



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118234574 A

(43) 申请公布日 2024.06.21

(21) 申请号 202280070505.8

(22) 申请日 2022.04.21

(30) 优先权数据

63/238,378 2021.08.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/025837 2022.04.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/033875 EN 2023.03.09

(71) 申请人 飞利斯有限公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 吕少峰 A·菲奇提 陈志华

夏禹 M·塞格 林炫佑 陈靖芸

赖良哲 吴修淳

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理
有限公司 11728

专利代理师 吴娅妮 王宇

(51) Int.Cl.

B05D 3/06 (2006.01)

C08F 118/12 (2006.01)

C08F 216/10 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

权利要求书7页 说明书65页 附图6页

(54) 发明名称

有色介电聚合物材料及使用它们的器件

(57) 摘要

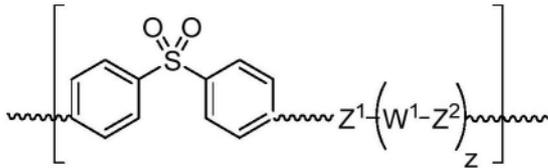
本公开大致涉及有色介电聚合物材料、制造它们的方法及其用途。特别地,本申请涉及一种包括交联聚合物和分散在交联聚合物中的染料有色介电聚合物材料。

1. 一种有色介电聚合物材料,包括交联聚合物和分散在所述交联聚合物中的染料,其中所述交联聚合物包括可交联组合物的交联产物,所述可交联组合物包括含有双(亚苯基)砜残基和/或双酚A残基的第一聚合物。

2. 根据权利要求1的一种有色介电聚合物材料,其中所述第一聚合物含有至少5wt%,例如至少10wt%,或至少20wt%,或至少40wt%的双(亚苯基)砜残基。

3. 根据权利要求1或2的一种有色介电聚合物材料,其中所述第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000g/mol至约200,000g/mol。

4. 根据权利要求2的一种有色介电聚合物材料,其中所述第一聚合物含有如下结构的重复单元:



其中,

z 为0或1;

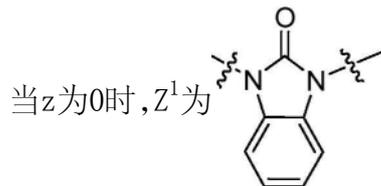
每个 W^1 独立地为 $-\text{Ar}[-\text{Y}-\text{Ar}]_q-$,其中:

Ar 每次出现时独立地为 C_{6-18} 的二价芳基;

Y 每次出现时独立地选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)_r-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 和共价键,其中, R^1 和 R^2 每次出现时各自独立地选自 H 、卤素、 CN 、 C_{1-10} 的烷基以及 C_{1-10} 的卤代烷基;每个 R^3 选自 H 、 C_{1-10} 的烷基以及 C_{1-10} 的卤代烷基;每个 r 选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

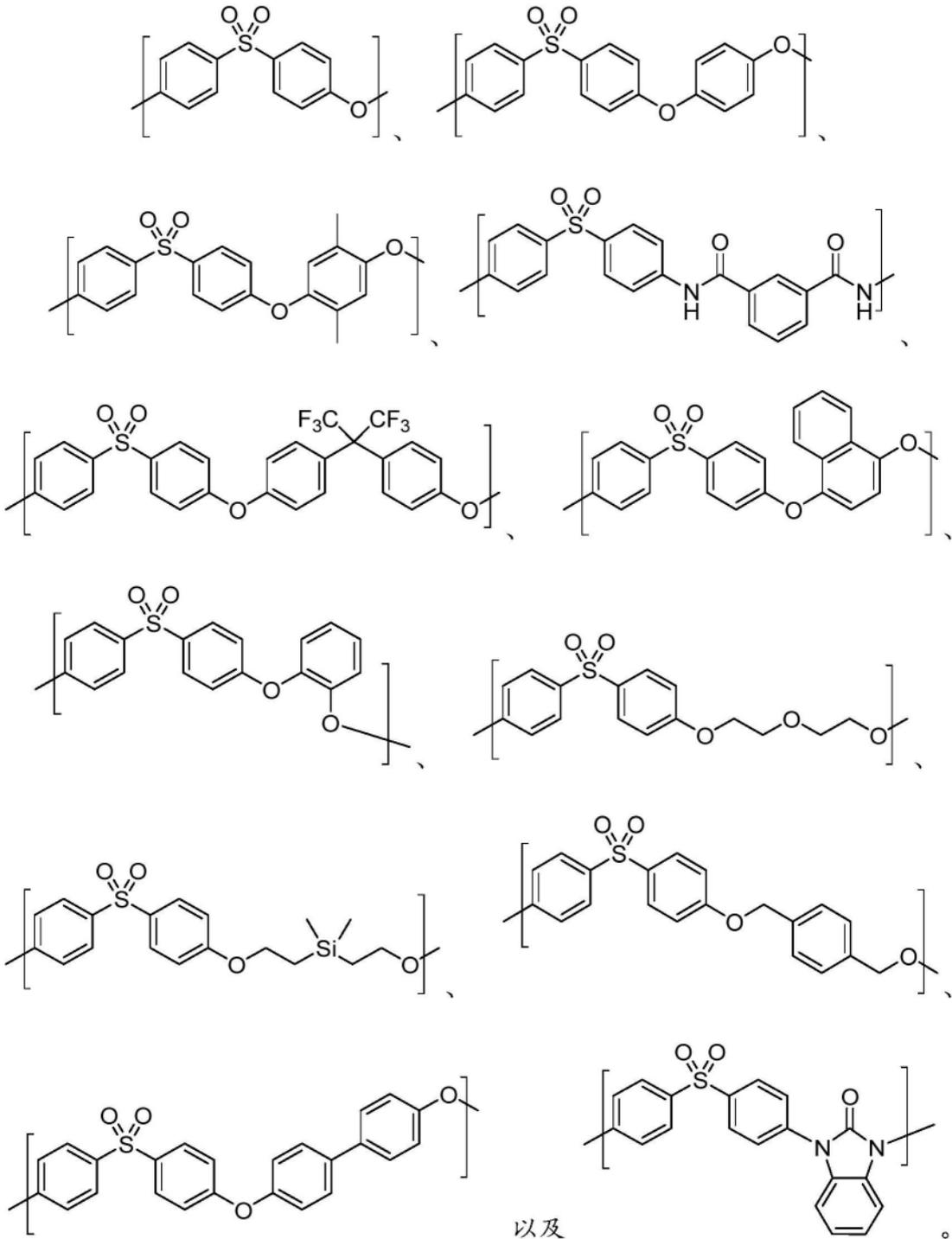
q 选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

每个 Z^1 和 Z^2 各自独立地选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^4-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{O}-(\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{O})_a-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-$ 以及 $-\text{O}-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{Si}(\text{R}^6)_2-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{O}-$,其中 a 为1~5,每个 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为 H 或甲基;或者,



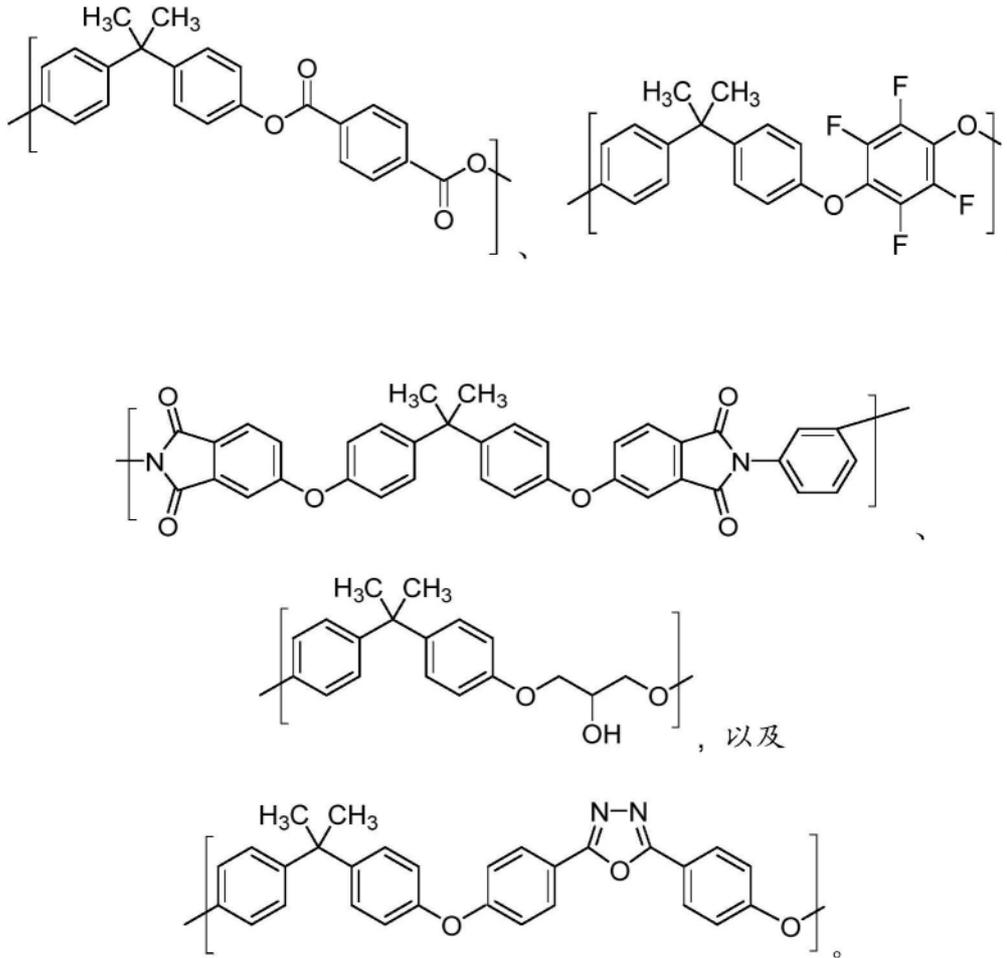
其中,所述第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。

5. 根据权利要求1-4中任一项的一种有色介电聚合物,其中所述第一聚合物包括选自如下结构的重复单元:



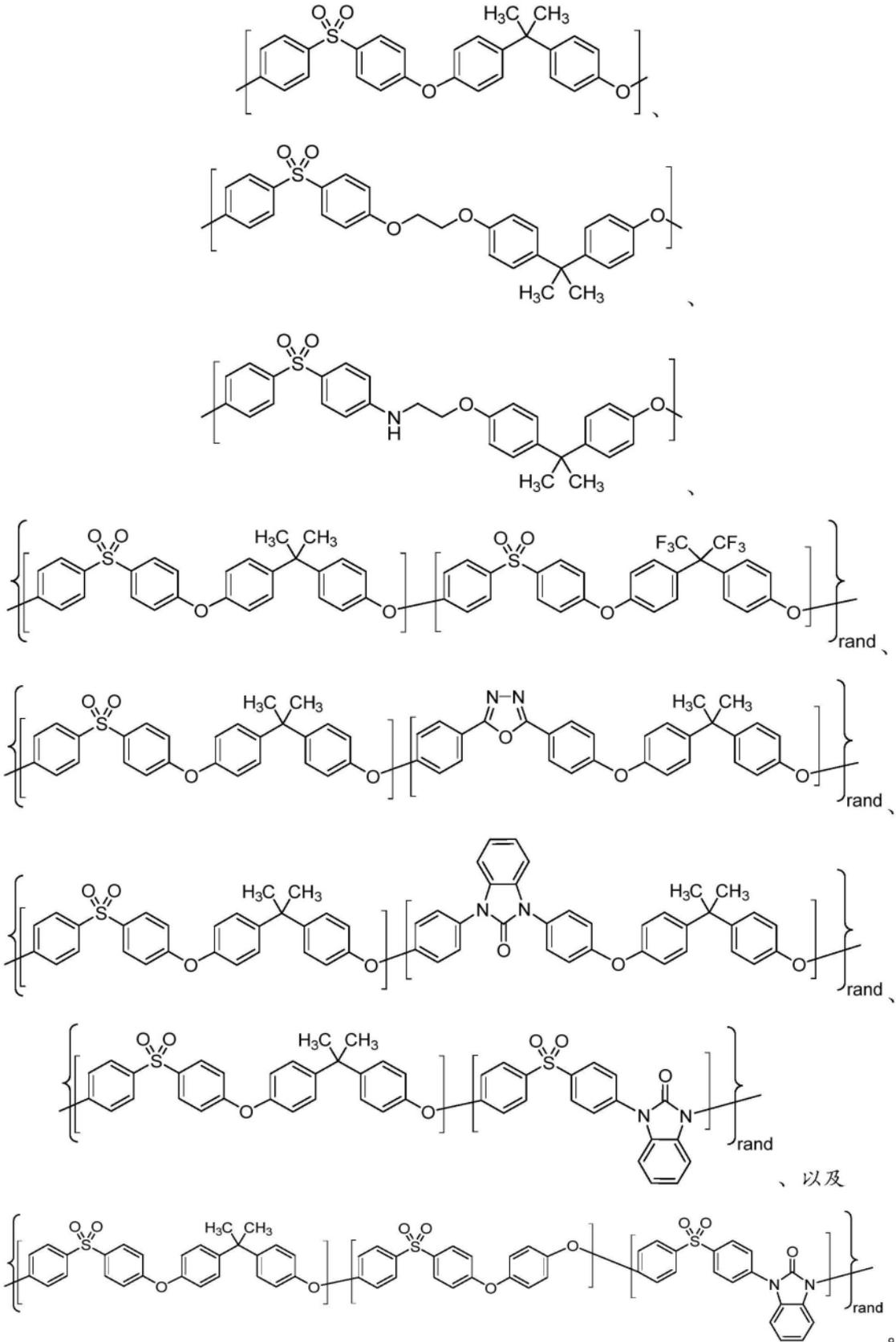
6. 根据权利要求1-5中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中所述第一聚合物含有至少5wt%,例如至少10wt%,或至少20wt%,或至少35wt%的双酚A残基。

7. 根据权利要求1-6中任一项的一种有色介电聚合物,其中所述第一聚合物包括选自如下结构的重复单元:



8. 根据权利要求7的一种有色介电聚合物材料,其中所述第一聚合物含有至少5wt% (例如至少10wt%)的双(亚苯基)砜残基,以及至少5wt% (例如至少10wt%)的双酚A残基。

9. 根据权利要求1、8中任一项的一种有色介电聚合物,其中所述第一聚合物包括选自如下结构的重复单元:



10. 根据权利要求1-9中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中所述可交联组合物包括例如选自多官能(甲基)丙烯酸酯、多官能马来酰亚胺和多官能环氧化物的多官能交联剂。

11. 根据权利要求1-10中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中所述可交联组合物包括光引发剂。

12. 根据权利要求1-11中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中所述交联聚合物在1MHz的介电常数为2~8(例如2~7,或2~6,或2~5,或2.5~8,或2.5~7,或2.5~6,或2.5~5,或3~8,或3~7,或3~6,或3~5)。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的有色介电聚合物材料,其中所述染料包括花二酰亚胺染料、萘二酰亚胺染料、萘单酰亚胺染料、花染料、蒽醌染料、醌染料、吩嗪染料、偶氮染料、三芳基甲烷染料、过渡金属配合物染料、花青染料、吩恶嗪染料、吡啶染料、氧杂蒽染料、香豆素染料、硝基染料、茛苕染料、卟啉染料、酞菁染料和金属络合染料中的一种或多种。

14. 根据权利要求1-13中任一项所述的有色介电聚合物材料,其中所述染料包括离子染料,例如,其中所述离子染料为染料757、染料-6G或染料Bu26。

15. 根据权利要求1-14中任一项所述的有色介电聚合物材料,其中所述有色介电聚合物材料中的所述染料的含量为至少1wt%,例如至少3wt%、至少10wt%或至少50wt%。

16. 根据权利要求1-15中任一项所述的有色介电聚合物材料,其中所述材料以物体(例如膜)的形式存在,所述物体在380-450nm(紫色)、450-495nm(蓝色)、495-570nm(绿色)、570-590nm(黄色)、590-620nm(橙色)或620-750nm(红色)范围内的一个或多个波长处的最大透射率至少为50%(例如,至少75%,至少90%)。

17. 根据权利要求16所述的有色介电聚合物材料,其中所述物体在380-450nm(紫色)、450-495nm(蓝色)、495-570nm(绿色)、570-590nm(黄色)、590-620nm(橙色)或620-750nm(红色)范围内的一个或多个波长处的最小透射率不超过20%(例如,不超过10%或不超过5%)。

18. 根据权利要求1-17中任一项所述的有色介电聚合物材料,其中所述染料在380-750nm波长范围内的至少一个波长处具有至少 $8,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的摩尔吸收率。

19. 根据权利要求1-18中任一项所述的有色介电聚合物材料,其中所述有色介电聚合物材料的介电强度(击穿电场)不小于1MV/cm(例如至少1MV/cm,或1.5MV/cm,或2MV/cm,或2.5MV/cm,或3MV/cm)。

20. 根据权利要求1-19中任一项所述的有色介电聚合物材料,其以膜的形式存在,所述膜的厚度不超过 $4\mu\text{m}$ (例如,不超过 $3.5\mu\text{m}$,或不超过 $3\mu\text{m}$,或不超过 $2.5\mu\text{m}$,或不超过 $2\mu\text{m}$,或不超过 $1.5\mu\text{m}$)。

21. 一种器件,包括权利要求1-20中任一项所述的有色介电聚合物材料的膜,所述膜可选地与透明导电氧化物膜相接触。

22. 根据权利要求21所述的器件,其中所述有色介电聚合物材料的溅射和退火后的最大透射率在溅射和退火前的最大透射率的20%以内。

23. 根据权利要求21或22所述的器件,其为液晶盒,所述液晶盒包括:

具有顶表面的第一盒板,所述第一盒板包括:

第一透明基底;

设置于所述第一透明基底上的有色介电聚合物材料;以及

设置于所述有色介电聚合物材料上的第一透明导电氧化物膜,所述透明导电氧化物位于所述第一盒板顶表面的100nm范围内;

具有顶表面的第二盒板,所述第二盒板包括:

第二透明基底;

设置于所述第二透明基底上的第二透明导电氧化物膜,所述透明导电氧化物位于所述第二盒板顶表面的100nm范围内;

一个或多个垫环,设置于所述第一盒板的顶表面与所述第二盒板的顶表面之间,所述一个或多个垫环限定了所述液晶盒的侧边缘;以及

液晶材料,设置于由所述第一盒板的顶表面、所述第二盒板的顶表面和所述一个或多个垫环所限定的容积内。

有色介电聚合物材料及使用它们的器件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年8月30日提交的申请号为63/238,378的美国临时申请的优先权,该专利申请的全部内容通过援引并入本文。

[0003] 本公开的背景技术

技术领域

[0004] 本公开涉及有色介电聚合物材料,特别涉及其中含有染料的介电聚合物材料,及其薄膜以及相关器件和制造方法。

背景技术

[0005] 下一代电子器件的发展将以有机材料、柔性基底和低成本的溶液处理工艺为基础。聚合物介电材料是许多有机电子器件的重要材料成分。这种材料在器件中可以有多种应用,例如,作为薄膜晶体管中的栅极绝缘体材料或用于隔离电容器和显示像素元件中的两个电触点。通过诸如旋涂或印刷的液相工艺沉积电绝缘(即介电)聚合物溶液,可将聚合物介电层形成于栅极触点(底栅极晶体管结构)或半导体层(顶栅极晶体管结构)上。为获得坚固的、不溶的介电材料,通常需要进行交联步骤。可以通过例如辐照、化学引发剂、热处理或它们的组合来制备交联的介电膜。

[0006] 不同类型的液晶显示器对提供像素颜色的材料有不同的特定需求。然而,它们通常需要在液晶盒层附近使用彩色膜(例如红色、黄色、蓝色、绿色或黑色)。此外,LCD元件的传统制造方案需要苛刻的沉积和退火条件,这可能会使有机材料,特别是那些用于提供颜色的材料(染料)发生降解。

[0007] 有色介电膜(例如红色、黄色、蓝色、绿色或黑色)被广泛用作各种用于显示图像的有源矩阵像素器件中的彩色膜。这些器件通常包括电子部件、有源矩阵晶体管和光源部件,光源部件可以是器件的一部分,也可以来自别处(例如环境光)。用于界定图像的每个像素的光操作可以使用各种类型的透射或反射型光技术中的任何一种进行,例如电泳(EP)、电润湿(EW)、液晶(LC)以及无机或有机发光二极管(LED)。各种晶体管像素控制单元适合使用,例如气相处理的非晶/多晶硅晶体管(a-/psSi TFTs),气相处理的铟镓锌氧化物(IGZO)晶体管(IGZO-TFTs)或溶液处理的有机晶体管(OTFTs)。由于工艺不兼容性的问题,晶体管像素控制单元和溶液处理的有色膜通常在不同的步骤中于不同的基底上制得,该工艺不兼容性问题例如有色膜材料对光刻步骤的抵抗力差,需要确定彩色薄膜材料的不同成分和色牢度,以沉积导电氧化层。

[0008] 有色材料的进一步改进是使彩色显示技术得以进步的必要条件。

发明内容

[0009] 发明人已经确定,介电聚合物与有机染料的原位交联可以提供特别的益处,尤其是在进一步器件加工过程中(例如在通常用于这种器件的透明铟锡氧化物膜的沉积期间)

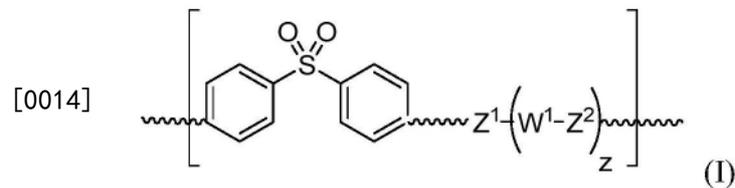
的颜色稳定性方面。发明人已经研究出能够将染料分子引入这种交联聚合物的合成方法。有利的是,这种材料可以形成薄膜,同时能够保持优异的介电性和着色性,使得下一代显示器的构建成为可能,特别是当与氧化铟锡薄膜接触时。

[0010] 因此,一方面,本公开提供了一种有色介电聚合物材料,包括交联聚合物和分散在交联聚合物中的染料。该交联聚合物包括可交联组合物的交联产物,可交联组合物包括含有双(亚苯基)砜残基和/或双酚A残基的第一聚合物。

[0011] 在本公开的各种期望的方面,有色介电聚合物材料与透明导电氧化物膜,例如氧化铟锡膜相接触。

[0012] 在本公开的各种期望的方面,交联聚合物包括可交联组合物的交联产物,交联组合物包括具有结构(I)、(II)和(III)中的一种或多种的第一聚合物,结构(I)、(II)和(III)中的每一种都含有双(亚苯基)砜残基和/或双酚A残基。

[0013] 例如,在本公开的各种实施方式中,第一聚合物包含双(亚苯基)砜残基,例如具有结构式(I)的重复单元:



[0015] 其中,

[0016] z为0或1;

[0017] 每个W¹独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-,其中:

[0018] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基;

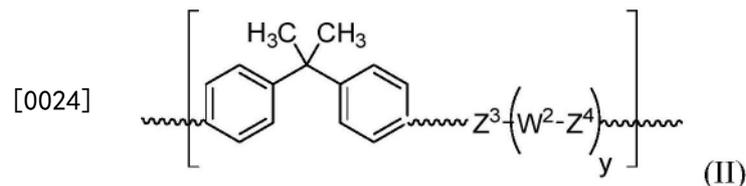
[0019] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键,其中,R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0020] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

[0021] 每个Z¹和Z²各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-,其中a为1~5,每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基;

[0022] 其中,第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。

[0023] 在本公开的各种实施方式中,第一聚合物包括双酚A残基,例如具有结构式(II)的重复单元:



[0025] 其中,

[0026] y为0或1;

[0027] 每个W²独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-,其中:

[0028] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基；

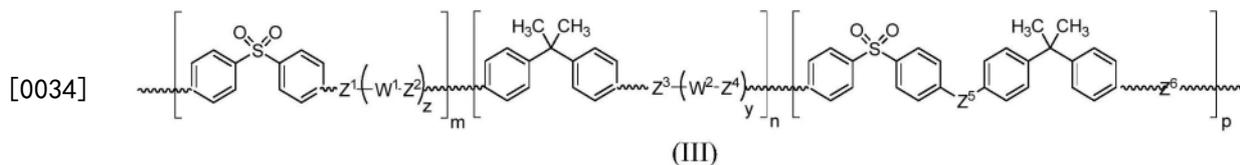
[0029] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-S(O)₂-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键，其中，R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基；每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基；每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10；

[0030] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10；以及

[0031] 每个Z³和Z⁴各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-，其中a为1~5，每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基；

[0032] 其中，第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。

[0033] 在本公开的各种实施方式中，第一聚合物包括包含双(亚苯基)砜残基和/或双酚A残基的重复单元，例如其具有式(III)的结构：



[0035] 其中，

[0036] z为0或1；

[0037] 每个W¹独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-，其中：

[0038] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基；

[0039] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键，其中，R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基；每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基；每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10；

[0040] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10；以及

[0041] 每个Z¹和Z²各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-，其中a为1~5，每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基，

[0042] 条件是W¹不是双酚A残基；

[0043] 每个W²独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-，其中：

[0044] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基；

[0045] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-S(O)₂-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键，其中，R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基；每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基；每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10；

[0046] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10；以及

[0047] 每个Z³和Z⁴各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-，其中a为1~5，每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基；以及

[0048] 每个Z⁵和Z⁶各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-、-OCH₂CH(OH)CH₂-O-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-，其中a为1~5，每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基；

[0049] 其中,第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。在某些这样的实施方式中, $m+n+p$ 为1。

[0050] 另一方面,本公开提供了一种器件,该器件包括本文另外描述的与透明导电氧化物膜接触的有色介电聚合物材料。

[0051] 另一方面,本公开提供了一种本文另外描述的制造器件的方法,包括形成有色介电聚合物材料的膜,在其上沉积透明导电氧化物电极,以及在至少200°C的温度下退火至少10分钟(例如10分钟至24小时)。

[0052] 基于以下描述,本公开的其他方面对于本领域技术人员是显而易见的。

附图说明

[0053] 图1A是示例实施方式的液晶盒的横截面示意图。

[0054] 图1B是示例实施方式的显示器件的横截面示意图。

[0055] 图2示出了多种示例实施方式的包含分散在不同交联聚合物中的相同的红色染料染料-161的薄膜(膜TFR-19、TFR-101、TFR-103、TFR-107、TFR-109)的紫外可见(UV-Vis)光谱。

[0056] 图3示出了多种示例实施方式的包含处于交联聚合物中的相同的红色染料染料-161的薄膜(膜TFR-101、TFR-102、TFR-105、TFR-106)的紫外可见光谱,各交联聚合物基于相同的第一聚合物(聚苯砜)但具有不同的添加剂。

[0057] 图4示出了多种示例实施方式的在相同交联聚合物中含有不同颜色染料(分别为染料-115、染料-161、染料-149、溶剂黑27)的薄膜(膜TFY-101、TFR-19、TFG-101、TBF-102)的紫外可见光谱。

[0058] 图5A示出了典型的图案化膜(膜TFR-19)在AZ光刻工艺(PLP)前后的紫外可见光谱;图5B为多种示例实施方式的孔尺寸约为6 μm 的具有孔型图案的TFR-19膜的图片。

[0059] 图6示出了示例实施方式的退火前后的典型交联薄膜(膜TFY-101)的紫外可见光谱。

[0060] 图7示出了示例实施方式的ITO制造工艺前后的典型交联薄膜(膜TFR-19)的紫外可见光谱。

[0061] 图8示出了示例实施方式的典型交联薄膜(膜TFB-14)在太阳光照射(SLE)前后的紫外可见光谱。

[0062] 图9示出了针对示例实施方式的典型交联薄膜(膜TFR-19)测得的漏电流。

具体实施方式

[0063] 发明人已经注意到在有色液晶显示器中集成有色聚合物层的一个特殊问题。典型的材料很难形成薄膜和图案。发明人开发了容许染料分子掺入交联介电聚合物的组合物。然后,可以将这些有色介电聚合物材料顺利地浇铸成薄膜,并通过光刻和交联加工成器件,同时能够保持优异的膜稳定性和颜色稳定性。此外,材料在整个后续处理步骤(例如氧化物溅射、光刻和/或退火)中能够有效地抵抗降解。

