



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114144450 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(21) 申请号 202080053318.X

(22) 申请日 2020.07.24

(30) 优先权数据

62/878,383 2019.07.25 US

63/013,028 2020.04.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.01.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/043364 2020.07.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/016503 EN 2021.01.28

(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 O·布尔托维 张伟

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 邹亮

(51) Int.Cl.

C08G 61/08 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

C09D 165/00 (2006.01)

权利要求书14页 说明书23页

(54) 发明名称

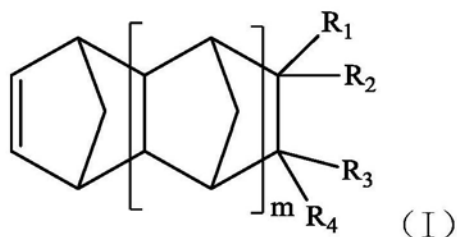
作为光学材料的稳定的聚环烯烃聚合物及无机纳米组合物

(57) 摘要

根据本发明的实施方式包含一种组合物,该组合物包含:有机钕催化剂、有机钕化合物、吡啶化合物及一种以上的单体,在将所述组合物加热至80℃~150℃或更高的温度时该单体会进行开环易位聚合(ROMP)以形成基本透明的薄膜。或者,本发明的组合物在受到适当的辐射时也会进行聚合。其中所使用的单体具有1.4至1.6范围的折射率,因此能够调整这些组合物来形成具有各种折射率的透明膜。本发明的组合物还包含一种形成透明膜并进一步提高组合物的折射率的无机纳米粒子。因此,本发明的组合物可用于包括如涂料、密封剂、填料及流平剂等的各种光电子应用中。

1. 一种组合物,其包含:

a) 式 (I) 的一种以上的单体:



其中:

M为0、1或2的整数;

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 相同或不同,且各自独立地选自包括以下基团的组:氢、卤素、甲基、乙基、直链或支链(C_3 - C_{16})烷基、全氟(C_1 - C_{12})烷基、羟基(C_1 - C_{16})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_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、三(C_1 - C_6)烷氧基甲硅烷基及式(A)的基团:

-Z-芳基(A)

其中:

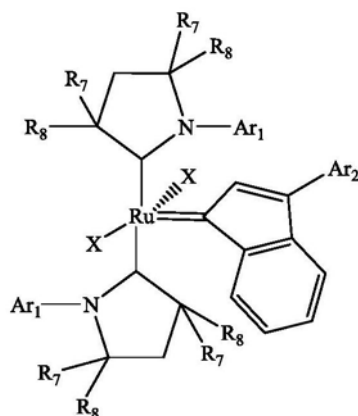
Z为键或选自包括以下基团的组中的基团:

$(CR_5R_6)_a$ 、 $O(CR_5R_6)_a$ 、 $(CR_5R_6)_aO$ 、 $(CR_5R_6)_aO-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_aO-(SiR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a(CO)O-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_aO(CO)-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a(CO)-(CR_5R_6)_b$, 其中a和b为可以相同或不同的整数,且各自独立地为1~12;

R_5 与 R_6 相同或不同,且各自独立地选自包括以下基团的组:氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3 - C_6)烷基、羟基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3 - C_6)烷氧基、乙酰氧基、(C_2 - C_6)酰基、羟甲基、羟基乙基、直链或支链羟基(C_3 - C_6)烷基、苯基及苯氧基;

芳基为苯基或经一个以上的选自包括以下基团的组中的基团取代的苯基:甲基、乙基、直链或支链(C_3 - C_6)烷基、羟基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3 - C_6)烷氧基、乙酰氧基、(C_2 - C_6)酰基、羟甲基、羟基乙基、直链或支链羟基(C_3 - C_6)烷基、苯基及苯氧基;

b) 式 (II) 的有机钌化合物:



X为选自包括氯、溴及碘的组中的卤素;

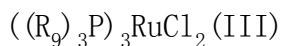
R_7 与 R_8 相同或不同,且各自独立地选自包括以下基团的组:甲基、乙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、经取代或未经取代的环己基、经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯

基及经取代或未经取代的萘基；或者

R_7 及 R_8 与这些所连接的碳原子一同形成(C_3-C_7)碳环,该碳环任选包含选自包括氮、氧及硫的组中的一个以上的杂原子,

Ar_1 与 Ar_2 相同或不同,且各自独立地选自包括以下基团的组: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;

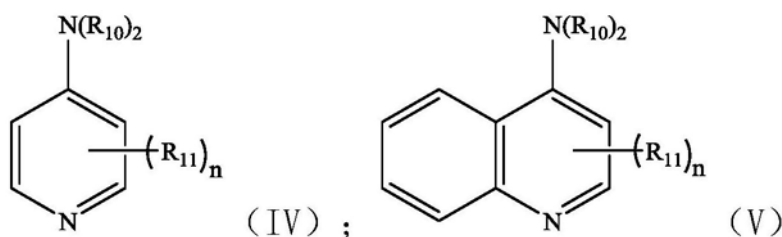
c) 式(III)的有机钌化合物:



其中:

R_9 选自包括经取代或未经取代的苯基和经取代或未经取代的环己基的组;及

d) 式(IV)的化合物或式(V)的化合物:



其中:

n 为0~4的整数;

各 R_{10} 独立地选自包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基的组;

R_{11} 选自包括甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_6)烷基、(C_6-C_{10})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_6)烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基及卤素的组;

其中,所述取代基选自包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基及苯基的组;并且其中

所述式(I)的单体具有至少1.5的折射率,且所述组合物在室温下呈透明液体形态。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,

所述组合物包含互不相同的式(I)的第一单体及第二单体,所述式(I)的第一单体及第二单体中的一个具有至少1.5的折射率和低于100cP的粘度,所述第一单体可完全与第二单体混溶而形成透明溶液。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中,

所述组合物在加热至80°C~150°C时形成基本透明的薄膜。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中,

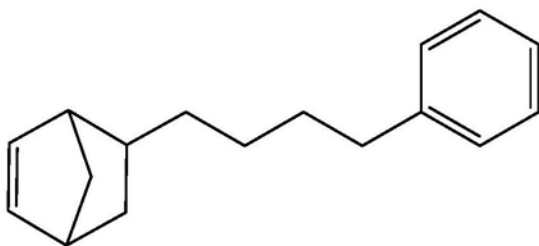
所述膜具有90%以上的可见光透射率。

5. 根据权利要求3所述的组合物,其中,

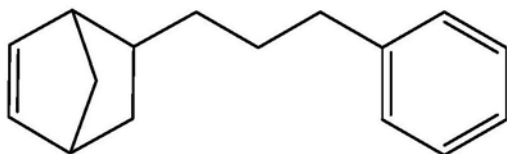
所述膜具有95%以上的可见光透射率。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中,

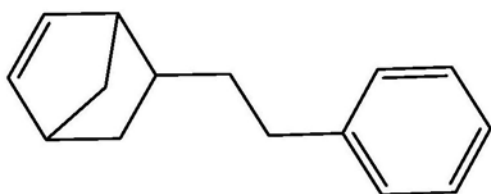
式(I)的单体选自包括如下基团的组:



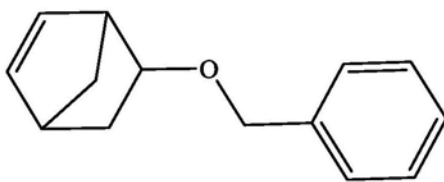
5-(4-苯基丁基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



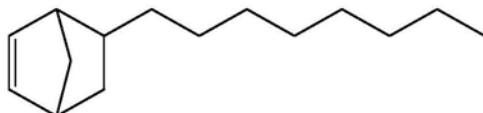
5-(3-苯基丙基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



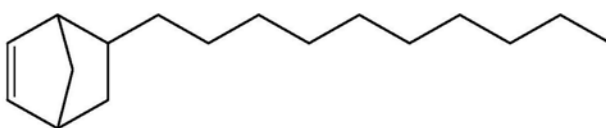
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯 (PENB) ;



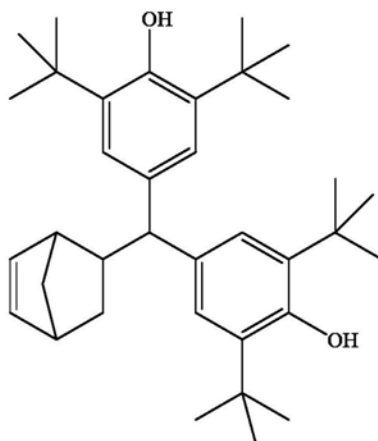
5-(苄氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



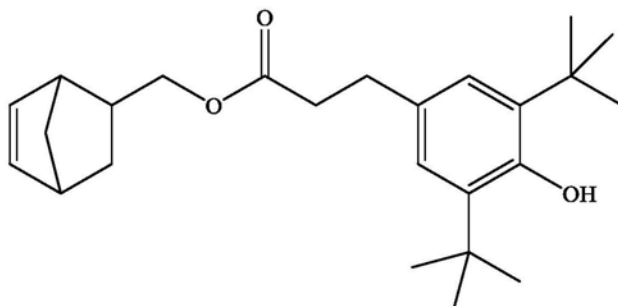
5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯 (OctNB) ;



5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯 (DecNB) ;

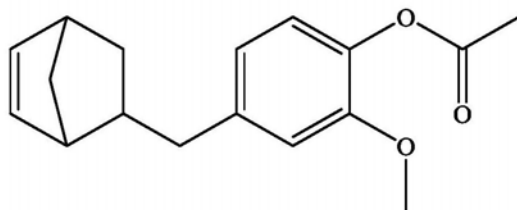


4,4'-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基亚甲基)双(2,6-二-叔丁基苯酚) (A
OAONB) ;

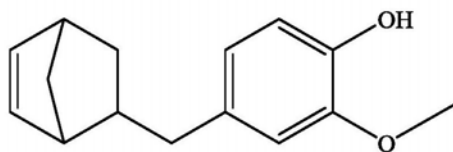


双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基 3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯 (A

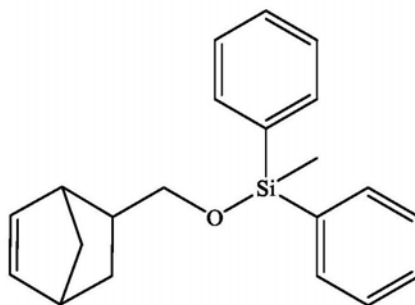
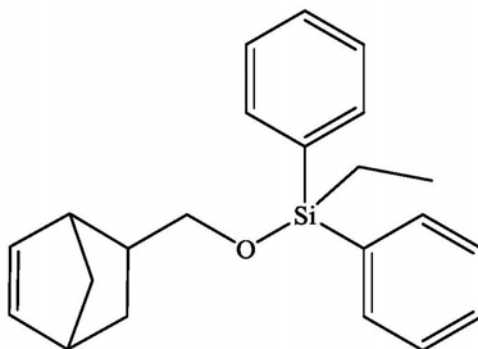
ONB) ;



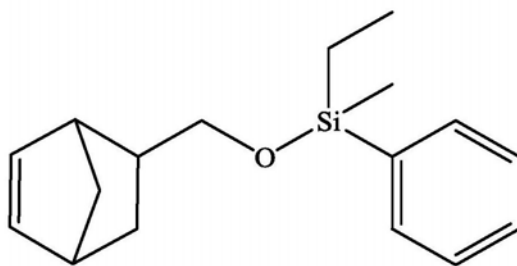
5-降冰片烯基甲基丁香酚乙酸酯 (EuAcNB) ;



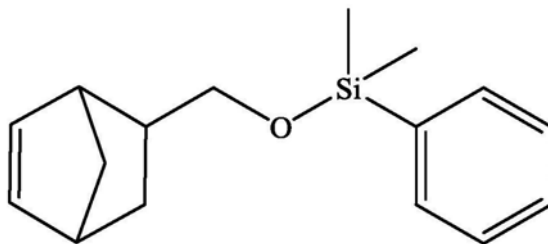
5-降冰片烯基甲基丁香酚 (EuOHNB) ;

(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) (甲基) 二苯基硅烷 (NBCH₂OSiMePh₂) ;

