(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114901711 A
(43)申请公布日 2022.08.12

(21)申请号 202080090892.2
(22)申请日 2020.12.30
(30)优先权数据
62/954,911 2019.12.30 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/067396 2020.12.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/138382 EN 2021.07.08
(71)申请人 普罗米鲁斯有限责任公司
地址 美国俄亥俄州
(72)发明人 邓国栋 S·早川 L·F·罗德
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳
(51)Int.Cl.
C08F 232/08(2006.01)
C08F 4/70(2006.01)
C08F 2/44(2006.01)
C08K 5/45(2006.01)
C08K 5/06(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)

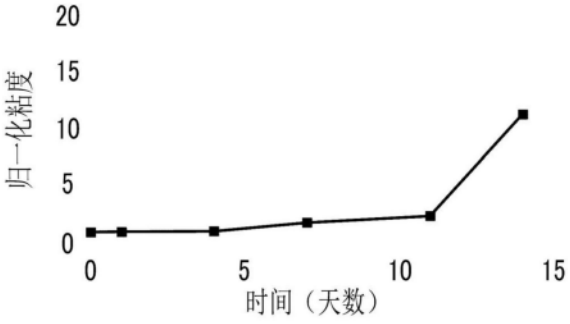
权利要求书29页 说明书55页 附图4页

(54)发明名称

作为光学材料的Pd(AcAc)2催化多环烯烃组合物的UV活性衍生物

(57)摘要

根据本发明的实施方式包含一种由有机钯化合物、光酸产生剂、光敏剂及一种以上的烯烃单体构成的组合物，将所述组合物曝光于合适的光化辐射下时会进行乙烯基加成聚合而形成实质上透明的薄膜。用于本发明的单体具有各种光学及机械性质，因此这些组合物能够被调整为形成具有各种光电性质的薄膜。因此，本发明的组合物可用于包括涂料、密封剂、填料、流平剂等的各种应用中。

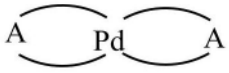


CN 114901711 A

1.一种组合物,其包含:

a)一种以上的烯烃单体;

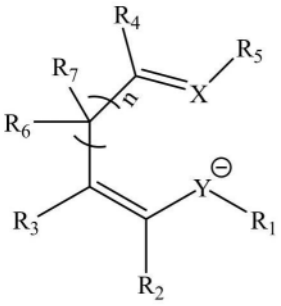
b)通式(I)的有机钯化合物:



(I)

其中:

各A独立地为通式(II)的双齿单阴离子配体:



(II)

其中:

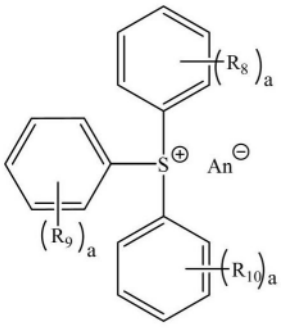
n为0、1或2的整数;

X和Y各自独立地选自O、N及S;

R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6及R_7相同或不同,并且各自独立地选自包括氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{20})烷基、(C_1-C_{16})全氟烷基、(C_3-C_{10})环烷基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_{16})烷基及经取代或未经取代的(C_6-C_{10})芳基的组;X或Y中的任一个为O或S时,R_1及R_5不会各自存在;

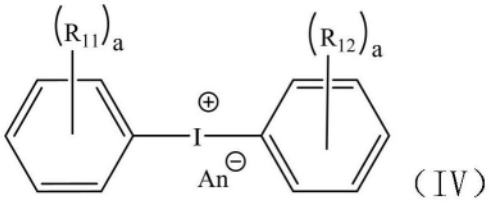
a)光酸产生剂,其选自包括以下化合物的组:

通式(III)的化合物:



(III)

通式(IV)的化合物:



(IV)

其中:

a为0～5的整数;

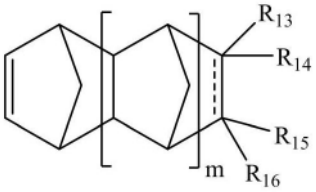
$An^{\ominus}$选自包括$Cl^{\ominus}$、$Br^{\ominus}$、$I^{\ominus}$、$BF_4^{\ominus}$、四(五氟苯基)硼酸盐、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、四(2-氟苯基)硼酸盐、四(3-氟苯基)硼酸盐、四(4-氟苯基)硼酸盐、四(3,

5-二氟苯基)硼酸盐、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5,6-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐、甲基三(全氟苯基)硼酸盐、乙基三(全氟苯基)硼酸盐、苯基三(全氟苯基)硼酸盐、四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸盐、四(4-三-1-丙基硅基四氟苯基)硼酸盐、四(4-二甲基-叔丁基硅基四氟苯基)硼酸盐、(三苯基硅氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、四[3,5-双[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸盐、四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐及四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)-乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐、$PF_6^{\ominus}$、$SbF_6^{\ominus}$、$n\text{-}C_4F_9SO_3^{\ominus}$、$CF_3SO_3^{\ominus}$及$p\text{-}CH_3(C_6H_4)\text{-}SO_3^{\ominus}$的组；

R_8、R_9、R_{10}、R_{11}及R_{12}相同或不同，并且各自独立地选自包括卤素、甲基、乙基、直链或支链$(C_3\text{-}C_{20})$烷基、$(C_3\text{-}C_{12})$环烷基、$(C_6\text{-}C_{12})$双环烷基、$(C_7\text{-}C_{14})$三环烷基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳基$(C_1\text{-}C_3)$烷基、$(C_1\text{-}C_{12})$烷氧基、$(C_3\text{-}C_{12})$环烷氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$双环烷氧基、$(C_7\text{-}C_{14})$三环烷氧基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳氧基$(C_1\text{-}C_3)$烷基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳氧基、$(C_6\text{-}C_{10})$硫代芳基、$(C_1\text{-}C_6)$烷酰基$(C_6\text{-}C_{10})$硫代芳基、$(C_1\text{-}C_6)$烷氧基$(C_6\text{-}C_{10})$芳酰基$(C_1\text{-}C_6)$烷基及$(C_6\text{-}C_{10})$硫代芳基-$(C_6\text{-}C_{10})$二芳基锍盐的组；以及

b)光敏剂。

2.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述烯烃单体为通式(V)的单体：



(V)

其中：

m为0、1或2的整数；

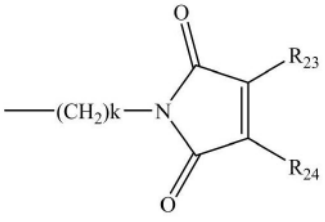
------为单键或双键；

R_{13}、R_{14}、R_{15}及R_{16}相同或不同，并且各自独立地选自包括氢、卤素、烃基或卤代烃基的组，所述烃基或卤代烃基选自甲基、乙基、直链或支链$(C_3\text{-}C_{20})$烷基、全氟$(C_1\text{-}C_{12})$烷基、$(C_3\text{-}C_{12})$环烷基、$(C_6\text{-}C_{12})$双环烷基、$(C_7\text{-}C_{14})$三环烷基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳基$(C_1\text{-}C_6)$烷基、全氟$(C_6\text{-}C_{10})$芳基、全氟$(C_6\text{-}C_{10})$芳基$(C_1\text{-}C_3)$烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链$(C_3\text{-}C_{16})$烷氧基、全氟$(C_1\text{-}C_{12})$烷氧基、$(C_3\text{-}C_{12})$环烷氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$双环烷氧基、$(C_7\text{-}C_{14})$三环烷氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基$(C_1\text{-}C_6)$烷基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳基$(C_1\text{-}C_6)$烷氧基、全氟$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基、全氟$(C_6\text{-}C_{12})$芳基$(C_1\text{-}C_3)$烷氧基、

通式(A)的基团：

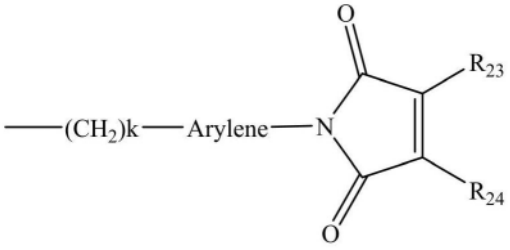
-Z-Aryl　　(A)；

通式(A1)的基团：



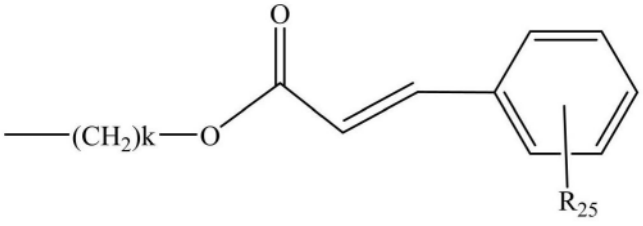
(A1)；

通式(A2)的基团：



（A2）；

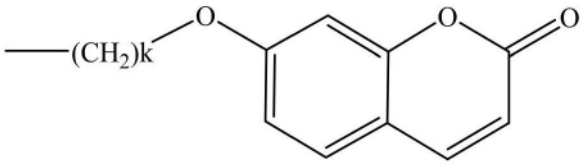
通式(A3)的基团：



及

（A3）；

通式(A4)的基团：



（A4）；

其中：

Z选自包括以下的组：

O、CO、C(O)O、OC(O)、OC(O)O、S、$(CR_{17}R_{18})_b$、O$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$O、C(O)$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$C(O)、C(O)O$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$C(O)O、OC(O)$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$OC(O)、$(CR_{17}R_{18})_b$OC(O)O、$(CR_{17}R_{18})_b$OC(O)O$(CR_{17}R_{18})_b$、OC(O)O$(CR_{17}R_{18})_b$、S$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$S、$(SiR_{17}R_{18})_b$、O$(SiR_{17}R_{18})_b$、$(SiR_{17}R_{18})_b$O，其中

R_{17}与R_{18}相同或不同，并且各自独立地选自氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_6)烷氧基、(C_2-C_6)酰基、(C_2-C_6)酰氧基及经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳氧基；

b为0～12的整数；

芳基选自包括经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯基及经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的三联苯基、经取代或未经取代的蒽基、经取代或未经取代的芴基的组，其中所述取代基选自包括卤素、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_6)烷基、全氟(C_1-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基、全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_{16})烷氧基、全氟(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})芳氧基、(C_6-C_{12})芳氧基(C_1-C_6)烷基、(C_6-C_{12})芳基(C_1-C_6)烷氧基、全氟(C_6-C_{12})芳氧基及全氟(C_6-C_{12})芳基(C_1-C_3)烷氧基的组；

k为1～12的整数；

R_{23}、R_{24}及R_{25}相同或不同，并且各自独立地选自包括氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、全氟(C_1-C_{12})烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳

基及全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基的组;或者

R_{23}和R_{24}与这些所连接的居间碳原子一同形成经取代或未经取代的(C_5-C_{14})单环、(C_5-C_{14})双环或(C_5-C_{14})三环;并且亚芳基为经取代或未经取代的二价(C_6-C_{14})芳基;

或者

R_1及R_2之一、R_3及R_4之一与这些所连接的碳原子一同形成经取代或未经取代的(C_5-C_{14})单环、(C_5-C_{14})双环、(C_5-C_{14})三环。

3.根据权利要求2所述的组合物,其中,所述组合物包含通式(V)的至少两种不同单体且呈粘度低于100厘泊的透明液体状。

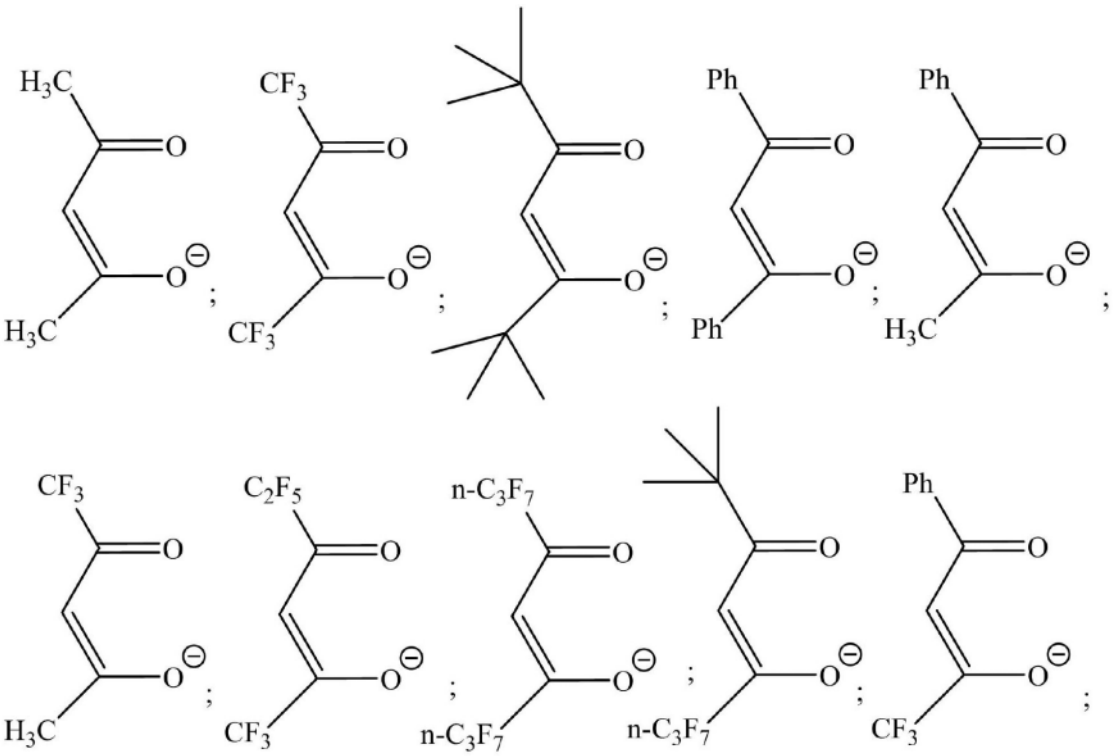
4.根据权利要求2所述的组合物,其中,所述组合物以1:99～99:1的摩尔比含有所述通式(V)的两种不同单体。

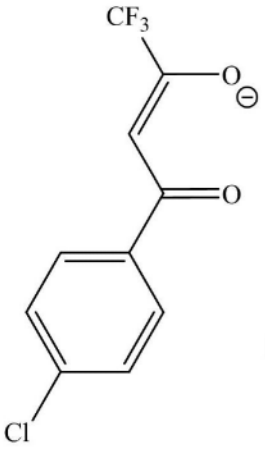
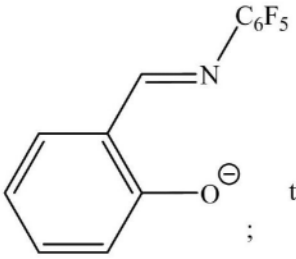
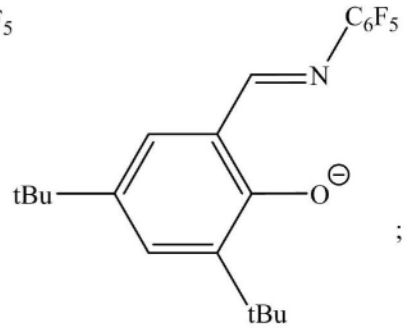
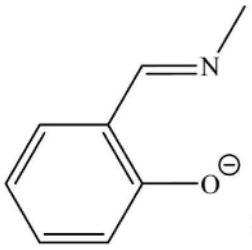
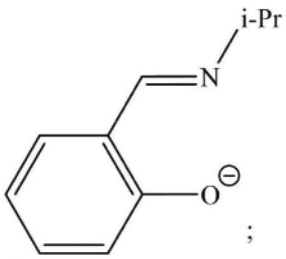
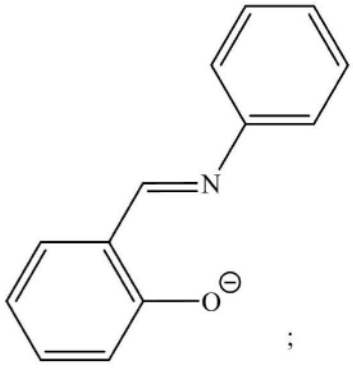
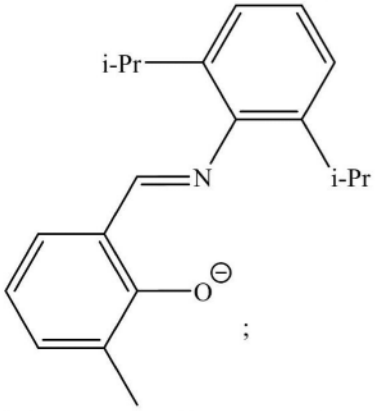
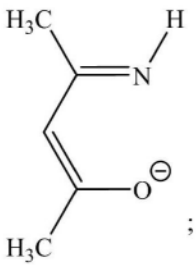
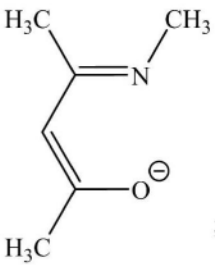
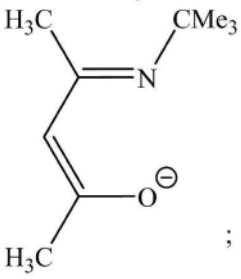
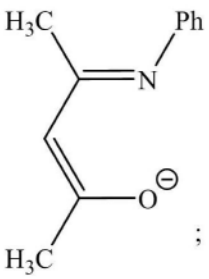
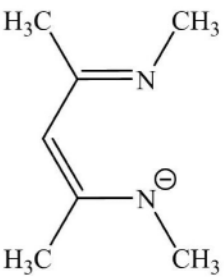
5.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物在曝光于合适的光化辐射下时形成实质上透明的薄膜。

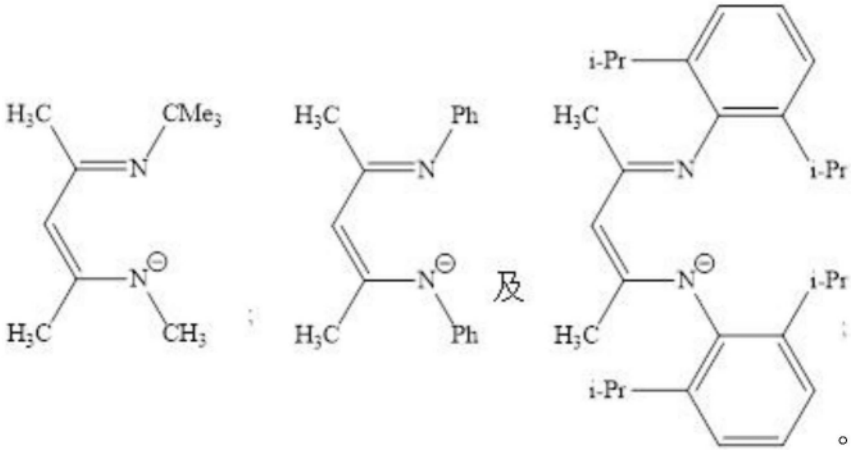
6.根据权利要求5所述的组合物,其中,所述薄膜具有90%以上的可见光透射率。

7.根据权利要求5所述的组合物,其中,所述薄膜具有95%以上的可见光透射率。

8.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述双齿单阴离子配体选自包括以下的组:

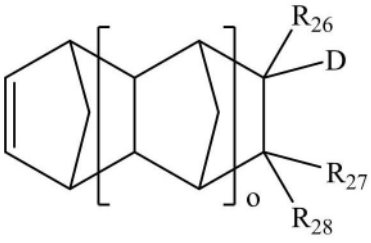




9.根据权利要求2所述的组合物,其进一步包含选自通式(VI)的单体或通式(VII)的单体中的一种以上的单体,

所述通式(VI)的单体为:



(VI)

其中:

o为0～2的整数;

D为$SiR_{29}R_{30}R_{31}$或选自以下的基团:

$-(CH_2)_c-O-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ (E);

$-(CH_2)_c-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ (F);及

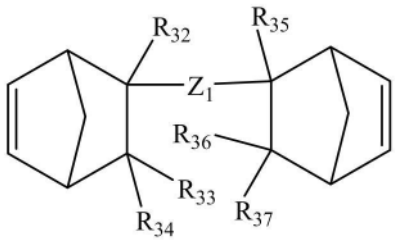
$-(SiR_{29}R_{30})_c-O-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ (G);其中

c为1～10的整数,且其中一个以上的CH_2任意地被(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})全氟烷基取代;

R_{26}、R_{27}及R_{28}相同或不同,且各自独立地选自氢、卤素及烃基,其中烃基选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})双环烷氧基、(C_7-C_{14})三环烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基(C_1-C_3)烷基或(C_6-C_{10})芳氧基;且

R_{29}、R_{30}及R_{31}各自独立地为甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_9)烷基、经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_9)烷氧基或经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳氧基;

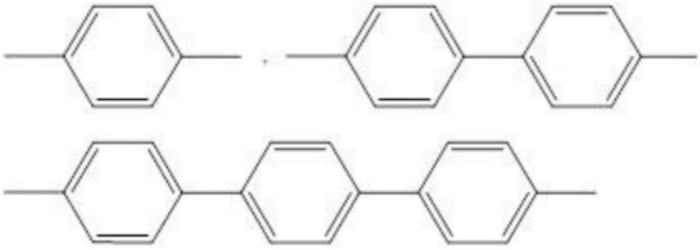
所述通式(VII)的单体为:



(VII)

其中：

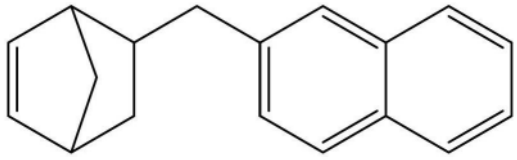
Z_1选自包括经取代或未经取代的(C_1-C_{12})亚烷基、$-(CH_2)_dO(CH_2)_e-$、$-(CH_2)_d(SiR_{38}R_{39})(OSiR_{40}R_{41})_f(CH_2)_e-$的组，其中d、e及f独立地为0～6的整数，$R_{38}$、$R_{39}$、$R_{40}$及$R_{41}$相同或不同，且各自独立地选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基，并且亚芳基选自以下基团：



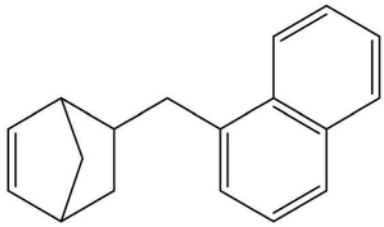
及

R_{32}、R_{33}、R_{34}、R_{35}、R_{36}及R_{37}相同或不同，且各自独立地选自氢、卤素及烃基，其中烃基选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})双环烷氧基、(C_7-C_{14})三环烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基(C_1-C_3)烷基或(C_6-C_{10})芳氧基。

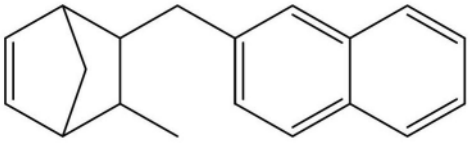
10.根据权利要求2所述的组合物，其中，所述通式(V)的单体选自包括以下的组：



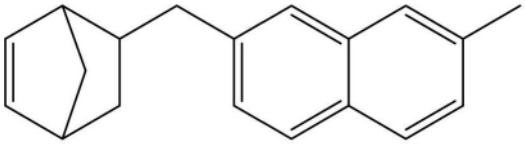
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)萘；



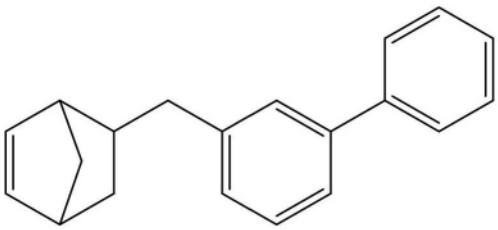
1-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)萘；



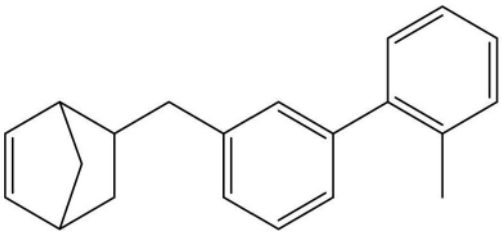
2-((3-甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲基)萘；



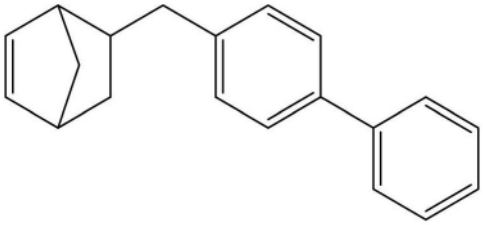
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-7-甲基萘；



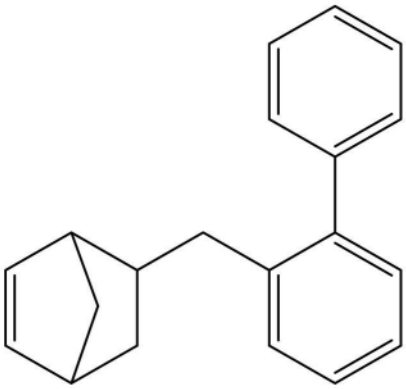
5-([1,1'-联苯]-3-基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



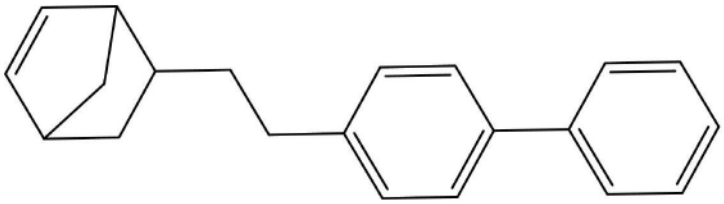
5-((2'-甲基-[1,1'-联苯]-3-基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



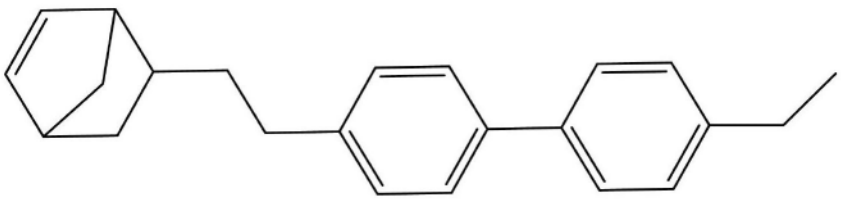
5-([1,1'-联苯]-4-基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



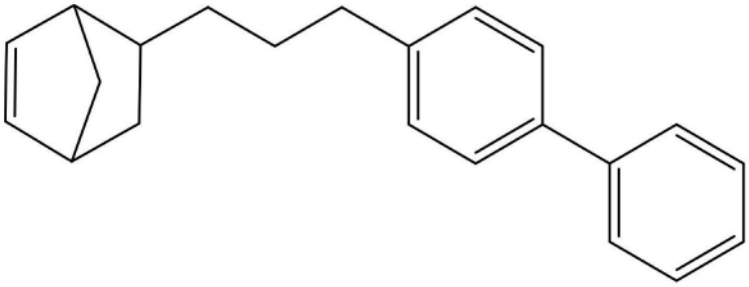
5-([1,1'-联苯]-2-基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



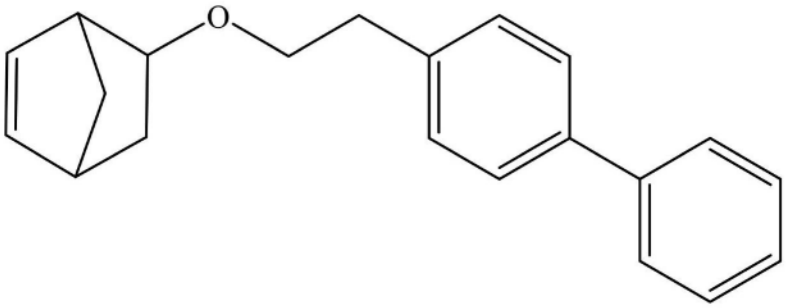
5-(2-([1,1'-联苯]-4-基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtPhPh)；



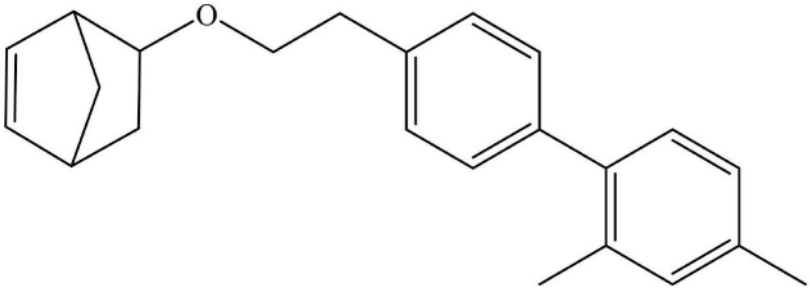
5-(2-(4'-乙基-[1,1'-联苯]-4-基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



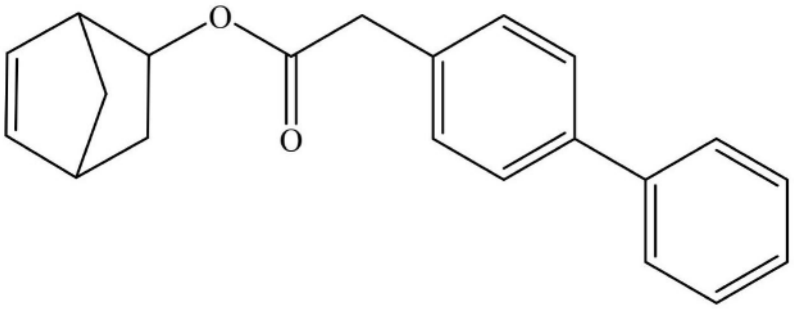
5-(3-([1,1'-联苯]-4-基)丙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



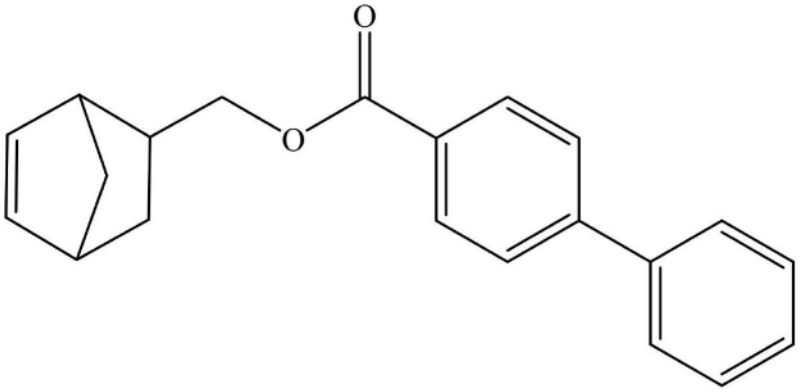
5-(2-([1,1'-联苯]-4-基)乙氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



