机基氢硅烷与有机基氢硅氧烷的混合物。在有机基硅化合物 (b) 中与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (a) 中链烯基的摩尔比典型地为 1.5-5, 或者 1.75-3, 或者 2-2.5。

[0049] 氢化硅烷化催化剂 (c) 可以是含铂族金属 (即, 铂、铑、钌、钯、铱和铱) 或含铂族金属的化合物的任何公知的氢化硅烷化催化剂。基于其在氢化硅烷化反应中的高活性, 铂族金属优选是铂。

[0050] 适合于 (c) 的具体氢化硅烷化催化剂包括氯铂酸和一些含乙烯基的有机基硅氧烷的络合物, 如 Willing 在美国专利 No. 3419593 中公开的, 在此通过参考引入。这类催化

剂是氯铂酸和 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的反应产物。

[0051] 氢化硅烷化催化剂也可以是在其表面上具有铂族金属的固体载体的承载型氢化硅烷化催化剂。可例如通过过滤反应混合物,方便地分离承载型催化剂与用式(III)表示的有机基氢聚硅氧烷树脂。承载型催化剂的实例包括但不限于在碳上的铂、在碳上的钯、在碳上的钌、在碳上的铑、在二氧化硅上的铂、在二氧化硅上的钯、在氧化铝上的铂、在氧化铝上的钯和在氧化铝上的钌。

[0052] 氢化硅烷化催化剂(c)的浓度足以催化有机硅树脂(a)与有机基硅化合物(b)的加成反应。典型地,基于有机硅树脂(a)与有机基硅化合物(b)的结合重量,氢化硅烷化催化剂(c)的浓度足以提供 0.1-1000ppm 铂族金属,或者 1-500ppm 铂族金属,或者 5-150ppm 铂族金属。铂族金属在 0.1ppm 以下时,反应速度非常缓慢。使用大于 1000ppm 的铂族金属没有导致反应速度显著增加,和因此不经济。

[0053] 有机溶剂(d)是至少一种有机溶剂。有机溶剂(d)可以是在本发明方法的条件下不与有机硅树脂(a)、有机基硅化合物(b)或所得有机基氢聚硅氧烷树脂反应且与组分(a)、(b)和有机基氢聚硅氧烷树脂混溶的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。

[0054] 适合于本发明目的的有机溶剂(d)的实例包括但不限于饱和脂族烃,例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷;脂环族烃,例如环戊烷和环己烷;芳烃,例如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯;环醚,例如四氢呋喃(THF)和二噁烷;酮,例如甲基异丁基酮(MIBK);卤代烷烃,例如三氯乙烷;和卤代芳烃,例如溴苯和氯苯。有机溶剂(d)可以是单一的有机溶剂或含两种或更多种不同有机溶剂的混合物,其中的各种如上所述。基于反应混合物的总重量,有机溶剂(d)的浓度典型地为 0-99% (w/w),或者 30-80% (w/w),或者 45-60% (w/w)。

[0055] 可在适合于氢化硅烷化反应的任何标准反应器内进行形成用式(III)表示的有机基氢聚硅氧烷树脂的反应。合适的反应器包括玻璃和 Teflon 为衬里的玻璃反应器。优选地,该反应器配有搅动,例如搅拌设备。此外,优选地,在惰性氛围,例如氮气或氩气下,在不存在湿气的情况下进行反应。

[0056] 可按照任何顺序结合有机硅树脂(a)、有机基硅化合物(b)、氢化硅烷化催化剂(c)和任选地有机溶剂(d)。典型地,在引入有机硅树脂(a)和任选地有机溶剂(d)之前结合有机基硅化合物(b)和氢化硅烷化催化剂(c)。典型地在 0-150℃,或者室温(~23℃ ± 2℃)-115℃的温度下进行反应。当温度小于 0℃时,反应速度典型地非常缓慢。反应时间取决于数个因素,例如有机硅树脂(a)和有机基硅化合物(b)的结构以及温度。在室温(~23℃ ± 2℃)-150℃的温度下反应时间典型地为 1-24 小时。最佳的反应时间可通过常规实验来确定。要理解,在基底上形成硅氧烷层的过程中,典型地使用各种已知方法,将硅氧烷组合物施加到基底上,之后如上所述进行反应。

[0057] 可在不分离或纯化的情况下使用用式(III)表示的有机基氢聚硅氧烷树脂,或者可通过常规的蒸发方法分离有机基氢聚硅氧烷树脂与大多数有机溶剂(d)。例如,可减压加热反应混合物。而且,当氢化硅烷化催化剂(c)是以上所述的承载型催化剂时,可通过过滤反应混合物,容易地分离有机基氢聚硅氧烷树脂与氢化硅烷化催化剂(c)。然而,氢化硅烷化催化剂可保持与有机基氢聚硅氧烷树脂混合并用作氢化硅烷化催化剂(C)。

[0058] 有机基硅化合物(B)可以是单一的有机基硅化合物或含两种或更多种不同的有

机硅化合物的混合物,其中的各种如上所述。例如,有机硅化合物(B)可以是单一的有机基氢硅烷,两种不同的有机基氢硅烷的混合物,单一的有机基氢硅氧烷,两种不同的有机基氢硅氧烷的混合物,或者有机基氢硅烷与有机基氢硅氧烷的混合物。特别地,有机硅化合物(B)可以是含基于有机硅化合物(B)的总重量用量为至少0.5% (w/w) 或者至少50% (w/w) 或者至少75% (w/w) 具有式(III)的有机基氢聚硅氧烷树脂与进一步含有机基氢硅烷和/或有机基氢硅氧烷的有机硅化合物(B)的混合物,其中上述有机基氢硅氧烷不同于有机基氢聚硅氧烷树脂。

[0059] 有机硅化合物(B)的浓度足以固化(交联)有机硅树脂(A)。有机硅化合物(B)的确切用量取决于所需的固化程度。以每摩尔在有机硅树脂(A)内的与硅键合的链烯基计,有机硅化合物(B)的浓度典型地足以提供0.4-2mol与硅键合的氢原子,或者0.8-1.5mol与硅键合的氢原子,或者0.9-1.1mol与硅键合的氢原子。

[0060] 氢化硅烷化催化剂(C)包括促进有机硅树脂(A)与有机硅化合物(B)之间反应的至少一种氢化硅烷化催化剂。在一个实施方案中,氢化硅烷化催化剂(C)可以是与以上针对生产有机基氢聚硅氧烷树脂所述的氢化硅烷化催化剂(c)相同。另外,氢化硅烷化催化剂(C)也可以是含微包封的铂族金属的催化剂,它包括包封在热塑性树脂内的铂族金属。微包封的氢化硅烷化催化剂及其制备方法是本领域众所周知的,例如如美国专利No. 4766176 和其内引证的参考文献以及美国专利No. 5017654 所列举。氢化硅烷化催化剂(C)可以是单一的催化剂或含至少一种性能例如结构、形式、铂族金属、络合配体和热塑性树脂不同的两种或更多种不同的催化剂的混合物。

[0061] 在另一实施方案中,氢化硅烷化催化剂(C)可以是至少一种光活化的氢化硅烷化催化剂。光活化的氢化硅烷化催化剂可以是当暴露于波长为150-800nm的辐射线下时能催化有机硅树脂(A)与有机硅化合物(B)的氢化硅烷化反应的任何氢化硅烷化催化剂。光活化的氢化硅烷化催化剂可以是含铂族金属或含铂族金属的化合物的任何众所周知的氢化硅烷化催化剂。铂族金属包括铂、铑、钯、钌、铱和铱。基于其在氢化硅烷化反应中的高活性,铂族金属典型地为铂。可通过常规实验容易地确定用在本发明的硅氧烷组合物中特定的光活化的氢化硅烷化催化剂的合适性。

[0062] 适合于本发明目的的光活化的氢化硅烷化催化剂的具体实例包括但不限于) β -二酮根合铂(II)络合物,例如双(2,4-戊二酮根)合铂(II)、双(2,4-己二酮根)合铂(II)、双(2,4-庚二酮根)合铂(II)、双(1-苯基-1,3-丁二酮根)合铂(II)、双(1,3-二苯基-1,3-丙二酮根)合铂(II)、双(1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮根)合铂(II)、(η -环戊二烯基)三烷基铂络合物,例如(Cp)三甲基铂、(Cp)乙基二甲基铂、(Cp)三乙基铂、(氯代-Cp)三甲基铂和(三甲基甲硅烷基-Cp)三甲基铂,其中Cp表示环戊二烯基;三氮烯氧化物-过渡金属络合物,例如Pt[C₆H₅NNNOCH₃]₄、Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄、Pt[p-H₃COC₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄、Pt[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOCH₃]₄、1,5-环辛二烯·Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂、1,5-环辛二烯·Pt[p-CH₃O-C₆H₄NNNOCH₃]₂、[(C₆H₅)₃P]₃Rh[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]和Pd[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOCH₃]₂,其中x为1、3、5、11或17;(η -二烯炔)(σ -芳基)铂络合物,例如(η^4 -1,5-环戊二烯基)二苯基铂、(η^4 -1,3,5,7-环辛四烯基)二苯基铂、(η^4 -2,5-降冰片二烯基)二苯基铂、(η^4 -1,5-环辛二烯基)双-(4-二甲基氨基苯基)铂、(η^4 -1,5-环辛二烯基)双-(4-乙酰基苯基)铂和(η^4 -1,5-环辛二

烯基)双-(4-三氟甲基苯基)铂。优选地,光活化的氢化硅烷化催化剂是 β -二酮根合Pt(II)络合物,和更优选催化剂是双(2,4-戊二酮根)合铂(II)。氢化硅烷化催化剂(C)可以是单一的光活化氢化硅烷化催化剂或含两种或更多种不同的光活化氢化硅烷化催化剂的混合物。

[0063] 制备光活化的氢化硅烷化催化剂的方法是本领域众所周知的。例如,Guo等人(Chemistry of Materials,1998,10,531-536)报道了制备 β -二酮根合Pt(II)络合物的方法。美国专利No. 4510094中公开了制备(η -环戊二烯基)三烷基铂络合物的方法。美国专利No. 5496961公开了制备三氮烯氧化物-过渡金属络合物的方法。美国专利No. 4530879中公开了制备(η -二烯烃)(σ -芳基)铂络合物的方法。

[0064] 氢化硅烷化催化剂(C)的浓度足以催化有机硅树脂(A)与有机基硅化合物(B)之间的加成反应。基于有机硅树脂(A)与有机基硅化合物(B)的结合重量,氢化硅烷化催化剂(C)的浓度足以典型地提供0.1-1000ppm铂族金属,或者0.5-100ppm铂族金属,或者1-25ppm铂族金属。

[0065] 任选地,氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物进一步包含(D)通式选自下述的硅橡胶:(i) $R^1R^2SiO(R^2SiO)_aSiR^2R^1$ 和(ii) $R^5R^1SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1R^5$,其中 R^1 和 R^2 如上所定义和例举的一样, R^5 是 R^1 或-H,下标a和b的数值各自为1-4,2-4或者2-3,和w、x、y和z也如以上所定义和例举的一样,条件是有机硅树脂和硅橡胶(D)(i)每一分子各自平均具有至少两个与硅键合的链烯基,硅橡胶(D)(ii)每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子,和在硅橡胶(D)内与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子与有机硅树脂(A)内与硅键合的链烯基的摩尔比为0.01-0.5。