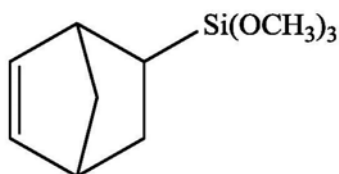
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) (乙基) 二苯基硅烷;



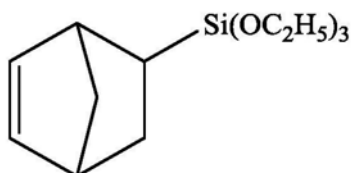
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) (乙基) (甲基) (苯基) 硅烷;



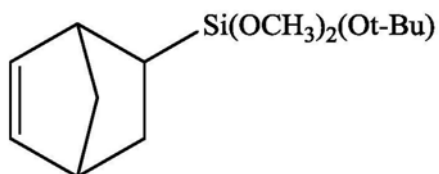
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) 二甲基 (苯基) 硅烷;



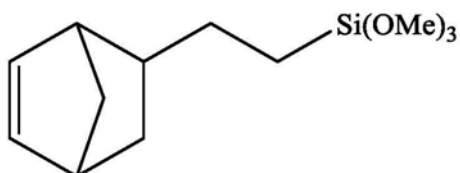
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三甲氧基硅烷 (TMSNb) ;



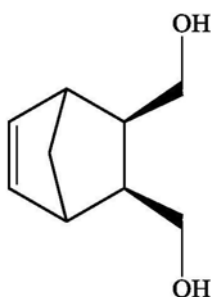
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三乙氧基硅烷 (NBsi (OC₂H₅)₃) ;



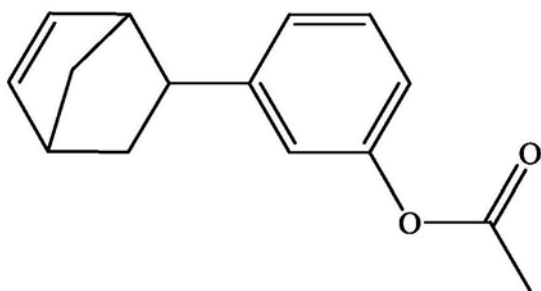
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基 (叔丁氧基) 二甲氧基硅烷;



(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基) 乙基) 三甲氧基硅烷;



NB (MeOH)₂; 及



PhAcNB。

7. 根据权利要求1所述的组合物, 其中,

在式 (II) 的有机钌化合物中,

X为氯;

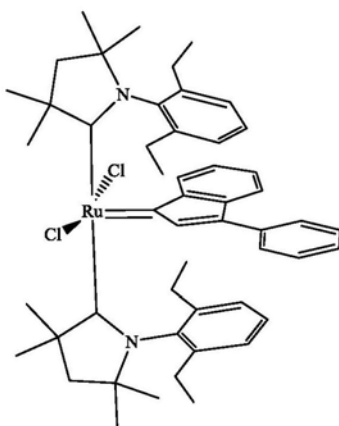
R_7 与 R_8 相同或不同, 且各自独立地选自包括甲基、乙基、异丙基及环己基的组; 或者

R_7 及 R_8 与这些所连接的碳原子一同形成环戊基、环己基或环庚基环;

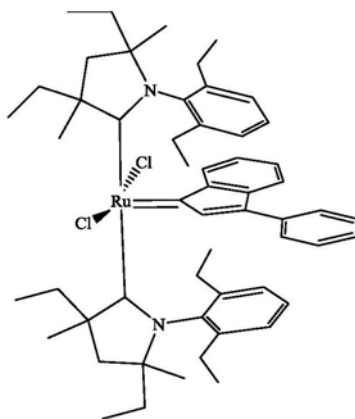
Ar_1 与 Ar_2 相同或不同, 且各自独立地选自包括苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二(异丙基)苯基及2,4,6-三甲基苯基的组。

8. 根据权利要求7所述的组合物, 其中,

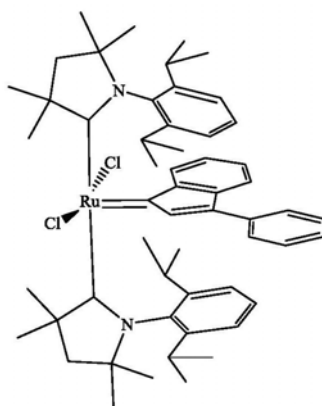
式 (II) 的有机钌化合物选自包括如下基团的组:



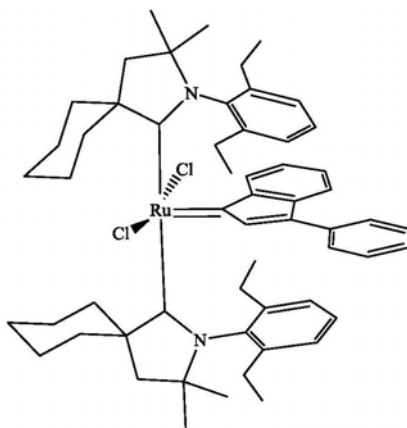
双(1-(2,6-二乙基苯基)-3,3,5,5-四甲基吡咯烷-2-基)(3-苯基-1H-茚-1-亚基)氯化钌(VI);



((3R, 5R) -1- (2, 6-二乙基苯基) -3, 5-二乙基-3, 5-二甲基吡咯烷-2-基) ((3S, 5S) -1- (2, 6-二乙基苯基) -3, 5-二乙基-3, 5-二甲基吡咯烷-2-基) ((E) -3-苯基-1H-茛-1-亚基) 氯化钌 (VI) ;

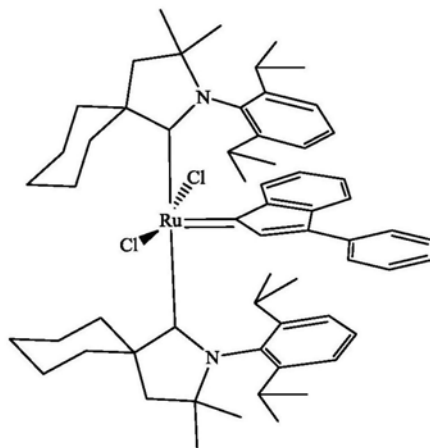


双 (1- (2, 6-二异丙基苯基) -3, 3, 5, 5-四甲基吡咯烷-2-基) (3-苯基-1H-茛-1-亚基) 氯化钌 (VI) ;

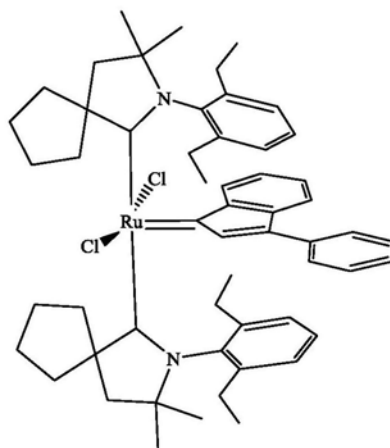


双 (2- (2, 6-二乙基苯基) -3, 3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基) (3-苯

基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI)；



双(2-(2,6-二异丙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI)；及



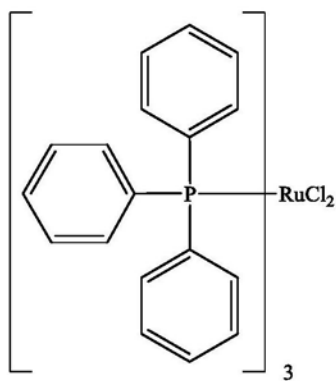
双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.4]壬-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI)。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中,

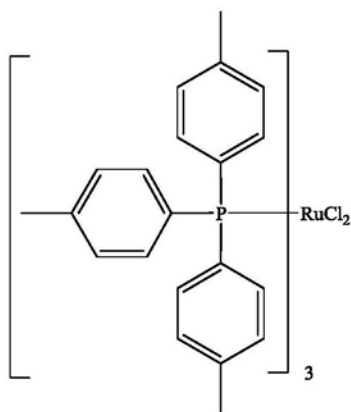
在式(II)的有机钌化合物中, R_9 选自包括苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-异丙基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、环己基及4-甲基环己基的组。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其中,

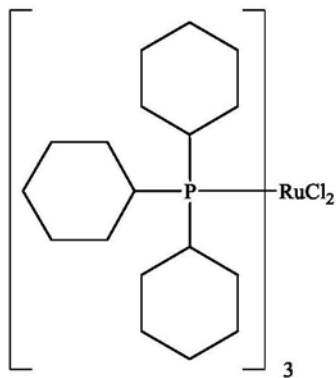
式(II)的有机钌化合物选自包括如下基团的组:



三（三苯基磷）二氯化钌（II）；



三（三-4-甲基苯基磷）二氯化钌（II）；及



三（三环己基磷）二氯化钌（II）。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中,

在式 (IV) 的化合物中,

n 为0~2的整数;

各 R_{10} 独立地选自包括甲基、乙基、异丙基及叔丁基的组;且

R_{11} 选自包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、氟及氯的组。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中,

式 (IV) 的化合物选自包括如下基团的组:

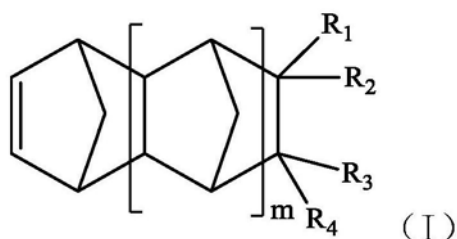
N,N-二甲基吡啶-4-胺;

N,N-二乙基吡啶-4-胺;

N,N-二异丙基吡啶-4-胺;
 N,N-二-叔丁基吡啶-4-胺;
 N,N-二甲基-2-甲基吡啶-4-胺;
 N,N-二-叔丁基-2-甲基吡啶-4-胺;
 2-甲氧基-N,N-二甲基吡啶-4-胺;
 2-氟-N,N-二甲基吡啶-4-胺;
 N,N-二甲基喹啉-4-胺;
 N,N,2-三甲基喹啉-4-胺;
 2-甲氧基-N,N-二甲基喹啉-4-胺;及
 2-氯-N,N-二甲基喹啉-4-胺。

13. 一种组合物,其包含:

a) 式 (I) 的一种以上的单体:



其中:

m为0、1或2的整数;

R₁、R₂、R₃及R₄相同或不同,且各自独立地选自包括以下基团的组:氢、卤素、甲基、乙基、直链或支链(C₃-C₁₆)烷基、全氟(C₁-C₁₂)烷基、羟基(C₁-C₁₆)烷基、(C₃-C₁₂)环烷基、(C₆-C₁₂)双环烷基、(C₇-C₁₄)三环烷基、(C₆-C₁₀)芳基、(C₆-C₁₀)芳基(C₁-C₆)烷基、全氟(C₆-C₁₀)芳基、全氟(C₆-C₁₀)芳基(C₁-C₃)烷基、三(C₁-C₆)烷氧基甲硅烷基及式(A)的基团:

-Z-芳基(A)

其中:

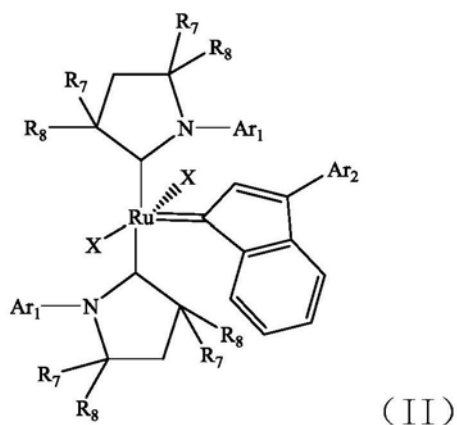
Z为键或选自包括以下基团的组中的基团:

(CR₅R₆)_a、O(CR₅R₆)_a、(CR₅R₆)_aO、(CR₅R₆)_a-O-(CR₅R₆)_b、(CR₅R₆)_a-O-(SiR₅R₆)_b、(CR₅R₆)_a-(CO)O-(CR₅R₆)_b、(CR₅R₆)_a-O(CO)-(CR₅R₆)_b、(CR₅R₆)_a-(CO)-(CR₅R₆)_b,其中a和b为可以相同或不同的整数,且各自独立地为1~12;

R₅与R₆相同或不同,且各自独立地选自包括以下基团的组:氢、甲基、乙基、直链或支链(C₃-C₆)烷基、羟基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C₃-C₆)烷氧基、乙酰氧基、(C₂-C₆)酰基、羟甲基、羟基乙基、直链或支链羟基(C₃-C₆)烷基、苯基及苯氧基;

