(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110191903 B
(45)授权公告日 2021.08.06

(21)申请号 201880006158.6
(22)申请日 2018.01.04
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110191903 A
(43)申请公布日 2019.08.30
(30)优先权数据
62/443,143 2017.01.06 US
62/518,967 2017.06.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/012293 2018.01.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/129121 EN 2018.07.12
(73)专利权人 住友电木株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 L·F·罗德 C·布里克 D·斯基尔斯基
(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.
C08F 232/08(2006.01)
C08F 232/00(2006.01)
C09D 145/00(2006.01)
C08F 226/06(2006.01)
(56)对比文件
WO 2016025942 A1,2016.02.18
WO 2016025942 A1,2016.02.18
CN 101308228 A,2008.11.19
JP 2012121956 A,2012.06.28
US 2006041093 A1,2006.02.23
CN 107922549 A,2018.04.17
审查员 陈建超

权利要求书11页 说明书35页

(54)发明名称

作为光学材料的聚环烯烃聚合物组合物

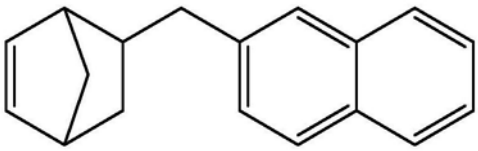
(57)摘要

根据本发明的实施方式包含组合物，其包含前催化剂、热活化剂或光活化剂及一种以上的单体，当将所述组合物加热至50℃至100℃的温度时，该单体进行乙烯基加成聚合而形成实质上透明的膜。本文中所采用的单体具有1.4至1.6范围的折射率，因此能够调整这些组合物以形成折射率各不相同的透明膜。因此，本发明的组合物在包括如涂层剂、密封剂、填料、流平剂等的各种光电子应用中有用。

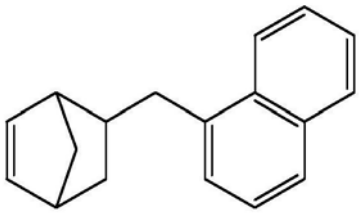
CN 110191903 B

1.一种组合物,其包含一种以上通式(I)或通式(II)的单体,所述组合物进一步包含前催化剂和热活化剂或光活化剂,其中,

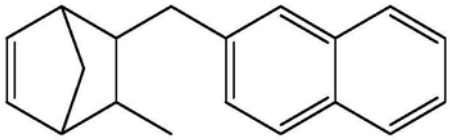
a)所述通式(I)的单体选自由以下组成的组:



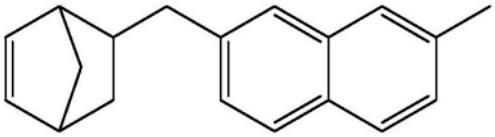
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)萘;



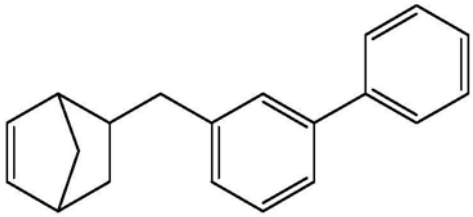
1-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)萘;



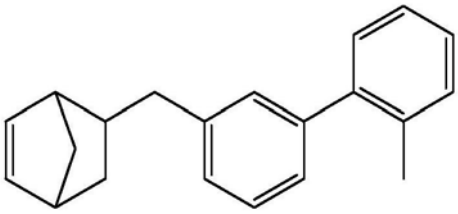
2-((3-甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)甲基)萘;



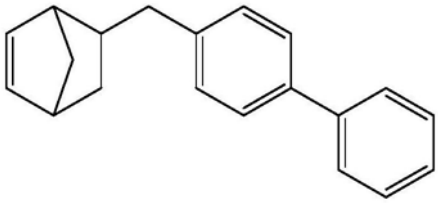
2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-7-甲基萘;



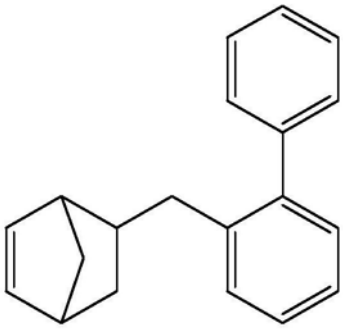
5-([1,1'-联苯]-3-基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



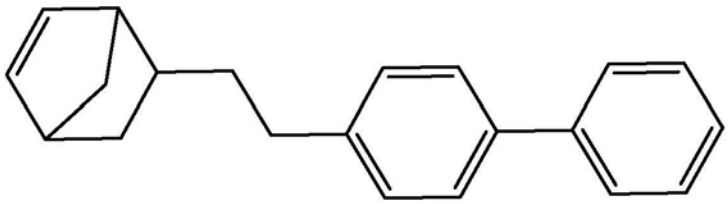
5-((2'-甲基-[1,1'-联苯]-3-基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



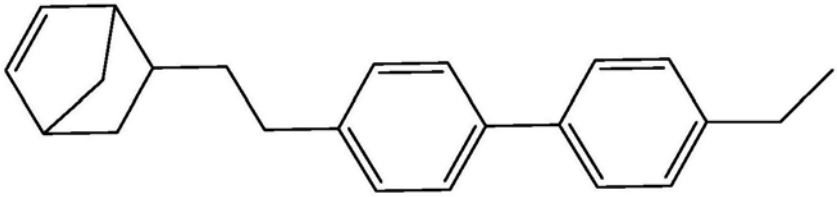
5-([1,1'-联苯]-4-基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



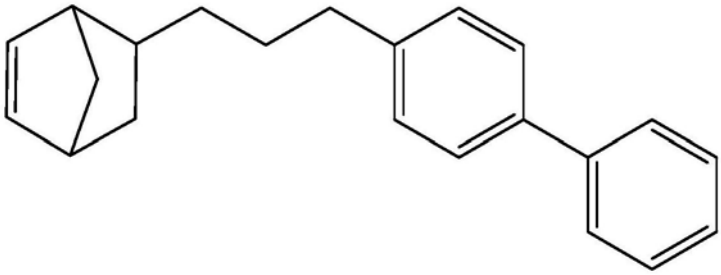
5-([1,1'-联苯]-2-基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



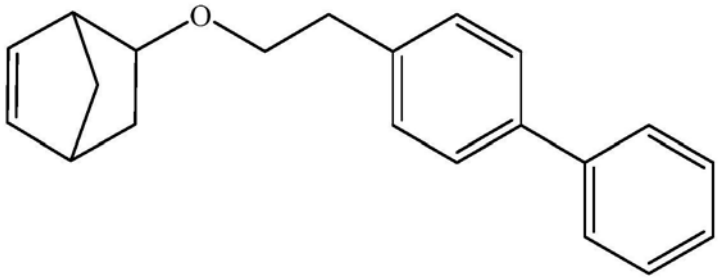
5-(2-([1,1'-联苯]-4-基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



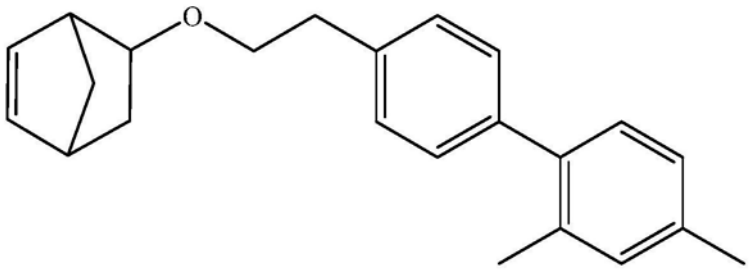
5-(2-(4'-乙基-[1,1'-联苯]-4-基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



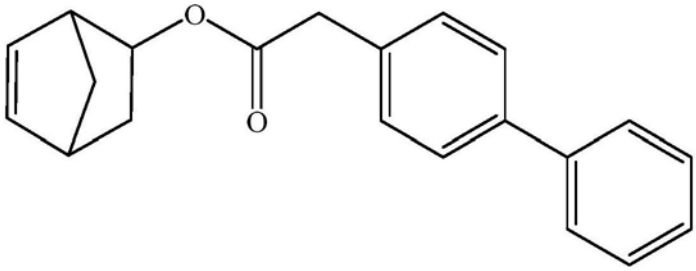
5-(3-([1,1'-联苯]-4-基)丙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



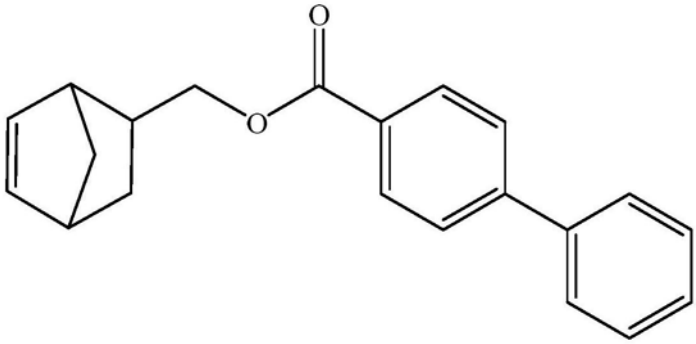
5-(2-([1,1'-联苯]-4-基)乙氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



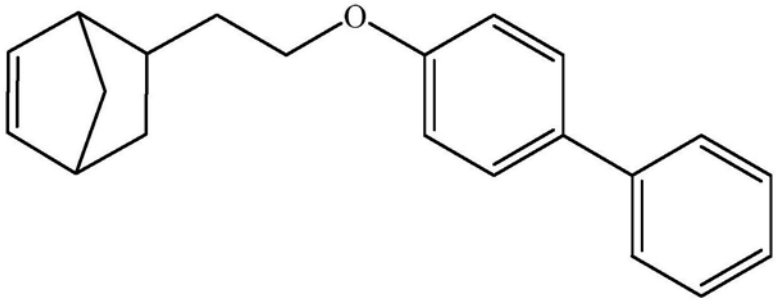
5-(2-(2',4'-二甲基-[1,1'-联苯]-4-基)乙氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



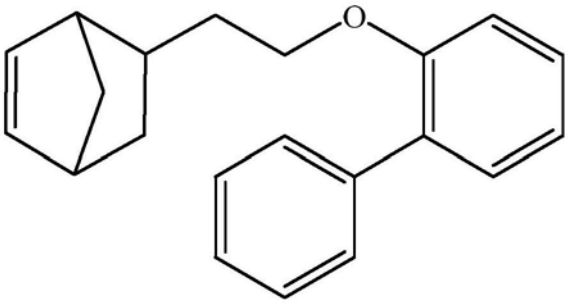
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基-2-([1,1'-联苯]-4-基)乙酸酯；



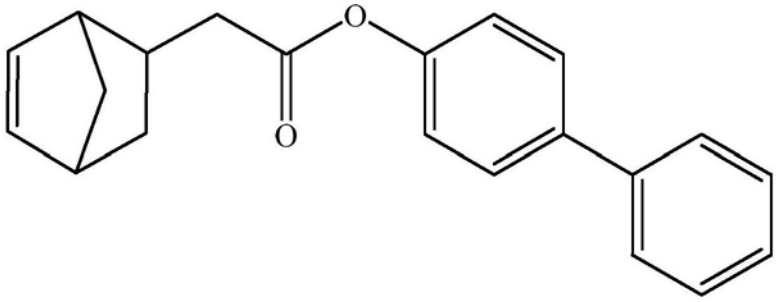
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基[1,1'-联苯]-4-羧酸酯；



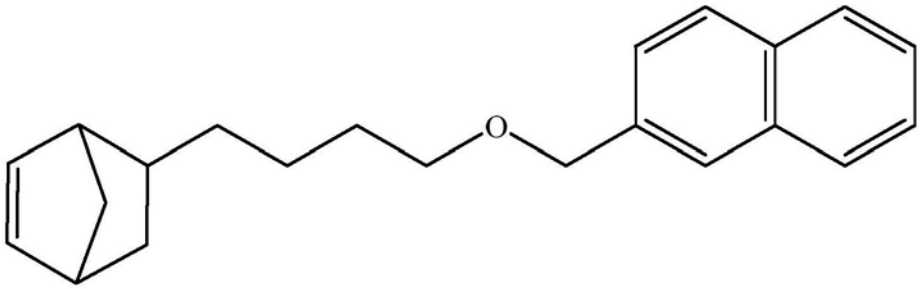
5-(2-([1,1'-联苯]-4-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



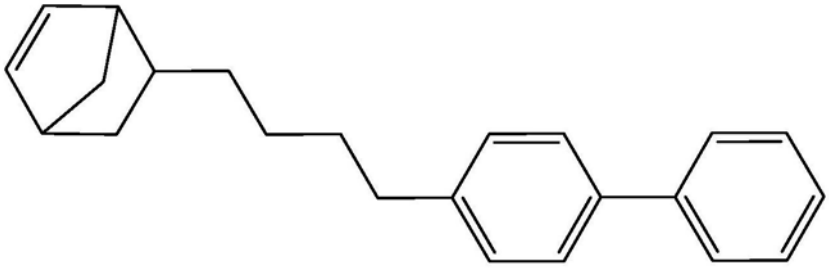
5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



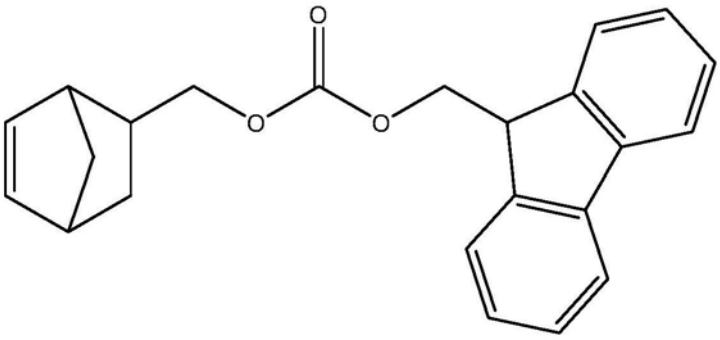
[1,1'-联苯]-4-基-2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙酸酯；



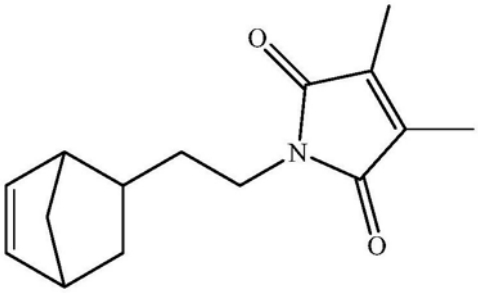
2-((4-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)丁氧基)甲基)萘；



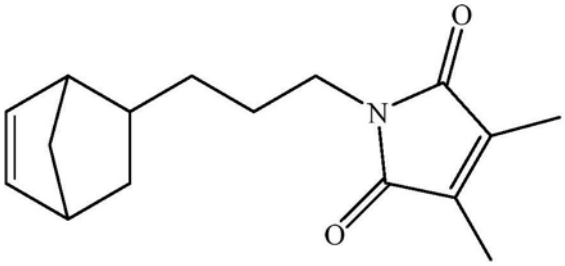
5-(4-([1,1'-联苯]-4-基)丁基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



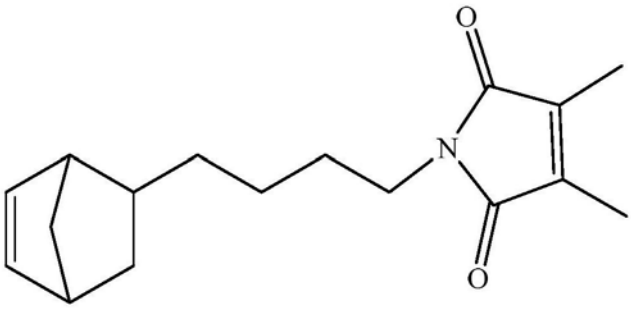
(9H-芴-9-基)甲基(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)碳酸酯；