[0066] 适合于用作组分(D)(i)的硅橡胶的具体实例包括但不限于具有下式的硅橡胶: $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_aSiMe_2Vi$ 、 $ViMe_2SiO(Ph_2SiO)_aSiMe_2Vi$ 和 $ViMe_2SiO(PhMeSiO)_aSiMe_2Vi$,其中Me是甲基,Ph是苯基,Vi是乙烯基,和下标a的数值为1-4。硅橡胶(D)(i)可以是单一的硅橡胶或含两种或更多种不同的硅橡胶的混合物,其中各自满足(D)(i)的通式。

[0067] 适合于用作硅橡胶(D)(ii)的硅橡胶的具体实例包括但不限于具有下式的硅橡胶: $HMe_2SiO(Me_2SiO)_bSiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_bSiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(PhMeSiO)_bSiMe_2H$,和 $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_2(Me_2SiO)_2SiMe_2H$,其中Me是甲基,Ph是苯基,和下标b的数值为1-4。组分(D)(ii)可以是单一的硅橡胶或含两种或更多种不同的硅橡胶的混合物,其中各自满足(D)(ii)的通式。

[0068] 在硅橡胶(D)内与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子与有机硅树脂(A)内与硅键合的链烯基的摩尔比典型地为0.01-0.5,或者0.05-0.4,或者0.1-0.3。

[0069] 当硅橡胶(D)是(D)(i)时,有机基硅化合物(B)的浓度使得有机基硅化合物(B)内与硅键合的氢原子的摩尔数与有机硅树脂(A)和硅橡胶(D)(i)内与硅键合的链烯基的摩尔数之和的比典型地为0.4-2,或者0.8-1.5,或者0.9-1.1。此外,当硅橡胶(D)是(D)(ii)时,有机基硅化合物(B)的浓度使得有机基硅化合物(B)和硅橡胶(D)(ii)内与硅键合的氢原子的摩尔数之和与有机硅树脂(A)内与硅键合的链烯基的摩尔数的比典型地为0.4-2,或者0.8-1.5,或者0.9-1.1。

[0070] 制备含与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子的硅橡胶的方法是本领域众所周知的,许多这些化合物可商购。

[0071] 在本发明的另一实施方案中,氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物包含在 (C) 催化量的氢化硅烷化催化剂存在下 (A') 橡胶改性的有机硅树脂和有机基硅化合物 (B) 的反应产物。可在氢化硅烷化催化剂 (c) 和任选地有机溶剂存在下通过使有机硅树脂 (A) 与具有下式的硅橡胶 (D) (iii) 反应,制备 (A') 橡胶改性的有机硅树脂: $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1R^5,R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1$ 其中 R^1 和 R^5 如上所定义和例举的一样,以及 c 和 d 各自的数值为 4 到 1000,或者 10-500,或者 10-50,条件是有机硅树脂 (A) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的链烯基,硅橡胶 (D) (iii) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子,和硅橡胶 (D) (iii) 内与硅键合的硅原子与有机硅树脂 (A) 内与硅键合的链烯基的摩尔比为 0.01-0.5。当存在有机溶剂时,橡胶改性的有机硅树脂 (A') 在有机溶剂内混溶且没有形成沉淀物或悬浮体。

[0072] 可通过任何顺序结合有机硅树脂 (A)、硅橡胶 (D) (iii)、氢化硅烷化催化剂 (c) 和有机溶剂。典型地,在引入氢化硅烷化催化剂 (c) 之前,结合有机硅树脂 (A)、硅橡胶 (D) (iii) 和有机溶剂。

[0073] 典型地在室温 ($\sim 23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)- 150°C ,或者室温到 100°C 的温度下进行反应。反应时间取决于数个因素,其中包括有机硅树脂 (A) 和硅橡胶 (D) (iii) 的结构以及温度。典型地允许各组分反应足以完成氢化硅烷化反应的时间段。这意味着典型地允许各组分反应,直到至少 95mol%,或者至少 98mol%,或者至少 99mol%最初存在于硅橡胶 (D) (iii) 内的与硅键合的氢原子已在氢化硅烷化反应中被消耗,这通过 FTIR 光谱来测定。在室温 ($\sim 23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)- 100°C 的温度下,反应时间典型地为 0.5-24 小时。最佳反应时间可通过常规实验来确定。要理解,在基底上形成硅氧烷层的过程中,典型地使用各种已知方法,将硅氧烷组合物施加到基底上,之后如上所述进行反应。

[0074] 硅橡胶 (D) (iii) 内与硅键合的氢原子与有机硅树脂 (A) 内与硅键合的链烯基的摩尔比典型地为 0.01-0.5,或者 0.05-0.4,或者 0.1-0.3。

[0075] 氢化硅烷化催化剂 (c) 的浓度足以催化有机硅树脂 (A) 与硅橡胶 (D) (iii) 的加成反应。典型地,基于树脂与橡胶的结合重量,氢化硅烷化催化剂 (c) 的浓度足以提供 0.1-1000ppm 铂族金属。

[0076] 基于反应混合物的总重量,有机溶剂的浓度典型地为 0-95% (w/w),或者 10-75% (w/w),或者 40-60% (w/w)。

[0077] 可在不分离或纯化的情况下使用橡胶改性的有机硅树脂 (A'),或者可通过常规的蒸发方法分离橡胶改性的有机硅树脂 (A') 与大多数溶剂。例如,可减压加热反应混合物。而且,当氢化硅烷化催化剂 (c) 是以上所述的承载型催化剂时,可通过过滤反应混合物,容易地分离橡胶改性的有机硅树脂 (A') 与氢化硅烷化催化剂 (c)。然而,当不分离橡胶改性的有机硅树脂 (A') 与制备橡胶改性的有机硅树脂 (A') 所使用的氢化硅烷化催化剂 (c) 时,氢化硅烷化催化剂 (c) 可用作氢化硅烷化催化剂 (C)。

[0078] 本发明的氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物可包含本领域已知的额外的成分。额外成分的实例包括但不限于氢化硅烷化催化剂的抑制剂,例如 3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-乙炔基-1-环己醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、乙烯基环硅氧烷和三苯基膦;粘合促进剂,例如在美国专利 Nos. 4087585 和 5194649 中教导的粘合促进剂;抗氧化剂;热稳定剂;UV 稳定剂;流动控制添加剂;和稀释

剂,例如有机溶剂和反应性稀释剂。在基底上形成硅氧烷层的过程中,抑制剂特别可用于硅氧烷组合物中。抑制剂允许在树脂、有机基硅化合物和催化剂一起混合之后控制硅氧烷组合物的固化。抑制剂提供充足的操作时间,使得在胶凝之前能施加硅氧烷组合物到基底上,和最终固化该硅氧烷组合物。

[0079] 作为氢化硅烷化固化的硅氧烷组合物的替代,缩合固化的硅氧烷组合物也适合于作为本发明的硅氧烷组合物。

[0080] 缩合固化的硅氧烷组合物典型地包含具有与硅键合的羟基或可水解基团的有机硅树脂(A'')和任选地具有与硅键合的可水解基团的交联剂(B')和任选地缩合催化剂(C')的反应产物。有机硅树脂(A'')典型地是含T和/或Q硅氧烷单元结合M和/或D硅氧烷单元的共聚物。

[0081] 缩合固化的硅氧烷组合物可以是本领域已知的任何缩合固化的硅氧烷组合物。然而,一些缩合固化的硅氧烷组合物可尤其适合于本发明的目的。根据一个实施方案,有机硅树脂(A'')具有下式: $(R^1R^6_2SiO_{1/2})_{w'}(R^6_2SiO_{2/2})_{x'}(R^6SiO_{3/2})_{y'}(SiO_{4/2})_{z'}$ (IV) 其中R¹如上定义和例举的一样,R⁶是R¹、-H、-OH或可水解基团,和w'为0-0.8,优选0.02-0.75,和更优选0.05-0.3,x'为0-0.95,优选0.05-0.8,和更优选0.1-0.3,y'为0-1,优选0.25-0.8,和更优选0.5-0.8,和z'为0-0.99,优选0.2-0.8,和更优选0.4-0.6,和有机硅树脂(A'')每一分子平均具有至少两个与硅键合的氢原子,羟基,或可水解基团。此处所使用的术语“可水解基团”是指在不存在催化剂的情况下在室温(~23±2℃)-100℃的任何温度下使与硅键合的基团与水在数分钟例如30分钟内反应形成硅烷醇基(SiOH)。用R⁶表示的可水解基团的实例包括但不限于-Cl、-Br、-OR⁷、-OCH₂CH₂OR⁷、CH₃C(=O)O-、Et(Me)C=N-O-、CH₃C(=O)N(CH₃)-和-NH₂,其中R⁷是C₁-C₈烷基或C₁-C₈卤素取代的烷基。

[0082] 用R⁷表示的烷基和卤素取代的烷基典型地具有1-8个碳原子,或者3-6个碳原子。含至少3个碳原子的无环烷基和卤素取代的烷基可具有支化或未支化的结构。用R⁷表示的烷基包括但不限于:未支化和支化的烷基,例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基和辛基;环烷基,例如环戊基、环己基和甲基环己基;苯基;烷芳基,例如甲苯基和二甲苯基;芳烷基,例如苄基和苯乙基;链烯基,例如乙烯基、烯丙基和丙烯基;芳基烯基,例如苯乙烯基;和炔基,例如乙炔基和丙炔基。用R⁷表示的卤素取代的烷基的实例包括但不限于3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、氯苯基和二氯苯基。

[0083] 典型地,至少5mol%,或者至少15mol%,或者至少30mol%在有机硅树脂内的R⁶基是氢、羟基或可水解基团。此处所使用的“在R⁶内的mol%基团”定义为在有机硅树脂(A'')内与硅键合的基团的摩尔数与在该有机硅树脂(A'')内的R⁶基的总摩尔数之比乘以100。

[0084] 由有机硅树脂(A'')形成的固化的有机硅树脂的具体实例包括但不限于具有下式的固化的有机硅树脂: $(MeSiO_{3/2})_n$ 、 $(PhSiO_{3/2})_n$ 、 $(Me_3SiO_{1/2})_{0.8}(SiO_{4/2})_{0.2}$ 、 $(Me_3SiO_{3/2})_{0.67}(PhSiO_{3/2})_{0.33}$ 、 $(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.40}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 、 $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 和 $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.5}$,其中Me是甲基,Ph是苯基,括号外的数值下标表示摩尔分数,下标n的数值使得该有机硅树

脂的数均分子量为 500–50,000。在前面的通式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。

[0085] 如上所述,用式 (IV) 表示的有机硅树脂 (A'') 的数均分子量 (Mn) 典型地为 500–50,000。或者,有机硅树脂 (A'') 的 Mn 可以是至少 300,或者 1000–3000,其中通过凝胶渗透色谱法,使用小角激光散射检测仪或者折射指数检测仪和有机硅树脂 (MQ) 标准物,测定该分子量。

[0086] 有机硅树脂 (A'') 在 25 °C 下的粘度典型地为 0.01Pa.s 到固体,或者 0.1–100,000Pa.s,或者 1–1000Pa.s。

[0087] 用式 (IV) 表示的有机硅树脂 (A'') 的制备方法是本领域众所周知的;许多这些树脂可商购。典型地通过在有机溶剂例如甲苯中共水解氯代硅烷前体的合适混合物,制备用式 (IV) 表示的有机硅树脂 (A'')。例如,可通过共水解通式为 $R^1R^6_2SiCl$ 的第一化合物和通式为 R^6SiCl_3 的第二化合物,制备含 $R^1R^6_2SiO_{1/2}$ 单元和 $R^6SiO_{3/2}$ 单元的有机硅树脂,其中 R^1 和 R^6 如上定义和例举。共水解工艺如以上针对氢化硅烷化固化的有机硅树脂所述的一样。可进一步“稠合”共水解的反应物到所需程度,以控制可交联基的含量与粘度。