芳基为苯基或经一个以上的选自包括以下基团的组中的基团取代的苯基:甲基、乙基、直链或支链(C₃-C₆)烷基、羟基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C₃-C₆)烷氧基、乙酰氧基、(C₂-C₆)酰基、羟甲基、羟基乙基、直链或支链羟基(C₃-C₆)烷基、苯基及苯氧基;

b) 式 (II) 的有机钕化合物:



其中：

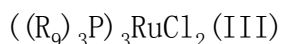
X为选自包括氯、溴及碘的组中的卤素；

R_7 与 R_8 相同或不同，且各自独立地选自包括以下基团的组：甲基、乙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、经取代或未经取代的环己基、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；或者

R_7 及 R_8 与这些所连接的碳原子一同形成(C_3 - C_7)碳环，该碳环任选包含选自包括氮、氧及硫的组中的一个以上的杂原子，

Ar_1 与 Ar_2 相同或不同，且各自独立地选自包括以下基团的组：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；

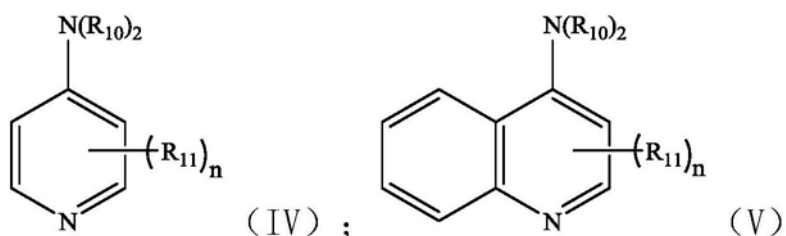
c) 任选地包含的式(III)的有机钌化合物：



其中：

R_9 选自包括经取代或未经取代的苯基和经取代或未经取代的环己基的组；及

d) 式(IV)的化合物或式(V)的化合物：



其中：

n为0~4的整数；

各 R_{10} 独立地选自包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基的组；

R_{11} 选自包括甲基、乙基、直链或支链(C_3 - C_6)烷基、(C_6 - C_{10})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3 - C_6)烷氧基、(C_6 - C_{10})芳氧基及卤素的组；

其中，所述取代基选自包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基及苯基的组；及

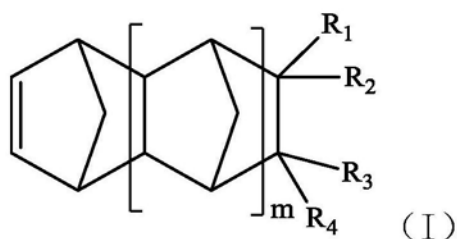
e) 包含纳米粒子的分散液。

14. 根据权利要求13所述的组合物，其中，

所述纳米粒子包含氧化钪、氧化锆、氧化钛、氧化钪锆及氧化钛锆中的至少一种。

15. 一种用于形成基本透明的薄膜的试剂盒，其包含：

a) 式(I)的一种以上的单体：



其中：

m 为0、1或2的整数；

R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 相同或不同，且各自独立地选自包括以下基团的组：氢、卤素、甲基、乙基、直链或支链(C_3 - C_{16})烷基、全氟(C_1 - C_{12})烷基、羟基(C_1 - C_{16})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_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、三(C_1 - C_6)烷氧基甲硅烷基及式(A)的基团：

-Z-芳基(A)

其中：

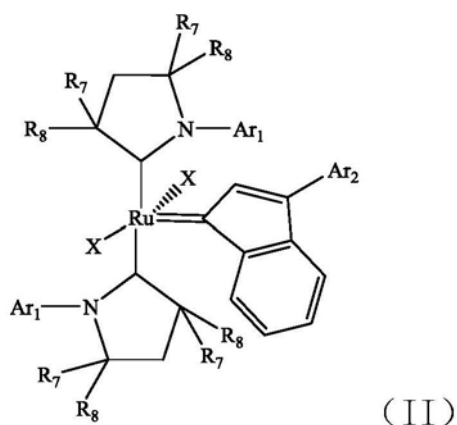
Z为键或选自包括以下基团的组中的基团：

$(CR_5R_6)_a$ 、 $O(CR_5R_6)_a$ 、 $(CR_5R_6)_aO$ 、 $(CR_5R_6)_a-O-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a-O-(SiR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a-(CO)O-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a-O(CO)-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a-(CO)-(CR_5R_6)_b$ ，其中 a 和 b 为可以相同或不同的整数，且各自独立地为1~12；

R_5 与 R_6 相同或不同，且各自独立地选自包括以下基团的组：氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3 - C_6)烷基、羟基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3 - C_6)烷氧基、乙酰氧基、(C_2 - C_6)酰基、羟甲基、羟基乙基、直链或支链羟基(C_3 - C_6)烷基、苯基及苯氧基；

芳基为苯基或经一个以上的选自包括以下基团的组中的基团取代的苯基：甲基、乙基、直链或支链(C_3 - C_6)烷基、羟基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3 - C_6)烷氧基、乙酰氧基、(C_2 - C_6)酰基、羟甲基、羟基乙基、直链或支链羟基(C_3 - C_6)烷基、苯基及苯氧基；

b) 式(II)的有机钌化合物：



其中：

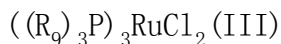
X为选自包括氯、溴及碘的组中的卤素；

R_7 与 R_8 相同或不同，且各自独立地选自包括以下基团的组：甲基、乙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、经取代或未经取代的环己基、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；或者

R_7 及 R_8 与这些所连接的碳原子一同形成(C_3-C_7)碳环,该碳环任选包含选自包括氮、氧及硫的组中的一个以上的杂原子,

Ar_1 与 Ar_2 相同或不同,且各自独立地选自包括以下基团的组: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;

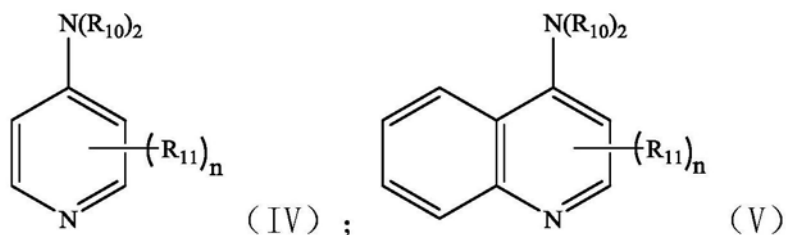
c) 任选地包含的式(III)的有机钌化合物:



其中:

R_9 选自包括经取代或未经取代的苯基和经取代或未经取代的环己基的组;及

d) 式(IV)的化合物或式(V)的化合物:



其中:

n 为0~4的整数;

各 R_{10} 独立地选自包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基的组;

R_{11} 选自包括甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_6)烷基、(C_6-C_{10})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_6)烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基及卤素的组;

其中所述取代基选自包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基及苯基的组。

16. 根据权利要求15所述的试剂盒,其进一步包含含有纳米粒子的分散液,

其中所述纳米粒子包含氧化钪、氧化锆、氧化钪锆及氧化钛锆中的至少一种。

17. 根据权利要求15所述的试剂盒,其包含:

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)、双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钇(VI)、三(三苯基膦)二氯化钇(II)及N,N-二甲基吡啶-4-胺;及

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)、双(1-(2,6-二乙基苯基)-3,3,5,5-四甲基吡咯烷-2-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钇(VI)、三(三苯基膦)二氯化钇(II)及N,N-二甲基吡啶-4-胺。

18. 根据权利要求16所述的试剂盒,其包含5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-降冰片烯基甲基丁香酚(EuOHNB)、双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钇(VI)、N,N-二甲基吡啶-4-胺及粒径分布小于20nm的氧化锆纳米粒子。

19. 一种膜,其包含权利要求1所述的组合物。

20. 一种膜,其包含权利要求13所述的组合物。

作为光学材料的稳定的聚环烯烃聚合物及无机纳米组合物

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年7月25日提交的美国临时申请案第62/878,383号、2020年4月21日提交的美国临时申请案63/013,028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任选地分散有无机纳米粒子的聚合型单组分聚环烯烃单体组合物,该组合物具有高光学透明度,并且显示出与光学传感器、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)等光学器件上的层的折射率匹配的适当的折射率。更具体而言,本发明涉及一种在室温下稳定的单组分组合物,其包含在较高温度条件下进行本体聚合来形成透明光学层的降冰片烯(NB)系烯烃单体且任选地分散有无机纳米粒子,该透明光学层可用于包括密封剂、涂料及填料等的各种光电子应用,以及各种纳米压印光刻(NIL)材料等其他应用中。

背景技术

[0004] 有机发光二极管(OLED)在包括平板电视和其他柔性显示器以及其他应用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具有生成光子中只有大约一半被入射到玻璃基板,而其中25%则被释放到大气中的缺点。另一半光子被波导而消散在OLED层叠体(stack)中。这种光子损失主要归因于有机层($n=1.7\sim 1.9$)与玻璃基板($n=1.5$)之间的折射率(n)的不匹配。使基板($n=1.8$)与有机层的折射率匹配并增加发射区域至阴极的距离来抑制等离子体损失,由此入射到基板中的光能够增加至80~90%。例如,可参考G.Gaertner et al.,Proc.Of SPIE,Vol.6999,69992T pp 1-12(2008)。

[0005] 此外,OLED也遇到了其他挑战,即OLED由有机材料形成时,通常会对水分、氧气、温度及其他恶劣条件敏感。因此,需保护OLED免受这些恶劣的环境条件的影响。参考美国专利第US2012/0009393A1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号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至1.6的范围内。上述专利中描述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,例如,可参考Rodriguez et al.,I&EC Product Research and Development,Vol.1, No.3, 206-210(1962)。

[0007] 在2018年4月17日发表的美国专利第9,944,818号中公开了一种本体聚合型双组分组合物,其能够调整为所需的折射率,并且适合作为填料和保护涂层材料,因此可用于制造各种OLED器件。虽然这种方法可提供某些优点,但仍然存在双组分体系的缺点,此外有机聚合物无法单独提供OLED应用所需的高折射率。此外,还需要提供一种不仅在室温和OLED制造条件下稳定数日,并且在适当的较高温度和/或光解条件下可迅速进行聚合的本体聚合型组合物。

[0008] 因此,仍需要一种有助于OLED的折射率且显示出高透明度和良好的热特性以及其

他所需的特性的填料。此外,在本说明书中记载的其他应用中,期望这种有机填料易于形成永久性保护涂层,并且能够用作分配这种OLED层的单组分组合物。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供一种能够克服本领域所面临的缺点的有机/无机纳米粒子复合材料。更具体而言,本发明的目的在于提供一种在OLED器件(或任意其他所需器件)的制造条件下进行本体聚合的单组分组合物。本发明的另一目的在于提供一种稳定的本体聚合型单组分组合物,其在正常储存条件下或低于正常储存条件下没有粘度变化,但仅在例如利用辐射和/或热工艺等OLED器件(或其他合适的器件)的最终制造工艺条件下进行本体聚合。

[0010] 以下,对本发明的其他目的和进一步的适用范围进行详细说明。

发明内容

[0011] 现已发现通过使用单组分填料组合物能够制造具有透明光学层的OLED器件(或任意其他所选器件),该透明光学层具有至今未能实现的特性,即折射率在1.4~1.8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10~20 μ m的范围内,但能够根据所需应用将其调整为更薄或更厚的膜厚;与OLED层叠体,尤其是阴极层(位于OLED层叠体的顶部的非常薄的层)相容;包括快速聚合时间和能够在低于100 $^{\circ}$ C的温度下进行光解处理的与OLED层叠体上的制剂(formulation)的聚合相容;及对OLED层叠体和玻璃盖这两者的附着力;等。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流平性。此外,预期本发明的组合物由于其刚性的聚环烯烃结构而显示出低收缩率。此外,由于本发明的组分在应用时经历快速本体聚合,因此不会留下任何可能损坏OLED层叠体的短效小分子(fugitive small molecules)。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环境条件(包括置于高达35 $^{\circ}$ C的温度下数小时至数日)下稳定(即粘度没有变化),并且仅在约80 $^{\circ}$ C以上的温度或在光解条件下进行本体聚合。该组合物在高于80 $^{\circ}$ C的温度条件下迅速固化,并且通常在一小时内固化。最重要的是,本发明的组合物显示出优异的保存期限稳定性,因此本发明的组合物的初始粘度可以保持数日。即,保持至少5~10天。