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；

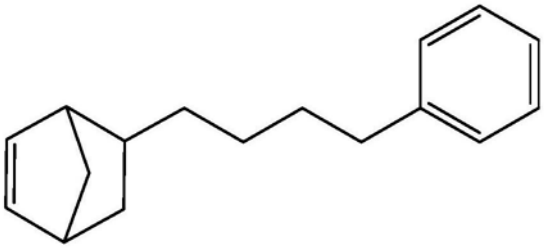


1-(4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基丙基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮;及

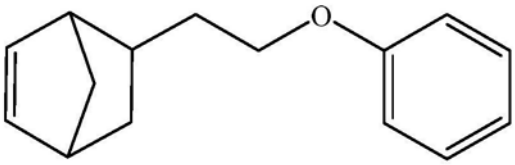


1-(4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基丁基)-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮;

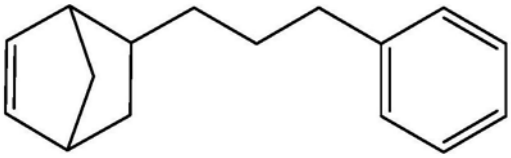
b)所述通式(II)的单体选自由以下组成的组:



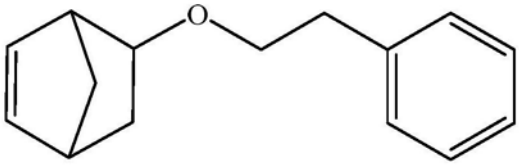
5-(4-苯基丁基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



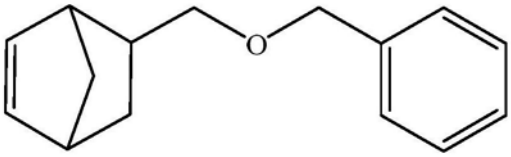
5-(2-苯氧基乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



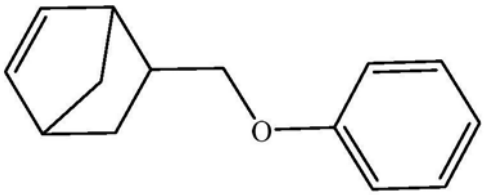
5-(3-苯基丙基)双环[2.2.1]庚-2-烯;



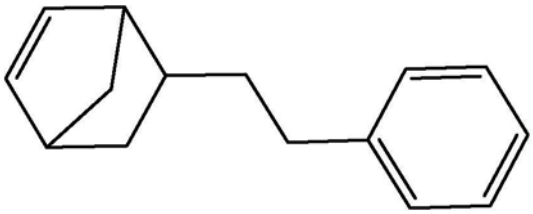
5-苯乙氧基双环[2.2.1]庚-2-烯;



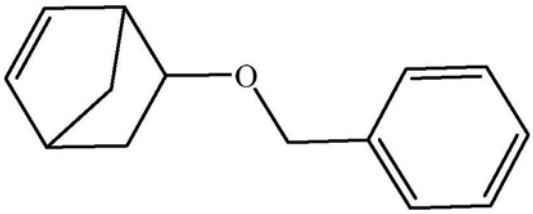
5-((苄氧基)甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



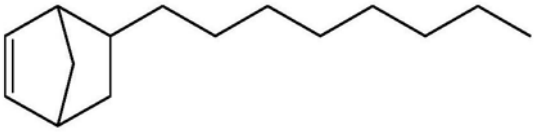
5-(苯氧基甲基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



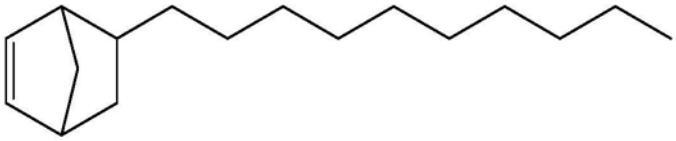
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯；



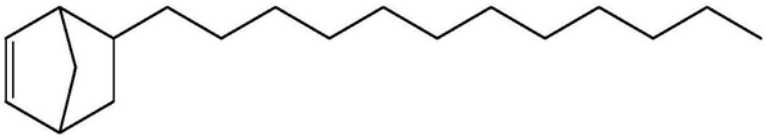
5-(苄氧基)双环[2.2.1]庚-2-烯；



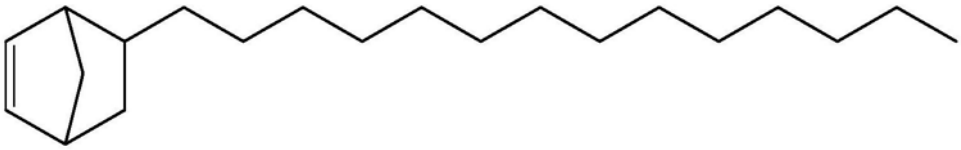
5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯；



5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯；

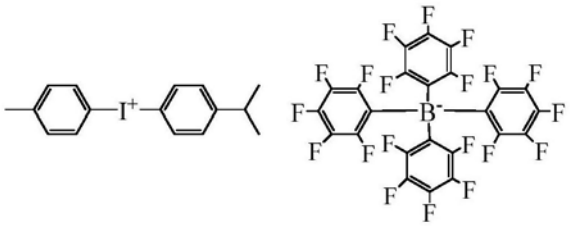


5-十二烷基双环[2.2.1]庚-2-烯；及



5-十四烷基双环[2.2.1]庚-2-烯，

其中所述热活化剂或光活化剂为



四-五氟苯基硼酸甲苯基枯基碘鎓，

其中所述通式(I)的单体具有至少1.5的折射率，所述通式(II)的单体具有小于1.6的折射率和低于100厘泊的粘度，且所述组合物在室温下为透明的液体形态。

2.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述组合物包含至少两种单体，其中第一单体为通式(I)的单体，第二单体为通式(II)的单体且具有小于1.6的折射率和低于100厘泊的粘度，且其中所述第一单体可以与所述第二单体完全混溶而形成透明溶液。

3.根据权利要求1或2所述的组合物，其中，所述组合物以0:100至100:0的摩尔比含有所述通式(I)的单体和所述通式(II)的单体。

4.根据权利要求3所述的组合物，其中，所述组合物以5:95至95:5的摩尔比含有所述通式(I)的单体和所述通式(II)的单体。

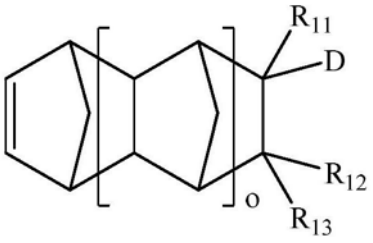
5.根据权利要求1所述的组合物，其中，将所述组合物加热至50℃至100℃的温度时形成透明的膜。

6.根据权利要求5所述的组合物，其中，所述膜具有90％以上的可见光透射率。

7.根据权利要求6所述的组合物，其中，所述膜具有95％以上的可见光透射率。

8.根据权利要求1所述的组合物，其进一步包含选自通式(III)的单体或通式(IV)的单体中的一种以上单体，其中，

所述通式(III)的单体为



(III)，

其中：

o为0至2的整数；

D为$SiR_{14}R_{15}R_{16}$或选自以下中的基团：

$-(CH_2)_c-O-SiR_{14}R_{15}R_{16}$ (E)；

$-(CH_2)_c-SiR_{14}R_{15}R_{16}$ (F)；及

$-(SiR_{14}R_{15})_c-O-SiR_{14}R_{15}R_{16}$ (G)；其中，

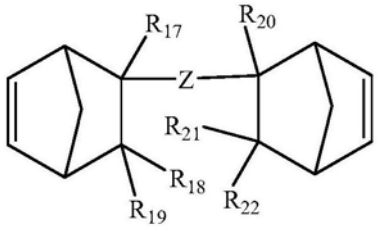
c为1至10的整数，其中一个以上的CH_2任选地经C_1-C_{10}烷基或C_1-C_{10}全氟烷基取代；

R_{11}、R_{12}及R_{13}相同或不同，且彼此独立地选自氢、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_{14}、R_{15}及R_{16}各自彼此独立地为甲基、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；

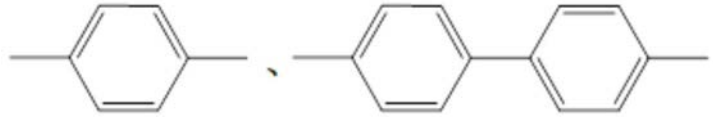
所述通式(IV)的单体为



(IV)，

其中：

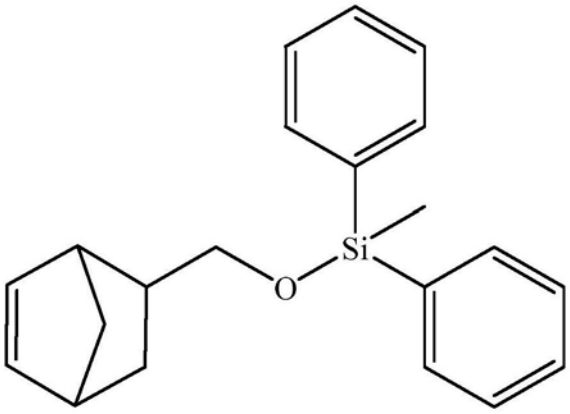
Z选自由经取代或未经取代的C_1-C_{12}亚烷基、-$(CH_2)_dO(CH_2)_e$-、-$(CH_2)_d(SiR_{26}R_{27})(OSiR_{28}R_{29})_f(CH_2)_e$-组成的组，其中d、e及f独立地为0至6的整数，$R_{26}$、$R_{27}$、$R_{28}$及$R_{29}$相同或不同，且彼此独立地选自甲基、乙基、直链或支链C_3-C_{12}烷基及选自以下中的亚芳基：



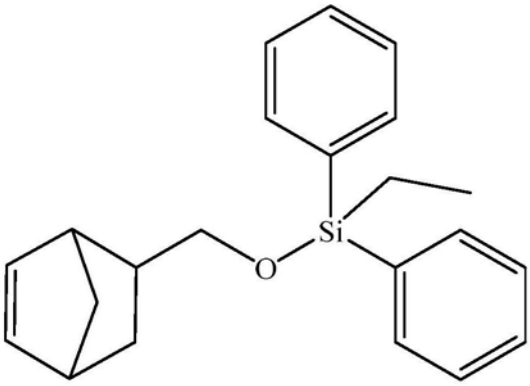
；

R_{17}、R_{18}、R_{19}、R_{20}、R_{21}及R_{22}相同或不同，且彼此独立地选自氢、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。

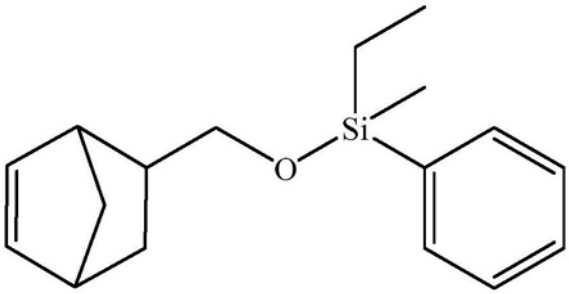
9.根据权利要求8所述的组合物，其中，通式(III)的单体选自由以下组成的组：



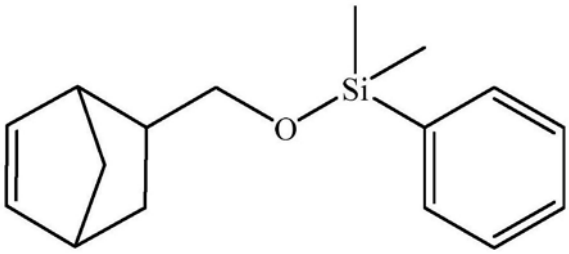
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)(甲基)二苯基硅烷；



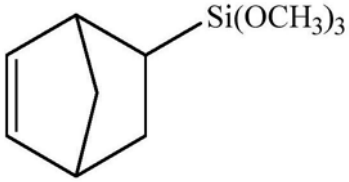
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)(乙基)二苯基硅烷；



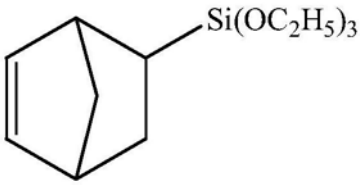
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)(乙基)(甲基)(苯基)硅烷；



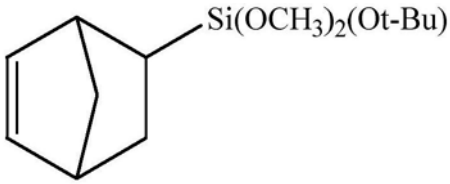
(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)二甲基(苯基)硅烷；



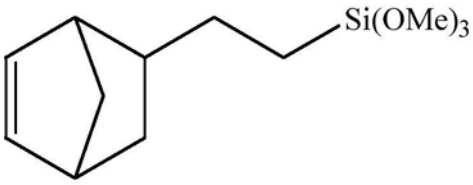
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三甲氧基硅烷；



双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三乙氧基硅烷；



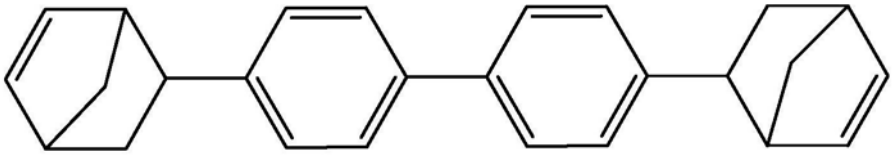
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基(叔丁氧基)二甲氧基硅烷；及



(2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)乙基)三甲氧基硅烷。

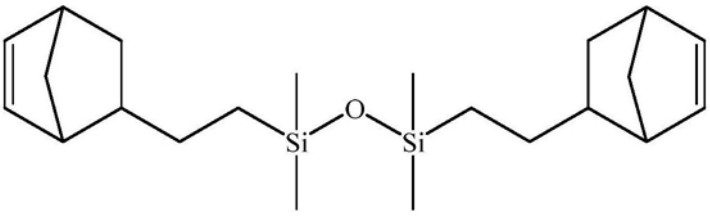
10.根据权利要求8所述的组合物,其中,通式(IV)的单体选自由以下组成的组:

1,4-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)苯;

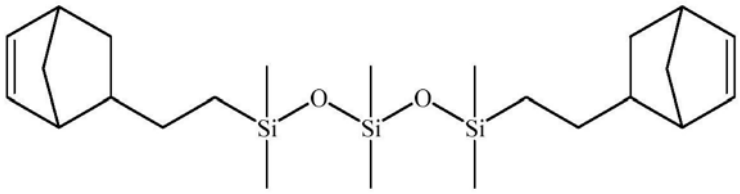


4,4'-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1'-联苯;

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。

11.根据权利要求1所述的组合物,其中,前催化剂选自由以下组成的组:

双(三环己基膦)二氯化钯(II);

双(三环己基膦)二溴化钯(II);

双(三环己基膦)二乙酸钯(II);及

双(三环己基膦)双(三氟乙酸)钯(II)。

12.根据权利要求1所述的组合物,其含有5-(2-([1,1'-联苯]-4-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、双(三环己基-膦)二乙酸钯(II)及四-五氟苯基硼酸甲苯基枯基碘鎓。

13.一种试剂盒，其用于形成透明的膜，且包含如权利要求1至12中任一项所述的组合物。

14.根据权利要求13所述的试剂盒，其含有至少两种单体，其中，

第一单体为通式(I)的单体，第二单体为通式(II)的单体，其中通式(I)的单体可完全溶解于通式(II)的单体，当将所述组合物以足够长的时间加热至50℃至100℃的温度时，形成具有至少90%的可见光透射率的透明的膜。

15.根据权利要求13或14所述的试剂盒，其含有5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯、5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯、双(三环己基膦)二乙酸钯(II)及四-五氟苯基硼酸甲苯基枯基碘鎓。