[0088] 在式 (IV) 中 Q 单元可以是有机硅树脂 (A'') 内的离散颗粒形式。粒度典型地为 1 纳米–20 微米。这些颗粒的实例包括但不限于直径为 15 纳米的二氧化硅 ($SiO_{4/2}$) 颗粒。

[0089] 缩合固化的硅氧烷组合物可进一步含有无机填料,例如二氧化硅、氧化铝、碳酸钙和云母。取决于复合制品所打算的用途,填料的粒度可优选低于可见光的波长。另外,当使用填料时,优选采用合适的措施来防止在施加硅氧烷组合物到基底上的过程中或者在硅氧烷组合物固化的过程中颗粒聚集。

[0090] 在另一实施方案中,缩合固化的硅氧烷组合物包含橡胶改性的有机硅树脂 (A''') 和其他任选的组分的反应产物。可在水, (iv) 缩合催化剂和 (v) 有机溶剂存在下,通过使选自 (i) 通式为 $(R^1R^6_2SiO_{1/2})_w(R^6_2SiO_{2/2})_x(R^6SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ 的有机硅树脂和 (ii) (i) 的可水解前体中的有机基硅化合物与 (iii) 通式为 $R^8_3SiO(R^1R^8SiO)_mSiR^8_3$ 的硅橡胶反应制备橡胶改性的有机硅树脂 (A'''), 其中 R^1 和 R^6 如上定义和例举, R^8 是 R^1 或可水解基团, m 为 2–1000,或者 4–500,或者 8–400,和 w 、 x 、 y 和 z 如上所定义和例举,和有机硅树脂 (i) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的羟基或可水解基团,硅橡胶 (iii) 每一分子平均具有至少两个与硅键合的可水解基团,且硅橡胶 (iii) 内与硅键合的可水解基团与有机硅树脂 (i) 内与硅键合的羟基或可水解基团的摩尔比为 0.01–1.5,或者 0.05–0.8,或者 0.2–0.5。

[0091] 典型地,至少 5mol%,或者至少 15mol%,或者至少 30mol% 在有机硅树脂 (i) 内的 R^6 基是羟基或可水解基团。

[0092] 有机硅树脂 (i) 的数均分子量 (Mn) 典型地为至少 300,或者 500–10,000,或者 1000–3000,其中通过凝胶渗透色谱法,使用小角激光散射检测仪或者折射指数检测仪和有机硅树脂 (MQ) 标准物,测定该分子量。

[0093] 由有机硅树脂 (i) 形成的固化的有机硅树脂的具体实例包括但不限于具有下式的固化的有机硅树脂: $(MeSiO_{3/2})_n$ 、 $(PhSiO_{3/2})_n$ 、 $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 和 $(PhSiO_{3/2})_{0.3}(SiO_{4/2})_{0.1}(Me_2SiO_{2/2})_{0.2}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.4}$, 其中 Me 是甲基, Ph 是苯基, 括号外的数值下标表示摩尔分数, 下标 n 的数值使得该有机硅树脂的数均分子量为 500–50,000。在前面的通式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。有机硅树脂 (i) 可

以是单一的有机硅树脂或含两种或更多种不同的有机硅树脂的混合物,其中的各种具有规定的通式。

[0094] 此处所使用的术语“可水解前体”是指适合于用作制备有机硅树脂 (i) 的起始材料 (前体) 的具有可水解基团的硅烷。可水解的前体 (ii) 可用下述通式为代表: $R^1R^8_2SiX$ 、 $R^8_2SiX_2$ 、 R^8SiX_3 和 SiX_4 , 其中 R^1 、 R^8 和 X 如上所定义和例举。

[0095] 可水解的前体 (ii) 的具体实例包括但不限于具有下式的硅烷: $Me_2ViSiCl$ 、 Me_3SiCl 、 $MeSi(OEt)_3$ 、 $PhSiCl_3$ 、 $MeSiCl_3$ 、 Me_2SiCl_2 、 $PhMeSiCl_2$ 、 $SiCl_4$ 、 Ph_2SiCl_2 、 $PhSi(OMe)_3$ 、 $MeSi(OMe)_3$ 、 $PhMeSi(OMe)_2$ 和 $Si(OEt)_4$, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, 和 Ph 是苯基。

[0096] 硅橡胶 (iii) 的具体实例包括但不限于具有下式的硅橡胶: $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{55}Si(OEt)_3$ 、 $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{16}Si(OEt)_3$ 和 $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{386}Si(OEt)_3$ 和 $(EtO)_2MeSiO(PhMeSiO)_{10}SiMe(OEt)_2$, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基。

[0097] 典型地在从室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ C$)– $180^\circ C$, 或者从室温到 $100^\circ C$ 的温度下进行该反应。

[0098] 反应时间取决于几个因素, 其中包括有机硅树脂 (i) 和硅橡胶 (iii) 的结构以及温度。典型地允许各组分反应的时间段足以完成缩合反应。这意味着允许各组分反应直到至少 95mol%, 或者至少 98mol%, 或者至少 99mol% 最初存在于硅橡胶 (iii) 内的与硅键合的可水解基团已在缩合反应中消耗掉, 这通过 ^{29}Si NMR 光谱法来测定。在室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ C$)– $100^\circ C$ 的温度下, 反应时间典型地为 1–30 小时。可通过常规实验测定最佳反应时间。要理解, 在基底上形成硅氧烷层的过程中, 典型地使用各种已知方法, 将硅氧烷组合物施加到基底上, 之后如上所述进行反应。

[0099] 以下进一步描述了合适的缩合催化剂 (iv), 且合适的有机溶剂 (v) 如以上针对橡胶改性的有机硅树脂 (A') 所述的一样。缩合催化剂 (iv) 的浓度足以催化有机硅树脂 (i) 与硅橡胶 (iii) 的缩合反应。典型地, 基于有机硅树脂 (i) 的重量, 缩合催化剂 (iv) 的浓度为 0.01–2% (w/w), 或者 0.01–1% (w/w), 或者 0.05–0.2% (w/w)。基于反应混合物的总重量, 有机溶剂 (v) 的浓度典型地为 10–95% (w/w), 或者 20–85% (w/w), 或者 50–80% (w/w)。

[0100] 在反应混合物内水的浓度取决于在有机基硅化合物内 R^8 基的性质和在硅橡胶内与硅键合的可水解基团的性质。当有机硅树脂 (i) 含有可水解基团时, 水的浓度足以进行有机硅树脂 (i) 和硅橡胶 (iii) 内的可水解基团的水解。例如, 以每摩尔结合的有机硅树脂 (i) 和硅橡胶 (iii) 内的可水解基团计, 水的浓度典型地为 0.01–3 摩尔, 或者 0.05–1 摩尔。当有机硅树脂 (i) 不含可水解基团时, 在反应混合物内要求仅仅痕量, 例如 100ppm 的水。痕量的水通常存在于反应物和 / 或溶剂内。

[0101] 如上所述, 缩合固化的硅氧烷组合物可进一步包含交联剂 (B') 的反应产物。交联剂 (B') 的通式可以是 $R^7_qSiX_{4-q}$, 其中 R^7 是 C_1 – C_8 烷基或 C_1 – C_8 卤素取代的烷基, X 是可水解基团, 和 q 为 0 或 1。用 R^7 表示的烷基和卤素取代的烷基, 以及用 X 表示的可水解基团如上所述和例举的一样。

[0102] 交联剂 (B') 的具体实例包括但不限于烷氧基硅烷, 例如 $MeSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=$

$\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ，有机基乙酰氧基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$ ；有机基亚氨基氧基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}[-\text{O}-\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{Si}[-\text{O}-\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}[-\text{O}-\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ ；有机基乙酰胺基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ ；氨基硅烷，例如 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(\text{s-C}_4\text{H}_9)]_3$ 和 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ ；和有机基氨基氧基硅烷。

[0103] 交联剂 (B') 可以是单一的硅烷或含两种或更多种不同硅烷的混合物，其中的各种如上所述。此外，制备三官能和四官能的硅烷的方法是本领域众所周知的；许多这些硅烷可商购。

[0104] 若使用的话，在形成缩合固化的硅氧烷组合物之前，交联剂 (B') 的浓度足以固化（交联）该缩合固化的有机硅树脂。交联剂 (B') 的确切用量取决于所需的固化程度，其通常随交联剂 (B') 内与硅键合的可水解基团的摩尔数与有机硅树脂 (A'') 内与硅键合的氢原子、羟基或可水解基团的摩尔数之比增加而增加。典型地，交联剂 (B') 的浓度足以提供 0.2-4 摩尔与硅键合的可水解基团 / 摩尔在有机硅树脂 (A'') 内与硅键合的氢原子、羟基或可水解基团。可通过常规试验容易地确定交联剂 (B') 的最佳量。

[0105] 缩合催化剂 (C') 可以是典型地促进与硅键合的羟基（硅烷醇基）缩合形成 Si-O-Si 键所使用的任何缩合催化剂。缩合催化剂的实例包括但不限于胺；以及铅、锡、锌和铁与羧酸的络合物。特别地，缩合催化剂 (C') 可以选自锡 (II) 和锡 (IV) 化合物，例如二月桂酸锡、二辛酸锡和四丁锡；和钛化合物，例如四丁醇钛。

[0106] 若存在的话，基于有机硅树脂 (A'') 的总重量，缩合催化剂 (C') 的浓度典型地为 0.1-10% (w/w)，或者 0.5-5% (w/w)，或者 1-3% (w/w)。

[0107] 当在缩合催化剂 (C') 存在下形成缩合固化的硅氧烷组合物时，典型地由两部分组合物形成缩合固化的硅氧烷组合物，其中有机硅树脂 (A'') 和缩合催化剂 (C') 在单独的部分内。为了形成硅氧烷层，有机硅树脂和催化剂优选一起共混，形成硅氧烷组合物，然后施加该硅氧烷组合物到基底上并在类似于以上针对固化其他缩合固化的硅氧烷组合物所述的那些类似的条件下固化。

[0108] 本发明的缩合固化的硅氧烷组合物可包含本领域已知的且以上针对氢化硅烷化固化的有机硅树脂所述的额外的成分。

[0109] 在再一实施方案中，硅氧烷组合物可以是自由基固化的硅氧烷组合物。自由基固化的硅氧烷组合物的实例包括过氧化物固化的硅氧烷组合物，含自由基光引发剂的辐射固化的硅氧烷组合物，和高能辐射固化的硅氧烷组合物。典型地，自由基固化的硅氧烷组合物包含有机硅树脂 (A'') 和任选地交联剂 (B'') 和 / 或自由基引发剂 (C'')（例如自由基光引发剂或有机过氧化物）的反应产物。

[0110] 有机硅树脂 (A'') 可以是可通过选自 (i) 在自由基光引发剂存在下暴露有机硅树脂于波长为 150-800nm 的辐射线下，(ii) 在有机过氧化物存在下加热有机硅树脂 (A'')，和 (iii) 暴露有机硅树脂 (A'') 于电子束下中的至少一种方法固化（即交联）的任何有机硅树脂。有机硅树脂 (A'') 典型地是含 T 硅氧烷单元和 / 或 Q 硅氧烷单元结合 M 和 / 或 D 硅氧烷单元的共聚物。