[0012] 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器件的通常的ODF工艺中,应用特殊光学流体来增强光从器件到顶部盖玻璃的传输,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,因为通常是将几滴或几根材料分散在密封线(seal line)内。流体被涂布之后,会随着被层叠的顶部玻璃,以与粘晶(die-attach)环氧树脂类似的方式铺开。该工艺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尤其在ODF方法中,使用单组分比使用双组分体系更方便这一缺陷。

具体实施方式

[0013] 本说明书中所使用的术语具有以下含义:

[0014] 本说明书中使用的冠词“一种(a/an)”、“该(the)”包括多个指示对象,除非另有特别说明,否则限于一个指示对象。

[0015] 由于本说明书及说明书所附权利要求中使用的涉及成分的量、反应条件等的所有数目、数值和/或表述受到在获得所述值时所遇到的各种测量不确定性,除非另有特别说明,否则这些均应理解为在所有情况下由术语“约 (about)”修饰。

[0016] 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,以及所述最小值与最大值之间的每一个值。此外,范围指整数时,包括所述范围的最小值与最大值之间的每一个整数。此外,提供多个范围来描述特性或特征时,可以合并这些范围。换言之,除非另有说明,否则本说明书中所公开的所有范围均应理解为包括其中所归入的任何及所有的子范围。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。

[0017] 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)”是指至少一个氢经卤素取代的烃基。术语“全卤烃基 (perhalocarbyl)”是指所有的氢经卤素取代的烃基。

[0018] 本说明书中所使用的表述“烷基”是指具有规定碳原子数的饱和直链或支链烃取代基。烷基的具体例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基等。例如对衍生表述“烷氧基”、“硫代烷基”、“烷氧基烷基”、“羟基烷基”、“烷基羰基”、“烷氧基羰基烷基”、“烷氧基羰基”、“二苯烷基”、“苯烷基”、“苯基羧基烷基”及“苯氧基烷基”等应当相应地解释。

[0019] 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”应当相应地解释。

[0020] 本说明书中所使用的表述“全卤代烷基”是指上述烷基,其中在该烷基中的所有氢原子被选自氟、氯、溴或碘的卤素原子取代。例示性例子包括三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、五氟乙基、五氯乙基、五溴乙基、五碘乙基及直链或支链七氟丙基、七氯丙基、七溴丙基、九氟丁基、九氯丁基、十一氟戊基、十一氯戊基、十三氟己基、十三氯己基等。对衍生表述“全卤代烷氧基”应当相应地解释。本说明书中记载的某些烷基例如“(C₁-C₆) 烷基”可以部分被氟化,即,所述烷基中的仅一部分氢原子经氟原子取代,并应当据此相应地解释。

[0021] 本说明书中所使用的表述“酰基”应具有与“烷酰基”相同的含义,其也能够表示为“R-CO-”,其中R为具有规定碳原子数的“烷基”。此外,“烷基羰基”应与本说明书中记载的“酰基”的含义相同。具体而言,“(C₁-C₄) 酰基”是指甲酰基、乙酰基 (acetyl/ethanoyl)、丙酰基、正丁酰基等。例如对衍生表述“酰氧基”及“酰氧基烷基”应当相应地解释。

[0022] 本说明书中所使用的表述“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-、对-、间-甲苯基、1,2-、1,3-、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。

[0023] 本说明书中所使用的表述“芳基烷基”是指上述芳基进一步连接于上述烷基。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。

[0024] 本说明书中所使用的表述“烯基”是指具有规定碳原子数且至少具有一个碳碳双键的非环状、直链或支链的烃链,并包括乙烯基和直链或支链丙烯基、丁烯基、戊烯基及己

烯基等。例如对衍生表述“芳基烯基”及五元或六元“杂芳基烯基”应当相应地解释。这些衍生表述的例示性例子包括呋喃-2-乙烯基、苯基乙烯基、4-甲氧基苯基乙烯基等。

[0025] 本说明书中所使用的表述“杂芳基”包括所有已知的含杂原子的芳香族基团。代表性的五元杂芳基包括呋喃基、噻吩基或苯硫基、吡咯基、异吡咯基(isopyrrolyl)、吡唑基、咪唑基、恶唑基、噻唑基、异噻唑基等。代表性的六元杂芳基包括吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基等基团。双环杂芳基的代表性例子包括苯并呋喃基、苯并苯硫基、吲哚基、喹啉基、异喹啉基、肉桂基、苯并咪唑基、吡啶基、吡啶呋喃基、吡啶噻吩基等基团。

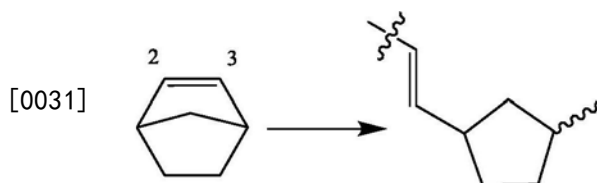
[0026] “卤素”或“卤代(halo)”是指氯、氟、溴及碘。

[0027] 广义上,术语“经取代(substituted)”可以考虑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。

[0028] 应当注意,在本说明书的正文、方案、实施例及表中具有不饱和化合价的任何原子被假定具有适当数目的氢原子以饱和所述化合价。

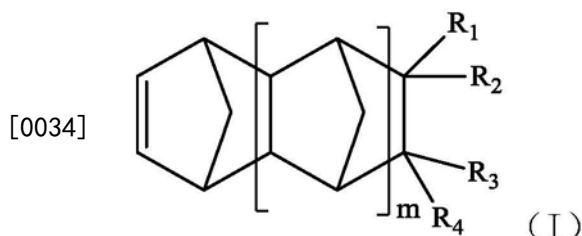
[0029] 术语“潜伏性有机过渡金属催化剂”是指有机过渡金属化合物在特殊的(通常为大气环境条件)温度下显示出很小的催化活性或没有催化活性,并且在热或光或两者下引发这种活性。通常,催化剂的催化活性能够长时间(能够维持5天或更长时间)保持潜伏性,尤其在室温或更低温度的暗环境下保存时。更高的温度和/或光线可能会促进催化活性。

[0030] 术语“衍生”是指聚合物重复单元例如由根据式(I)或(IV)的多环降冰片烯型单体聚合而成(形成),其中所得聚合物是开环易位聚合(ROMP)而得到,例如由降冰片烯型单体的2,3双键如下开环聚合而得到。



[0032] 因此,根据本发明的实施,提供一种单组分组合物,其包含:

[0033] a) 式(I)的一种以上的单体:



[0035] 其中:

[0036] m为0、1或2的整数;

[0037] R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 相同或不同,且各自独立地选自包括以下基团的组:氢、卤素、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{16})烷基、全氟(C_1-C_{12})烷基、羟基(C_1-C_{16})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_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基

基、全氟 (C_6-C_{10}) 芳基 (C_1-C_3) 烷基、三 (C_1-C_6) 烷氧基甲硅烷基及式 (A) 的基团:

[0038] -Z-芳基 (A)

[0039] 其中:

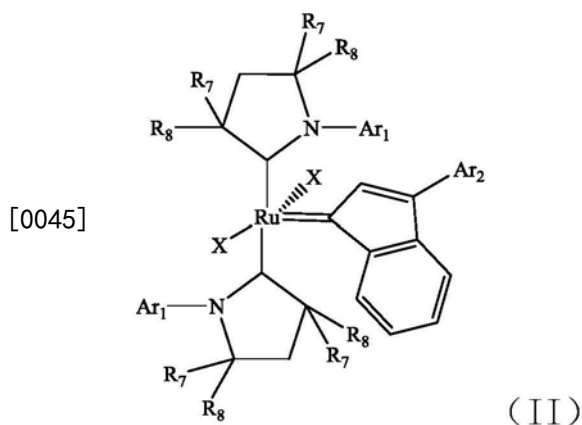
[0040] Z为键或选自包括以下基团的组中的基团:

[0041] $(CR_5R_6)_a$ 、 $O(CR_5R_6)_a$ 、 $(CR_5R_6)_aO$ 、 $(CR_5R_6)_a-O-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a-O-(SiR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a-(CO)O-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a-O(CO)-(CR_5R_6)_b$ 、 $(CR_5R_6)_a-(CO)-(CR_5R_6)_b$, 其中a和b为可以相同或不同的整数, 且各自独立地为1~12;

[0042] R_5 与 R_6 相同或不同, 且各自独立地选自包括以下基团的组: 氢、甲基、乙基、直链或支链 (C_3-C_6) 烷基、羟基、甲氧基、乙氧基、直链或支链 (C_3-C_6) 烷氧基、乙酰氧基、(C_2-C_6) 酰基、羟甲基、羟基乙基、直链或支链羟基 (C_3-C_6) 烷基、苯基及苯氧基;

[0043] 芳基为苯基或经一个以上的选自包括以下基团的组中的基团取代的苯基: 甲基、乙基、直链或支链 (C_3-C_6) 烷基、羟基、甲氧基、乙氧基、直链或支链 (C_3-C_6) 烷氧基、乙酰氧基、(C_2-C_6) 酰基、羟甲基、羟基乙基、直链或支链羟基 (C_3-C_6) 烷基、苯基及苯氧基;

[0044] b) 式 (II) 的有机钌化合物:



[0046] 其中:

[0047] X为选自包括氯、溴及碘的组中的卤素;

[0048] R_7 与 R_8 相同或不同, 且各自独立地选自包括以下基团的组: 甲基、乙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、经取代或未经取代的环己基、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; 或者

[0049] R_7 及 R_8 与这些所连接的碳原子一同形成 (C_3-C_7) 碳环, 该碳环任选地包含选自包括氮、氧及硫的组中的一个以上的杂原子,

[0050] Ar_1 与 Ar_2 相同或不同, 且各自独立地选自包括以下基团的组: 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;

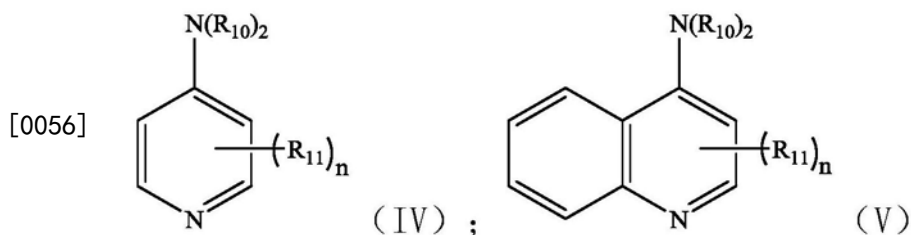
[0051] c) 式 (III) 的有机钌化合物:

[0052] $(R_9)_3P)_3RuCl_2$ (III)

[0053] 其中:

[0054] R_9 选自包括经取代或未经取代的苯基和经取代或未经取代的环己基的组; 及

[0055] d) 式 (IV) 的化合物或式 (V) 的化合物:



[0057] 其中：

[0058] n为0~4的整数；

[0059] 各 R_{10} 独立地选自包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基及叔丁基的组；

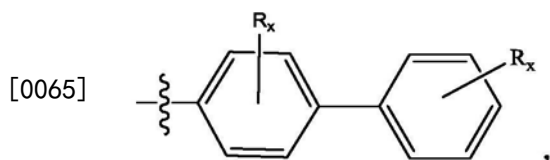
[0060] R_{11} 选自包括甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_6)烷基、(C_6-C_{10})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_6)烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基及卤素的组；

[0061] 其中,所述取代基选自包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基及苯基的组；并且其中

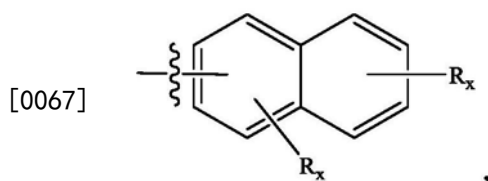
[0062] 所述式(I)的单体具有至少1.5的折射率,且所述组合物在室温下呈透明液体形态。