[0064] 具体而言,发明人已经注意到包括双(亚苯基)砜单元、双酚A单元或上述两种单元的聚合物在紫外线辐射下可以裂解形成自由基,可以将这些自由基用于与例如多官能团

(甲基)丙烯酸酯、多官能团马来酰亚胺等交联剂进行交联处理。

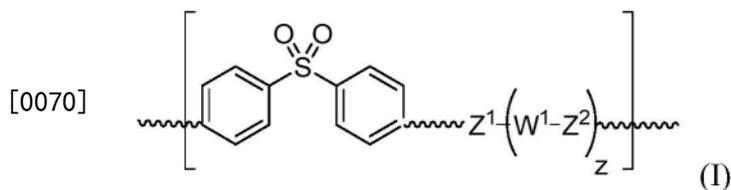
[0065] 因此,在本公开的各种期望的方面,交联聚合物包括可交联组合物的交联产物,可交联组合物包括具有双(亚苯基)砜残基和/或双酚A残基的第一聚合物。

[0066] 在本文另外描述的各种实施方式中,第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000g/mol至约200,000g/mol。

[0067] 例如,在本公开的各种实施方式中,第一聚合物含有双(亚苯基)砜残基,即具有-(Ph)-S(O)₂-(Ph)-结构的残基。发明人已经注意到,这些残基可以裂解形成-Ph自由基和S(O)₂-自由基,它们可以与例如多功能交联剂反应形成交联。

[0068] 在这样的实施方式中,期望第一聚合物包含大量的双(亚苯基)砜残基。例如,在各种实施方式中,第一聚合物含有至少5wt%,例如至少10wt%的双(亚苯基)砜残基。在各种实施方式中,第一聚合物含有至少20wt%,例如至少35wt%的双(亚苯基)砜残基。基于本文公开的内容,本领域普通技术人员可以提供双(亚苯基)砜残基的含量,以结合其他所需的材料特性提供所需的交联程度。

[0069] 在各种实施方式中,第一聚合物具有结构式(I)所示的重复单元:



[0071] 其中,

[0072] z为0或1;

[0073] 每个W¹独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-,其中:

[0074] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基;

[0075] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键,其中,R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0076] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

[0077] 每个Z¹和Z²各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-CH₂-O-、-O-CH₂-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-、-OCH₂CH(OH)CH₂-O-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-,其中a为1~5,每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基;

[0078] 其中,第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。

[0079] 在本文另外描述的各种实施方式中,z为1。在其他实施方式中,z为0。

[0080] 在本文另外描述的各种实施方式中,每个Z¹和Z²为O或S。在一些这样的实施方式中,每个Z¹和Z²为O。

[0081] 在本文另外描述的各种实施方式中,z为0,Z¹为-O-或-O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-。

[0082] 在本文另外描述的各种实施方式中,z为0,Z¹为-O-或-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-。在某些这样的实施例中,每个R⁵为H,每个R⁶为甲基。

[0083] 在本文另外描述的各种实施方式中,z为1,Z¹为-O-CH₂-,Z²为-CH₂-O-。

[0084] 在式(I)的材料中,每个Ar可以是6-18个碳的任何亚芳基,包括杂亚芳基。例如,在某些实施方式中,每个Ar独立地为亚苯基(例如1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基)、亚

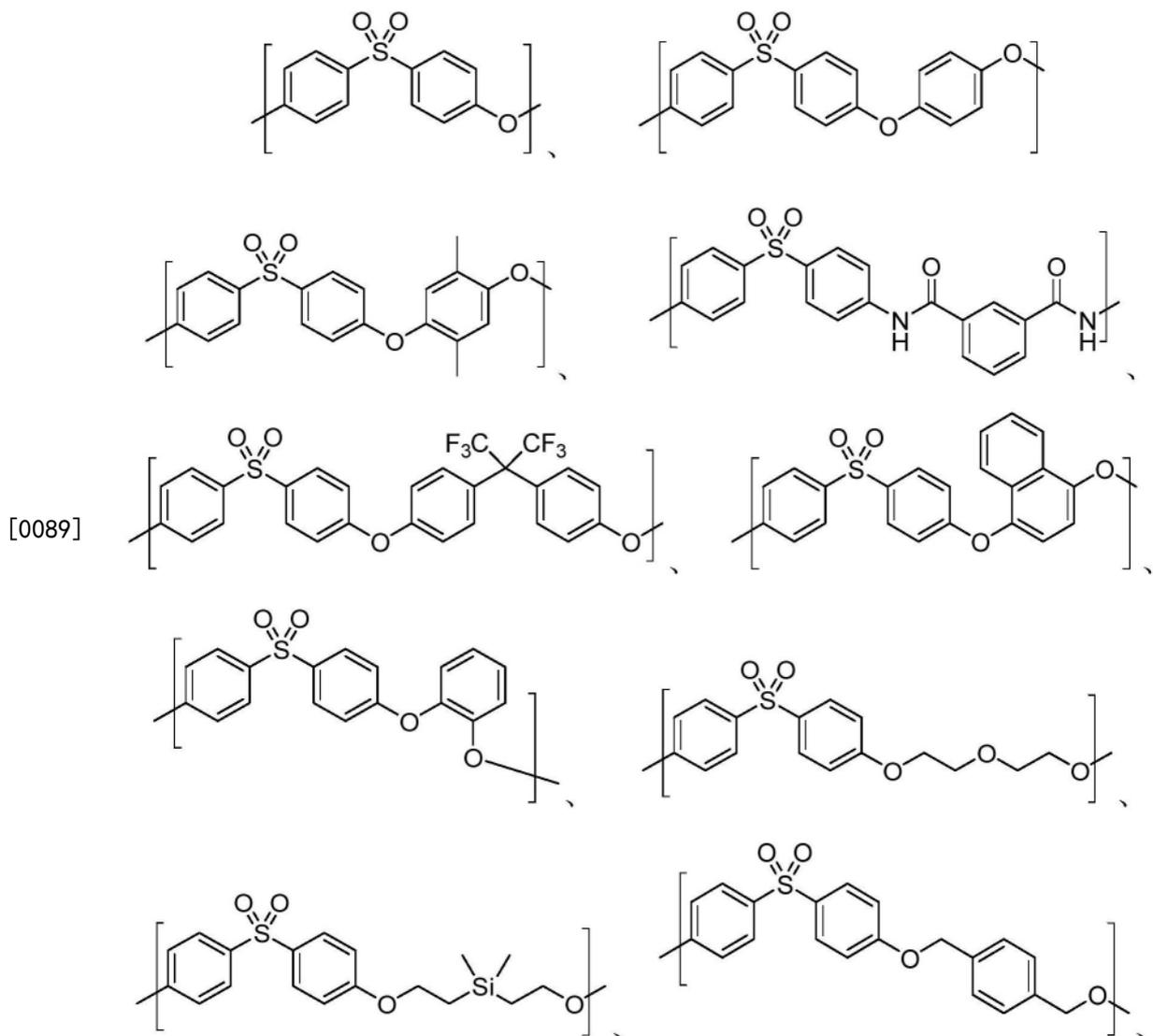
萘基(例如1,4-亚萘基)、亚恶二唑基(例如1,3,4-恶二唑-2,5-二基)、1,3-二氢-2H-苯并[d]咪唑-2-酮二基(例如1,3-二氢-2H-苯并[d]咪唑-2-酮-1,3-二基)、异吡啶啉-1,3-二酮二基(例如异吡啶啉-1,3-二酮-2,5-二基)。Ar基团可任选地被例如甲基、乙基、三氟甲基和氟中的一个或多个取代基取代。

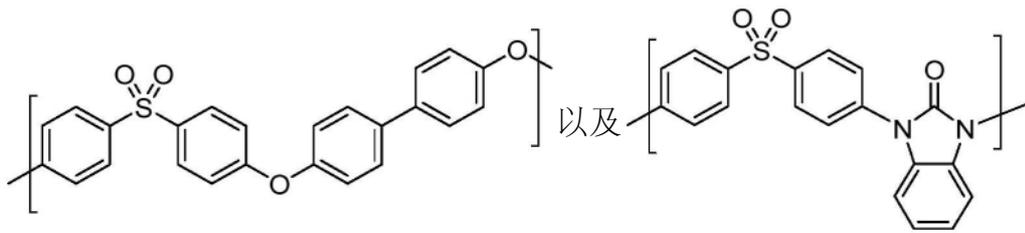
[0085] 在式(I)的材料中,每个Y可以是如上所述的各种取代基。在本文另外描述的各种实施方式中,每个Y独立地为-O-、共价键或 $-(CR^1R^2)_r-$ 。

[0086] 在本文另外描述的各种实施方式中,每个r独立地为1、2、3或4。在各种实施方式中,每个r为1。例如,在各种实施方式中,每个Y为 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ 。

[0087] 在本文另外描述的各种实施方式中,每个q为0。在其他实施方式中,每个q为1、2或3,例如1。

[0088] 含双(亚苯基)砜的第一聚合物的实例包括包含重复单元的那些结构,该重复单元选自如下结构:



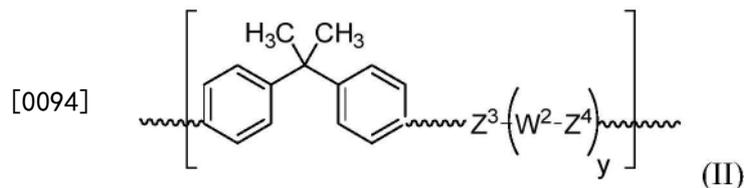


[0090] 与同时含有双(亚苯基)砜基和双酚A残基的聚合物相关的其他合适的含双(亚苯基)砜的第一聚合物将在下面进行描述。

[0091] 在本文另外描述的各种实施方式中,第一聚合物含有双酚A残基,即具有 $-(\text{Ph})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{Ph})-$ 结构的残基。发明人已经注意到,这种残基可以裂解形成 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)$ 自由基,其可以与例如多功能交联剂反应形成交联。

[0092] 在这样的实施方式中,期望第一聚合物含有大量的双酚A残基。例如,在各种实施方式中,第一聚合物含有至少5wt%,例如至少10wt%的双酚A残基。在各种实施方式中,第一聚合物含有至少20wt%,例如至少35wt%的双酚A残基。基于本文公开的内容,本领域普通技术人员可以提供双酚A残基的含量,以结合其他所需的材料特性提供所需的交联程度。

[0093] 在各种实施方式中,第一聚合物具有结构式(II)所示的重复单元:



[0095] 其中,

[0096] y 为0或1;

[0097] 每个 W^2 独立地为 $-\text{Ar}[-\text{Y}-\text{Ar}]_q-$,其中:

[0098] Ar 每次出现时独立地为 C_{6-18} 的二价芳基;

[0099] Y 每次出现时独立地选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)_r-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 和共价键,其中, R^1 和 R^2 每次出现时各自独立地选自 H 、卤素、 CN 、 C_{1-10} 的烷基以及 C_{1-10} 的卤代烷基;每个 R^3 选自 H 、 C_{1-10} 的烷基以及 C_{1-10} 的卤代烷基;每个 r 选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0100] q 选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

[0101] 每个 Z^3 和 Z^4 各自独立地选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^4-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{O}-(\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{O})_a-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-$ 以及 $-\text{O}-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{Si}(\text{R}^6)_2-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{O}-$,其中 a 为1~5,每个 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为 H 或甲基;

[0102] 其中,第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。

[0103] 在本文另外描述的各种实施方式中, y 为1。在其他实施方式中, y 为0。

[0104] 在本文另外描述的各种实施方式中,每个 Z^3 和 Z^4 为 O 或 S 。在一些这样的实施方式中,每个 Z^3 和 Z^4 为 O 。

[0105] 在本文另外描述的各种实施方式中, y 为0, Z^3 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-(\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{O})_a-$ 。

[0106] 在本文另外描述的各种实施方式中, y 为0, Z^3 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{Si}(\text{R}^6)_2-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{O}-$ 。在某些这样的实施例中,每个 R^5 为 H ,每个 R^6 为甲基。

[0107] 在本文另外描述的各种实施方式中, y 为1, Z^3 为 $-\text{OC}(\text{O})-$ 或 $-\text{NR}^4\text{C}(\text{O})-$, Z^4 为 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$

或-C(O)NR⁴-。

[0108] 在本文另外描述的各种实施方式中,y为1,Z³为-O-CH₂-,Z⁴为-CH₂-O-。

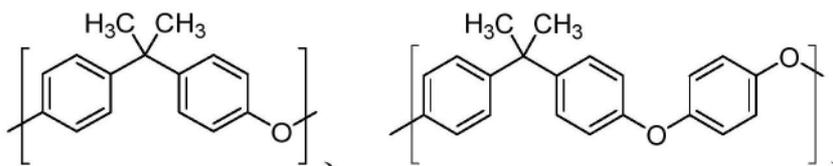
[0109] 在式(II)的材料中,每个Ar可以是6-18个碳的任何亚芳基,包括杂亚芳基。例如,在某些实施方式中,每个Ar独立地为亚苯基(例如1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、1,2-亚苯基)、亚萘基(例如1,4-亚萘基)、亚恶二唑基(例如1,3,4-恶二唑-2,5-二基)、1,3-二氢-2H-苯并[d]咪唑-2-酮二基(例如1,3-二氢-2H-苯并[d]咪唑-2-酮-1,3-二基)或异吲哚啉1,3-二酮二基(例如异吲哚啉-1,3-二酮-2,5-二基)。Ar基团可任选地被例如甲基、乙基、三氟甲基和氟中的一个或多个取代基取代。

[0110] 在式(II)的材料中,每个Y可以是如上所述的各种取代基。在本文另外描述的各种实施方式中,每个Y独立地为-O-、共价键或-(CR¹R²)_r-。

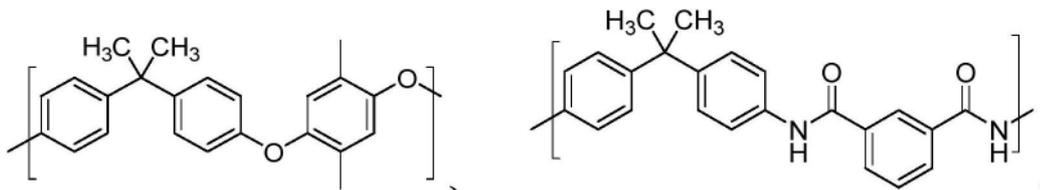
[0111] 在本文另外描述的各种实施方式中,每个r独立地为1、2、3或4。在各种实施方式中,每个r为1。例如,在各种实施方式中,每个Y为-C(CH₃)₂-或-C(CF₃)₂-。

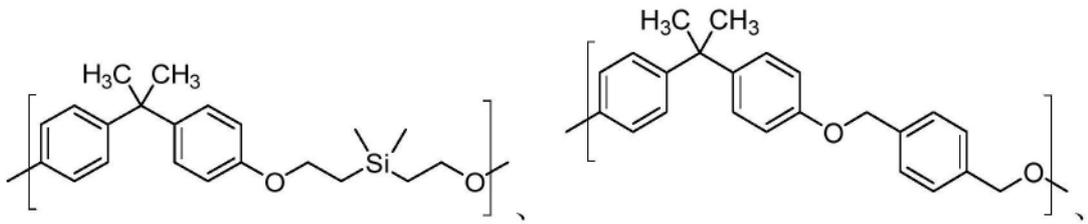
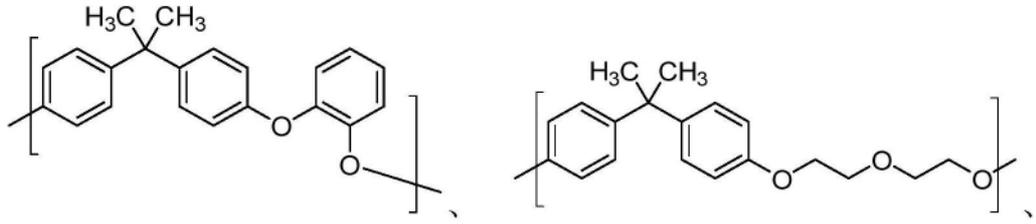
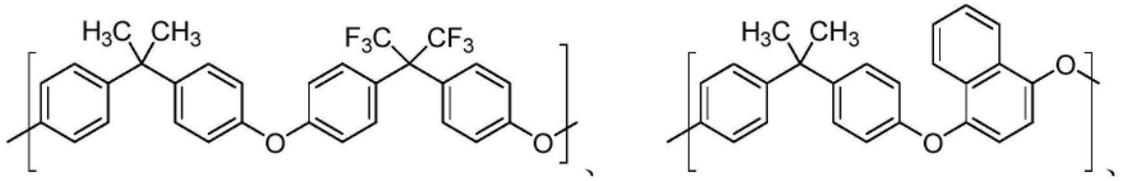
[0112] 在本文另外描述的各种实施方式中,每个q为0。在其他实施方式中,每个q为1、2或3,例如1。

[0113] 含双酚A的第一聚合物的实例包括包含重复单元的那些结构,该重复单元选自如下结构:

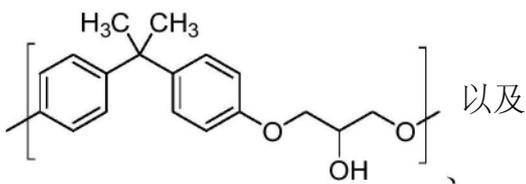
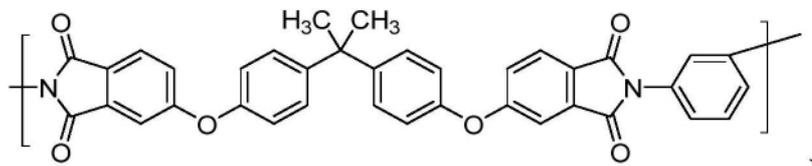
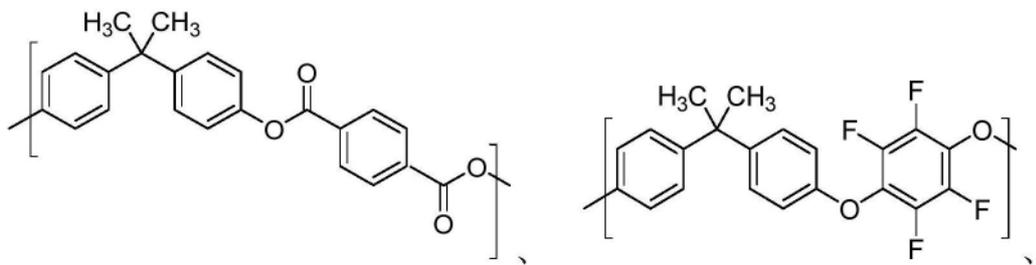
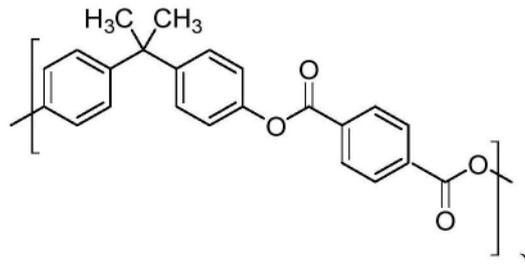


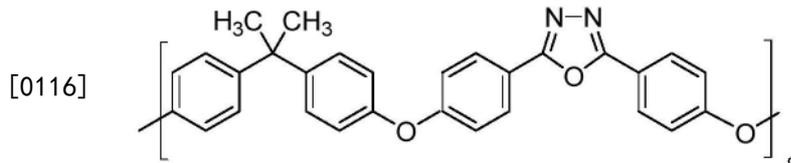
[0114]





[0115]



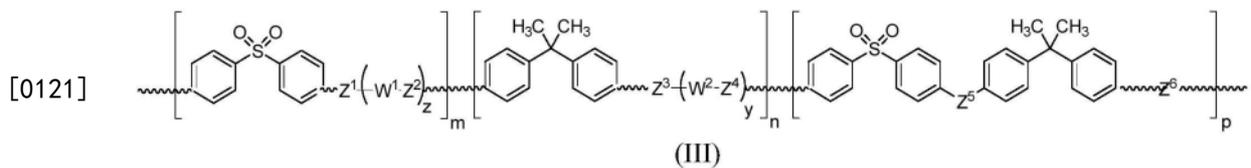


[0117] 与同时含有双(亚苯基)砜和双酚A残基的聚合物相关的其他合适的含双酚A残基的第一聚合物将在下面进行描述。

[0118] 在本文另外描述的各种实施方式中,第一聚合物具有包括双(亚苯基)砜残基和双酚A残基的重复单元。例如,在一些这样的实施例中,第一聚合物含有至少5wt% (例如至少10wt%) 的双(亚苯基)砜残基,以及至少5wt% (例如至少10wt%) 的双酚A残基。在一些这样的实施例中,第一聚合物含有至少20wt% (例如至少35wt%) 的双(亚苯基)砜残基,以及至少20wt% (例如至少35wt%) 的双酚A残基。

[0119] 例如,在各种实施方式中,第一聚合物同时包括以上述任何方式定义的式(I)的残基和以上述任何方式定义的式(II)的残基。

[0120] 例如,在各种实施方式中,第一聚合物具有结构式(III)的结构:



[0122] 其中,

[0123] z为0或1;

[0124] 每个W¹独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-,其中:

[0125] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基;

[0126] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键,其中,R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0127] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

[0128] 每个Z¹和Z²各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-CH₂-O-、-O-CH₂-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-、-OCH₂CH(OH)CH₂-O-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-,其中a为1~5,每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基,

[0129] 条件是W¹不是双酚A残基;

[0130] y为0或1;

[0131] 每个W²独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-,其中:

[0132] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基;

[0133] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-S(O)₂-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键,其中,R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0134] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

[0135] 每个Z³和Z⁴各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-、-OCH₂CH(OH)CH₂-O-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-,

其中a为1~5,每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基;

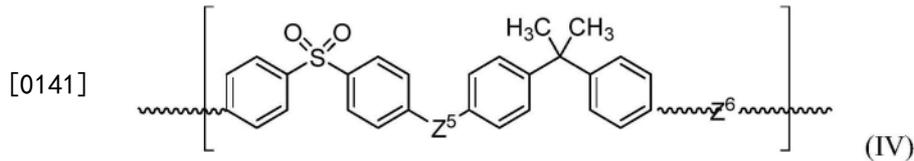
[0136] 每个Z⁵和Z⁶各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、-O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-、-OCH₂CH(OH)CH₂-O-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-,其中a为1~5,每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基;

[0137] 其中,第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。

[0138] 在各种这样的实施方式中,m+n+p为1。在其他实施方式中,m+n+p的和小于1,但结构式中所示的残基占第一聚合物的至少75wt%,例如至少90wt%,或至少95wt%。

[0139] 变量Z¹、Z²、Z³、Z⁴、W¹、W²、y和z及其子变量可以用上述任意方式定义。

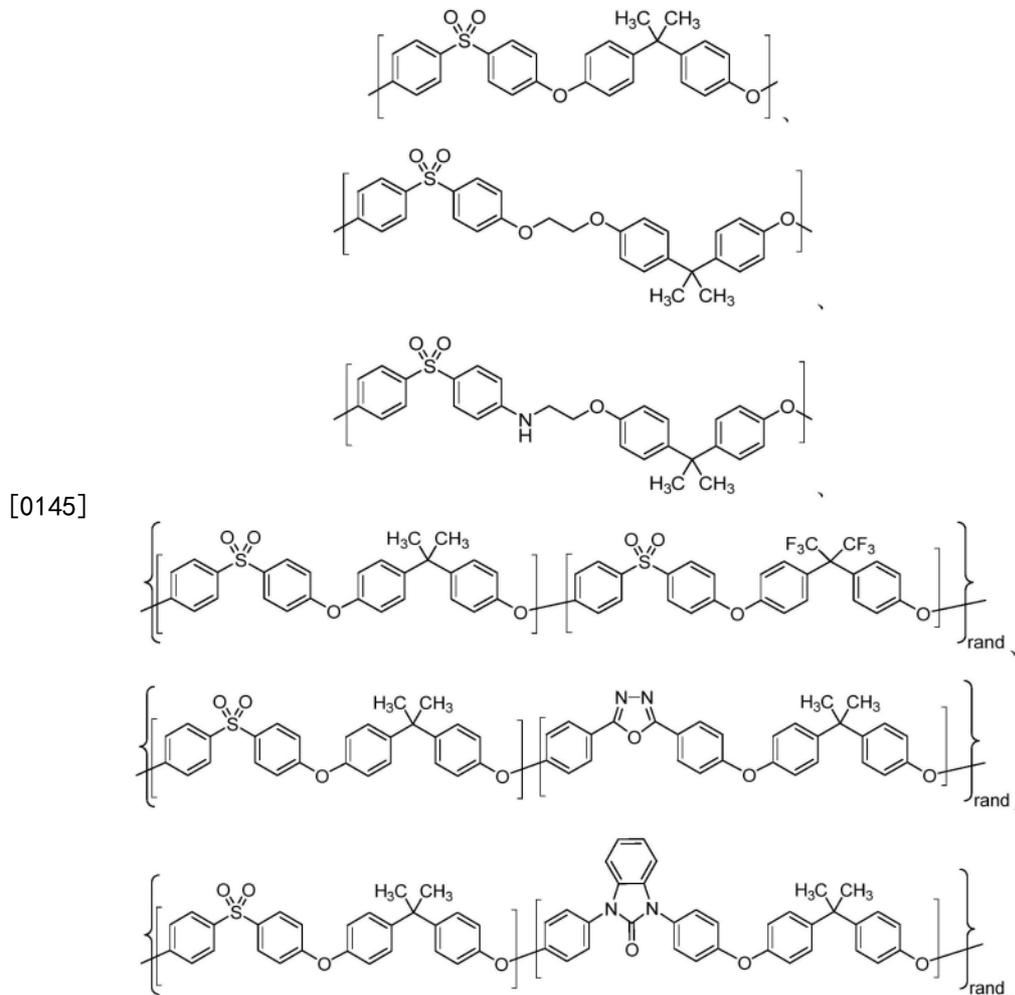
[0140] 在各种实施方式中,第一聚合物具有结构式(IV)所示的重复单元:

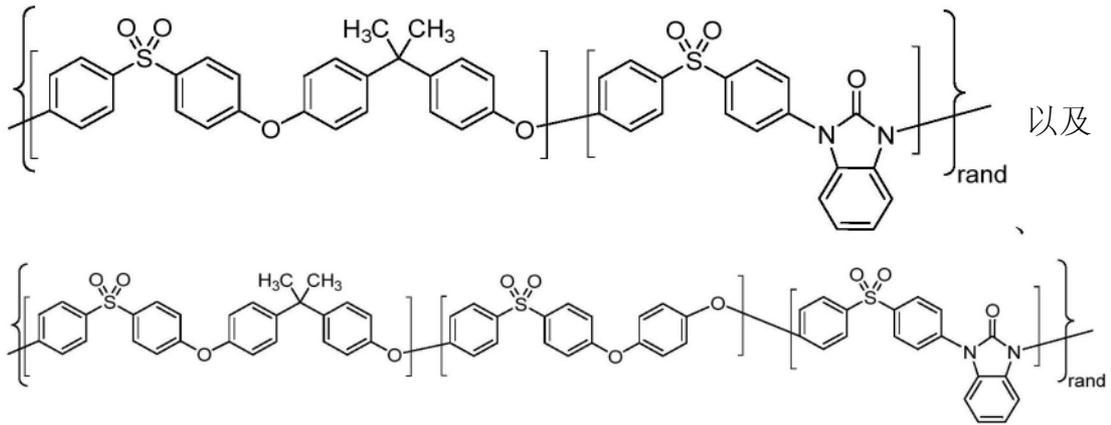


[0142] 其中Z⁵和Z⁶如针对式(III)所做的描述。

[0143] 在本文另外描述的各种实施方式中,每个Z⁵和Z⁶为O或S。在一些这样的实施方式中,每个Z⁵和Z⁶为O。

[0144] 在各种优选实施方式中,包含双(亚苯基)砜残基和双酚A残基的聚合物具有如下重复结构单元:



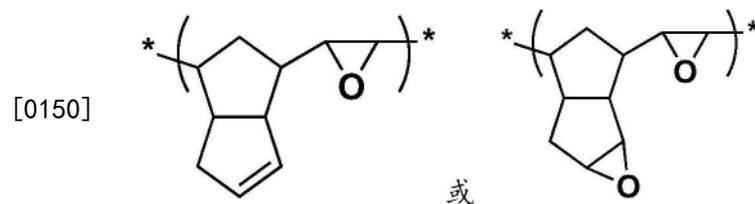


[0146] 本公开的有色介电聚合物材料中使用的第一聚合物为市售,或者可以使用本领域已知的聚合方案合成,特别是那些源自涉及4,4'-二卤苯砜(卤素为F和Cl)(参见例如Kousuke Tsuchiya et al. *Polymer Journal* 2015,47,353-354; Zhi-Hao Gong et. al. *Macromolecules* 2000,33,8527-8533)和/或双酚A[化学名称为4,4'-(丙烷-2,2-二基)二苯酚](参见例如Kiyoshi Endo&Takashi Yamade, *Polymer Journal* 2008,40,212-216 and Pradip Kumar Dutta *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1995,32,467-475)的反应的聚合物。在《嵌段共聚物》中报道了其他的聚合方法: Overview and Critical Survey, Allen Noshay and James E. McGrath Editors, Elsevier 2013.