[0111] 例如,有机硅树脂(A''')可具有下式: $(R^1R^9SiO_{1/2})_w''(R^9SiO_{2/2})_x''(R^9SiO_{3/2})_y''(SiO_{4/2})_z''$ 其中 R^1 如上定义和例举的一样, R^9 是 R^1 、链烯基或炔基, w'' 是0-0.99, x'' 是0-0.99, y'' 是0-0.99,和 z'' 是0-0.85,和 $w''+x''+y''+z''=1$ 。

[0112] 用 R^9 表示的链烯基可以相同或不同,如以上 R^2 的说明中定义和例举的一样。

[0113] 用 R^9 表示的炔基可以相同或不同,典型地具有2-约10个碳原子,或者2-6个碳原子,且例举但不限于乙炔基、丙炔基、丁炔基、己炔基和辛炔基。

[0114] 有机硅树脂(A''')的数均分子量(M_n)典型地为至少300,或者500-10,000,或者1000-3000,其中通过凝胶渗透色谱法,使用折射指数检测仪和有机硅树脂(MQ)标准物,测定分子量。

[0115] 有机硅树脂(A''')可含有小于10% (w/w),或者小于5% (w/w),或者小于2% (w/w)与硅键合的羟基,这通过 ^{29}Si NMR来测定。

[0116] 适合于本发明目的的有机硅树脂(A''')的实例包括但不限于具有下式的有机硅树脂: $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(MeSiO_{3/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.50}$ 、 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.1}$ 和 $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$,其中Me是甲基,Vi是乙烯基,Ph是苯基,括号外的数值下标表示摩尔分数。在前面的式中的单元序列决不视为限制本发明的范围。

[0117] 本发明方法中的自由基固化的硅氧烷组合物可包含额外的成分,其中包括但不限于硅橡胶;不饱和化合物;自由基引发剂;有机溶剂;UV稳定剂;敏化剂;抗氧化剂;填料,例如增强填料、增量填料和传导填料;和粘合促进剂。如上所述,若使用填料,则填料的粒度优选低于可见光的波长,和优选采用合适的措施来防止颗粒聚集。

[0118] 自由基固化的硅氧烷组合物可进一步包含选自(i)每一分子具有至少一个与硅键合的链烯基的至少一种有机基硅化合物,(ii)每一分子具有至少一个脂族碳-碳双键的至少一种有机化合物,和(iii)含(i)和(ii)的混合物中的不饱和化合物的反应产物,其中该不饱和化合物的分子量小于500。或者,不饱和化合物的分子量小于400或小于300。此外,该不饱和化合物可具有直链、支链或环状结构。

[0119] 有机基硅化合物(i)可以是有机基硅烷或有机基硅氧烷。有机基硅烷可以是单硅烷、二硅烷、三硅烷或聚硅烷。类似地,有机基硅氧烷可以是二硅氧烷、三硅氧烷或聚硅氧烷。环硅烷和环硅氧烷典型地具有3-12个硅原子,或者3-10个硅原子,或者3-4个硅原子。在无环聚硅烷和聚硅氧烷中,与硅键合的链烯基可位于末端、侧基或同时位于末端和侧基位置上。

[0120] 有机基硅烷的具体实例包括但不限于具有下式的硅烷: Vi_4Si 、 $PhSiVi_3$ 、 $MeSiVi_3$ 、 $PhMeSiVi_2$ 、 Ph_2SiVi_2 和 $PhSi(CH_2CH=CH_2)_3$,其中Me是甲基,Ph是苯基,和Vi是乙烯基。

[0121] 有机基硅氧烷的具体实例包括但不限于具有下式的硅氧烷: $PhSi(OSiMe_2Vi)_3$ 、 $Si(OSiMe_2Vi)_4$ 、 $MeSi(OSiMe_2Vi)_3$ 和 $Ph_2Si(OSiMe_2Vi)_2$,其中Me是甲基,和Ph是苯基。

[0122] 有机化合物可以是每一分子含有至少一个脂族碳-碳双键的任何有机化合物,条件是该化合物不妨碍有机硅树脂(A''')固化形成有机硅树脂膜。有机化合物可以是烯烃、二烯烃、三烯烃或多烯烃。而且,在无环有机化合物中,碳-碳双键可位于末端、侧基或同时位于末端和侧基位置上。

[0123] 有机化合物可含有除了脂族碳-碳双键以外的一个或多个官能团。合适

的官能团的实例包括但不限于 $-O-$ 、 $>C=O$ 、 $-CHO$ 、 $-CO_2-$ 、 $-C\equiv N$ 、 $-NO_2$ 、 $>C=C<$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 和 $-I$ 。可通过常规实验,容易地测定在本发明的自由基固化的硅氧烷组合物中使用的特定的不饱和有机化合物的合适性。

[0124] 有机化合物在室温下可具有液态或固态。此外,有机化合物在固化之前在自由基固化的硅氧烷组合物内可以是可溶的,部分可溶或者不可溶。有机化合物的正常沸点取决于化合物的分子量、结构和官能团的数量与性质,且可在宽的范围内变化。优选地,有机化合物的正常沸点大于组合物的固化温度。在其他情况下,可在固化过程中通过挥发,除去显著量的有机化合物。

[0125] 含脂族碳-碳双键的有机化合物的实例包括但不限于 1,4-二乙烯基苯、1,3-己二烯基苯和 1,2-二乙烯基环丁烷。

[0126] 不饱和化合物可以是单一的不饱和化合物或含两种或更多种不同的不饱和化合物的混合物,其中的各种如上所述。例如,不饱和化合物可以是单一的有机基硅烷,两种不同的有机基硅烷的混合物,单一的有机基硅氧烷,两种不同的有机基硅氧烷的混合物,有机基硅烷和有机基硅氧烷的混合物,单一的有机化合物,两种不同的有机化合物的混合物,有机基硅烷和有机化合物的混合物,或者有机基硅氧烷和有机化合物的混合物。

[0127] 在固化之前,基于自由基固化的硅氧烷组合物的总重量,不饱和化合物的浓度典型地为 0-70% (w/w),或者 10-50% (w/w),或者 20-40% (w/w)。

[0128] 制备含与硅键合的链烯基的有机基硅烷和有机基硅氧烷以及含脂族碳-碳双键的有机化合物的方法是本领域众所周知的;许多这些化合物可商购。

[0129] 自由基引发剂典型地是自由基光引发剂或有机过氧化物。而且,自由基光引发剂可以是当暴露于波长为 200-800nm 的辐射线下时能引发有机硅树脂固化(交联)的任何自由基光引发剂。

[0130] 自由基光引发剂的实例包括但不限于二苯甲酮;4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮;卤代二苯甲酮;苯乙酮; α -羟基苯乙酮;氯代苯乙酮,例如二氯苯乙酮和三氯苯乙酮;二烷氧基苯乙酮,例如 2,2-二乙氧基苯乙酮; α -羟基烷基苯酮,例如 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮和 1-羟基环己基苯基酮; α -氨基烷基苯酮,例如 2-甲基-4'-(甲硫基)-2-吗啉基苯丙酮;苯偶姻;苯偶姻醚,例如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚和苯偶姻异丁醚;苯偶酰缩酮,例如 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮;酰基氧化膦,例如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦;咕吨酮衍生物;噻吨酮衍生物;茛酮衍生物;甲基苯基乙醛酸;茛乙酮;蒽醌衍生物;芳族化合物的磺酰氯;和 O-酰基 α -羟基酮,例如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肟。

[0131] 自由基光引发剂也可以是聚硅烷,例如 West 在美国专利 No. 4260780 中定义的苯基甲基聚硅烷,其涉及苯基甲基聚硅烷的公开内容在此通过参考引入;Baney 等人在美国专利 No. 4314956 中定义的胺化甲基聚硅烷,其涉及胺化甲基聚硅烷的公开内容在此通过参考引入;Peterson 等人在美国专利 No. 4276424 中定义的甲基聚硅烷,其涉及甲基聚硅烷的公开内容在此通过参考引入;和 West 等人在美国专利 No. 4324901 中定义的聚硅杂苯乙烯,其涉及聚硅杂苯乙烯的公开内容在此通过参考引入。

[0132] 自由基光引发剂可以是单一的自由基光引发剂或含两种或更多种不同自由基光引发剂的混合物。基于有机硅树脂(A''')的重量,自由基光引发剂的浓度典型地为

0.1-6% (w/w), 或者 1-3% (w/w)。

[0133] 自由基引发剂也可以是有机过氧化物。有机过氧化物的实例包括过氧化二芳酰, 例如过氧化二苯甲酰、过氧化二对氯苯甲酰和过氧化双-2,4-二氯苯甲酰; 过氧化二烷基, 例如过氧化二叔丁基和 2,5-二甲基-2,5-二(过氧叔丁基)己烷; 过氧化二芳烷基, 例如过氧化二枯基; 过氧化烷基芳烷基, 例如过氧化叔丁基枯基和 1,4-双(叔丁基过氧异丙基)苯; 和过氧化烷基芳酰, 例如过苯甲酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯和过辛酸叔丁酯。

[0134] 有机过氧化物可以是单一的过氧化物或含两种或更多种不同有机过氧化物的混合物。基于有机硅树脂(A'')的重量, 有机过氧化物的浓度典型地为 0.1-5% (w/w), 或者 0.2-2% (w/w)。

[0135] 可在至少一种有机溶剂存在下形成自由基固化的硅氧烷组合物。有机溶剂可以是不与有机硅树脂(A'')或额外的成分反应且与有机硅树脂(A'')混溶的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。有机溶剂的实例包括但不限于饱和脂族烃, 例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷; 脂环族烃, 例如环戊烷和环己烷; 芳烃, 例如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯; 环醚, 例如四氢呋喃(THF)和二噁烷; 酮, 例如甲基异丁基酮(MIBK); 卤代烷烃, 例如三氯乙烷, 和卤代芳烃, 例如溴苯和氯苯。有机溶剂可以是单一的有机溶剂或含两种或更多种不同有机溶剂的混合物, 其中的各种如上所述。

[0136] 在固化之前, 基于自由基固化的硅氧烷组合物的总重量, 有机溶剂的浓度典型地为 0-99% (w/w), 或者 30-80% (w/w), 或者 45-60% (w/w)。

[0137] 当由一种或多种额外的成分, 例如自由基引发剂形成以上所述的自由基固化的硅氧烷组合物时, 可由在单一部分内包括有机硅树脂和任选的成分的单部分组合物, 或者在两个或更多个部分内包括各组分的多部分组合物, 形成自由基固化的硅氧烷组合物。

[0138] 可通过间歇或连续方法形成硅氧烷层 16。例如, 可通过连续方法, 例如通过旋涂、浸涂、喷涂或刷涂, 施加硅氧烷组合物到基底 12 上, 之后固化该硅氧烷组合物, 形成含固化的硅氧烷组合物的硅氧烷层 16。为了形成固化的硅氧烷组合物, 可在大气压、亚大气压或超大气压下, 加热硅氧烷组合物。典型地在从室温($\sim 23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)到 250°C 的温度下, 或者从室温到 200°C 下, 或者从室温到 150°C 下, 在大气压下加热硅氧烷组合物。加热硅氧烷组合物的时间段应足以固化(交联)该硅氧烷组合物。例如, 典型地在 $150-200^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热硅氧烷组合物 0.1-3 小时。