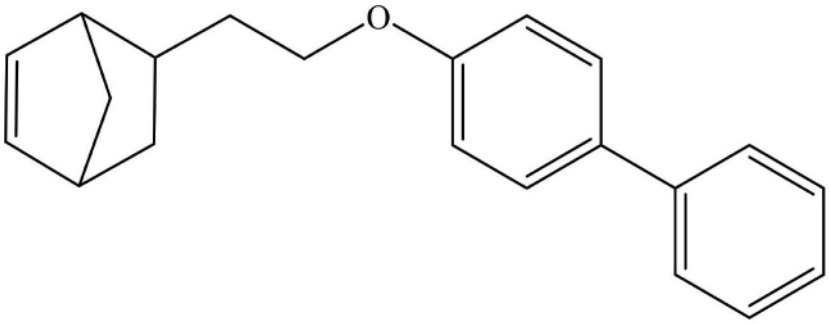
5-(2-(2',4'-二甲基-[1,1'-联苯]-4-基)乙氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



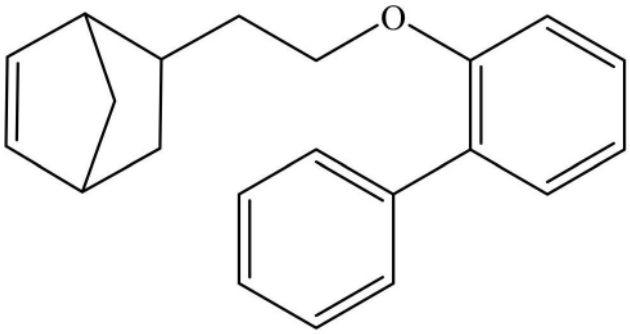
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基2-([1,1'-联苯]-4-基)乙酸酯；



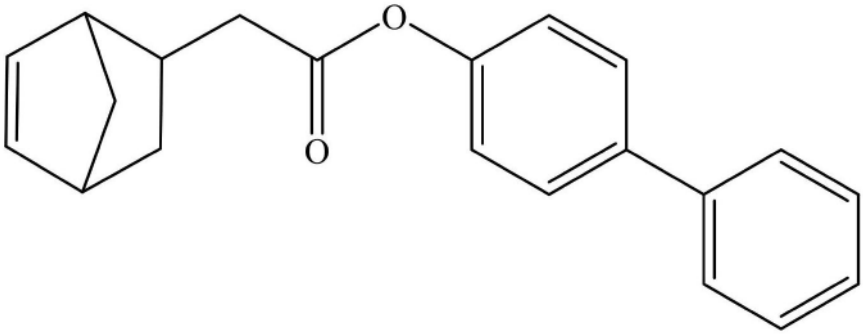
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基[1,1'-联苯]-4-羧酸酯；



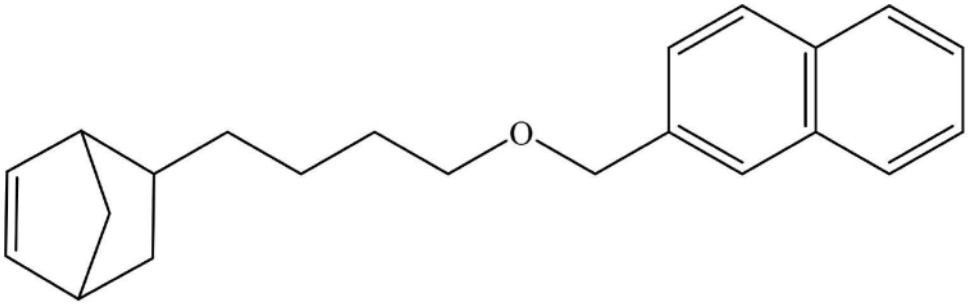
5-(2-([1,1'-联苯]-4-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



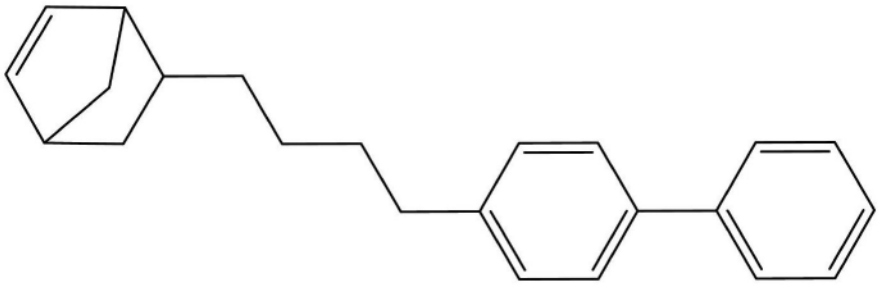
5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)；



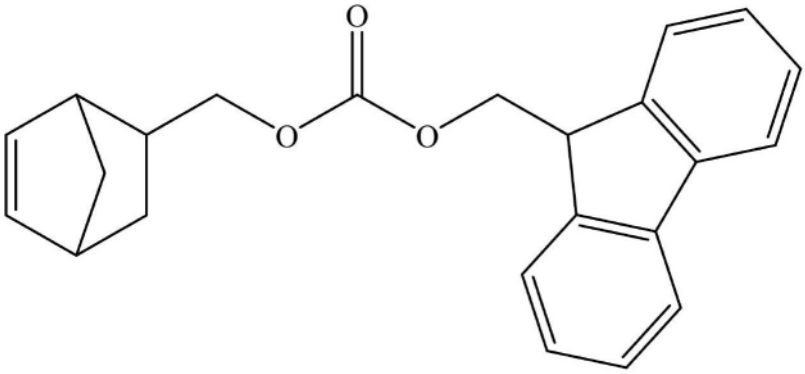
[1,1'-联苯]-4-基2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酸酯；



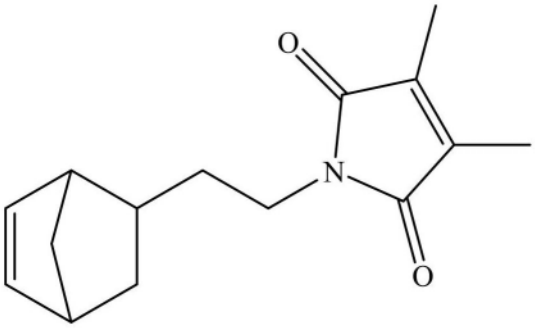
2-((4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁氧基)甲基)萘；



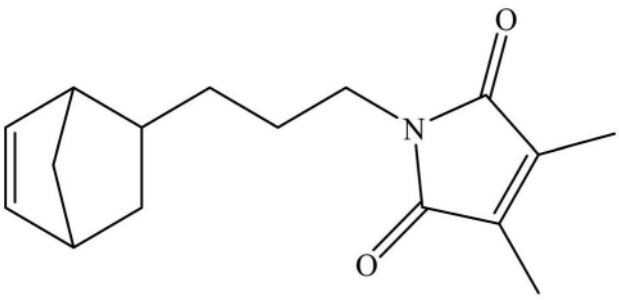
5-(4-([1,1'-联苯]-4-基)丁基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



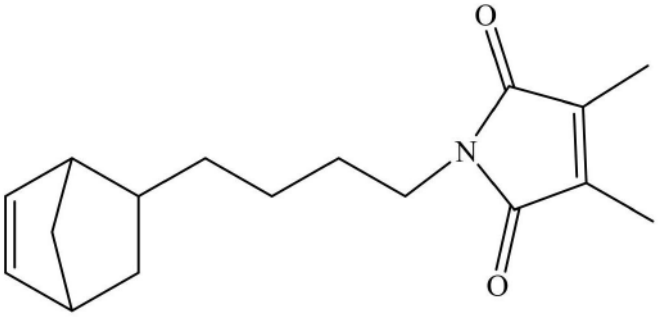
(9H-芴-9-基)甲基(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)碳酸酯；



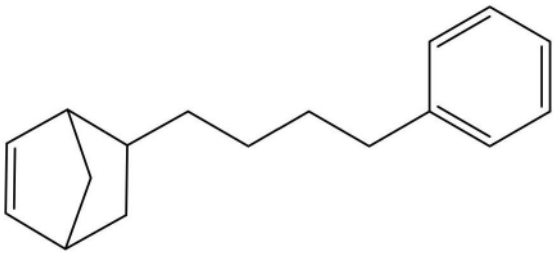
1-(4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮；



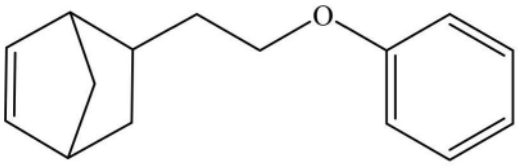
1-(4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮；



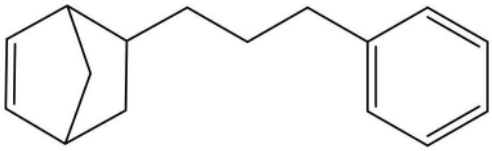
1-(4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮；



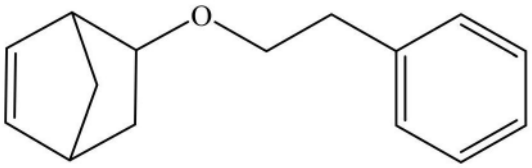
5-(4-苯基丁基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



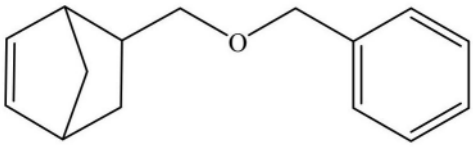
5-(2-苯氧基乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



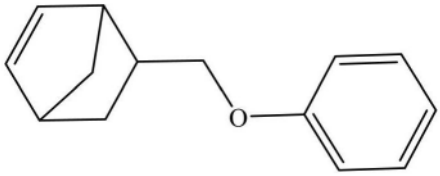
5-(3-苯基丙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



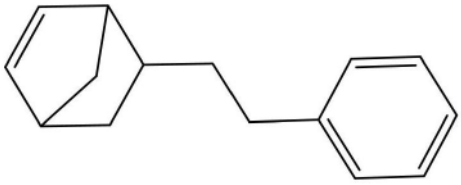
5-苯乙氧基双环[2.2.1]庚-2-烯；



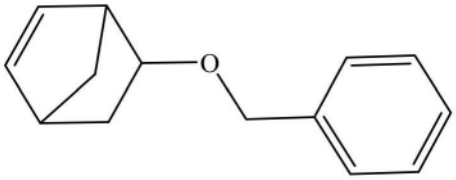
5-((苄氧基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



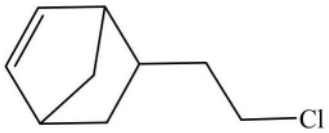
5-(苯氧基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



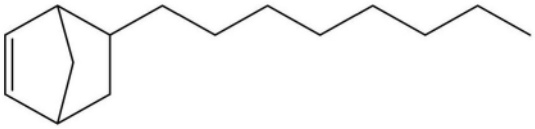
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯；



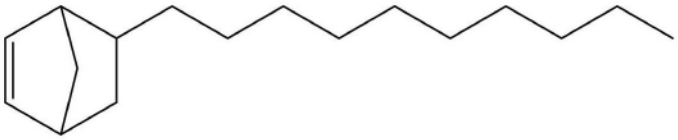
5-(苄氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



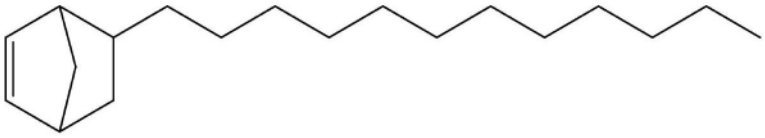
5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)；



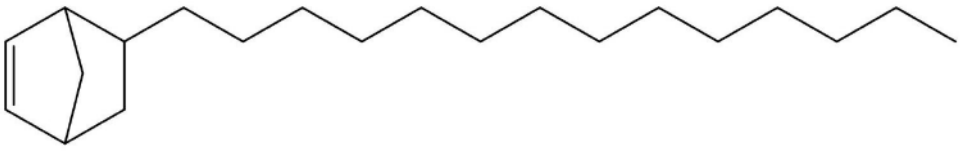
5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯(OctNB)；



5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)；

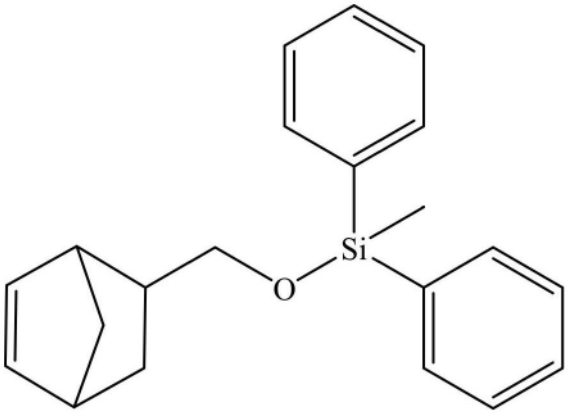


5-十二烷基双环[2.2.1]庚-2-烯(DoDecNB)；及

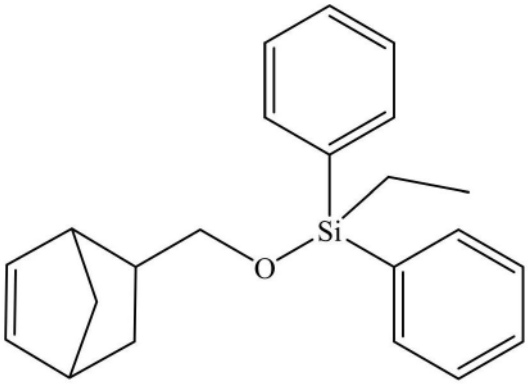


5-十四烷基双环[2.2.1]庚-2-烯(TetraDecNB)。

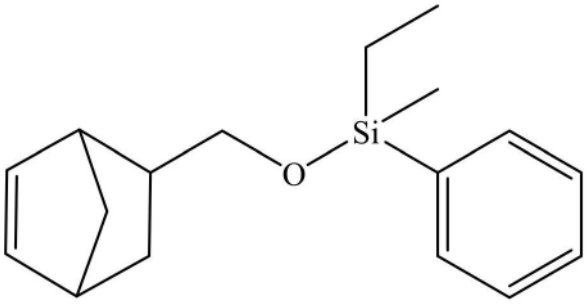
11.根据权利要求9所述的组合物，其中，所述通式(VI)的单体或所述通式(VII)的单体选自包括以下的组：



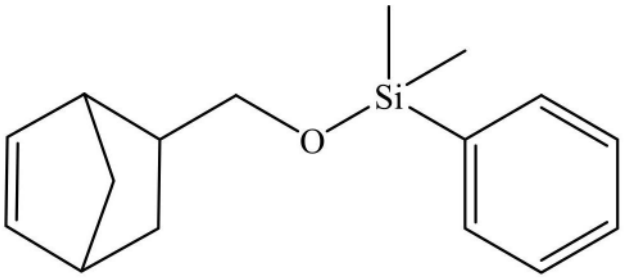
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)(甲基)二苯基硅烷($NBCH_2OSiMePh_2$)；



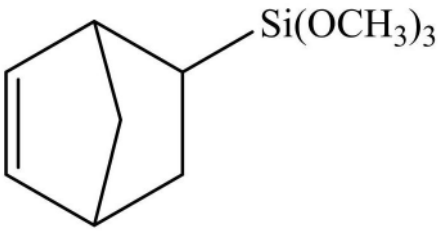
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)(乙基)二苯基硅烷；



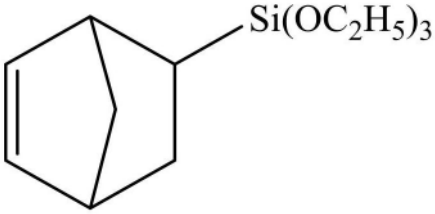
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)(乙基)(甲基)(苯基)硅烷；



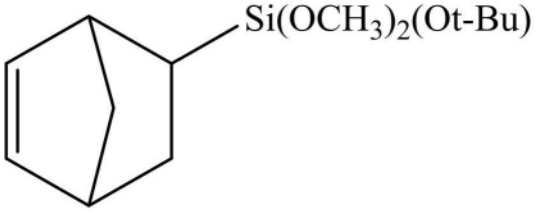
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)二甲基(苯基)硅烷；



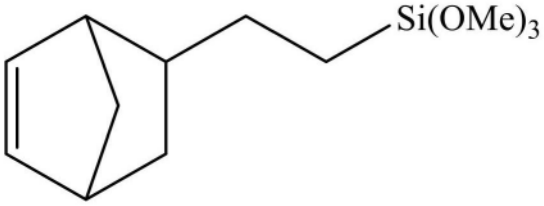
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三甲氧基硅烷；



双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三乙氧基硅烷(NBSi(OC$_2$H$_5$)$_3$)；



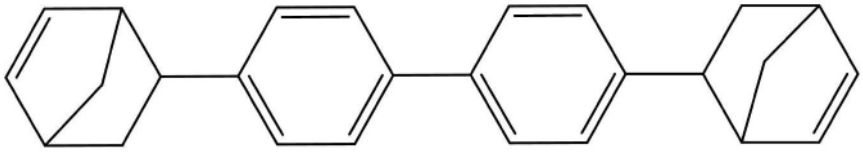
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(叔丁氧基)二甲氧基硅烷；



(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)三甲氧基硅烷；



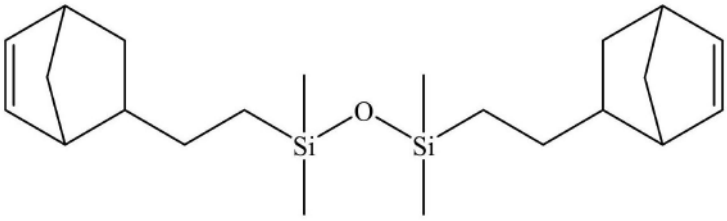
1,4-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)苯；



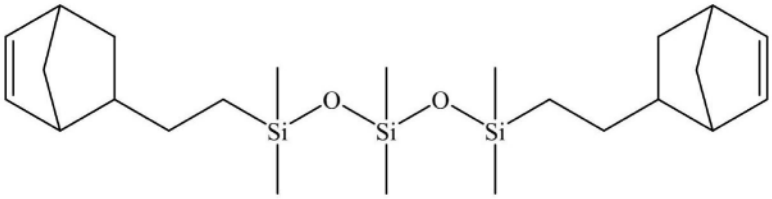
4,4'-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1'-联苯；



4,4"-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1':4',1"-三联苯；

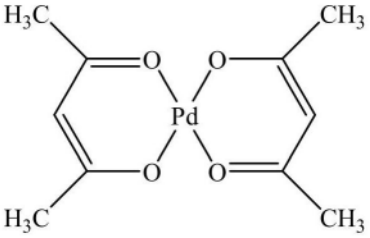


1,3-双(降冰片烯基乙基)-1,1,3,3,-四甲基二硅氧烷;及

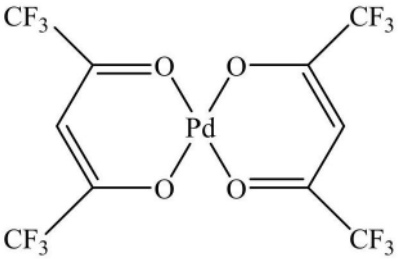


1,5-双(降冰片烯基乙基)-1,1,3,3,5,5,-六甲基三硅氧烷。

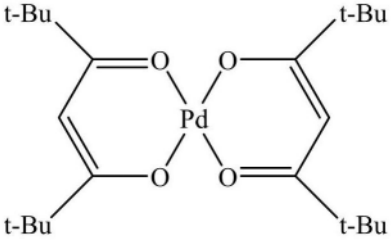
12.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述通式(I)的有机钯化合物选自包括以下的组:



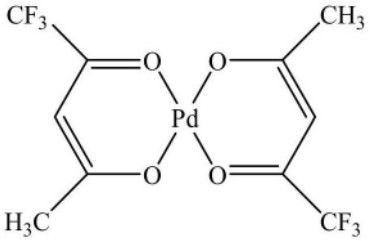
(乙酰丙酮)$_2$钯(Pd(acac)$_2$或Pd304);



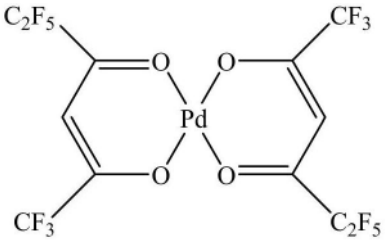
(六氟乙酰丙酮)$_2$钯(Pd(hfac)$_2$或Pd520);



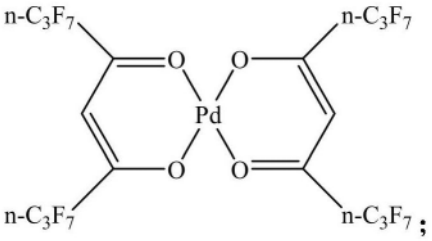
(四甲基庚烯酸酯)$_2$钯(Pd(tmhd)$_2$或Pd473);



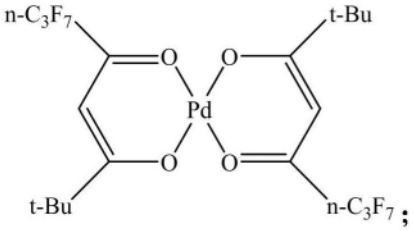
(三氟乙酰丙酮)$_2$钯(Pd(tfacac)$_2$);



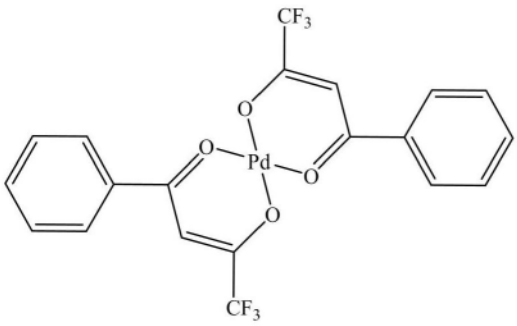
(五氟丙酰基三氟丙酮酸盐)$_2$钯；



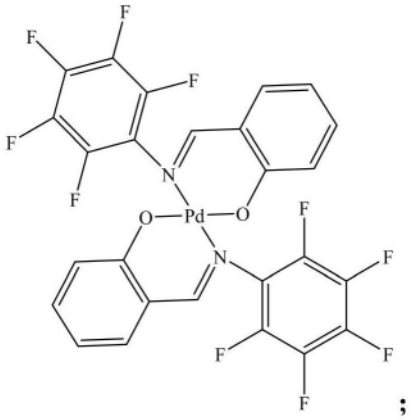
；



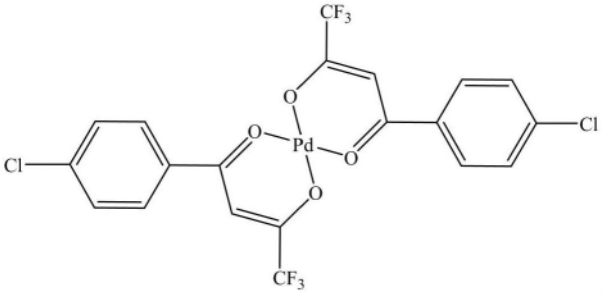
；



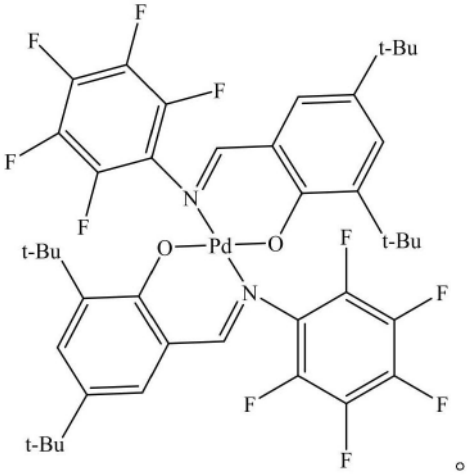
；



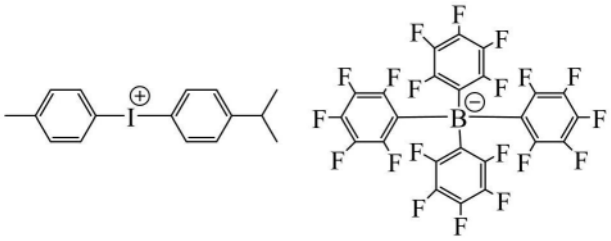
及



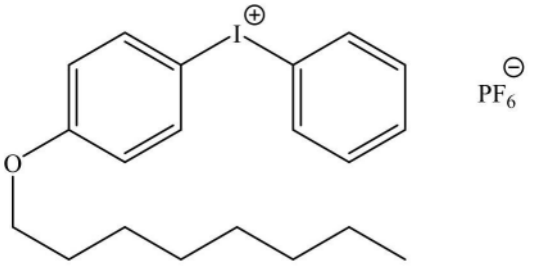
；



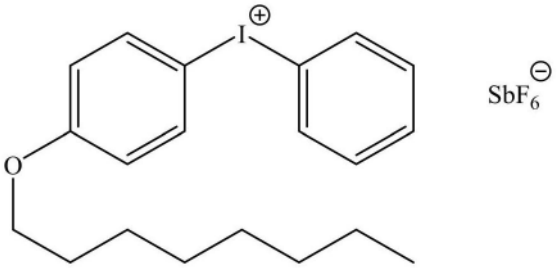
13.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述通式(III)的化合物或所述通式(IV)的化合物选自包括以下的组:



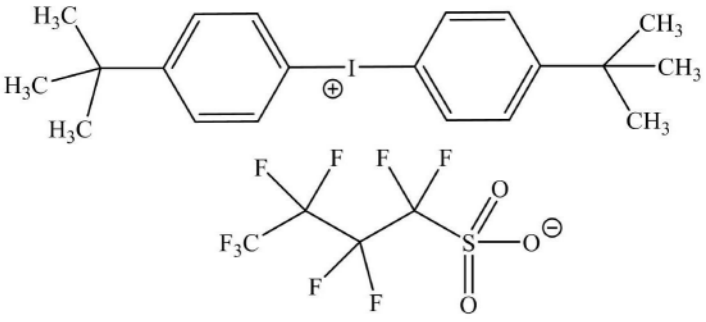
甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐,由Bluestar Silicones公司以注册商标Rhodorsil2074®市售;



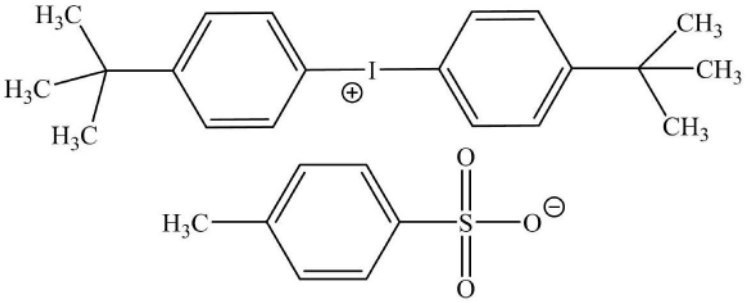
(4-(辛氧基)苯基)(苯基)碘鎓六氟磷酸盐(OPPI-PF_6);



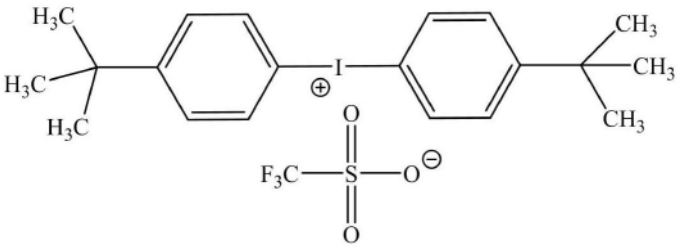
(4-(辛氧基)苯基)(苯基)碘鎓六氟锑酸盐(OPPI-SBF_6);



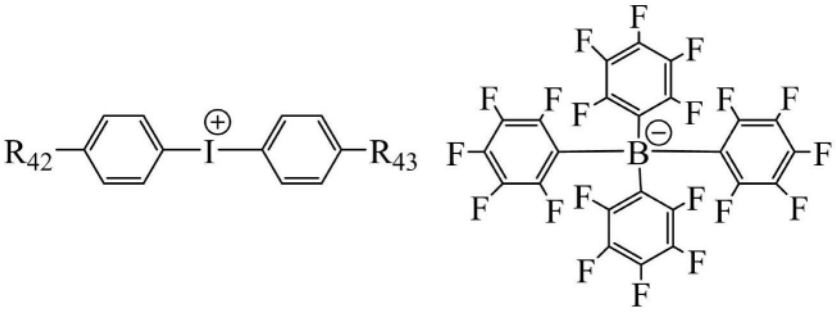
双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟-1-丁烷磺酸盐；



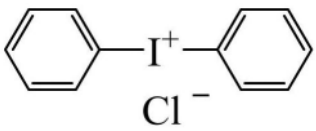
双(4-叔丁基苯基)碘鎓对甲苯磺酸盐；



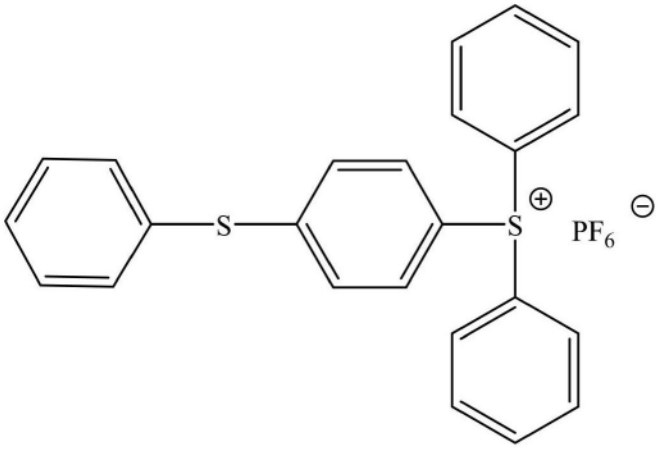
双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐；