作为光学材料的聚环烯烃聚合物组合物

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张2017年1月6日提交的美国临时申请案第62/443,143号的优先权及2017年6月13日提交的美国临时申请案第62/518,967号的优先权,这两个临时申请案的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

[0003] 根据本发明的实施方式一般涉及一种可以对单组分进行本体聚合(mass polymerizable)的聚环烯烃单体组合物,其具有高光学透明性并显出与光学器件,诸如光学传感器、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)以及其他器件中的层的折射率相匹配的适当的折射率。更具体而言,本发明涉及一种包含降冰片烯(NB)系烯烃类单体的单组分组合物,其进行本体聚合而形成在包括如密封剂、涂层剂及填料等的各种光电应用中有用的光学层。

背景技术

[0004] 有机发光二极管(OLED)在包括平板电视机和其他可挠性显示器的各种应用以及其他应用中变得越来越重要。然而,现有的OLED,尤其是底部发光OLED存在如下缺点,即,所产生的光子只有约一半被发射至玻璃基板中,其中25%被提取至空气中。另一半的光子经波导(wave-guided)并在OLED叠层(stack)中消散。该光子损失主要归因于有机层(n=1.7～1.9)与玻璃基板(n=1.5)之间的折射率(n)失配。通过使基板(n=1.8)和有机层的折射率匹配并扩大发光区域(emission zone)至阴极的距离来抑制等离子体的损失,则向基板的光提取能够增加至80～90%。参考例如G.Gaertner et al.,Proc.Of SPIE,Vol.6999,69992T pp 1-12(2008)。

[0005] 另外,OLED也面临其他挑战:在有机材料OLED中,这些通常对水分、氧气、温度及其他严酷条件敏感。因此,有必要保护OLED免受这种严酷的大气条件的影响。参考例如美国专利申请公开第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号公开了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且发射的光的折射率为1.4至1.6的发光层的用途。其中描述的脂肪族化合物通常是各种聚烷基醚等,已知其在高温下不稳定,参考例如Rodriguez et al.,I&EC Product Research and Development,Vol.1,No.3,206-210(1962)。

[0007] 2016年9月1日提交的共同待审的美国专利申请第15/253,980号公开了对双组分可以进行本体聚合的组合物,其能够调整为所希望的折射率,且适合作为填料和保护性涂层材料,因此能够用于制造各种OLED器件。

[0008] 然而,仍然需要一种补偿OLED的折射率,尤其显出高透明度、良好的热特性以及其他所希望的特性的有机填充材料。另外,希望这种有机填充材料容易形成永久保护性涂层,且能够作为调配于这种OLED层的单组分组合物。

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 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材料。更具体而言，本发明的目的在于提供一种在OLED器件的制造条件下进行本体聚合的单组分组合物。本发明的目的还在于提供一种在正常或更差的保存条件下粘度不变，但仅在最终制造OLED器件的工序条件下，例如通过使用辐射和/或热工序进行本体聚合的稳定的可本体聚合的单组分组合物。

[0011] 关于本发明的其他目的和进一步的适用范围，将在下面详细描述。

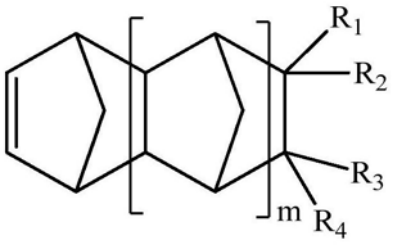
[0012] 出乎意料地，现已发现通过采用单组分填料组合物，现在能够制造具有透明光学层的OLED器件，该透明光学层具有迄今为止未能实现的特性，即，折射率在1.4至1.6或其以上的范围内；高无色光学透明度；填料层的所希望的膜厚度典型地在10至20μm的范围内，但根据所需要的应用能够调整为更低或更高的膜厚度；与OLED叠层，尤其是阴极层(位于OLED叠层的顶部的非常薄的层)相容；与OLED叠层上的调配物(formulation)的聚合相容(包括快速聚合时间和在低于100℃下能够光解或热处理)；对OLED叠层和玻璃盖(glass cover)这两者的粘附性等。应当注意可预期本发明的组合物在典型地要求低粘度的整个OLED层中显出良好的均匀流平性这一点也很重要。此外，本发明的组合物因其刚性(rigid)多环烯烃类结构，也可期待显出低收缩率。另外，由于本发明的组分在应用时快速进行本体聚合，因此这些不会遗留任何有可能损伤OLED叠层的短效小分子(fugitive small molecule)。通常，不需要添加其他小分子添加剂，从而提供额外的优点。最重要的是，本发明的组合物在包括高达35℃的大气环境条件下，数小时维持稳定(即粘度没有变化)，并且仅在高于50℃或更高的温度下进行本体聚合。组合物在超过50℃的温度下快速硬化，组合物通常在少于1小时内硬化。

[0013] 有利的是，本发明的组合物也与“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器件的典型的ODF工序中，应用特殊的光学流体来增强从器件至顶部玻璃盖的透射率，并且通过ODF方法来调配流体。但是，虽然该方法被称为ODF，但其有可能引起误解，因为通常是几滴或几条材料调配至密封线内。施用流体之后，流体与粘晶环氧树脂(die-attach epoxy)类似地，随着顶部玻璃被层压而铺展。该工序通常在真空下进行以防止空气滞留。本发明使得低粘度材料在短时间内快速流动、容易且均匀地涂布基板。更有利的是，本发明克服了现有技术的缺点，因为尤其在ODF中采用单组分组合物比使用双组分体系更方便。

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 因此，本发明提供一种单组分组合物，其包含一种以上通式(I)或通式(II)的单体、前催化剂及热活化剂或光活化剂，其中，

[0016] a)所述通式(I)的单体为

[0017] 

(I)，

[0018] 其中：

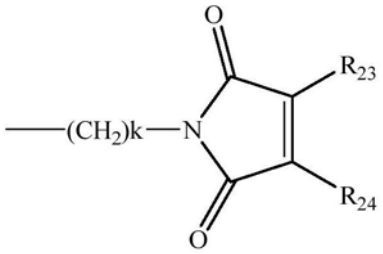
[0019] m为0、1或2的整数；

[0020] R_1、R_2、R_3及R_4中的至少一个选自包括以下的组：

[0021] 通式(A)的基团：

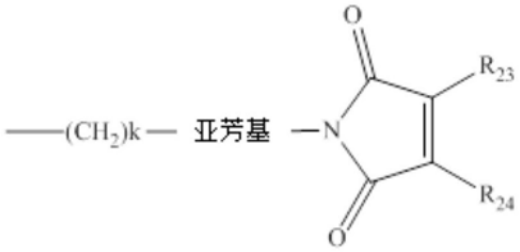
[0022] -X-芳基 (A)；

[0023] 通式(A1)的基团：

[0024] 

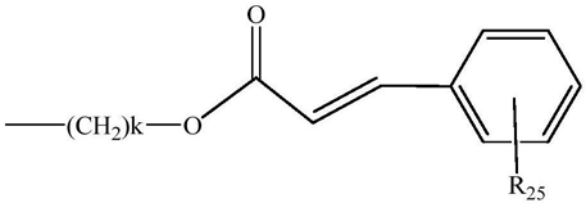
(A1)；

[0025] 通式(A2)的基团：

[0026] 

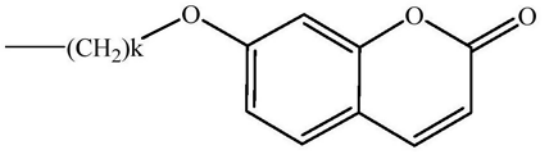
(A2)；

[0027] 通式(A3)的基团：

[0028] 

及 (A3)；

[0029] 通式(A4)的基团：

[0030] 

(A4)；

[0031] 其中：

[0032] X选自包括以下的组：

[0033] O、CO、C(O)O、OC(O)、OC(O)O、S、$(CR_5R_6)_a$、$O(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aO$、$C(O)(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aC(O)$、$C(O)O(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aC(O)O$、$OC(O)(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aOC(O)$、$(CR_5R_6)_aOC(O)O$、$(CR_5R_6)_aOC(O)O(CR_5R_6)_a$、$OC(O)O(CR_5R_6)_a$、$S(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aS$、$(SiR_5R_6)_a$、$O(SiR_5R_6)_a$、$(SiR_5R_6)_aO$，其中$R_5$和$R_6$相同或不同，且各自独立地选自氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基及经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳基，且a为0至12的整数；

[0034] 芳基为经取代或未经取代的联苯基、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；

[0035] k为1至12的整数；

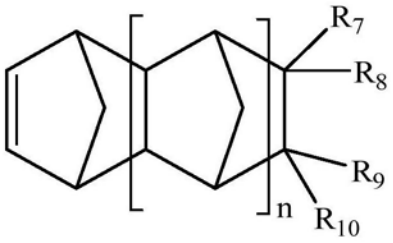
[0036] R_{23}、R_{24}及R_{25}相同或不同，且各自独立地选自包括氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、全氟(C_1-C_{12})烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基及全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基的组；或者

[0037] R_{23}和R_{24}与它们所连接的居间碳原子(intervening carbon atom)一起形成经取代或未经取代的(C_5-C_{14})环、(C_5-C_{14})双环或(C_5-C_{14})三环；且亚芳基为经取代或未经取代的二价(C_6-C_{14})芳基；

[0038] 其余的R_1、R_2、R_3及R_4相同或不同，且各自独立地选自包括氢、卤素、选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、全氟(C_1-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_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基及全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基中的烃基或卤代烃基的组；或者

[0039] R_1和R_2中的一个与R_3和R_4中的一个及它们所连接的碳原子一起形成经取代或未经取代的(C_5-C_{14})环、(C_5-C_{14})双环或(C_5-C_{14})三环；

[0040] b)所述通式(II)的单体为

[0041] 

(II)，

[0042] 其中：

[0043] n为0、1或2的整数；

[0044] R_7、R_8、R_9及R_{10}相同或不同，且各自独立地选自包括氢、卤素、选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{16})烷基、全氟(C_1-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_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基、全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基中的烃基或卤代烃基及通式(B)的基团的组：

[0045] -Y-芳基$_1$ (B)

[0046] 其中：

[0047] Y为$(CR_5R_6)_a$、$O(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aO$，其中a、R_5及R_6如上所定义；

[0048] 芳基$_1$为苯基或经一个以上的(C_1-C_6)烷基取代的苯基；且

[0049] 其中所述通式(I)的单体具有至少1.5的折射率，且所述组合物在室温下为透明的液体形态。

[0050] 在本发明的另一方式，还提供一种试剂盒(kit)，其包含用于形成透明膜的本发明的组合物。

具体实施方式

[0051] 本文中所用的术语具有如下含义：

[0052] 如本文中所用，除非另外清楚明确地限于一个指示对象，否则冠词“一种(a/an)”、“该(the)”包括多个指示对象。

[0053] 由于本文及说明书所附权利要求书中所用的涉及成分的量、反应条件等的所有数量、数值和/或表述受到获得所述值所遇到的各种测量的不确定性，因此除非另外指明，否则均应理解为在所有情况下由术语“约(about)”来修饰。

[0054] 当本文中公开一个数值范围时，所述范围视为连续，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。另外，当范围是指整数时，包括所述范围的最小值与最大值之间的每一个整数。此外，当提供多个范围描述特征或特性时，可以合并所述范围。换言之，除非另有指明，否则本文中所公开的所有范围应理解为包含其中所归入的任何及所有的子范围。例如，从“1至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至10的示例性子范围包括但不限于1至6.1、3.5至7.8、5.5至10等。

[0055] 如本文中所用，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结的位置，如适当地具有所示基团的结构。

[0056] 如本文中所用，“烃基(hydrocarbyl)”是指含有碳原子及氢原子的基团，非限制性例子为烷基、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。

[0057] 如本文中所用，表述“(C_1-C_6)烷基”包括甲基及乙基、以及直链状或支链丙基、丁基、戊基及己基。具体地，烷基为甲基、乙基、正丙基，异丙基及叔丁基。衍生表述诸如“(C_1-C_4)烷氧基”、“(C_1-C_4)硫代烷基(thioalkyl)”、“(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”应当相应地解释。

[0058] 如本文中所用，表述“环烷基”包括所有已知的环状基团。“环烷基”的代表性例子无任何限制地包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。衍生表术如“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。

[0059] 如本文中所用，表述“(C_1-C_6)全氟烷基”是指所述烷基中的所有氢原子经氟原子取代。说明性例子包括三氟甲基和五氟乙基、直链状或支链状七氟丙基、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”应当相应地解释。应进一步注意的是，如本文所描述的特定烷基例如“(C_1-C_6)烷基”可以部分被氟化，也就是说，所述烷基中的仅一部分氢原子经氟原子取代，且应当相应地解释。

[0060] 如本文中所用，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-、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”还包括本文进一步定义或本领域中已知的任何可能的取代基。

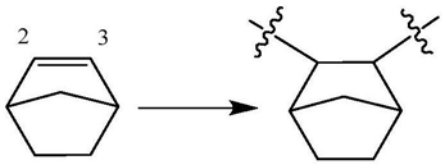
[0061] 如本文中所用，表述“(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_4)烷基”是指如本文中所定义的(C_6-C_{10})芳基进一步连接于如本文中所定义的(C_1-C_4)烷基。代表性例子包括苄基、苯基乙基、2-苯基丙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基等。

[0062] “卤素”或“卤代(halo)”是指氯、氟、溴及碘。

[0063] 广义上，术语“经取代(substituted)”可考虑包括有机化合物的所有可容许的取代基。本文中所述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适当的取代基也可适用于这些实施方式中。

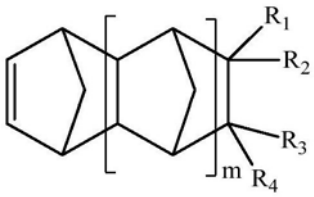
[0064] 应当注意，在本文的正文、方案、实施例及表中具有不饱和化合价的任何原子被假定具有适当数目的氢原子以饱和所述化合价。

[0065] 术语“衍生”是指聚合重复单元由例如根据通式(I)至(IV)的多环降冰片烯型单体聚合而成(形成)，其中所得聚合物如下所示那样通过降冰片烯型单体的2,3匹配连接(enchainment)而形成。

[0066] 

[0067] 因此，根据本发明的实施，提供一种单组分组合物，其包含一种以上通式(I)或通式(II)的单体、前催化剂及热活化剂或光活化剂，其中：

[0068] a)所述通式(I)的单体为

[0069] 

(I)，

[0070] 其中：

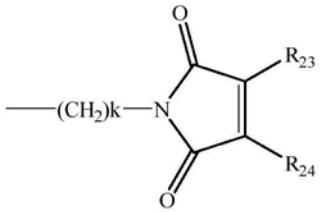
[0071] m为0、1或2的整数；

[0072] R_1、R_2、R_3及R_4中的至少一个选自包括以下的组：

[0073] 通式(A)的基团：

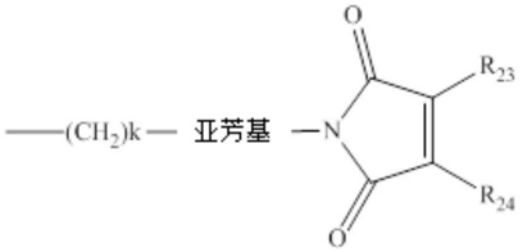
[0074] -X-芳基 (A)；

[0075] 通式(A1)的基团：

[0076] 

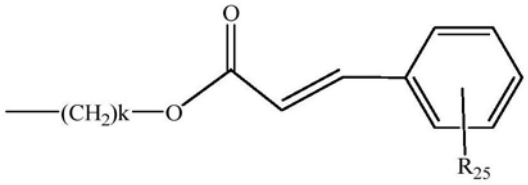
(A1)；

[0077] 通式(A2)的基团：

[0078] 