[0139] 或者, 可在 $100-200^{\circ}\text{C}$ 的温度和 1000-20,000Pa 的压力下真空加热硅氧烷组合物 0.5-3 小时的时间, 形成硅氧烷层 16。可使用常规的真空袋方法, 在真空下加热硅氧烷组合物。在典型的方法中, 在基底 12 上的硅氧烷组合物上施加吸胶材料(例如聚酯), 在吸胶材料上施加有微孔纸(例如, 尼龙、聚酯), 在有微孔纸上施加配有真空喷嘴的真空袋膜(例如, 尼龙), 用胶带密封该组件, 施加真空(例如, 1000Pa)到该密封组件上, 并如上所述加热该抽空的袋子。

[0140] 硅氧烷层 16 的厚度取决于复合制品 10 打算的用途。典型地, 硅氧烷层 16 的厚度为至少 0.1 微米, 更典型地为 0.50-10 微米, 最典型地为 1-3 微米。厚度为至少 0.1 微米的硅氧烷层 16 有效地防止阳离子从基底 12 迁移到阳离子敏感层 14。更具体地, 参考图 3 和 4, 示出了次级离子质谱(SIMS)结果, 它表明在各种测试的表面上或其附近存在的钠阳离子含量作为在测试表面上或其附近存在的阳离子数量的代表性测量结果。SIMS 对小至 ppm

级的运动的阳离子非常敏感,且能深度描画 (profiling) 最多 3 微米深度处的离子。SIMS 结果是在测试表面上或其附近,即在测试表面 3 微米以内存在的阳离子的相对数的指示。参考图 3 和 4,显而易见的是,显著较少的阳离子存在于置于基底 12 上的硅氧烷层 16 表面上或其附近,正如实施例 1c、1d、2a、2b、4a、4b、5a 和 5b 所示,这与在图 3 和 4 中对比例 1 所示的基底 12 表面上存在的阳离子量相反。更具体地,对于到达至少 1 微米深度的每一硅氧烷层 16 来说,小于 10^{20} 钠阳离子存在于表面处或其附近,而基底 12 在所有深度处包括超过 10^{21} 钠阳离子。图 3 示出了当基底 12 和硅氧烷层 16 没有进行退火时的结果,和图 4 示出了当基底 12 和硅氧烷层 16 在约 300℃ 的温度下在氮气氛围内进行约 60 分钟时间段的退火处理时的结果。

[0141] 如上所述,硅氧烷层 16 与基底 12 相邻布置。更具体地,硅氧烷层 16 粘附到基底 12 上。在一个实施方案中,如图 1 所示,硅氧烷层 16 可直接在基底 12 上形成。可在基底 12 上旋涂硅氧烷层 16,随后固化。在这一实施方案中,在固化之前固化的硅氧烷组合物可包括至少一种官能团以供粘附到固化的硅氧烷组合物上,和因此硅氧烷层 16 粘附到基底 12 上。所述至少一种官能团可选自下述基团,但不限于这些基团:硅烷醇基、烷氧基、环氧基、氢化硅基、乙酰氧基、及其组合。为了直接在基底 12 上形成硅氧烷层 16,可简单地以液体形式施加硅氧烷组合物到基底 12 上,之后可固化该硅氧烷组合物。

[0142] 在另一实施方案中,如图 2 所示,复合制品 10 进一步包括置于硅氧烷层 16 和基底 12 之间的粘合层 18。更具体地,可采用粘合层 18,将硅氧烷层 16 粘附到基底 12 上。若使用的话,粘合层 18 典型地包括硅氧烷基粘合剂;然而,要理解,适合于粘附硅氧烷到玻璃上的任何粘合剂适合于本发明的目的。硅氧烷基粘合剂典型地包括至少一种官能团以供粘附粘合层 18 到硅氧烷层 16 上,以及粘附粘合层 18 到基底 12 上。所述至少一种官能团可选自下述基团,但不限于这些基团:硅烷醇基、烷氧基、环氧基、氢化硅基、乙酰氧基、及其组合。这种硅氧烷基粘合剂是本领域已知的。硅氧烷基粘合剂可以是单部分或多部分体系。

[0143] 如上所述,复合制品 10 包括阳离子敏感层 14。由阳离子敏感材料形成阳离子敏感层 14。阳离子敏感材料典型地为有机发光材料,例如低聚物或聚合物;然而,阳离子敏感材料可以是本领域已知的对阳离子敏感的任何类型的材料。“敏感”是指阳离子负面影响材料所指的一种或多种性能。例如,阳离子劣化有机发光材料的亮度,这导致随着时间流逝,OLED 发光故障。作为另一实例,阳离子敏感层 14 可以是导电层,例如电路或电极。已知阳离子使导电层短路。

[0144] 如图 1 所示,阳离子敏感层 14 在操作上可与硅氧烷层相连。或者,如图 2 所示,复合制品 10 进一步包括置于硅氧烷层 16 和离子敏感层 14 之间的第一电极 20,例如阳极。当复合制品 10 是 OLED 时情况尤其如此。可以由本领域已知的适合于电极的任何材料,例如金属、金属氧化物及其组合,形成第一电极 20。优选地,由透明金属氧化物,例如氧化锡铟 (ITO) 形成第一电极 20。然而,要理解,本领域已知的其他透明金属氧化物也可以是合适的。典型地,第一电极 20 在操作上与硅氧烷层 16 相连。“操作上与... 相连”是指第一电极 20 通过化学或者物理连接,与硅氧烷层 16 相连。可通过本领域已知的常规方法形成第一电极 20。例如,可通过高密度等离子的离子镀敷方法,形成第一电极 20。这一方法的优点的实例是快速沉积速度、低的生长温度、平面内的均匀度、降低的离子损坏和按比例放大的能力。第一电极 20 的典型厚度为约 100 纳米。典型地,第一电极 20 的电阻率低于 $100 \Omega /$

cm^2 ,更典型地低于 $100\ \Omega/\text{cm}^2$,和最典型地低于 $40\ \Omega/\text{cm}^2$ 。典型地。第一电极 20 还具有高的透明度。另外,可在第一电极 20 上形成绝缘层(未示出)。可通过本领域已知的方法,由已知的绝缘材料,例如一氧化硅,形成绝缘层(未示出)。

[0145] 如图 2 所示,特别地当复合制品 10 是 OLED 时,复合制品 10 还典型地包括置于第一电极 20 和阳离子敏感层 14 之间的空穴注入层 22。可由已知的空穴注入材料形成空穴注入层 22,且它可通过已知的方法形成。

[0146] 再次参考图 2,复合制品 10 可进一步包括第二电极 24。第二电极 24 可与阳离子敏感层 14 相邻地布置在从硅氧烷层 16 起阳离子敏感层 14 的相对侧上。与第一电极 20 一样,第二电极 24 可以由本领域已知的适合于电极的任何材料例如金属、金属氧化物及其组合物形成。尽管第二电极 24 可由透明金属氧化物形成,但第二电极 24 所使用的材料类型可能部分取决于复合制品 10 的结构和复合制品 10 打算的用途。例如,当复合制品 10 是 OLED 时,基底 12 包括玻璃,和第一电极 20 由透明金属氧化物形成,第二电极 24 可由适合于电极的任何类型的材料形成,不管透明与否。或者,当复合制品 10 是 OLED 时,基底 12 包括金属,和/或第一电极 20 包括不透明的金属氧化物,然后第二电极 24 优选包括透明金属氧化物。

[0147] 复合制品 10 可进一步包括与阳离子敏感层 14 相邻地布置在从硅氧烷层 16 起阳离子敏感层的相对侧上的阻挡层 26。更具体地,参考图 2,阻挡层 26 典型地与第二电极 24 相邻地布置在从阳离子敏感层 14 起第二电极 24 的相对侧上。阻挡层 26 可由适合于基底 12 的相同类型的材料形成,且可具有与基底 12 相同的厚度。然而,要理解,阻挡层 26 可由与基底 12 所使用的材料不同的材料形成,且可具有与基底 12 的厚度不同的厚度。尽管如此,但阻挡层 26 优选由优良的阻挡材料例如钢、铝或玻璃形成。此外,第二硅氧烷层(未示出)可置于阻挡层 26 和第二电极 24 之间;然而,第二硅氧烷层是任选的且取决于阻挡层 26 所使用的材料。例如,若阻挡层 26 由不具有或具有低含量阳离子的材料形成,则可能不需要第二硅氧烷层。或者,当阻挡层 26 由基底 12 所使用的相同材料形成时,第二硅氧烷层可能是优选的。

[0148] 当本发明的复合制品 10 是 OLED 时,以上所述的固化的硅氧烷组合物的显著优点是它们可改进基底 12 的强度,和此外,包括固化的硅氧烷组合物的硅氧烷层 16 充当电绝缘层。这些性能对于在非常薄的玻璃基底 12,例如以上提及的厚度小于 100 微米的那些上构造可弯曲/挠性的 OLED 来说是非常有用的。这些玻璃基底 12 非常脆且非常难以处理。由于薄基底 12 的厚度低,因此薄基底 12 是挠性的和可弯曲的并可能给挠性/可弯曲 OLED 提供理想基底 12。当玻璃用作基底 12 时,它保护阳离子敏感层,即有机发光材料避免蒸汽、氧气和湿气,并进一步保护电极 20、24。在玻璃基底 12 上与玻璃或金属阻挡层 26 一起建造的 OLED 的寿命具有可接受的长度。可使用常规的材料来密封 OLED 的边缘。

[0149] 当含硅氧烷层 16 的基底 12 与单独的基底 12 相比较时,可以通过弯曲半径的增加来表达基底 12 强度的增加。例如,**Microsheet®**典型地能在直径 1.67 英寸的圆柱体周围缠绕且没有龟裂,而含置于其上的硅氧烷层 16 的**Microsheet®**典型地能在直径约 1 英寸的圆柱体周围缠绕且没有龟裂。

[0150] 沉积第一电极 20 来典型地继续构造 OLED,所述第一电极 20 可以是透明导电阳极,典型地 ITO。由 ITO 形成的阳极具有良好的电阻率和透明度。固化的硅氧烷组合物典型地

复制基底 12 的光滑表面,并允许在沉积和结晶之后第一电极 20 保持非常光滑的表面。在随后在其上形成空穴注入层 22 和有机发光层 14 以确保 OLED 的合适操作的步骤之前,第一电极的光滑表面是优选的。因此,硅氧烷组合物提供的优势在于 (a) 改进薄玻璃的强度, (b) 防止阳离子扩散到器件的电子组件上,和 (c) 维持玻璃基底光滑的表面以供随后的各层。

[0151] 可通过添加阻挡层 26,完成 OLED,所述阻挡层 26 可以是另一薄的玻璃层,且第二硅氧烷层包括置于阻挡层 26 和第二电极 24 之间的固化的硅氧烷组合物。阻挡层 26 辅助夹杂 OLED 的活性组分。所得 OLED 可以薄至 150 微米。在另一实施方案中,阻挡层 26 可以是不锈钢的薄层,以产生顶部发光的 OLED,所述顶部发光的 OLED 甚至比当阻挡层 26 包括另一薄玻璃层时更薄。一些不锈钢箔薄至 25 微米,其中包括不锈钢和第二硅氧烷层。例如, OLED 的厚度可以是约 100 微米 (0.1 毫米)。含不锈钢薄层和第二硅氧烷层的阻挡层 26 可提供电绝缘和不锈钢的平面化。含不锈钢薄层和第二硅氧烷层的阻挡层 26 给由玻璃形成的基底 12 提供额外的保护,同时允许 OLED 保持可弯曲和挠性。