[0063] 本说明书中使用的芳基可进一步包括如下：

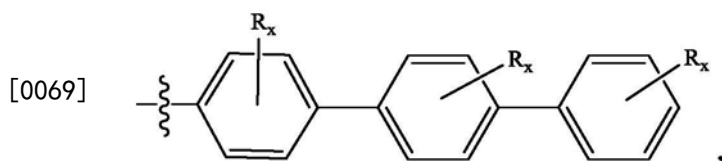
[0064] 下述式的经取代或未经取代的联苯基：



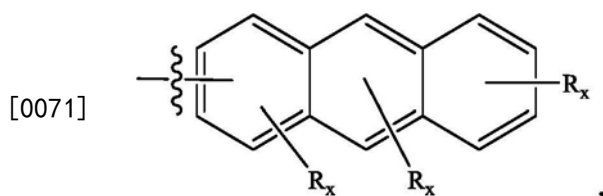
[0066] 下述式的经取代或未经取代的萘基：



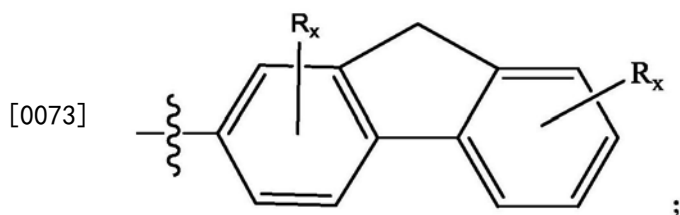
[0068] 下述式的经取代或未经取代的联三苯基：



[0070] 下述式的经取代或未经取代的蒽基：



[0072] 下述式的经取代或未经取代的芴基：



[0074] 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。

[0075] 如上所述,式(I)的单体具有至少1.5的折射率。该组合物在室温下呈透明液体形态。如上所述,本发明的组合物在室温或低于室温的温度下稳定,因此提供优异的保存期限稳定性。本说明书中所用的“稳定”是指,本发明的组合物在储存在室温或低于室温的温度下时,尤其在没有任何光照的琥珀色容器中等储存在暗环境中时,保持透明且不会产生任何粘度增加。因此,在一些实施方式中,本发明的组合物在低于35℃的温度下储存至少4天以上时,粘度不会发生任何变化。在一些实施方式中,本发明的组合物在低于35℃的温度下储存至少4天时,粘度增加低于2%。在一些其他实施方式中,本发明的组合物在低于35℃的温度下储存至少4天~10天时,粘度增加低于10%。

[0076] 本发明中所使用的单体在文献中有记载,或者能够通过本领域技术人员已知的任何方法进行制备来制造这种或类似类型的单体。

[0077] 此外,本说明书中记载的单体易于进行本体聚合,即,不使用任何溶剂的纯净形态时,若使用某些过渡金属催化剂(例如有机钌和有机钨化合物)在质量开环易位聚合(ROMP)条件下发生聚合,则进行本体聚合。例如参考R.H.Grubbs et al., Handbook of Metathesis, Ed.: Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, R.H.Grubbs et al., Acc.Chem.Res. 2001, 34, 18-29, R.H.Grubbs et al., Angew.Chem.Int.Ed., 2006, 45, 3760-3765。并且,参考美国专利第6,838,489号,其相关部分通过引用并入本说明书中。本说明书中所使用的术语“本体聚合”应具有本领域普遍接受的含义。即,通常在没有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,可以使用这种少量溶剂来溶解潜伏性催化剂和/或活化剂,或者将其输送到反应介质中。并且,可以使用一些溶剂来降低单体的粘度。基于所用单体的总重量,在反应介质中能够使用的溶剂的量可以在0~5重量%的范围内。本发明中能够采用溶解催化剂、活化剂和/或单体的任何合适的溶剂。这种溶剂的例子包括烷烃、环烷烃、甲苯、THF、二氯甲烷、二氯乙烷等。

[0078] 有利的是,现已发现一种以上的单体本身能够用于溶解潜伏性催化剂以及活化剂,从而避免使用溶剂。此外,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,若式(I)的第一单体在室温下为固体,则在室温下为液体的式(I)的第二单体能够用作固体的式(I)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使用一种以上的单体。

[0079] 出乎意料地现已发现式(I)的单体用作高折射率材料,在不同于将组合物应用于所需的基板上的温度和/或条件下,在本体聚合时对所得聚合物膜赋予高折射率。一般而言,适用于本发明的式(I)的单体的特征在于,折射率至少为1.5。在一些实施方式中,式(I)的单体的折射率高于1.5。在一些其他实施方式中,式(I)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,式(I)的单体的折射率高于1.55、高于1.6或高于1.65。

在一些其他实施方式中,其甚至高于1.7。

[0080] 通常,本发明的组合物显示出低粘度,可以低于100厘泊或更高。在一些实施方式中,本发明的组合物的粘度小于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10cP。

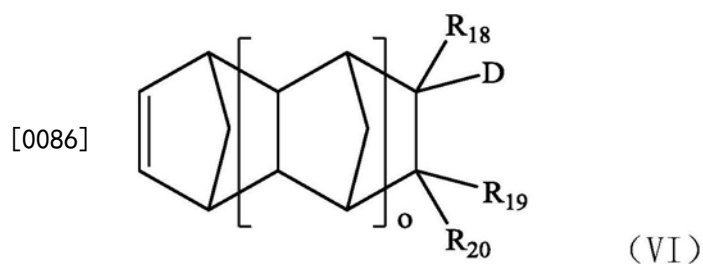
[0081] 本发明的组合物例如含有两种以上的单体时,这些能够以带来包括折射率的改善或粘度的改善或两者的预期的益处的任何所需的量存在。因此,式(I)的第一单体与式(II)的第二单体的摩尔比可以为1:99~99:1。在一些实施方式中,式(I)的第一单体与式(I)的第二单体的摩尔比在5:95~95:5的范围内;在一些其他实施方式中,该摩尔比为10:90~90:10;该摩尔比为20:80~80:20;该摩尔比为30:70~70:30;该摩尔比为60:40~40:60;该摩尔比为50:50等。同样地,采用式(I)的多于两种的不同的单体时,能够使用任何比例的带来预期的结果的此类单体。

[0082] 通常,根据本发明的组合物包含上述式(I)的一种以上的单体,如后述,若进一步需要彼此不同的式(I)的单体,则可以选择各种实施方式的组合物以对该实施方式赋予适于所需用途的性质,由此能够根据各种特定用途调整该实施方式。

[0083] 例如,如上所述,通过适当组合式(I)的不同单体,能够将组合物调整为具有所需的折射率、粘度及光学透射特性。此外,如本说明书中进一步所述,可能需要包括其他聚合材料或单体材料例如无机纳米粒子,该无机纳米粒子根据最终用途而提供所需的光学特性。因此,本发明的组合物还能够包括带来这种预期的益处的其他高折射率聚合材料和/或纳米粒子。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。下面将进一步详细地描述纳米粒子的例子。

[0084] 有利的是,本发明的组合物能够进一步包含追加单体。在一些实施方式中,根据本发明的组合物还可以包含选自式(VI)的单体中的一种以上的单体。

[0085] 一种式(VI)的单体,



[0087] 其中:

[0088] o为0~2的整数;

[0089] D为 $\text{SiR}_{21}\text{R}_{22}\text{R}_{23}$ 或选自以下的基团:

[0090] $-(\text{CH}_2)_c-\text{O}-\text{SiR}_{21}\text{R}_{22}\text{R}_{23}$ (E);

[0091] $-(\text{CH}_2)_c-\text{SiR}_{21}\text{R}_{22}\text{R}_{23}$ (F);

[0092] $-(\text{SiR}_{21}\text{R}_{22})_c-\text{O}-\text{SiR}_{21}\text{R}_{22}\text{R}_{23}$ (G); 其中

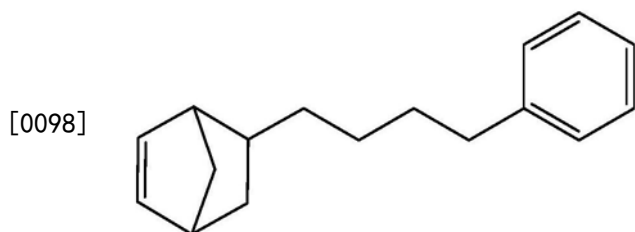
[0093] c为1~10的整数,且其中一个以上的 CH_2 任选地经 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 全氟烷基或 $(\text{C}_6-\text{C}_{14})$ 芳基取代;

[0094] R_{18} 、 R_{19} 及 R_{20} 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

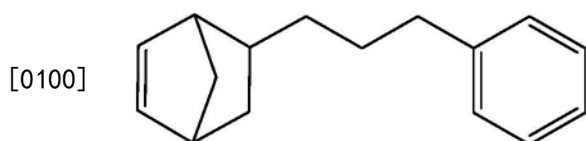
[0095] R_{21} 、 R_{22} 及 R_{23} 各自独立地为甲基、乙基、直链或支链(C_3 - C_9)烷基、经取代或未经取代的(C_6 - C_{14})芳基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3 - C_9)烷氧基或经取代或未经取代的(C_6 - C_{14})芳氧基。

[0096] 现已发现,在本发明的这一方面,式(VI)的单体进一步提供益处。即,取决于单体性质的式(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。此外,式(VI)的单体通常提高粘合特性,因此能够用作“粘合改性剂”。最后,式(VI)的单体可显示出低粘度和对潜伏性催化剂和/或活化剂的良好溶解性以及各种其他优点。

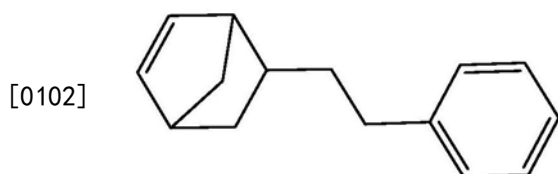
[0097] 因此,本发明的组合物中能够采用式(I)的单体的范围内的任何单体。式(I)的单体的代表性例子无任何限制地包括如下:



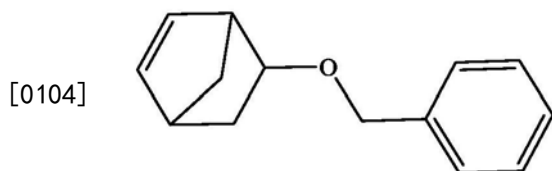
[0099] 5-(4-苯基丁基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



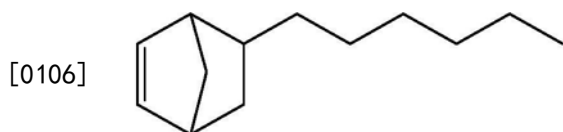
[0101] 5-(3-苯基丙基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



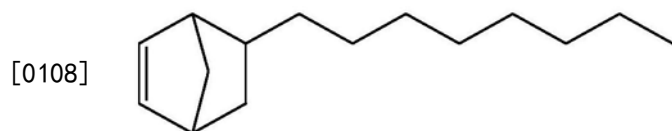
[0103] 5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB);



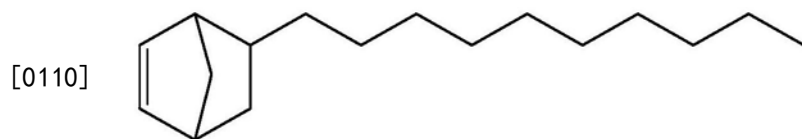
[0105] 5-(苄氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



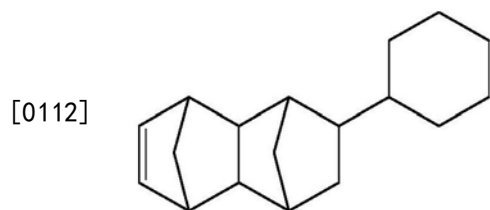
[0107] 5-己基双环[2.2.1]庚-2-烯(HexylNB);



[0109] 5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯(OctNB)；



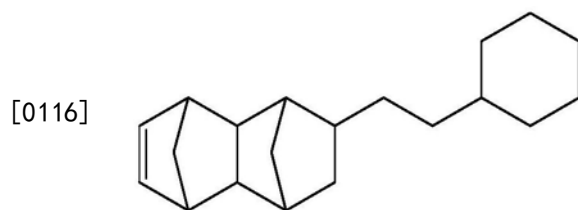
[0111] 5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯(DecNB)；