(A2);

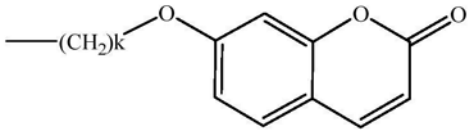
[0079] 通式(A3)的基团：

[0080] 

及

(A3);

[0081] 通式(A4)的基团：

[0082] 

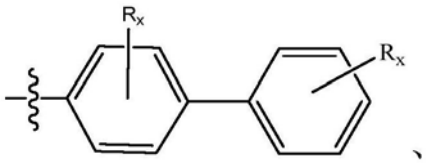
(A4)；

[0083] 其中：

[0084] X选自包括以下的组：

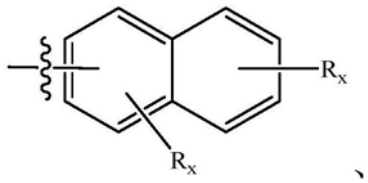
[0085] O、CO、C(O)O、OC(O)、OC(O)O、S、$(CR_5R_6)_a$、$O(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aO$、$C(O)(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aC(O)$、$C(O)O(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aC(O)O$、$OC(O)(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aOC(O)$、$(CR_5R_6)_aOC(O)O$、$(CR_5R_6)_aOC(O)O(CR_5R_6)_a$、$OC(O)O(CR_5R_6)_a$、$S(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aS$、$(SiR_5R_6)_a$、$O(SiR_5R_6)_a$、$(SiR_5R_6)_aO$，其中$R_5$和$R_6$相同或不同，且各自独立地选自氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基及经取代或未经取代的(C_6-C_{14})芳基，且a为0至12的整数；

[0086] 芳基为以下通式的经取代或未经取代的联苯基：

[0087] 

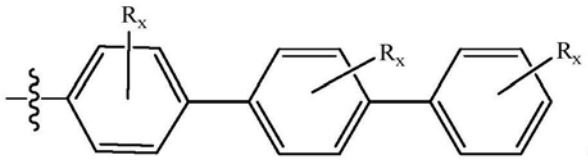
、

[0088] 以下通式的经取代或未经取代的萘基：

[0089] 

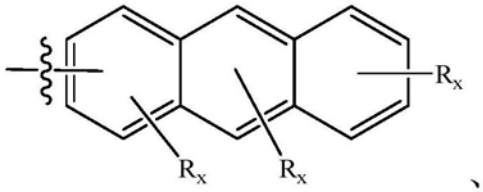
、

[0090] 以下通式的经取代或未经取代的三联苯基：

[0091] 

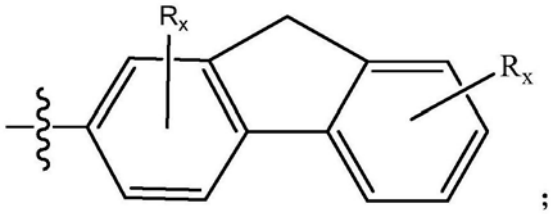
、

[0092] 以下通式的经取代或未经取代的蒽基：

[0093] 

、

[0094] 以下通式的经取代或未经取代的芴基：

[0095] 

；

[0096] 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；

[0097] k为1至12的整数；

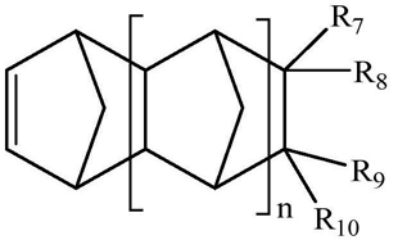
[0098] R_{23}、R_{24}及R_{25}相同或不同，且各自独立地选自包括氢、甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、全氟(C_1-C_{12})烷基、甲氧基、乙氧基、直链或支链(C_3-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基及全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基的组；或者

[0099] R_{23}和R_{24}与它们所连接的居间碳原子一起形成经取代或未经取代的(C_5-C_{14})环、(C_5-C_{14})双环或(C_5-C_{14})三环；且亚芳基为经取代或未经取代的二价(C_6-C_{14})芳基；

[0100] 其余的R_1、R_2、R_3及R_4相同或不同，且各自独立地选自包括氢、卤素、选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、全氟(C_1-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_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基或全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基中的烃基或卤代烃基的组；或者

[0101] R_1和R_2中的一个与R_3和R_4中的一个及它们所连接的碳原子一起形成经取代或未经取代的(C_5-C_{14})环、(C_5-C_{14})双环或(C_5-C_{14})三环；

[0102] b)所述通式(II)的单体为

[0103] 

(II)，

[0104] 其中：

[0105] n为0、1或2的整数；

[0106] R_7、R_8、R_9及R_{10}相同或不同，且各自独立地选自包括氢、卤素、选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{16})烷基、全氟(C_1-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_6)烷基、全氟(C_6-C_{10})芳基、全氟(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基中的烃基或卤代烃基及通式(B)的基团的组：

[0107] -Y-芳基$_1$ (B)

[0108] 其中：

[0109] Y为$(CR_5R_6)_a$、$O(CR_5R_6)_a$、$(CR_5R_6)_aO$，其中a、R_5及R_6如上所定义；

[0110] 芳基$_1$为苯基或经一个以上的(C_1-C_6)烷基取代的苯基；且

[0111] 其中所述通式(I)的单体具有至少1.5的折射率，且所述组合物在室温下为透明的液体形态。

[0112] 本发明的组合物中所采用的单体其本身在文献中是已知的或者能够通过本领域已知的任何方法制备这些或类似类型的单体。

[0113] 另外，如本文所描述，单体易于进行本体聚合，即，在不使用任何溶剂的状态下，使用过渡金属前催化剂，例如镍、钯或铂，通过乙烯基加成聚合以其纯质形式(neat form)进行本体聚合。可以参考例如美国专利第6,455,650号；第6,825,307号；及第7,910,674号，其相关部分通过引用并入本文中。如本文中所用，术语“本体聚合”应具有本领域普遍接受的含义。换言之，通常在实质上不存在溶剂的状态下进行聚合反应。然而，在一些情况下，在反应介质中会存在少量溶剂。例如，可以使用这种少量溶剂来溶解前催化剂和/或活化剂或者将其传送至反应介质。并且，可以使用一些溶剂来降低单体的粘度。基于所采用的单体的总重量，可使用于反应介质中的溶剂的量可以在0至5重量%的范围内。本发明中，能够使用溶解催化剂、活化剂和/或单体的任何适当的溶剂。这种溶剂的例子包括烷烃、环烷烃、THF、二氯甲烷、二氯乙烷等。

[0114] 有利的是，现已发现一种以上的单体其本身能够使用于溶解前催化剂以及活化剂，从而避免使用溶剂。另外，一种单体其本身能够作为另一种单体的溶剂，因此不需要额外的溶剂。例如，若通式(I)的单体在室温下为固体，则能够使用在室温下为液体的通式(II)的单体(或者甚至是不同于通式(I)的单体)来作为通式(I)的单体的溶剂，反之亦然。因此，在这种情况下，可以在本发明的组合物中使用一种以上的单体。

[0115] 结果，现已出乎意料地发现，通式(I)的单体可以用作高折射率材料，对在与将组合物涂布于所希望的基板时不同的温度和/或条件下进行本体聚合而得到的聚合膜赋予高折射率。因此，如本文中所用的通式(I)的单体可被称为本发明的组合物的“折射率调节剂(modifier)”。一般而言，适合于本发明的通式(I)的单体具有至少1.5的折射率。在一些实施方式中，通式(I)的单体的折射率超过1.5。在一些其他实施方式中，通式(I)的单体的折射率在约1.5至1.6的范围内。在又一些其他实施方式中，通式(I)的单体的折射率超过1.55、超过1.6或超过1.65。在一些其他实施方式中，甚至可以超过1.7。

[0116] 现在转到通式(II)的单体，通常考虑通式(II)的单体时，若使用，则可以将其用作粘度调节剂。因此，一般而言，通式(II)的单体在室温下为液体，并且能够与通式(I)的单体结合使用，所述通式(I)的单体可以是固体、高粘度液体和/或低粘度液体。然而，在一些情况下，通式(I)的单体也可以是能够与作为通式(II)的单体的高粘度液体组合使用的低粘度液体。因此，所有的这种组合均为本发明的一部分。

[0117] 在本发明的进一步的实施方式中，本发明的组合物包含至少两种单体，其中第一单体为通式(I)的单体，第二单体为通式(II)的单体。如上所述，通式(II)的单体能够显出小于1.6的折射率。在一些实施方式中，通式(II)的单体的折射率小于1.59。在一些其他实施方式中，通式(II)的单体的折射率在约1.4至1.6的范围内。在又一些其他实施方式中，通

式(II)的单体的折射率低于1.55、低于1.5或低于1.45。在一些其他实施方式中，甚至可以低于1.4。

[0118] 一般而言，本发明的组合物显出低粘度，可以低于100厘泊。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至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，甚至可以低于20cP。

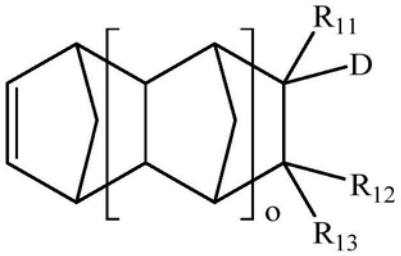
[0119] 当本发明的组合物含有两种单体，例如通式(I)的单体和通式(II)的单体时，若能够带来包括折射率调节或粘度调节或这两者的预期的益处，这些能够以任何所希望的量存在。因此，单体(I)与单体(II)的摩尔比可以为0:100至100:0。换言之，在特定应用中能够仅采用通式(I)的单体或通式(II)的单体。换言之，能够采用任何量的这两种单体。在一些实施方式中，通式(I)的单体：通式(II)的单体的摩尔比在5:95至95:5的范围内；在一些其他实施方式中为10:90至90:10；20:80至80:20；30:70至70:30；60:40至40:60；及50:50，等等。

[0120] 一般而言，根据本发明的组合物包含如上所述的一种以上通式(I)的单体和根据需要的一种以上通式(II)的单体，如以下所示，选择组合物的各种实施方式以便对这种实施方式提供适当且适合用于这种实施方式所针对的用途的性质，因此本发明的实施方式可以根据各种具体应用进行调整。

[0121] 例如，如上所述，通过适当组合通式(I)的单体与通式(II)的单体，能够将组合物调整为具有所希望的折射率、粘度及光学透射特性。另外，可以根据最终用途应用包括其他相容的聚合材料或单体材料来提供所希望的光学特性。因此，本发明的组合物还能够包括将带来所预期的益处的其他高折射率聚合材料。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。

[0122] 有利的是，进一步发现本发明的组合物还能够含有额外的单体。在一些实施方式中，根据本发明的组合物可以进一步含有选自通式(III)的单体或通式(IV)的单体中的一种以上的单体。

[0123] 通式(III)的单体为

[0124] 

(III)，

[0125] 其中：

[0126] o为0至2的整数；

[0127] D为$SiR_{14}R_{15}R_{16}$或选自以下中的基团：

[0128] $-(CH_2)_c-O-SiR_{14}R_{15}R_{16}$ (E)；

[0129] $-(CH_2)_c-SiR_{14}R_{15}R_{16}$ (F)；及

[0130] $-(SiR_{14}R_{15})_c-O-SiR_{14}R_{15}R_{16}$ (G)；其中，

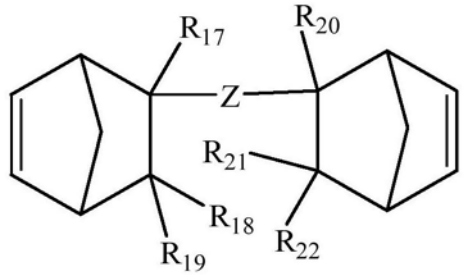
[0131] c为1至10的整数，其中一个以上的CH_2任选地经(C_1-C_{10})烷基、(C_1-C_{10})全氟烷基或(C_6-C_{14})芳基取代；

[0132] R_{11}、R_{12}及R_{13}相同或不同，且彼此独立地选自氢、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

[0133] R_{14}、R_{15}及R_{16}各自彼此独立地为甲基、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。

[0134] 在本发明的这个方面，现已发现通式(III)的单体提供额外的优点。即，根据单体的性质，通式(III)的单体可赋予组合物高折射率或低折射率，因此能够进行调整以满足需要。另外，通式(III)的单体通常提高粘附特性，因此能够用作“粘附性调节剂”。最后，通式(III)的单体显出低粘度并可显出对前催化剂和/或活化剂的良好的溶解性以及各种其他优点。

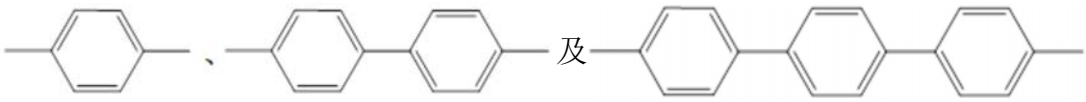
[0135] 通式(IV)的单体为

[0136] 

(IV)，

[0137] 其中：

[0138] Z选自包括经取代或未经取代的(C_1-C_{12})亚烷基、-$(CH_2)_d$O$(CH_2)_e$-、-$(CH_2)_d$$(SiR_{26}R_{27})$$(OSiR_{28}R_{29})_f$$(CH_2)_e$-的组，其中d、e及f独立地为0至6的整数，$R_{26}$、$R_{27}$、$R_{28}$及$R_{29}$相同或不同，且彼此独立地选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基及选自以下中的亚芳基：

[0139] 

；

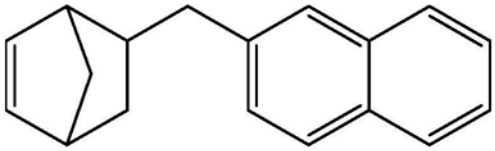
[0140] R_{17}、R_{18}、R_{19}、R_{20}、R_{21}及R_{22}相同或不同，且彼此独立地选自氢、卤素及烃基，其中烃基选自甲基、乙基、直链或支链(C_3-C_{12})烷基、(C_3-C_{12})环烷基、(C_6-C_{12})双环烷基、(C_7-C_{14})三环烷基、(C_6-C_{10})芳基、(C_6-C_{10})芳基(C_1-C_3)烷基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_3-C_{12})环烷氧基、(C_6-C_{12})双环烷氧基、(C_7-C_{14})三环烷氧基、(C_6-C_{10})芳氧基(C_1-C_3)烷基或(C_6-C_{10})芳氧基。

[0141] 通式(IV)的单体为双官能单体，并且尤其在Z为亚芳基时可显出高折射率。因此，认为将通式(IV)的单体加入本发明的组合物中通常会增加组合物的折射率，并且也增加与其他分子的交联性。因此，通过在本发明的组合物中加入通式(IV)的单体，根据预期的应用能够提高与其他材料的相容性，从而增强本发明的组合物的特性。

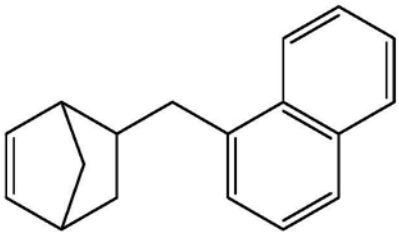
[0142] 在本发明的另一方面，可以认为本发明的组合物可以仅含有一种通式(I)的单体或通式(II)或通式(III)或通式(IV)。换言之，通式(I)至(IV)中的任何一种单体足以形成本发明的组合物。在一些其他实施方式中，本发明的组合物以任何所希望的比例包含任何两种通式(I)至(IV)的单体。在一些其他实施方式中，本发明的组合物以所希望的比例且以其任何组合包含任何三种通式(I)至(IV)的单体。通式(I)至(IV)的单体的所有可能的排列