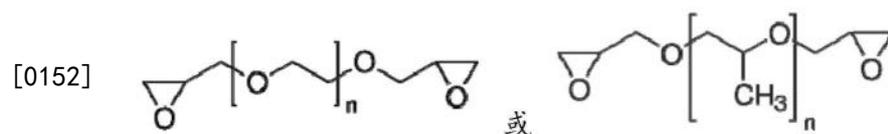
[0147] 不期望与任何特定的理论相结合,本教导的第一聚合物参与的交联机制可以涉及由二甲基亚甲基[-C(CH₃)₂-](参见H. Yamagishi et al. *Journal of Membrane Science* 1995,105,237-247)和磺酰基[-S(=O)₂-](参见 *Reactive and Functional Polymers* 2019,136,104-113)独立产生的自由基。

[0148] 在各种合适的实施方式中,第一聚合物与具有多个可与自由基反应的位点的多官能交联剂交联。例如,在各种实施方式中,聚合物与选自多官能(甲基)丙烯酸酯、多官能马来酰亚胺和多官能环氧化物的交联剂交联。

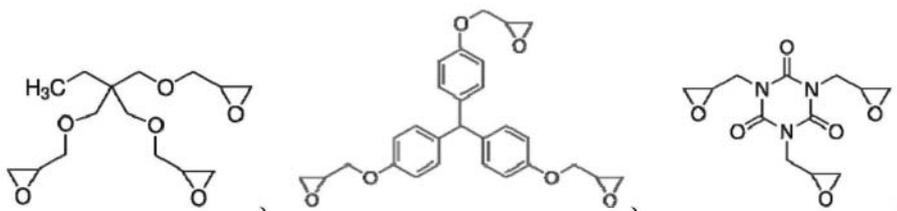
[0149] 在各种实施方式中,可以通过加入环氧化物交联剂来促进本教导的第一聚合物的交联,该环氧化物交联剂例如可以是美国专利申请13/742,867中描述的聚合物,其具有包括如下结构的重复单元:



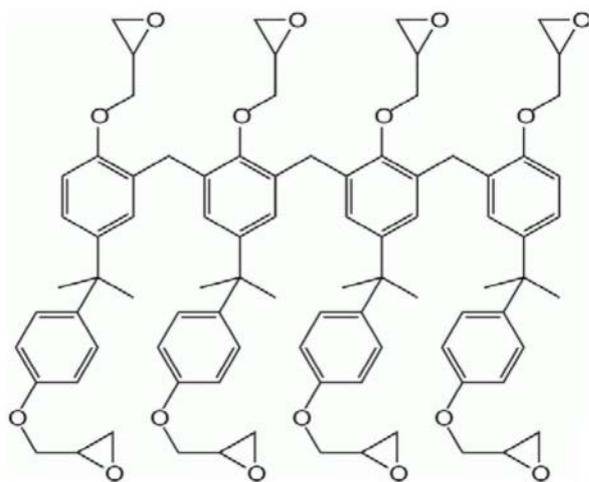
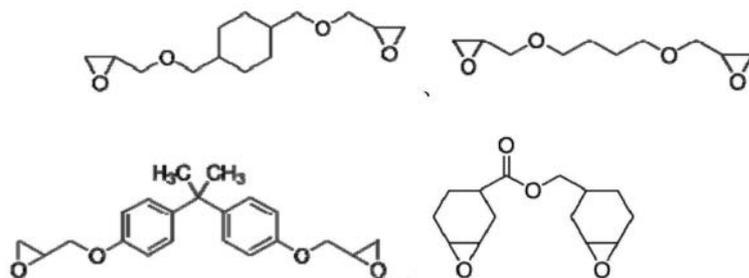
[0151] 或二缩水甘油醚聚合物,例如:



[0153] 和/或小分子交联剂,例如:



[0154]

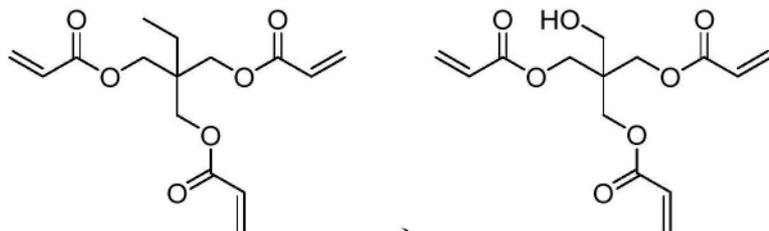


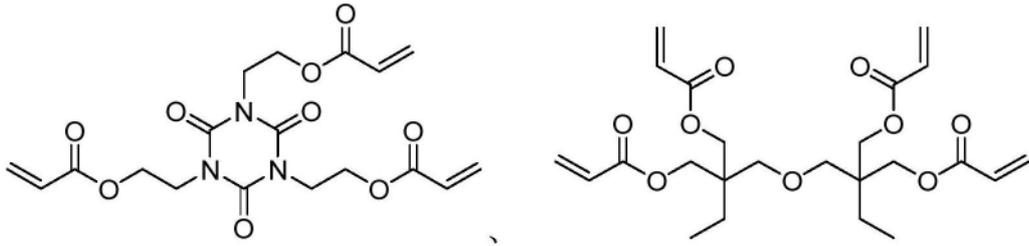
(也被称为SU8)。

或

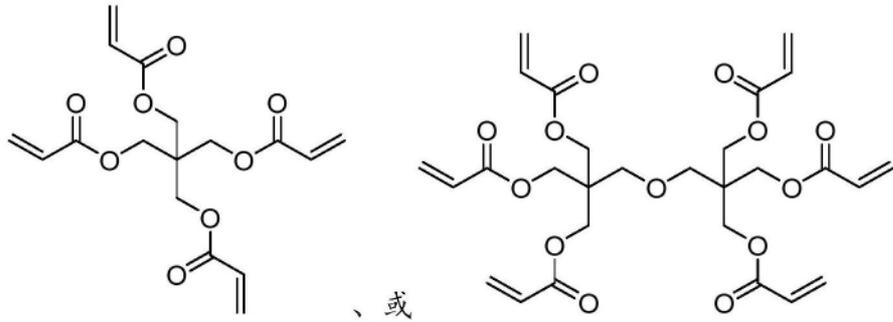
[0155] 在其它实施方式中,可以通过掺入其它可交联组分促进本教导的第一聚合物的交联,其它可交联组分例如可以是小分子(甲基)丙烯酸酯:

[0156]



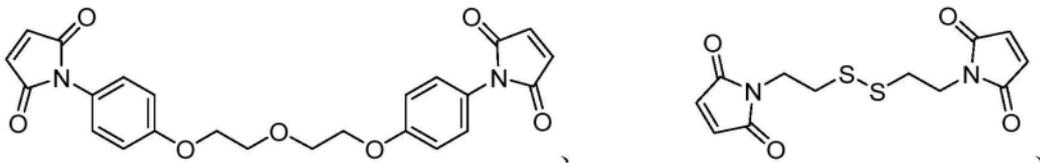
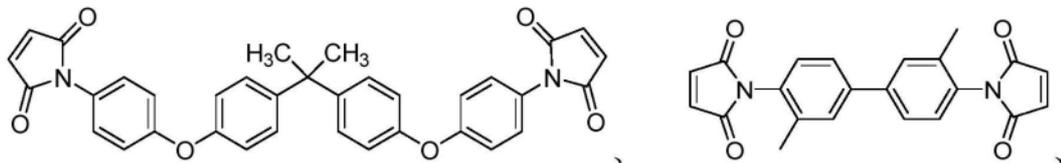


[0157]

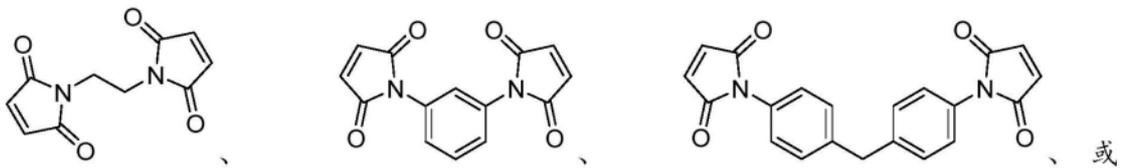
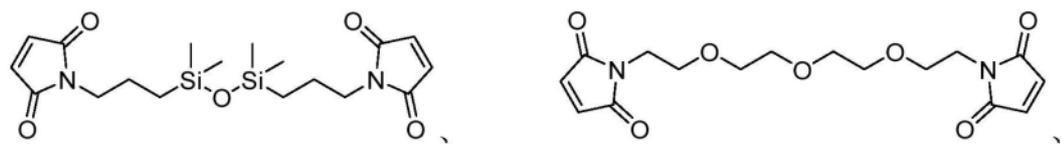


、或

[0158] 和/或小分子马来酰亚胺：

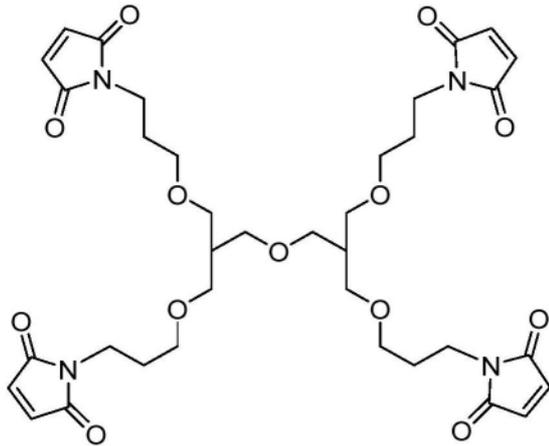


[0159]

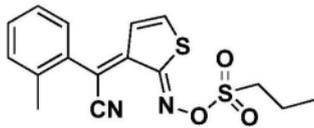


、或

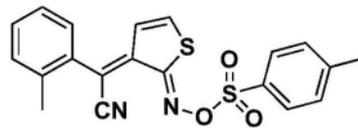
[0160]



[0161] 除了交联剂之外,交联化学还可以涉及引发剂和/或附加交联剂,以提高聚合物的交联密度。引发剂的实例可以包括自由基引发剂,如偶氮二异丁腈(AIBN),光酸生成剂(PAGs),如三苯基磺与三氟甲磺酸的盐(triphenylsulfonium triflate),自由基光引发剂,如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦(TPO),或光敏剂,如二苯甲酮和1-氯-4-丙氧基-9H-硫杂蒽-9-酮。一些可购得的PAGs是:

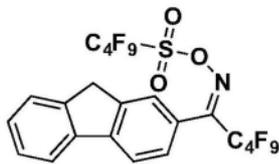


Irgacure PAG 103

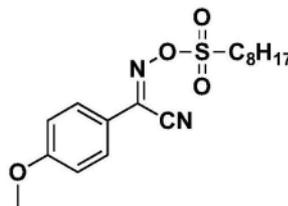


Irgacure PAG 121

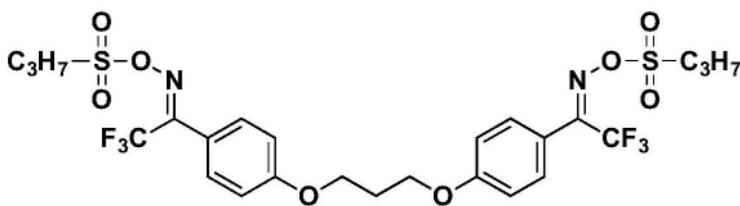
[0162]



CGI 1907

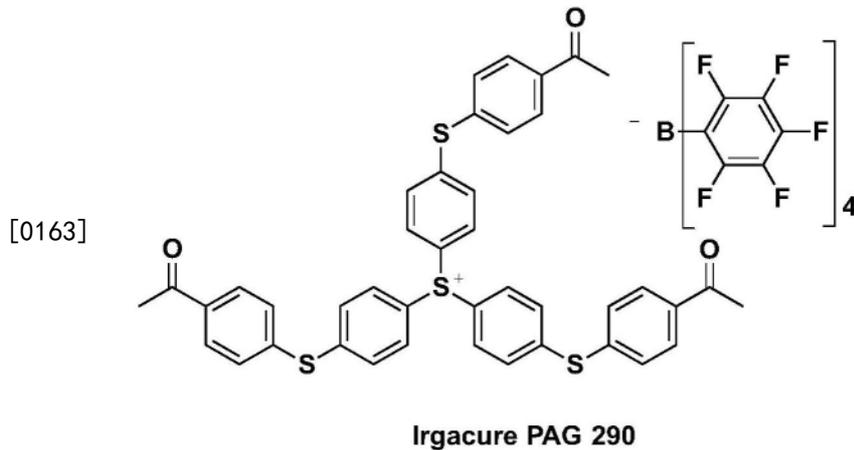


CGI 725



Irgacure PAG 203

以及



[0164] 通常,本文所述的交联聚合物具有相对低的介电常数,以减少器件中电极之间的电容耦合。因此,在本文另外描述的各种实施方式中,交联聚合物在1MHz的介电常数不大于8,例如不大于7,或不大于6,或不大于5,或不大于4,或不大于3。例如,在各种实施方式中,交联聚合物在1MHz的介电常数为2~8,例如2~7,或2~6,或2~5,或2.5~8,或2.5~7,或2.5~6,或2.5~5,或3~8,或3~7,或3~6,或3~5。在特定的实施方式中,交联聚合物在1MHz的介电常数为2~6,例如2~5,或2~4,或2~3。例如,在本文另外描述的各种实施方式中,交联聚合物的介电常数为1.1~5.0。

[0165] 染料

[0166] 本公开的有色介电聚合物材料包括分散在交联聚合物中的染料。期望该染料在光谱的可见范围内具有可观的吸收,以向人类观察者呈现为彩色。可以选择多种适合的染料。在本文另外描述的某些实施方式中,所提供的染料选自茋二酰亚胺染料、萘二酰亚胺染料、萘单酰亚胺染料、茋染料、蒽醌染料、醌染料、酚嗪染料、偶氮染料、三芳基甲烷染料、过渡金属配合物染料、花青染料、吩恶嗪染料、吡啶染料、氧杂蒽染料、香豆素染料、硝基染料、茛菪染料、卟啉染料和酞菁染料中的一种或多种。本领域普通技术人员能够理解可以使用各种其他类型的染料。可以使用多种染料来调整颜色。特别合适的染料在380-750nm的波长范围内的至少一个波长处的摩尔吸收率至少为 $8,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在各种合适的实施方式中,染料单元在380-1000nm的范围内具有最大吸光度。当染料不是黑色染料时,其在380-750nm波长范围内的一个或多个其他波长处也具有相当大的透射率(例如,摩尔吸收率不超过 $500\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。

[0167] 在本文另外描述的各种实施方式中,染料包括离子染料。适当的离子染料的实例包括染料757、染料-6G和染料Bu26,以及下表所列的多种其他染料。

[0168] 在各种特定的实施方式中,染料是茋二酰亚胺染料、萘二酰亚胺染料、萘单酰亚胺染料、茋染料、蒽醌染料、醌染料、酚嗪染料、偶氮染料或金属配合物染料。如本领域普通技术人员所能理解的,某些染料可以同时属于不止一个染料类别。

[0169] 适当染料的具体实例包括下面表1中的那些。所提供的结构以最佳信息为基础,以常用名称限定。

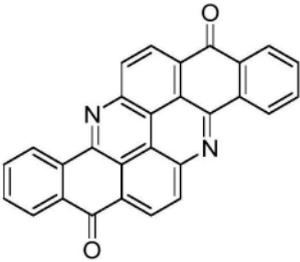
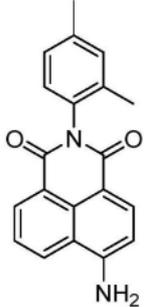
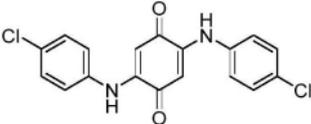
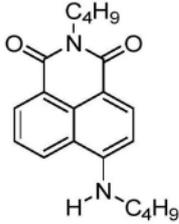
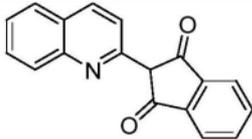
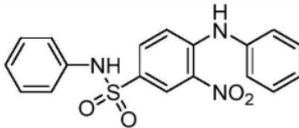
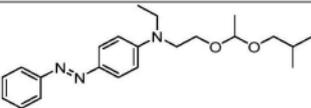
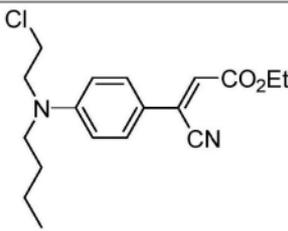
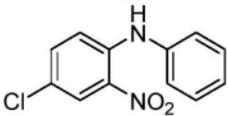
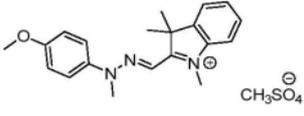
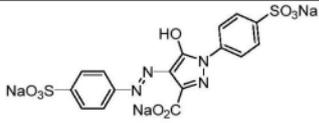
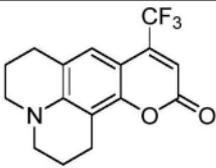
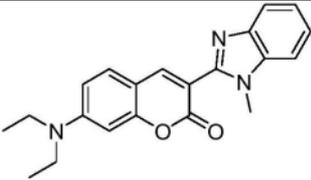
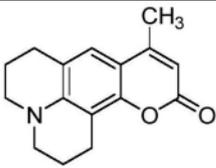
[0170] 表1

常用名称	标称结构	常用名称	标称结构
分散红60		苏丹红7B	
分散红11		苏丹3	
分散红1		苏丹1	
分散红72		苏丹红G	
分散红9		媒介红11	
酸性红27		碱性红9	
酸性红18		碱性红14	

[0171]

常用名称	标称结构	常用名称	标称结构
酸性红266		溶剂红26	
尼罗红		还原红10	
甲苯胺红		还原红13	
直接红80			
柠檬黄		直接黄4	
活性黄4		直接黄27	
还原黄4		溶剂黄94	

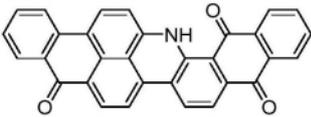
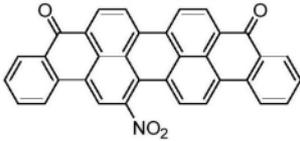
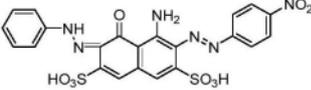
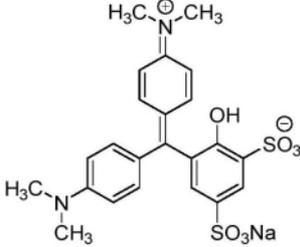
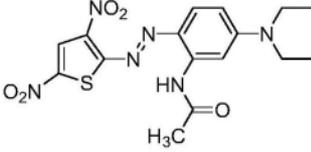
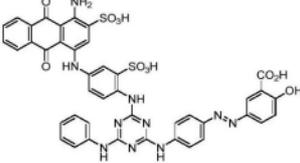
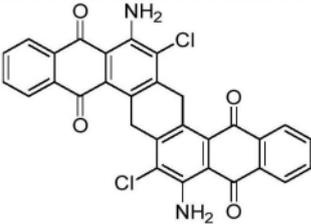
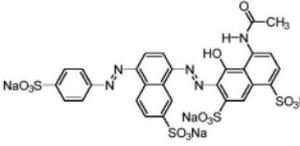
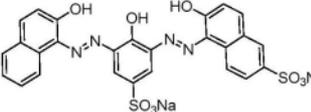
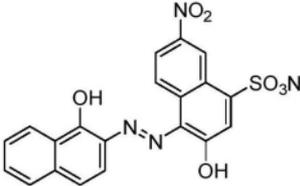
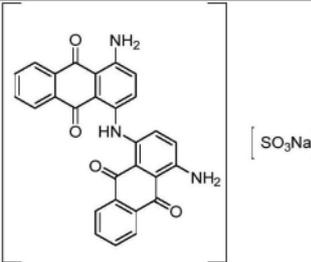
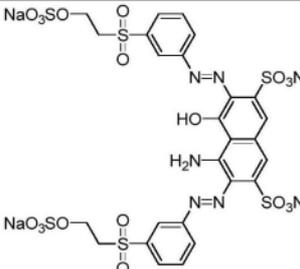
[0172]

常用名称	标称结构	常用名称	标称结构
还原黄1		溶剂黄44	
C.I. 还原黄5		溶剂黄43	
溶剂黄33		分散黄42	
溶剂黄124		分散黄31	
分散黄26		C.I.碱性黄28	
柠檬黄		香豆素153	
香豆素30		香豆素102	

[0173]

常用名称	标称结构	常用名称	标称结构
香豆素6		孔雀石绿	
酸性绿25		溶剂绿3	
萘酚绿B		溶剂绿28	
溶剂绿5		还原绿12	
吡啶菁绿		还原绿1	

[0174]

常用名称	标称结构	常用名称	标称结构
还原绿3		还原绿9	
直接绿26		酸性绿50	
分散绿9		直接绿28	
还原绿11		食品黑1	
媒介黑25		媒介黑11	
酸性黑48		活性黑5	

[0175]

常用名称	标称结构	常用名称	标称结构
活性黑8		还原黑29	
直接黑19		溶剂黑3	
还原黑27		还原黑25	
直接黑36		溶剂黑27	
分散黑4		分散黑9	
酸性黑1		直接黑195	

[0176]

常用名称	标称结构	常用名称	标称结构
酸性黑180		媒介黑9	
活性黑31			
[0177] 苯胺黑			
染料757		染料6G	
染料 B26			

[0178] 可根据化学相容性和颜色饱和度的需求对引入聚合物的染料量进行调整。因此，在本文另外描述的各种实施方式中，存在于有色介电聚合物材料中的染料的含量至少为1wt%，例如至少3wt%、至少10wt%或至少50wt%。例如，在本文另外描述的各种实施方式中，存在于聚合物中的染料的含量为1-80wt%，例如1-80wt%，或1-50wt%，或1-20wt%，或3-80wt%，或3-50wt%，或3-20wt%，或3-10wt%，或5-80wt%，或5-50wt%，或5-30wt%，或5-20wt%，或10-80wt%，或10-50wt%，或20-80wt%，或20-50wt%。

[0179] 有色介电聚合物材料

[0180] 在各种实施方式中(例如呈非黑色的实施方式)，有利地是本文另外描述的有色介电聚合物材料能够容许一定量的光在期望的可见波长范围内通过该材料。因此，在各种实施方式中，所提供的有色介电聚合物材料以物体(body)(例如膜)的形式存在，该物体在380-450nm(紫色)、450-495nm(蓝色)、495-570nm(绿色)、570-590nm(黄色)、590-620nm(橙

色)或620-750nm(红色)范围内的一个或多个波长处的透射率最大强度至少为50%(例如,至少75%,至少90%)。并且在各种这样的实施方式中,有色介电聚合物材料的物体在380-450nm(紫色)、450-495nm(蓝色)、495-570nm(绿色)、570-590nm(黄色)、590-620nm(橙色)或620-750nm(红色)范围内的一个或多个波长处具有不超过20%(例如,不超过10%,不超过5%)的透射率最小强度。在各种这样的实施方式中,物体的厚度不超过1毫米,例如不超过100微米,不超过50微米,或者甚至不超过10微米。例如,在各种这样的实施方式中,物体的厚度为0.05-100微米,例如,0.05-50微米,或0.05-10微米,或0.05-5微米,或0.05-2微米,或0.05-1微米,或0.1-100微米,或0.1-50微米,或0.1-10微米,或0.1-5微米,或0.1-2微米,或0.1-1微米,或0.2-100微米,或0.2-50微米,或0.2-10微米,或0.2-5微米,或0.2-2微米,或0.2-1微米。作为本领域普通技术人员,可见光谱的一部分的高透射率和可见光谱的另一部分的低透射率将为材料提供可感知的非黑色。

[0181] 在其他实施方式中,仅少量可见光能够通过本公开的有色介电聚合物材料可能是有利的。例如,当有色介电聚合物材料呈黑色时。因此,在本文另外描述的某些实施方式中,材料以物体(例如膜)的形式存在,该物体对于380-750nm波长范围的光的总透射率不超过20%,例如不超过10%,不超过5%,或者甚至不超过1%。在各种这样的实施方式中,物体的厚度不超过1毫米,例如不超过100微米,不超过50微米,或者甚至不超过10微米。例如,在各种这样的实施方式中,物体的厚度为0.05-100微米,例如,0.05-50微米,或0.05-10微米,或0.05-5微米,或0.05-2微米,或0.05-1微米,或0.1-100微米,或0.1-50微米,或0.1-10微米,或0.1-5微米,或0.1-2微米,或0.1-1微米,或0.2-100微米,或0.2-50微米,或0.2-10微米,或0.2-5微米,或0.2-2微米,或0.2-1微米。

[0182] 在特定的实施方式中,可将有色介电聚合物材料制成用于器件的薄膜。因此,为了使薄膜充分着色,可选择在特定波长具有强烈吸收的染料。在本文另外描述的某些实施方式中,染料具有至少 $8,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的峰值摩尔吸收率。

[0183] 包含颜料的聚合物在本领域是众所周知的。对于本领域的普通技术人员显而易见的是,颜料是作为不溶性物质或颗粒提供的,而染料是溶剂可溶的因此能够更均匀地分散在有色介电聚合物材料中。发明人注意到,颜料的颗粒性质会引起不希望的散射。在本文描述的各种实施方式中,有色介电聚合物材料不包含颜料。

[0184] 本公开描述的技术的一个关键优点是能够制造本文所述材料的超薄薄膜。有色介电聚合物材料的膜可以具有各种厚度,包括上面描述的那些。在本文另外描述的某些实施方式中,有色介电聚合物材料以膜的形式存在,膜的厚度不超过 $4\mu\text{m}$ (例如,不超过 $3.5\mu\text{m}$,或不超过 $3\mu\text{m}$,或不超过 $2.5\mu\text{m}$,或不超过 $2\mu\text{m}$,或不超过 $1.5\mu\text{m}$)。在某些实施方式中,有色介电聚合物材料膜的厚度至少为50nm(例如,至少为100nm,至少为200nm或至少为500nm)。

[0185] 此外,在各种期望的实施方式中,有色介电聚合物材料能够保持期望的介电性能。击穿电压(即,在给定电场下)是电介质质量的一种量度。因此,在本文另外描述的某些实施方式中,有色介电聚合物材料在 $2\text{MV}/\text{cm}$ 条件下的击穿电压至少为50V(例如,至少为60V、或70V、或80V、或90V、或100V)。漏电流是介质质量的另一种量度;在本文另外描述的各种实施方式中,有色介电聚合物材料(例如,具有本文所述厚度的膜)在 $1.0\text{MV}/\text{cm}$ 的电场下具有不超过 $1 \times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 的漏电流密度。