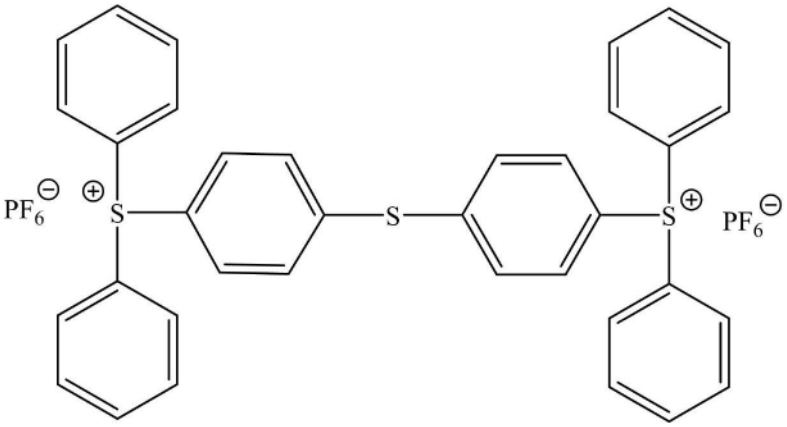
其中R_{42}与R_{43}相同或不同，并且各自独立地选自直链或支链(C_{10}-C_{13})烷基；



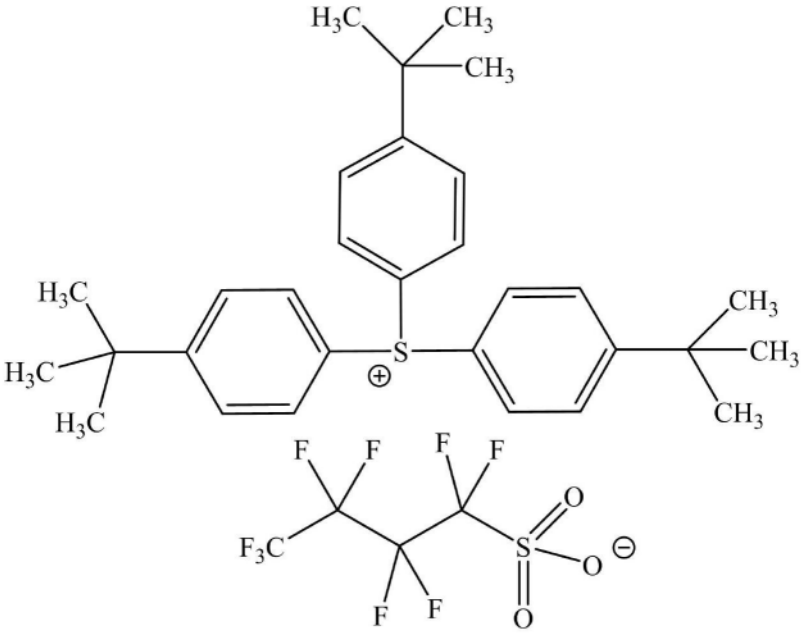
二苯基氯化碘盐；



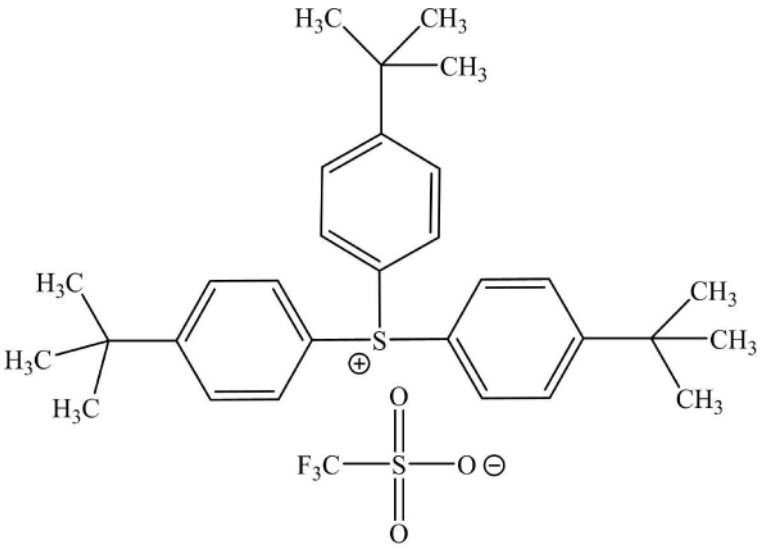
(4-苯硫基)苯基-二苯基锍六氟磷酸盐；



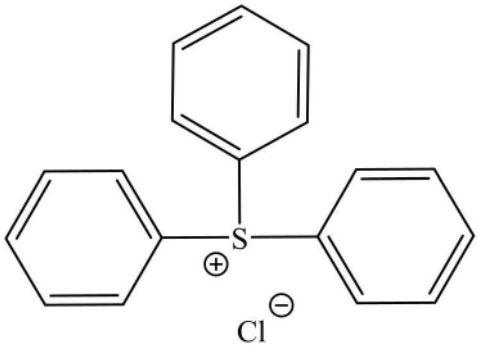
双-(三苯基锍)硫化双-六氟磷酸盐；



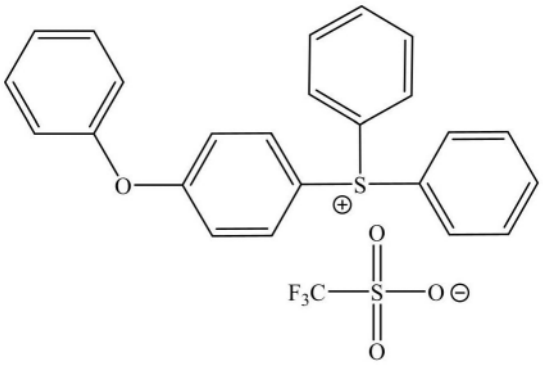
三(4-叔丁基苯基)锍全氟-1-丁烷磺酸盐；



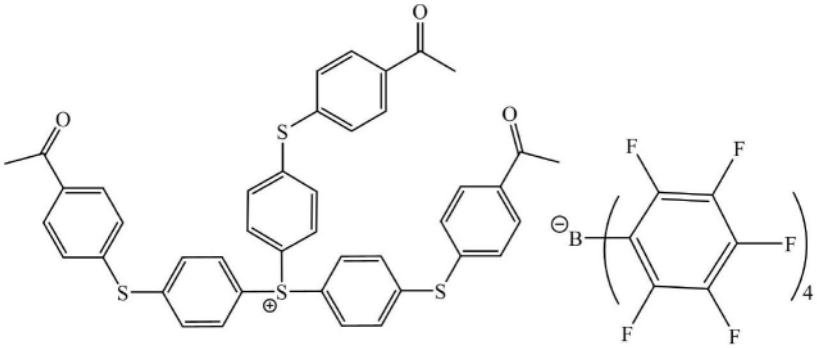
三(4-叔丁基苯基)锍三氟甲磺酸盐；



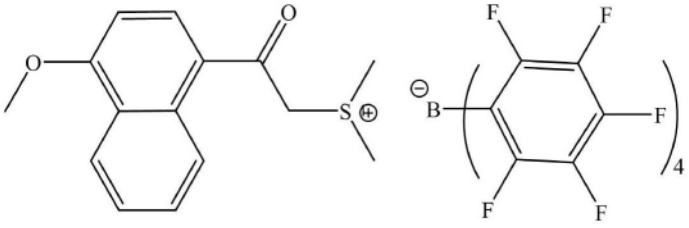
三苯基氯化锍；



(4-苯氧基苯基)二苯基锍三氟甲磺酸盐；

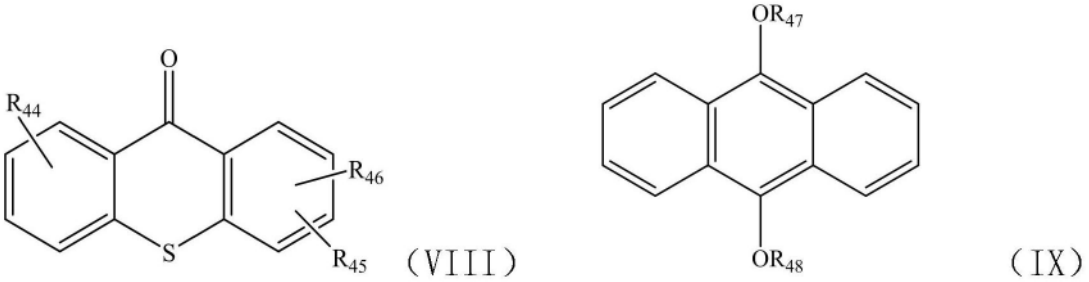


三(4-((4-乙酰苯基)硫代)苯基)锍四-五氟苯基硼酸盐(Irgacure PAG 290)；及



(2-(4-甲氧基萘-1-基)-2-氧代乙基)二甲基锍四-五氟苯基硼酸盐(TAG 382)。

14.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述光敏剂为通式(VIII)的化合物或通式(IX)的化合物:



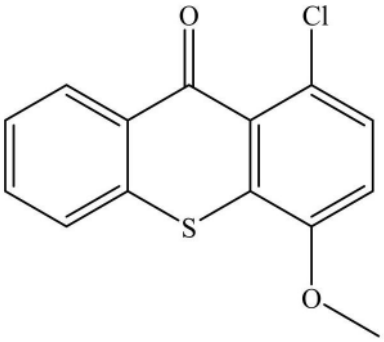
(VIII) (IX)

其中

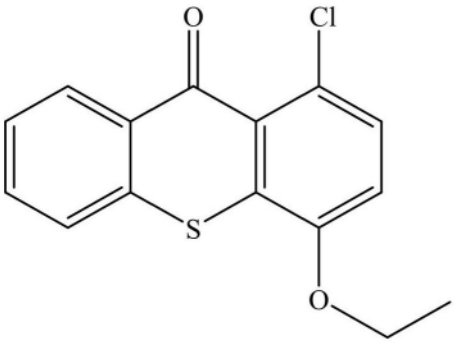
R_{44}、R_{45}及R_{46}相同或不同,并且各自独立地选自包括氢、卤素、羟基、NO_2、NH_2、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})双环烷氧基、(C_7-C_{14})三环烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基(C_1-C_3)烷基、(C_6-C_{10})芳氧基、C(O)(C_1-C_6)烷基、COOH、C(O)O(C_1-C_6)烷基及$SO_2(C_6-C_{10})$芳基的组;

R_{47}与R_{48}相同或不同,并且各自独立地选自包括甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基及(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基的组。

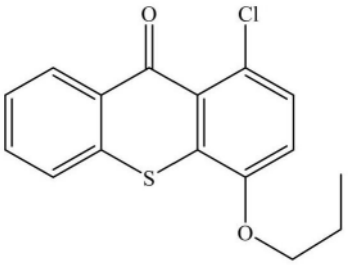
15.根据权利要求1所述的组合物,其中,所述通式(VIII)的化合物或所述通式(IX)的化合物选自包括以下的组:



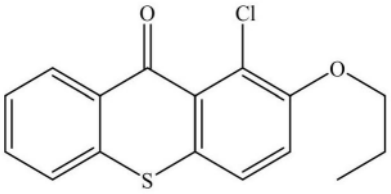
1-氯-4-甲氧基-9H-噻吨-9-酮;



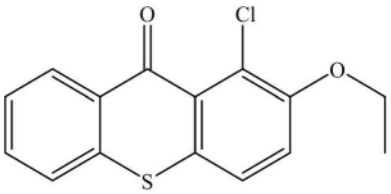
1-氯-4-乙氧基-9H-噻吨-9-酮；



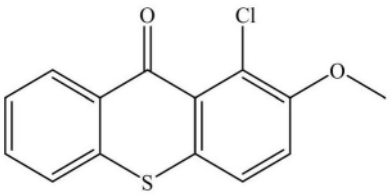
1-氯-4-丙氧基-9H-噻吨-9-酮；



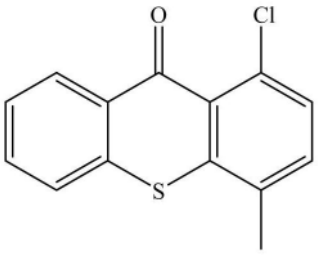
1-氯-2-丙氧基-9H-噻吨-9-酮；



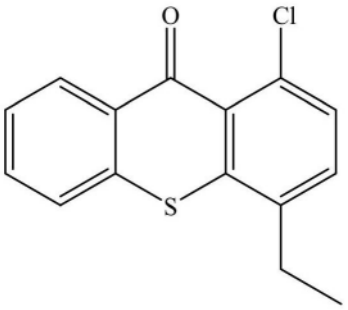
1-氯-2-乙氧基-9H-噻吨-9-酮；



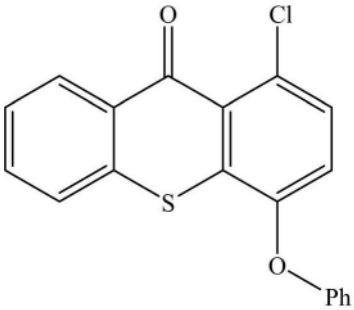
1-氯-2-甲氧基-9H-噻吨-9-酮；



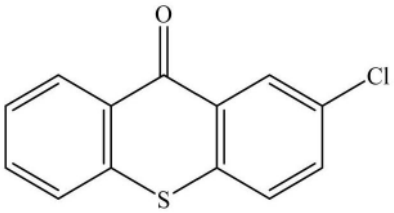
1-氯-4-甲基-9H-噻吨-9-酮；



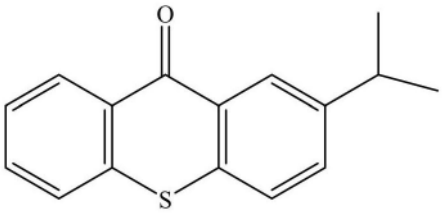
1-氯-4-乙基-9H-噻吨-9-酮；



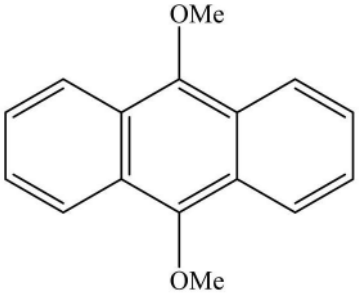
1-氯-4-苯氧基-9H-噻吨-9-酮；



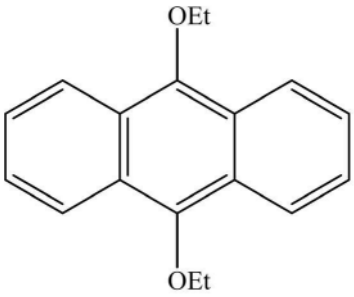
2-氯噻吨-9-酮(CTX)；



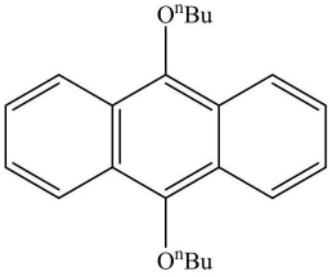
2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；



9,10-二甲氧基蒽(DMA)；



9,10-二乙氧基蒽(DEA);及



9,10-二正丁氧基蒽(DBA)。

16.根据权利要求1所述的组合物,其选自包括以下的组:

5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(乙酰丙酮)$_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX);

5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(乙酰丙酮)$_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)$_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX);

5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)$_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)$_2$钯、(4-(辛氧基)苯基)(苯基)碘鎓六氟磷酸盐(OPPI-PF_6)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)$_2$钯、(4-(辛氧基)苯基)(苯基)碘鎓六氟锑酸盐(OPPI-SbF_6)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、(六氟乙酰丙酮)$_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、(六氟乙酰丙酮)$_2$钯、

甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX)；

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、$(乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、$(四甲基庚烯酸酯)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、(2-(4-甲氧基萘-1-基)-2-氧代乙基)二甲基锍四-五氟苯基硼酸盐(TAG 382)及9,10-二乙氧基蒽(DEA)；

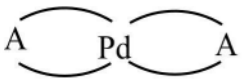
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、三(4-((4-乙酰苯基)硫代)苯基)锍四-五氟苯基硼酸盐(Irgacure PAG 290)及9,10-二乙氧基蒽(DEA)；及

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、碘鎓、二苯基-4,4'-二-(C_{10}-C_{13})烷基衍生物、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐(SILCOLEA SE UV CATA 243)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)。

17.一种用于形成实质上透明的薄膜的试剂盒，其包含：

a)一种以上的烯烃单体；

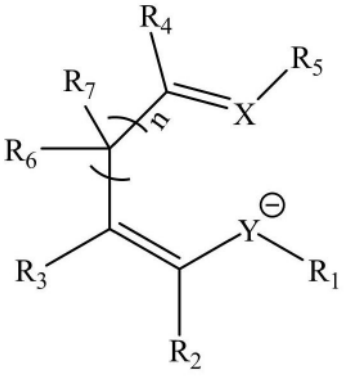
b)通式(I)的有机钯化合物：



(I)

其中：

各A独立地为通式(II)的双齿单阴离子配体：



(II)

其中：

n为0、1或2的整数；

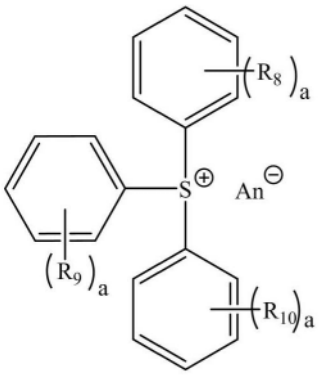
X和Y各自独立地选自O、N及S；

R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6及R_7相同或不同，并且各自独立地选自包括氢、甲基、乙基、直链或支

链(C_3-C_{16})烷基、(C_3-C_{10})环烷基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_{16})烷基及经取代或未经取代的(C_6-C_{10})芳基的组;X或Y中的任一个为O或S时,R_1及R_5不会各自存在;

c)光酸产生剂,其选自包括以下化合物的组:

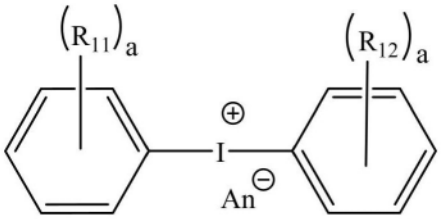
通式(III)的化合物:



及

(III);

通式(IV)的化合物:



(IV)

其中:

a为0～5的整数;

$An^{\ominus}$选自包括$Cl^{\ominus}$、$Br^{\ominus}$、$I^{\ominus}$、$BF_4^{\ominus}$、四(五氟苯基)硼酸盐、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、四(2-氟苯基)硼酸盐、四(3-氟苯基)硼酸盐、四(4-氟苯基)硼酸盐、四(3,5-二氟苯基)硼酸盐、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5,6-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐、甲基三(全氟苯基)硼酸盐、乙基三(全氟苯基)硼酸盐、苯基三(全氟苯基)硼酸盐、四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸盐、四(4-三-1-丙基硅基四氟苯基)硼酸盐、四(4-二甲基-叔丁基硅基四氟苯基)硼酸盐、(三苯基硅氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、四[3,5-双[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸盐、四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐及四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)-乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐、$PF_6^{\ominus}$、$SbF_6^{\ominus}$、$n\text{-}C_4F_9SO_3^{\ominus}$、$CF_3SO_3^{\ominus}$及$p\text{-}CH_3(C_6H_4)\text{-}SO_3^{\ominus}$的组;

R_8、R_9、R_{10}、R_{11}及R_{12}相同或不同,并且各自独立地选自包括卤素、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{20})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})双环烷氧基、(C_7-C_{14})三环烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基(C_1-C_3)烷基、(C_6-C_{10})芳氧基、(C_6-C_{10})硫代芳基、(C_1-C_6)烷酰基(C_6-C_{10})硫代芳基、(C_1-C_6)烷氧基(C_6-C_{10})芳酰基(C_1-C_6)烷基及(C_6-C_{10})硫代芳基-(C_6-C_{10})二芳基锍盐的组;以及

c)光敏剂。

18.根据权利要求17所述的试剂盒,其包含通式(V)的至少两种不同的第一单体和第二

单体,其中所述第一单体可以完全溶解于所述第二单体中,在将所述组合物曝光于合适的光化辐射下足够长时间时形成实质上透明的薄膜,所述薄膜具有至少90%的可见光透射率。

19.根据权利要求17所述的试剂盒,其选自包括以下的组:

5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX);

5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX);

5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、(4-(辛氧基)苯基)(苯基)碘鎓六氟磷酸盐(OPPI-PF_6)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、(4-(辛氧基)苯基)(苯基)碘鎓六氟锑酸盐(OPPI-SbF_6)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、$(六氟乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX);

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、$(乙酰丙酮)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX);

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、$(四甲基庚烯酸酯)_2$钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-

酮(ITX)；

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)$_2$钯、(2-(4-甲氧基萘-1-基)-2-氧代乙基)二甲基锍四-五氟苯基硼酸盐(TAG 382)及9,10-二乙氧基蒽(DEA)；及

5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)$_2$钯、三(4-((4-乙酰苯基)硫代)苯基)锍四-五氟苯基硼酸盐(Irgacure PAG 290)及9,10-二乙氧基蒽(DEA)。

20.一种薄膜,其由权利要求1所述的组合物形成。

作为光学材料的Pd(AcAc)2催化多环烯烃组合物的UV活性衍生物

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张2019年12月30日提交的美国临时申请案第62/954,911号的权益,其全部内容通过引用并入本说明书中。

技术领域

[0003] 根据本发明的实施方式,通常涉及一种单组分本体聚合型多环烯烃单体组合物,该组合物具有高光学透明度且显示出适当的折射率,该折射率与光学传感器、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)等光学装置上的层的折射率匹配。更具体而言,本发明涉及一种单组分组合物,其包含降冰片烯(NB)系烯烃单体且进行乙烯基加成本体聚合而形成可用于包括密封剂、涂料及填料的各种光电应用中的光学层。

背景技术

[0004] 有机发光二极管(OLED)在包括平板电视机和其他柔性显示器的各种应用中变得越来越重要。然而,现有的OLED,尤其是底部发光OLED具有生成光子中仅大约一半入射到玻璃基板,而25%则被释放到大气中的缺点。另一半光子被导波而在OLED层叠体(stack)内消散。这种光子损失主要由于有机层(n=1.7～1.9)与玻璃基板(n=1.5)之间的折射率(n)失配而产生。使基板(n=1.8)与有机层的折射率匹配,并扩大发射区域至阴极的距离来抑制等离子体损失,由此能够将入射到基板中的光增加至80～90%。例如参考G.Gaertner et al.,Proc.Of SPIE,Vol.6999,69992T pp 1-12(2008)。

[0005] 另外,OLED还遇到了其他挑战,即,OLED由有机材料形成时,通常会对湿气、氧、温度及其他极端恶劣的条件敏感。因此,需保护OLED免受这些极端恶劣的大气条件的影响。例如参见美国专利第US2012/0009393 A1号。

[0006] 为了解决本领域所面临的一些问题,美国专利第8,263,235中公开了一种发光层的用途,该发光层由至少一种有机发光材料和不具有芳香环的脂肪族化合物形成,并且发射光的折射率在1.4～1.6范围内。上述专利中记载的脂肪族化合物通常已知为高温下不稳定的各种聚烷基醚等,可参考Rodriguez et al.,I&EC Product Research and Development,Vol.1,No.3,206-210(1962)中的例子。

[0007] 美国专利第9,944,818号和美国专利第10,266,720号中公开了一种本体聚合型双组分组合物,其能够按需调整折射率且适合作为填料和保护涂层材料,因此可用于制造各种OLED装置。

[0008] 2018年1月4日提交的共同未决的美国专利申请第15/861,801号中公开了一种单组分乙烯基加成本体聚合型组合物,具有热活性的该组合物能够按需调整折射率且适合作为填料和保护涂层材料,因此可用于制造各种OLED装置。

[0009] 然而,仍需要一种有机填充材料,其辅助OLED的折射率且显示出高透明度和良好的热性质以及其他各种所需性质。另外,需要一种有机填充材料,其容易形成永久性保护涂

层,并可用作通过在环境温度下曝光于合适的光化辐射而容易分散于OLED层中的单组分组合物。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种可解决本领域所面临的困难的有机材料。更具体而言,本发明的目的在于提供一种单组分组合物,其在OLED装置的制造条件下曝光于合适的光化辐射下时进行本体聚合。本发明的另一目的在于提供一种稳定的单组分本体聚合型组合物,其在常规保存条件或其以下的条件下不会发生粘度变化,仅在曝光于合适的光化辐射下时进行本体聚合。

[0011] 本发明的另一目的在于提供一种单组分组合物,其能够用于包括三维打印、喷墨型涂料、密封剂等的各种其他应用中。

[0012] 以下,对本发明的其他目的适用范围进行详细说明。

发明内容

[0013] 发明要解决的技术课题

[0014] 现已发现,通过使用单组分组合物,能够制造具有透明光学层的包括OLED器件在内的各种器件,该透明光学层具有至今未能实现的性质:折射率在1.4～1.6或更高的范围内;高度的无色光学透明度;填料层的所需膜厚通常在10～20μm的范围内,但能够根据所需应用调整为更薄或更厚的膜厚;与OLED层叠体,尤其与阴极层(位于OLED层叠体的顶部的非常薄的层)之间的相容性;与OLED层叠体上的制剂(formulation)的聚合之间的相容性,包括快速聚合时间及能够在环境制造条件下进行光解处理;及对OLED层叠体和玻璃盖的粘附力;等。还重要的是,可预期本发明的组合物在通常要求低粘度的OLED层中显示出优异的均匀的流平性。另外,本发明的组合物由于其刚性多环烯烃结构而还可预期显示出低收缩率。另外,若本发明的组分在应用中进行快速本体聚合,则不会留下任何可能损坏OLED层叠体的短效小分子(fugitive small molecule)。通常,不需要采用其他小分子添加剂,因此更有利。最重要的是,本发明的组合物在大气条件(包括高达40℃的温度下放置数天)下稳定(即无粘度变化),仅在曝光于合适的光化辐射下时进行本体聚合。将该组合物曝光于合适的光化辐射下时,会快速进行乙烯基加成本体聚合,并且该组合物通常会在数分钟内,例如在1～10分钟内,更一般的是在不到1小时内变成固体物质。

[0015] 有利的是,本发明的组合物还与“液晶滴注(one drop fill)”(通常被称为“ODF”)相容。在通常用于制造顶部发光OLED器件的常规ODF制程中,涂布特殊光学流体来增强从器件到顶部盖玻璃的透光性,并且通过ODF方法分配流体。该方法有可能因被称为ODF而引起误解,但通常是将几滴或几根材料分散在密封线(seal line)内。涂上流体之后,该流体会随着顶部玻璃的层叠,以与芯片粘接(die-attach)环氧树脂类似的方式扩散。该制程通常在真空下进行以防止空气滞留。本发明提供一种通过短时间内的快速流动而容易且均匀地涂布基板的低粘度材料。更有利的是,本发明可以克服现有技术所面临的缺陷,尤其是在ODF方法中使用单组分比使用双组分更方便的缺陷。

[0016] 用于解决技术课题的手段

[0017] 因此,提供一种单组分组合物,其包含a)一种以上的烯烃单体;b)本说明书中记载的通式(I)的有机钯化合物;c)本说明书中记载的光酸产生剂;及d)光敏剂。

[0018] 在本发明的另一方面,还提供一种试剂盒,其包含本发明的组合物以形成透明膜

等三维物体。

附图说明

[0019] 以下,参考下述附图和/或图像对根据本发明的实施方式进行说明。当提供附图时,该附图为本发明的各实施方式的简化部分,且仅用于例示目的。

[0020] 图1表示本发明的组合物的实施方式的粘度变化的图示说明。

[0021] 图2表示本发明的组合物的实施方式的粘度变化的图示说明。

[0022] 图3表示具有90%的透光率的本发明的薄膜实施方式。

[0023] 图4表示通过本发明的组合物实施方式进行三维打印的物体。

[0024] 图5A及图5B表示传统数字视频光盘(DVD)的典型图案化表面的不同分辨率的光学显微照片:图5A为10μm,图5B为20μm。

[0025] 图6A及图6B表示通过本发明的组合物实施方式获得的图案化表面的不同分辨率的光学显微照片:图6A为10μm,图6B为20μm,其为与具有760nm±20nm的通道表面周期的DVD的图案化表面相同的复制品。

具体实施方式

[0026] 本说明书中所使用的术语具有以下含义:

[0027] 如本说明书中使用,除非明确限于一个指示对象,否则冠词“一种(a/an)”、“该(the)”包括多个指示对象。

[0028] 由于本说明书及说明书所附权利要求中所用的涉及成分的量、反应条件等的所有数目、数值和/或表述受到获得这些值时所遇到的各种测量不确定性,除非另有说明,否则所有这些均应理解为在所有情况下由术语“约(about)”修饰。

[0029] 本说明书中公开的数值范围为连续,且包括该范围的最小值及最大值,以及该最小值与最大值之间的每一个值。另外,范围指整数时,包括该范围的最小值与最大值之间的每一个整数。另外,提供多个范围来描述特性或特征时,可以组合这些范围。换言之,若没有特别说明,则本说明书中所公开的所有范围应理解为包括其所具有的任何范围及所有子范围。例如,从“1～10”的指定范围应视为包括最小值1与最大值10之间的任何范围及所有的子范围。范围1～10的示例性子范围包括但不限于1～6.1、3.5～7.8、5.5～10等。

[0030] 本说明书中所使用的符号“”表示与另一重复单元或另一原子或分子或基团或一部分发生键合的位置,如适当地具有所示基团的结构。

[0031] 本说明书中所使用的“烃基(hydrocarbyl)”是指含有碳原子及氢原子的基团,非限定性例子为烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基及烯基。术语“卤代烃基(halohydrocarbyl)”是指至少一个氢被卤素取代的烃基。术语“全卤代烃基(perhalocarbyl)”是指所有的氢被卤素取代的烃基。

[0032] 本说明书所使用的表述“(C_1-C_6)烷基”包括甲基及乙基、以及直链或支链丙基、丁基、戊基及己基。具体而言,烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基及叔丁基。衍生表述例如“(C_1-C_4)烷氧基”、“(C_1-C_4)硫代烷基(硫代烷基)”、“C_1-C_4)烷氧基(C_1-C_4)烷基”、“羟基(C_1-C_4)烷基”、“(C_1-C_4)烷基羰基”、“(C_1-C_4)烷氧基羰基(C_1-C_4)烷基”、“(C_1-C_4)烷氧基羰基”、“二苯基(C_1-C_4)烷基、“苯基(C_1-C_4)烷基”、“苯基羧基(C_1-C_4)烷基”及“苯氧基(C_1-C_4)烷基”