和组合均为本发明的一部分。

[0143] 因此，在通式(I)的单体范围内的任何单体均能够用于本发明的组合物中。通式(I)的单体的代表性例子无任何限制地包括以下：

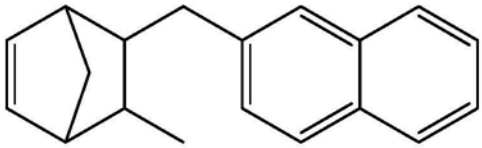


2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）萘；

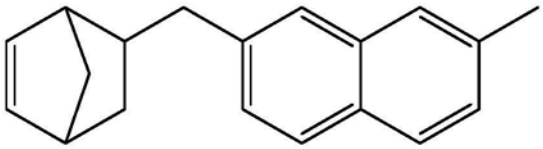


1-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）萘；

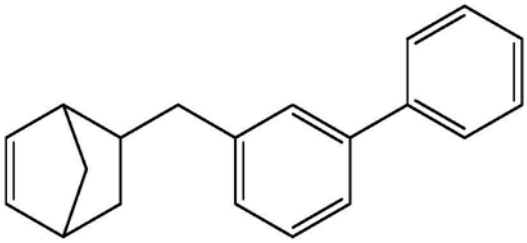
[0144]



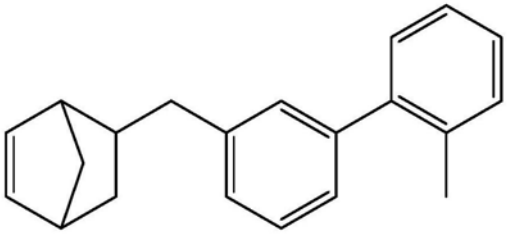
2-（（3-甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）甲基）萘；



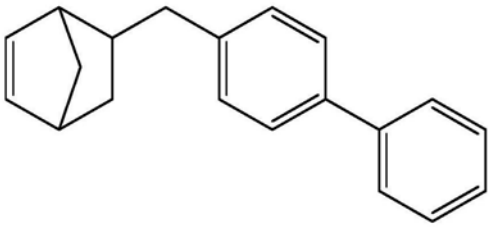
2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）-7-甲基萘；



5-（[1,1'-联苯]-3-基甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

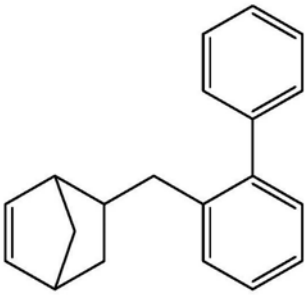


5-（（2'-甲基-[1,1'-联苯]-3-基）甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

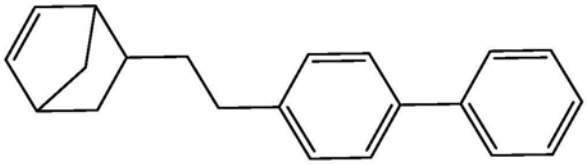


5-（[1,1'-联苯]-4-基甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

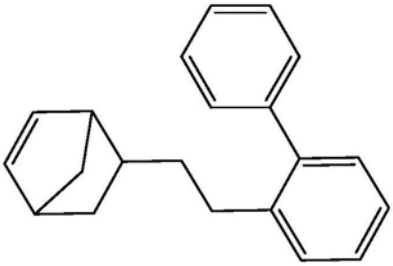
[0145]



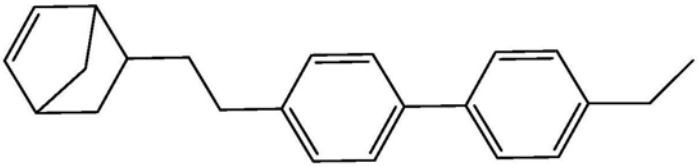
5-（[1,1'-联苯]-2-基甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



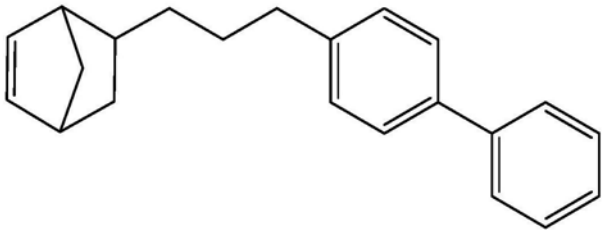
5-（2-（[1,1'-联苯]-4-基）乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯（NBEtPhPh）；



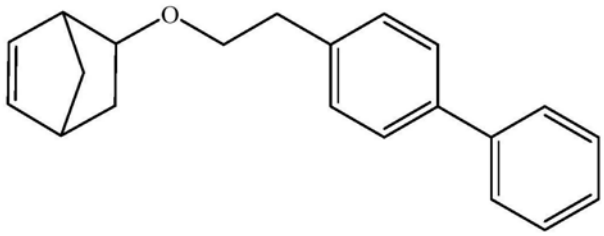
5-（2-（[1,1'-联苯]-2-基）乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



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

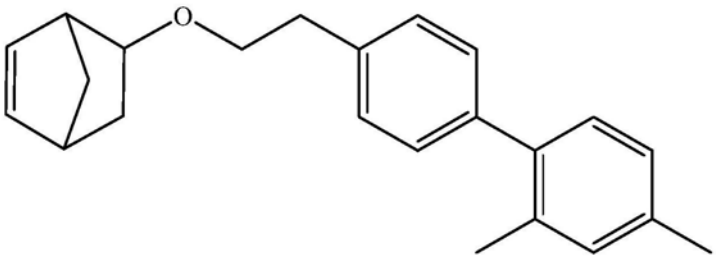


5-（3-（[1,1'-联苯]-4-基）丙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

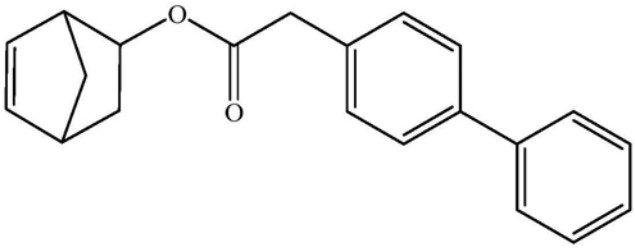


5-（2-（[1,1'-联苯]-4-基）乙氧基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

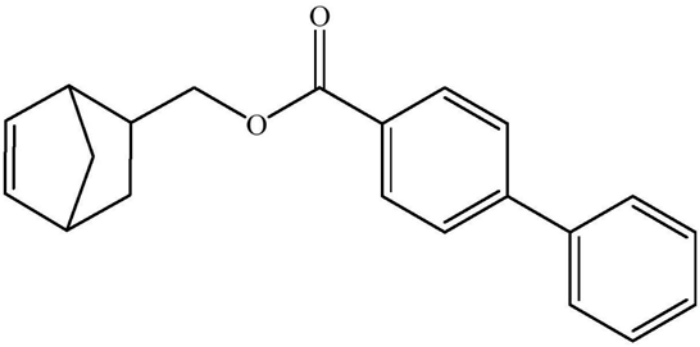
[0146]



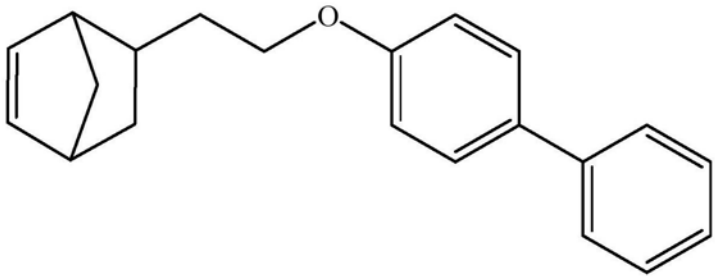
5-（2-（2',4'-二甲基-[1,1'-联苯]-4-基）乙氧基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



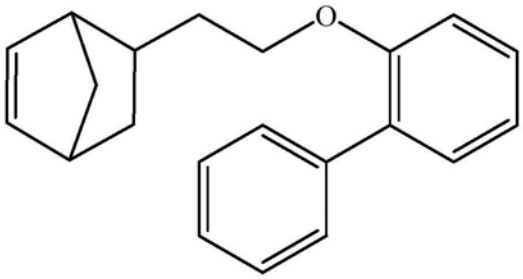
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基 2-（[1,1'-联苯]-4-基）乙酸酯；



双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基[1,1'-联苯]-4-羧酸酯；

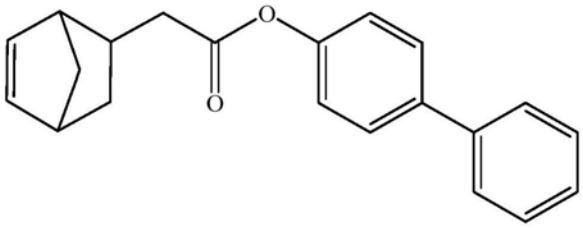


5-（2-（[1,1'-联苯]-4-基）乙氧基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

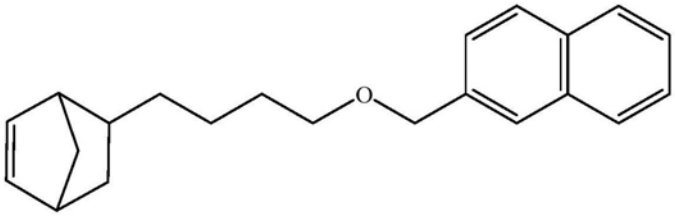


5-（2-（[1,1'-联苯]-2-基氧基）乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯（NBEtOPhPh）；

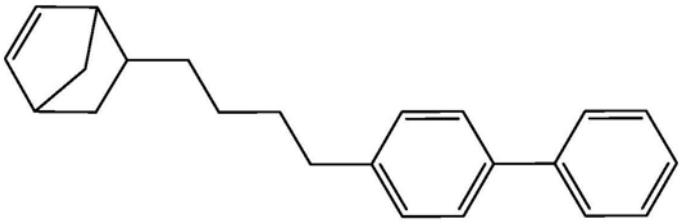
[0147]



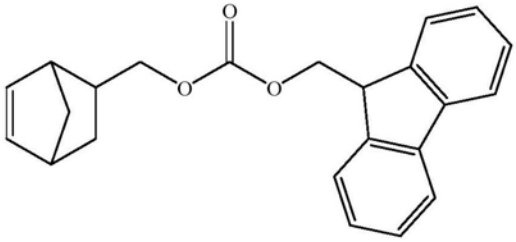
[1,1'-联苯]-4-基 2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）乙酸酯；



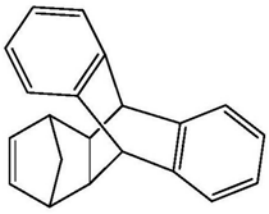
2-（（4-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）丁氧基）甲基）萘；



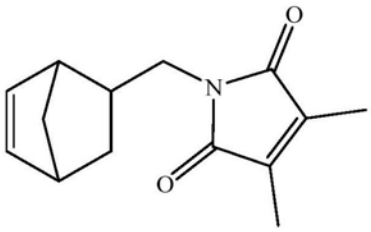
5-（4-（[1,1'-联苯]-4-基）丁基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



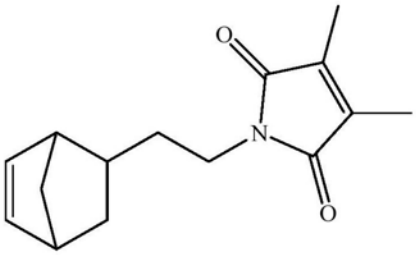
（9H-芴-9-基）甲基（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）碳酸酯；



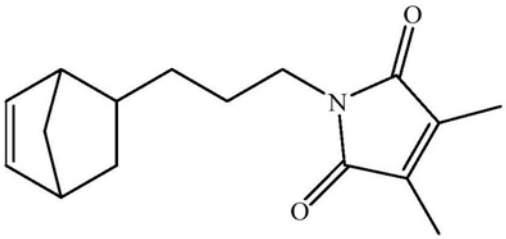
（9R,10S,11R,12S）-9,10-二氢-9,10-[2]双环蒽；



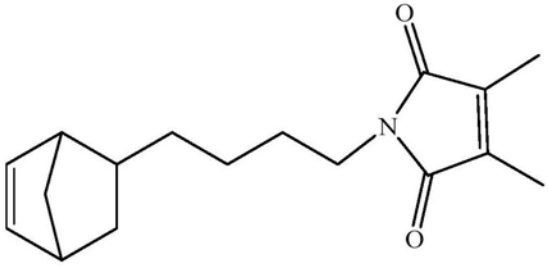
[0148] 1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（MeDMMINB）；



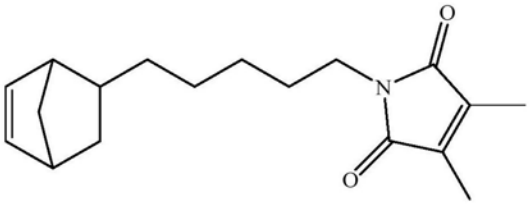
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（EtDMMINB）；



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）；

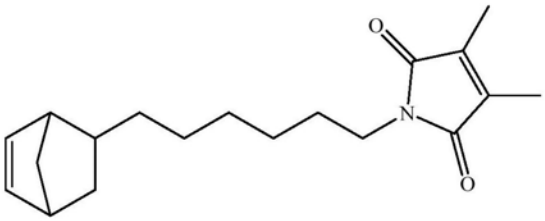


1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基丁基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（BuDMMINB）；

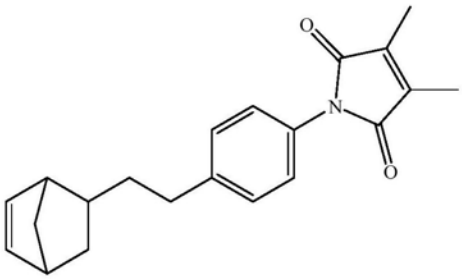


1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基戊基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（PentylDMMINB）；

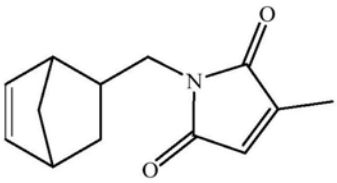
[0149]



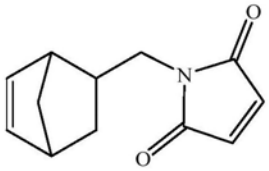
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基己基）-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（HxDMMINB）；



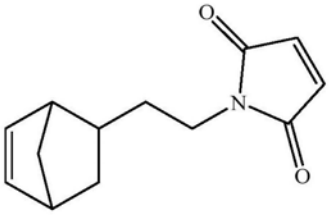
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基）1,4-亚苯基-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（EtPhDMMINB）；



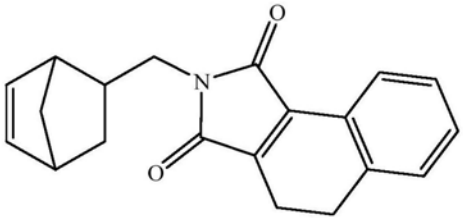
1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基）-3-甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（MeMMINB）；



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

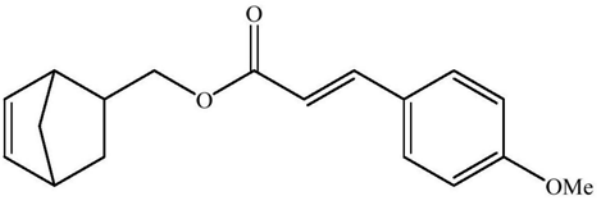


1-（4-双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基）-1H-吡咯-2,5-二酮（EtMINB）；

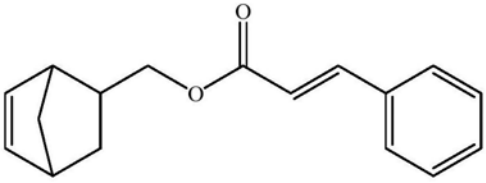


[0150]