[0186] 有色介电聚合物材料的另一期望特性是相对较低的介电常数,以减少器件中的电

极之间的电容耦合。因此,在本文另外描述的各种实施方式中,有色介电聚合物材料在1MHz的介电常数不大于8,例如不大于7,或不大于6,或不大于5,或不大于4,或不大于3。例如,在各种实施方式中,有色介电聚合物材料的1MHz的介电常数为2~8,例如2~7、或2~6、或2~5、或2~4、或2.5~8、或2.5~7、或2.5~6、或2.5~5、或3~8、或3~7、或3~6、或3~5。在特定的实施方式中,有色介电聚合物材料在1MHz的介电常数为2~6,例如2~5、或2~4或2~3。

[0187] 可以根据本领域普通技术人员所知的方法制备有色介电聚合物材料,特别是如国际专利申请公布号为2013/119717和国际专利申请公布号为2010/057984的申请中描述的方法。染料可以溶解在可交联组合物的溶液中,然后可以将其浇铸成膜或其他物体。可以通过旋转涂布、狭缝涂布、夹缝式挤压型涂布或刮刀涂布,以及诸如凹印、柔印或喷墨印刷等其他技术制备膜。可采用传统的负极或正极光刻技术提供图案化的辐射以使基础聚合物交联,从而提供交联的材料。辐射、热或两者的结合可以用来使膜交联,然后可以使用传统的光刻胶在膜上形成图案。

[0188] 具体而言,可交联组合物可在例如约250nm至约500nm波长光的照射下进行光交联。光交联可以通过整片曝光(即不带滤光片)或暴露于选择性波长的照射(例如,在光谱的H(404.7nm)、G(435.8nm)或I(365.4nm)线)中进行。这些聚合物的优点之一是可以使用波长更长(例如,>350nm)的光进行光固化。因此,使用这些聚合物制备介电材料的一个优点是,制备介电材料的配方(包括所述的聚合物)可以不含离子光引发剂(众所周知会损害材料的介电强度,即导致高泄漏),特别是不含酸性光引发剂,它会产生能够充当电荷陷阱的酸性结构。例如,在一些实施方式中,本教导的制备介电材料的配方可以不含现有的光固化组合物(例如,现有光交联介电材料或光刻胶材料)中常见的各种光引发剂,包括离子光酸发生剂,例如三(4-(4-乙酰基苯硫基)苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐(IRGACURE 290,BASF)和三[4-[(4-乙酰基苯基)硫代]苯基]铈三[(三氟甲基)磺酰基]甲烷(GSID26-1,BASF),以及非离子光酸发生剂,如2-甲基- α -[2-[[丙基磺酰基]氧]亚胺]-3(2H)-亚噻吩基]苯乙腈(IRGACURE 103,BASF),2-甲基- α -[2-[[[(4-甲基苯基)磺酰基]氧基]亚胺]-3(2H)-亚噻吩基]苯乙腈(IRGACURE 121,BASF)。然而,在其他情况下,可以使用这种光引发剂。

[0189] 在使用所述聚合物制备有色介电聚合物材料(例如,以膜的形式)时,通常需要确保介电材料达到足够程度的交联,从而使随后的器件加工条件不会损害介电材料的性能。如果在交联步骤后,与用于制备膜的溶剂(“母溶剂”)接触5分钟,膜的厚度减少不超过10%,则可以认为膜形式的有色介电聚合物材料是“充分交联的”。此外,如果在交联步骤之后,交联的介电膜与母溶剂接触5分钟后,漏电流在2MV/cm下增大不超过约5倍,则可认为有色介电聚合物材料“充分交联”。

[0190] 在交联之后,可以将本教导的有色介电聚合物材料进行进一步的图案化和加工,通过这些步骤,可以在介电材料的顶部形成附加层,包括附加介电层、半导体层和/或导电层。

[0191] 本文另外描述的透明导电氧化物电极可以根据本领域普通技术人员已知的方法制备。例如,在某些实施方式中,通过溅射然后退火将透明导电氧化物电极沉积在有色介电聚合物材料膜上。

[0192] 有利的是,本文另外描述的各种实施方式的有色介电聚合物材料能够抵抗由透明

导电氧化物沉积期间的溅射和/或退火步骤导致的降解。因此,在本文另外描述的某些实施方式中,有色介电聚合物材料的溅射和退火后的最大透射率强度在溅射和退火前的最大透射率强度的20%以内,和/或可见光谱中吸收区域的最大吸光度强度在溅射和退火前的最大吸光度强度的20%以内。此外,导电氧化物膜的溅射和退火对有色介电聚合物材料膜的击穿电压和漏电流没有明显的影响。例如,在某些实施方式中,击穿电压在溅射和退火之前的击穿电压的20%以内。在本文另外描述的某些实施方式中,有色介电聚合物材料的漏电流在溅射和退火之前的漏电流的20%以内。

[0193] 在各种期望的方面,本公开的有色介电聚合物材料与透明导电氧化物膜,例如氧化铟锡膜相接触。如上文和下文所述,发明人已经确定,即使在用于加工透明导电氧化物的严格条件下,以及在用于薄膜器件的图案化和加工的其他条件下,本文所述的有色介电聚合物材料也可以特别稳定。

[0194] 因此,在另一方面,本公开提供了包含本文所描述的有色介电聚合物材料的器件。在本文另外描述的各种这样的实施方式中,该器件包括与透明导电氧化物接触的有色介电聚合物材料。

[0195] 透明导电氧化物在本领域是众所周知的。例如,透明导电氧化物可以是氧化铟锡(ITO)、氧化锌锡(ZTO)、氧化镉锡(CTO)或掺氟氧化锡(FTO)。

[0196] 器件的一个示例是横截面示意图如图1A所示的液晶盒(liquid crystal cell)。此处,液晶盒100包括具有顶表面111的第一盒板110。第一盒板包括第一透明基底112(例如玻璃);设置于第一透明基底上的有色介电聚合物材料114;以及设置于有色介电聚合物材料上的第一透明导电氧化物膜116(例如ITO),透明导电氧化物位于第一盒板顶表面的100nm范围内。在本示例中,第一透明导电氧化物膜116形成于第一盒板的顶表面,但是本领域普通技术人员应理解,在导电氧化物的表面上可以设置一层或多层其他材料的薄层。液晶盒100还包括具有顶表面121的第二盒板120。第二盒板包括第二透明基底122(例如,玻璃),设置于第二透明基底上的第二透明导电氧化物膜126(例如ITO),该透明导电氧化物位于第二盒板顶表面的100nm范围内。此处,同样地,可以在导电氧化物表面上设置一个或多个其他材料的薄层。此外,可以在第二盒板中以与第一盒板大致相同的方式设置有色介电膜。在第一盒板的顶表面与第二盒板的顶表面之间设置一个或多个垫环(spacer)130,该一个或多个垫环限定了液晶盒的侧边缘。液晶材料140设置在由第一盒板的顶表面、第二盒板的顶表面和一个或多个垫环所限定的容积内。

[0197] 本领域普通技术人员能够理解,可以通过调整第一导电氧化物层和第二导电氧化物层之间的电势来调节液晶材料的光学性质。液晶的光学性质反过来又能决定光是否能通过该系统。本领域普通技术人员能够理解,在传统液晶显示器中,液晶的偏振可以通过施加在第一和第二导电氧化物层之间的电势来调节,从而控制光在两个90°对齐的偏振膜之间的透射率。同样可以用在其他液晶显示类型中,如反射型LCDs。

[0198] 但是,可将本文所描述的材料用于各种其他装置中,例如,用于提供彩色光(例如,来自彩色像素)。图1B的示意图示出了这种装置的一个实施方式。在器件160中,将本公开164的有色介电聚合物材料可操作性地耦合到光源168,用于过滤从该光源发出的在显示方向169上的光。该光源可以是,例如一个相对较大的光源,其具有若干不同颜色的有色介电聚合物材料的膜段(例如作为液晶显示器的一部分);或者可以配置为单个LED像素(例如单

个OLED像素),具有LED或OLED源和部分本公开的有色材料。在各种实施方式中,该器件可以任选地包括如上所述的导电氧化物层,其形成于有色介电膜上或与其相邻。本文所述的材料还可适用于为观察者的环境光提供彩色滤光片。

[0199] 实际上,本公开提供了包括与透明导电氧化物接触的有色介电聚合物材料的各种器件。如下所示,本公开的材料对用于制造这种导电氧化物的沉积和退火的条件具有惊人的稳定性。

[0200] 另一方面,本公开提供了本文另外描述的用于制造器件的方法。在某些实施方式中,上述方法包括:形成有色介电聚合物材料的膜;通过溅射沉积与有色介电聚合物材料的膜相邻(例如在膜上)的透明导电氧化物电极;以及在至少200°C的温度下(例如至少220°C)退火10分钟至24小时。

[0201] 光刻是为电子元件制作图案的一种工艺。因此,在本文另外描述的某些实施方式中,制造器件的方法进一步包括光刻工艺。在特定的实施方式中,光刻工艺包括:施加光刻胶层;通过图案化的光掩膜进行照射,显影有图案的光刻胶层,干蚀刻曝光的下膜并剥离剩余的光刻胶层(正极光刻工艺)。或者,光刻工艺可以通过图案化的光掩膜直接将有机膜暴露在照射下,并用有机溶剂显影非交联膜(负极光刻工艺)。在某些实施方式中,任何一种光刻工艺都可以产生分辨率不超过10 μm (例如,不超过8 μm)的图案,并且其中随着光刻工艺的不同,最大透射率的强度变化不超过20%。

[0202] 定义

[0203] 本文使用的术语可以在前面和/或后面加一个单线“-”或双线“=”,以表示所命名的取代基与其母基之间的键的键序;在螺环取代基中,单线表示单键,双线表示双键或一对单键。在没有单线或双线的情况下,可以理解为取代基与其母基之间形成单键;此外,除非单线另有指示,否则参照所表示的化学结构“从左至右”解读取代基。例如,芳基烷基、芳基烷基-和-烷基芳基表示相同的官能团。

[0204] 为简便起见,化学基团自始至终主要被定义为单价化学基团(如烷基、芳基等)或二价化学基团(如亚烷基、亚烯基)。然而,这些术语也用于在本领域技术人员易懂的适当结构环境中表示相应的多价基团。例如,虽然“烷基”部分可以指单价自由基(例如 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$),但在某些情况下,二价连接部分可以是“烷基”,在这种情况下,本领域技术人员能够理解烷基为二价自由基(例如 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$),其等效于术语“亚烷基”。(类似地,在需要二价基团并被称为“芳基”的情况下,本领域技术人员应理解术语“芳基”是指相应的二价基团,亚芳基)。应理解为所有原子都以其正常的价数成键(即碳为4,N为3,O为2,S为2、4或6,取决于S的氧化态)。目前公开的化合物中的氮可以为高价,例如,N-氧化物或四取代铵盐。必要时可以对部分结构进行定义,例如, -B-(A)_a ,其中a为0或1。在这种情况下,当a为0时,该部分结构是-B;当a为1时,该部分结构是-B-A。

[0205] 本文中的“聚合物”或“聚合化合物”是指包括通过共价化学键连接的多个重复单元分子(例如,大分子)。聚合物可以用通式 $\text{-}\left[\text{M}\right]_n\text{-}$ 或 $\text{-}\left[\text{M}\right]_n$ 表示,其中M表示重复单元或单体,n表示聚合物中M的数目。聚合物或聚合化合物仅具有一种类型的重复单元以及具有两种或两种以上类型的不同重复单元。在前一种情况下,该聚合物可被称为均聚物。在后一种情况下,可以使用术语“共聚物”或“共聚化合物”代替,特别是当聚合物包括化学上显

著不同的重复单元时。聚合物或聚合化合物可以是线性的,也可以是支化的。支化聚合物可包括树形聚合物,诸如树枝化聚合物、超支化聚合物、刷状聚合物等。除非另有说明,共聚物中重复单元的组装可以是头尾相连、头头相连或尾尾相连。此外,除非另有说明,共聚物可以是无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。在一些实施方式中,类似于下式的结构式可用于表示共聚物,并且该结构式应被解释为包括具有由 $x^0\%$ 的 M^1 、 $y^0\%$ 的 M^2 和 $z^0\%$ 的 M^3 组成的任何重复模式的共聚物,其中 M^1 、 M^2 和 M^3 表示不同的重复单元: $^*-(M^1)_{x^0}(M^2)_{y^0}(M^3)_{z^0}-^*$ 。也就是说, M^1 、 M^2 、 M^3 的顺序和方向并不特定,结构式旨在表示包含 M^1 、 M^2 和 M^3 的交替、无规和嵌段共聚物。

[0206] 本文中的“侧基”是聚合物的重复单元的一部分,并且是指通过共价键连接到聚合物主链上的部分。本文中的“光聚合物”是指可以固化的聚合物,例如,通过暴露于光照(通常使用光谱的紫外区域中的光)或其他类型的辐射中进行交联。

[0207] 本文中的“可溶液加工”是指可用于各种溶液相工艺的聚合物、材料或组合物,各种溶液相工艺包括旋涂、印刷(例如,喷墨印刷、丝网印刷、移印、胶印、凹版印刷、柔版印刷、平版印刷、批量印刷等)、喷涂、电喷涂、滴铸、狭缝型挤压式涂布、浸渍涂布和刮刀涂布。“可溶液加工”还包括聚合物、材料或组合物的分散体,只要它们可以通过上述方法进行处理。

[0208] 本文中的“卤素”或“卤族元素”是指氟、氯、溴或碘。本文中的“氧代”是指双键氧(即, $=O$)。

[0209] 本文中的“烷基”是指直链或支链饱和烃基。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基(例如,正丙基或异丙基)、丁基(例如,正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)、戊基(例如,正戊基、异戊基、新戊基)、己基等。在各种实施方式中,烷基可含有1至40个碳原子(即 C_{1-40} 烷基),例如1-20个碳原子(即 C_{1-20} 烷基)。在一些实施方式中,烷基可含有1至6个碳原子,并且可被称为“低级烷基”。低级烷基的实例包括甲基、乙基、丙基(例如,正丙基和异丙基)、丁基(例如,正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基)、戊基(例如,正戊基、异戊基、新戊基)和己基。在一些实施方式中,烷基可以如本文另外描述的那样被取代。

[0210] 本文中的“卤代烷基”是指具有一个或多个卤素取代基的烷基。在各种实施方式中,卤代烷基可含有1至40个碳原子(即 C_{1-40} 卤代烷基),例如,1至20个碳原子(即 C_{1-20} 卤代烷基)。卤代烷基的实例包括 CF_3 、 C_2F_5 、 CHF_2 、 CH_2F 、 CCl_3 、 $CHCl_2$ 、 CH_2Cl 、 C_2Cl_5 等。全卤代烷基,即所有氢原子都被卤素原子取代的烷基(例如, CF_3 和 C_2F_5),被包括在“卤代烷基”的定义内。例如, C_{1-40} 卤代烷基的结构式可以为 $-C_zH_{2z+1-t}X^0_t$,其中 X^0 在每次出现时为F、Cl、Br或I, z 为1~40范围内的整数, t 为1~81范围内的整数, t 小于等于 $2z+1$ 。非全卤代烷基的卤代烷基可以按本文所描述的那样被取代。

[0211] 本文中的“烷氧基”是指-O-烷基。烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基(例如,正丙氧基和异丙氧基)、叔丁氧基、戊氧基、己氧基等。-O-烷基中的烷基可以按本文所描述的那样被取代。

[0212] 本文中的“烷硫基”是指-S-烷基。烷硫基的实例包括但不限于甲硫基、乙硫基、丙硫基(例如,正丙硫基和异丙硫基)、叔丁硫基、戊硫基、己硫基等。-S-烷基中的烷基可以按本文所描述的那样被取代。

[0213] 本文中的“烯基”是指含有一个或多个碳-碳双键的直链或支链烷基。烯基的实例

包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基等。一个或多个碳碳双键可以位于中间(例如2-丁烯)或末端(例如1-丁烯)。在各种实施方式中,烯基可含有2至40个碳原子(即, C_{2-40} 烯基),例如,2至20个碳原子(即, C_{2-20} 烯基)。在一些实施方式中,烯基可以如本文所描述的那样被取代。烯基通常不能被另一个烯基、烷基或炔基取代。

[0214] 本文中的“炔基”是指含有一个或多个碳-碳三键的直链或支链烷基。炔基的实例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等。一个或多个碳碳三键可以位于中部(如2-丁炔)或端部(如1-丁炔)。在各种实施方式中,炔基可含有2至40个碳原子(即, C_{2-40} 炔基),例如,2至20个碳原子(即, C_{2-20} 炔基)。在一些实施方式中,炔基可以如本文所描述的那样被取代。炔基通常不能被另一个炔基、烷基或烯基取代。

[0215] 本文中的“环”是指包括本文所定义的环烷基、芳基、杂环烷基和杂芳基的有机闭环基团。

[0216] 本文中的“环烷基”是指非芳香碳环基团,包括环化的烷基、环化的烯基和环化的炔基。在各种实施方式中,环烷基可含有3至40个碳原子(即 C_{3-40} 环烷基),例如3至20个碳原子。环烷基可以是单环(例如环己基)或多环(例如包含稠环、桥环和/或螺旋环体系),其中碳原子位于环体系内部。环烷基上任何适当的环位点都可以与所定义的化学结构通过共价键连接。环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环庚三烯基、降冰片基(norbornyl)、降莨菪基(norpinyl)、降菝葜基(norcaryl)、金刚烷基和螺[4.5]癸烷基,以及它们的同系物、异构体等。在一些实施方式中,环烷基可以如本文所描述的那样被取代。

[0217] 本文中的“杂原子”是指除碳或氢以外的任何元素的原子,包括例如氮、氧、硅、硫、磷和硒。

[0218] 本文中的“杂环烷基”是指包含至少一个环杂原子的非芳香族环烷基,至少一个环杂原子选自O、S、Se、N、P和Si(例如O、S和N);并且任选地包含一个或多个双键或三键。杂环烷基可含有3至40个环原子(即,3-40元杂环烷基),例如3至20个环原子。杂环烷基环中的一个或多个N、P、S或Se原子(例如,N或S)可以被氧化(例如,吗啉N-氧化物、硫代吗啉S-氧化物、硫代吗啉S,S-二氧化物)。在一些实施方式中,杂环烷基的氮原子或磷原子可以含有取代基,例如,氢原子、烷基或本文所述的其他取代基。杂环烷基还可以含有一个或多个氧基,如氧代哌啶基、氧代恶唑烷基(oxooxazolidyl)、二氧化-(1H,3H)-嘧啶基、氧代-2(1H)-吡啶基等。除其他外,杂环烷基的实例包括吗啉基、硫代吗啉基、吡喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、恶唑烷基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡咯烷基、吡咯啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、哌啶基、哌嗪基等。在一些实施方式中,杂环烷基可以如本文所描述的那样被取代。

[0219] 本文中的“芳基”是指芳香烃单环体系或多环体系,在多环体系中,两个或多个芳香烃环稠合在一起(即具有与之共有的键)或至少一个单环芳香烃环与一个或多个环烷基环和/或杂环烷基环相稠合。在芳基的环体系中可以包含6至40个碳原子,其中可以包括多个稠合环。在一些实施方式中,多环芳基可包含8至40个碳原子。芳基的任何合适的环位都可以与所定义的化学结构通过共价键连接。仅具有芳香碳环的芳基的实例包括苯基、1-萘基(双环)、2-萘基(双环)、蒽基(三环)、菲基(三环)等。除其他外,至少一个芳香碳环与一个或多个环烷基环和/或杂环烷基环稠合所得的多环体系的实例包括:环戊烷的苯并衍生物(即,茛菪基,其是5,6-双环环烷基/芳环体系),环己烷的苯并衍生物(即,四氢化萘基,其是

6,6-双环环烷基/芳环体系),咪唑啉的苯并衍生物(即,苯并咪唑啉基,其是5,6-双环杂环烷基/芳环体系)和吡喃的苯并衍生物(即,苯并吡喃基,其是6,6-双环杂环烷基/芳环体系)。芳基的其他示例包括苯并二氧六环基、苯并二氧戊环基、苯并二氢吡喃基、二氢吡啶基等。在一些实施方式中,芳基可以如本文所描述的那样被取代。在一些实施方式中,芳基可含有一个或多个卤素取代基,并可被称为“卤代芳基”。全卤代芳基,即所有氢原子都被卤素原子(例如-C₆F₅)取代的芳基,被包含在“卤代芳基”的定义中。在某些实施方式中,芳基可以被另一芳基取代并可被称为联芳基。联芳基中的每一个芳基都可以如本文所公开的那样被取代。

[0220] 本文中的“杂芳基”是指芳香单环体系或多环体系,单环体系包括至少一个选自氧(O)、氮(N)、硫(S)、硅(Si)和硒(Se)的环杂原子,多环体系中的至少一个环是芳香环并且含有至少一个环杂原子。多环杂芳基包括稠合在一起的两个或多个杂芳基环和稠合为一个或多个芳香碳环、非芳香碳环和/或非芳香杂环烷基环的两个或多个单环杂芳基环。杂芳基作为一个整体,可以含有例如5至40个环原子,并包含1-5个环杂原子。杂芳基可以通过任何杂原子或碳原子连接在所定义的化学结构上,并形成稳定的结构。一般来说,杂芳基环不含O-O、S-S或S-O键。然而,杂芳基中的一个或多个N或S原子可以被氧化(例如,吡啶N-氧化物、噻吩S-氧化物、噻吩S,S-二氧化物)。

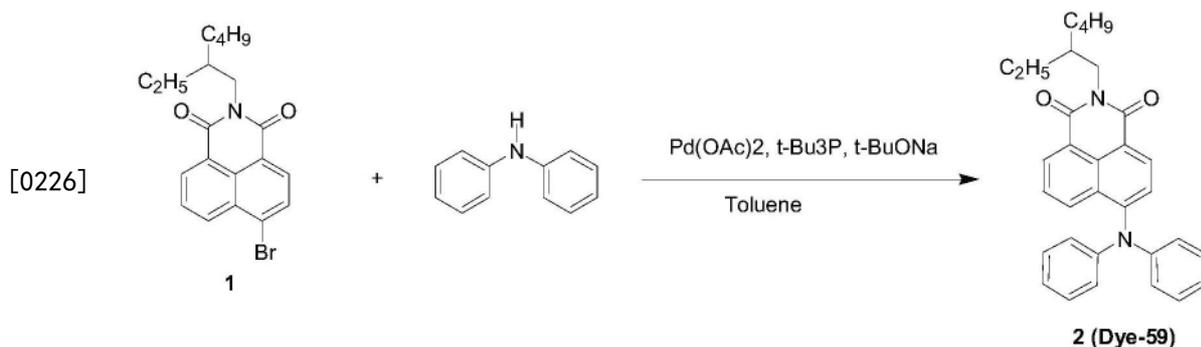
[0221] 本文所披露的每一个参考文献在此通过参考完整地引入本文,用于所有目的,特别是用于所引用的教导。本领域普通技术人员应理解,所引用的教导可以应用于本公开的技术,并且应理解这些教导被纳入本文就好像被明确地阐述一样。

[0222] 实施例

[0223] 以下实施例是对本公开方法的具体实施方式及其各种用途的说明。它们仅用于进行解释,不应被视为对本公开范围的限制。

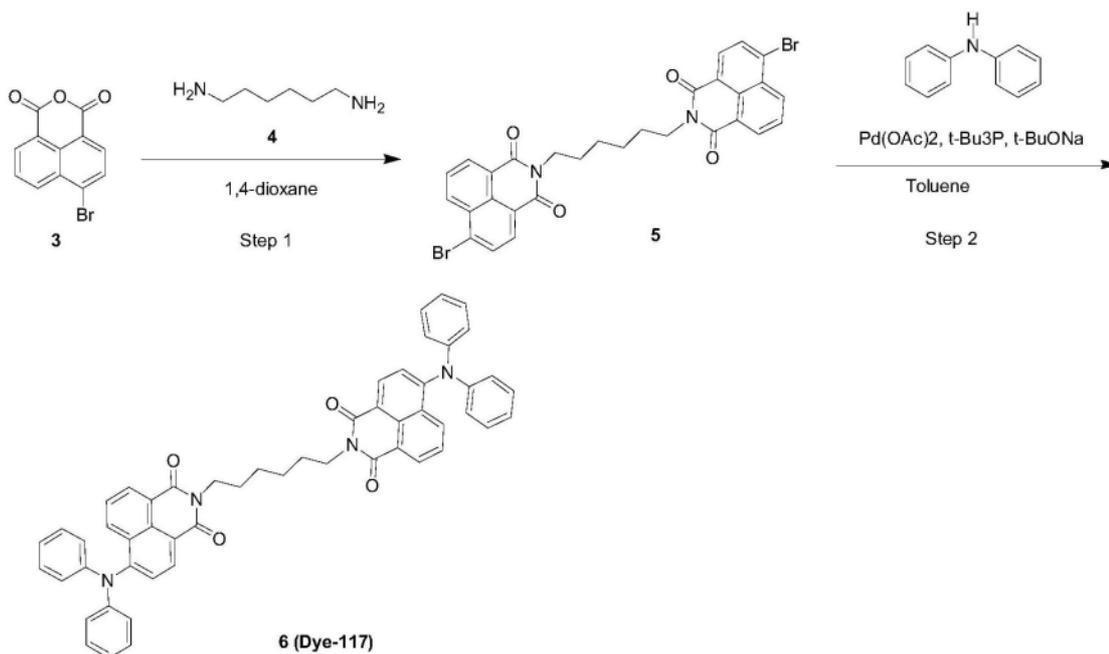
[0224] 化学试剂醋酸(II)钯(Pd(OAc)₂)、三叔丁基膦(t-Bu₃P)、叔丁醇钠(t-BuONa)、碳酸钾、己二胺(4)、4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺(8)、二苯胺、丁香酚(11)、1-氯蒽醌(13)、4-叔丁基苯酚(28)、双酚M(23)、苯甲酰氯以及苯硫酚购自Sigma Aldrich(Milwaukee,Wis.,USA),无需额外提纯即可使用。PHEMA购自Scientific Polymer Products Inc(Ontario,New York,USA)。香豆酸(44)购自Oakwood Products Inc(Estill,SC,USA)。无水溶剂二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)及甲苯购自Sigma Aldrich(Milwaukee,Wis.,USA)。溶剂二氯甲烷、甲醇、己烷和乙酸乙酯购自VWR(Radnor,PA,USA)。化合物4-溴-1,8-萘二甲酸酐(6-bromobenzo[de]isochromene-1,3-dione)(3)、4-氯-1,8-萘二甲酸酐(20)及双(4-(叔丁基)苯基)胺(32)购自Ambeed Inc.(Arlington Heights,IL,USA)。试剂1、10、27和42按照文献报道的方法合成(参见See(a)Tang,G.et al.J.Phys.Chem.C 2019,123,30171-30186;(b).Chao,C.C.et al.J.Org.Chem.2005,70,4323-4331.(c)Schmidt,C.D.et al.Chem.Eur.J.2011,17,5289-5299.(d)Tanaka,H.et al.J.Polym.Sci.Part A-1,1972,10,1729-1743.)采用传统的希莱克技术,除非另有说明,否则反应在氮气或氩气作用下进行。在某些情况下,通过¹H NMR和光学吸收光谱提供表征数据。在Inova 500核磁共振谱仪(1H,500MHz)上记录核磁共振光谱。