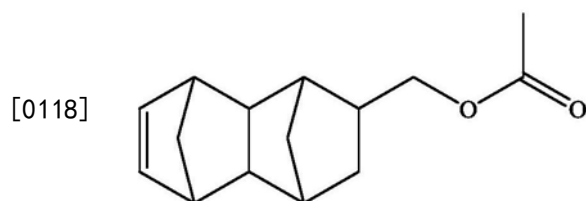
[0113] 2-环己基-四环十二碳烯(环己基)；



[0115] 2-环己基甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲撑萘；



[0117] 2-环己基乙基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲撑萘；



[0119] (1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-1,4:5,8-二甲撑萘-2-基) 乙酸甲酯(TDMeOAc)；

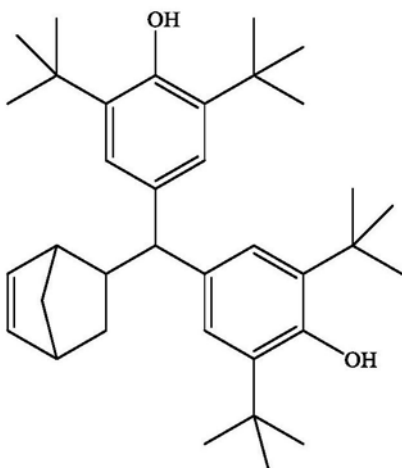


[0121] 四环十二碳二烯(TDD)；



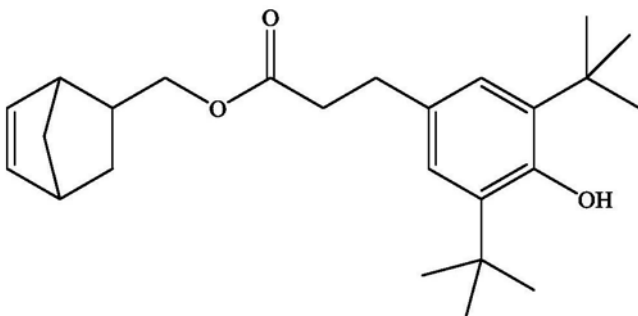
[0123] 3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-八氢-1H-4,9:5,8-二甲基环戊二烯并[b]萘(环戊二烯三聚体之一,CPD3,也称为TCPD1)；

[0124]



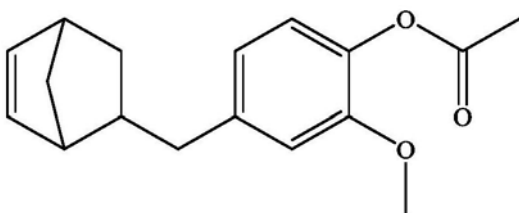
[0125] 4,4'-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基亚甲基)双(2,6-二-叔丁基苯酚) (AOAONB) ;

[0126]



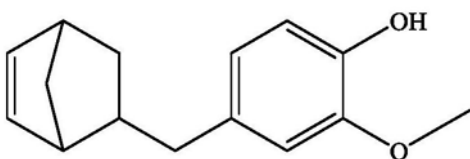
[0127] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯 (AONB) ;

[0128]



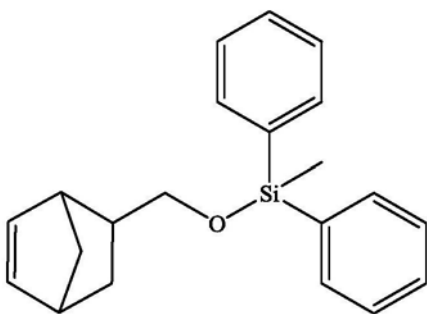
[0129] 5-降冰片烯基甲基丁香酚乙酸酯 (EuAcNB) ;

[0130]

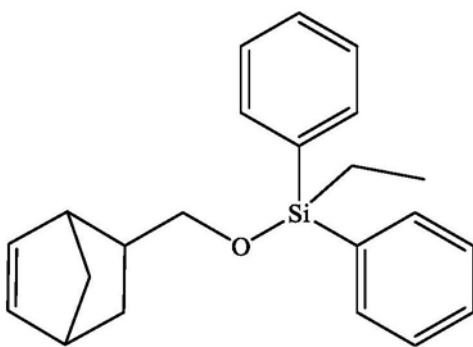


[0131] 5-降冰片烯基甲基丁香酚 (EuOHNB) ;

[0132]

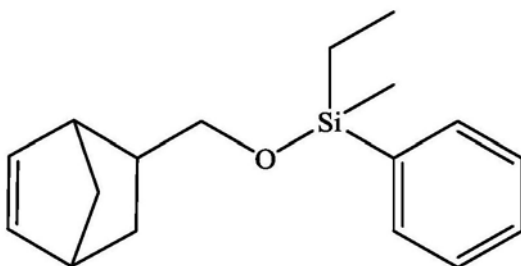
[0133] (双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)(甲基)二苯基硅烷 (NBCH₂OSiMePh₂) ;

[0134]



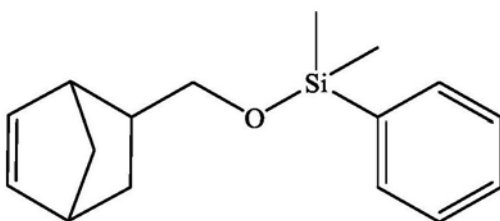
[0135] (双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) (乙基) 二苯基硅烷;

[0136]



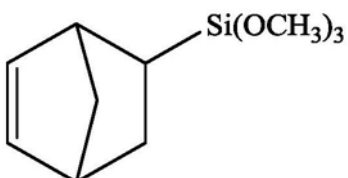
[0137] (双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) (乙基) (甲基) (苯基) 硅烷;

[0138]



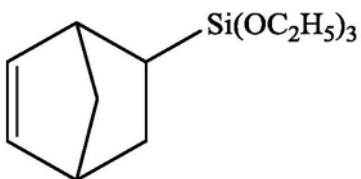
[0139] (双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基) 二甲基 (苯基) 硅烷;

[0140]

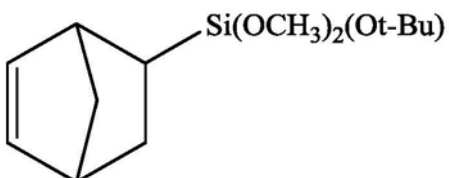


[0141] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三甲氧基硅烷 (TMSNB) ;

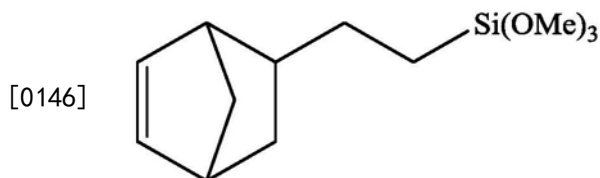
[0142]

[0143] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三乙氧基硅烷 (TESNB, NBSi (OC₂H₅)₃) ;

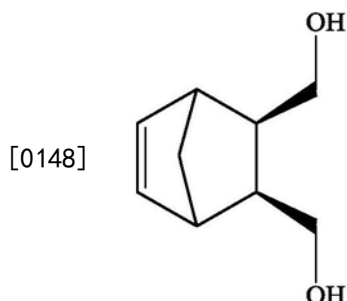
[0144]



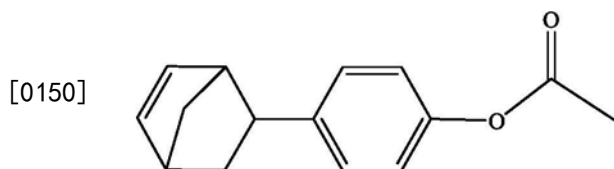
[0145] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基 (叔丁氧基) 二甲氧基硅烷;



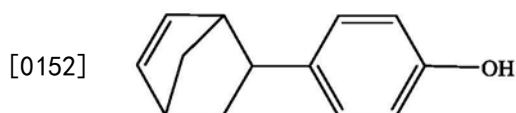
[0147] (2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)三甲氧基硅烷;



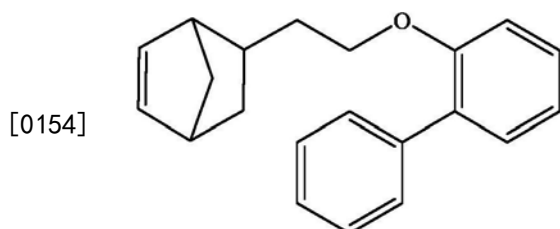
[0149] 5,6-二(羟甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (NB(MeOH)₂);



[0151] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基-乙酸苯酯 (PhAcNB);



[0153] 双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基-苯酚 (NBPhOH); 及



[0155] 5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯 (NBEtOPhPh)

[0156] 在本发明的另一个实施方式中,该组合物含有可在ROMP条件下引起本说明书中记载的本体聚合的任何潜伏性催化剂。通常,这种合适的潜伏性催化剂包括许多已知的有机过渡金属络合物,例如有机钪或有机钬化合物等。同样,本说明书中所使用的“潜伏性”是指,本发明的组合物在例如低于35℃等低于环境温度的条件下储存时,用于本发明的组合物中的有机钪催化剂会长时间保持非活化状态。因此,在一些实施方式中,有机钪催化剂在低于35℃的温度下储存时,至少保持潜伏性4天以上。在一些其他实施方式中,有机钪催化剂在低于35℃的温度下储存时,至少保持潜伏性4天~10天。

[0157] 通常,任何会引起式(I)的单体开环易位聚合的式(II)的潜伏性有机钪催化剂能够用于本发明的组合物中。更具体而言,能够使用在环境温度下显示出微小活性或几乎不显示出活性的有机钪化合物。即,在室温或接近室温的温度下稳定的潜伏性催化剂更适用于本发明的组合物。如上所述,潜伏性催化剂可通过各种条件活化,包括但不限于热活化、

酸活化、光活化及化学活化。化学活化可包括热酸产生剂或光酸产生剂的使用。

[0158] 适用于本发明的组合物的几种潜伏性催化剂在文献中已有记载,或者能够通过本领域任何已知的程序容易地制备。例如,参考Grubbs,et al.,*Organo metallics*,2011,30(24):6713-6717;Sutar et al.,*Angew.Chem.In t.Ed.*2016,55,764-767;Leitgeh,et al.,*Monatsh Chem*(2014)145:1513-1517;van Hensbergen,et al.,*J.Mater.Chem.C*.2015,3,693-702;Grubbs,et al.,*J.Am.Chem.Soc.*,2009,131,203802039;Zak,et al.,*Eur.J.Inorg.Chem.*,2014,1131-1136;Gawin,et al.,*ACS Catal*.2017,7,5443-5449。这些催化剂的其他例子还能够参考美国专利第9,328,132号,其相关部分通过引用并入本文中。

[0159] 因此,在一些实施方式中,本发明的组合物包含式(II)的有机钌化合物,其中,

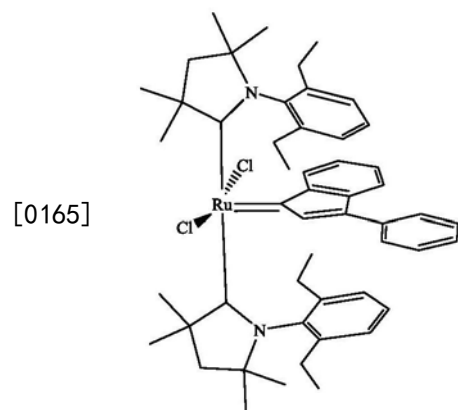
[0160] X为氯;

[0161] R_7 与 R_8 相同或不同,且各自独立地选自包括甲基、乙基、异丙基及环己基的组;或者

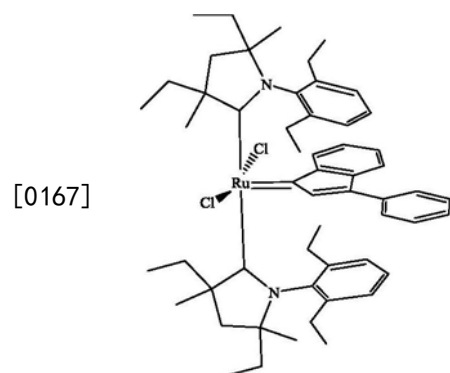
[0162] R_7 及 R_8 与这些所连接的碳原子一同形成环戊基、环己基或环庚基环;