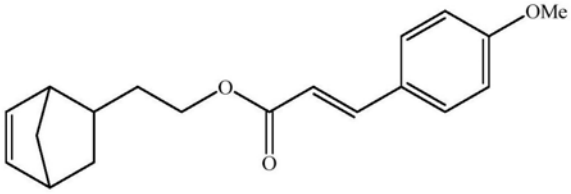
NBDHNMI；



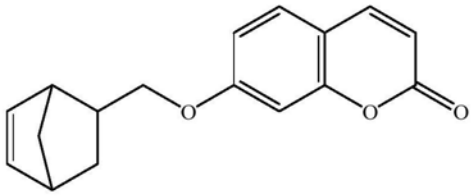
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基 4-甲氧基-肉桂酸酯（NBMeMeOCinn）；



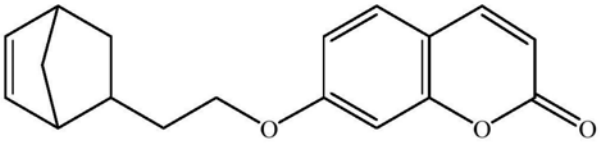
双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基肉桂酸酯（NBMeCinn）；



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

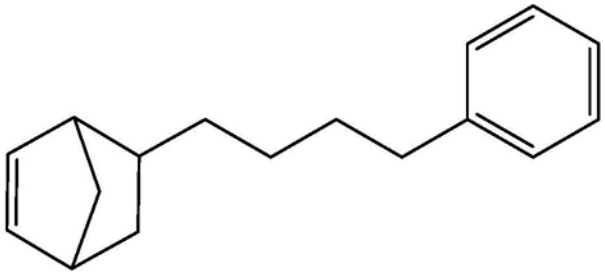


[0151] 7-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）-2H-苯并哌喃-2-酮（NBMeCoum）；及



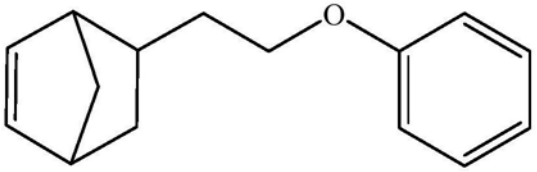
7-（2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）乙氧基）-2H-苯并哌喃-2-酮（NBEtCoum）。

[0152] 现在转到在本发明的组合物的形成中能够采用的通式(II)的单体中的具体单体，认为任何通式(II)的单体均能够采用。这种类型的示例性单体包括但不限于选自包括以下的组中的单体：

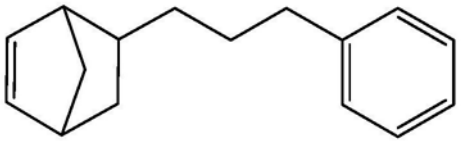


5-（4-苯基丁基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

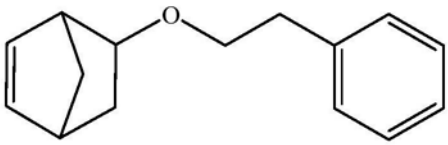
[0153]



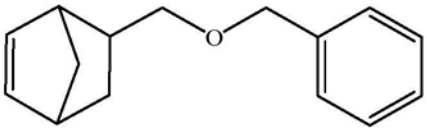
5-（2-苯氧基乙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



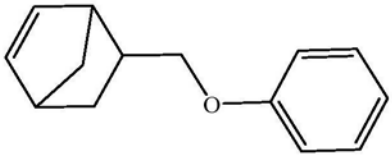
5-（3-苯基丙基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



5-苯乙氧基双环[2.2.1]庚-2-烯；

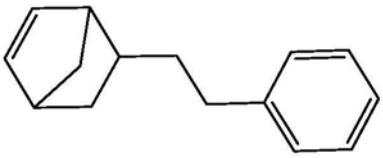


5-（（苄氧基）甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

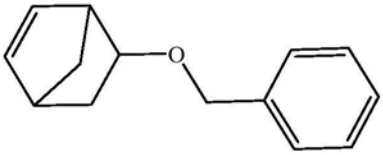


5-（苯氧基甲基）双环[2.2.1]庚-2-烯；

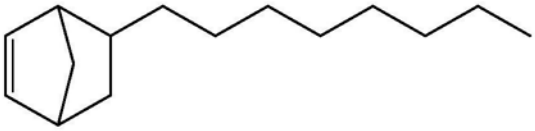
[0154]



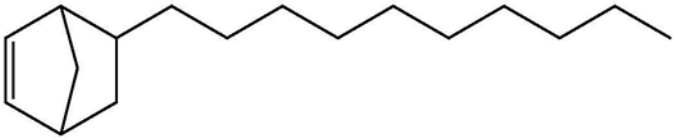
5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯（PENB）；



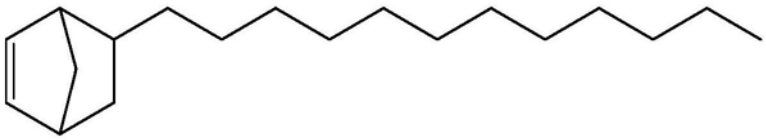
5-（苄氧基）双环[2.2.1]庚-2-烯；



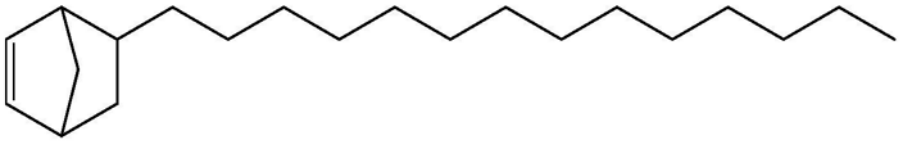
5-辛基双环[2.2.1]庚-2-烯（OctNB）；



5-癸基双环[2.2.1]庚-2-烯（DecNB）；

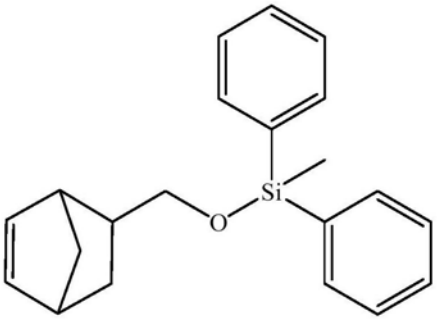


5-十二烷基双环[2.2.1]庚-2-烯（DoDecNB）；及

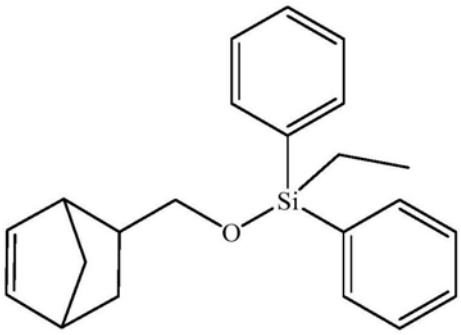
[0155] 

5-十四烷基双环[2.2.1]庚-2-烯（TetraDecNB）。

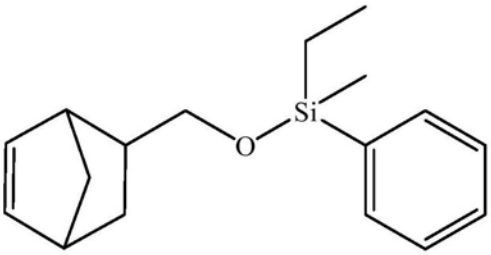
[0156] 现在转到用于形成本发明组合物的通式(III)的单体，认为能够采用属于通式(III)的单体的范围内的任何单体。这种类型的示例性单体包括但不限于选自包括以下的组中的单体：



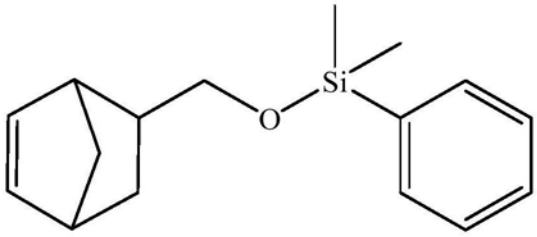
（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）（甲基）二苯基硅烷（$NBCH_2OSiMePh_2$）；

[0157] 

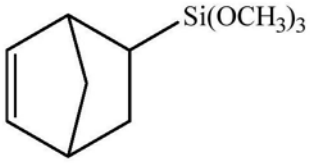
（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）（乙基）二苯基硅烷；



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

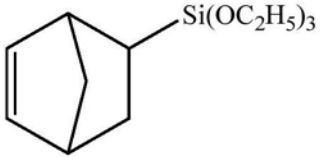


（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基）二甲基（苯基）硅烷；

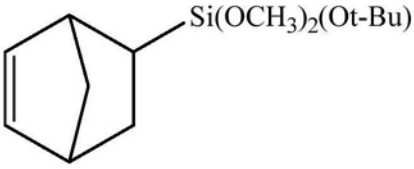


双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基三甲氧基硅烷；

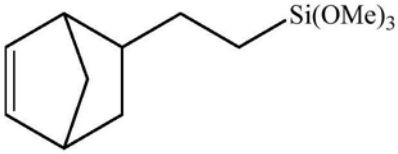
[0158]



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

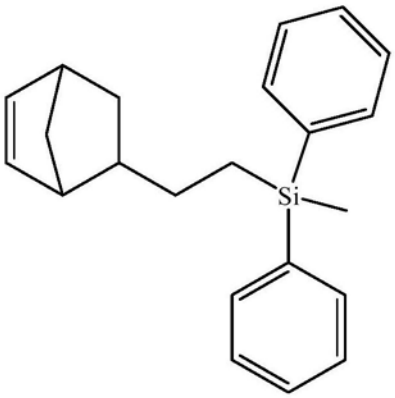


双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基（叔丁氧基）二甲氧基硅烷；



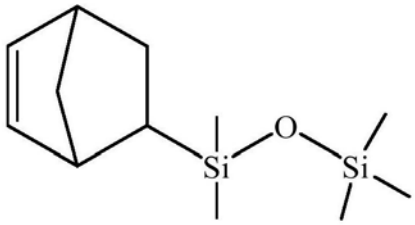
（2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）乙基）三甲氧基硅烷；

[0159]



及

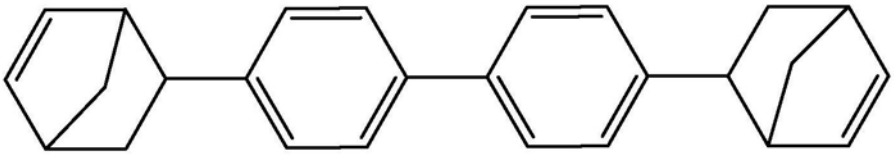
（2-（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）乙基）（甲基）二苯基硅烷；

[0160] 

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

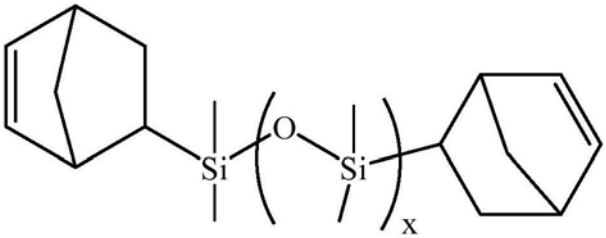
[0161] 现在转到用于形成本发明的组合物的通式(IV)的单体，认为在通式(IV)的单体的范围内的任何单体均能够采用。这种类型的示例性单体包括但并不限于选自包括以下的组中的单体：

1,4-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）苯；

[0162] 

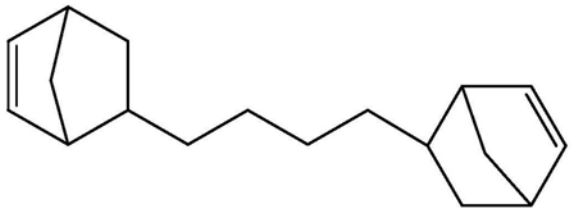
4,4'-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）-1,1'-联苯；

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

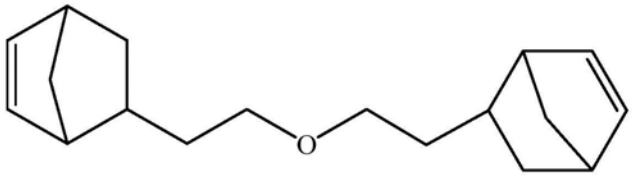


1,3-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷，其中x＝1；及

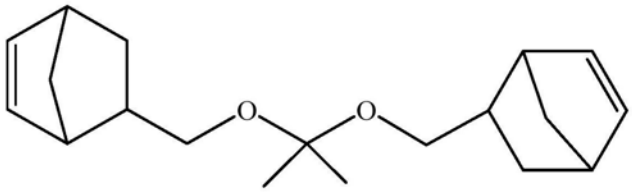
[0163] 1,5-二(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基)-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷，其中x＝2；



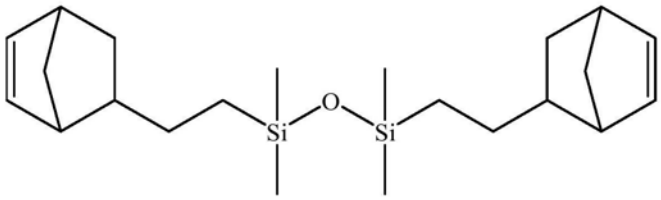
1,4-二（双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基）丁烷；



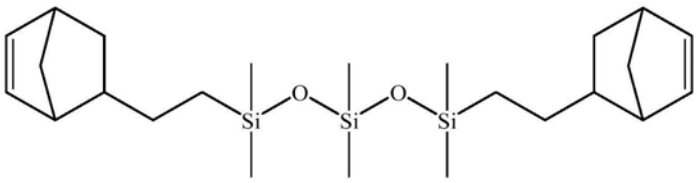
5,5'-（氧基双（乙烷-2,1-二基））双（双环[2.2.1]庚-2-烯）；



[0164] 5,5'-（（丙烷-2,2-二基双（氧基））双（亚甲基））双（双环[2.2.1]庚-2-烯）；



1,3-双（降冰片烯基乙基）-1,1,3,3,-四甲基二硅氧烷（BisNBEt-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（BisNBEt-三硅氧烷）。

[0165] 在进一步的实施方式中，本发明的组合物包含一种以上通式(I)的单体和至少一种通式(II)的单体。

[0166] 在另一实施方式中，本发明的组合物包含一种以上通式(II)的单体及至少一种通式(III)的单体，并任选地包含一种通式(I)的单体和一种通式(IV)的单体。

[0167] 在又进一步的实施方式中，本发明的组合物包含一种通式(I)的单体、一种以上通式(II)的单体及至少一种通式(III)的单体，并任选地包含一种通式(IV)的单体。

[0168] 在又进一步的实施方式中，本发明的组合物包含一种通式(III)的单体，并任选地包含一种以上通式(I)、通式(II)或通式(IV)的单体。

[0169] 在本发明的进一步的实施方式中，组合物含有将引起如本文所描述的本体聚合的任何前催化剂。通常，这种适当的前催化剂包括许多已知的过渡金属的中性盐，诸如钯或铂等。示例性前催化剂没有任何限制地可以选自包括以下的组：

[0170] 双(三环己基膦)二氯化钯(II)；

[0171] 双(三环己基膦)二溴化钯(II)；

[0172] 双(三环己基膦)二乙酸钯(II)；

[0173] 双(三环己基膦)双(三氟乙酸)钯(II)；

[0174] 双(三异丙基膦)二氯化钯(II)；

[0175] 双(三异丙基膦)二溴化钯(II)；

[0176] 双(三异丙基膦)二乙酸钯(II)；及

[0177] 双(三异丙基膦)双(三氟乙酸酯)钯(II)。

[0178] 如上所述，本发明的组合物进一步含有热引发活化剂或光引发活化剂，当其与前催化剂组合时，将在本文所描述的特定条件下引起所含有的单体的本体聚合。出乎意料地，现已发现特定已知的光活化化合物或热活化化合物例如光酸产生剂能够用于此目的。