[0225] 实施例1:染料-59(Dye-59)的合成



[0227] 在氮气作用下,将化合物1 (1.01g, 2.6mmol) 加入二苯胺 (0.53g, 3.1mmol)、Pd(OAc)₂ (0.12g, 0.5mmol)、t-Bu₃P (0.21g, 1.0mmol) 和t-BuONa (1.95g, 20.0mmol) 的无水甲苯 (50mL) 溶液中。将混合物在100℃下搅拌过夜,然后冷却至室温,随后用1M HCl溶液 (50mL) 淬灭。分离各层,用1M HCl (1×50mL) 清洗有机层,用无水硫酸钠进行干燥,浓缩。采用3:1的二氯甲烷/己烷为洗脱液进行柱层析纯化,所得产物为橙色固体 (化合物2, 染料-59) (0.81g, 65%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.53 (dd, J=7.3, J=1.1Hz, 1H), 8.50 (d, J=8.0Hz, 1H), 8.17 (dd, J=8.5, J=1.2Hz, 1H), 7.50 (m, 1H), 7.38 (d, J=8.1Hz, 1H), 7.25 (m, 5H), 7.05 (m, 5H), 4.12 (m, 2H), 1.95 (m, 1H), 1.43-1.24 (m, 8H), 0.91 (m, 6H)。

[0228] 实施例2:染料-117 (Dye-117) 的合成



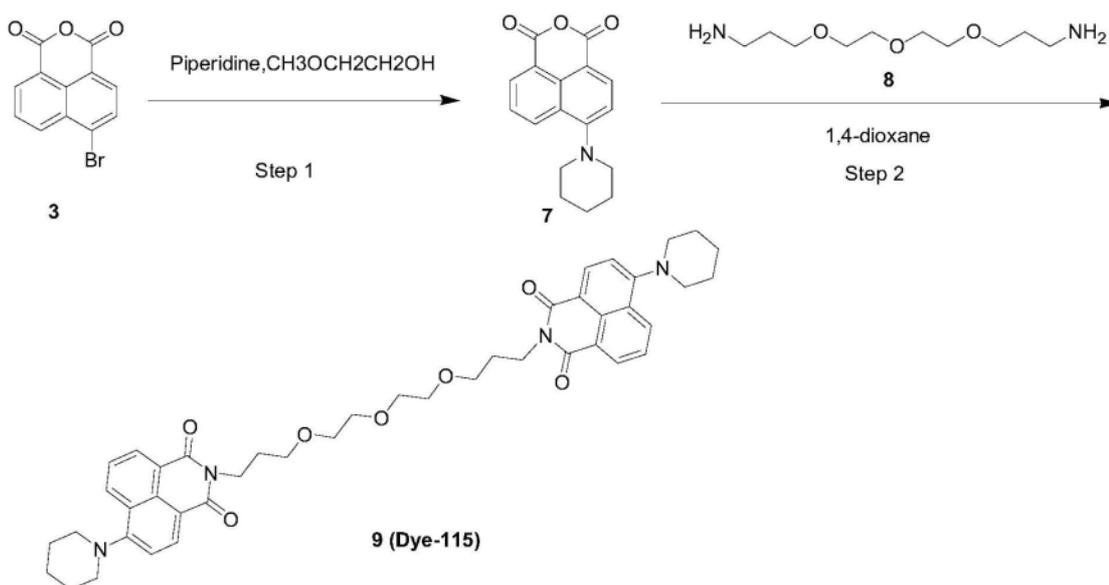
[0229]

[0230] 步骤1:在氮气作用下,将化合物3 (6.82g, 24.6mmol) 与二胺化合物4 (1.43g, 12.3mmol) 的混合物在1,4-二氧六环 (50mL) 中搅拌回流约20小时。冷却至室温后,真空抽滤收集沉淀物,用1,4-二氧六环和甲醇冲洗沉淀物,并在真空下进行干燥,得到淡黄色固体产物,将其直接用于下一步骤,无需进一步纯化 (化合物5, 6.85g, 87.7%)。¹H NMR, (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.63 (dd, J=7.5Hz, J=1.0Hz, 2H), 8.56 (dd, J=8.5Hz, J=1.0Hz, 2H), 8.39 (d, J=8.0Hz, 2H), 8.03 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.84 (dd, J=8.5Hz, J=7.0Hz, 2H), 4.17 (tr, J=7.5Hz, 4H), 1.75 (m, br, 4H), 1.50 (m, br, 4H)。

[0231] 步骤2:在氩气作用下,将化合物5 (0.54g, 0.85mmol)、二苯胺 (0.36g, 2.13mmol)、

Pd(OAc)₂ (67.3mg, 0.30mmol)、t-Bu₃P (96.0mg, 0.60mmol) 和 t-BuONa (1.12g, 11.7mmol) 的混合物在无水甲苯 (40mL) 中加热至约 120℃, 并在此温度下保持约 5 小时。冷却至室温后, 加入水 (~40mL), 然后加入乙酸乙酯 (~100mL)。将混合物进行搅拌并分离。用乙酸乙酯 (~100mL) 提取水层。将多个有机层合并, 用水和盐水清洗, 通过无水硫酸钠进行干燥, 并在真空中浓缩。用甲醇处理残渣, 真空抽滤收集固体产物, 用甲醇冲洗固体产物, 并在真空中进行干燥, 得到棕黄色固体产物 (化合物 6, 染料-117) (0.3g, 43.5%)。¹H NMR, (500MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.47-8.52 (m, br, 4H), 8.16 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.45-7.50 (dd, J=8.5Hz, J=7.5Hz, 2H), 7.36 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.23-7.30 (m, br, 10Hz), 7.00-7.10 (m, br, 10H), 4.18 (tr, J=7.5Hz, 4H), 1.76 (m, br, 4H), 1.50 (m, br, 4H)。

[0232] 实施例3: 染料-115 (Dye-115) 的合成

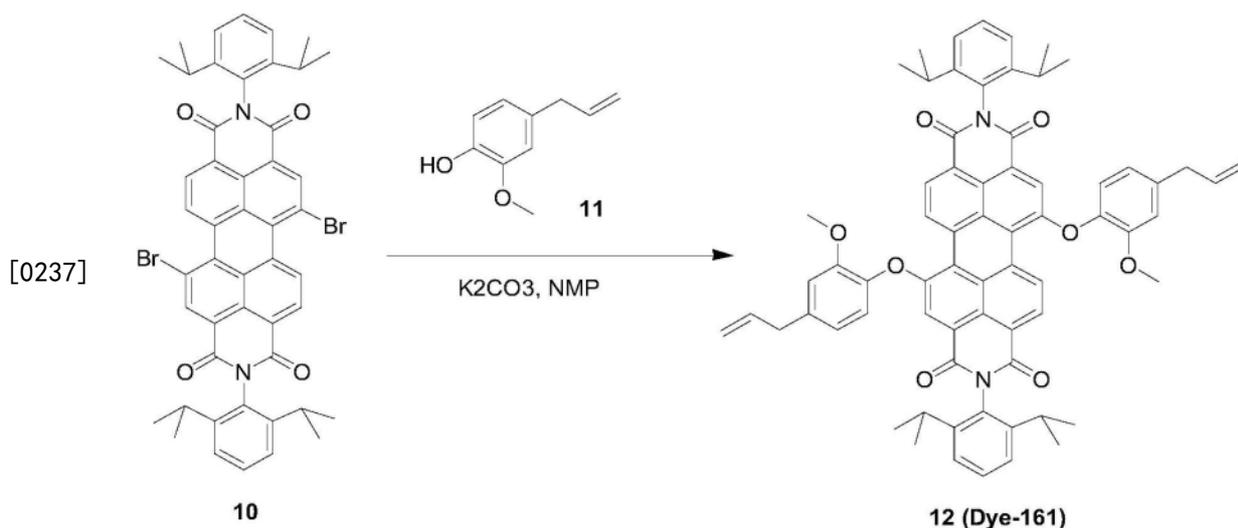


[0233]

[0234] 步骤1: 在氩气作用下, 将酸酐化合物 3 (10.26g, 37.0mmol) 和哌啶 (7.5mL, 75.9mmol) 的混合物在甲氧基乙醇 (80mL) 中搅拌约 7 小时。冷却至室温后, 真空抽滤收集黄色/橙色沉淀物, 用甲醇冲洗沉淀物, 并在真空中进行干燥, 得到黄色/橙色固体产物 (7), 将其直接用于下一步骤, 无需进一步纯化 (8.3g, 79.7%)。¹H NMR, (500MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.57 (dd, J=7.5Hz, J=1.0Hz, 1H), 8.50 (d, J=8.5Hz, 1H), 8.42 (dd, J=8.5Hz, J=1.0Hz, 1H), 7.71 (dd, J=8.5Hz, J=7.5Hz, 1H), 7.20 (d, J=8.5Hz, 1H), 3.29 (t, J=5.0Hz, 4H), 1.89 (m, br, 4H), 1.76 (m, br, 2H)。

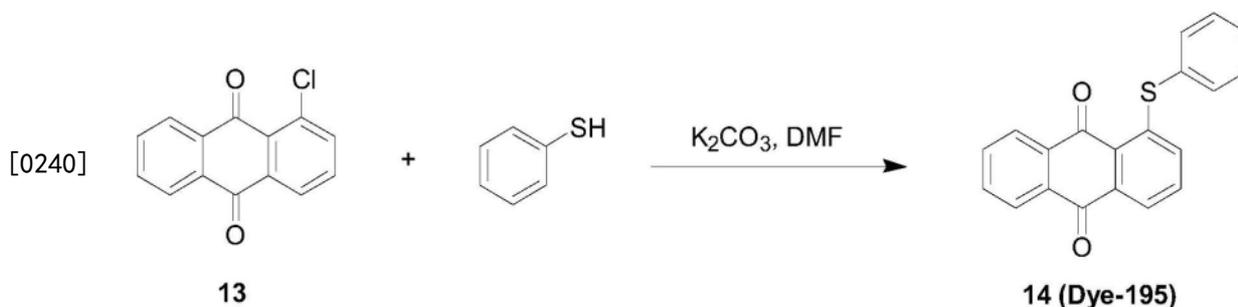
[0235] 步骤2: 在氩气作用下, 将化合物 7 (3.26g, 11.6mmol) 和二胺化合物 8 (1.22g, 5.6mmol) 的混合物在 1,4-二氧六环 (25mL) 中回流搅拌约 5 小时。冷却至室温后, 真空除去挥发物, 将残留物在乙酸乙酯和甲醇的混合物中重结晶, 得到黄色固体产物 (化合物 9 (染料-115), 3.8g, 91.8%)。¹H NMR, (500MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.35-8.50 (m, br, 6H), 7.60 (m, br, 2H), 7.14 (m, br, 2H), 4.18 (tr, J=7.0Hz, 24H), 3.40-3.54 (m, br, 12H), 3.19 (s, br, 8H), 1.94 (m, br, 4H), 1.80-1.90 (m, br, 8H), 1.66 (m, br, 4H)。

[0236] 实施例4: 染料-161 (Dye-161) 的合成



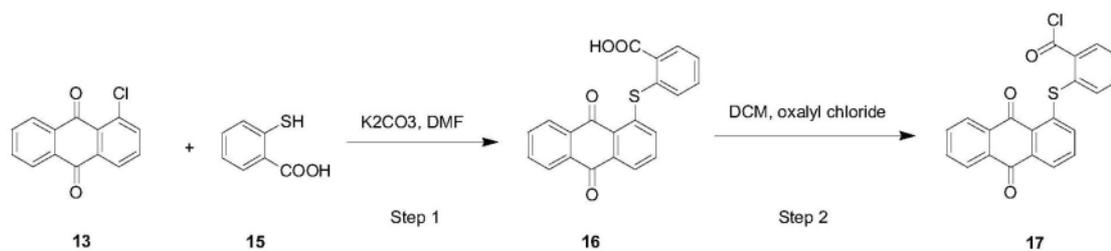
[0238] 在氩气作用下,将化合物10 (0.58g,0.66mmol)、酚化合物11 (0.28g,1.71mmol)和碳酸钾(0.41g,2.97mmol)的混合物在NMP中于40℃下搅拌约16小时。冷却至室温后,将反应混合物倒入5%的HCl溶液(~400mL)中。通过真空抽滤收集沉淀物,用水冲洗沉淀物,并在真空下进行干燥。以二氯甲烷/己烷=8/3(v/v,甚至是纯二氯甲烷)的混合物作为洗脱液,用硅胶柱层析提纯该粗品,得到深红色固体产物(化合物12,染料-161)(0.39g,56.9%)。¹H NMR,500MHz,(CDCl₃), δ (ppm)(主要为化合物10的1,7-异构体):9.68(d,J=8.5Hz,2H),8.62(d,J=8.5Hz,2H),8.19(s,2H),7.39(m,br,2H),7.23-7.24(d,J=80Hz,4H),7.02(d,J=8.5Hz,2H),6.87(d,J=2.0Hz,2H),6.78-6.80(dd,J=8.0Hz,J=2.0Hz,2H),5.95(m,br,2H),5.04-5.11(m,br,4H),3.75(s,6H),3.37(d,J=6.5Hz,4H),2.65(m,br,4H),1.03-1.12(m,br,24H)。

[0239] 实施例5:染料-195(Dye-195)的合成

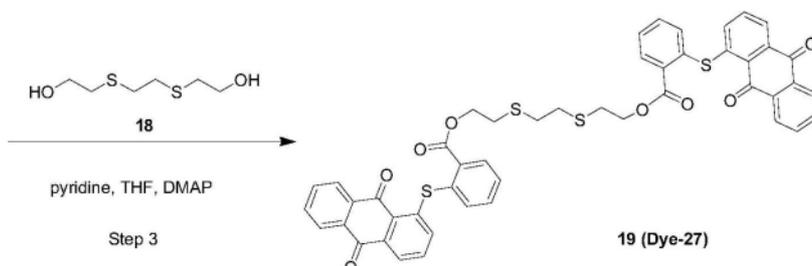


[0241] 在氩气作用下,将1-氯蒽醌(化合物13)(2.02g,9.07mmol)、苯硫酚(1.10g,9.98mmol)和碳酸钾(1.38g,9.98mmol)的混合物在DMF中于80℃下搅拌约17小时。冷却至室温后,将反应混合物进行过滤以除去不溶物质。将滤液与甲醇(~100mL)混合,将所得混合物在室温下搅拌15min。通过真空抽滤收集沉淀物,将沉淀物用甲醇进行冲洗,并在真空下进行干燥,得到黄色/橙色固体产物(化合物14,染料-195)(2.0g,69.7%)。¹H NMR,500MHz,(CDCl₃), δ (ppm):8.39(d,J=7.0Hz,1H),8.29(d,J=7.0Hz,1H),8.09(d,J=7.5Hz,1H),7.78-7.84(m,br,2H),7.64(m,br,2H),7.51(m,br,3H),7.45(m,br,1H),7.10(d,J=8.0Hz,1H)。

[0242] 实施例6:染料-27(Dye-27)的合成



[0243]

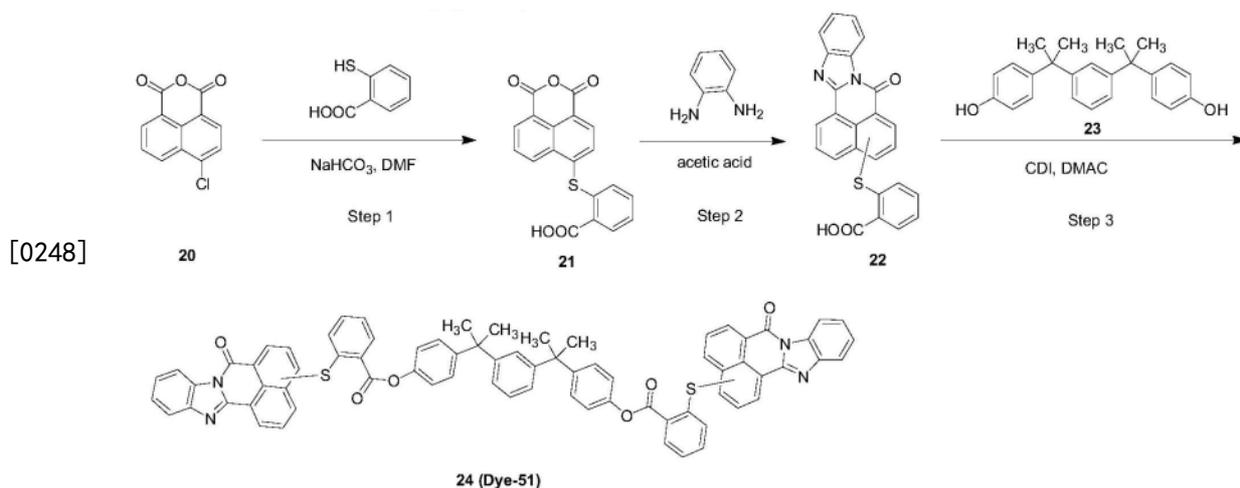


[0244] 步骤1:在氩气作用下,将1-氯蒽醌(化合物13)(12.1g,49.9mmol)、硫代水杨酸15(7.7g,49.9mmol)和碳酸钾(7.0g,50.7mmol)的混合物在DMF(100mL)中于125℃下搅拌约6小时。冷却至室温后,将反应混合物倒入水中(~200mL),将所得混合物在室温下搅拌约10分钟,然后小心地加入醋酸酸化(直至pH约为5)。通过过滤收集沉淀物,用温水洗涤沉淀物,并在真空下进行干燥,得到黄绿色固体产物(化合物16)(16.8g,93.5%)。¹H NMR,500MHz,(DMSO-D₆), δ (ppm):8.25(d,J=7.5Hz,1H),8.20(d,J=7.0Hz,1H),7.90-8.05(m,br,3H),7.81(d,J=6.0Hz,1H),7.55-7.70(m,br,4H),7.06(d,J=8.0Hz,1H)。

[0245] 步骤2:将化合物16(2.3g,6.4mmol)与草酰氯(4mL)的混合物在无水DCM(100mL)中于室温下搅拌约17h,然后在真空中除去所有挥发物。将残渣在真空下进行干燥,然后直接用于下一步骤,无需进一步提纯(化合物17)(2.4g,99.2%)。¹H NMR,500MHz,(CD₂Cl₂), δ (ppm):8.32(dd,J=7.0Hz,J=1.5Hz,1H),8.26(dd,J=7.5Hz,J=1.5Hz,1H),8.16(m,br,1H),8.11(dd,J=7.5Hz,J=1.0Hz,1H),7.78-7.86(m,br,2H),7.74(m,br,1H),7.63-7.70(m,br,2H),7.48(m,br,1H),7.02(dd,J=8.0Hz,J=10.0Hz,1H)。

[0246] 步骤3:在氮气作用下,将二元醇18(0.46g,2.51mmol)和DMAP(41.3mg,0.34mmol)放置于烘干烧瓶中。然后加入干吡啶(8mL),之后加入酰氯17(2.4g,6.34mmol)与干THF(18mL)的混合物。将得到的混合物在室温下搅拌16小时,然后加入甲醇(3mL)淬灭。在真空浓缩之前,将反应体系在室温下再搅拌45分钟。用乙酸乙酯(200mL)获取残留物,将所得混合物用水(150mL×2)清洗,用无水硫酸钠干燥,并真空浓缩至20mL左右。将该残留物在甲醇(~200mL)中沉淀。通过真空抽滤收集沉淀物,用甲醇冲洗,真空干燥,得到棕黄色固体产物(化合物19,染料-27)(1.6g,73.4%)。¹H NMR,500MHz,(CDCl₃), δ (ppm):8.35(d,J=7.0Hz,2H),8.27(d,J=7.0Hz,2H),8.09(d,J=7.5Hz,2H),7.92(m,br,2H),7.80(m,br,4H),7.70(m,br,2H),7.58(m,br,4H),7.45(m,br,2H),7.05(d,J=8.0Hz,2H),4.25(t,J=7.0Hz,4H),2.61(t,J=7.0Hz,4H),2.57(s,4H)。

[0247] 实施例7:染料-51(Dye-51)的合成

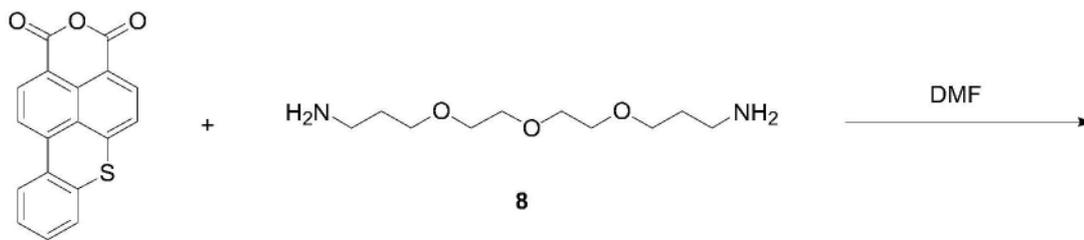


[0249] 步骤1:在氩气作用下,将化合物20(12.7g,54.5mmol)、硫代水杨酸15(12.6g,81.9mmol)和碳酸氢钠(4.92g,58.6mmol)的混合物在DMF(150mL)中于150-152℃下搅拌约6.5小时。冷却至室温后,加入5%的HCl溶液小心地酸化反应混合物。通过过滤收集所得沉淀物,用水洗涤沉淀物,并在真空下进行干燥,得到淡黄色固体产物(化合物21)(18.7g,97.9%)。¹H NMR,500MHz,(DMSO-D₆), δ (ppm):8.62(dd,J=8.5Hz,J=1.0Hz,1H),8.58(dd,J=7.0Hz,J=1.0Hz,1H),8.50(d,J=7.5Hz,1H),7.90-8.05(m,br,3H),7.35(m,br,2H),6.75(m,br,1H)。

[0250] 步骤2:将化合物21(18.7g,53.4mmol)和邻二氨基苯(6.4g,58.7mmol)的混合物在乙酸(250mL)中回流约7h。冷却至室温后,通过真空抽滤收集黄色固体,并用少量乙酸和甲醇进行冲洗,在真空下进行干燥,得到黄色固体产物(化合物22(两种未分离的异构体))(18.7g,82.9%)。¹H NMR(两种异构体的混合物),500MHz,(DMSO-D₆), δ (ppm):8.62-8.83(m,br,3H),8.43-8.54(m,br,1H),7.88-8.20(m,br,4H),7.24-7.58(m,br,4H),6.61-6.82(m,br,1H)。

[0251] 步骤3:在氮气作用下,将化合物22(1.0g,2.4mmol)与CDI(0.39g,2.4mmol)的混合物在干DMAc中于70℃下搅拌约3.5h。通过干DMAc(6mL)加入化合物双酚M(23)(0.40g,1.15mmol)。将所得混合物在70℃下搅拌约16小时。冷却至室温后,将反应混合物在甲醇(400mL)和水(50mL)的混合物中进行沉淀。通过真空抽滤收集沉淀物,用水和甲醇冲洗沉淀物,并在真空下进行干燥,得到黄色固体产物(化合物24,染料-51)(0.18g,13.5%)。

[0252] 实施例8:染料-82(Dye-82)的合成

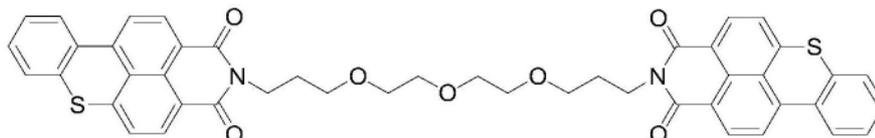


[0253]

25

8

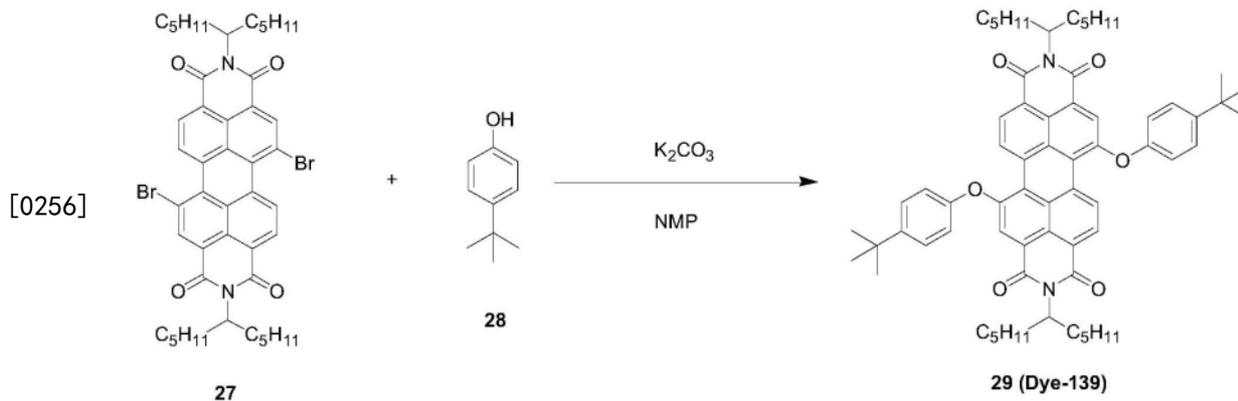
DMF



26 (Dye-82)

[0254] 在 N_2 的作用下,将化合物25 (350mg, 1.2mmol) 和化合物8 (121mg, 0.5mmol) 的DMF (6mL) 溶液在 100°C 搅拌4小时。将混合物冷却至室温,沉淀到MeOH (30mL) 中,过滤收集。用MeOH ($4 \times 20\text{mL}$) 和EtOAc ($4 \times 20\text{mL}$) 洗涤固体,然后在 $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 中重结晶,得到橙色固体产物(化合物26 (染料-82)) (200mg, 51%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3), δ (ppm) 8.34 (d, 2H, $J=8.18\text{Hz}$), 8.19 (d, 2H, $J=8.0\text{Hz}$), 7.97 (m, 2H), 7.89 (d, 2H, $J=8.33\text{Hz}$), 7.29 (m, 6H), 7.21 (m, 2H), 4.20 (t, 4H, $J=7.35\text{Hz}$), 3.64 (m, 12H), 2.01 (m, 4H)。

[0255] 实施例9:染料-139 (Dye-139) 的合成



[0256]

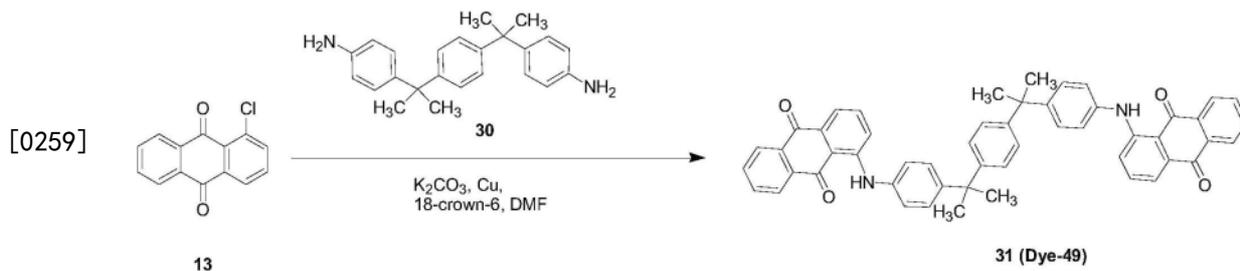
27

28

29 (Dye-139)