也须据此解释。

[0033] 本说明书中所使用的表述“环烷基”包括所有已知的环状基。“环烷基”的代表性例子包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。衍生术语如“环烷氧基”、“环烷基烷基”、“环烷基芳基”及“环烷基羰基”也须据此解释。

[0034] 本说明书中所使用的表述“(C_1-C_6)全氟烷基”是指所述烷基中的所有氢原子被氟原子取代。例示性例子包括三氟甲基和五氟乙基、直链或支链七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基及十三氟己基。衍生表述“(C_1-C_6)全氟烷氧基”也须据此解释。应注意的是，本说明书中记载的某些烷基(例如“(C_1-C_6)烷基”可以部分被氟化，即，所述烷基中的仅一部分氢原子被氟原子取代)也须据此解释。

[0035] 本说明书中所使用的表述“(C_6-C_{10})芳基”是指经取代或未经取代的苯基或萘基。经取代的苯基或经取代的萘基的具体例包括邻-甲苯基、对-甲苯基、间-甲苯基、1,2-二甲苯基、1,3-二甲苯基、1,4-二甲苯基、1-甲基萘基、2-甲基萘基等。“经取代的苯基”或“经取代的萘基”还包括本说明书中进一步定义或本领域中已知的任何可能的取代基。

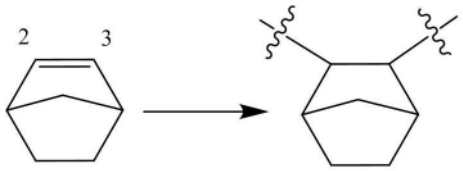
[0036] 本说明书中所使用的表述“(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_4)烷基”是指如本说明书中定义的(C_6-C_{10})芳基进一步连接于本说明书中定义的(C_1-C_4)烷基。代表性例子包括苄基、苯乙基、2-苯丙基、1-萘甲基、2-萘甲基等。

[0037] “卤素”或“卤代(halo)”是指氯、氟、溴及碘。

[0038] 广义上来讲，认为术语“经取代(substituted)”包括有机化合物的所有可允许的取代基。本说明书中所公开的一些具体实施方式中，术语“经取代”是指经一个以上的独立地选自包括以下基团的组中的取代基取代：(C_1-C_6)烷基、(C_2-C_6)烯基、(C_1-C_6)全氟烷基、苯基、羟基、$-CO_2H$、酯、酰胺、(C_1-C_6)烷氧基、(C_1-C_6)硫代烷基及(C_1-C_6)全氟烷氧基。然而，本领域技术人员已知的任何其他合适的取代基也能够适用于这些实施方式中。

[0039] 应注意的是，在本说明书的正文、方案、实施例及表中具有不满足化合价的任何原子被假定具有适当数目的氢原子以满足这些化合价。

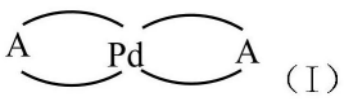
[0040] 术语“衍生”表示聚合性重复单元例如由根据通式(I)至(IV)的多环降冰片烯型单体聚合(形成)而得，其中，所获得的聚合物通过以下所示的降冰片烯型单体的2,3-匹配连接而形成：

[0041] 

[0042] 因此，根据本发明的实施方式，提供一种单组分组合物，其包含：

[0043] a)一种以上的烯烃单体；

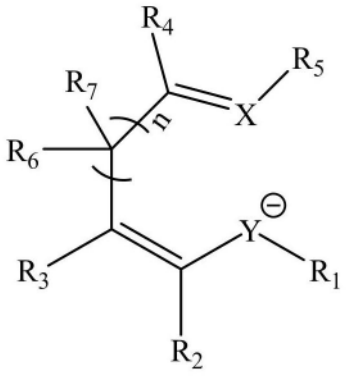
[0044] b)通式(I)的有机钯化合物：

[0045] 

(I)

[0046] 其中：

[0047] 各A独立地为通式(II)的双齿单阴离子配体：

[0048] 

(II)

[0049] 其中：

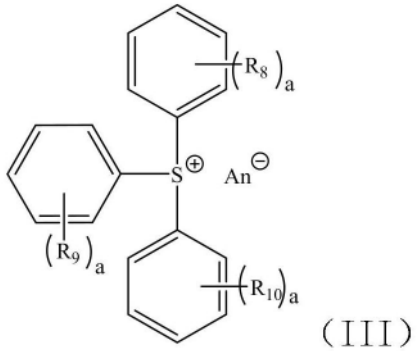
[0050] n为0、1或2的整数；

[0051] X和Y各自独立地选自O、N及S；

[0052] R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6及R_7相同或不同，且各自独立地选自包括氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{16})烷基、(C_1-C_{16})全氟烷基、部分(C_1-C_{16})氟烷基、(C_3-C_{10})环烷基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_{16})烷基及经取代或未经取代的(C_6-C_{10})芳基的组；X或Y中的任一个为O或S时，R_1及R_5不会各自存在；

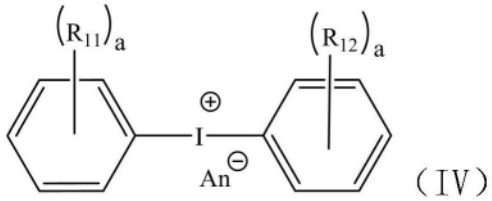
[0053] c)光酸产生剂，其选自包括以下化合物的组：

[0054] 通式(III)的化合物：

[0055] 

(III)

[0056] 通式(IV)的化合物：

[0057] 

(IV)

[0058] 其中：

[0059] a为0～5的整数；

[0060] $An^{\ominus}$选自包括$Cl^{\ominus}$、$Br^{\ominus}$、$I^{\ominus}$、$N_3^{\ominus}$、$BF_4^{\ominus}$、四(五氟苯基)硼酸盐、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐、四(2-氟苯基)硼酸盐、四(3-氟苯基)硼酸盐、四(4-氟苯基)硼酸盐、四(3,5-二氟苯基)硼酸盐、四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5,6-四氟苯基)硼酸盐、四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐、甲基三(全氟苯基)硼酸盐、乙基三(全氟苯基)硼酸盐、苯基三(全氟苯基)硼酸盐、四(1,2,2-三氟乙烯基)硼酸盐、四(4-三-1-丙基硅基四氟苯基)硼酸盐、四(4-二甲基-叔丁基硅基四氟苯基)硼酸盐、(三苯基硅氧基)三(五氟苯基)硼酸

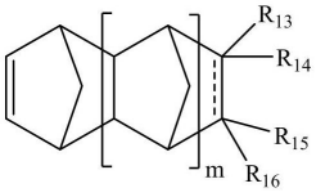
盐、(辛氧基)三(五氟苯基)硼酸盐、四[3,5-双[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸盐、四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐及四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)-乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐、$PF_6^{\ominus}$、$SbF_6^{\ominus}$、$n\text{-}C_4F_9SO_3^{\ominus}$、$CF_3SO_3^{\ominus}$以及$p\text{-}CH_3(C_6H_4)\text{-}SO_3^{\ominus}$的组；

[0061] R_8、R_9、R_{10}、R_{11}及R_{12}相同或不同，且各自独立地选自包括卤素、甲基、乙基、直链或支链$(C_3\text{-}C_{20})$烷基、$(C_3\text{-}C_{12})$环烷基、$(C_6\text{-}C_{12})$双环烷基、$(C_7\text{-}C_{14})$三环烷基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳基$(C_1\text{-}C_3)$烷基、$(C_1\text{-}C_{12})$烷氧基、$(C_3\text{-}C_{12})$环烷氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$双环烷氧基、$(C_7\text{-}C_{14})$三环烷氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基$(C_1\text{-}C_3)$烷基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基$(C_1\text{-}C_6)$烷基、$(C_6\text{-}C_{12})$硫代芳基、$(C_1\text{-}C_6)$烷酰基$(C_6\text{-}C_{12})$硫代芳基、$(C_1\text{-}C_6)$烷氧基$(C_6\text{-}C_{12})$芳酰基$(C_1\text{-}C_6)$烷基及$(C_6\text{-}C_{12})$-硫代芳基-$(C_6\text{-}C_{12})$二芳基锍盐的组；以及

[0062] d)光敏剂。

[0063] 因此，进行乙烯基加成聚合的各种烯烃单体可用于本发明的组合物。这些烯烃单体无任何限制地包括乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯等脂环烯烃。其他烯烃单体包括环-烯烃及双环-烯烃等。

[0064] 在本发明的一些实施方式中，适于本发明的组合物的烯烃单体为通式(V)的单体：

[0065] 

(V)

[0066] 其中：

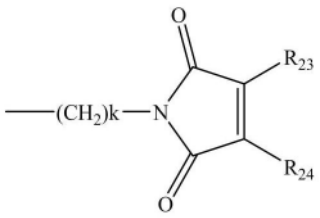
[0067] m为0、1或2的整数；

[0068] ------为单键或双键；

[0069] R_{13}、R_{14}、R_{15}及R_{16}相同或不同，并且各自独立地选自包括氢、卤素、烃基或卤代烃基的组，上述烃基或卤代烃基选自甲基、乙基、直链或支链$(C_3\text{-}C_{20})$烷基、全氟$(C_1\text{-}C_{12})$烷基、$(C_3\text{-}C_{12})$环烷基、$(C_6\text{-}C_{12})$双环烷基、$(C_7\text{-}C_{14})$三环烷基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳基、$(C_6\text{-}C_{10})$芳基$(C_1\text{-}C_6)$烷基、全氟$(C_6\text{-}C_{10})$芳基、全氟$(C_6\text{-}C_{10})$芳基$(C_1\text{-}C_3)$烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链$(C_3\text{-}C_{16})$烷氧基、全氟$(C_1\text{-}C_{12})$烷氧基、$(C_3\text{-}C_{12})$环烷氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$双环烷氧基、$(C_7\text{-}C_{14})$三环烷氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基$(C_1\text{-}C_6)$烷基、$(C_6\text{-}C_{12})$芳基$(C_1\text{-}C_6)$烷氧基、全氟$(C_6\text{-}C_{12})$芳氧基、全氟$(C_6\text{-}C_{12})$芳基$(C_1\text{-}C_3)$烷氧基、通式(A)的基团：

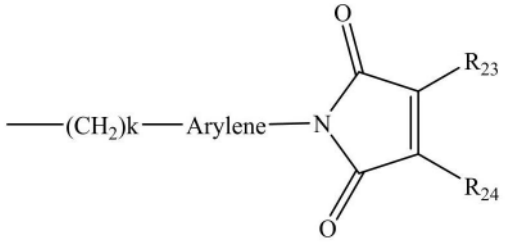
[0070] -Z-Aryl(A)；

[0071] 通式(A1)的基团：

[0072] 

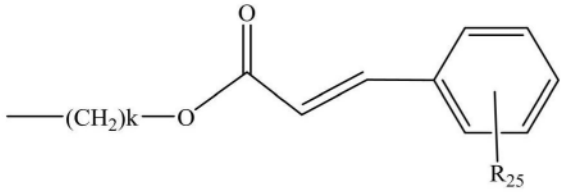
(A1)；

[0073] 通式(A2)的基团：

[0074] 

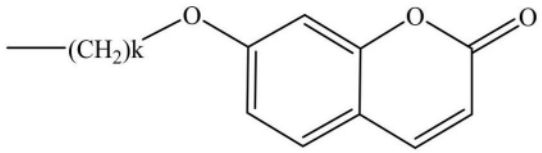
（A2）；

[0075] 通式(A3)的基团：

[0076] 

及
（A3）；

[0077] 通式(A4)的基团：

[0078] 

（A4）；

[0079] 其中：

[0080] Z选自包括以下的组：

[0081] O、CO、C(O)O、OC(O)、OC(O)O、S、$(CR_{17}R_{18})_b$、O$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$O、C(O)$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$C(O)、C(O)O$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$C(O)O、OC(O)$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$OC(O)、$(CR_{17}R_{18})_b$OC(O)O、$(CR_{17}R_{18})_b$OC(O)O$(CR_{17}R_{18})_b$、OC(O)O$(CR_{17}R_{18})_b$、S$(CR_{17}R_{18})_b$、$(CR_{17}R_{18})_b$S、$(SiR_{17}R_{18})_b$、O$(SiR_{17}R_{18})_b$、$(SiR_{17}R_{18})_b$O，其中

[0082] R_{17}与R_{18}相同或不同，并且各自独立地选自氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_6)烷氧基、(C_2-C_6)酰基、(C_2-C_6)酰氧基及经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳氧基；

[0083] b为0～12的整数；

[0084] 芳基选自包括经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯基及经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的三联苯基、经取代或未经取代的蒽基、经取代或未经取代的芴基的组，其中所述取代基选自包括卤素、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_6)烷基、全氟(C_1-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基、全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_{16})烷氧基、全氟(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})芳氧基、(C_6-C_{12})芳氧基(C_1-C_6)烷基、(C_6-C_{12})芳基(C_1-C_6)烷氧基、全氟(C_6-C_{12})芳氧基及全氟(C_6-C_{12})芳基(C_1-C_3)烷氧基的组；

[0085] k为1～12的整数；

[0086] R_{23}、R_{24}及R_{25}相同或不同，并且各自独立地选自包括氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、全氟(C_1-C_{12})烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基及全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基的组；或者

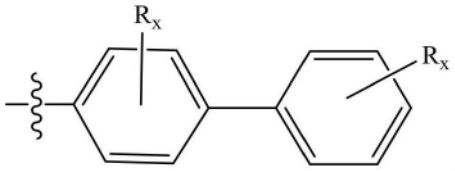
[0087] R_{23}和R_{24}与这些所连接的居间碳原子一同形成经取代或未经取代的(C_5-C_{14})单环、

(C_5-C_{14})双环或(C_5-C_{14})三环;并且亚芳基为经取代或未经取代的二价(C_6-C_{14})芳基;

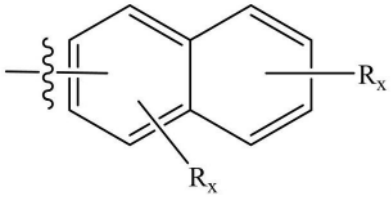
[0088] 或者

[0089] R_1及R_2之一、R_3及R_4之一与这些所连接的碳原子一同形成经取代或未经取代的(C_5-C_{14})单环、(C_5-C_{14})双环、(C_5-C_{14})三环。

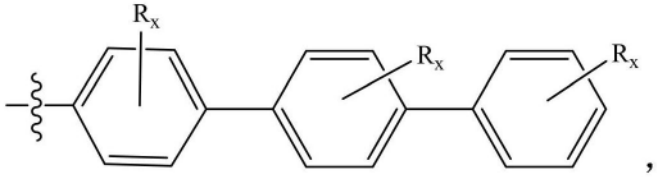
[0090] 更具体而言,本说明书中定义的芳基为下述通式的经取代或未经取代的联苯基:

[0091] ,

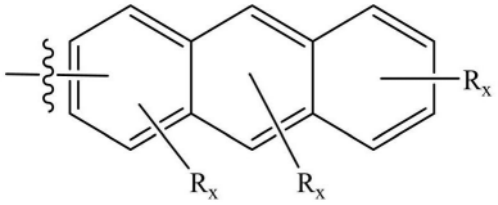
[0092] 下述通式的经取代或未经取代的萘基:

[0093] ,

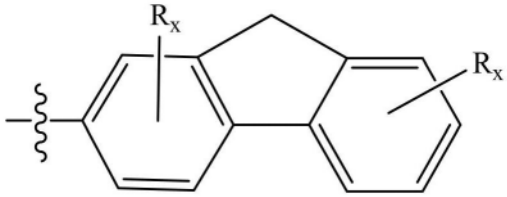
[0094] 下述通式的经取代或未经取代的三联苯基:

[0095] ,

[0096] 下述通式的经取代或未经取代的蒽基:

[0097] ,

[0098] 下述通式的经取代或未经取代的芴基:

[0099] ;

[0100] 其中R_x在每次出现时独立地选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基或(C_6-C_{10})芳基;

[0101] 本说明书中记载的通式(V)的单体在文献中已有记载,或者能够通过本领域技术人员已知的任何方法制备而制造这种或类似类型的单体。

[0102] 另外,本说明书中记载的单体容易进行乙烯基加成本体聚合,即以不添加任何溶剂的非掺杂形式,使用本书明书中记载的有机钯化合物等过渡金属前催化剂,通过乙烯基加成聚合进行。例如参见美国专利第7,442,800B2号及第7,759,439B2号,其相关部分通过参考引入本说明书中。本说明书中所使用的术语“本体聚合”应具有本领域普遍认可的含

义。即，通常在实质上不存在溶剂的条件下进行聚合反应。然而，在一些情况下，反应介质中存在少量溶剂。例如，如本说明书中所述，少量的溶剂可用于溶解通式(I)的有机钯化合物、光酸产生剂或光敏剂，或者将通式(I)的有机钯化合物、光酸产生剂或光敏剂传送至反应介质中。并且，可以使用一些溶剂来降低单体的粘度。能够在反应介质中使用的溶剂的量相对与所采用的溶剂的总重量，可以在0～5重量％的范围内。溶解通式(I)的有机钯化合物、光酸产生剂或光敏剂的任意合适的溶剂和/或单体均可用于本发明中。这种溶剂的例子包括烷烃、环烷烃、芳香族化合物(例如甲苯)、酯溶剂(例如乙酸乙酯)、THF、二氯甲烷、二氯乙烷等。

[0103] 有利的是现已发现，一种以上的单体本身可用于溶解通式(I)的有机钯化合物或光酸产生剂或光敏剂，因此可避使免用溶剂。另外，一种单体本身能够用作其他单体的溶剂，因此不需要追加溶剂。例如，若通式(V)的第一单体在室温下为固体，则在室温下为液体的通式(V)的第二单体能够用作固体的通式(V)的第一单体的溶剂，反之亦然。因此，在这种情况下，本发明的组合物中能够采用一种以上的单体。

[0104] 在一些实施方式中，用于本发明的组合物的通式(V)的单体可用作对本体聚合中获得的聚合物膜赋予高折射率的高折射率材料。通常，适用于本发明的通式(V)的单体的特征在于折射率至少为1.5。在一些实施方式中，通式(V)的单体的折射率高于1.5。在一些其他实施方式中，通式(V)的单体的折射率在约1.5～1.6的范围内。在又一些其他实施方式中，通式(V)的单体的折射率高于1.55、高于1.6或高于1.65。在另一些其他实施方式中，折射率甚至高于1.7。

[0105] 在一些其他实施方式中，通常认为通式(V)的单体也可用作粘度调节剂。因此，通常，在室温下为液体的通式(V)的单体能够与作为固体或高粘度液体的其他通式(V)的单体结合使用。

[0106] 在本发明的又一些实施方式中，本发明的组合物包含通式(V)的至少两种不同单体且呈粘度低于100厘泊的透明液体状。通常，本发明的组合物显示出低于100厘泊的低粘度。在一些实施方式中，本发明的组合物的粘度低于90厘泊。在一些其他实施方式中，本发明的组合物的粘度在约10～100厘泊的范围内。在又一些其他实施方式中，本发明的组合物的粘度低于80cP、低于60cP、低于40cP、低于20cP。在另一些其他实施方式中，本发明的组合物的粘度甚至可以低于20cP。

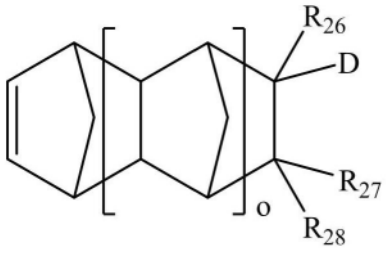
[0107] 本发明的组合物包含两种单体时，单体可以以任意带来预期效果(包括折射率改善或粘度改善或两者均得到改善、或者根据最终应用所需的任何其他性质)的所需量存在。因此，通式(V)的第一单体与通式(V)的第二单体的摩尔比可以为0:100～100:0。即，在特定应用中，通式(V)的单体仅能够使用一种。换言之，能够使用任意量的这两种单体。在一些实施方式中，通式(V)的第一单体与通式(V)的第二单体的摩尔比在1:99～99:1的范围内；在一些其他实施方式中，该摩尔比为5:95～95:5；该摩尔比为10:90～90:10；该摩尔比为20:80～80:20；该摩尔比为30:70～70:30；该摩尔比为60:40～40:60；该摩尔比为50:50等。

[0108] 通常，根据本发明的组合物包含上述通式(V)的一种以上的单体，如下所述，可以选择各种实施方式的组合物以对该实施方式赋予预期用途所需的性质，由此能够根据各种特定用途调整实施方式。因此，在一些实施方式中，本发明的组合物包含通式(V)的两种以上的不同单体，例如包含通式(V)的三种不同单体或通式(V)的四种不同单体。

[0109] 例如，如上所述，通过适当组合通式(V)的不同单体，能够将组合物调整为具有所需折射率、粘度及光透射性质以及其他性质。另外，需要包括适于根据最终用途提供所需光学性质的其他聚合物材料或单体材料。因此，本发明的组合物还能够包括带来预期效果的其他高折射率聚合物材料。这种聚合物的例子无任何限制地包括聚(α-甲基苯乙烯)、聚(乙烯基-甲苯)、α-甲基苯乙烯与乙烯基-甲苯的共聚物等。

[0110] 有利的是进而发现，本发明的组合物能够进一步包含与通式(V)的单体不同的单体。在一些实施方式中，根据本发明的组合物可以进一步包含选自通式(VI)或通式(VII)的单体中的一种以上的单体。

[0111] 通式(VI)的单体为：

[0112] 

(VI)

[0113] 其中：

[0114] o为0～2的整数；

[0115] D为$SiR_{29}R_{30}R_{31}$或选自以下的基团：

[0116] $-(CH_2)_c-O-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ (E)；

[0117] $-(CH_2)_c-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ (F)；及

[0118] $-(SiR_{29}R_{30})_c-O-SiR_{29}R_{30}R_{31}$ (G)；其中

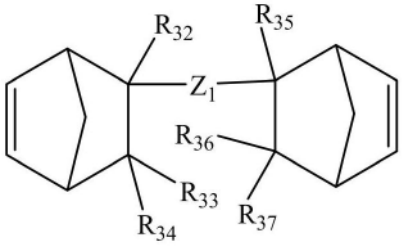
[0119] c为1～10的整数，且其中一个以上的CH_2任意地被(C_1-C_{10})烷基或(C_1-C_{10})全氟烷基取代；

[0120] R_{26}、R_{27}及R_{28}相同或不同，且各自独立地选自氢、卤素及烃基，其中烃基选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})双环烷氧基、(C_7-C_{14})三环烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基(C_1-C_3)烷基及(C_6-C_{10})芳氧基；且

[0121] R_{29}、R_{30}及R_{31}各自独立地为甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_9)烷基、经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_9)烷氧基或经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳氧基。

[0122] 现已发现，在本发明的这一方面，通式(VI)的单体进一步提供了优点。即，取决于单体性质的通式(VI)的单体可对组合物赋予高或低的折射率，因此能够进行调整以满足需要。另外，通式(VI)的单体通常会提高粘合性质，因此能够用作“粘合调节剂”。最后，通式(VI)的单体可显示出对前催化剂和/或活化剂的低粘度及良好的溶解性以及各种其他优点。

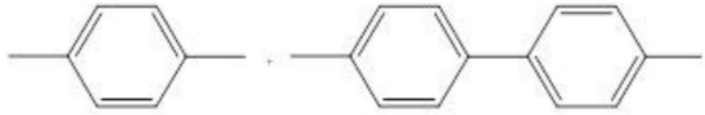
[0123] 通式(VII)的单体为：

[0124] 

(VII)

[0125] 其中：

[0126] Z_1选自包括经取代或未经取代的(C_1-C_{12})亚烷基、$-(CH_2)_dO(CH_2)_e-$、$-(CH_2)_d(SiR_{38}R_{39})(OSiR_{40}R_{41})_f(CH_2)_e-$的组，其中d、e及f独立地为0～6的整数，$R_{38}$、$R_{39}$、$R_{40}$及$R_{41}$相同或不同，且各自独立地选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基，并且亚芳基选自以下基团：

[0127]  及

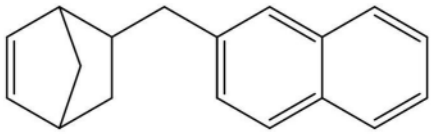
[0128] 

[0129] R_{32}、R_{33}、R_{34}、R_{35}、R_{36}及R_{37}相同或不同，且各自独立地选自氢、卤素及烃基，其中烃基选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})双环烷氧基、(C_7-C_{14})三环烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基(C_1-C_3)烷基或(C_6-C_{10})芳氧基。

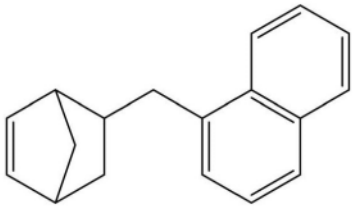
[0130] 通式(VII)的单体为双官能单体，且尤其在Z_1为亚芳基时显示出高折射率。因此，认为使本发明的组合物含有通式(VII)的单体时，通常会提高组合物的折射率且还提高与其他分子的交联性。因此，通过使本发明的组合物含有通式(VII)的单体，能够根据所需应用提高与其他材料的相容性以增强本发明的组合物的性质。

[0131] 在本发明的另一方面，本发明的组合物可以仅包含通式(V)、通式(VI)或通式(VII)的一种单体。即，通式(V)至(VII)的任意单体足以形成本发明的组合物。在另一些实施方式中，本发明的组合物以任意所需比例包含通式(V)至(VII)的任意两种单体。在另一些实施方式中，本发明的组合物以任意所需比例、任意组合方式包含通式(V)至(VII)的任意三种单体。通式(V)至(VII)的单体的所有可能的排列及组合均为本发明的一部分。

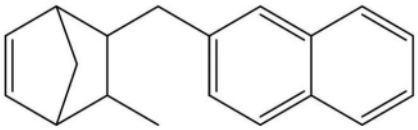
[0132] 因此，在通式(V)的单体的范围内的任何单体均能够用于本发明的组合物中。通式(V)的单体的代表性例子无任何限制地包括以下：

[0133] 

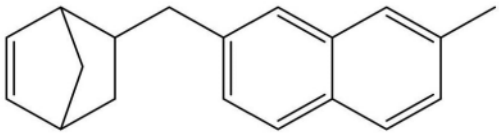
2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）萘；



1-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）萘；

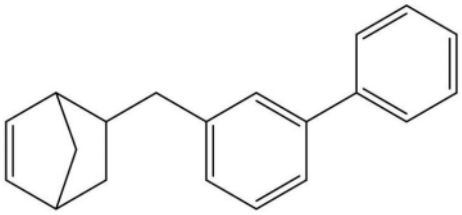


2-（（3-甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）甲基）萘；

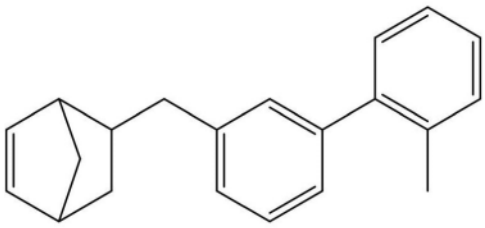


2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）-7-甲基萘；

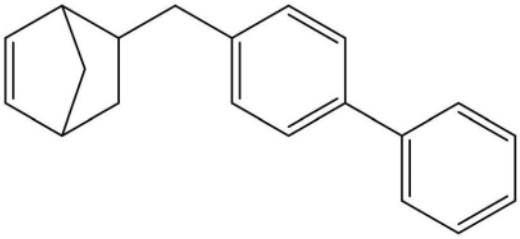
[0134]



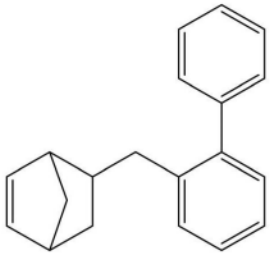
5-（[1,1'-联苯]-3-基甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



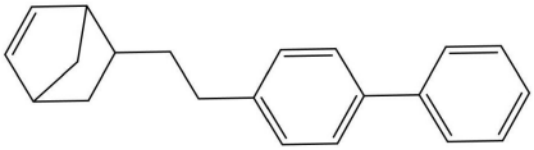
5-（（2'-甲基-[1,1'-联苯]-3-基）甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



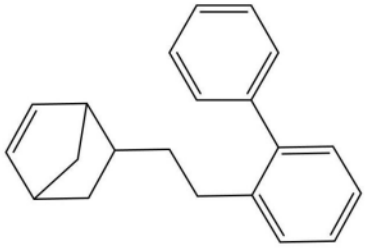
5-（[1,1'-联苯]-4-基甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



5-（[1,1'-联苯]-2-基甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

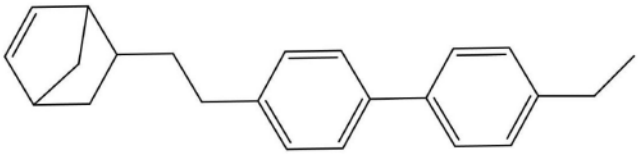


5-（2-（[1,1'-联苯]-4-基）乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯（NBEtPhPh）；

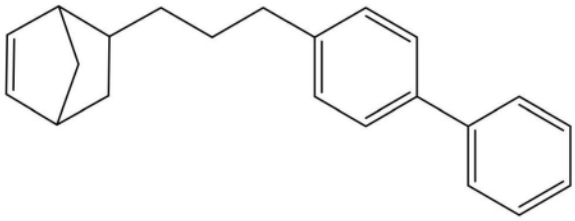


[0135]

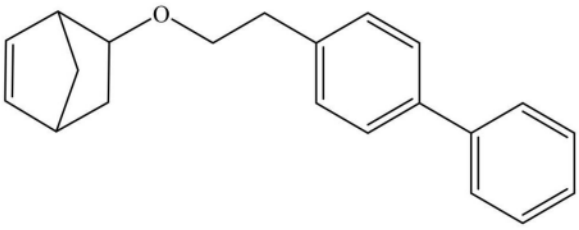
5-（2-（[1,1'-联苯]-2-基）乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