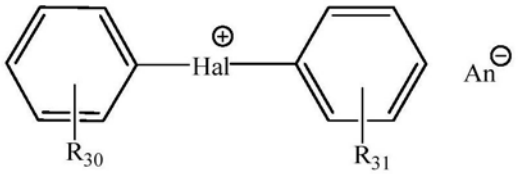
[0179] 在一些实施方式中，在本发明的组合物中采用通式(V)的光酸产生剂：

[0180] 芳基$_1$-Hal$^{\oplus}$-芳基$_2$ An$^{\ominus}$ (V)

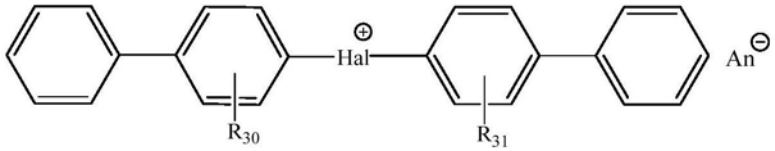
[0181] 其中，芳基$_1$和芳基$_2$相同或不同，且独立地选自包括经取代或未经取代的苯基、联苯基及萘基的组；Hal为碘或溴；且An$^{\ominus}$为弱配位于阳离子络合物的弱配位阴离子(WCA)。更具体而言，WCA阴离子作为对阳离子络合物的稳定阴离子发挥功能。WCA阴离子由于呈非氧化性、非还原性及非亲核性，因此是相对惰性的。一般而言，WCA能够选自硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐、锑酸盐、铝酸盐、硼酸苯阴离子、碳硼烷、卤代碳硼烷(halocarborane)阴离子、磺酰胺盐(sulfonamidate)及磺酸盐。

[0182] 通式(V)的化合物的代表性例子可列举如下：

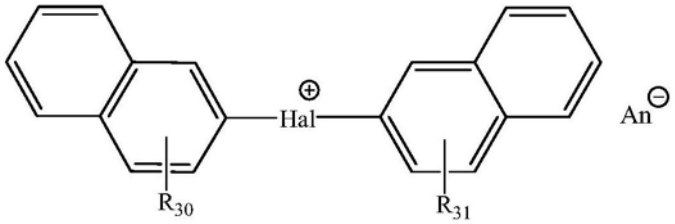
[0183]



(V1)；及



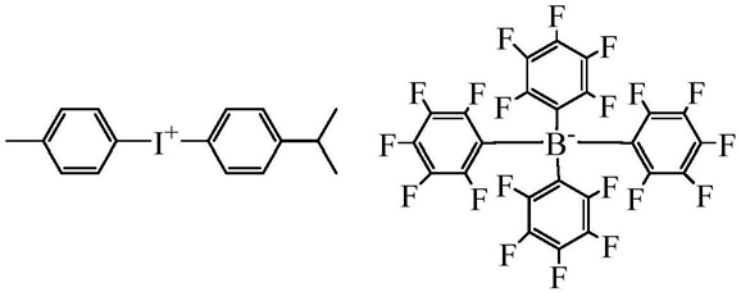
(V2)；



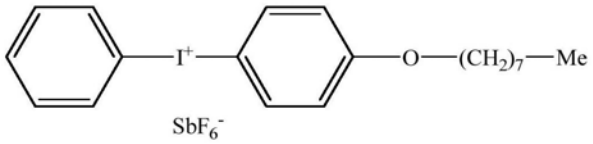
(V3)。

[0184] 其中，R_{30}和R_{31}相同或不同，且彼此独立地选自甲基、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。应进一步注意的是，在通式(V1)、(V2)或(V3)的化合物中可以存在多于一个的R_{30}和R_{31}的取代基。

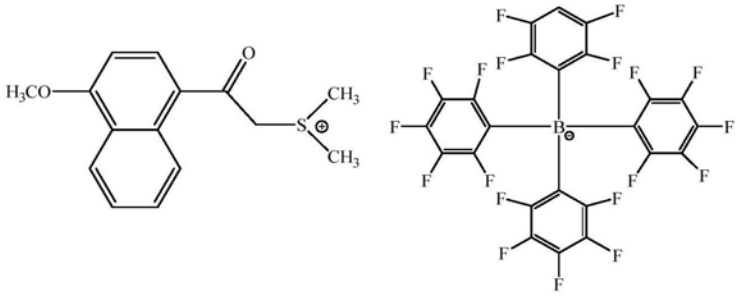
[0185] 本发明的组合物中可采用的适当的光酸产生剂的非限制性例子列举如下：

[0186] 

[0187] 四-五氟苯基硼酸甲苯基枯基碘鎓，可从Bluestar Silicones以商品名Rhodorsil 2074®购得；

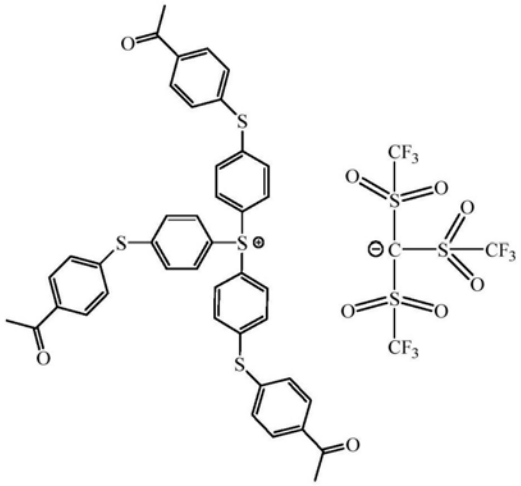


[4-（辛氧基）苯基]-（六氟）锑酸苯基碘鎓（OPPI SbF_6）；

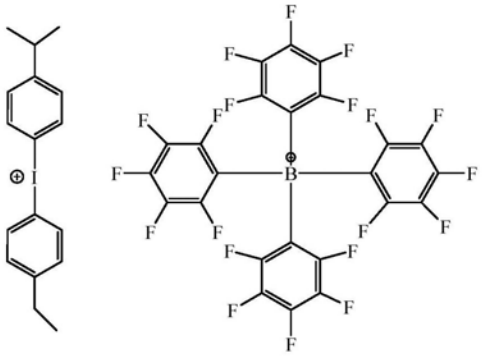


（2-（4-甲氧基萘-1-基）-2-氧代乙基）二甲基锍四（全氟苯基）硼酸盐；

[0188]

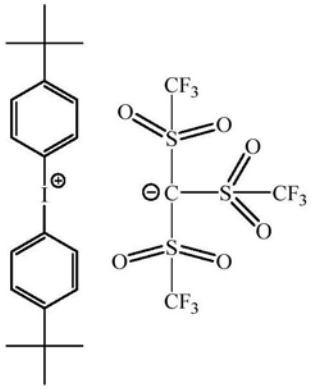


三（4-（（4-乙酰苯基）硫代）苯基）锍三（（三氟甲基）磺酰基）甲烷化物；



（4-乙基苯基）（4-异丙基苯基）碘鎓四（全氟苯基）硼酸盐；

[0189]



二-（对-叔丁基苯基）碘鎓三（三氟甲磺酰基）甲烷化物。

[0190] 然而，在本发明的组合物中也能够使用已知的任何其他光活化化合物或热活化化合物，该化合物生成如本文所采用的前催化剂的活化剂。所有这种化合物均为本发明的一部分。

[0191] 在一些其他实施方式中，其他已知的活化剂，例如以下列举的活化剂也可以用作本发明的组合物中的追加组分：

[0192] 四(五氟苯基)硼酸锂；

[0193] 四(五氟苯基)硼酸乙醚锂；

[0194] 四(五氟苯基)硼酸异丙醇锂；

[0195] 四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸锂；

[0196] 四(2-氟苯基)硼酸锂；

[0197] 四(3-氟苯基)硼酸锂；

[0198] 四(4-氟苯基)硼酸锂；

[0199] 四(3,5-二氟苯基)硼酸锂；及

[0200] 四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵。

[0201] 如上所述，出乎意料地，现已发现采用适当的光活化引发剂或热活化引发剂，对组合物施加升高的温度或适当的辐射时能够触发单体的本体聚合。如进一步指出那样，能够带来这种效果的任何光活化化合物或热活化化合物均能够在本发明的组合物中采用。

[0202] 因此，在本发明的一些实施方式中，本发明的组合物可以另含有在采用光活化引发剂时能够促进活化剂的形成的光敏剂化合物。为此目的，在本发明的组合物中能够采用任何适当的敏化剂化合物。这种适当的敏化剂化合物包括光敏剂，诸如蒽、菲、䓛(chrysene)、苯并芘、荧蒽(fluoranthene)、红荧烯、芘、氧杂蒽酮(xanthone)、阴丹士林、噻吨-9-酮及这些的混合物。在一些示例性实施方式中，适当的敏化剂化合物包括2-异丙基-9H-噻吨-9-酮、4-异丙基-9H-噻吨-9-酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮(由Lambson以商品名CPTX出售)、吩噻嗪及这些的混合物。通常，光敏剂从放射的光源吸收能量并将该能量传递至所希望的基质/反应物，在本发明中，所述基质/反应物为在本发明的组合物中所采用的光活化引发剂。

[0203] 在本发明的组合物中能够采用的任何量的前催化剂和光活化引发剂或热活化引发剂将带来预期的结果。通常，单体:前催化剂:光活化引发剂或热活化引发剂的摩尔比在10,000:1:1至5,000:1:1或更低的范围内。在一些其他实施方式中，这种单体:前催化剂:光

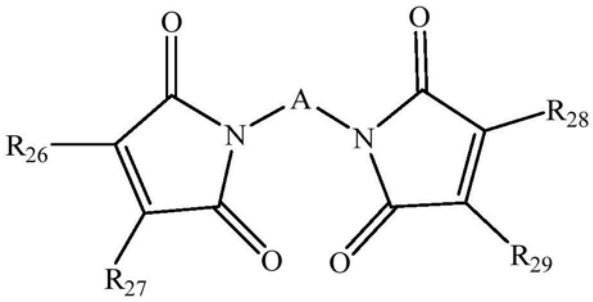
活化引发剂或热活化引发剂为15,000:1:1、20,000:1:1或更高。

[0204] 在本发明的一些实施方式中，本发明的组合物可以另外含有粘度调节剂、助粘剂等。助粘剂的例子为通式(V)的化合物：

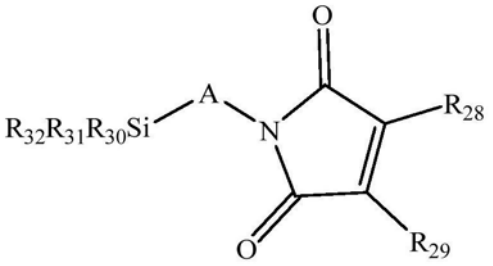
[0205] G_1-A-G_2 (V)

[0206] 其中，G_1为表面活性剂，例如硅烷基或硅氮烷基，A为选自$(CZ_2)_g$、$(CH_2)_g$-(CH=CH)$_h$-$(CH_2)_g$、$(CH_2)_g$-O-$(CH_2)_g$、$(CH_2)_g$-C_6Q_{10}-$(CH_2)_g$及C(O)中的单键或连结基、间隔基或桥连基，其中每个g独立地为0至12的整数，h为1至6的整数，Z独立地为H或F，C_6Q_{10}为经Q取代的环己基，Q独立地为H、F、CH_3、CF_3或OCH_3，且G_2为选自马来酰亚胺、单烷基马来酰亚胺、二烷基马来酰亚胺、环氧基、乙烯基、乙炔基、茚基、肉桂酸酯基或香豆素基中的交联基、或者包含经取代或未经取代的马来酰亚胺部分、环氧化物部分、乙烯基部分、乙炔部分、茚基部分、肉桂酸酯部分或香豆素部分等。

[0207] 属于通式(V)的化合物的实例可列举如下：

[0208] 

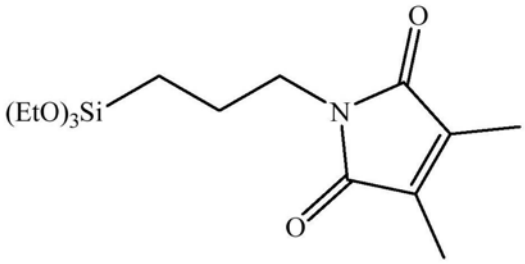
(V_1)

[0209] 

(V_2)

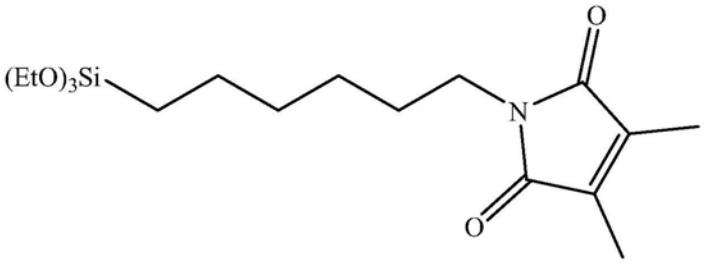
[0210] 其中，A如上所定义。在一些实施方式中，A选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、十一烯基、十二烯基、十八烯基、亚乙氧基亚乙基、亚甲氧基亚丁基、亚乙基-硫代亚乙基(ethylene-thioethylene)、亚乙基-N-甲基-亚胺基亚乙基、1-甲基亚烷基、亚乙烯基(ethenylene)、亚丙烯基(propenylene)及亚丁烯基(butenylene)。R_{26}、R_{27}、R_{28}及R_{29}彼此独立地选自氢、(C_1-C_6)烷基及(C_6-C_{10})芳基。R_{30}、R_{31}及R_{32}彼此独立地选自卤素、硅氮烷、(C_1-C_{12})烷基、任选地经取代的(C_6-C_{20})芳基或任选地经取代的(C_2-C_{20})杂芳基、(C_1-C_{12})烷氧基、(C_1-C_{12})烷基胺基、任选地经取代的(C_6-C_{20})芳氧基及任选地经取代的(C_2-C_{20})杂芳氧基。

[0211] 属于通式(V_2)的化合物的范围内的化合物的非限制性例子如下所示：



1-[三（乙氧基）甲硅烷基]-丙基-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（DMMI-Pr-TEOS）；及

[0212]



1-[三（乙氧基）甲硅烷基]-己基-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮（DMMI-Hex-TEOS）。

[0213] 有利的是，已进一步发现根据本发明的组合物通常在50℃至100℃的温度下进行本体聚合时形成实质上透明的膜。也就是说，当将本发明的组合物加热而上升至特定温度，则单体进行本体聚合而形成对可见光实质上透明的膜。换言之，大部分可见光透射膜。在一些实施方式中，由本发明的组合物形成的这些膜显出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些膜显出95％以上的可见光透射率。应进一步注意的是，能够采用适合于实施该本体聚合的任何温度，例如如上所述的50℃至100℃。然而，也能够采用低于50℃或超过100℃的任何温度。在一些实施方式中，所采用的温度为60℃、70℃、80℃、90℃或超过120℃。

[0214] 在一些其他实施方式中，本发明的组合物当曝露于适当的UV照射时进行本体聚合而形成实质上透明的膜。在又一其他实施方式中，本发明的组合物当在50℃至100℃的温度下曝露于适当的UV照射时进行本体聚合而形成实质上透明的膜。

[0215] 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)。该组合物进一步含有作为前催化剂的双(三环己基膦)二乙酸钯(II)和作为光活化剂或热活化剂的Rhodorsil 2074。

[0216] 在本发明的另一实施方式中，本发明的组合物包含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)、作为前催化剂的双(三环己基膦)二乙酸钯(II)和作为光活化剂或热活化剂的Rhodorsil 2074。该组合物进一步含有作为交联剂的1,3-双(降冰片烯基乙基)-1,1,3,3,-四甲基二硅氧烷(BisNBEt-二硅氧烷)。