[0152] 在阻挡层 26 内使用钢或玻璃还提供生产优势。例如,可使用连续或半连续工艺来形成含不锈钢薄层或玻璃的其他薄层的阻挡层 26。当在阻挡层 26 中使用玻璃时,可在玻璃浮选且冷却的同时 (或者当玻璃从拉伸塔中出来时) 形成阻挡层 26,和当已达到合适的固化温度时,可将硅氧烷组合物施加到基底上。硅氧烷组合物在高温 (常常高于 200°C) 下固化,这是在薄玻璃冷却的尾端。如上所述,纤维增强剂可包括在硅氧烷组合物、特别是制备第二硅氧烷层所使用的硅氧烷组合物中。这一结构可改进阻挡层 26 中玻璃的机械坚固度。优选地,采取合适的步骤,使在纤维增强剂内包括的增强纤维和硅氧烷组合物的折射指数相匹配。然而,在一些情况下,例如对于 OLED 基发光应用而不是 OLED 基显示应用来说,透明度的轻微下降可能不是有害的。

[0153] 下述实施例拟阐述本发明且决不被视为限制本发明的范围。

实施例

[0154] 制备包括硅氧烷层的基底。还根据本发明制备复合制品,然而,最相关的实验结果涉及基底和硅氧烷层,更精确地涉及硅氧烷层防止阳离子从基底迁移通过它的能力。正因为如此,首先列出涉及含硅氧烷层的许多基底样品的实验结果,接着列出所制备的复合制品的实际例子。

[0155] 如同许多不同类型的硅氧烷组合物一样,使用许多不同类型的基底。在下述各实施例中列出了关于每一基底和硅氧烷组合物的材料类型和工艺条件的细节。

实施例 1

[0156] 具有透明面漆、60/40-80/50 伤痕 / 亮点和平坦状况为 2-3 个波纹 / 英寸的直径为约 3 英寸和厚度为约 0.028 英寸的钠钙玻璃基底获自 Valley Design Corporation of Shirley, MA。通过施加异丙醇并用手擦拭基底,来清洁钠钙玻璃基底,然后在基底上在 1000rpm 下旋涂丙酮 30 秒。将硅氧烷组合物移液到基底上,然后在 1000rpm 下旋涂 30 秒。使用含下述结构的硅氧烷的树脂 A,制备这一实施例的硅氧烷组合物: $(\text{MeSiO}_{3/2})_n$ 其中 n 为 10-50,更具体地为约 30。树脂 A 获自 SDC Corporation of Garden Grove, CA。树脂 A 进一步包括基于硅氧烷组合物的总重量,存在量为约 20wt% 的胶态二氧化硅。树脂 A 是用于这

一实施例目的的硅氧烷组合物。

[0157] 在于基底上固化硅氧烷组合物之前,将涂布的基底破碎成几块,并在不同条件下固化在各块上的硅氧烷组合物。为了固化在基底上的硅氧烷组合物,将涂布的基底置于使用 $1.7^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度的 Fisher Isotemp 强制空气烘箱内。在 Fisher Isotemp ProgrammableForced-Draft 炉内在空气中进行退火。在 4 个循环的施加真空/用高纯氮气反吹扫之后,在 Lindburg 炉内进行在氮气中的退火。如下所述制备四个不同的样品:a. 在强制空气烘箱内,在 100°C 下在空气中固化 2 小时。b. 在强制空气烘箱内,在 200°C 下在空气中固化 2 小时。c. 在强制空气烘箱内,在 350°C 下在空气中固化 2 小时。d. 在强制空气烘箱内,在 500°C 下在空气中固化 2 小时。

实施例 2

[0158] 如实施例 1 所述获得并制备基底。以与实施例 1 相同的方式用硅氧烷组合物涂布基底,所不同的是使用不同的硅氧烷组合物。为了制备硅氧烷组合物,使用包括下式的硅氧烷的树脂 B: $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{0.1}(\text{PhMeSiO})_{0.05}$ 混合 3.98g 树脂 B 与 12.02g 甲苯,生产 24.9% 硅氧烷溶液。混合 3.2634g 该硅氧烷溶液与 0.0187g 商购于 Dow Corning Corporation of Midland, MI 的 Y-177 催化剂,形成硅氧烷组合物。将该硅氧烷组合物过滤通过 0.2 微米,然后通过 0.1 微米的 Whatman 过滤器。如上所述,将过滤过的硅氧烷组合物施加到玻璃基底上并旋涂。对于实施例 2a 来说,在强制空气烘箱内,在 100°C 下固化在基底上的硅氧烷组合物 1 小时,然后在 160°C 下固化 1 小时,然后在 200°C 下固化 1 小时。对于实施例 2b 来说,另外在 300°C 下,在氮气中热老化硅氧烷组合物 1 小时。

实施例 3

[0159] 如实施例 1 所述获得并制备基底。以与实施例 1 相同的方式用硅氧烷组合物涂布基底,所不同的是使用不同的硅氧烷组合物。为了制备硅氧烷组合物,使用包括下式的硅氧烷的树脂 C: $(\text{MeSiO}_{3/2})_n$ 其中 n 为 10-50,更具体地为约 30。制备 29.5wt% 在 MI BK 内的树脂 C 的溶液,并离心 15 分钟,然后过滤通过 0.2 微米过滤器,形成硅氧烷组合物。如上所述,将过滤过的硅氧烷组合物施加到基底上并旋涂。对于实施例 3a 来说,在强制空气烘箱内,在 100°C 下固化在基底上的硅氧烷组合物 1 小时,然后在 160°C 下固化 1 小时,然后在 200°C 下固化 1 小时。对于实施例 3b 来说,另外在 300°C 下,在氮气中热老化涂布的玻璃基底 1 小时。

实施例 4

[0160] 如实施例 1 所述获得并制备基底。以与实施例 1 相同的方式用硅氧烷组合物涂布基底,所不同的是使用不同的硅氧烷组合物。为了制备硅氧烷组合物,使用包括下式的硅氧烷的树脂 D: $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}$ 通过混合 5.02g 树脂 D 与 15.03g MIBK,制备树脂 D 在 MIBK 内的 25wt% 溶液。混合 3.4991g 该溶液与 0.0230g 含在甲苯内 1000ppm 铂和 4 摩尔过量的 Ph_3P 的催化剂。将该溶液过滤通过 0.2 微米过滤器,然后通过 0.1 微米过滤器,形成硅氧烷组合物。如上所述,将过滤过的硅氧烷组合物施加到基底上并旋涂。对于实施例 4a 来说,在强制空气烘箱内,在 100°C 下固化在基底上的硅氧烷组合物 1 小时,然后在

160℃下固化 1 小时,然后在 200℃下固化 1 小时。对于实施例 4b 来说,另外在 300℃下,在氮气中热老化涂布的玻璃基底 1 小时。

实施例 5

[0161] 如实施例 1 所述获得并制备基底。以与实施例 1 相同的方式用硅氧烷组合物涂布基底,所不同的是使用不同的硅氧烷组合物。为了制备硅氧烷组合物,使用包括下式的硅氧烷的树脂 E : $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$ 通过混合 8.74g 树脂 E 与 26.24g 甲苯,制备树脂 E 在甲苯内的 25wt% 溶液。混合 3.6253g 该溶液与 0.0184g 含在甲苯内 1000ppm 铂和 4 摩尔过量的 Ph_3P 的催化剂。将该溶液过滤通过 0.2 微米过滤器,然后通过 0.1 微米的过滤器,形成硅氧烷组合物。如上所述,将过滤过的硅氧烷组合物施加到玻璃基底上并旋涂。对于实施例 5a 来说,在强制空气烘箱内,在 100℃下固化在基底上的硅氧烷组合物 1 小时,然后在 160℃下固化 1 小时,然后在 200℃下固化 1 小时。对于实施例 5b 来说,另外在 300℃下,在氮气中热老化涂布的玻璃基底 1 小时。

实施例 6

[0162] 具有透明面漆、60/40-80/50scratch/dig 和 2-3 个波纹 / 英寸的平坦状况的直径为约 3 英寸和厚度为约 0.028 英寸的硼硅浮法玻璃基底获自 Valley Design Corporation of Shirley, MA。通过施加异丙醇并用手擦拭基底,来清洁该基底,然后在基底上在 1000rpm 下旋涂丙酮 30 秒。将实施例 1 的硅氧烷组合物移液到基底上,然后在 1000rpm 下旋涂 30 秒。

[0163] 对于实施例 6a 来说,在强制空气烘箱内,在 100℃下固化在基底上的硅氧烷组合物 1 小时,然后在 160℃下固化 1 小时,然后在 200℃下固化 1 小时。对于实施例 6b 来说,另外在 500℃下,在氮气中热老化涂布的玻璃基底 1 小时。

实施例 7

[0164] 4 英寸 × 4 英寸的 **Microsheet®** 玻璃基底获自 Corning, Incorporated of Corning, NY。以与实施例 4 相同的方式用硅氧烷组合物涂布基底,且使用与实施例 4 相同的硅氧烷组合物。具体地,通过混合 5.02g 树脂 D 与 15.03g MIBK,制备树脂 D 在 MIBK 内的 25wt% 溶液。混合 4.5454g 该溶液与 0.0145g 含在甲苯内 1000ppm 铂和 4 摩尔过量的 Ph_3P 的催化剂。将该溶液过滤通过 0.2 微米过滤器,然后通过 0.1 微米过滤器,形成硅氧烷组合物。如上所述,将过滤过的硅氧烷组合物施加到基底上并旋涂。对于实施例 7a 来说,在强制空气烘箱内,在 100℃下固化在基底上的硅氧烷组合物 1 小时,然后在 160℃下固化 1 小时,然后在 200℃下固化 1 小时。对于实施例 7b 来说,另外在 300℃下,在氮气中热老化涂布的玻璃基底 1 小时。

实施例 8

[0165] 用与实施例 1 相同的硅氧烷组合物,用包括树脂 A 的硅氧烷组合物,涂布 4 英寸 × 4 英寸的 **Microsheet®** 玻璃基底。然而,通过混合 8.75g 树脂 A 与 8.76g 异丙醇,制备硅氧烷组合物。如上所述,将硅氧烷组合物施加到基底上并旋涂。对于实施例 8a 来说,

在强制空气烘箱内,在 100℃下固化在基底上的硅氧烷组合物 1 小时,然后在 160℃下固化 1 小时,然后在 200℃下固化 1 小时。对于实施例 8b 来说,另外在 300℃下,在氮气中热老化涂布的玻璃基底 1 小时。

实施例 9

[0166] 4 英寸 ×4 英寸的**Microsheet®**玻璃基底获自 Corning, Incorporated of Corning, NY。采用由以上实施例 5 中所述的树脂 E 制备的硅氧烷组合物涂布基底。具体地,通过混合 5.43g 树脂 E 与 21.86g 甲苯,制备在甲苯内的树脂 E 的 19.9wt% 溶液。混合 4.5208g 该溶液与 0.0132g 含在甲苯内 1000ppm 铂和 4 摩尔过量的 Ph_3P 的催化剂。将该溶液过滤通过 0.2 微米过滤器,然后通过 0.1 微米过滤器,形成硅氧烷组合物。如上所述,将过滤过的硅氧烷组合物施加到基底上并旋涂。对于实施例 9a 来说,在强制空气烘箱内,在 100℃下固化在基底上的硅氧烷组合物 1 小时,然后在 160℃下固化 1 小时,然后在 200℃下固化 1 小时。对于实施例 9b 来说,另外在 300℃下,在氮气中热老化涂布的玻璃基底 1 小时。