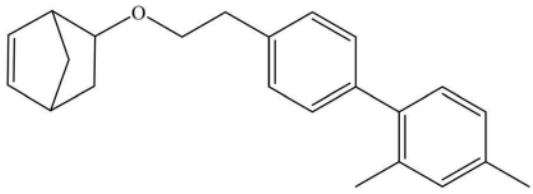
5-（2-（4'-乙基-[1,1'-联苯]-4-基）乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



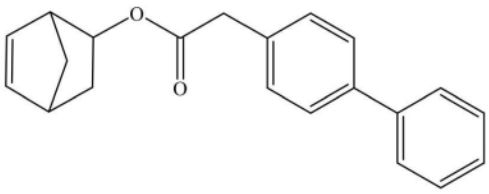
5-（3-（[1,1'-联苯]-4-基）丙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



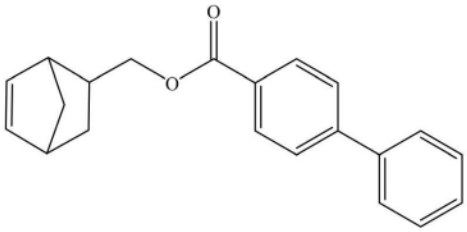
5-（2-（[1,1'-联苯]-4-基）乙氧基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



5-（2-（2',4'-二甲基-[1,1'-联苯]-4-基）乙氧基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

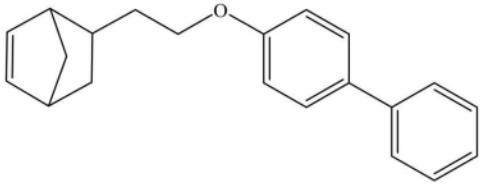


双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基 2-（[1,1'-联苯]-4-基）乙酸酯；

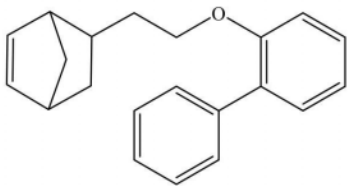


双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基[1,1'-联苯]-4-羧酸酯；

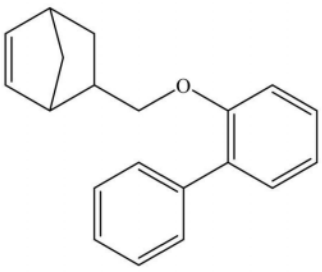
[0136]



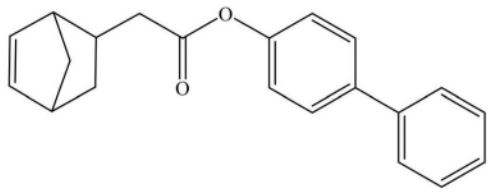
5-（2-（[1,1'-联苯]-4-基氧基）乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



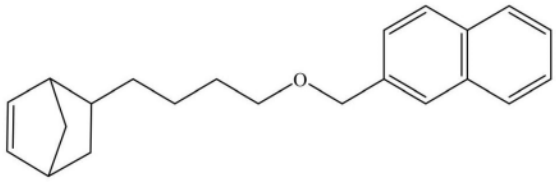
5-（2-（[1，1'-联苯]-2-基氧基）乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯（NBEtOPhPh）；



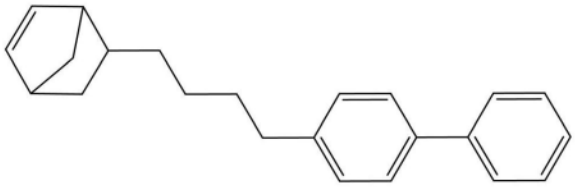
5-（2-（[1,1'-联苯]-2-基氧基）甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯（NBMeOPhPh）；



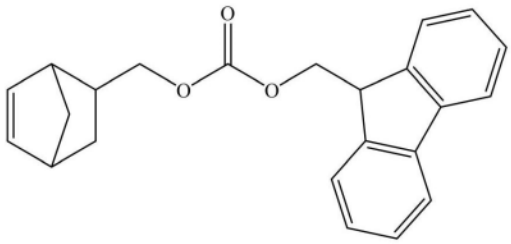
[1,1'-联苯]-4-基 2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）乙酸酯；



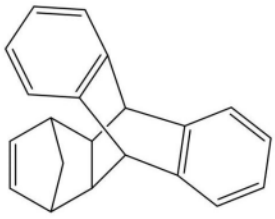
2-（（4-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）丁氧基）甲基）萘；



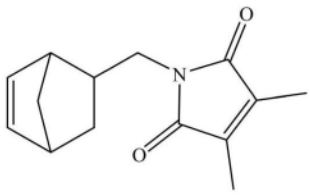
[0137] 5-（4-（[1,1'-联苯]-4-基）丁基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



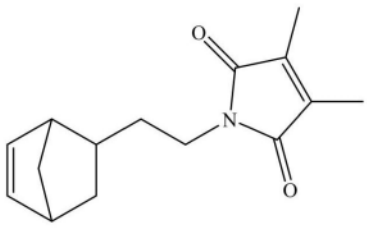
（9H-芴-9-基）甲基（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）碳酸酯；



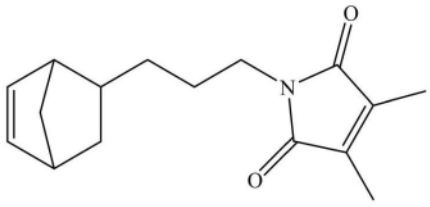
（9R,10S,11R,12S）-9,10-二氢-9,10-[2]双环蒽；



1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（MeDMMINB）；

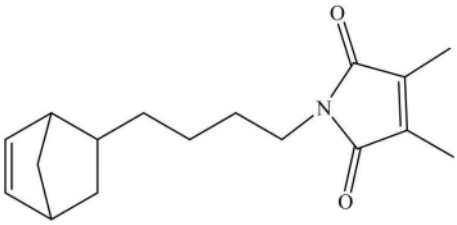


1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（EtDMMINB）；

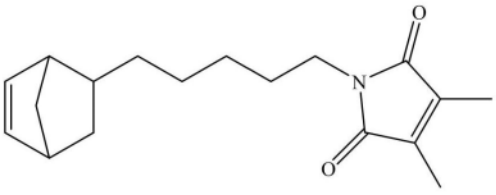


1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基丙基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（PrDMMINB）；

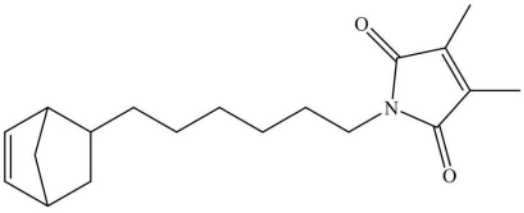
[0138]



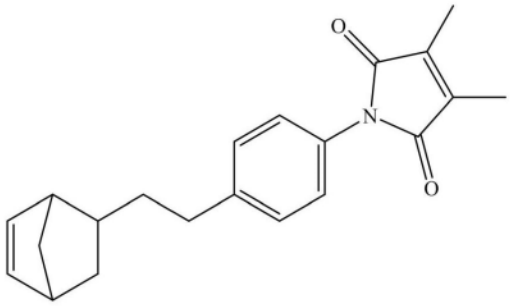
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基丁基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（BuDMMINB）；



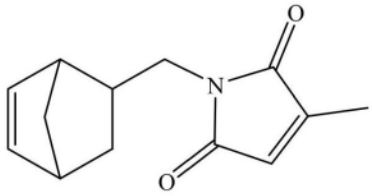
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基戊基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（PentylDMMINB）；



1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基己基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（HxDMMINB）；

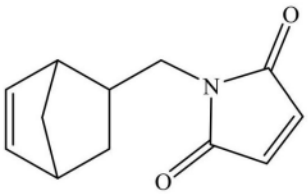


1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基）1,4-亚苯基-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（EtPhDMMINB）；

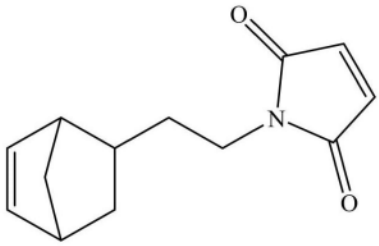


[0139]

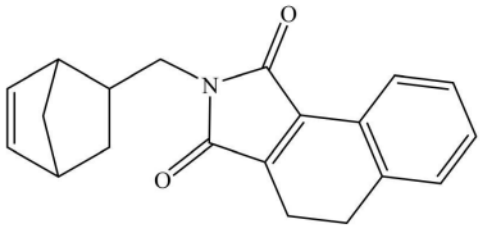
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）-3-甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（MeMMINB）；



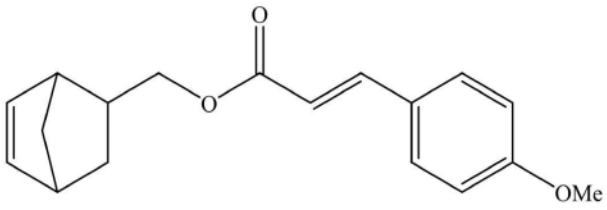
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）-1H-吡咯-2,5-二酮（MeMINB）；



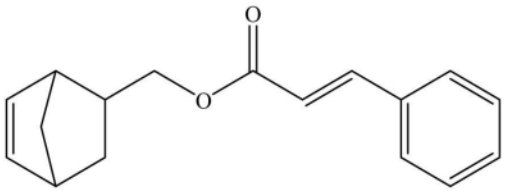
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基）-1H-吡咯-2,5-二酮（EtMINB）；



NBDHNMI；

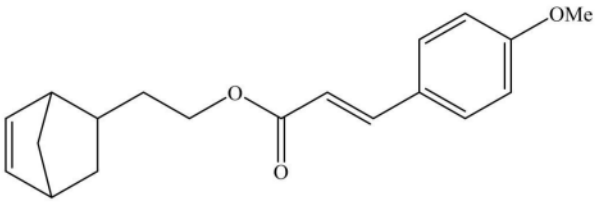


双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基 4-甲氧基-肉桂酸酯（NBMeMeOCinn）；

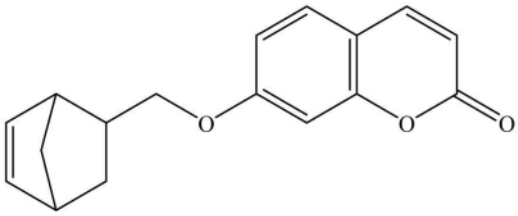


双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基肉桂酸酯（NBMeCinn）；

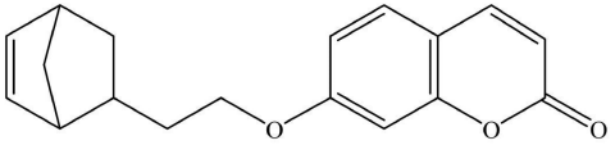
[0140]



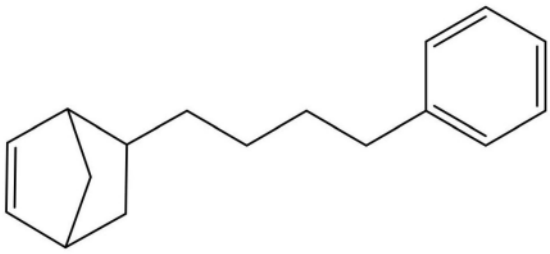
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基 4-甲氧基-肉桂酸酯（NBEtMeOCinn）；



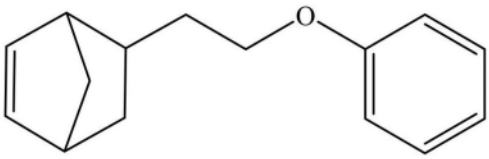
7-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）-2H-苯并吡喃-2-酮（NBMeCoum）；



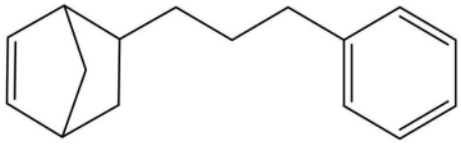
7-（2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）乙氧基）-2H-苯并吡喃-2-酮（NBEtCoum）；



5-（4-苯基丁基）双环[2.2.1]庚-2-烯（phenylbutylNB）；

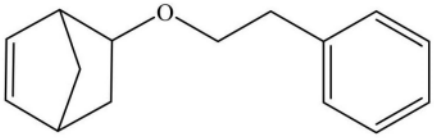


5-（2-苯氧基乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

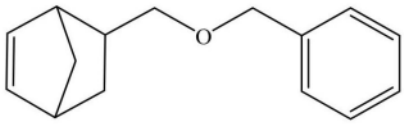


5-（3-苯基丙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

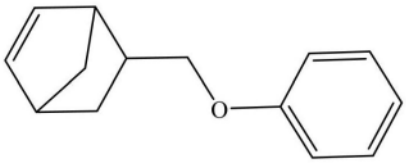
[0141]



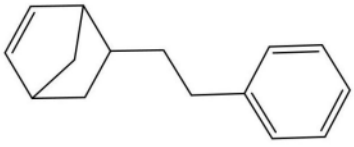
5-苯乙氧基双环[2.2.1]庚-2-烯；



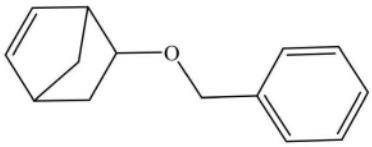
5-（（苄氧基）甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



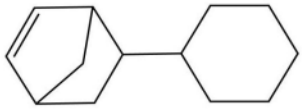
5-（苯氧基甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



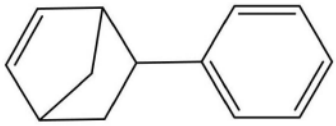
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯（PENB）；



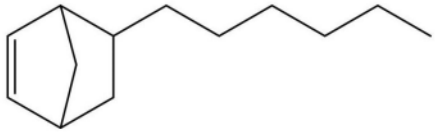
5-（苄氧基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



5-环己基双环[2.2.1]庚-2-烯（cyclohexylNB）；

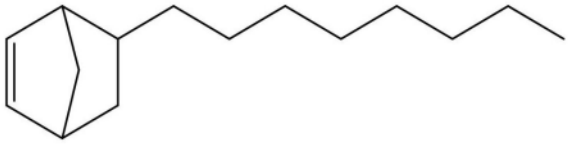


5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯（PhNB）；

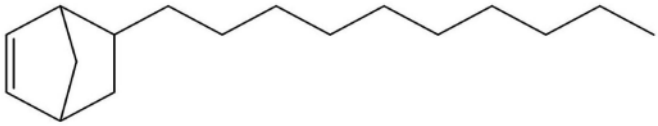


5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯（HexNB）；

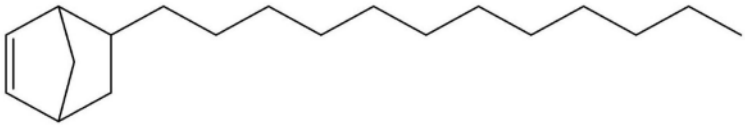
[0142]



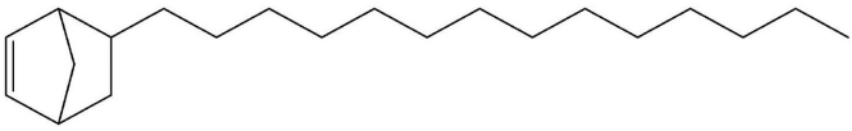
5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯（OctNB）；



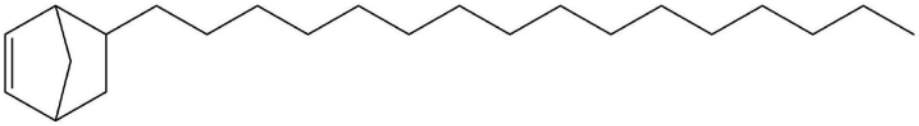
5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯（DecNB）；



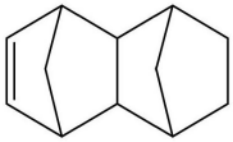
5-十二烷基双环[2.2.1]庚-2-烯（DoDecNB）；



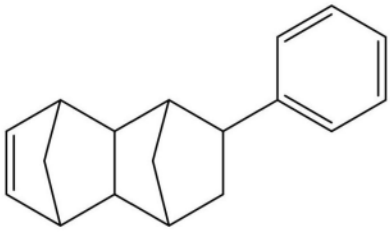
5-十四烷基双环[2.2.1]庚-2-烯（TetraDecNB）；



5-十六烷基双环[2.2.1]庚-2-烯（HexaDecNB）；

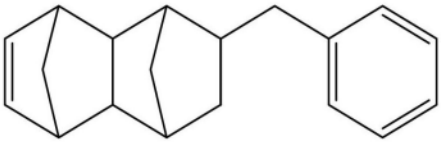


四环十二碳烯（TD）；

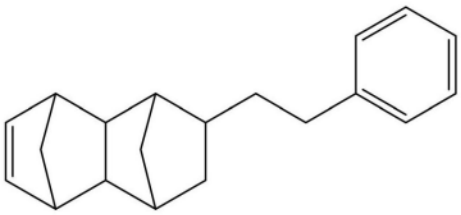


2-苯基-四环十二碳烯（PhTD）；

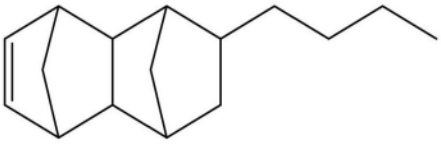
[0143]



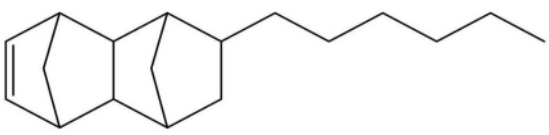
2-苄基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘；



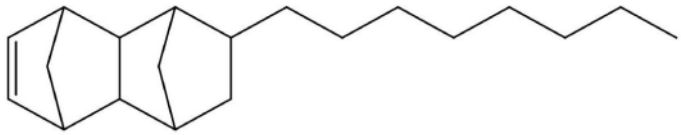
2-苯乙基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘（PETD）；



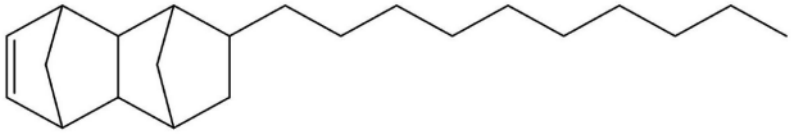
2-丁基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘（ButylTD）；



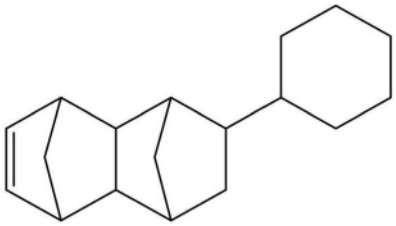
2-己基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘（HexylTD）；



2-辛基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘（OctylTD）；

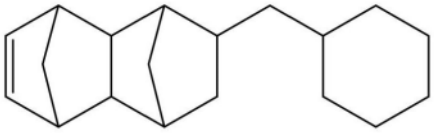


2-癸基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘（DecylTD）；

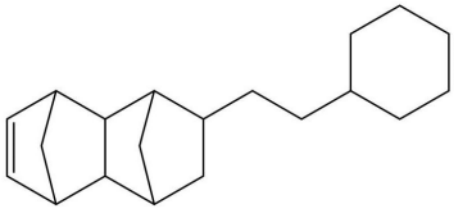


2-环己基-四环十二碳烯（CyclohexylTD）；

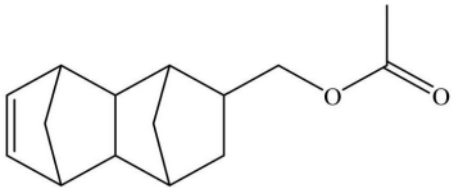
[0144]



2-环己基甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘；

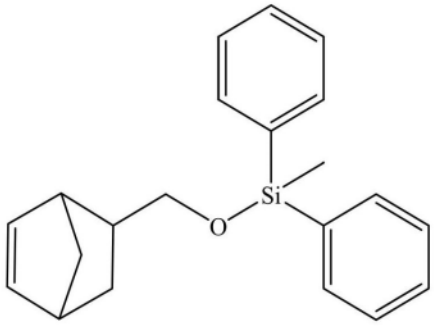


2-环己基乙基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘；

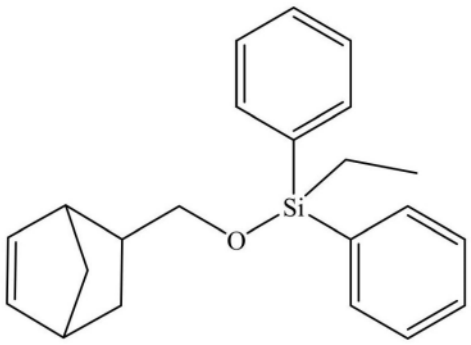


（1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲桥萘-2-基）乙酸甲酯（TDMeOAc）；

[0145] 关于形成本发明的组合物的通式(VI)的单体，认为在通式(VI)的单体的范围内的单体均能够使用。这种类型的例示性单体包括但不限于选自包括以下的组中的单体：

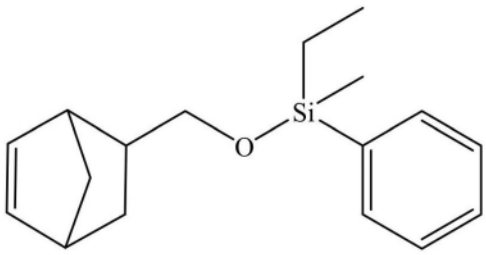


（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）（甲基）二苯基硅烷（$NBCH_2OSiMePh_2$）；

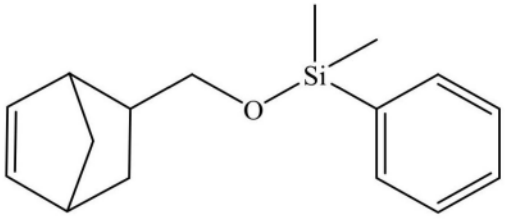


（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）（乙基）二苯基硅烷；

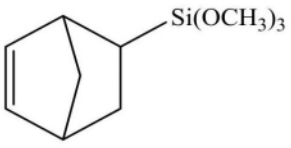
[0146]



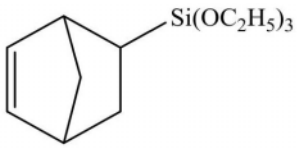
（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）（乙基）（甲基）（苯基）硅烷；



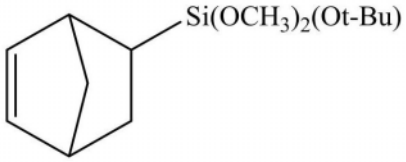
（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）二甲基（苯基）硅烷；



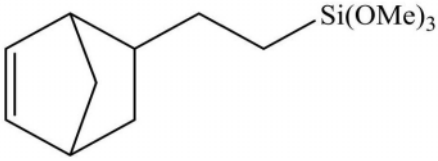
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三甲氧基硅烷；



双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三乙氧基硅烷（TESNB,NBSi（OC_2H_5）$_3$）；

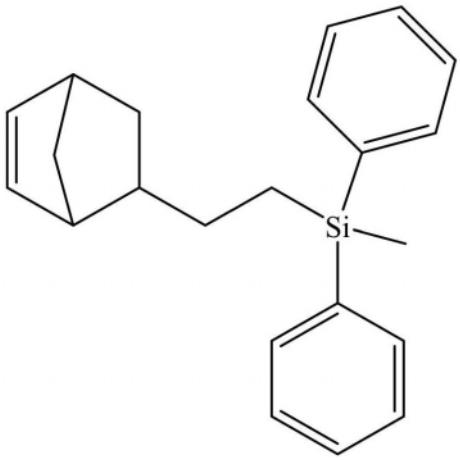


双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基（叔丁氧基）二甲氧基硅烷；

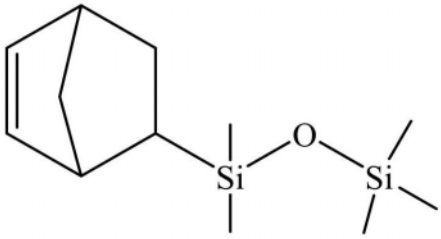


（2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）乙基）三甲氧基硅烷；

[0147]



（2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）乙基）（甲基）二苯基硅烷；及

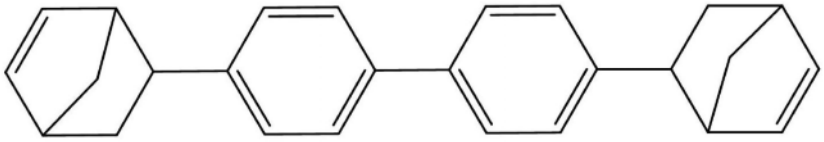


1-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）-1,1,3,3,3-五甲基二硅氧烷。

[0148] 关于形成本发明的组合物的通式(VII)的单体，认为在通式(VII)的单体的范围内的单体均能够使用。这种类型的例示性单体包括但不限于选自包括以下的组中的单体：



1,4-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）苯；

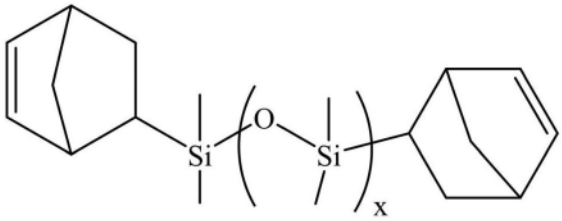


4,4'-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）-1,1'-联苯；



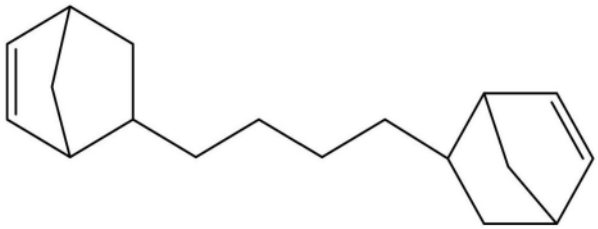
4,4''-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）-1,1':4',1''-三联苯；

[0149]

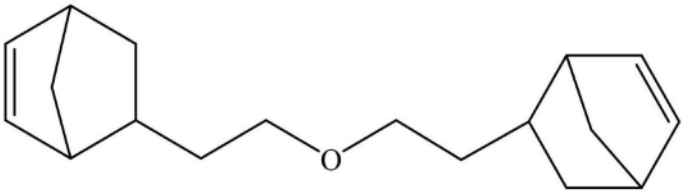


1,3-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷，其中 x=1 时且

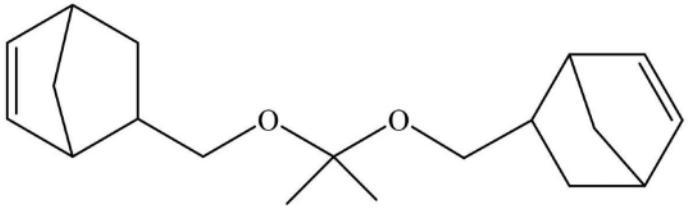
1,5-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷，其中 x=2 时；



1,4-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）丁烷；

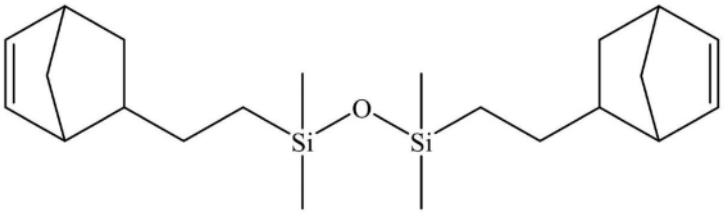


5,5'-（氧基双（乙烷-2,1-二基））双（双环[2.2.1]庚-2-烯）；

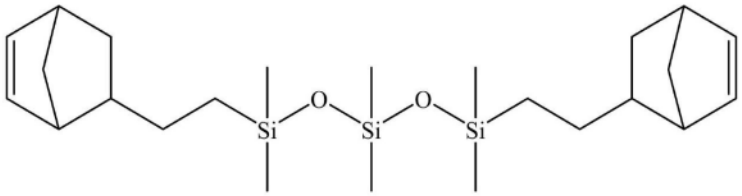


5,5'-((丙烷-2,2-二基双(氧基))双(亚甲基))双(双环[2.2.1]庚-2-烯);

[0150]



1,3-双(降冰片烯基乙基)-1,1,3,3,-四甲基二硅氧烷(BisNBEt-Disiloxane);及



1,5-双(降冰片烯基乙基)-1,1,3,3,5,5,-六甲基三硅氧烷(BisNBEt-Trisiloxane)。

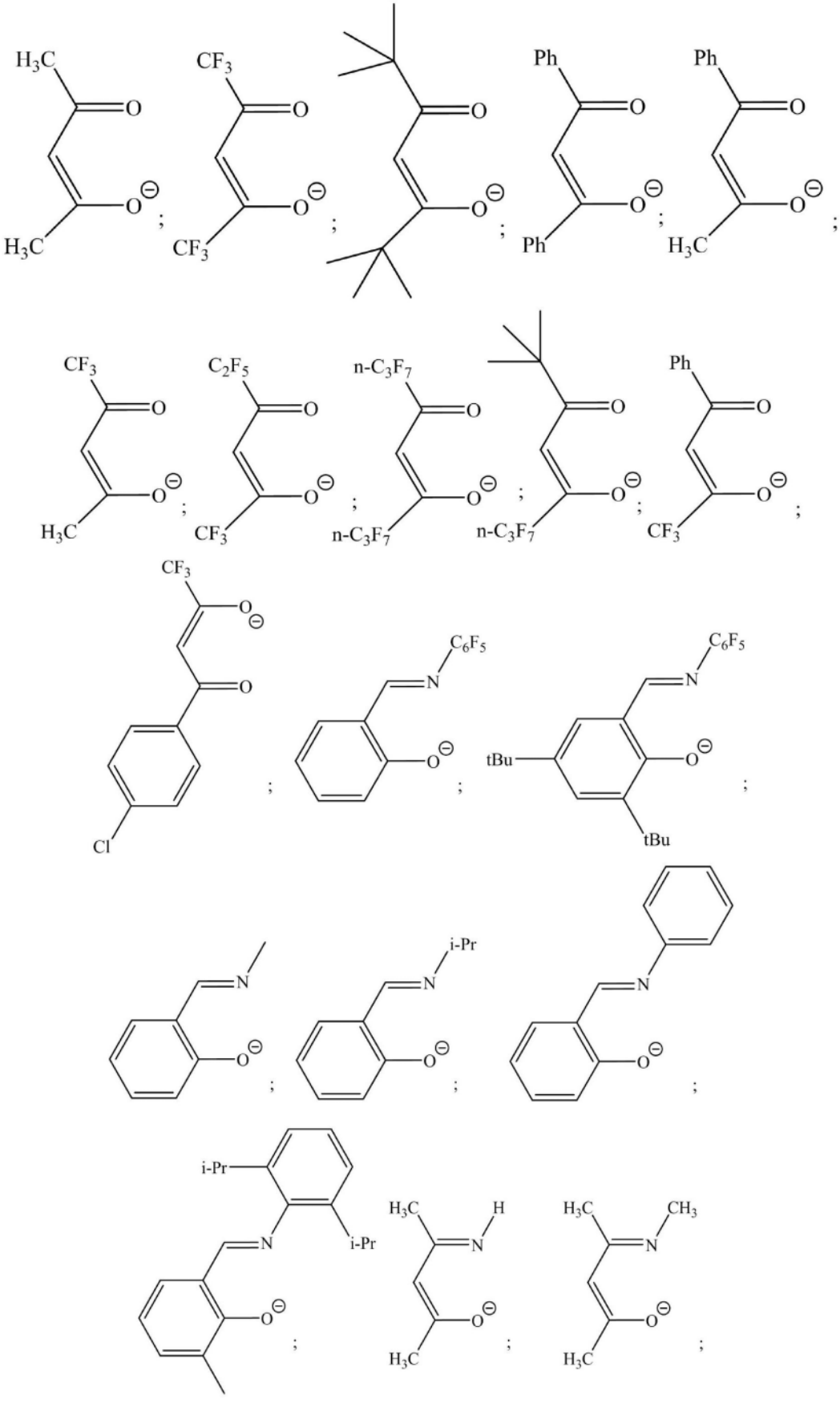
[0151] 在又一些实施方式中,本发明的组合物包含通式(V)的一种以上的单体和通式(VI)的至少一种单体。