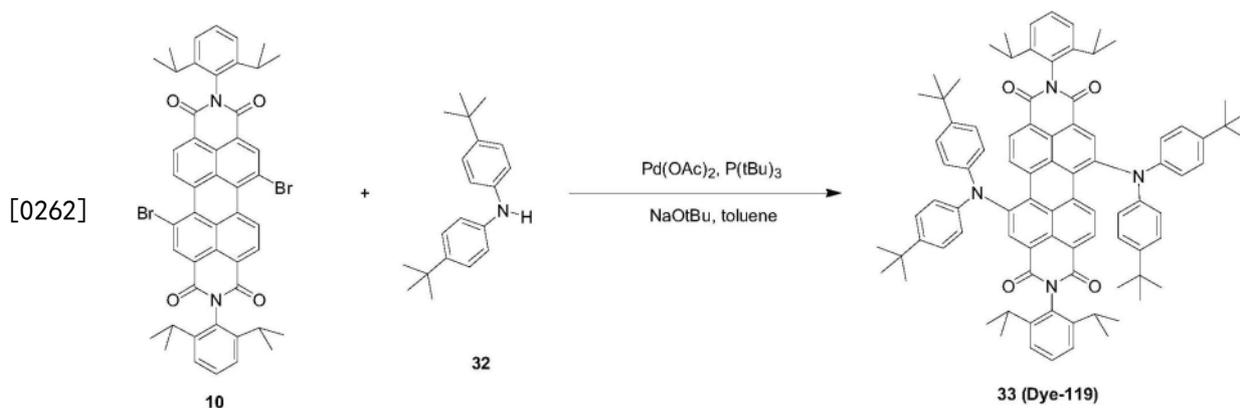
[0257] 在氮气作用下,将化合物27 (180mg, 0.2mmol)、苯酚28 (82mg, 0.5mmol) 和碳酸钾 (180mg, 1.3mmol) 在无水NMP (5mL) 中于 40°C 搅拌约3h。冷却至室温后,将反应溶液倒入1M HCl (200mL) 中,通过真空抽滤收集固体。然后以正己烷/DCM=2:1 (v/v) 的混合物作为洗脱液,用硅胶柱层析提纯该粗品,得到红色固体产物(化合物29, 染料-139) (170mg, 81%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3), δ (ppm): 9.61 (d, 2H, $J=8.34\text{Hz}$), 8.58 (br, 2H), 8.35 (br, 2H), 7.47 (d, 4H, $J=8.71\text{Hz}$), 7.11 (d, 4H, $J=8.84\text{Hz}$), 5.12 (br, 2H), 2.18 (br, 4H), 1.80 (br, 4H), 1.38 (s, 18H) 1.24 (m, 24H), 0.81 (m, 12H)。

[0258] 实施例10:染料-49 (Dye-49) 的合成



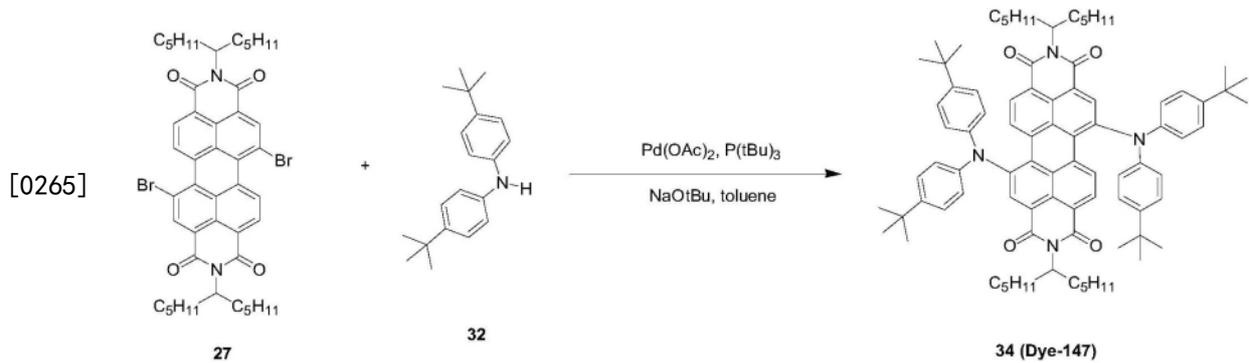
[0260] 在氮气作用下,将化合物13(12.5g,51.5mmol)、二胺化合物30(4.45g,12.9mmol)、碳酸钾(5.4g,39.1mmol)、铜(2.5g,39.3mmol)、18-冠醚-6(0.34g,1.3mmol)的混合物在DMF(60mL)中回流约20小时。待冷却至室温后,过滤不溶物质,用少量DMF冲洗滤饼。将合并的滤液在甲醇(~400mL)中进行沉淀。通过过滤收集沉淀物,用水和甲醇冲洗沉淀物,并在真空下进行干燥,得到紫红色固体产物(化合物31,(染料-49))(6.3g,64.4%)。¹H NMR,500MHz,(CDCl₃), δ (ppm):11.4(s,2H),8.39(dd,J=8.5Hz,J=2.0Hz,2H),8.34(dd,J=8.0Hz,J=1.0Hz,2H),7.76-7.88(m,br,6H),7.58(m,br,4H),7.27-7.39(m,br,12H),1.78(s,12H)。

[0261] 实施例11:染料-119(Dye-119)的合成



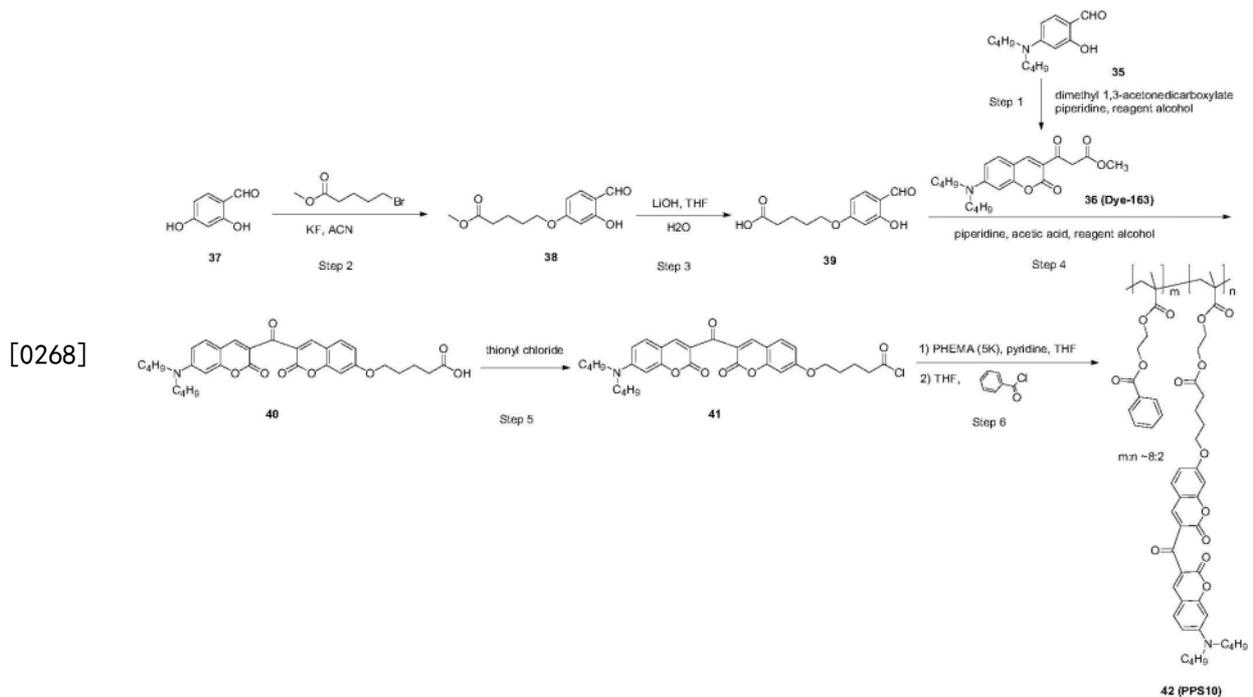
[0263] 在氮气作用下,将化合物10(300mg,0.3mmol)加入32(233mg,0.8mmol)、醋酸钯(II)(31mg,0.1mmol)、三叔丁基膦(56mg,0.3mmol)和叔丁醇钠(518mg,5.4mmol)的无水甲苯(15mL)溶液中。将得到的混合物加热至100℃。搅拌过夜后,将混合物冷却至室温并用1M HCl(20mL)淬灭。将各层分离,用1M HCl(1×20mL)洗涤有机层,再用Na₂SO₄干燥,真空浓缩。以DCM为洗脱液,通过硅胶柱层析纯化该粗品,得到蓝绿色固体(化合物33,染料-119)(300mg,68%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃), δ (ppm):8.66(d,2H,J=8.18Hz),8.55(s,2H),8.30(d,2H,J=8.09Hz),7.44(m,2H),7.29(m,4H),7.17(d,8H,J=8.77Hz),7.02(d,8H,J=8.84Hz),2.66(m,4H,J=6.46Hz),1.23(br,32H),1.13(m,24H)。

[0264] 实施例12:染料-147(Dye-147)的合成



[0266] 在氮气作用下,将化合物27 (400mg, 0.5mmol) 加入化合物32 (315mg, 1.1mmol)、醋酸钯(II) (42mg, 0.2mmol)、三叔丁基膦 (76mg, 0.4mmol) 和叔丁醇钠 (700mg, 7.3mmol) 的无水甲苯 (25mL) 溶液中。将得到的混合物加热至100℃。搅拌过夜后,将混合物冷却至室温并用1M HCl (30mL) 淬灭。分离各层,将有机层用1M HCl (1×25mL) 进行洗涤,然后通过Na₂SO₄干燥并浓缩。以DCM为洗脱液通过硅胶柱层析纯化该粗品,得到绿色固体(化合物34,染料-147) (230mg, 39%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.66 (d, 2H, J=8.73Hz), 8.47 (br, 2H), 8.21 (br, 2H), 7.15 (d, 2H, J=8.74Hz), 6.97 (d, 2H, J=8.62Hz), 5.06 (br, 2H), 2.11 (br, 4H), 1.79 (br, 4H), 1.24 (m, 64H), 0.82 (m, 12H)。

[0267] 实施例13:PPS10聚合染料的合成



[0269] 步骤1:在氩气作用下,将化合物35 (25g, 0.10mol) 和1,3-丙酮二羧酸二甲酯 (40mL, 0.28mol) 的混合物在试剂醇 (120mL) 中加热至约50℃。然后加入哌啶 (6mL), 将所得混合物加热回流,并在回流状态下保持2小时。冷却至室温后,通过过滤收集不溶物质,用试剂醇冲洗不溶物质,并在真空下进行干燥,得到黄色固体产物36 (染料-163) (25.95g, 69.3%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.49 (s, 1H), 7.39 (d, J=9.2Hz, 1H), 6.58-6.62 (dd, J=8.8Hz, J=2.4Hz, 1H), 6.43 (d, J=2.4Hz, 1H), 4.11 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.37 (t, J=8Hz, 4H), 1.61 (m, br, 4H), 1.38 (m, br, 4H), 0.98 (t, J=7.2Hz, 6H)。

[0270] 步骤2:在氩气作用下,将化合物37(25.0g,0.18mol)和氟化钾(21.0g,0.36mol)在无水乙腈(300mL)中于60℃剧烈搅拌。搅拌25min后,加入化合物5-溴戊酸甲酯(75mL,0.52mol),将所得混合物加热回流,并保持回流约5小时。冷却至室温后,真空条件下除去大部分溶剂,将残留物倒入水中(300mL)。用乙酸乙酯(250mL)对所得混合物进行提取。将分离的有机层用水进行清洗,再用无水硫酸镁干燥,真空浓缩。高沸点残留物在真空下被蒸馏出来。将残留物在乙醚和己烷的混合物中进行重结晶,得到无色晶体产物38(31.0g,67.8%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃), δ (ppm):11.47(s,1H),9.71(s,1H),7.42(d,J=8.8Hz,1H),6.50-6.54(dd,J=8.8Hz,J=2.4Hz,1H),6.40(d,J=2.4Hz,1H),4.03(t,J=6.0Hz,2H),3.68(s,3H),2.40(t,J=6.8Hz,4H),1.83(m,br,4H)。

[0271] 步骤3:将化合物38(18.6g,73.6mmol)在室温下溶于1,4-二氧六环(150mL)中,然后加入LiOH(3.5g,0.15mol)的水(150mL)溶液。将得到的混合物在室温下搅拌过夜。在真空条件下除去大部分有机溶剂,将残留物与水(300mL)混合。将所得混合物用甲基叔丁基醚(200mL×2)进行清洗。然后用浓HCl溶液将水层酸化至pH约为2,之后用乙酸乙酯(150mL×4)对水层进行提取。将合并后的有机层通过无水硫酸镁进行干燥,真空浓缩,真空干燥,得到化合物39(16.8g,96.3%)。H NMR(400MHz,CDCl₃), δ (ppm):11.47(s,1H),9.71(s,1H),7.42(d,J=8.8Hz,1H),6.50-6.54(dd,J=8.8Hz,J=2.4Hz,1H),6.41(d,J=2.4Hz,1H),4.04(t,J=6.0Hz,2H),2.46(t,J=6.8Hz,2H),1.86(m,br,4H)。

[0272] 步骤4:在氩气作用下,将化合物39(8.56g,22.9mmol)、化合物36(5.46g,22.9mmol)、哌啶(0.3mL)和乙酸(0.6mL)的混合物在试剂醇(120mL)中于室温下搅拌30min,然后加热回流,并保持回流4小时。冷却至室温后,将反应混合物放入冰箱中冷却过夜。倒出上清液,用试剂醇(30mL×3)清洗残留物,真空干燥,得到淡棕色固体产物40(9.87g,76.4%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃), δ (ppm):8.28(s,1H),8.11(s,1H),7.49(d,J=8.8Hz,1H),7.38(d,J=8.8Hz,1H),6.85(m,br,2H),6.58(m,br,1H),6.45(m,br,1H),4.08(m,br,2H),3.36(m,br,4H),2.44(t,J=6.8Hz,2H),1.88(m,br,4H),1.62(m,br,4H),1.38(m,br,4H),0.98(t,J=7.2Hz,6H)。

[0273] 步骤5:在氩气作用下,将化合物40(9.87g,17.6mmol)的混合物在氯化亚砷(160mL)中于室温下搅拌3.5小时。在真空条件下除去大部分挥发物,将残留物进行真空干燥,得到绿褐色固体产物41(10.54g),将其直接用于下一步骤,无需进一步提纯。

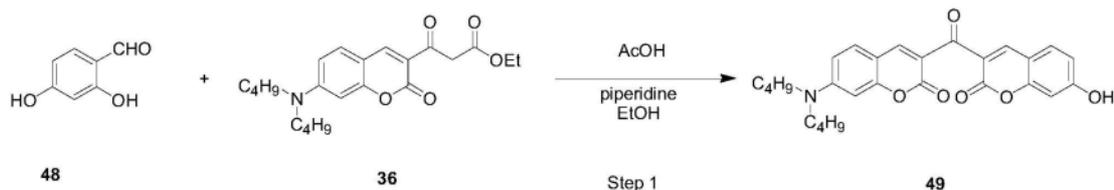
[0274] 步骤6:在氩气作用下,将PHEMA(M_w约5K,1.02g,7.82mmol)溶于干吡啶(22mL)中,将所得混合物在室温下搅拌30min。将化合物7(1.38g,2.38mmol)的干THF(40mL)溶液缓慢加入混合物中。将反应混合物在室温下搅拌约6.5小时,然后缓慢加入苯甲酰氯(0.88g,6.26mmol)的干THF(10mL)溶液。将反应体系在室温下再搅拌17小时,之后倒入甲醇(300mL)中。过滤收集沉淀物,并用甲醇洗涤沉淀物。将粗品重新溶于THF(20mL)中,然后在甲醇(300mL)中进行沉淀。过滤收集沉淀物,用甲醇冲洗沉淀物,并在真空下进行干燥,得到褐色固体产物42(PPS-10)(1.16,46.2%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃), δ (ppm):8.26(m,br,1H),8.09(m,br,1H),7.99(m,br,6H),7.35-7.62(m,br,12H),6.81(m,br,2H),6.56-6.60(m,br,1H),6.43(m,br,1H),3.95-4.60(m,br,21H),3.35(m,br,4H),2.39(m,br,2H),0.80-2.15(m,br,64H)。

[0275] 实施例14:PPS-11聚合物的合成

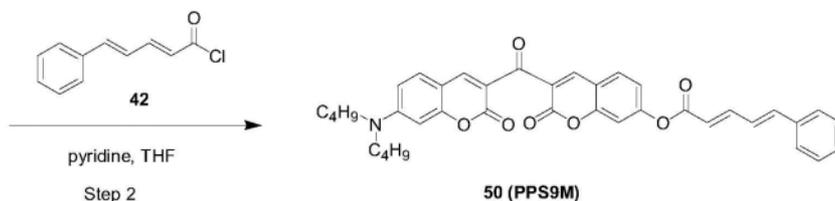
2.8mmol)的无水吡啶(10mL)溶液中。将混合物搅拌过夜,然后向其中滴加酰氯42(0.25g, 1.4mmol)的THF(5mL)溶液,继续反应过夜。将溶液沉淀到甲醇(250mL)中,过滤收集黄色固体,并用甲醇(3×40mL)洗涤固体。干燥后,将固体重新溶解于稳定的THF(5mL含400ppm的MEHQ)中,并缓慢加到剧烈搅拌的甲醇(200mL)中。过滤收集黄色固体,真空干燥得到产物46(PP2)(0.50g)。¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ(ppm): 8.31(br, 1H), 7.32(br, 7H), 6.84(br, 2), 6.53(br, 1H), 6.30(br, 1H), 5.94(br, 1H), 4.23(br, 8H), 3.37(br, 4H), 1.90(br, 2H), 1.20(br, 8H), 0.98(br, 6H)。

[0284] 该染料也可用于本文所述的构建中。

[0285] 实施例16:PPS9M的合成



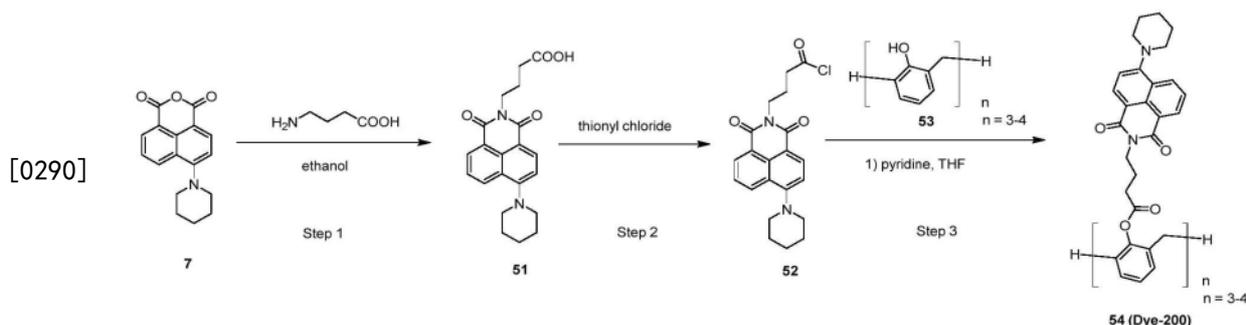
[0286]



[0287] 步骤1:在氮气作用下,将化合物48(0.24g, 1.7mmol)和化合物36(0.51g, 1.3mmol)在含哌啶(0.03mL)和乙酸(0.06mL)的乙醇(10mL)中于70℃搅拌9h。将溶液冷却至室温,然后在-35℃的冷冻机中冷冻2h。滗出溶剂,将沉淀固体用乙醇(2×5mL)洗涤,真空干燥,得到400mg(63%)橙色固体产物49。¹H NMR(400MHz, CDCl₃), δ(ppm): 8.27(s, 1H), 8.11(s, 1H), 7.39(d, J=9.0Hz, 1H), 7.11(d, J=9.0Hz, 1H), 6.78(dd, J=8.6Hz, 2.1Hz, 1H), 6.72(d, J=2.1Hz, 1H), 6.61(dd, J=9.0Hz, 2.4Hz, 1H), 6.45(d, J=2.2Hz, 1H), 3.36(t, J=7.9Hz, 4H), 1.62(m, 4H), 1.38(m, 4H), 0.98(t, J=7.3Hz, 6H)。

[0288] 步骤2:将含化合物42(0.05g, 0.3mmol)的THF(3mL)加入含化合物49(0.10g, 0.2mmol)的吡啶(3mL)中,反应在N₂作用下搅拌过夜。加入甲醇(100mL),将溶液在-35℃的冷冻机中冷冻1.25h。过滤收集橙色固体产物50(PPS9M)(0.06g, 47%)。¹H NMR(400MHz, CDCl₃), δ(ppm): 8.34(s, 1H), 8.08(s, 1H), 7.68(dd, J=15Hz, 10Hz, 1H), 7.60(d, J=8.4, 1H), 7.51(m, 2H), 7.40(m, 2H), 7.36(m, 2H), 7.23(d, J=2.1Hz, 1H), 7.16(dd, J=8.5Hz, 2.1Hz, 1H), 7.01(m, 2H), 6.60(dd, J=9.0Hz, 2.2Hz, 1H), 6.46(d, J=2.2Hz, 1H), 6.18(d, J=15Hz, 1H), 3.37(t, J=7.8Hz, 4H), 1.62(m, 4H), 1.39(m, 4H), 0.99(t, J=7.4Hz, 6H)。

[0289] 实施例17:染料-200(Dye-200)的合成

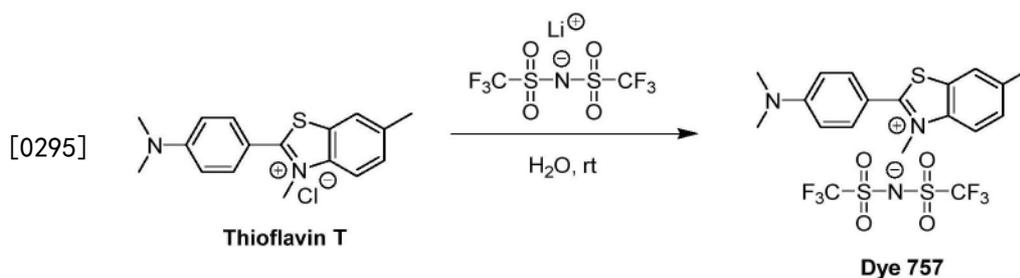


[0291] 步骤1:在氩气作用下,将化合物7 (1.40g, 4.98mmol) 和 γ -氨基丁酸 (1.03g, 9.99mmol) 的混合物在乙醇 (50mL) 中回流搅拌约20小时。冷却至室温后,真空除去大部分溶剂,将残留物用DCM (40mL) 处理。滤去不溶物,用DCM漂洗滤饼。以DCM:甲醇=9:1 (v/v) 的混合物为洗脱液,用硅胶柱层析提纯合并的滤液,得到黄色固体产物51 (1.30g, 71.4%)。 ^1H NMR, 500MHz, (CDCl_3), δ (ppm): 8.50-8.72 (m, br, 3H), 7.76 (m, br, 1H), 7.36 (m, br, 1H), 4.26 (m, br, 2H), 3.37 (s, br, 4H), 2.48 (m, br, 2H), 1.85-2.18 (m, br, 6H), 1.78 (m, br, 2H)。

[0292] 步骤2:在氩气作用下,将化合物51 (662.1mg, 1.81mmol) 和氯化亚砷 (20mL) 的混合物在室温下搅拌4h,真空除去大部分挥发物,将残留物在真空条件下干燥。将该粗品 (52) 直接用于下一步骤,无需进一步纯化 (701.3mg)。

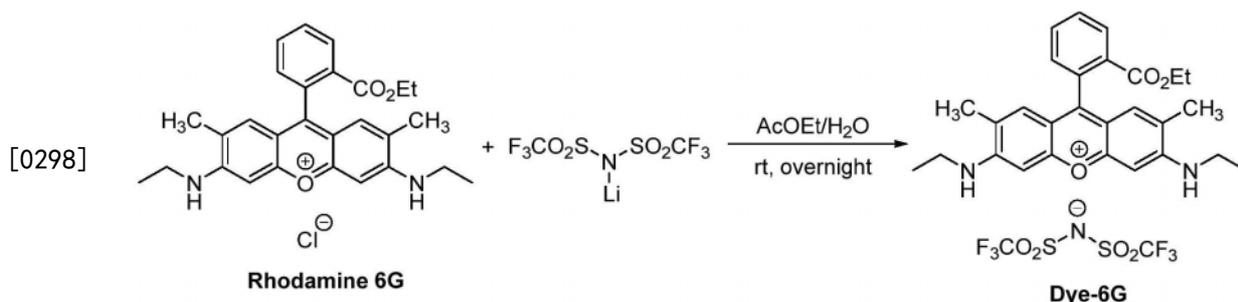
[0293] 步骤3:在氮气作用下,将酚醛树脂53 (153.7mg, 1.45mmol) 溶于无水吡啶 (10mL) 中,然后加入DMAP (5.3mg, 0.043mmol)。之后通过注射器加入分散于干THF (10mL) 中的酰氯52 (701.3mg)。将所得混合物在室温下搅拌约5小时,然后倒入甲醇 (100mL) 中。通过真空抽滤收集沉淀物,并用甲醇冲洗沉淀物,真空干燥,得到黄色固体产物 (54, 染料-138) (0.39g, 59.2%)。 ^1H NMR, 500MHz, (CDCl_3), δ (ppm): 8.00-8.65 (m, br, 3H), 7.64 (m, br, 1H), 6.30-7.40 (m, br, 4H), 3.00-4.40 (m, br, 6H), 1.40-2.70 (m, br, 12H)。

[0294] 实施例18:染料-757 (Dye-757) 的合成



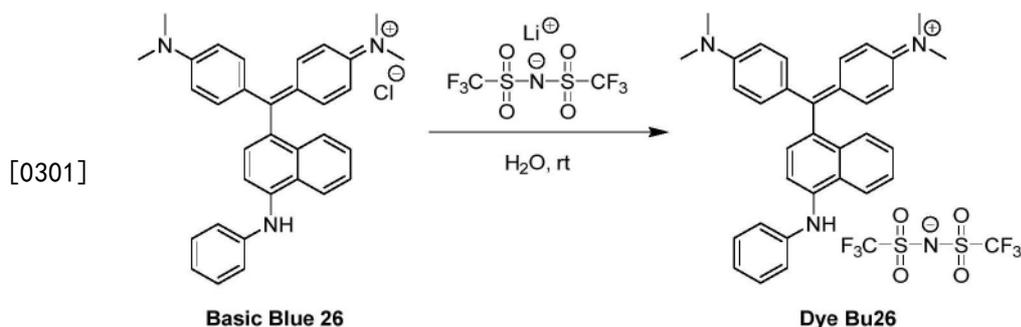
[0296] 将双三氟甲基磺酰亚胺锂 (316mg, 1.1mmol) 的水 (1ml) 溶液滴加到硫黄素T (319mg, 1mmol) 与水 (15ml) 的混合物中。搅拌过夜,将悬浮液过滤并干燥,得到黄色固体染料757 (358mg, 产率63%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3), δ (ppm) 7.83 (d, 1H, $J=8.7\text{Hz}$), 7.78 (s, 1H), 7.71 (d, 2H, $J=9.0\text{Hz}$), 7.62 (d, 1H, $J=8.7\text{Hz}$), 6.88 (d, 2H, $J=9.0\text{Hz}$), 4.33 (s, 3H), 3.17 (s, 6H), 2.58 (s, 3H)。

[0297] 实施例19:染料-6G (Dye-6G) 的合成



[0299] 将双三氟甲基磺酰亚胺锂 (2.30g, 8.01mmol) 和罗丹明6G (3.30g, 6.89mmol) 的混合物在乙酸乙酯 (33mL) 和水 (33mL) 中剧烈搅拌6小时。在额外的乙酸乙酯 (~80mL) 的辅助下, 将反应混合物转移到分液漏斗中进行相分离。将有机层用水 (50mL × 2) 洗涤, 干燥, 浓缩至约30mL。然后用庚烷 (~150mL) 沉淀残液。通过真空抽滤收集沉淀物, 真空干燥, 得到红色固体产物染料-6G (4.49g, 90%)。¹H NMR (500MHz, CD₂Cl₂), δ (ppm): 8.34 (m, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.78 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 6.91 (m, 2H), 6.82 (m, 2H), 5.45 (m, 2H), 4.00 (q, J=7.1Hz, 2H), 3.51 (t, 4H), 2.14 (s, 6H), 1.43 (t, J=7.1Hz, 6H), 0.99 (t, J=7.0Hz, 3H)。