实施例 10

[0167] 4 英寸 ×4 英寸的**Microsheet®**玻璃基底获自 Corning, Incorporated of Corning, NY。采用由以上实施例 3 中所述的树脂 C 制备的硅氧烷组合物涂布基底。具体地,制备在 MIBK 内的树脂 C 的 29.5wt% 溶液,并将该溶液过滤通过 0.45 微米的过滤器,形成硅氧烷组合物。施加约 1ml 过滤过的硅氧烷组合物到基底上,并在 1500rpm 下旋涂 30 秒。对于实施例 10a 来说,在强制空气烘箱内,在 200℃下固化在基底上的硅氧烷组合物 3 小时。对于实施例 10b 来说,另外在 300℃下,在氮气中热老化涂布的玻璃基底 1 小时。

对比例

[0168] 为了对比的目的,制备没有硅氧烷层的基底。对比例 1 是原样接收使用的未涂布的钠钙玻璃基底。对比例 2 是在 500℃下在空气中热老化 2 小时的未涂布的钠钙玻璃基底。对比例 3 是在 300℃下在氮气中热老化 1 小时的未涂布的钠钙玻璃基底。对比例 4 是原样接收使用的未涂布的硼硅浮法玻璃基底。对比例 5 是在 500℃下在空气中热老化 2 小时的未涂布的硼硅浮法玻璃基底。对比例 6 是原样接收使用的未涂布的**Microsheet®**。对比例 7 是在强制空气炉内,在 500℃下在空气中热老化 2 小时的未涂布的**Microsheet®**。对比例 7 是在强制空气炉内,在 300℃下在空气中热老化 1 小时的未涂布的**Microsheet®**。对比例 8 是在强制空气炉内,在 300℃下在氮气中热老化 1 小时的未涂布的**Microsheet®**。

试验方法

[0169] 在实施例 1c、2a、4a 和 5a 以及在对比例 1 上进行次级离子质谱法 (SIMS),图 3 中示出了关于钠阳离子存在的结果。还在实施例 1d、2b、4b 和 5b 上进行 SIMS,图 4 中示出了关于钠阳离子存在的结果。SIMS 技术对小至 ppm 级的运动的阳离子非常敏感。SIMS 还能深度描画通过阻挡层到达最多约 3 微米深度的离子。使用 Quadrupole MS 仪器,由 Evans Analytical Group of East Windsor, NJ,完成 SIMS 分析。表 1 强调了所使用的条件。表

1

仪器	Quadrupole MS
监控的元素	C、O、Na、Si、K、Ca
主要的离子束	Cs
次级离子极性	负
入射角	60 度
氧气泄漏	否
电荷中和	是
表面传导涂层	无
液氮冷阱	否

[0170] 通过运行 EAG 标准“110”的并流分析,量化钠和钾,同时进行钙的近似量化。没有量化碳、氧和硅。这一分析的检测极限对于钠、钾和钙来说为 1×10^{17} 个原子 / cm^3 。

[0171] 对于每一实施例以及对于每一对比例,还进行 X- 射线光电电子能谱 (XPS),也称为用于化学分析的电子能谱 (ESCA)。这一技术可检测在约 0.1 原子重量%级的离子浓度。使用 Kratos Analytical AXIS165 ESCA,使用在 120W 下操作的单色 Al K α - 射线源,进行 ESCA 分析。低能电子 flood 用于表面电荷补偿。在 3 点中分析每一实施例和对比例。在每一分析位置处获得低分辨的检测光谱和高分辨的氧 1s、碳 1s 和硅 2p 光谱。分析面积大致为 0.8mm $\times$ 1.4mm。以原子重量百分数给出了表面组成。重复率估计为 0.5 原子 wt%。下表 2 中列出了实施例 1-6 以及对比例 1-5 的 ESCA 数据,其中在各原子符号下方列出的数值表示原子 wt%,作为在所测试的实施例表面上所有原子的总原子重量百分数。表 2

实施例	厚度 (μm)	Na	O	C	Si	Sn	Ca	K	S	Mg	Al	Cl	B	N
Comp. Ex. 1	n/a	3.4	45.2	31	17	0.1	1	0.2	0.3	0.8	1.2	0	0	n/a
Comp. Ex. 2	n/a	8.7	58.3	6	22.1	0.1	1.4	0.2	0.1	1.1	1.4	0.4	0.3	n/a
Comp. Ex. 3	n/a	6.9	46.8	27.5	12.3	2.7	1.4	0.1	0.7	0.8	0.5	0.1	n/a	0.2
Comp. Ex. 4	n/a	0.4	50	24.4	17.7	2.2	0.3	0.2	0.5	n/a	0.7	n/a	2.3	1.2
Comp. Ex. 5	n/a	6.7	58.2	7.1	20.8	2.4	0.4	0.3	0.3	0.2	0.7	n/a	2.7	0.2
Comp. Ex. 6	n/a	3.5	50.6	21.1	17	n/a	n/a	2.2	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Comp. Ex. 7	n/a	3.4	60.3	6.8	20.3	n/a	n/a	2.5	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Comp. Ex. 8	n/a	3.1	60.1	7.9	19.7	n/a	n/a	2.3	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Comp. Ex. 9	n/a	3.9	55.4	13.2	18.7	n/a	n/a	2.4	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

Ex. 1a	3.76	0	43.1	31.7	25.3	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 1b	3.18	0	42.9	31.5	25.6	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

Ex. 6a	3.55	0	43.3	31.6	25.1	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 6b	n/a	0.1	54.1	19.9	26	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 7a	1	0	21.2	63.5	15.2	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 7b	1	0	21.3	63.6	15.2	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 8a	1.1	0	43.4	31.4	25.3	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 8b	1.1	0	43.2	31.6	25.2	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 9a	1	0	22.2	61.3	16.5	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 9b	1	0	22.3	61.1	16.6	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 10a	1.4	0	39.7	35.2	25.1	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Ex. 10b	1.4	0	40	35.1	24.9	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

其中,表 2 中,Com. Ex. 代表对比例,Ex. 代表实施例结果

[0172] 基于图 3 和 4 以及上表 2 中列出的结果,可显然看出,与对比例相比,在根据本发明制备的实施例的表面上或其附近存在更少的阳离子。更具体地, XPS 和 ESCA 结果表明,

当使用硅氧烷组合物时阳离子检测低于仪器下限（小于 0.1 原子%）。SIMS 数据通过显示与裸玻璃基底相比，阳离子下降 2-4 个数量级，从而支持了 XPS 和 ESCA 结果（参考图 3 和 4）。因此，显然看出，与硅氧烷层沉积在其上的基底相比，硅氧烷层在其表面上或其附近包括更少的阳离子。此外，显然看出，与由其他硅氧烷组合物形成的硅氧烷层相比，一些硅氧烷组合物在由其形成的硅氧烷层上或其附近具有更少的阳离子。例如，如图 4 所示，实施例 4b 所使用的硅氧烷组合物显示出在约 300℃ 的温度下在氮气氛围内退火约 60 分钟的时间段之后，在由该硅氧烷组合物形成的硅氧烷层的表面上或其附近关于钠阳离子存在的较低的 SIMS 值。在基底上的不同硅氧烷层的变化厚度造成阳离子浓度开始上升的可变化的开始点。

实施例 11

[0173] 根据本发明，在 **Microsheet®** 玻璃基底上制备 OLED。在由比利时 ACROS Organics of Geel 供应的电子等级溶剂内首先制备商购于日本 Sumation of Tokyo 的空穴注入材料 (HIM) 和有机发光聚合物 (LEP) Red H2。更具体地，在甲基异丁基酮内制备 2.0wt% HIM，和在二甲苯内制备 1.5wt% LEP。采用商购于 Sigma-Aldrich Corporation of St. Louis, MO 的钛固化促进剂 $\text{Ti}(\text{PrO})_4$ 掺杂 HIM 到相当于 0.2wt% 的浓度。在使用之前，在腕力作用的摇动器上混合 LEP 至少 2 小时，以确保充分溶解。

[0174] 在 **Microsheet®** 玻璃基底上形成硅氧烷层。由氢化硅烷化类型的硅氧烷组合物形成硅氧烷层，所述硅氧烷组合物采用交联剂和氢化硅烷化催化剂制备。该树脂组合物为 $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$ 。含 ITO 的第一电极层沉积在硅氧烷层上。借助高能等离子体离子镀敷方法，沉积 ITO。测定到 ITO 的厚度为 100 纳米和电阻率为 $35 \Omega/\text{cm}^2$ 。

[0175] 通过在 Chemat KW-4A 旋涂机上，在约 750rpm 加速下，在 2000rpm 下，旋转流延获自 ACROS Organic 的 p. a. 等级的异丙醇 (IPA) 20 秒，来清洁含硅氧烷层和第一电极的基底。就在使用之前，用 0.1 微米 Teflon Whatman Puradisc 注射器过滤器过滤 IPA。

[0176] 接下来，通过在 2.0×10^{-6} mbar 的真空下，使用掩模，沉积 100nm 商购于 Sigma-Aldrich 的 99.99% 纯度的一氧化硅 (SiO)，在第一电极上形成绝缘层（未示出）。这在 BOC Edwards Auto 306A Evaporator 内通过在钼船内真空加热 SiO 来实现。

[0177] 就在于第一电极上旋转流延 HIM 之前，通过将第一电极的表面暴露于氧等离子体下 5 分钟，来调理基底。在 ISO Class 6 清洁室内，在 Chemat 旋涂机上，通过使用平坦的玻璃载片作为基底的背衬物，完成 HIM 的旋转流延。通过在背衬物上放置的小滴水，将基底粘附到玻璃背衬物上。采用 0.1 微米的 Teflon Whatman Puradisc 注射器过滤器，预过滤 HIM，并在约 750rpm 加速下，在 2000rpm 下旋转 30 秒。在设定为 40℃ 的 Fisher Isotemp Oven 内，在空气中，固化 HIM，并以每 5 分钟 5℃ 的递增，增加到 190℃。一旦达到 190℃，则保持该温度 5 分钟，然后在从烘箱中取出基底之前下降到 100℃。冷却工艺花费约 20 分钟。当固化时，预期 HIM 层为约 45-50 纳米厚。

[0178] 以与 HIM 类似的方式旋转流延 LEP 的溶液，但具有几个区别。采用 0.2 微米的聚丙烯 Whatman Puradisc 注射器过滤器预过滤 LEP 的溶液，并在约 750rpm 的加速下，在 2250rpm 下旋转 40 秒，和在 Fischer 烘箱内，在 100℃ 下在空气中使所得 LEP 层退火 30 分

钟。所有其他方面与制备 HIM 层相同。在这些条件下,预期 LEP 层为约 50-70nm 厚。

[0179] 将含 HIM 层和 LEP 层的所有复合制品转移到 MBraun 干燥手套箱内,以沉积第二电极,即阴极,并密封该复合制品。在 BOCEdwards Auto 500Vacuum 蒸发仪内,在每一制品的 LEP 层顶部沉积钡 / 铝阴极。在 2.0×10^{-6} mbar 的真空下,从钨船中蒸发 10nm 钡。就在钡之后从盘绕的涂铝的钨丝中蒸发 150nm 铝。在发生沉积之前,在真空下允许制品脱气 30 分钟。