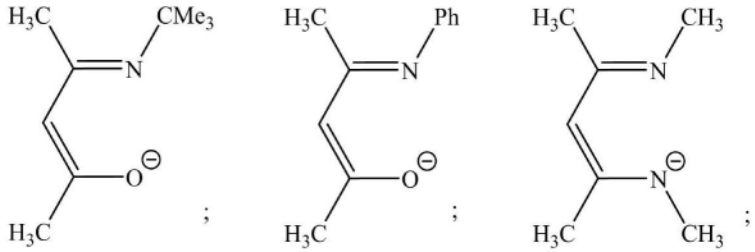
[0152] 在其他实施方式中,本发明的组合物包含通式(VI)的一种以上单体和通式(VII)的至少一种单体,且根据需要包含通式(V)的一种单体。

[0153] 在又一些实施方式中,本发明的组合物包含通式(V)的至少一种单体和通式(VI)的至少一种单体,且根据需要包含通式(VII)的一种单体。

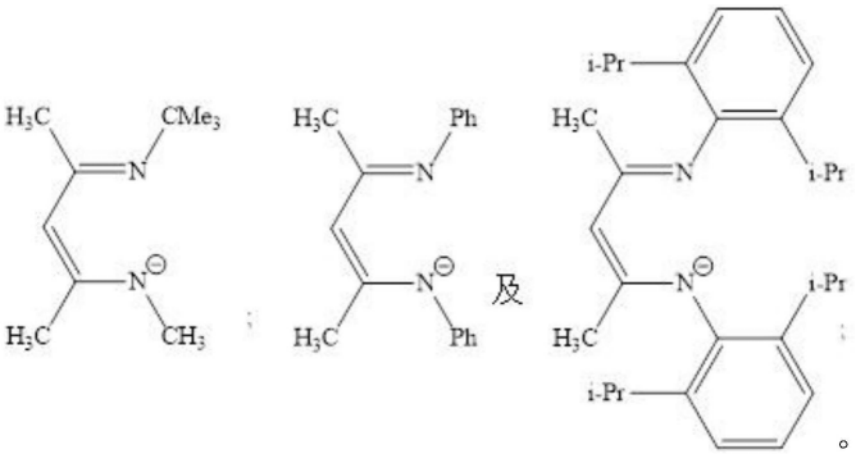
[0154] 在又一些实施方式中,本发明的组合物包含通式(VI)的一种单体,且根据需要包含通式(V)的一种以上单体或通式(VII)的单体。

[0155] 在本发明的又一些实施方式中,组合物包含进行本说明书中记载的本体聚合的通式(I)的任意有机钯化合物。通常,这种合适的通式(I)的有机钯化合物包含选自包括以下的组中的双齿单阴离子配体:

[0156] 

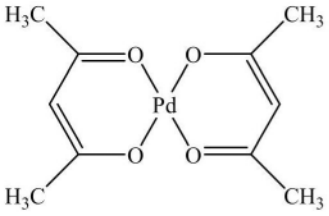


[0157]



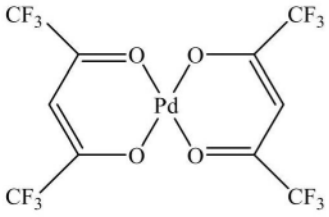
[0158] 适用于本发明的组合物的通式(I)的几种有机钯化合物在文献中已有记载，或者能够通过本领域任何已知的制程容易地制备。例如参见美国专利第7,442,800B2号及第7,759,439B2号，其相关部分通过参考引入本说明书中。

[0159] 能够用于本发明的组合物的通式(I)的例示性有机钯化合物无任何限制地包括以下：

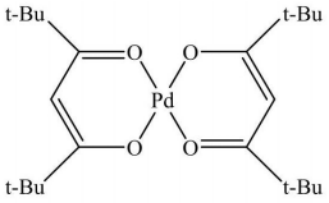


（乙酰丙酮）$_2$钯（Pd（acac）$_2$或Pd304）；

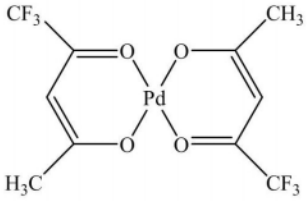
[0160]



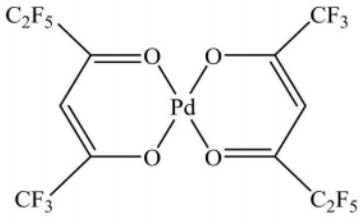
（六氟乙酰丙酮）$_2$钯（Pd（hfac）$_2$或Pd520）；



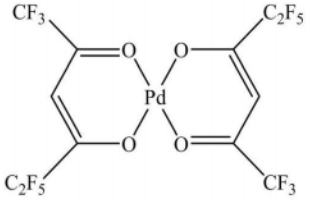
（四甲基庚烯酸酯）$_2$钯（Pd（tmhd）$_2$或Pd473）；



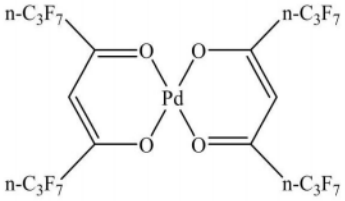
（三氟乙酰丙酮）$_2$钯（Pd（tfacac）$_2$）；



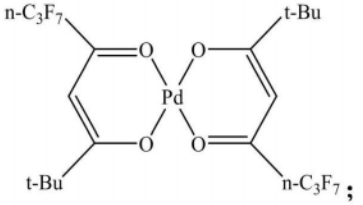
[0161] （1,1,1,5,5,6,6,6-八氟己烷-2,4-二酮）$_2$钯；

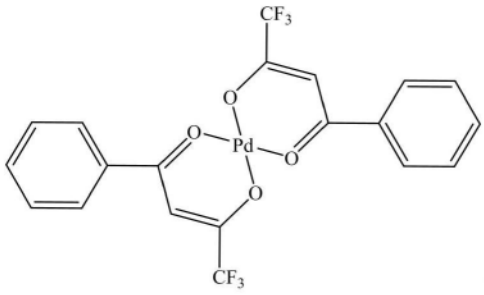


（1,1,1,5,5,6,6,6-八氟己烷-2,4-二酮）$_2$钯（Pd620）；

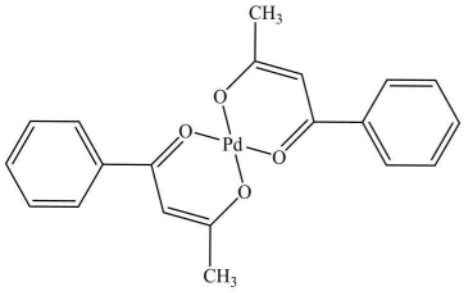


（1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-十四氟壬烷-4,6-二酮）$_2$钯（Pd920）；



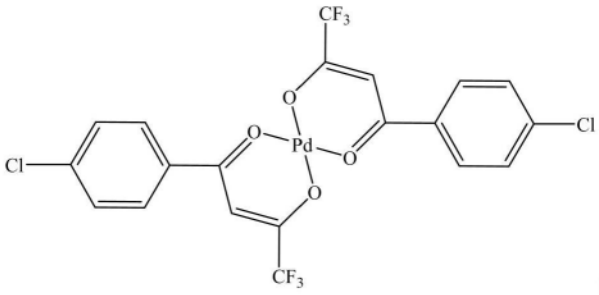


;

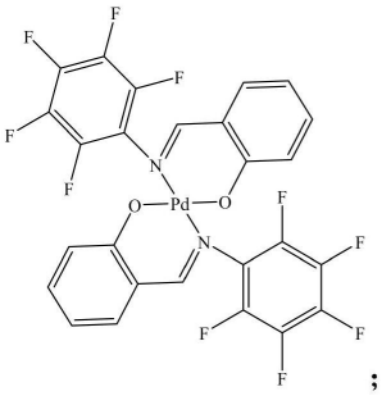


（1-苯基丁烷-1,3-二酮）$_2$钯 Pd428；

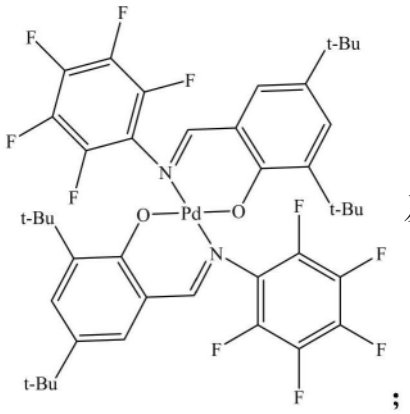
[0162]

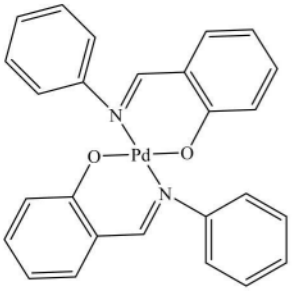


;



;

[0163]  及

[0164] 

（2-（（苯亚氨基）甲基）酚盐）$_2$钯（Pd498）。

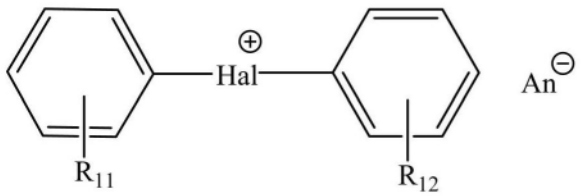
[0165] 如上所述，本发明的组合物进一步包含光酸产生剂，若该光酸产生剂与通式(I)的有机钯化合物和光敏剂组合，则在曝光于本说明书中记载的合适的辐射下时会引发所包含的单体的本体聚合。任意已知的光酸产生剂均能够用于本发明的组合物中，例如，特定卤鎓盐。

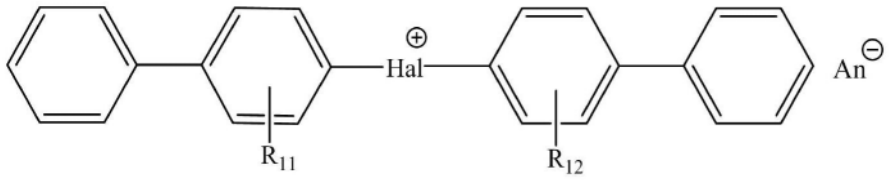
[0166] 在一些实施方式中，将通式(IV_a)的光酸产生剂用于本发明的组合物中：

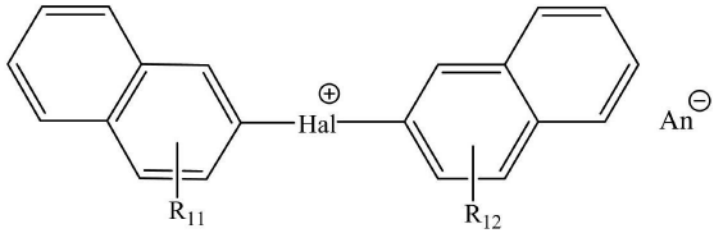
[0167] $Aryl_1\text{-}Hal^{\oplus}\text{-}Aryl_2 \quad An^{\ominus} \quad (IV_a)$

[0168] 其中$Aryl_1$与$Aryl_2$相同或不同，且独立地选自包括经取代或未经取代的苯基、联苯基及萘基的组；Hal为碘或溴；并且An为与阳离子络合物弱配位的弱配位阴离子(WCA)。更具体而言，WCA阴离子作为对阳离子络合物的稳定化阴离子而发挥作用。WCA阴离子在非氧化性、非还原性及非亲核性方面而言为惰性。通常，WCA能够选自硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐、锑酸盐、铝酸盐、硼杂苯(boratabenzene)阴离子、碳硼烷、卤代碳硼烷阴离子、磺酰胺盐(sulfonamidate)及磺酸盐。

[0169] 通式(IV_a)的化合物的代表性例子可列举以下：

[0170]  (IV_b)；

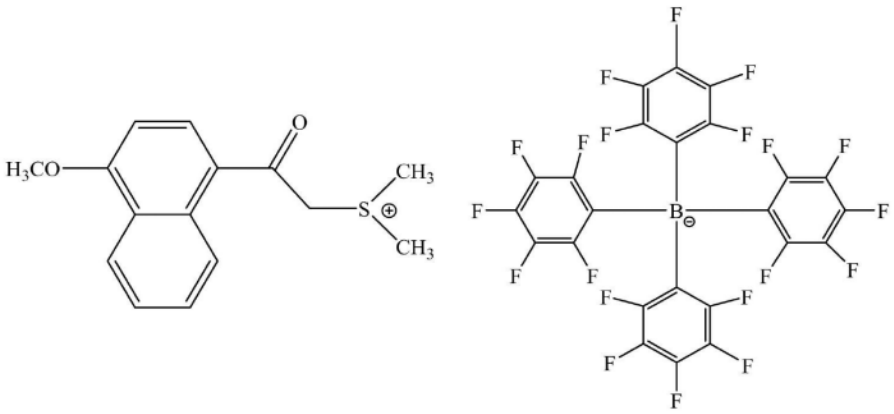
[0171]  及 (IV_c)；

[0172] 

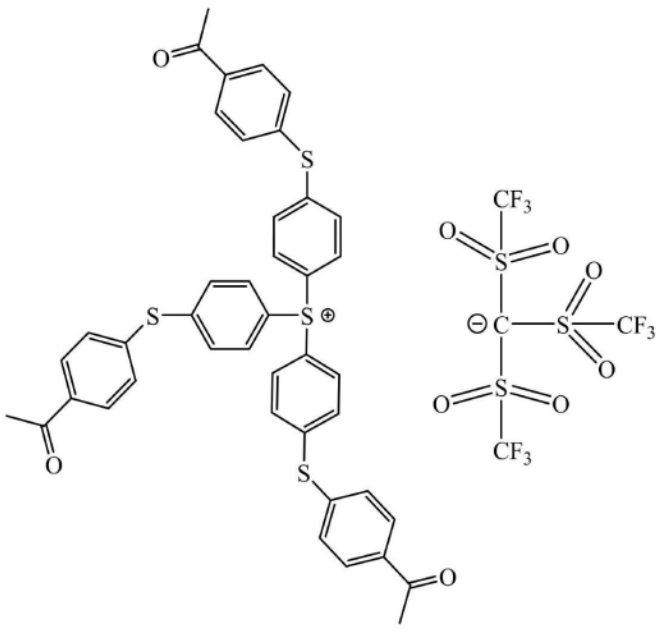
（IV_d）。

[0173] 其中R_{11}及R_{12}如本说明书中所定义。同样地，能够将广泛包括本说明书中所记载的通式(III)的化合物的各种锍盐用作光酸产生剂。

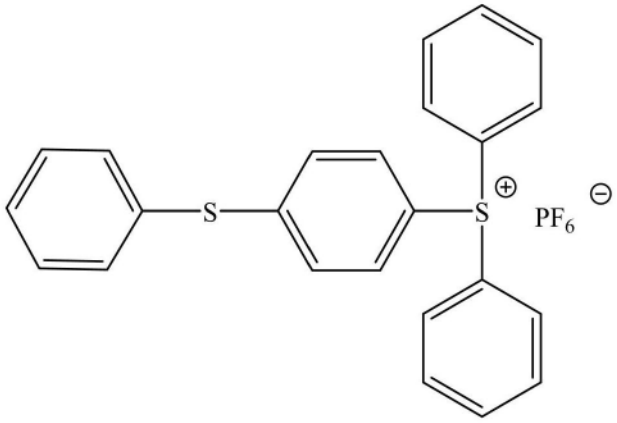
[0174] 因此，能够用于本发明的组合物中的通式(III)的合适的光酸产生剂的非限制性例子可列举以下：



（2-（4-甲氧基萘-1-基）-2-氧代乙基）二甲基锍四（全氟苯基）硼酸盐，为市售品 TAG 382；

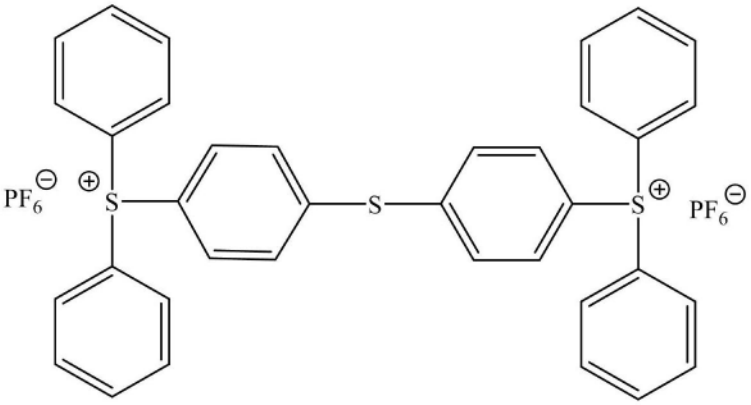
[0175] 

三（4-（（4-乙酰苯基）硫代）苯基）锍三（（三氟甲基）磺酰基）甲烷化物；

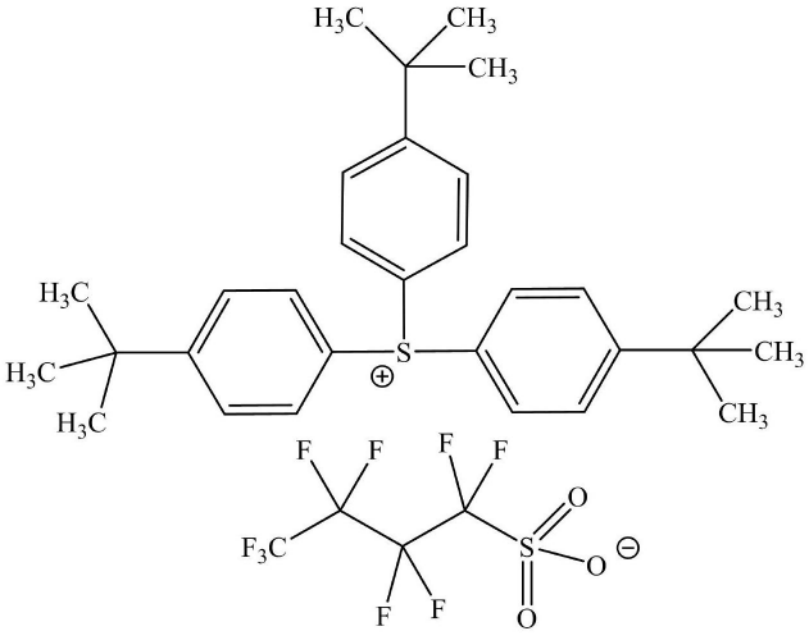


（4-苯硫基）苯基-二苯基锍六氟磷酸盐；

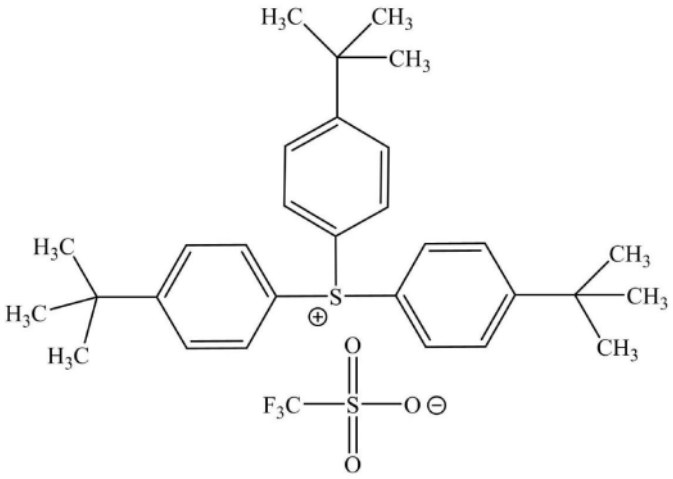
[0176]



双-（三苯基锍）硫化双-六氟磷酸盐；

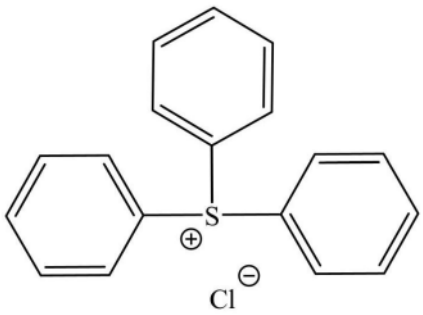


三（4-叔丁基苯基）锍全氟-1-丁烷磺酸盐；

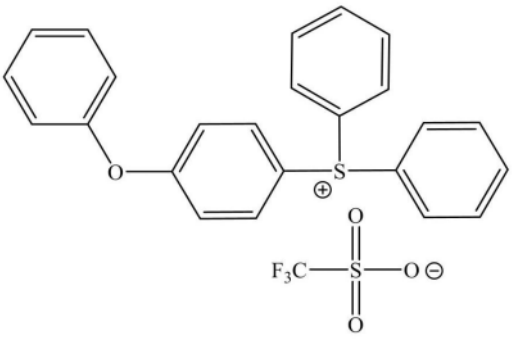


三（4-叔丁基苯基）锍三氟甲磺酸盐；

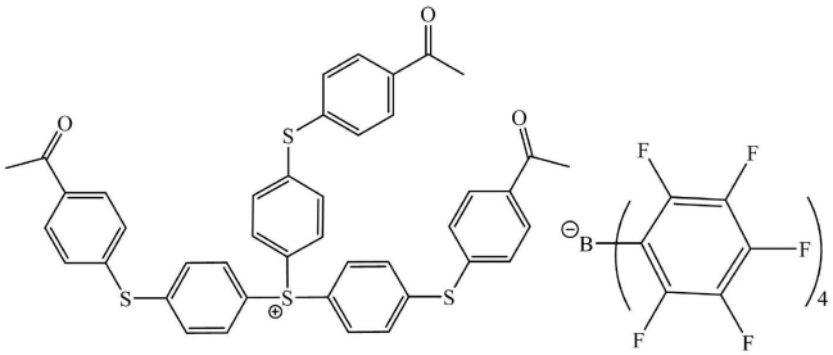
[0177]



三苯基氯化锍；



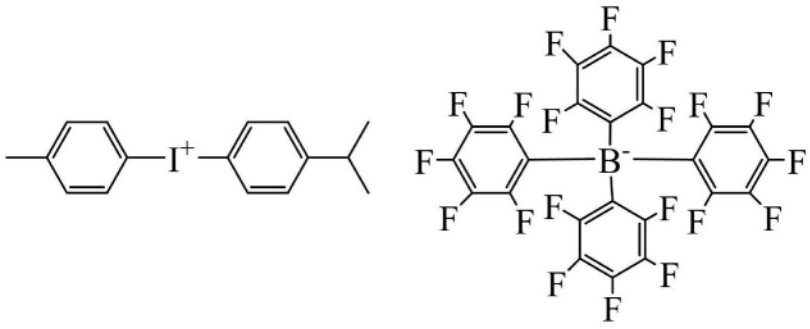
（4-苯氧基苯基）二苯基锍三氟甲磺酸盐；及



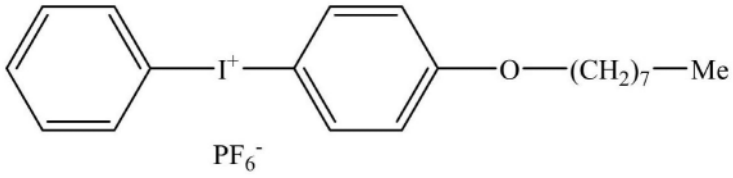
[0178] 三(4-((4-乙酰苯基)硫代)苯基)锍四-五氟苯基硼酸盐(Irgacure PAG290)。

[0179] 能够用于本发明的组合物中的通式(IV)的合适的光酸产生剂的非限制性例子可

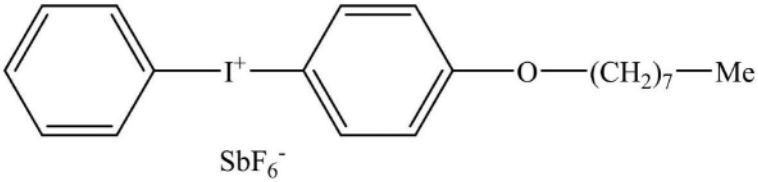
列举以下：

[0180] 

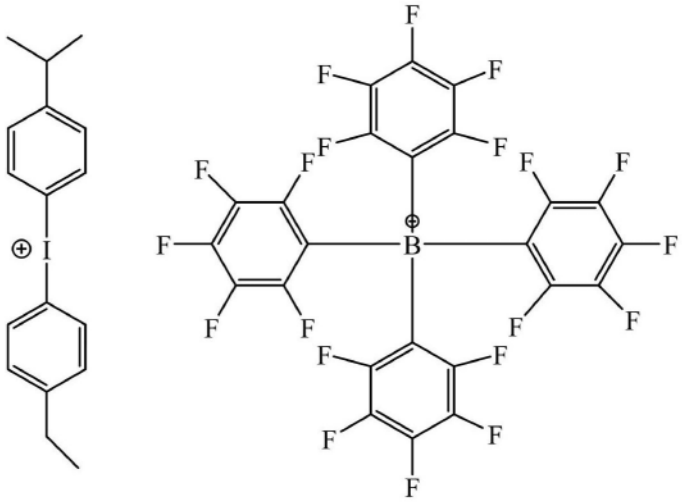
[0181] 甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐，由Bluestar Silicones公司以注册商标Rhodorsil 2074®市售；



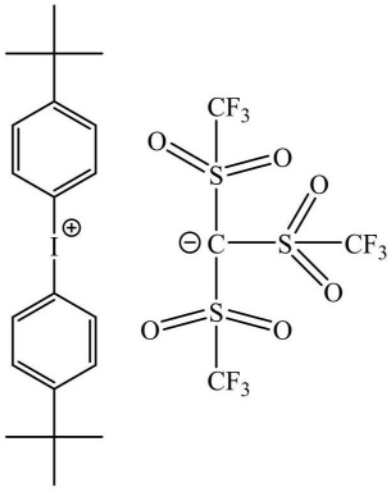
[4-（辛氧基）苯基]-苯基碘鎓（六氟）磷酸盐（OPPI PF_6）；



[4-（辛氧基）苯基]-苯基碘鎓（六氟）锑酸盐（OPPI SbF_6）；

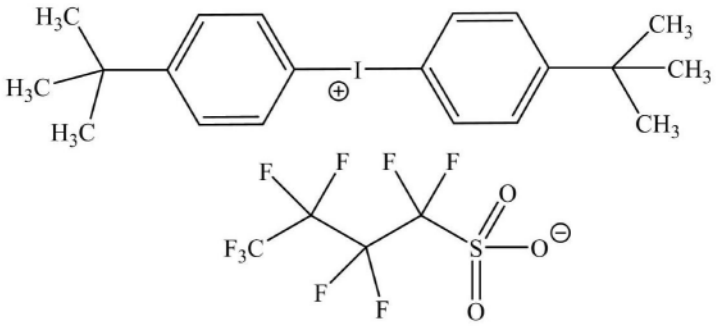
[0182] 

（4-乙基苯基）（4-异丙基苯基）碘鎓四（全氟苯基）硼酸盐；

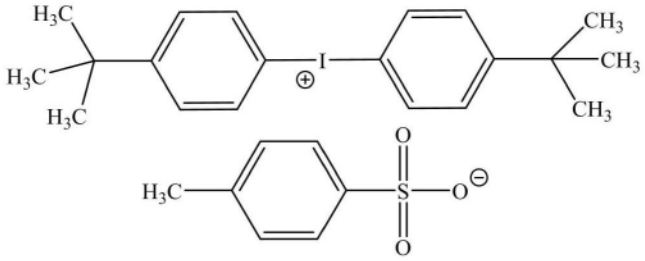


二-（对叔丁基苯基）碘鎓三（三氟甲磺酰基）甲烷化物；

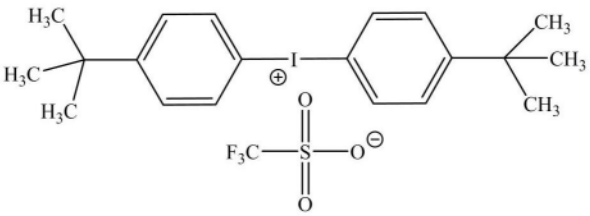
[0183]