[0163] Ar_1 与 Ar_2 相同或不同,且各自独立地选自包括苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二(异丙基)苯基及2,4,6-三甲基苯基的组。

[0164] 因此,在式(II)的有机钌化合物的范围内的一些例示性潜伏性催化剂可以没有任何限制地选自包括以下基团的组:

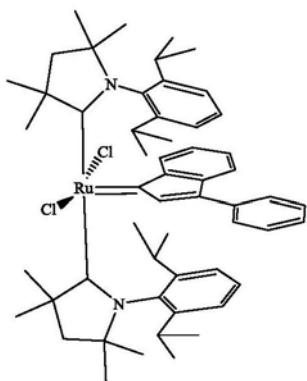


[0166] 双(1-(2,6-二乙基苯基)-3,3,5,5-四甲基吡咯烷-2-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI);



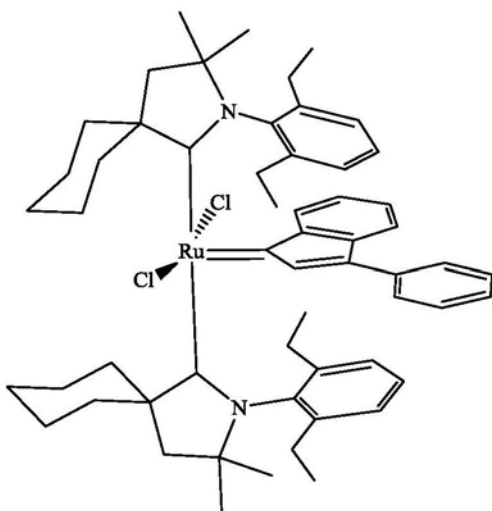
[0168] ((3R,5R)-1-(2,6-二乙基苯基)-3,5-二乙基-3,5-二甲基吡咯烷-2-基)((3S,5S)-1-(2,6-二乙基苯基)-3,5-二乙基-3,5-二甲基吡咯烷-2-基)((E)-3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI);

[0169]



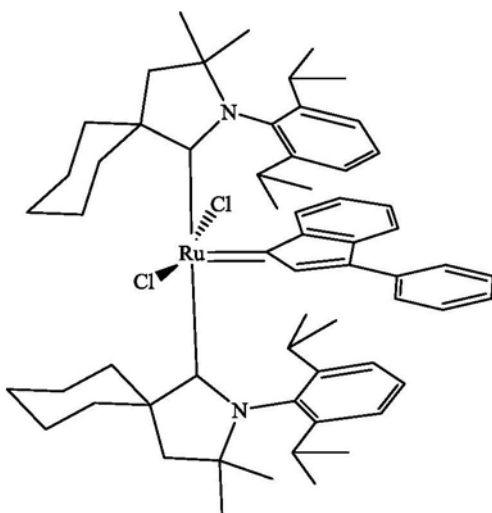
[0170] 双(1-(2,6-二异丙基苯基)-3,3,5,5-四甲基吡咯烷-2-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI)；

[0171]



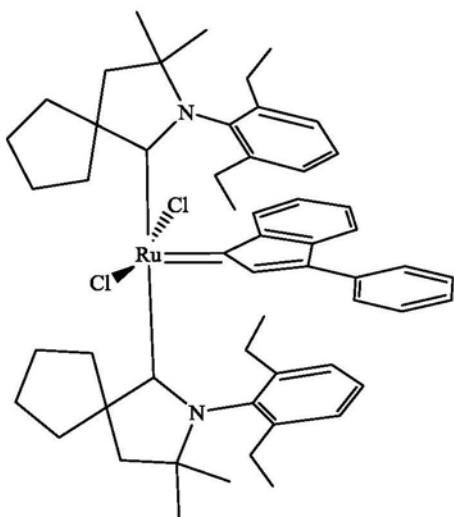
[0172] 双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI)；

[0173]



[0174] 双(2-(2,6-二异丙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI)；及

[0175]

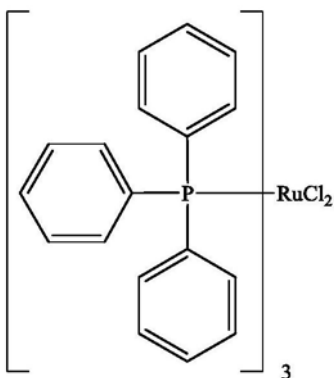


[0176] 双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.4]壬-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钌(VI)。

[0177] 在一些实施方式中,本发明的组合物包含式(III)的化合物,其中, R_9 选自包括苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-异丙基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、环己基及4-甲基环己基的组。

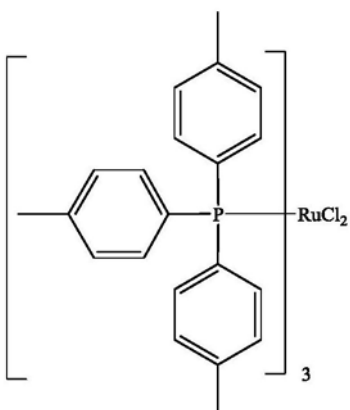
[0178] 式(III)的有机钌化合物的非限制性例子可选自包括以下基团的组:

[0179]

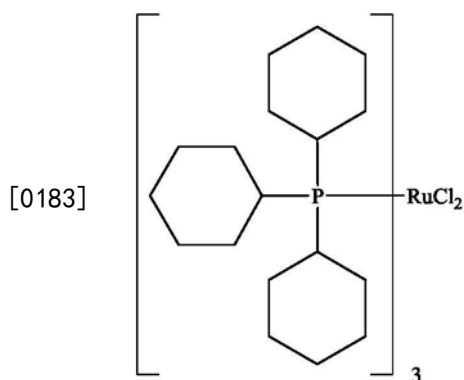


[0180] 三(三苯基膦)二氯化钌(II)；

[0181]



[0182] 三(三-4-甲基苯基膦)二氯化钌(II)；



[0184] 三(三环己基磷)二氯化钌(II)。

[0185] 如上所述,本发明的组合物还包含式(IV)的化合物或式(V)的化合物。在式(IV)或(V)的化合物的范围内的任意化合物均可用于本发明的组合物中。在一些实施方式中,本发明的组合物包含式(IV)的化合物或式(V)的化合物,其中,

[0186] n 为0~2的整数;

[0187] 各 R_{10} 独立地选自包括甲基、乙基、异丙基及叔丁基的组;且

[0188] R_{11} 选自包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、氟及氯的组。

[0189] 式(IV)的化合物或式(V)的化合物的非限制性例子选自包括以下基团的组:

[0190] N,N-二甲基吡啶-4-胺;

[0191] N,N-二乙基吡啶-4-胺;

[0192] N,N-二异丙基吡啶-4-胺;

[0193] N,N-二叔丁基吡啶-4-胺;

[0194] N,N-二甲基-2-甲基吡啶-4-胺;

[0195] N,N-二叔丁基-2-甲基吡啶-4-胺;

[0196] 2-甲氧基-N,N-二甲基吡啶-4-胺;

[0197] 2-氟-N,N-二甲基吡啶-4-胺;

[0198] N,N-二甲基喹啉-4-胺;

[0199] N,N,2-三甲基喹啉-4-胺;

[0200] 2-甲氧基-N,N-二甲基喹啉-4-胺;及

[0201] 2-氯-N,N-二甲基喹啉-4-胺。

[0202] 在本发明的另一方面,还提供本说明书中记载的组合物,其包括纳米粒子的分散液。现已发现,在本发明的这一方面,无需添加本说明书中记载的式(III)的化合物,并且如果需要可以任选。即,在本发明的这一方面,组合物包含式(I)的一种以上的单体、上述的式(II)的有机钌化合物、式(IV)的化合物或式(V)的化合物及纳米粒子分散液。该组合物在置于较高温度例如约80℃~约100℃或更高的温度条件时,进行质量开环易位聚合(ROMP)而形成透明膜。

[0203] 本发明的这一方面能够使用文献中已知的任何可引起这种变化的纳米粒子。例如,美国专利第8,592,511号公开了适用于本发明的这一方面的一些纳米粒子,其相关部分通过引用并入本说明书中。因此,这种纳米粒子无任何限制地包括氧化钪、氧化锆、氧化钛、钪-锆氧化物及钛-锆氧化物中的至少一种。

[0204] 现已发现,在本发明的一些实施方式中,各种氧化锆纳米粒子适于形成本说明书中公开的容易形成透明膜的本发明的组合物。

[0205] 如上所述,出乎意料地现已发现,若组合使用式(II)的化合物、式(IV)的化合物或式(V)的化合物及纳米粒子分散液,则能够在将组合物置于高温或合适的辐射下时引发单体的本体聚合。

[0206] 能够带来预期结果的任意量的式(II)的有机钕化合物能够用于本发明的组合物中。通常,单体:式(II)的化合物的摩尔比在10,000:1~5,000:1或更低的范围内。在一些其他实施方式中,单体:式(II)的化合物的摩尔比为15,000:1、20,000:1或更高。

[0207] 同样地,能够带来预期结果的任意量的式(III)的化合物能够用于本发明的组合物中。通常,式(II)的化合物:式(III)的化合物的摩尔比在1:5或更高的范围内。在一些其他实施方式中,式(II)的化合物:式(III)的化合物的摩尔比为1:2、1:2.5、1:3等

[0208] 能够带来预期结果的任意量的式(IV)的化合物或式(V)的化合物能够用于本发明的组合物中。通常,式(II)的化合物:式(IV)的化合物的摩尔比在1:50或更高的范围内。在一些其他实施方式中,式(II)的化合物:式(IV)或(V)的化合物的摩尔比为1:10、1:15、1:20、1:25、1:30、1:40等。

[0209] 同样,如上所述,在使用纳米粒子的情况下,可能无需使用式(III)的化合物。然而,在一些实施方式中,式(III)的化合物可以在包含本说明书中记载的纳米粒子的组合物中用作选择性添加剂。

[0210] 有利的是,根据本发明的组合物通常在80℃~100℃或更高的温度例如150℃或200℃等温度下本体聚合时形成基本透明的薄膜。换言之,本发明的组合物被加热至某一高温时,单体进行本体聚合而形成对可见光基本透明的薄膜。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%以上的可见光的透射率。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%以上的可见光的透射率。应注意,能够采用适于进行该本体聚合的任何温度,例如上述80℃~100℃。然而,也能够采用低于80℃或高于100℃的任何温度。在一些实施方式中,所采用的温度为50℃、60℃、70℃、80℃、90℃或高于120℃。

[0211] 在一些其他实施方式中,暴光于合适的UV辐射时,本发明的组合物进行本体聚合而形成基本透明的薄膜。在又一其他实施方式中,在50℃~100℃的温度下曝光于合适的UV辐射时,本发明的组合物进行本体聚合而形成基本透明的薄膜。

[0212] 在本发明的另一实施方式中,本发明的组合物包含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)、双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茚-1-亚基)氯化钕(VI)、三(三苯基膦)二氯化钕(II)及N,N-二甲基吡啶-4-胺。

[0213] 在本发明的又一实施方式中,本发明的组合物包含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)、双(1-(2,6-二乙基苯基)-3,3,5,5-四甲基吡咯烷-2-基)(3-苯基-1H-茚-1-亚基)氯化钕(VI)、三(三苯基膦)二氯化钕(II)及N,N-二甲基吡啶-4-胺。

[0214] 在本发明的又一实施方式中,本发明的组合物包含5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-降冰片烯基甲基丁香酚(EuOHNB)、双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂

螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钇(VI)、N,N-二甲基吡啶-4-胺及粒径分布小于20nm的氧化锆纳米粒子。

[0215] 在本发明的又一方面,提供一种用于形成基本透明的薄膜的试剂盒。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,提供一种试剂盒,该试剂盒中分配有式(I)的一种以上的单体、式(II)的有机钇化合物、式(III)的化合物及式(IV)或(V)的化合物。然而,应当注意,式(III)的化合物可以任选。

[0216] 因此,在本发明的一些实施方式中,根据本发明的试剂盒包含式(I)的一种以上的单体、式(II)的有机钇化合物及式(IV)或(V)的化合物。

[0217] 在又一些实施方式中,根据本发明的试剂盒包含式(I)的一种以上的单体、式(II)的有机钇化合物、式(IV)或(V)的化合物及本说明书中记载的纳米粒子分散液。