[0180] 采用由 **Microsheet®** 玻璃的另一片材形成的阻挡层,密封实施例 11a,并在玻璃和第二电极之间沉积第二硅氧烷层。由与以上使用的相同的硅氧烷组合物形成第二硅氧烷层。采用不锈钢阻挡层密封实施例 11b,同样在钢和第二电极之间沉积第二硅氧烷层。通过施加 3 滴获自 Electro-Lite Corporation 的 ELC-2500 Clear 环氧树脂,在阴极棒的顶部形成阻挡层,并将用第二硅氧烷层涂布的不锈钢或玻璃放置在阴极顶部上。在 365nm 的 UV 灯下固化环氧树脂 15 分钟。仔细确保一部分阴极仍然暴露,结果可产生电接触。图 5 示出了根据前述方法制备的 OLED 的照片。实施例 11a 的总厚度为约 150 微米;实施例 11b 的总厚度为约 100 微米。周期性测试实施例 11a 和 11b 以确定它们在一段时间内是否起作用或者它们是否劣化。在超过 40 天(例如实施例 11a)和 9 月(对于实施例 11b)时,这两个实施例保持其功能。

[0181] 显然,鉴于上述教导,本发明的许多改性和变化是可能的。可在所附权利要求范围内具体地描述的以外实践本发明。另外,参考标记仅仅是为了方便,和决不意味着限制。

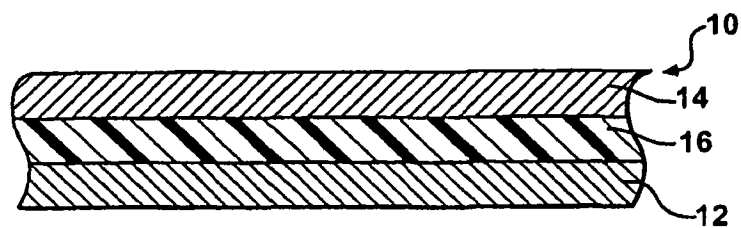


图 1

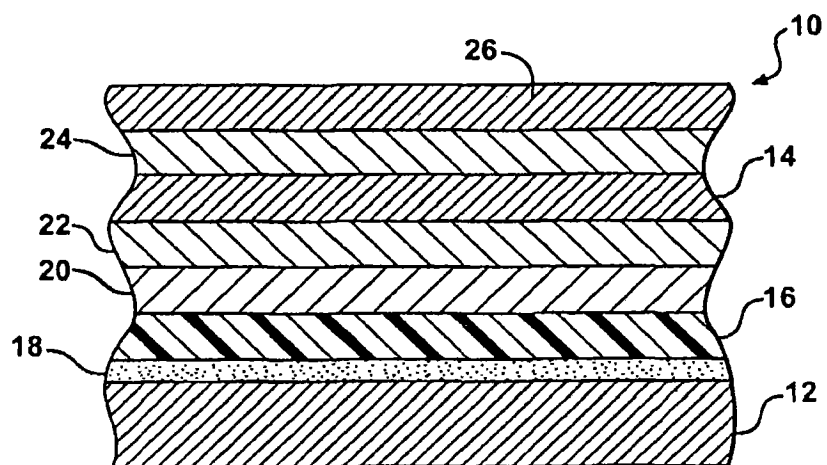


图 2

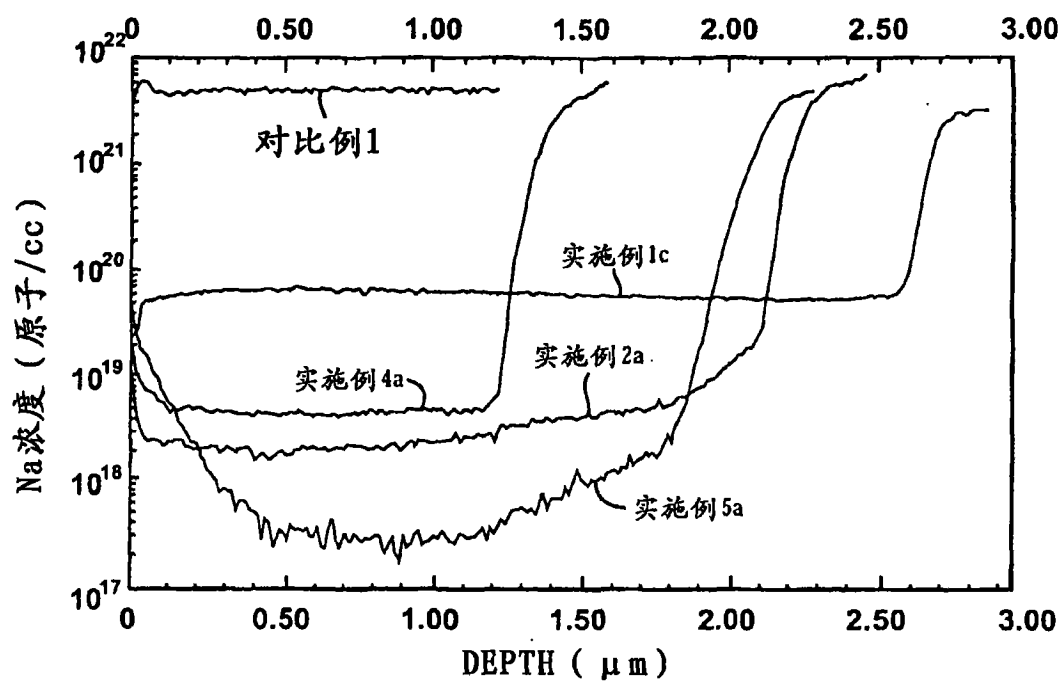


图 3

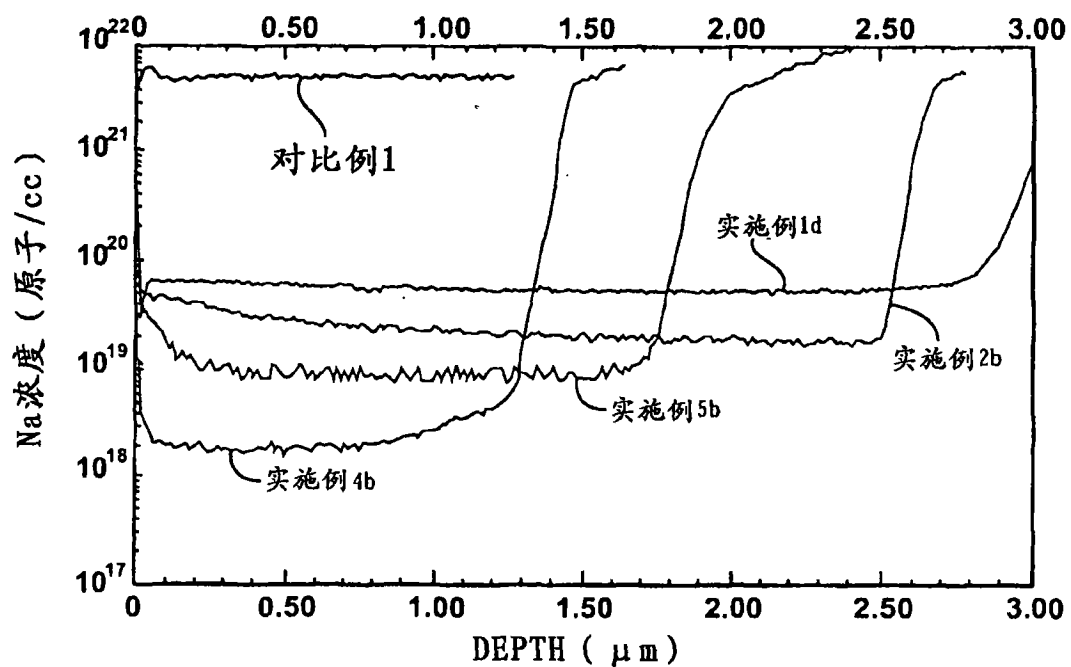


图 4

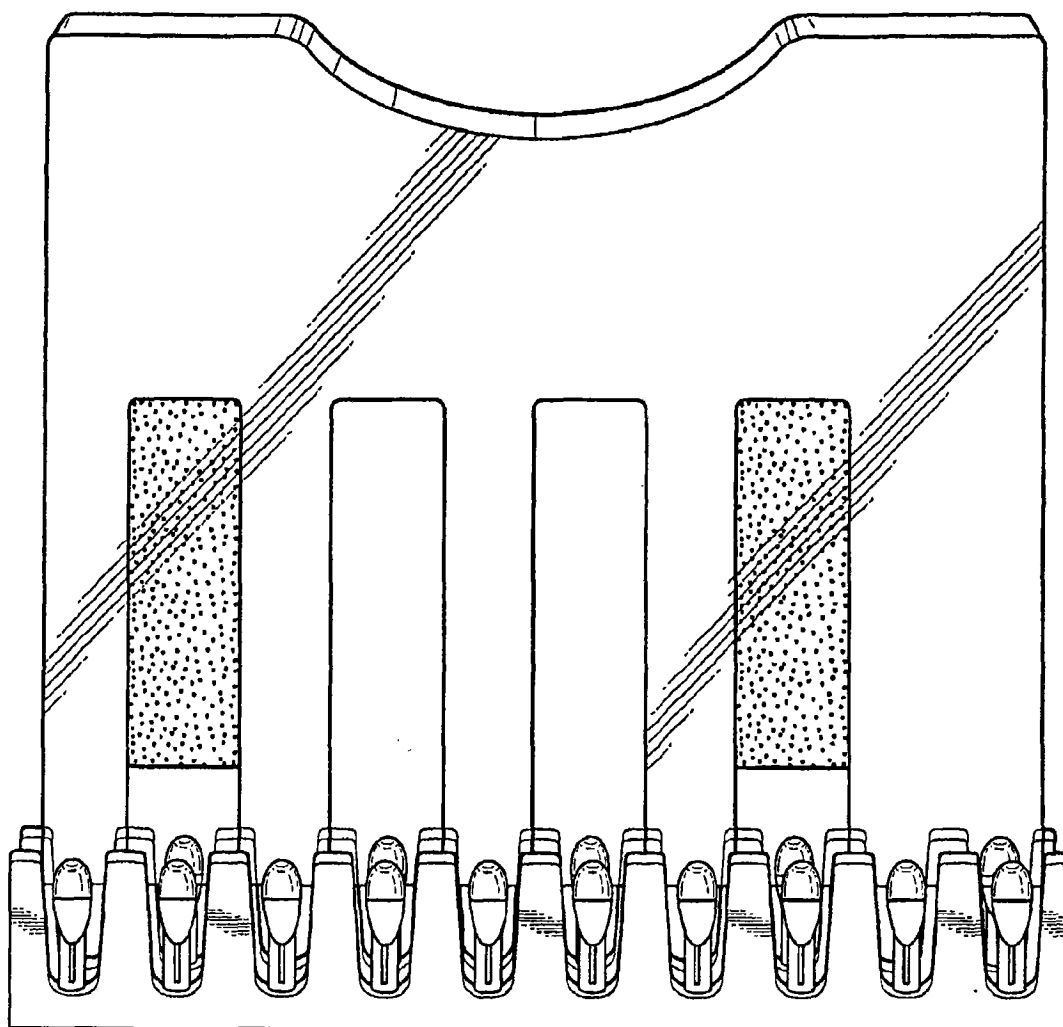


图 5