[0217] 本发明的另一方面，提供一种形成实质上透明的膜的试剂盒。在该试剂盒中调配有本发明的组合物。因此，在一些实施方式中提供将一种以上通式(I)或通式(II)的单体和任选一种以上通式(III)和/或通式(IV)的单体以其任何组合进行调配，从而获得所希望的

结果和/或预期的目的的试剂盒。此外，所述试剂盒包含前催化剂和光活化剂或热活化剂。通式(I)至通式(IV)的单体如上所述。

[0218] 在一些实施方式中，所述试剂盒包含一种以上通式(I)的单体和一种以上通式(II)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，其中第一单体为通式(I)的单体，第二单体为通式(II)的单体。在该实施方式中能够使用任何如本文所描述的通式(I)或(II)的单体。含于这些组分中的通式(I)与通式(II)的单体的摩尔比能够变动，且可以在1:99至99:1或10:90至90:10、20:80至80:20、30:70至70:30、60:40至40:60或50:50等范围内。在一些其他实施方式中，试剂盒可包含调配了两种单体的组合物的单体，其中一种可以是通式(I)的单体，另一种可以是通式(II)的单体。此外，通式(I)的单体在室温下可完全溶解于通式(II)的单体而形成透明溶液。在一些实施方式中，单体混合物在进行本体聚合之前，可在稍微升高的温度，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又一方面，本发明的组合物在50℃至100℃的温度下进行足够长时间的本体聚合而形成聚合膜。也就是说，将本发明的组合物倾倒在需要封装的表面上或基板上，并加热至50℃至100℃的温度以使单体进行聚合，从而形成可呈透明膜的形态的固体透明的聚合物。通常，如上所述，这种聚合能够在50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃或更高的温度下发生。加热也能够分阶段进行以触发聚合，例如历经5分钟加热至60℃，然后历经15分钟加热至70℃等等。通过实施本发明，现在能够在基板上获得实质上透明的聚合膜。如本文中所用的“实质上透明的膜”是指由本发明的组合物形成的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出至少95％的可见光透射率。

[0219] 在本发明的一些实施方式中，如本文所表述的试剂盒包含进一步含有选自如上所述的通式(III)的单体或通式(IV)的单体中的一种以上单体的组合物。再者，在该实施方式中能够使用任何如本文所描述的通式(III)或(IV)的单体，并且根据预期用途以任何所希望的量使用。

[0220] 在一些实施方式中，如本文所描述的试剂盒包含含有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)、双(三环己基-膦)二乙酸钯(II)及Rhodorsil 2074的组合物。

[0221] 在一些其他实施方式中，如本文所描述的试剂盒包含含有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)及(双环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲氧基)(甲基)二苯基硅烷($NBCH_2OSiMePh_2$)；双(三环己基-膦)二乙酸钯(II)及Rhodorsil 2074的组合物。

[0222] 在本发明的另一方面，还提供一种组合物，其包含一种以上通式(I)或通式(II)的单体、前催化剂、热活化剂或光活化剂及任意活化剂。在本发明的这方面能够使用任何如上所述的通式(I)或通式(II)的单体。通式(I)的单体具有至少1.5的折射率。通式(II)的单体具有小于1.6的折射率和低于100厘泊的粘度。通式(I)的单体可以与所述第二通式(II)的单体完全混溶并形成透明溶液。当将组合物加热至50℃至100℃范围的温度并任意曝露于适当的照射时，形成具有超过90％的可见光透射率的实质上透明的膜。

[0223] 在本发明的另一方面，还提供一种形成用于制造各种光电子器件的实质上透明的膜的方法，其包括：

[0224] 形成包含一种以上通式(I)或通式(II)的单体、前催化剂及热活化剂或光活化剂的均质的透明组合物的步骤;

[0225] 用组合物涂布适当的基板或者将组合物倾倒在适当的基板而形成膜的步骤;及

[0226] 将膜加热至适当的温度而进行单体的聚合的步骤。

[0227] 用本发明的组合物涂布所期望的基板而形成膜的步骤能够通过如本文所描述和/或本领域技术人员已知的任何涂布工序来执行,例如通过旋涂来进行。其他适当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。也可以将混合物倾倒在基板上形成膜。适当的基板包括用于或可以用于电气、电子或光电器件的任何基板,例如半导体基板、陶瓷基板、玻璃基板。

[0228] 接下来,对经涂布的基板进行烘烤,即,历经约1至60分钟加热至例如50℃至100℃的促进本体聚合的温度,但也能够使用其他适当的温度和时间。在一些实施方式中,将基板在约60℃至约90℃的温度下烘烤2分钟至10分钟。在一些其他实施方式中,将基板在约60℃至约90℃的温度下烘烤5分钟至20分钟。

[0229] 然后,使用本领域已知的任何方法来评价由此形成的膜的光学特性。例如,可见光谱上的膜的折射率能够通过椭圆偏光法进行测量。膜的光学质量能够通过目视观测来确定。透明度的百分比能够通过可见光谱法(visible spectroscopy)来定量测量。通常,如本文所描述,根据本发明形成的膜显出优异的光学透明的特性,且能够调整为所希望的折射率。

[0230] 因此,在本发明的一些实施方式中,还提供一种通过如本文所描述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,还提供一种包含如本文所描述的本发明的透明膜的光电子器件。

[0231] 以下实施例中将详细描述本发明的特定化合物/单体、聚合物及组合物的制备和使用方法。详细的制备方法属于上述更多通常描述的制备方法的范围内,并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。如实施例和整个说明书中所用,单体与催化剂的比例以摩尔比为准。

[0232] 实施例

[0233] 在上文和下文中所使用的以下缩写是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:

[0234] NBEtOPhPh-5-(2-([1,1'-联苯]-2-基氧基)乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯;PENB-5-苯乙基双环[2.2.1]庚-2-烯;BuDMMINB-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;Rhodorsil 2074-四-五氟苯基硼酸甲苯基枯基碘鎓;LiFABA-四(五氟苯基)硼酸乙醚锂;

[0235] Pd785-双(三环己基膦)二乙酸钯;Irgacure 290-三(4-(4-乙酰基苯基硫代)苯基)锍四(五氟苯基)硼酸盐;BisNB-二硅氧烷-1,3-双(降冰片烯基乙基)-1,1,3,3,-四甲基二硅氧烷;BisNB-三硅氧烷-1,5-双(降冰片烯基乙基)-1,1,3,3,5,5,-六甲基三硅氧烷;DMMI-Pr-TEOS-1-[三(乙氧基)甲硅烷基]-丙基-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮;DMMI-Hex-TEOS-1-[三(乙氧基)甲硅烷基]-己基-3,4-二甲基-1H-吡咯-2,5-二酮;OPPI PAG-([4-(辛氧基)苯基]苯基碘鎓(六氟)锑;CPTX-1-氯-4-丙氧基噻吨酮;GPC-凝胶渗透色谱法;Mw-重量平均分子量;PDI-多分散性指数;cP-厘泊。

[0236] 如本文中所用的各种单体可以商购或者能够按照于2016年9月1日提交的共同待审的美国专利申请第15/253,980号中所描述的以下方法容易地制备。

[0237] 以下实施例1～3证实本发明的组合物在35℃的温度下维持相当稳定的状态长达7天,并且通过加热至100℃的温度,能够容易进行本体聚合。

[0238] 实施例1

[0239] NBEtOPhPh/PENB(10/90摩尔比)的本体聚合

[0240] 在玻璃瓶中,将NBEtOPhPh(0.88g,3mmol)、PENB(5.34g,27mmol)、Pd785(2.4mg,3μmol)及Rhodorsil 2074(3mg,3μmol)混合在一起而形成了透明溶液。将该瓶摇晃30分钟。用Brookfield DV-I Prime粘度计测得了溶液的粘度为6cP。在暗处将组合物于35℃下保管了7天。保管后的粘度为5cP。然后,将保管的组合物历经一小时加热至100℃,其结果得到了坚硬的固体聚合材料。

[0241] 实施例2

[0242] PENB的本体聚合

[0243] 在实施例2中,使用了以下量的成分:PENB(108.9g,0.55mol)、Pd785(43mg,55μmol)及Rhodorsil 2074(56mg,55μmol),将这些溶解于5.5g二氯甲烷中,除此以外,实质上重复进行了实施例1的步骤。用Brookfield DV-I Prime粘度计测得了溶液的粘度为4.7cP。在暗处将组合物于35℃下保管了7天。保管后的粘度为4.7cP。然后,将保管的组合物历经一小时加热至100℃,其结果得到了坚硬的固体聚合材料。

[0244] 实施例3

[0245] NBEtOPhPh/PENB(50/50摩尔比)的本体聚合

[0246] 在实施例3中,使用了以下量的成分:NBEtOPhPh(3.65g,12.5.mmol)、PENB(2.49g,12.6mmol)、Pd785(2mg,2.5μmol)及Rhodorsil 2074(2.5mg,2.5μmol)。除此以外,实质上重复进行了实施例1的步骤。用Brookfield DV-I Prime粘度计测得了溶液的粘度为21cP。然后,在暗处将组合物于35℃下保管了7天。保管后的粘度为21cP。然后,将保管的组合物历经一小时加热至100℃,其结果得到了坚硬的固体聚合材料。

[0247] 实施例4

[0248] NBEtOPhPh/PENB(10/90摩尔比)与CPTX的本体聚合

[0249] 在玻璃瓶中,将NBEtOPhPh(0.29g,1.0mmol)、PENB(1.78g,9.0mmol)、Pd785(0.79mg,1μmol)、Rhodorsil 2074(2mg,2.3μmol)及CPTX(0.3mg,1μmol)混合在一起而形成了透明溶液。然后,将瓶摇晃30分钟。然后,使用配备有UV-A灯的ELC-4001UV Light System,将组合物曝露于3J/cm^2的紫外线辐射,其结果发生了凝胶化。随后,将组合物历经一小时加热至100℃,其结果得到了坚硬的固体聚合材料。

[0250] 实施例5

[0251] BuDMMINB的本体聚合

[0252] 在玻璃瓶中,将BuDMMINB(30.76g,113mmol)、Pd785(17.7mg,22.5μmol)及Rhodorsil 2074(51.5mg,50.6μmol)混合在一起而形成了透明溶液。然后,将瓶摇晃30分钟。用Brookfield DV-I Prime粘度计测得了溶液的粘度为122cP。然后,使用配备有UV-A灯的ELC-4001UV Light System,将1.0g组合物曝露于3J/cm^2的紫外线辐射,随后历经一小时加热至100℃,其结果得到了坚硬的固体聚合材料。然后,在暗处将其余的材料于35℃下保

管了5天。保管后的粘度为128cP。

[0253] 实施例6

[0254] BuDMMINB与交联剂的本体聚合

[0255] 在玻璃瓶中，将BuDMMINB(1.23g，4.5mmol)、BisNBEt-二硅氧烷(0.19g，0.5mmol)、Pd785(0.79mg，1.0μmol)、Rhodorsil 2074(2.3mg，2.3μmol)混合在一起而形成了透明溶液。然后，将瓶摇晃30分钟。然后，使用配备有UV-A灯的ELC-4001UV Light System，将组合物曝露于3J/cm^2的紫外线辐射，随后历经一小时加热至100℃，其结果得到了坚硬的固体聚合材料。

[0256] 实施例7

[0257] BuDMMINB与助粘剂的本体聚合

[0258] 在玻璃瓶中，将BuDMMINB(1.73g，6.3mmol)、DMMI-Hex-TEOS(0.26g，0.7mmol)、Pd785(1.1mg，1.4μmol)、Rhodorsil 2074(3.2mg，3.2μmol)混合在一起而形成了透明溶液。然后，将瓶摇晃30分钟。然后，使用配备有UV-A灯的ELC-4001UV Light System，将组合物暴露于3J/cm^2的紫外线辐射，随后历经一小时加热至100℃，其结果得到了坚硬的固体聚合材料。

[0259] 实施例8

[0260] NBEtOPhPh/PENB(10/90摩尔比)与CPTX和粘度调节剂的本体聚合

[0261] 在玻璃瓶中，将NBEtOPhPh(4.1g，14mmol)、PENB(25.0g，126mmol)、Pd785(11mg，14μmol)、Rhodorsil 2074(32mg，32μmol)、CPTX(4.3mg，14μmol)及4.7g的35,000Mw聚苯乙烯(Aldrich)彻夜摇晃而形成了具有98cP粘度的透明溶液。然后，使用配备有UV-A灯的ELC-4001 UV Light System，将组合物暴露于3J/cm^2的紫外线辐射，其结果发生了凝胶化。随后，将组合物历经一小时加热至100℃，其结果得到了坚硬、固体的透明的聚合材料。

[0262] 实施例9

[0263] NBEtOPhPh/PENB(10/90摩尔比)与作为PAG的OPPI-SbF_6的本体聚合

[0264] 在玻璃瓶中，将NBEtOPhPh(0.22g，0.75mmol)，PENB(1.37g，6.75mmol)、Pd785(0.59mg，0.75μmol)、OPPI-SbF_6(1.1mg，1.7μmol)及CPTX(0.23mg，0.75μmol)混合在一起而形成了透明溶液。然后，将瓶摇晃30分钟。然后，使用配备有UV-A灯的ELC-4001 UV Light System，将组合物暴露于3J/cm^2的紫外线辐射，其结果发生了凝胶化。随后，将组合物历经一小时加热至100℃，其结果得到了坚硬的固体聚合材料。

[0265] 以下比较例1至3说明任何偏离本发明的实践都将导致本发明的单体在35℃下发生本体聚合，或者如比较例4中所证实那样不会发生本体聚合。

[0266] 比较例1

[0267] 在玻璃瓶中，将NBEtOPhPh(0.73g，2.5mmol)、PENB(4.47g，22.6mmol)、Pd785(2mg，2.5μmol)及LiFABA(2.2mg，2.5μmol)混合在一起而形成了透明溶液。然后，将瓶摇晃30分钟。用Brookfield DV-I Prime粘度计测得了溶液的粘度为5cP。然后，在暗处将组合物于35℃下保管，结果48小时内发生了凝胶化。

[0268] 比较例2

[0269] 在玻璃瓶中，将PENB(4.95g，25mmol)、Pd785(2mg，2.5μmol)及LiFABA(2.2mg，2.5μmol)溶解于0.22g二氯乙烷中并混合在一起而形成了透明溶液。然后，将瓶摇晃30分钟。使

用Brookfield DV-I Prime粘度计测得了溶液的粘度为5cP。然后，在暗处将组合物于35℃下保管，结果18小时内发生了凝胶化。

[0270] 比较例3

[0271] 在玻璃瓶中，将NBEtOPhPh(3.65g，12.5mmol)、PENB(2.48g，12.5mmol)、Pd785(2mg，2.5μmol)及LiFABA(2.2mg，2.5μmol)混合在一起而形成了透明溶液。然后，将瓶摇晃30分钟。使用Brookfield DV-I Prime粘度计测得了溶液的粘度为20cP。然后，在暗处将组合物于35℃下保管，结果168小时内发生了凝胶化。

[0272] 比较例4

[0273] 在玻璃瓶中，将NBEtOPhPh(0.65g，2.2.mmol)、PENB(0.45g，2.3mmol)、Pd785(0.36mg，0.45μmol)及Irgacure 290(0.63mg，0.45μmol)溶解于62mg二氯乙烷中并混合在一起而形成了透明溶液。然后，将瓶摇晃30分钟。用Brookfield DV-I Prime粘度计测得了溶液的粘度为12cP。然后，将组合物历经一小时加热至100℃。未观察到粘度的变化，这表明在该条件下单体不进行本体聚合。

[0274] 尽管通过某些前述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范围。在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可以做出各种变形和实施方式。