[0218] 在一些实施方式中,所述试剂盒包含如上所述的式(I)的彼此不同的两种以上的单体。在一些其他实施方式中,本发明的试剂盒包含至少两种单体,其中第一单体用于促进如上所述的第二单体和/或潜伏性催化剂及添加剂的溶解。该实施方式中能够使用本说明书中记载的式(I)的任何单体。这些组分中所含有的式(I)的第一单体与第二单体的摩尔比并非固定,可以在1:99~99:1、10:90~90:10、20:80~80:20、30:70~70:30、60:40~40:60或50:50等的范围内。在一些其他实施方式中,试剂盒可包含分配有式(I)的两种以上的彼此不同的单体的组合物。此外,如上所述,式(I)的第一单体可完全溶解于式(I)的第二单体而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,本发明的组合物在50℃~100℃的温度下进行足够长时间的本体聚合而形成聚合物膜。换言之,将本发明的组合物倒在需要包膜的表面或基板上,并加热至50℃~100℃的温度,以使单体进行聚合而形成可以为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50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃或更高的温度下进行。加热也能够分阶段进行以引发聚合,例如在60℃持续5分钟,然后加热至70℃持续15分钟等。通过实施本发明,能够在这种基本透明的薄膜的基板上获得聚合物膜。本说明书中所使用的“基本透明的薄膜”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薄膜显示出至少95%的可见光透射率。

[0219] 在一些实施方式中,本说明书中记载的试剂盒包含组合物,该组合物包含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)、双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钇(VI)、三(三苯基膦)二氯化钇(II)及N,N-二甲基吡啶-4-胺。

[0220] 在本发明的又一实施方式中,本说明书中记载的试剂盒包含本发明的组合物,该组合物包含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)、双(1-(2,6-二乙基苯基)-3,3,5,5-四甲基吡咯烷-2-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钇(VI)、三(三苯基膦)二氯化钇(II)及N,N-二甲基吡啶-4-胺。

[0221] 在本发明的又一实施方式中,本说明书中记载的试剂盒包含本发明的组合物,该组合物包含5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯(PENB)、5-降冰片烯基甲基丁香酚(EuOHNB)、双

(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茛-1-亚基)氯化钪(VI)、N,N-二甲基吡啶-4-胺及粒径分布小于20nm的氧化锆纳米粒子。

[0222] 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基本透明的薄膜的方法,其包括以下工序:

[0223] 形成均匀透明组合物的工序,该组合物包含式(I)一种以上的单体、式(II)的有机钪化合物、式(III)的化合物、式(IV)或(V)的化合物以及根据需要包含本说明书中记载的含有纳米粒子的分散剂。然而,尤其在使用含有纳米粒子的分散剂时,可以根据需要使用式(III)的化合物。

[0224] 用所述组合物涂布合适的基板或者将组合物倒在合适的基板上而形成薄膜的工序;及

[0225] 将薄膜加热至合适的温度以引发单体的聚合的工序。

[0226] 用本发明的感光性组合物涂布所需的基板而形成薄膜的工序能够通过本说明书中记载的工序和/或旋涂等本领域技术人员已知的任何涂布工序来实施。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。也能够将混合物倒在基板上而形成薄膜。合适的基板包括用于或能够用于电气、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。

[0227] 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,但是也能够使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。

[0228] 然后,使用本领域已知的任何方法评估如此形成的薄膜的光学特性。例如,薄膜在可见光谱中的折射率能够通过椭圆光度法(ellipsometry)来测量。薄膜的光学品质能够通过目视观察来确定。定量透明度%能够通过可见光谱来测量。通常,根据本发明形成的薄膜显示出优异的光学透明特性,并且如本说明书所述,能够调整为所需的折射率。

[0229] 因此,在一些本发明的实施方式中,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。

[0230] 在一些其他实施方式中,本发明的组合物还能够通过将本发明的组合物暴露于合适的辐射或热而进行热图案化或光图案化。同样地,本发明的组合物也能够用于在合适的基板上形成光压印或热压印。即,本发明的组合物能够用于各种光或热诱导型纳米压印光刻(NIL)。例如,在经曝光的图案化DVD上倒入本发明的组合物之后,将涂覆表面暴露于合适的辐射或热,由此能够复制带图案的数字视频盘(DVD)。如以下实施例中详细记载,通过曝光,能够从基板上剥离固化膜,在该基板上形成有原始光盘的复制品。

[0231] 因此,在一些实施方式中,在暴露于合适的温度或合适的UV辐射时,本发明的组合物会进行本体聚合,该温度通常为约90℃~约300℃。热处理可以为数分钟~数小时。例如,在一些实施方式中,热处理时间可以在30分钟~2小时的范围内。在一些其他实施方式中,用于形成压印的热固化在100℃~250℃的温度下进行45分钟~90分钟。形态为薄膜(厚度在约1μm~100μm的范围内)、薄层或厚层(厚度在约0.1mm~10mm的范围内)或尺寸不同的三维形态的任意其他形态的经固化的聚合物基本不包含任何单体或挥发性低聚产物。所获得

的固体形态具有基板形状和/或能够通过成像曝光进行光图案化并对由其形成的图案进行显影。在一些实施方式中,被热压印的固体形态具有形成有压印的基板的形状。

[0232] 在以下实施例中,对本发明的某些化合物/单体、聚合物及组合物的制备和使用方法进行详细说明。详细的制备方法在所述一般性说明的制备方法的范围内,并且用于例示这些制备方法。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。

[0233] 实施例

[0234] 本说明书中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:

[0235] PENB:5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯;NBtOPhPh:5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯;EuOHNB:5-降冰片烯基甲基丁香酚;Ru-I:双(2-(2,6-二乙基苯基)-3,3-二甲基-2-氮杂螺[4.5]癸-1-基)(3-苯基-1H-茚-1-亚基)氯化钌(VI);Ru-II:双(1-(2,6-二乙基苯基)-3,3,5,5-四甲基吡咯烷-2-基)(3-苯基-1H-茚-1-亚基)氯化钌(VI);络合物A:三(三苯基膦)二氯化钌(II);DMAP:N,N-二甲基吡啶-4-胺;TGA:热重分析

[0236] 本说明书中使用的各种单体是市售品或者能够按照2016年9月1日提交的共同未决的美国专利申请第15/253,980号中记载的工序容易地制备。

[0237] 以下实施例证明本发明的组合物在35℃下稳定数日,并且能够通过加热至如下所述的温度时非常容易进行本体聚合。

[0238] 实施例1

[0239] PENB/NBtOPhPh的本体聚合

[0240] 在玻璃瓶1中,将Ru-I(1摩尔份)、络合物A(2.5摩尔份)及DMAP(20摩尔份)溶解于PENB和NBtOPhPh(10g,PENB:NBtOPhPh=22:78摩尔比,17,000摩尔份)的混合物中,以形成透明溶液。接着,将一部分溶液在100℃下加热1小时。如通过TGA所证实,溶液变成固体,表明已完全聚合。热处理之后,根据等温TGA(100℃下1小时)获得的残渣%>99.5%。在35℃下未加热溶液的粘度在4天内未发生变化。在35℃下放置4天及热处理之后,根据等温TGA(100℃下1小时)获得的残渣%>99.5%。这表明Ru-I、DMAP及络合物A的组合在储存期间提供潜伏性的同时,在高温下保持优异的反应性。由该组合物形成的薄膜的折射率在100℃下加热1小时之后为1.61(在589nm处)。

[0241] 实施例2

[0242] PENB/NBtOPhPh的本体聚合

[0243] 在实施例2中,使用0.5摩尔份的Ru-I、1.25摩尔份的络合物A及10摩尔份的DMAP,除此以外,基本上重复了实施例1的步骤。在35℃下放置4天之后,溶液粘度从100cP上升至104cP。在第0天,根据等温TGA(100℃下1小时)获得的残渣%为99.25%。将该溶液在35℃下储存4天时,根据等温TGA获得的残渣%>99.45%。这再次证实,本发明的组合物在35℃下至少稳定4天,并且能够在加热至100℃时容易进行本体聚合。

[0244] 实施例3

[0245] PENB/EuOHNB/ZrO₂纳米粒子的本体聚合

[0246] 将PENB和EuOHNB(5g,50:50摩尔比,44,000摩尔份)的混合物溶解于乙酸乙酯(10g)中的50wt%的ZrO₂纳米粒子(小于20nm,PCPG-50-ETA Pixel ligent)溶液中。利用旋

转蒸发仪,在60℃ (10torr) 去除溶剂,由此获得了在PENB/EuOHNB中分散有ZrO₂纳米粒子的透明溶液。利用阿贝折射仪测定的溶液的折射率为1.61 (在589nm处)。通过在室温下进行1小时的超声处理,将Ru-I (1摩尔份) 及DMAP (40摩尔份) 溶解于纳米粒子溶液中。将反应混合物在100℃下加热1小时。热处理之后,根据等温TGA (100℃下1小时) 获得的残渣% > 99.0%。在35℃下放置4天后,溶液粘度仅从120cP变为140cP。在35℃下放置4天及热处理之后,根据等温TGA (100℃下1小时) 获得的残渣% > 99.5%。这表明Ru-I和DMAP的组合在储存期间提供潜伏性的同时,在高温下保持优异的反应性。由这种组合物制成的薄膜的折射率为1.64 (589nm处)。在600℃的大气环境中,通过动态TGA测定的固化样品的无机残渣为55wt%。

[0247] 实施例4

[0248] PENB/EuOHNB/ZrO₂纳米粒子的本体聚合

[0249] 在实施例4中,使用在乙酸乙酯 (40g) 中的50wt%的ZrO₂纳米粒子 (小于20nm, PCPG-50-ETA Pixelligent) 溶液来获得80wt%的ZrO₂纳米粒子,除此以外,基本上重复了实施例3的步骤。由该组合物形成的薄膜的折射率为1.75 (在589nm处)。

[0250] 实施例5-6

[0251] EuOHNB/ZrO₂纳米粒子的本体聚合

[0252] 在实施例5中使用EuOHNB (5g) 和具有50wt%的ZrO₂纳米粒子 (50wt%溶液10g),在实施例6中使用EuOHNB (5g) 和具有65wt%的ZrO₂纳米粒子 (50wt%溶液15.4g),除此以外,在实施例5及实施例6中基本上重复了实施例3的步骤。由实施例5的组合物形成的薄膜的折射率为1.77,由实施例6的组合物形成的薄膜的折射率为1.86 (在589nm处)。

[0253] 实施例7-9

[0254] PENB/EuOHNB/ZrO₂纳米粒子组合物的UV-NIL

[0255] 利用剃刀片分离数字视频盘 (DVD, 原样呈现: Verbatim) 的图案化部分,并用甲醇清洗以露出通道图案表面。接着,将实施例3、5或6中制成的组合物倒入玻璃基板上,并用朝向溶液的DVD的经曝光通道图案表面覆盖。接着,将夹在中间的玻璃基板和DVD加热至100℃,且在该温度下保持1小时,薄膜会在此期间固化并变得更坚固。接着,将固化膜从DVD和玻璃基板上剥离。通过光学显微镜观察了剥离膜的特性。通常,薄膜上的图案基本上会与原始图案化DVD相同。

[0256] 比较例1-2

[0257] 在比较例1中使用1摩尔份的Ru-II及2.5摩尔份的络合物A,在比较例2中使用0.5摩尔份的Ru-II和1.25摩尔份的络合物A,且在比较例1及2中均未使用DMAP,除此以外,在比较例1及比较例2中基本上重复了实施例1的步骤。将在35℃下放置4天后的粘度变化及TGA结果示于表1。

[0258] 表1

比较例 No.	在 35℃下放置 4 天后的粘度变化, cP	TGA (在 100℃下 1 小时), 第 0 天 (第 4 天) 总体残渣%
1	100→370	99.92 (100)
2	100→570	99.64 (99.99)

[0260] 从示于表1中的数据确认到,在没有DMAP的情况下,本发明的组合物不稳定且即使在低于35℃的温度下也容易进行本体聚合。

[0261] 尽管本发明已通过一些实施例进行了说明,但不应解释为受其限制,而应理解为本发明包括如上所述的一般领域。在不脱离本发明的宗旨和范围的情况下,可以进行各种修改。