[0300] 实施例20: 染料-Bu26 (Dye-Bu26) 的合成



[0302] 参照文献“Sci. Rep. 2017, 7, 46178”合成染料-Bu26。

[0303] 实施例21: 有色介电聚合物材料的制备

[0304] 各种染料或通过上述实施例合成得到, 或从商业来源购得。聚合物或根据以上描述制得, 或根据本文引用的参考文献的描述制得。

[0305] 染料配方产品 (F' s) 是通过将聚合物和染料溶解在溶剂中, 在室温下剧烈搅拌约2-12小时制得的。溶解后, 将配方产品用0.2-1微米过滤器过滤后再使用。

[0306] 配方说明如下表2-5所示。FY、FR、FG、FB分别表示黄色、红色、绿色、黑色的配方产品。PS是聚砜 (即双 (1, 4-亚苯基) 砜残基和双酚A残基交替形成的聚醚)。PPS是聚苯砜。POP是聚 (氧代-1, 4-亚苯基磺酰-1, 4-苯)。PEI是聚醚酰亚胺。PBE是双酚A环氧氯丙烷共聚物。

[0307] PGMEA是丙二醇甲醚乙酸酯。CHN是环己酮。TCE是1, 1, 2, 2-四氯乙烷。BMP是2, 2-二 [4- (4-马来酰亚胺苯氧基) 苯基] 丙烷。DTT是双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯。TPO是二苯基 (2, 4, 6-三甲基苯甲酰) 氧化膦。TGE是三羟甲基丙烷三缩水甘油醚。NIT是N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸酯。DPH是二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0308] 表2: 黄色染料的配方

名称	聚合物(mg)	染料(mg)	溶剂(mg)	添加剂(mg)
[0309] FY-10	PS (67)	CDIAC (10)	CHN (947)	无
FY-18	PS (67)	DATC (10)	CHN (947)	无
FY-20	PS (67)	染料-115 (15)	CHN (947)	无
FY-21	PS (67)	染料-117 (52.5)	CHN (947)	无
FY-24	PS (67)	染料-126 (37)	苯甲醚(995)	无
FY-25	PS (67)	染料-94 (30)	苯甲醚(995)	无
FY-26	PS (67)	染料-115 (40)	CHN (947)	DTT (17), TPO(4.2)
FY-27	PS (67)	染料-145 (40)	CHN (947)	TGE (58) NIT (2.5)
[0310] FY-38	PS (67)	染料-117 (50)	CHN (947)	无
FY-100	PS (67)	染料-117 (34)	CHN (947)	DPH (17), TPO (4.2)
FY-101	PS (67)	染料-115 (26)	苯甲醚(398), CHN (568)	BMP (35)
FY-102	PES (80)	染料-757 (14.4)	苯甲醚(199), ϵ -己内酯 (824)	BMP (36)

[0311] 表3:红色染料的配方

名称	聚合物(mg)	染料(mg)	溶剂(mg)	添加剂(mg)
FR-4	PS (67)	PDI2HD (3)	CHN (947)	无
FR-5	PS (67)	RP (3.5)	CHN (947)	无
FR-6	PS (67)	BSR (2.5)	CHN (947)	无
FR-7	PS (67)	LB (10)	CHN (947)	无
FR-8	PS (67)	AzoF1 (10)	CHN (947)	无
FR-9	PS (67)	SR111 (10)	CHN (947)	无
FR-10	PS (67)	LB (40)	CHN (947)	无
FR-11	PS (67)	染料-133 (40)	CHN (947)	无
[0312] FR-19	PS (67)	染料-161 (26)	苯甲醚(995)	BMP (30)
FR-101	PPS (60)	染料-161 (26)	TCE (1250)	BMP (40)
FR-102	PPS (60)	染料-161 (26)	TCE (1250)	BMP (40), TPO (4.2)
FR-103	POP (60)	染料-161 (26)	TCE (1250)	BMP (40)
FR-104	POP (60)	染料-161 (26)	TCE (1250)	BMP (40), TPO (4.2)
FR-105	PPS (60)	染料-161 (22)	TCE (1250)	DPH (26)
FR-106	PPS (60)	染料-161 (22)	TCE (1250)	DPH (26), TPO (8.2)
FR-107	PEI (67)	染料-161 (26)	苯甲醚(995)	BMP (40)
FR-108	PEI (67)	染料-161 (26)	苯甲醚(995)	BMP (40), TPO (4.2)
FR-109	PBE (100)	染料-161 (26)	CHN (947)	DPH (25.4), TPO (8.1)

[0313]	FR-110	PS (67)	染料-6G (10)	苯甲醚(398), CHN (568)	BMP (30)
--------	--------	---------	------------	------------------------	----------

[0314] 表4:绿色及蓝色染料的配方

名称	聚合物(mg)	染料(mg)	溶剂(mg)	添加剂(mg)
[0315] FG-100	PS (67)	染料-165 (26)	苯甲醚 (398), CHN (568)	BMP (35)
FG-101	PS (67)	染料-147 (26)	苯甲醚 (398), CHN (568)	BMP (35)
FBU-100	PS(67)	染料-B26 (25)	苯甲醚 (398), CHN (568)	BMP (30)

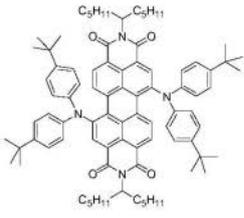
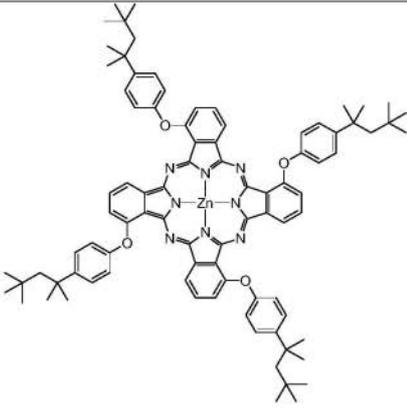
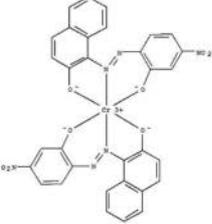
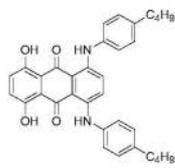
[0316] 表5:黑色染料的配方

名称	聚合物 (mg)	染料(mg)	溶剂(mg)	添加剂(mg)
[0317] FB-1	PS (67)	溶剂黑27 (40)	CHN (947)	DPH (17), TPO (4.2)
FB-2	PS (67)	溶剂黑27 (60), 染料-115 (10), 染料-161 (10)	CHN (947)	DPH (17), TPO (4.2)
FB-14	PS (67)	溶剂黑27 (50), 染料-147 (40)	苯甲醚 (995)	BMP (50)
FB-100	PS (67)	溶剂黑27 (50), 溶剂绿28 (17), 染料-182 (22)	苯甲醚 (398), CHN (568)	BMP (96)
FB-101	PS (67)	溶剂黑27 (50), 溶剂绿28 (17)	苯甲醚 (398), CHN (568)	BMP (96)
FB-102	PS (67)	溶剂黑27 (100)	苯甲醚 (398), CHN (568)	BMP (96)

[0318] 表6:表2-5中所用的染料材料

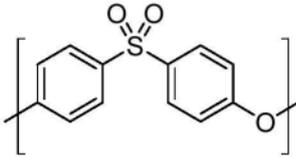
染料名称 /ID	声称的结构	染料名称 /ID	声称的结构
CDIAC		DATC	
染料-115		染料-117	
染料-126		染料-94	
染料-145		染料-133	
[0319] PDI2HD		RP	
BSR		LB	
AzoF1		SR111	
染料-165		染料-161	

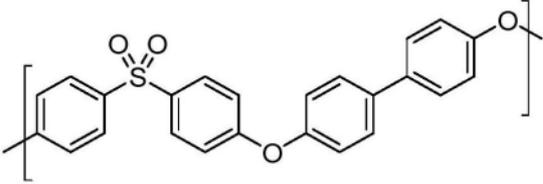
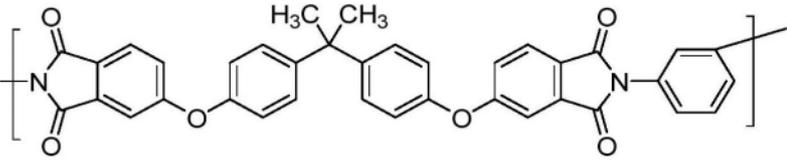
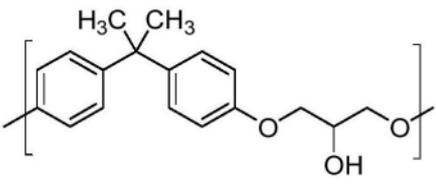
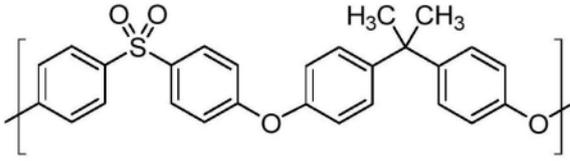
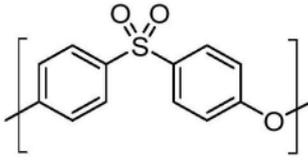
[0320]

染料-147		染料-182	
溶剂黑27		溶剂绿28	
染料757		染料6G	
染料B26			

[0321] 表7:表2-5中所用的聚合物的化学结构

[0322]

聚合物名称/ID	化学结构
POP	

PPS	
PEI	
[0323] PBE	
PS	
PES	

[0324] 实施例22:薄膜的制备

[0325] 旋涂法:薄膜(TF's)是在康宁EAGLE玻璃或塑料(PEN)基底上制得。用丙酮、肥皂水和IPA对基底进行清洗,并在沉积前将基底暴露于空气等离子体中。将配方产品旋涂(400-2000转/分)于基底上,在加热板上软烘(80~120℃,1~5分钟)后,得到约500-3500纳米厚的膜。

[0326] 狭缝型挤压式涂布:薄膜是在康宁EAGLE玻璃或塑料(PEN)基底上制得。用丙酮、肥皂水和IPA对基底进行清洗,并在沉积前将基底暴露于空气等离子体中。采用Ossilia狭缝涂布机(涂布间隙100~500um,涂布速率1~500mm/s)将配方产品涂于基底上,在加热板上软烘(80~120℃,1~5分钟)后,得到约500-3500纳米厚的膜。

[0327] 固化(UV-T-C):将薄膜在泛紫外光(flood UV light)(高压汞灯~0.3-5J/cm²)下固化,通过辐射引发交联,然后在200-250℃的烘箱中退火5-60min,使薄膜热交联。

[0328] 采用Dektak 150型轮廓仪测量薄膜的厚度。用Cary 50紫外-可见分光光度计测量染料薄膜在空气中的紫外-可见光谱。

[0329] 以颜色区分的薄膜(TF's)的详细信息如表8-11所示。TFY、TFR、TFG、TFB分别为黄色、红色、绿色、黑色薄膜。

[0330] 表8:玻璃基底上的黄色染料薄膜

[0331]

名称	基底	方法	配方	固化	厚度	透射率 (@ xx nm)
TFY-10	玻璃	旋涂	FY-10	无	560 nm	23% (433 nm)
TFY-18	玻璃	旋涂	FY-18	无	539 nm	15% (427 nm)
TFY-20	玻璃	旋涂	FY-20	无	542 nm	48% (408 nm)
TFY-21	玻璃	旋涂	FY-21	无	685 nm	17% (454 nm)
TFY-24	玻璃	旋涂	FY-24	无	762 nm	20% (410 nm)
TFY-25	玻璃	旋涂	FY-25	无	675 nm	32% (445 nm)
TFY-26	玻璃	旋涂	FY-26	UV-T-C	1.25 μm	4% (408nm)
TFY-27	玻璃	旋涂	FY-27	UV-T-C	1.04 μm	3% (447 nm)
TFY-38	玻璃	旋涂	FY-23	无	980 nm	9% (410 nm)
TFY-100	玻璃	旋涂	FY-100	UV-T-C	740 nm	12% (455 nm)
TFY-101	玻璃	旋涂	FY-101	UV-T-C	1.620 μm	10% (412 nm)
TFY-102	玻璃	旋涂	FY-102	UV-T-C	1.0 μm	15% (429 nm)

[0332] 表9:玻璃基底上的红色染料薄膜

[0333]

名称	基底	方法	配方	固化	厚度	透射率(@ xx nm)
TFR-4	玻璃	旋涂	FR-4	无	459 nm	78% (551 nm)
TFR-5	玻璃	旋涂	FR-5	无	466 nm	83% (476 nm)
TFR-6	玻璃	旋涂	FR-6	无	465 nm	88% (554 nm)
TFR-7	玻璃	旋涂	FR-7	无	490 nm	65% (507 nm)
TFR-8	玻璃	旋涂	FR-8	无	487 nm	21% (447 nm)
TFR-9	玻璃	旋涂	FR-9	无	497 nm	63% (507 nm)
TFR-10	玻璃	旋涂	FR-10	无	1.4 μm	7% (511 nm)
TFR-11	玻璃	旋涂	FR-11	无	692 nm	11% (504 nm)
TFR-19	玻璃	旋涂	FR-19	UV-T-C	1.22 μm	5% (559 nm)
TFR-101	玻璃	旋涂	FR-101	UV-T-C	1.58 μm	1.6% (555 nm)
TFR-102	玻璃	旋涂	FR-102	UV-T-C	1.56 μm	2.4% (558nm)
TFR-103	玻璃	旋涂	FR-103	UV-T-C	1.38 μm	3.7% (555 nm)
TFR-104	玻璃	旋涂	FR-104	UV-T-C	1.33 μm	4.3% (555 nm)
TFR-105	玻璃	旋涂	FR-105	UV-T-C	1.23 μm	5.5% (560 nm)
TFR-106	玻璃	旋涂	FR-106	UV-T-C	1.24 μm	3.6% (554 nm)
TFR-107	玻璃	旋涂	FR-107	UV-T-C	1.29 μm	4.1% (554 nm)

[0334]

TFR-108	玻璃	旋涂	FR-108	UV-T-C	1.29 μm	4.6% (554 nm)
TFR-109	玻璃	旋涂	FR-109	UV-T-C	1.77 μm	0.2% (561 nm)
TFR-110	玻璃	旋涂	FR-110	UV-T-C	0.4 μm	25% (542 nm)

[0335] 表10:玻璃基底上的绿色/蓝色染料薄膜

名称	基底	方法	配方	固化	厚度	透射率(@ xx nm)
TFG-100	玻璃	旋涂	FG-100	UV-T-C	1.59 μm	33% (664 nm), 20% (417nm)
TFG-101	玻璃	旋涂	FG-101	UV-T-C	1.57 μm	37% (713 nm), 30% (486nm)
TFBu-100	玻璃	旋涂	FBu-100	UV-T-C	1.31 μm	20% (530 nm), 10% (680 nm)

[0337] 表11:玻璃基底上的黑色染料薄膜

名称	基底	方法	配方	固化	厚度	透射率 (300~650 nm)
TFB-1	玻璃	旋涂	FB-1	UV-T-C	930 nm	< 22%
TFB-2	玻璃	旋涂	FB-2	UV-T-C	1.92 μm	< 2%
TFB-14	玻璃	旋涂	FB-14	UV-T-C	3.11 μm	< 3.2%
TFB-100	玻璃	旋涂	FB-100	UV-T-C	3.69 μm	< 1%
TFB-101	玻璃	旋涂	FB-101	UV-T-C	3.66 μm	< 1%
TFB-102	玻璃	旋涂	FB-102	UV-T-C	1.98 μm	< 1%

[0339] 实施例23:薄膜的表征,抗光刻性

[0340] 抗光刻性:将AZ650(AZ)光刻胶溶液旋涂(2000rpm,120min)于染料交联薄膜上,并在80℃下软烘1min,然后进行标准曝光(GH-line,30mJ/cm²),显影(TMAH 2.38%,1min),以及Ar和O₂干蚀刻和剥离(N300,80℃,2min)处理,以通过彩色膜上的孔界定轮廓。对光刻处理前后的透射光谱进行了测量和比较。表11收集了具有代表性的数据。

[0341] 表11:玻璃基板上的薄膜对于AZ光刻处理(PLP)的稳定性。

膜	PLP前的透射率(%)	PLP后的透射率(%)
TFY-100	12% (@ 455 nm)	17% (@ 455 nm)
TFY-101	10% (@ 412 nm)	11% (@ 412 nm)
TFR-19	5% (@ 555 nm)	5% (@ 555 nm)
TFR-101	1.6% (@ 555 nm)	1.6% (@ 555 nm)
TFR-102	2.4% (@ 558nm)	2.4% (@ 558nm)

[0343]	TFR-103	3.7% (@ 555 nm)	3.8% (@ 555 nm)
	TFR-104	4.3% (@ 555 nm)	4.4% (@ 555 nm)
	TFR-105	5.5% (@ 560 nm)	5.6% (@ 560 nm)
	TFR-106	3.6% (@ 554 nm)	4% (@ 554 nm)
	TFR-107	4.1% (@ 554 nm)	4.2% (@ 554 nm)
	TFR-108	4.6% (@ 554 nm)	4.6% (@ 554 nm)
	TFR-109	0.2% (@ 561 nm)	0.2% (@ 561 nm)
	TFG-100	33% (@ 664 nm), 20% (@ 417nm)	33% (@ 664 nm), 20% (@ 417nm)
	TFG-101	37% (@ 713 nm), 30% (@ 486nm)	50% (@ 713 nm), 40% (@ 486nm)
	TFB-100	< 1% (@ 300~650 nm)	< 1% (@ 300~650 nm)
	TFB-101	< 1% (@ 300~650 nm)	< 1% (@ 300~650 nm)
	TFB-102	< 1% (@ 300~650 nm)	< 1% (@ 300~650 nm)

[0344] 图2示出了由不同聚合物基体(如下表7所示)和聚合物基体中的相同红色染料染料-161组成的薄膜(TFR-19、TFR-101、TFR-103、TFR-107、TFR-109)的紫外可见光谱。图3示出了由同一聚合物基体、聚合物基体中的相同红色染料染料-161、不同的添加剂组成的薄膜(TFR-101、TFR-102、TFR-105、TFR-106)的紫外可见光谱。很明显,砜相关的官能团和BPA相关的官能团都能与多种添加剂进行有效交联,使得表11所示的经PLP处理后的膜的透射率的变化可以忽略不计。图4示出了由不同的颜色染料(分别为染料-115、染料-161、染料-149、溶剂黑27)和相同的聚合物基体、添加剂组成的薄膜(TFY-101、TFR-19、TFG-101、TFB-102)的紫外可见光谱,所有的薄膜都进行了有效的交联,使得表11所示的经PLP处理后的膜的透射率变化可以忽略不计,其进一步证明了本教导的通用性。

[0345] 图5A示出了典型的图案化膜(膜TFR-19)在AZ光刻处理(PLP)前后的紫外可见光谱;图5B是孔尺寸约为6 μm 的具有孔型图案的TFR-19膜的图片。

[0346] 对比例:按照实施例6制备薄膜(TFY-20、TFR-10、TFY-100、TFR-101、TFG-100、TFB-100),但没有交联步骤。将AZ650光刻胶溶液旋涂(2000rpm,120min)在染料薄膜上,并在80 $^{\circ}\text{C}$ 下软烘1min,然后进行标准曝光(GH-line,30mJ/cm²),显影(TMAH 2.38%,1min),Ar和O₂干蚀刻和剥离(N300,80 $^{\circ}\text{C}$,2min)处理。在经过光刻处理后这些膜没能留存(没有膜留在基底上)。

[0347] 实施例24:薄膜的表征,耐热性

[0348] 耐热性(Thermal Resistance):交联后,将薄膜在230 $^{\circ}\text{C}$ 下退火30min。对热处理前后的透射光谱进行了测量和比较。表13收集了代表性数据。图6示出了典型交联薄膜(膜TFY101)热退火前后的紫外可见光谱。

[0349] 表13:玻璃基板上的薄膜的热稳定性

[0350]	膜	退火前的透射率(%)	退火后的透射率(%)
--------	---	------------	------------

[0351]	TFY-101	10% (@ 412 nm)	11% (@ 412 nm)
	TFR-19	5% (@ 559 nm)	6% (@ 552 nm)
	TFG-100	33% (664 nm), 20% (417nm)	35% (664 nm), 18% (417nm)
	TFB-102	< 1% (@ 300~650 nm)	< 1% (@ 300~650 nm)

[0352] 实施例25:薄膜的表征,ITO制造稳定性

[0353] ITO制造过程的稳定性:采用溅射法沉积制备ITO膜(厚度为20~120nm),然后在N₂烘箱中于230℃退火30min。膜在退火后仍保持平整(smooth)。对ITO制备工艺前后的透射光谱进行了测量和比较。表14收集了代表性数据。图7示出了ITO制造工艺前后典型膜(膜TFR-19)的紫外可见光谱。

[0354] 表14:玻璃基板上的薄膜对于ITO制备工艺(ITO-FP)的稳定性。

[0355]	膜	进行ITO-FP前的透射率(%)	进行ITO-FP后的透射率(%)
	TFR-19	5% (@559nm)	3% (@559nm)
	TFB-102	<1% (@300~650nm)	<1% (@300~650nm)

[0356] 对比例:按照实施例6制备薄膜(TFY-21、TFR-11、TFR-19、TFB-102),但没有交联步骤。采用溅射法沉积制备ITO膜(厚度为20~120nm),然后在N₂烘箱中于230℃退火30min。在ITO退火后观察到明显的膜变形和拓扑不规则性。

[0357] 实施例26:薄膜的表征,对光照的稳定性

[0358] 耐光性:将薄膜暴露于人工太阳光(Newport太阳模拟器91160,274W)下2小时,记录并比较光照前后的透射光谱。表15收集了代表性数据。图8示出了典型交联薄膜(膜TFB-14)在太阳光照射(SLE)前后的紫外可见光谱。

[0359] 表15:玻璃基底上的薄膜对太阳光照射(SLE)的稳定性

[0360]	膜	太阳光照射前的透射率(%)	太阳光照射后的透射率(%)
	TFG-101	37% (@713nm), 30% (@486nm)	40% (@710nm), 31% (@486nm)
	TFB-14	<3.2% (@300~650nm)	<3.2% (@300~650nm)

[0361] 实施例27:薄膜的介电强度的表征

[0362] 介电强度测量:采用金属-绝缘体-金属(MIM)装置对薄膜的介电强度进行了研究。通过在玻璃基底上溅射银(100nm)制备MIM底电极,并用光刻技术将其制成直径为100~500um的圆形电极。按照实施例19沉积得到约500-3500nm的膜。通过在薄膜上溅射银(100nm)制备顶电极,并用光刻技术将其制成直径为100~500um的圆形电极。用探针站和Keithley 4200静电计测量漏电流和击穿电压。表16收集了代表性数据。图9示出了测得的典型交联薄膜(膜TFR-19)的漏电流。

[0363] 表16:玻璃基底上的薄膜的介电强度

[0364]	膜	漏电流 (A/cm ² , @ 1 MV/cm)	介电强度 (击穿电场, MV/cm)	介电常数 (k)
	TFR-19	< 10 ⁻⁷	> 1.5	3.2

[0365] 对比例:按照实施例24的描述在底电极(在玻璃基底上溅射约100nm的银,并通过光刻工艺制成直径为100~500um的圆形电极)上制备薄膜(TFR-19),但没有交联步骤。通过

在薄膜上溅射银(100nm)制备顶电极,并用光刻技术将其制成直径为100~500um的圆形电极。薄膜被顶电极的光刻工艺破坏(基底上没有薄膜残留)。

[0366] 通过上述示例可以看出,根据本公开制备的交联薄膜在保持良好的着色特性和介电性能的同时具有优异的工艺稳定性,而非交联薄膜无法在关键的制备步骤中留存。

[0367] 本公开的各种示例性实施方式包括但不限于如下所列权利要求的枚举实施例,其可以以任何数量和任何在技术上或逻辑上不一致的组合方式组合。本文所示的细节为示例并仅用于本公开的某些实施方式的说明性讨论,且是基于被认为是对于本公开的各种实施方式的原理和概念的最有用且易于理解的描述的理由提出。在这方面,没有试图以超出对本文所述方法的基本理解所必需的更详细的方式来显示与本公开的方法相关的细节,与示例相关的描述使本领域技术人员清楚地看到本公开的方法的几种形式如何在实践中体现。因此,在描述所公开的方法和装置之前,应理解本文所描述的各方面不限于特定的实施例、装置或设置,并且当然情况可能会有所不同。还应理解,本文使用的术语仅用于描述特定方面的目的,并且除非本文明确定义,否则并非对其进行限制。

[0368] 术语“一(a, an)”、“所述(the)”以及在描述本公开的方法的上下文中(特别是在以下实施方式和权利要求书的上下文中)使用的类似指代用语应被解释为同时包括单数和复数,除非本文另有说明或与上下文明显相矛盾。

[0369] 本文所描述的所有方法可以以任何合适的步骤顺序进行实施,除非本文另有说明或与上下文明显相矛盾。使用本文提供的任何以及所有示例,或示例性语言(例如,“诸如”)仅旨在更好地阐明本公开的方法,并且不对本公开的范围构成限制。说明书中的任何语言都不应被解释为表示本公开的方法的实施所必需的任何未要求权利的要素。

[0370] 除非上下文明确另有要求,否则在整个说明书和权利要求中,词语“包括(comprise, comprising)”等应在包含意义上解释,而不是在排他或穷尽意义上解释;也就是说,在“包括但不限于”的意义上。使用单数或复数的词语也分别包括复数和单数。此外,“本文(herein)”、“以上(above)”和“以下(below)”以及类似含义的词语,在本申请中使用,应指本申请作为一个整体,而不是指申请的任何特定部分。

[0371] 如本领域普通技术人员应理解的,本文公开的每个实施方式可以包括其特定的元件(element)、步骤、成分或组分,或者基本上由其特定的元件、步骤、成分或组分组成,或者由其特定的元件、步骤、成分或组分组成。本文中,过渡术语“包括”意指包括但不限于,并允许包括未指定的元件、步骤、成分或组分,甚至是大量包括。过渡短语“由…组成”不包括任何未指定的元件、步骤、成分或成分。过渡短语“基本上由……组成”将实施方式的范围限制为指定的元件、步骤、成分或组分以及对实施方式没有实质性影响的那些因素。

[0372] 除非另有规定,本文中所有的百分比、比率和比例均以重量计。

[0373] 尽管阐明本公开的宽泛范围的数值范围和参数是近似值,但在具体实施例中阐明的数值是尽可能精确地。然而,任何数值都固有地包含某些误差,这些必然误差是由在各自的测试测量中发现的标准偏差引起的。

[0374] 本公开的可选元件或实施方式的分组不应解释为对其进行的限制。每个群组的组成元素可以被单独提及并要求保护,也可以与该组的其他组成元素或本文中的其他元素任意组合要求保护。可以预期,由于为了便利和/或可专利性的原因,可以将群组内的一个或多个组成元素包含在群组中或从群组中删除。当发生任何此类包含或删除时,该说明书被

视为包含修改后的群组,从而满足所附权利要求书中的所有马库什群组的书面描述。

[0375] 本文描述了本公开的各个方面的一些实施方式,包括发明人已知用于实施本文所述方法的最佳方式。当然,在阅读了以上描述后,对于本领域的普通技术人员来说,这些所描述的实施方式的变化将变得显而易见。本技术人员将采用适当的此类变化,并且本公开的方法可以以不同于本文具体描述的方式实施。因此,本公开的范围包括所适用的法律允许的所附权利要求中所述主题的所有修改和等同替代。此外,上述要素在其所有可能变化中的任何组合都包含在本公开中,除非本文另有说明或与上下文明确相矛盾。

[0376] 本文使用的短语“至少一部分”用于表示至少需要一小部分数量,最多为全部可能的数量。

[0377] 最后,应理解本文的各种实施方式是对本公开的方法的说明。可以采用的其他修改包含在本公开的范围之内。因此,作为示例但并非限定,可以根据本文的教导采用方法的备选配置。因此,本公开的方法不限于精确展示和描述的方法。