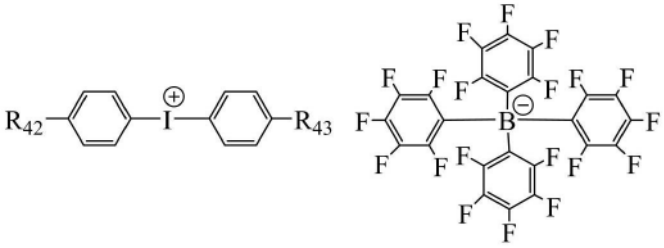
双（4-叔丁基苯基）碘鎓全氟-1-丁烷磺酸盐；



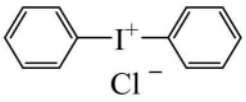
双（4-叔丁基苯基）碘鎓对甲苯磺酸盐；



双（4-叔丁基苯基）碘鎓三氟甲磺酸盐；

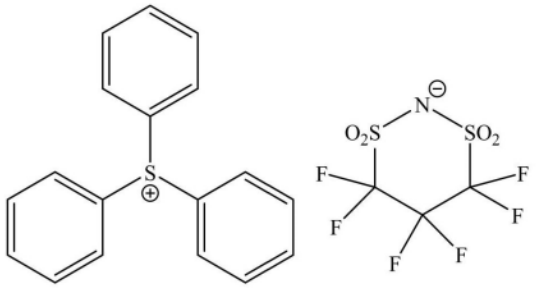
[0184] 

[0185] 其中，R_{42}与R_{43}相同或不同，并且各自独立地选自直链或支链(C_{10}-C_{13})烷基(例如，碘鎓、二苯基-4,4'-二-C_{10}-C_{13}-烷基衍生物)、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐，以注册商标SILCOLEASE UV CATA 243市售；及

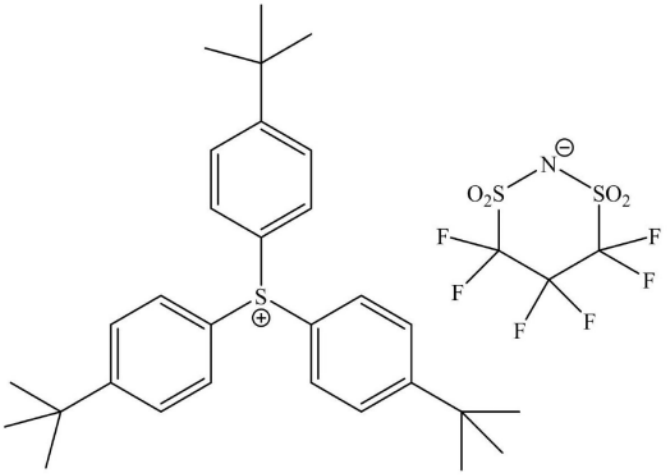
[0186] 

二苯基氯化碘盐。

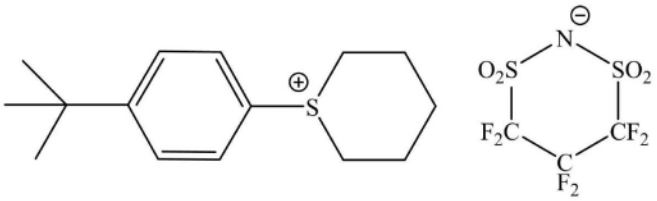
[0187] 能够适于本发明的组合物的其他例示性PAG包括以下：



三苯基锍 4,4,5,5,6,6-六氟-1,3,2-二噻嗪烷(dithiazinane)-2-1,1,3,3-四氧化物；

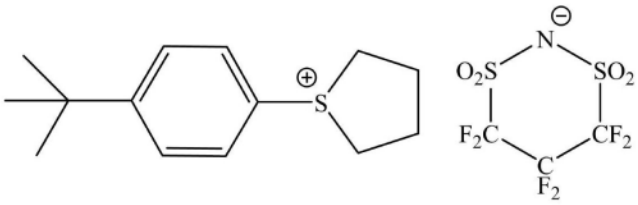
[0188] 

三(4-(叔丁基)苯基)锍 4,4,5,5,6,6-六氟-1,3,2-二噻嗪烷-2-1,1,3,3-四氧化物；

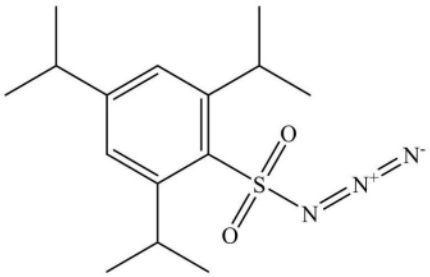


1-（4-（叔丁基）苯基）六氢硫代吡喃鎓 4,4,5,5,6,6-六氟-1,3,2-二噻嗪烷-2-1,1,3,3-四氧化物；

[0189]



1-（4-（叔丁基）苯基）四氢-1H-噻吩-1-鎓 4,4,5,5,6,6-六氟-1,3,2-二噻嗪烷-2-1,1,3,3-四氧化物；及

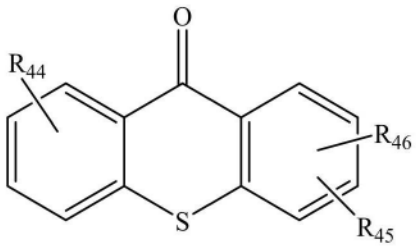


2,4,6-三异丙基苯磺酰基叠氮化物。

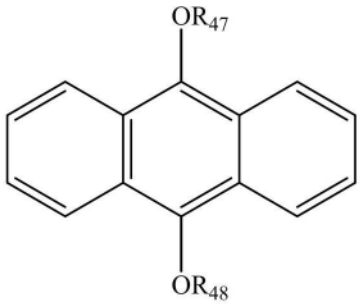
[0190] 然而，在曝光于合适的辐射下时能够使本发明中所使用的通式(I)的有机钯化合物活化的任意其他已知的光酸产生剂也能够用于本发明的组合物中。所有这些化合物均为本发明的一部分。

[0191] 如上所述，本发明的组合物进一步包含光敏剂化合物，该光敏剂化合物在本发明中所使用的光酸产生剂存在下将组合物曝光于合适的辐射下时，会进一步促进活性催化剂的形成。因此，使光酸产生剂和/或通式(I)的有机钯化合物活化的任意合适的敏化剂化合物均能够用于本发明的组合物中。这些合适的敏化剂化合物包括蒽、菲、䓛、苯并芘、荧蒽、红荧烯、芘、氧杂蒽酮、阴丹士林、噻吨-9-酮及它们的混合物。在一些例示性实施方式中，合适的敏化剂组分包括通式(VIII)的化合物或通式(IX)的化合物：

[0192]



(VIII)



(IX)

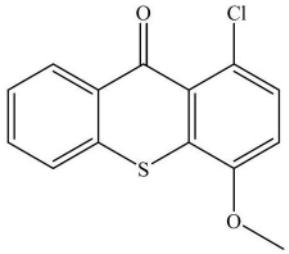
[0193] 其中

[0194] R_{44}、R_{45}及R_{46}相同或不同，并且各自独立地选自包括氢、卤素、羟基、NO_2、NH_2、甲基、

乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})双环烷氧基、(C_7-C_{14})三环烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基(C_1-C_3)烷基、(C_6-C_{10})芳氧基、C(O)(C_1-C_6)烷基、COOH、C(O)O(C_1-C_6)烷基及$SO_2(C_6-C_{10})$芳基的组；

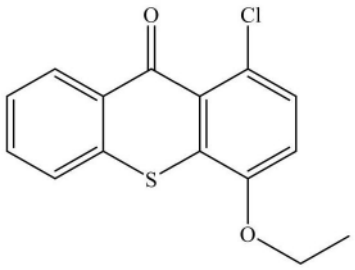
[0195] R_{47}与R_{48}相同或不同，并且各自独立地选自包括甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基及(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基的组。

[0196] 通式(VIII)的化合物或通式(IX)的化合物的代表性例子可以无任何限制地列举以下：

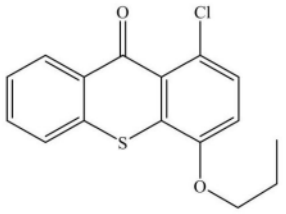


1-氯-4-甲氧基-9H-噻吨-9-酮；

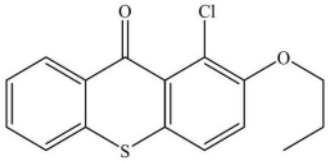
[0197]



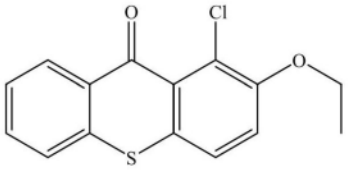
1-氯-4-乙氧基-9H-噻吨-9-酮；



1-氯-4-丙氧基-9H-噻吨-9-酮（由 Lambson 公司以 CPTX 的品名销售）；

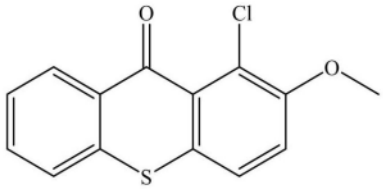


1-氯-2-丙氧基-9H-噻吨-9-酮；

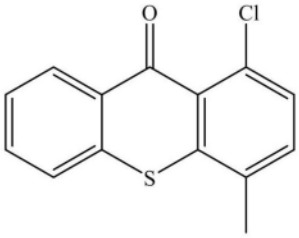


1-氯-2-乙氧基-9H-噻吨-9-酮；

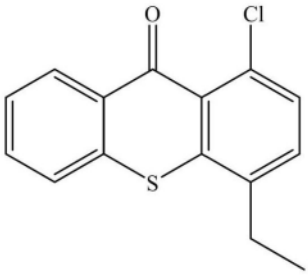
[0198]



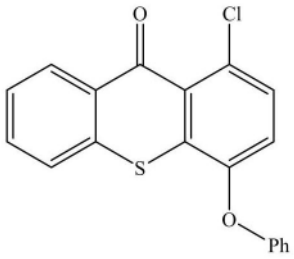
1-氯-2-甲氧基-9H-噻吨-9-酮；



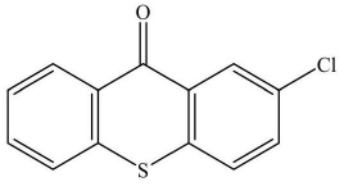
1-氯-4-甲基-9H-噻吨-9-酮；



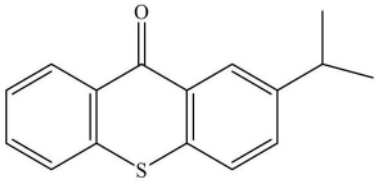
1-氯-4-乙基-9H-噻吨-9-酮；



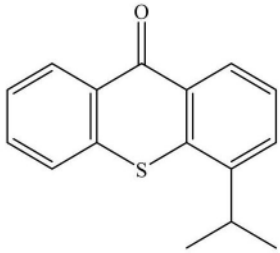
1-氯-4-苯氧基-9H-噻吨-9-酮；



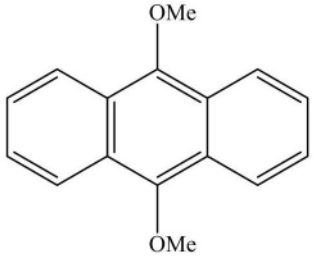
2-氯噻吨-9-酮（CTX）；

[0199] 

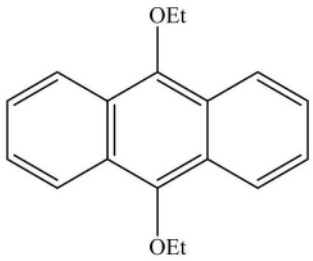
2-异丙基-9H-噻吨-9-酮（ITX）；



4-异丙基-9H-噻吨-9-酮；

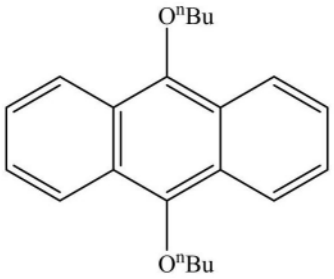


9,10-二甲氧基蒽（DMA）；

[0200] 

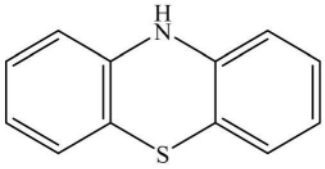
及

9,10-二乙氧基蒽（DEA）；

[0201] 

9,10-二正丁氧基蒽（DBA）。

[0202] 其他合适的光敏剂化合物包括各种经取代和未经取代的吩噻嗪衍生物，例如：

[0203] 

吩噻嗪。

[0204] 通常，光敏剂从辐射光源吸收能量并将该能量转移到所需的基板/反应物中，该光敏剂在本发明中为用于本发明的组合物中的光酸产生剂。在一些实施方式中，通式(III)的化合物或通式(IV)的化合物能够在电磁辐射的特定波长(通常在约240nm～410nm)下被活化。因此，在该电磁辐射下具有活性的任意化合物均能够用于本发明的组合物中，该化合物在能够使用本发明的组合物的各种制造方法(例如包括OLED或三维制造方法)中稳定。在一些实施方式中，使通式(III)或(IV)的化合物活化的辐射波长为260nm。在另一些实施方式中，使通式(V)的化合物活化的辐射波长为310nm。在另一些实施方式中，使通式(V)的化合物活化的辐射波长为365nm。在又一些实施方式中，使通式(V)的化合物活化的辐射波长为395nm。

[0205] 在本发明的组合物中，能够使用带来预期结果的任意量的通式(I)的有机钯化合物、通式(III)或(IV)的光酸产生剂及通式(VIII)或(IX)的光敏剂。通常，通式(V)的单体与通式(I)的化合物的摩尔比在25,000:1～5,000:1以下的范围内。在另一些实施方式中，通式(V)的单体与通式(I)的化合物的摩尔比为10,000:1、15,000:1、20,000:1或超过30,000:1。应注意的是，本说明书中记载的通式(V)的单体可以包括通式(V)的一种以上彼此不同的单体，并且可以进一步包括通式(VI)或(VII)的一种以上单体，因此，上述比例表示所有使用单体的合计摩尔量。同样地，通式(I)的有机钯化合物:通式(III)或(IV)的光酸产生剂:通式(VIII)或(IX)的光敏剂的摩尔比在1:1:0.5～1:2:2或1:2:1或1:4:1、1:2:4、1:1:2、1:4:2的范围内或在带来预期效果的范围内。

[0206] 有利的是进而发现，根据本发明的组合物在曝光于合适的光化辐射(UV辐射)下时会形成实质上透明的膜。换言之，本发明的组合物在曝光于光化辐射下时，单体进行本体聚合而形成对可见光实质上透明的膜。即，大部分可见光会透射膜。在一些实施方式中，由本发明的组合物形成的这种膜显示出90％以上的可见光透射率。在一些其他实施方式中，由本发明的组合物形成的这种膜显示出95％以上的可见光透射率。应注意的是，能够利用适于进行该本体聚合的任意光化辐射，例如，曝光于波长200nm～400nm的光化辐射下。然而，也能够利用任意超过400nm的辐射。在一些实施方式中，所使用的光化辐射的波长为250nm、

295nm、360nm、395nm或超过400nm。

[0207] 在一些其他实施方式中，本发明的组合物在曝光于合适的光化辐射下并加热时进行本体聚合以形成实质上透明的膜。在又一其他实施方式中，在50℃～100℃的温度下曝光于合适的UV辐射下时，本发明的组合物会进行本体聚合以形成实质上透明的膜。

[0208] 因此，本发明的例示性组合物可以无任何限制地列举以下：

[0209] 5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(乙酰丙酮)2钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX)；

[0210] 5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(乙酰丙酮)2钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0211] 5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX)；

[0212] 5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0213] 5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、(4-(辛氧基)苯基)(苯基)碘鎓六氟磷酸盐(OPPI-PF6)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0214] 5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、(4-(辛氧基)苯基)(苯基)碘鎓六氟锑酸盐(OPPI-SbF6)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0215] 5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0216] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0217] 5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtCl)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-氯-9H-噻吨-9-酮(CTX)；

[0218] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、(乙酰丙酮)2钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0219] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBEtOPhPh)、5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、(四甲基庚烯酸酯)2

钯、甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐(Rhodorsil 2074)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0220] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、(2-(4-甲氧基萘-1-基)-2-氧代乙基)二甲基锍四-五氟苯基硼酸盐(TAG 382)及9,10-二乙氧基蒽(DEA)；

[0221] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、三(4-((4-乙酰苯基)硫代)苯基)锍四-五氟苯基硼酸盐(Irgacure PAG290)及9,10-二乙氧基蒽(DEA)；

[0222] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、碘鎓、二苯基-4,4'-二-(C10-C13)烷基衍生物、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐(SILCOLEASE UV CATA 243)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0223] 5-十六基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexaDecNB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、碘鎓、二苯基-4,4'-二-(C10-C13)烷基衍生物、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐(SILCOLEASE UV CATA 243)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；

[0224] 5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯(PhNB)、(六氟乙酰丙酮)2钯、碘鎓、二苯基-4,4'-二-(C10-C13)烷基衍生物、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐(SILCOLEASE UV CATA 243)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)；及

[0225] 5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)、5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯(NBMeOPhPh)、(六氟乙酰丙酮)2钯、碘鎓、二苯基-4,4'-二-(C10-C13)烷基衍生物、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐(SILCOLEASE UV CATA 243)及2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(ITX)。

[0226] 在本发明的又一方面，提供一种用于形成实质上透明的膜的试剂盒。在该试剂盒中分配有本发明的组合物。因此，在一些实施方式中，在所提供的试剂盒中分配有：一种以上的烯烃单体；本说明书中记载的通式(I)的有机钯化合物；本说明书中记载的通式(III)或(IV)的光酸产生剂；及通式(VIII)或(IX)的光敏剂。在一些实施方式中，本发明的试剂盒包含通式(V)的一种以上的单体，根据需要包含通式(VI)或(VII)的一种以上的单体以获得期望的结果和/或预期目的。

[0227] 在一些实施方式中，上述试剂盒包含通式(V)的一种以上的单体和通式(VI)或(VII)的一种以上的单体。在另一些实施方式中，本发明的试剂盒包含至少两种单体，其中第一单体用作第二单体的溶剂。在该实施方式中，能够使用本说明书中记载的通式(V)～(VII)的任意单体。这些实施方式中所包括的两种单体的摩尔比可以变更，并且可以在1:99～99:1或10:90～90:10、20:80～80:20、30:70～70:30、60:40～40:60或50:50等范围内变更。在另一些实施方式中，该试剂盒可以包含分配有两种单体的组合物，其中一单体可以为通式(V)的单体且另一单体为通式(VI)的单体。进而，通式(VI)的单体完全溶解于通式(V)的单体中，以在室温下形成透明溶液。在一些实施方式中，单体混合物在进行本体聚合之前可以在稍高的温度，例如30℃或40℃或50℃下变成透明溶液。在本发明的该实施方式的另一方面，本发明的试剂盒在足够长时间曝光于合适的光化辐射下时进行本体聚合以形成聚合物膜。即，将本发明的组合物倒在需要封装的表面或基板上，并曝光于合适的辐射下，以使单体进行聚合而形成可以维持透明膜形态的固体透明聚合物。通常，如上所述，这种聚合能够在各种波长的光化辐射下进行，例如，在265nm、315nm、365nm或395nm等下进行。可以通过加热进一步促进本体聚合，加热也可以分阶段进行，例如分别在40℃或50℃或60℃下各

加热5分钟，并且可根据需要进一步加热至70℃，持续时间可以为5分钟至15分钟等。通过实施本发明，能够在这种基板上获得实质上透明的聚合物膜。本说明书中所使用的“实质上透明的薄膜”是指由本发明的组合物形成的薄膜在可见光下为光学透明。因此，在本发明的一些实施方式中，这种膜具有至少90％的可见光透射率，在一些其他实施方式中，由本发明的组合物形成的膜显示出至少95％的可见光透射率。

[0228] 在本发明的一些实施方式中，本说明书中记载的试剂盒包含组合物，该组合物进一步包含选自上述的通式(III)的单体或通式(IV)的单体中的一种以上单体。同样，本说明书中记载的通式(III)或(IV)的任意单体能够根据预期用途的性质，以任意所需量用于该实施方式中。

[0229] 在一些实施方式中，本说明书中记载的试剂盒包含上述的各种例示性组合物。

[0230] 在本发明的另一方面，还提供一种形成用于制造各种光电器件的实质上透明的膜的方法，该方法包括：

[0231] 形成包含通式(V)的一种以上单体的均质透明的组合物；通式(I)的有机钯化合物；通式(III)或(IV)的光酸产生剂；及通式(VIII)或(IX)的光敏剂的步骤；

[0232] 用所述组合物涂布合适的基板或者将所述组合物倒在合适的基板上以形成膜的步骤；及

[0233] 将膜曝光于合适的光化辐射下，以引发单体聚合的步骤。

[0234] 用本发明的组合物涂布所需基板而形成膜的步骤能够通过本说明书中记载的步骤和/或旋涂等本领域技术人员已知的任何涂布步骤来实施。其他合适的涂布方法无任何限制地包括喷涂、刮刀涂布、弯月面涂布、喷墨涂布及狭缝涂布。也可以将混合物倒在基板上以形成膜。合适的基板包括可用于电气、电子或光电子器件的任何适当的基板，例如半导体基板、陶瓷基板、玻璃基板。

[0235] 接着，将经涂布的基板烘烤即加热以促进本体聚合，例如加热至50℃～100℃的温度约1～60分钟，也可以利用其他合适的温度和时间。在一些实施方式中，将基板在约60℃～约90℃的温度下烘烤2分钟～10分钟。在一些其他实施方式中，将基板在约60℃～约90℃的温度下烘烤5分钟～20分钟。

[0236] 然后，使用本领域技术人员已知的任何方法评估如此形成的膜的光学性质。例如，膜在可见光谱中的折射率能够通过椭圆光度法(ellipsometry)来测定。能够通过目视观察来确定膜的光学性能。能够通过可见光谱来定量测定透明度％。通常，根据本发明形成的膜显示出优异的光学透明性质，并且如本说明书中所记载，能够调整为所需折射率。

[0237] 因此，在本发明的一些实施方式中，还提供一种通过本说明书中记载的组合物的本体聚合获得的光学透明膜。在另一实施方式中，提供一种包含本说明书中记载的本发明的透明膜的光电子器件。

[0238] 在又一些实施方式中，本发明的组合物也能够用于各种光诱导纳米压印光刻技术(NIL)中，例如UV-NIL。例如，本发明的组合物能够用于各种光固化压印技术。通常，在这些应用中，将本发明的组合物适当地置于基板(例如，通过涂布或类似方法)上，接着覆盖合适的印模(stamp)并曝光于辐射下，由此将本发明的组合物固化成固体。然后，移除印模以获得纳米压印膜。例如，这种基板能够包括主数字视频光盘(DVD)。

[0239] 在以下实施例中，对本发明的一些化合物/单体、聚合物及组合物的制备和使用方

法进行详细说明。具体制备方法在上述一般性说明的制备方法的范围内，并且用于例示这些一般制备方法。这些实施例仅用于说明的目的，并不意图限制本发明的范围。在实施例和整个说明书中使用的单体与催化剂的比例基于摩尔比。

[0240] 实施例

[0241] 本说明书中所使用的以下缩写用于说明本发明的具体实施方式中所采用的一些化合物、仪器和/或方法：

[0242] NBEtCl:5-(2-氯乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯;NBEtOPhPh:5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯;NBMeOPhPh:5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯;PENB:5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯;PhNB:5-苯基双环[2.2.1]庚-2-烯;DecNB:5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯;HexaDecNB:5-十六基双环[2.2.1]庚-2-烯;TD:四环十二碳烯;Pd304:(乙酰丙酮)2钯;Pd520:(六氟乙酰丙酮)2钯;Pd428:(1-苯基丁烷-1,3-二酮)2钯;Pd473:(四甲基庚烯酸酯)2钯;Pd498:(2-((苯亚氨基)甲基)酚盐)2钯;Pd620:(1,1,1,5,5,6,6,6-八氟己烷-2,4-二酮)2钯;Pd920:(1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-十四氟壬烷-4,6-二酮)2钯;Rhodorsil 2074:甲苯基异丙苯基碘鎓-四-五氟苯基硼酸盐;OPPI-SbF6:[4-(辛氧基)苯基]苯基碘鎓六氟锑酸盐;OPPI-PF6:[4-(辛氧基)苯基]苯基碘鎓六氟磷酸盐;Irgacure PAG290:三(4-(4-乙酰苯基硫代)苯基)锍四(五氟苯基)硼酸盐;TAG 382:(2-(4-甲氧基萘-1-基)-2-氧代乙基)二甲基锍四(五氟苯基)硼酸盐;UV CATA 243:4,4'-二-(C10-C13)烷基衍生物、四(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸盐;ITX:4-异丙基噻吨酮(isopropylthioxanthone);CTX:2-氯噻吨酮(chlorothioxanthone);DEA:9,10-二乙氧基蒽;GPC:凝胶渗透色谱法;Mw:重均分子量;PDI:多分散性指数;cP:厘泊;DSC:差示扫描量热法;TGA:热重分析法;UV-NIL:紫外光纳米压印光刻技术。

[0243] 通式(I)的各种有机钯化合物均可以商购或在文献中已有记载，并且可以按照文献中记载的步骤容易地制备。在实施例A～D中，对通式(I)的一些有机钯化合物的制备进行了说明。

[0244] 实施例A

[0245] Pd428的合成

[0246] 向溶解于甲醇(11.3mL)中的氯化钯(II)(0.4g,2.26mmol)的棕色悬浮液添加了氯化钠(0.132g,2.26mmol)。将混合物在环境温度下搅拌一夜，此时将其过滤并用11.3mL甲醇进行了稀释。向所获得的棕色溶液(5.6mL)中添加了1-苯甲酰丙酮(0.235g,1.41mmol)及碳酸钠(0.051g,0.479mmol)。立即形成了黄色沉淀物。将溶液在环境温度下搅拌一夜，此时通过过滤收集了固体。向黄色固体添加了5mL二氯甲烷。将溶液过滤并进行真空浓缩以生成黄色固体。产率为0.178g。1H NMR(CD2Cl2,500MHz):2.07(s,6H),5.91(s,2H),7.23(d,4H),7.30(m,2H),7.70(d,4H)。

[0247] 实施例B

[0248] Pd498的合成

[0249] 向溶解于乙醇(5mL)中的乙酸钯(II)(0.2g,0.89mmol)的棕色悬浮液添加了溶解于乙醇(5mL)中的N-水杨基苯胺(0.351g,1.78mmol)溶液。使溶液回流3小时，通过过滤收集此时形成的黄棕色固体并用5mL乙醇清洗了3次。向所获得的固体添加了10mL甲苯并搅拌了1小时。过滤溶液，真空去除溶剂以生成了橙色固体。产率为0.32g。1H NMR(C6D6,500MHz):

6.36(t,2H),6.48(d,2H),6.74(d,2H),6.99(t,1H),7.08(m,10H),7.22(s,2H)

[0250] 实施例C

[0251] Pd620的合成

[0252] 向溶解于甲醇(2.8mL)中的氯化钯(II)(0.085g,0.48mmol)的棕色悬浮液添加了氯化钠(0.028g,0.48mmol)。将混合物在50℃下搅拌2小时,此时过滤反应混合物并用2.8mL甲醇进行了稀释。向该棕色溶液(5.6mL)添加了1,1,1,5,5,6,6,6-八氟-2,4-己二酮(0.51g,1.2mmol)及碳酸钠(0.051g,0.479mmol)。将溶液在环境温度下搅拌了一夜,此时真空去除了溶剂。向橙色固体添加5mL正己烷并搅拌了1小时。将溶液过滤并进行真空浓缩以生成橙色固体。产率为0.338g。1H NMR(CD2C12,500MHz):6.43(s,2H).19F NMR(CD2C12,470MHz):-126.6,-118.0,-80.9。

[0253] 实施例D

[0254] Pd920的合成

[0255] 向溶解于甲醇(2.8mL)中的氯化钯(II)(0.1g,0.56mmol)的棕色悬浮液添加了氯化钠(0.033g,0.56mmol)。将混合物在50℃下搅拌2小时,此时过滤反应混合物并用2.8mL甲醇进行了稀释。向该棕色溶液(5.6mL)添加了1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-十四氟-4,6-壬二酮(0.364g,1.41mmol)及碳酸钠(0.06g,0.56mmol)。将溶液在环境温度下搅拌了一夜,此时真空去除了溶剂。向橙色固体添加5mL正己烷并搅拌了1小时。将溶液过滤并进行真空浓缩以生成橙色固体。产率为0.182g。1H NMR(CD2C12,500MHz):6.41(s,2H).19FNMR(CD2C12,470MHz):-120.3,-82.7,-73.6。

[0256] 本说明书中所使用的各种单体为市售品或者能够按照共同未决的美国专利申请第9,944,818号中记载的步骤容易地制备。

[0257] 以下实施例1-5表明本发明的组合物在室温下相当稳定(最长3天),并且在曝光于UV辐射下时非常容易进行本体聚合。在实施例2-5进一步说明仅在通式(I)的有机钯化合物、通式(III)的光酸产生剂及通式(V)的光敏剂存在下曝光于辐射下时发生本体聚合。

[0258] 实施例1

[0259] NBEtCl/PENB(5/95摩尔比)的本体聚合

[0260] 在玻璃瓶中,将Pd304(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(2摩尔份)及CTX(1摩尔份)溶解于NBEtCl(250摩尔份)中。然后,向该透明溶液添加了PENB(4750摩尔份)。将该溶液用N_2吹扫了一夜。然后,将溶液在室温下,曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。如通过TGA进一步确认,溶液在一分钟内变成固体,这表明单体已聚合;通过等温TGA(在100℃下1小时)确定的固体残留率即转化率>99%。基于动态TGA(20℃/分钟),T_{d5}(5%wt损失)为340.2℃,在300℃下的残留量为97%。未曝光溶液在室温下经过3天之后仍可以自由流动。

[0261] 实施例2-5

[0262] PENB/NBEtCl(90/10摩尔比)的本体聚合

[0263] 在实施例2-5中,除了在实施例2中包含了90:10摩尔比的PENB/NBEtCl以外,实质上遵循了实施例1的步骤。如表1所示,在实施例3中未使用光敏剂,在实施例4中未使用光酸产生剂,在实施例5中未使用有机钯化合物。所有组合物均在玻璃瓶中制备,且在室温下曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。根据表1的结果可知,仅实施例2的组合物在一分钟内变成硬质固体,这表明单体已聚合。这明确表明,为了引发本发明的烯烃单体的本体聚合,需要

使用本发明的组合物的所有3种组分。

[0264] 表1

[0265]

实施例No.	单体（摩尔比）（摩尔份）	Pd304（摩尔份）	Rhodorsil 2074（摩尔份）	ITX（摩尔份）	UV曝光之前	UV曝光5分钟之后
2	PENB/NBEtCl（90/10）（5,000）	1	2	1	液体	固体
3	PENB/NBEtCl（90/10）（5,000）	1	2	0	液体	液体
4	PENB/NBEtCl（90/10）（5,000）	1	0	1	液体	液体
5	PENB/NBEtCl（90/10）（5,000）	0	2	1	液体	液体

[0266] 以下实施例6-8表明，在本发明的烯烃单体的本体聚合中能够使用各种不同摩尔比的光敏剂。

[0267] 实施例6-8

[0268] 不同比例的ITX

[0269] 在实施例6-8中，除了如表2所示使用了不同量的ITX以外，基本上重复了实施例1的步骤。在实施例6-8中，分别将Pd304(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(2摩尔份)及不同量的ITX(分别为0.5、2、8摩尔份)溶解于NBEtCl(250摩尔份)中之后添加PENB(4750摩尔份)而形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫一夜，之后在室温下将其曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)。在实施例6-8中，如表2所示，通过TGA进一步确认，所有溶液均在一分钟内变成固体，这表明单体已聚合。根据表2所示的UV-DSC数据可知，添加了0.5摩尔份ITX的实施例6的组合物显示出与添加了2摩尔份ITX的实施例7几乎相同的反应性。进而，添加了8摩尔份ITX的实施例显示出稍低的聚合速率。因此，表明少量光敏剂足以有效进行本发明的组合物的本体聚合。根据通过等温TGA(在100℃下1小时)测定的本体聚合之后剩下的固体残留率进一步证明了这一点；与添加了2摩尔份及8摩尔份ITX的组合物相比，添加了0.5摩尔份ITX的组合物的固体残留率略高。

[0270] 表2

[0271]

实施例	ITX添加量（摩尔份）	5分钟之后的观察结果	UV-DSC（J/g）5分钟	残留率（TGA，1小时，100℃）
6	0.5	固体	192	99%
7	2	固体	191	98%
8	8	固体	186	97%

[0272] 实施例9

[0273] 使用Pd520的PENB/NBEtCl(95/5摩尔比)的本体聚合

[0274] 在实施例9中，使用Pd520来代替Pd304，除此以外，基本上重复了实施例1的步骤。在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(2摩尔份)及CTX(1摩尔份)溶解于NBEtCl

(250摩尔份)中,之后将其与PENB(4750摩尔份)混合而形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫一夜,之后在室温下将其曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。也通过TGA确认到,溶液在一分钟内变成固体,这表明单体已聚合。UV曝光之后,通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为>99%。基于动态TGA(20℃/分钟),T_{d5}(5%wt损失)为339.4℃,在300℃下的残留量为97%。未曝光溶液在室温下经过3天之后仍可以自由流动。

[0275] 实施例10

[0276] PENB/NBEtOPhPh(90/10摩尔比)的本体聚合

[0277] 在玻璃瓶中,将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(4摩尔份)及ITX(1摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中,之后将其添加到PENB(4500摩尔份)中,由此形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫一夜,之后在室温下将其曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。也通过UV-DSC、TGA及GC/MS确认到,溶液在一分钟内变成固体,这表明单体已聚合。UV-DSC在UV曝光(1J/cm^2,395nm)4秒后示出尖锐的放热峰,并且在UV曝光之后继续放热。UV曝光之后,通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为>99%。基于动态TGA(20℃/分钟),T_{d5}(5%wt损失)为267℃,在300℃下的残留量为93%。通过GC/MS确认到,UV曝光之后未反应单体的残留率为<2%。未曝光溶液在室温下经过14天之后仍可以自由流动。

[0278] 实施例11

[0279] DecNB/NBEtOPhPh(90/10摩尔比)的本体聚合

[0280] 在玻璃瓶中,将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(1摩尔份)及ITX(0.5摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中,之后将其添加到DecNB(4500摩尔份)中,由此形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫一夜,之后在室温下将其曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。也通过DSC、TGA及GC/MS确认到,溶液在几分钟内变成固体,这表明单体已聚合。UV-DSC在UV曝光(1J/cm^2,395nm)4秒后示出急剧的放热,并且在UV曝光之后继续放热。UV曝光之后,通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为>99%。基于动态TGA(20℃/分钟),T_{d5}(5%wt损失)为332℃,在300℃下的残留量为97%。通过GC/MS确认到,UV曝光之后未反应单体的残留率为<1%。未曝光溶液在室温下经过14天之后仍可以自由流动。

[0281] 实施例12

[0282] PENB/DecNB/NBEtOPhPh(45/45/10摩尔比)的本体聚合

[0283] 在玻璃瓶中,将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(2摩尔份)及ITX(1摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中,之后将其添加到PENB(2250摩尔份)与DecNB(2250摩尔份)的混合物中,由此形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫一夜,之后在室温下将其曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。也通过DSC、TGA及GC/MS确认到,溶液在一分钟内变成固体,这表明单体已聚合。UV曝光之后,通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为>99%。基于动态TGA(20℃/分钟),T_{d5}(5%wt损失)为347℃,在300℃下的残留量为97%。通过GC/MS确认到,UV曝光之后未反应单体的残留率为<1%。未曝光溶液在室温下经过14天之后仍可以自由流动。

[0284] 以下实施例13及14证明了本发明的组合物的保存期限在大气条件下和低温环境条件(5℃)下具有稳定性。从这些研究可发现,本发明的组合物在环境温度至低温环境下稳定,并且能够在这些条件下保存数天。

[0285] 实施例13

[0286] PENB/DecNB/NBEtOPhPh(45/45/10摩尔比)的保存期限研究

[0287] 在玻璃瓶中,将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(2摩尔份)及ITX(1摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中,之后将其添加到PENB(2250摩尔份)与DecNB(2250摩尔份)的混合物中,由此形成了透明溶液。将该溶液用干燥N_2吹扫了一夜。以表3所示的周期间隔测定了溶液的粘度,并将其图形化而示于图1。从图1可知,在4天内粘度变化相对少(变化<10%),甚至2周之后在室温下仍可自由流动,15天之后开始变成凝胶(图1,表3)。

[0288] 表3

[0289]

天数	0	1	4	7	11	14	15
粘度(cP)	8	8.1	8.5	14.5	19.2	89.7	凝胶

[0290] 实施例14

[0291] PENB/DecNB/NBEtOPhPh(40/40/20摩尔比)的保存期限研究

[0292] 在玻璃瓶中,将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(4摩尔份)及ITX(1摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(1000摩尔份)中,之后将其添加到PENB(2000摩尔份)与DecNB(2000摩尔份)的混合物中,由此形成了透明溶液。将该溶液用干燥N_2吹扫了一夜。将该溶液分成两份。一份在室温(RT)下保存,另一份在5℃下保存。以表4所示的周期间隔测定了这些溶液的粘度,并将其图形化而示于图2。从图2可知,即使在室温下4天后粘度仍保持不变,甚至在室温下2周之后仍能够自由流动(图2,表4)。也通过UV-DSC测定了溶液的反应性。如通过UV DSC所确认,即使在室温下保存1周后,溶液的反应性也几乎未发生变化。如通过UV DSC的焓变化所确认,在室温下保存2周后,反应性下降。然而,如通过UV DSC所确认,将溶液保存在5℃下时仍保持其反应性,甚至在1个月之后也显示出几乎相同的反应性。UV DSC曝光后的试样的等温TGA(100℃下1小时)证实了高转化率(>98%)。在表4示出了在不同保存条件下的粘度及焓变化。

[0293] 表4

[0294]

天数	0 (RT)	1 (RT)	4 (RT)	7 (RT)	14 (RT)	30 (在5℃下)	40 (在5℃下)
△H (J/g)	196.3	197.6	196	198.2	181.2	194.1	199.5
粘度 (cP)	12	12	12	n.m.	n.m.	12.2	13.2

[0295] 实施例15-16

[0296] 在N_2及大气环境下的DecNB/NBEtOPhPh(90/10摩尔比)的本体聚合

[0297] 在两个单独的玻璃瓶中,将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(1摩尔份)、ITX(0.5摩尔份)溶解于DecNB/NBEtOPhPh(5000摩尔份,90/10摩尔比)的混合物中,由此形成了透明溶液。将实施例15的溶液用干燥N_2吹扫一夜,而实施例16未用干燥N_2吹扫一夜。将实施例15及16的溶液均曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。两种溶液在几分钟内均变成硬质固体,这表明组合物在N_2及大气环境下同样地反应。在两个实施例中,UV曝光后通过等温TGA(100℃下1小时)确认的固体残留率为~99%,表明转化率高。将数据示于表5。

[0298] 表5

[0299]

实施例 No.	环境	残留率（TGA，1 小时，100℃）
15	N_2	99.2%
16	大气	98.9%

[0300] 实施例17-18

[0301] 在N_2及大气环境下的PENB/DecNB/NBEtOPhPh(40/40/20摩尔比)的本体聚合

[0302] 在实施例17及18中，使用PENB/DecNB/NBEtOPhPh(5000摩尔份，40/40/20摩尔比)的单体混合物及Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(4摩尔份)、ITX(1摩尔份)，将透明溶液用干燥氮气或空气吹扫，之后用刮刀涂布器将其涂布于玻璃片上以形成厚度50～100μm的均质薄膜，除此以外，也重复了实施例15及16的步骤。之后在大气中、室温下将膜曝光于UV光4秒(1J/cm^2，395nm)。几分钟之后，形成固体薄膜并将其从玻璃片剥离。根据在100℃下加热1小时之后通过TGA确认的固体残留率确定转化率。实施例17及18均显示出固体的高残留率(>98%)，这表明转化率高且制剂对空气不敏感。将TGA数据示于表6。

[0303] 表6

[0304]

实施例 No.	环境	残留率（TGA，1 小时，100℃）
17	N_2	98.2%
18	大气	98.0%

[0305] 以下实施例19-21表明本发明的组合物可用于包括光学透明涂膜、三维打印及UV纳米压印光刻等的各种非限制性应用中。

[0306] 实施例19

[0307] 光学涂膜及透明薄膜的应用

[0308] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(2摩尔份)、ITX(1摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中，之后将其添加到PENB(4500摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫一夜，之后用狭缝涂布器或刮刀涂布器将其涂布于玻璃片上以形成厚度20～100μm的均质薄膜并在室温下曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)。几分钟之后，形成透明薄膜并将其从玻璃片剥离。(图3)。在紫外可见光谱测试中，55μm独立式固体薄膜在可见光波长(400-700nm)下的透光率为～90%。

[0309] 实施例20

[0310] 三维物体的形成

[0311] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(4摩尔份)、CTX(1摩尔份)溶解于PENB/NBEtOPhPh/NBEtCl(5000摩尔份，90/5/5摩尔比)的单体混合物中，由此形成了透明溶液。将组合物倒入三维打印机即Hunter DLP树脂三维打印机Flash Forge的树脂槽中。然后，将组合物曝光于UV光(405nm)下，并通过数字光处理(DLP)逐层固化三维物体。在图4中示出了三维打印物体。在三维打印期间，组合物在一夜之间在树脂槽中保持相对稳定的粘

度。如通过UV-DSC所确认，溶液在过夜后仍具有很强的反应性，在UV曝光(1J/cm^2，395nm)4秒后显示出放热峰，并且在UV曝光结束之后继续放热。反应在一分钟内结束，转化率在0.5分钟内达到90％。UV曝光之后，通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为～98％。溶液在室温下经过4天之后仍保持自由流动。

[0312] 实施例21

[0313] 印模的制造(UV-NIL)

[0314] 用剃刀片分割数字视频光盘(DVD)以露出具有通道图案的表面。用甲醇清洗之后，露出硬质聚碳酸酯通道图案以备使用。在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(4摩尔份)、ITX(1摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中，之后将其添加到PENB(4500摩尔份)中，由此形成了透明溶液。然后，将如此形成的组合物倒在玻璃基板上。用剃刀片分割DVD(Verbatim)并用甲醇清洗以露出具有通道图案的表面。图5A及图5B分别示出分辨率为10μm及20μm的DVD的图案化表面的光学显微照片。接着，将露出通道的DVD表面置于玻璃基板上的组合物上，并在室温下曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)。几分钟之后形成固化的固体膜，之后将其剥离。通过光学显微镜确定压印膜的特性。图6A及图6B分别示出由放大成10μm及20mm的DVD形成的图案。从图5及图6可知，压印在薄膜上的通道表面与经曝光的DVD上的原始通道基本相同。通道间隔为760nm±20nm。这明确表明，本发明的组合物能够用于形成纳米压印。

[0315] 在实施例22-24中，进一步对能够用于形成本发明的组合物的通式(I)的各种其他有机钯化合物进行说明。

[0316] 实施例22-24

[0317] 在三个独立的玻璃瓶中，将Pd304、Pd520及Pd473(1摩尔份)分别与Rhodorsil 2074(2摩尔份)、ITX(1摩尔份)混合并溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中，之后将其添加到PENB/DecNB(摩尔比为45/45/10的PENB/DecNB/NBEtOPhPh的合计为4500摩尔份)的混合物中，由此形成了透明溶液。然后，将溶液在室温下曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)。也通过DSC、TGA确认到，所有溶液在几分钟内均变成固体，这表明单体已聚合。在TGA测试中，通过等温TGA(100℃下1小时)确认的所有组合物在UV曝光后的固体残留率为～99％。UV-DS研究表明，所有组合物在UV曝光4秒后均示出放热峰，并且在UV曝光之后继续放热。在5分钟的反应时间内，测定焓变化以比较各组合物的反应性。但应理解，即使在光化辐射结束之后单体的聚合也会继续，TGA测定通常至少在曝光1小时之后进行。所测定的焓变化表明催化剂的反应性如下：Pd520>Pd304>Pd473。表7示出所测定的焓数据。

[0318] 表7

[0319]

实施例 No.	催化剂	5 分钟内的焓变化 (J/g)	残留率 (TGA，1 小时，100℃)
22	Pd520	342.2	99%
23	Pd304	260.9	99%
24	Pd473	179.6	99%

[0320] 以下实施例表明各种其他光酸产生剂(PAG)及光敏剂能够用于本说明书中记载的本发明的组合物中。

[0321] 实施例25

[0322] 使用OPPI-SbF_6的PENB的本体聚合

[0323] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、OPPI-SbF_6(2摩尔份)、ITX(1摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中，之后将其添加到PENB(4500摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫2小时，之后在室温下将其曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)。溶液在1分钟内固化并在5分钟之后变成硬质固体。

[0324] 实施例26

[0325] 使用TAG382的PENB的本体聚合

[0326] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、TAG382(2摩尔份)、DEA(1摩尔份)溶解于PENB(5000摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫了一夜。将溶液在室温下曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)，溶液在一分钟内变成粘性液体并在5分钟内变成软质固体，这表明单体已聚合。首先将溶液以70℃加热，之后曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)，该溶液在几分钟内变成固体，这表明单体已完全聚合。未曝光溶液在室温下放置2周之后，仍保持自由流动的液体，这表明适用期限良好。

[0327] 实施例27

[0328] 使用Irgacure PAG290的PENB的本体聚合

[0329] 在玻璃瓶中，首先将Pd520(1摩尔份)、Irgacure PAG290(2摩尔份)、DEA(1摩尔份)溶解于乙酸乙酯(EA)溶剂中，之后添加PENB(5000摩尔份)而形成了透明溶液。将溶液用干燥N_2吹扫了一夜。将溶液在室温下曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)时，溶液在一分钟内变成粘性液体并在5分钟内变成软质固体，这表明单体已聚合。首先将溶液以70℃加热，之后曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)，该溶液在一分钟内变成固体，这表明单体已完全聚合。未曝光溶液在室温下放置2个月之后，仍保持自由流动的液体，这表明适用期限良好。

[0330] 实施例28-31

[0331] 在各种有机钯化合物中的PENB/NBEtOPhPh(90/10摩尔比)的本体聚合

[0332] 在四个独立的玻璃瓶中，将Pd428、Pd498、Pd620及Pd920(1摩尔份)分别与Rhodorsil 2074(2摩尔份)、CTX(1摩尔份)混合并溶解于NBEtOPhPh(1000摩尔份)中，之后将其添加到PENB(摩尔比为90/10的PENB/NBEtOPhPh的合计为9000摩尔份)的混合物中，由此形成了透明溶液。然后，将各溶液在室温下分别曝光于UV光下4秒(1J/cm^2，395nm)。也通过DSC、TGA确认到，所有溶液在几分钟内均变成固体，这表明单体已聚合。如表8所示，在实施例30以外的所有实施例中，通过等温TGA(100℃下1小时)确认的所有组合物在UV曝光后的固体残留率为>98％。UV-DS研究表明，所有组合物在UV曝光4秒后均示出放热峰，并且在UV曝光之后继续放热。在5分钟的反应时间内，测定焓变化以比较各组合物的反应性。表8示出所测定的焓数据。

[0333] 表8

[0334]

实施例 No.	催化剂	5 分钟内的焓变化 (J/g)	残留率 (TGA，1 小时，100℃)
28	Pd428	337.1	99%
29	Pd498	326.1	98%
30	Pd620	309.7	96%
31	Pd920	293.5	98%

[0335] 实施例32

[0336] 在玻璃瓶A中，将Pd520(1摩尔份)溶解于PENB(2500摩尔份)中，由此形成了透明溶液。在另一玻璃瓶B中，将UV CATA 243(2摩尔份)、ITX(1摩尔份)溶解于PENB(2500摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将两个瓶均放置于室温下，未发现粘度的经时变化。将溶液混合时，其保持为均质透明的溶液并形成了本发明的组合物。然后，将组合物曝光于UV辐射(1J/cm^2，395nm)下，其立即凝胶化并在一分钟内变成透明的硬质固体。还将组合物旋涂(以500rpm旋涂10秒，之后以1000rpm旋涂30秒)于2英寸石英晶圆上，之后曝光于UV辐射(1J/cm^2，395nm)下，在几分钟内形成了透明的固体膜，通过轮廓仪测定的膜厚为3.03±0.03μm。通过紫外可见光谱，在400～800nm下测定的薄膜在石英晶圆上的透光率为92％。

[0337] 实施例33

[0338] 使用UV CATA 243及Pd520的TD的本体聚合

[0339] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、UV CATA 243(4摩尔份)、ITX(2摩尔份)溶解于TD(5000摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将溶液在室温下曝光于UV辐射下4秒(4J/cm^2，395nm)。UV曝光之后，溶液在一分钟内凝胶化并在几分钟内变成硬质固体，这表明发生了聚合。UV曝光之后，通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为～80％。未曝光溶液在室温下保存1周之后仍保持自由液体而未凝胶化。

[0340] 实施例34

[0341] 使用UV CATA 243及Pd520的PhenylbutylNB的本体聚合

[0342] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、UV CATA 243(4摩尔份)、ITX(2摩尔份)溶解于phenylbutylNB(5000摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将溶液在室温下曝光于UV辐射下4秒(1J/cm^2，395nm)。UV曝光之后，溶液在一分钟内凝胶化并在几分钟内变成硬质固体，这表明发生了聚合。UV曝光之后，通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为～99％。未曝光溶液在室温下保存1周之后仍保持自由液体而未凝胶化。

[0343] 实施例35

[0344] 使用UV CATA 243及Pd520的CyclohexylNB的本体聚合

[0345] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、UV CATA 243(4摩尔份)、ITX(2摩尔份)溶解于CyclohexylNB(5000摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将溶液在室温下曝光于UV辐射下4秒(1J/cm^2，395nm)。UV曝光之后，溶液在一分钟内凝胶化并在几分钟内变成硬质固体，这表明发生了聚合。UV曝光之后，通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为～94％。未曝光溶液在室温下保存1周之后仍保持自由液体而未凝胶化。

[0346] 实施例36

[0347] 使用UV CATA 243及Pd520的HexaDecNB的本体聚合

[0348] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、UV CATA 243(2摩尔份)、ITX(1摩尔份)溶解于HexaDecNB(5000摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将溶液在室温下曝光于UV辐射下4秒(1J/cm^2，395nm)。UV曝光之后，溶液在一分钟内凝胶化并在几分钟内变成固体，这表明发生了聚合。UV曝光之后，通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为～99％。

[0349] 实施例37

[0350] 使用UV CATA 243及Pd520的PhNB的本体聚合

[0351] 在玻璃瓶中，将Pd520(1摩尔份)、UV CATA 243(2摩尔份)、ITX(1摩尔份)溶解于PhNB(5000摩尔份)中，由此形成了透明溶液。将溶液在室温下曝光于UV辐射下4秒(1J/cm^2，

395nm)。UV曝光之后,溶液在一分钟内凝胶化并在几分钟内变成硬质固体,这表明发生了聚合。UV曝光之后,通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为～90％。

[0352] 实施例38

[0353] 使用UV CATA 243及Pd520的DecNB/NBMeOPhPh的本体聚合

[0354] 在玻璃瓶中,将Pd520(1摩尔份)、UV CATA 243(2摩尔份)、ITX(1摩尔份)溶解于DecNB/NBMeOPhPh(5000摩尔份,80/20摩尔比)的混合物中,由此形成了透明溶液。将溶液在室温下曝光于UV辐射下4秒(1J/cm^2,395nm)。UV曝光之后,溶液在一分钟内凝胶化并在几分钟内变成固体,这表明发生了聚合。UV曝光之后,通过等温TGA(在100℃下1小时)确认的固体残留率为～99％。

[0355] 以下比较例1-2用于表明:在本说明书中记载的条件下仅通式(I)的有机钯化合物有效,而例如镍或铂化合物等类似的催化剂在相同条件下为无效。

[0356] 比较例1

[0357] 使用$Ni(acac)_2$的PENB/NBEtCl的本体聚合

[0358] 在玻璃瓶中,将$Ni(acac)_2$(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(2摩尔份)及CTX(1摩尔份)溶解于NBEtCl(250摩尔份)中,之后将其添加到PENB(4750摩尔份)中形成了溶液。将溶液用干燥N_2吹扫一夜,之后在室温下将其曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。溶液保持自由液体,这表明单体未进行聚合。经曝光的溶液在室温下经过3天之后仍保持自由流动的液体。

[0359] 比较例2

[0360] 使用$Pt(acac)_2$的PENB/NBEtOPhPh的本体聚合

[0361] 在玻璃瓶中,将$Pt(acac)_2$(1摩尔份)、Rhodorsil 2074(2摩尔份)及CTX(1摩尔份)溶解于NBEtOPhPh(500摩尔份)中,之后将其添加到PENB(4500摩尔份)中形成了溶液。将溶液用干燥N_2吹扫一夜,之后在室温下将其曝光于UV光下4秒(1J/cm^2,395nm)。溶液保持自由液体,这表明单体未进行聚合。经曝光的溶液在室温下经过1天之后仍可以自由流动。

[0362] 尽管通过一些实施例对本发明进行了说明,但不应解释为受其限制,而应理解为本发明包括如上文所公开的一般领域。在不脱离本发明的主旨和范围的情况下,可以进行各种修改。

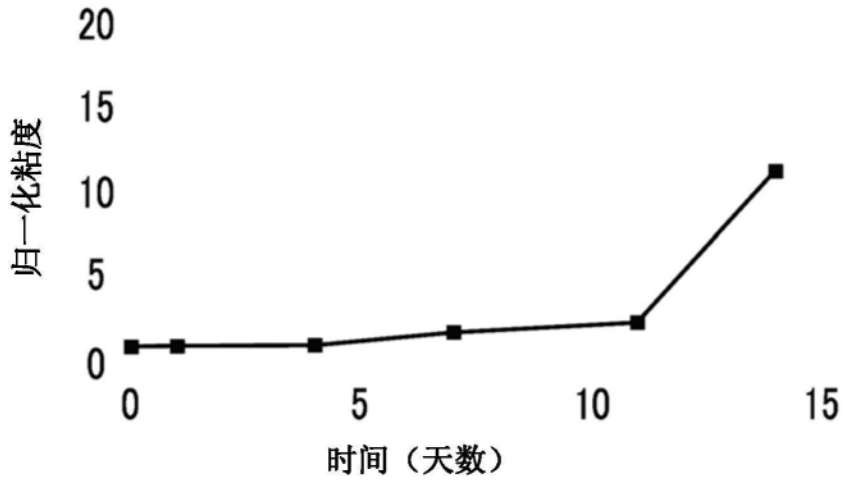


图1

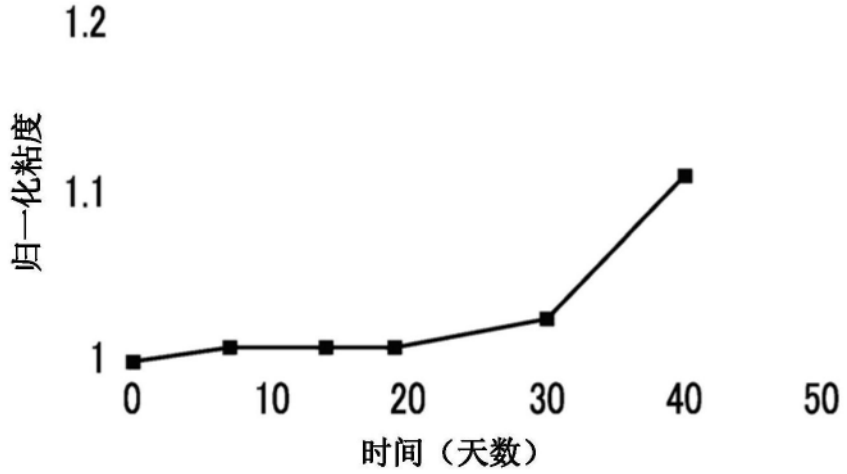


图2

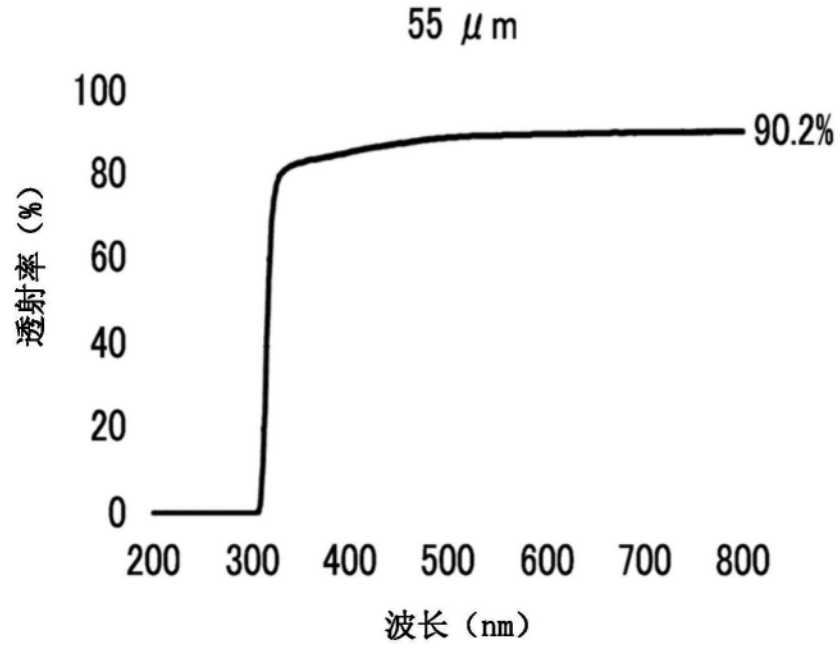

55 μm
100
80
60
40
20
0
透射率（%）
90.2%
200
300
400
500
600
700
800
波长（nm）

图3


Prometus

图4

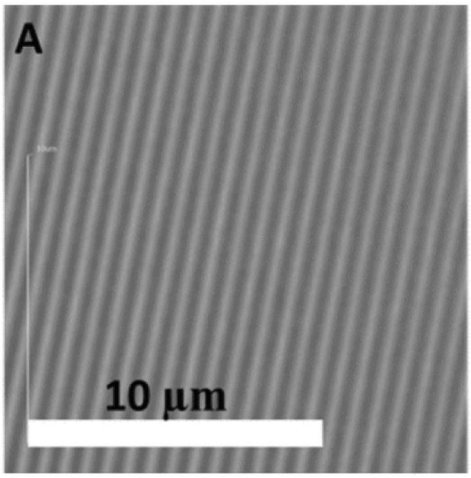


图5A

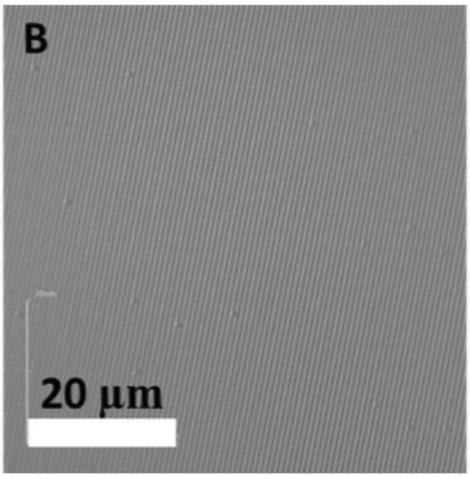


图5B

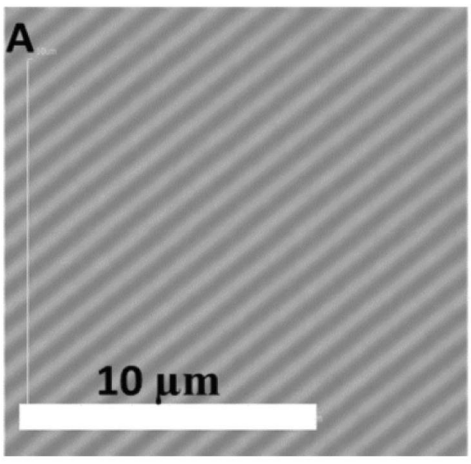


图6A

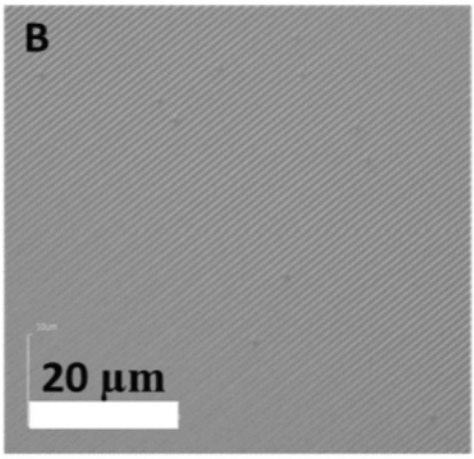


图6B