[0378] 实施方式

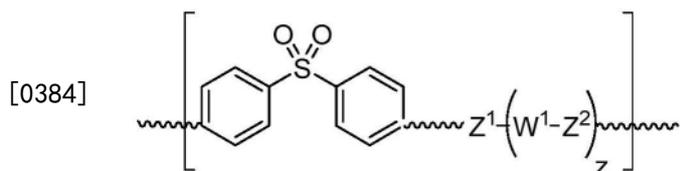
[0379] 实施方式1:一种有色介电聚合物材料,包括交联聚合物和分散在交联聚合物中的染料,其中该交联聚合物包括可交联组合物的交联产物,该可交联组合物包括含有双(亚苯基)砜残基和/或双酚A残基的第一聚合物。

[0380] 实施方式2:根据实施方式1的一种有色介电聚合物材料,其中第一聚合物含有双(亚苯基)砜残基。

[0381] 实施方式3:根据实施方式1的一种有色介电聚合物材料,其中第一聚合物含有至少5wt%,例如至少10wt%,或至少20wt%,或至少40wt%的双(亚苯基)砜残基。

[0382] 实施方式4:根据实施方式1-3中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中,第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000g/mol至约200,000g/mol。

[0383] 实施方式5:根据实施方式2或3的一种有色介电聚合物材料,其中第一聚合物具有结构式如下的重复单元:



[0385] 其中,

[0386] z 为0或1;

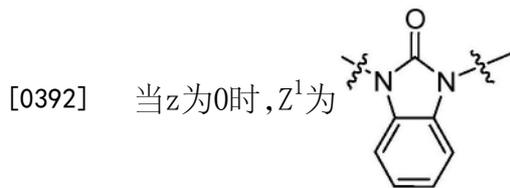
[0387] 每个 W^1 独立地为 $-\text{Ar}[-\text{Y}-\text{Ar}]_q-$,其中:

[0388] Ar 每次出现时独立地为 C_{6-18} 的二价芳基;

[0389] Y 每次出现时独立地选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)_r-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 和共价键,其中, R^1 和 R^2 每次出现时各自独立地选自 H 、卤素、 CN 、 C_{1-10} 的烷基以及 C_{1-10} 的卤代烷基;每个 R^3 选自 H 、 C_{1-10} 的烷基以及 C_{1-10} 的卤代烷基;每个 r 选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0390] q 选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

[0391] 每个 Z^1 和 Z^2 各自独立地选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^4-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{O}-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-$ 以及 $-\text{O}-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{Si}(\text{R}^6)_2-\text{CHR}^5\text{CHR}^5-\text{O}-$,其中 a 为1~5,每个 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为 H 或甲基;或者,



[0393] 其中,第一聚合物的重均分子量 (M_w) 为约1,000至约200,000。

[0394] 实施方式6:根据实施方式5的一种有色介电聚合物材料,其中 z 为1。

[0395] 实施方式7:根据实施方式5的一种有色介电聚合物材料,其中 z 为0。

[0396] 实施方式8:根据实施方式5-7中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个 Z^1 和 Z^2 为0或S。

[0397] 实施方式9:根据实施方式5-7中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个 Z^1 和 Z^2 为0。

[0398] 实施方式10:根据实施方式5的一种有色介电聚合物,其中 z 为0, Z^1 为-0-或-0-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-。

[0399] 实施方式11:根据实施方式5的一种有色介电聚合物,其中 z 为0, Z^1 为-0-或-0-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-0-。

[0400] 实施方式12:根据实施方式5的一种有色介电聚合物,其中 z 为1, Z^1 为-0-CH₂-, Z^2 为-CH₂-0-。

[0401] 实施方式13:根据实施方式5-12中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个Ar为亚苯基、亚萘基、亚恶二唑基、1,3-二氢-2H-苯并[d]咪唑-2-酮二基或异吲哚啉1,3-二酮二基,例如亚苯基或亚萘基。

[0402] 实施方式14:根据实施方式5-13中任一项的一种有色介电聚合物,其中每个Ar被选自甲基、乙基、三氟甲基和氟的一个或多个取代基取代。

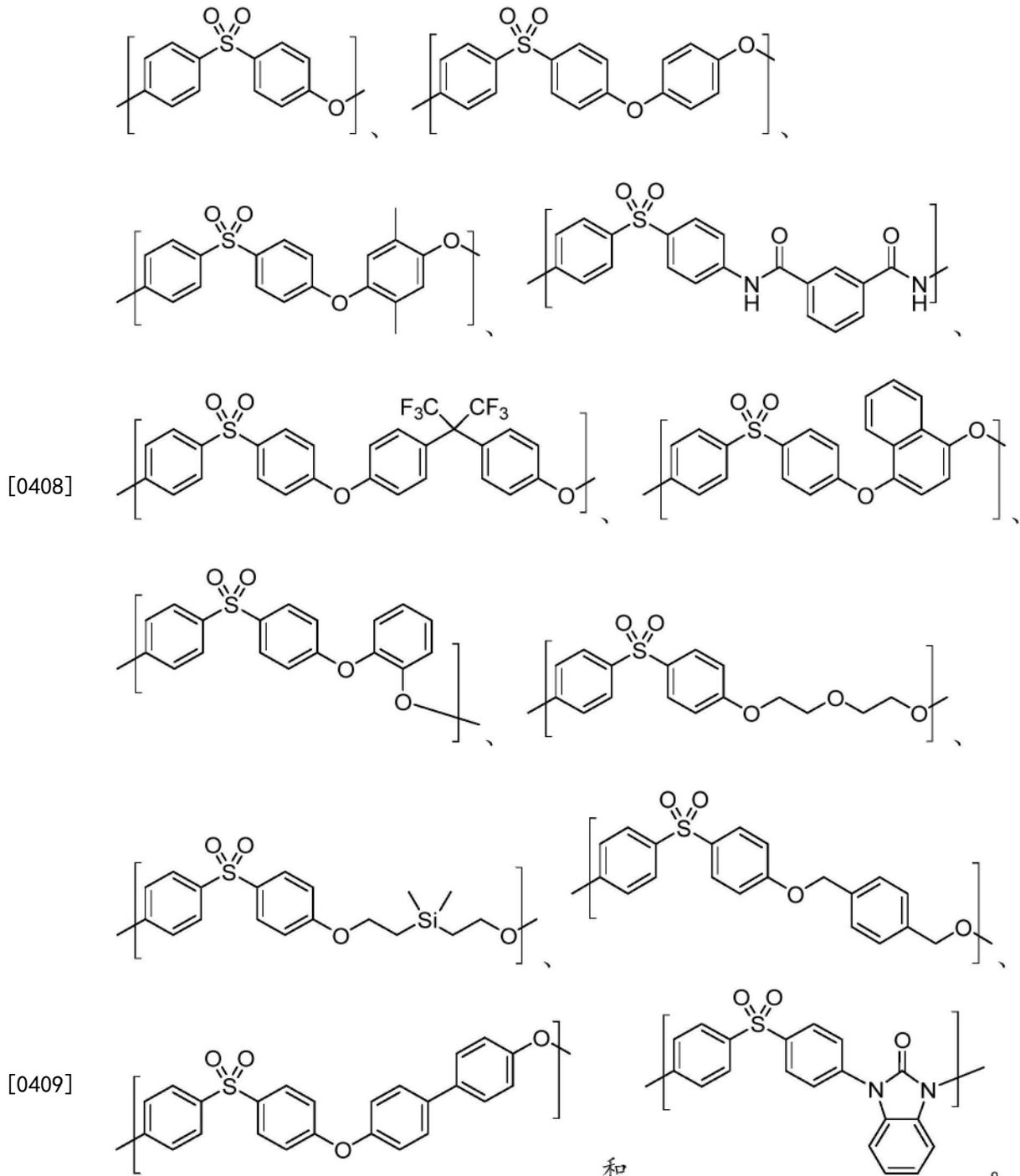
[0403] 实施方式15:根据实施方式5-14中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个Y为-0-、共价键或-(CR¹R²)_r-。

[0404] 实施方式16:根据实施方式5-15中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个 r 为1,例如,每个Y为-C(CH₃)₂-或-C(CF₃)₂-。

[0405] 实施方式17:根据实施方式5-16中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个 q 为0。

[0406] 实施方式18:根据实施方式5-16中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个 q 为1、2或3,例如1。

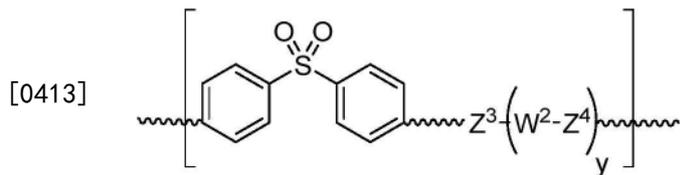
[0407] 实施方式19:根据实施方式1-16中任一项的一种有色介电聚合物,其中第一聚合物包括选自如下结构的重复单元:



[0410] 实施方式20:根据实施方式1-19中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中第一聚合物含有双酚A残基。

[0411] 实施方式21:根据实施方式1-20中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中第一聚合物含有至少5wt%,例如至少10wt%,或至少20wt%,或至少35wt%的双酚A残基。

[0412] 实施方式22:根据实施方式121中任一项的一种有色介电聚合物,其中第一聚合物具有结构式如下的重复单元:



[0414] 其中

[0415] y为0或1;

[0416] 每个W²独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-，其中:

[0417] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基;

[0418] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-S(O)-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键,其中,R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0419] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

[0420] 每个Z³和Z⁴各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-、-OCH₂CH(OH)CH₂-O-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-,其中a为1~5,每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基;

[0421] 其中,第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。

[0422] 实施方式23:根据实施方式22的一种有色介电聚合物材料,其中y为1。

[0423] 实施方式24:根据实施方式22的一种有色介电聚合物材料,其中y为0。

[0424] 实施方式25:根据实施方式22-24中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个Z³和Z⁴为O或S。

[0425] 实施方式26:根据实施方式22-24中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个Z³和Z⁴为O。

[0426] 实施方式27:根据实施方式22的一种有色介电聚合物,其中y为0,Z³为-O-或-O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-。

[0427] 实施方式28:根据实施方式22的一种有色介电聚合物,其中y为0,Z³为-O-或-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-。

[0428] 实施方式29:根据实施方式22的一种有色介电聚合物,其中y为1,Z³为-O-CH₂- ,Z⁴为-CH₂-O-。

[0429] 实施方式30:根据实施方式22的一种有色介电聚合物,其中y为1,Z³为-OC(O)-或-NR⁴C(O)- ,Z⁴为-C(O)O-或-C(O)NR⁴-。

[0430] 实施方式31:根据实施方式22-30中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个Ar为亚苯基、亚萘基、及亚恶二唑基、1,3-二氢-2H-苯并[d]咪唑-2-酮二基、或异吲哚啉1,3-二酮二基,例如亚苯基或亚萘基。

[0431] 实施方式32:根据实施方式22-31中任一项的一种有色介电聚合物,其中每个Ar被选自甲基、乙基、三氟甲基和氟的一个或多个取代基取代。

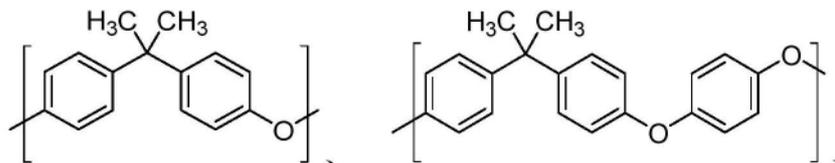
[0432] 实施方式33:根据实施方式22-32中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个Y为-O-、共价键或-(CR¹R²)_r-。

[0433] 实施方式34:根据实施方式22-33中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个r为1,例如每个Y为-C(CH₃)₂-或-C(CF₃)₂-。

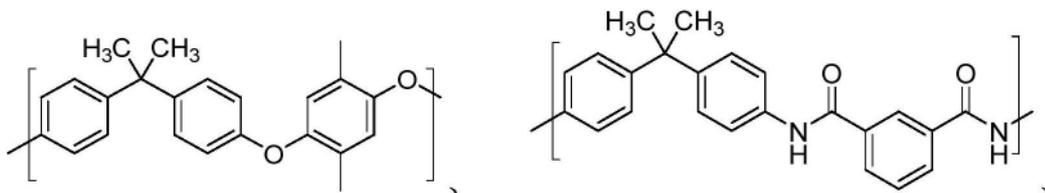
[0434] 实施方式35:根据实施方式22-34中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中每个q为0。

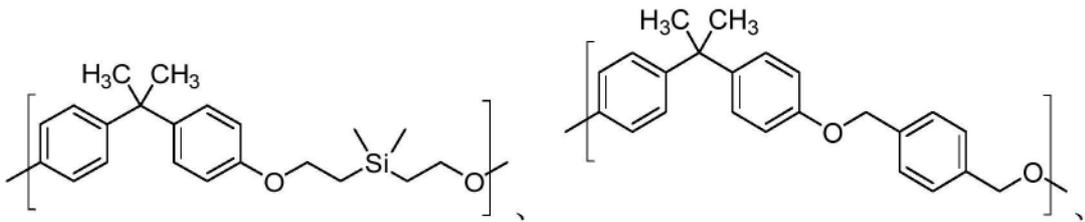
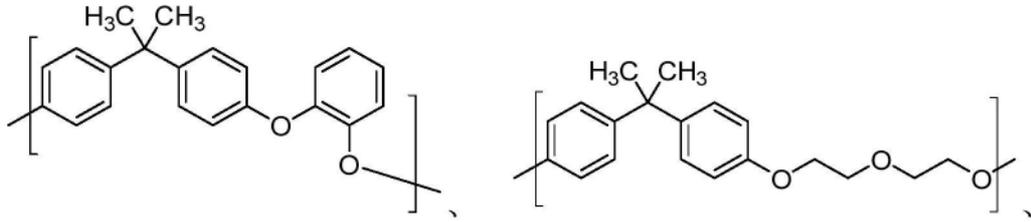
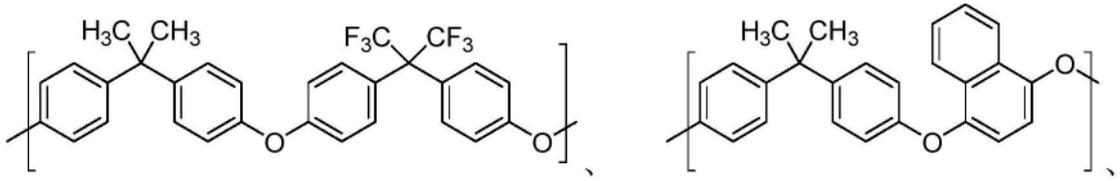
[0435] 实施方式36:根据实施方式22-35中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中q为1、2或3,例如1。

[0436] 实施方式37:根据实施方式1-36中任一项的一种有色介电聚合物,其中第一聚合物包括选自如下结构的重复单元:

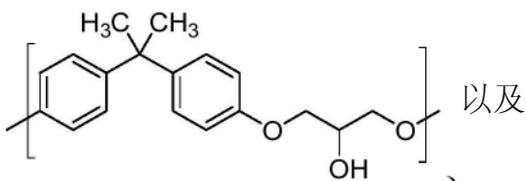
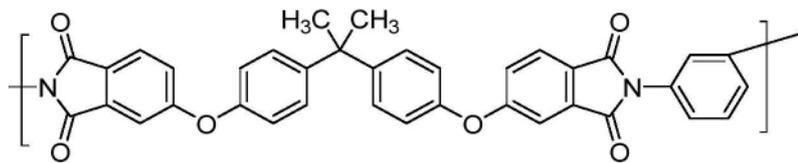
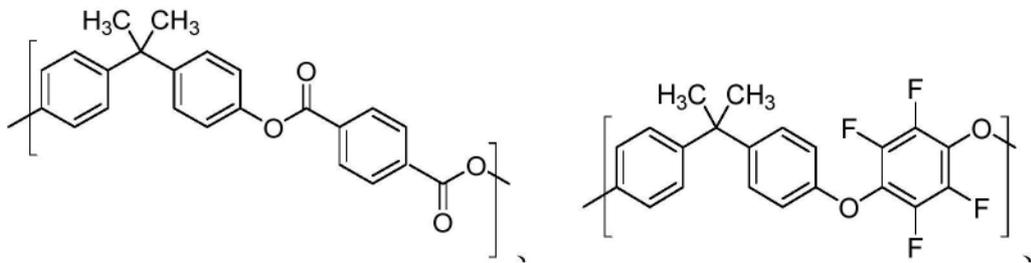
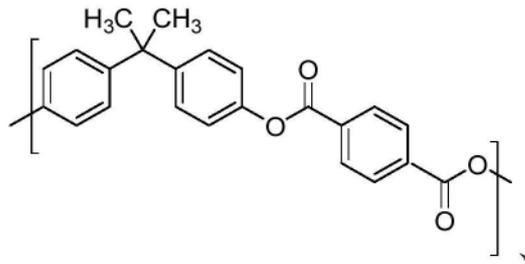


[0437]

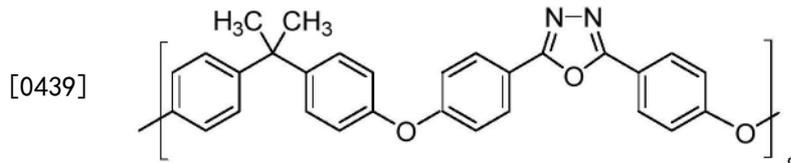




[0438]



以及

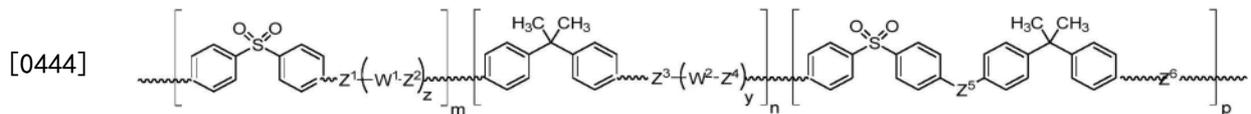


[0440] 实施方式38:根据实施方式1-37中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中第一聚合物含有双(亚苯基)砜残基和双酚A残基。

[0441] 实施方式39:根据实施方式38的一种有色介电聚合物材料,其中第一聚合物含有至少5wt% (例如至少10wt%) 的双(亚苯基)砜残基,以及至少5wt% (例如至少10wt%) 的双酚A残基。

[0442] 实施方式40:根据实施方式38的一种有色介电聚合物材料,其中第一聚合物含有至少20wt% (例如至少35wt%) 的双(亚苯基)砜残基,以及至少20wt% (例如至少35wt%) 的双酚A残基。

[0443] 实施方式41:根据实施方式1-40中任一项的一种有色介电聚合物,其中第一聚合物具有下式的结构:



[0445] 其中,

[0446] z为0或1;

[0447] 每个W¹独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-,其中:

[0448] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基;

[0449] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键,其中,R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0450] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

[0451] 每个Z¹和Z²各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-CH₂-O-、-O-CH₂-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-、-OCH₂CH(OH)CH₂-O-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-,其中a为1~5,每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基,

[0452] 条件是W¹不是双酚A残基;

[0453] y为0或1;

[0454] 每个W²独立地为-Ar[-Y-Ar]_q-,其中:

[0455] Ar每次出现时独立地为C₆₋₁₈的二价芳基;

[0456] Y每次出现时独立地选自-O-、-S-、-S(O)₂-、-(CR¹R²)_r-、-NR³-、-C(O)-和共价键,其中,R¹和R²每次出现时各自独立地选自H、卤素、CN、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个R³选自H、C₁₋₁₀的烷基以及C₁₋₁₀的卤代烷基;每个r选自1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;

[0457] q选自0、1、2、3、4、5、6、7、8、9和10;以及

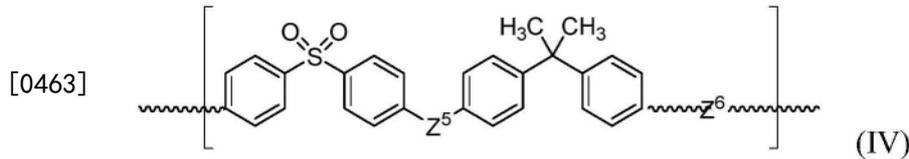
[0458] 每个Z³和Z⁴各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-NR⁴-、-C(O)O-、-OC(O)-、-NR⁴-C(O)-、-C(O)-NR⁴-、O-(CHR⁵CHR⁵-O)_a-、-OCH₂CH(OH)CH₂-O-以及-O-CHR⁵CHR⁵-Si(R⁶)₂-CHR⁵CHR⁵-O-,其中a为1~5,每个R⁴、R⁵和R⁶各自独立地为H或甲基;

[0459] 每个 Z^5 和 Z^6 各自独立地选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-NR^4-C(O)-$ 、 $-C(O)-NR^4-$ 、 $-O-(CHR^5CHR^5-O)_a-$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2-O-$ 以及 $-O-CHR^5CHR^5-Si(R^6)_2-CHR^5CHR^5-O-$ ，其中 a 为1~5，每个 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为H或甲基；

[0460] 其中，第一聚合物的重均分子量(M_w)为约1,000至约200,000。

[0461] 实施方式42:根据实施方式41的一种有色介电聚合物材料，其中 $m+n+p=1$ 。

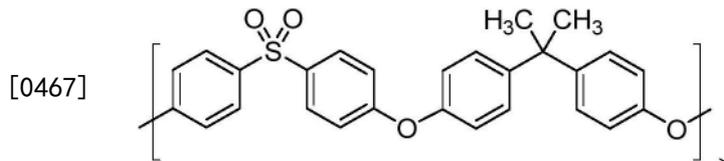
[0462] 实施方式43:根据实施方式1-42中任一项的一种有色介电聚合物材料，具有结构式(IV)的重复单元：

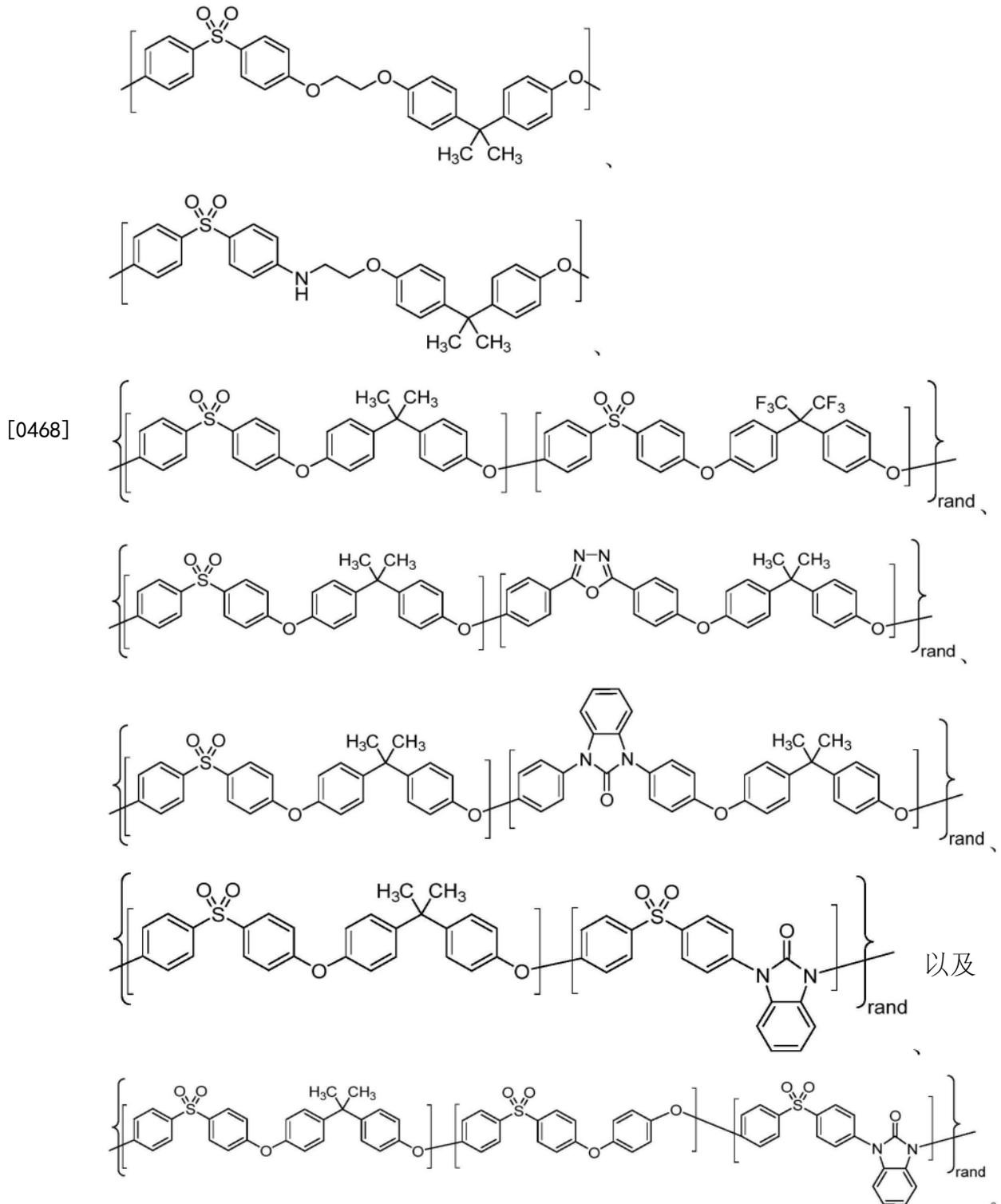


[0464] 其中每个 Z^5 和 Z^6 各自独立地选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-NR^4-C(O)-$ 、 $-C(O)-NR^4-$ 、 $-O-(CHR^5CHR^5-O)_a-$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2-O-$ 以及 $-O-CHR^5CHR^5-Si(R^6)_2-CHR^5CHR^5-O-$ ，其中 a 为1~5，每个 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为H或甲基。

[0465] 实施方式44:根据实施方式41-43中任一项的一种有色介电聚合物材料，其中每个 Z^5 和 Z^6 为O。

[0466] 实施方式45:根据实施方式1、38-44中任一项的一种有色介电聚合物，其中第一聚合物包括选自如下结构的重复单元：





[0469] 实施方式46:根据实施方式1-45中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中可交联组合物包括例如选自多官能(甲基)丙烯酸酯、多官能马来酰亚胺和多官能环氧化物的多官能交联剂。

[0470] 实施方式47:根据实施方式1-45中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中可交联组合物包括多官能环氧化物。

[0471] 实施方式48:根据实施方式1-45中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中可交联组合物包括多官能(甲基)丙烯酸酯,例如多官能丙烯酸酯。

[0472] 实施方式49:根据实施方式1-45中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中可交联组合物包括多官能马来酰亚胺。

[0473] 实施方式50:根据实施方式1-49中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中可交联组合物包括光引发剂。

[0474] 实施方式51:根据实施方式1-50中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中交联聚合物在1MHz的介电常数为2~8(例如2~7,或2~6,或2~5,或2.5~8,或2.5~7,或2.5~6,或2.5~5,或3~8,或3~7,或3~6,或3~5)。

[0475] 实施方式52:根据实施方式1-51中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述染料包括花二酰亚胺染料、萘二酰亚胺染料、萘单酰亚胺染料、花染料、蒽醌染料、醌染料、酚啉染料、偶氮染料、三芳基甲烷染料、过渡金属配合物染料、花青染料、吩恶嗪染料、吡啶染料、氧杂蒽染料、香豆素染料、硝基染料、茚染料、卟啉染料、酞菁染料和金属络合染料中的一种或多种。

[0476] 实施方式53:根据实施方式1-52中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述染料包括离子染料,例如,其中离子染料为染料757、染料-6G或染料Bu26。

[0477] 实施方式54:根据实施方式1-53中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中有色介电聚合物材料中的染料的含量为至少1wt%,例如至少3wt%、至少10wt%或至少50wt%。

[0478] 实施方式55:根据实施方式1-53中任一项的有色介电聚合物材料,其中有色介电聚合物材料中的染料的含量为1-80wt%,例如1-80wt%,或1-50wt%,或1-20wt%,或3-80wt%,或3-50wt%,或3-20wt%,或3-10wt%,或5-80wt%,或5-50wt%,或5-30wt%,或5-20wt%,或10-80wt%,或10-50wt%,或20-80wt%,或20-50wt%。

[0479] 实施方式56:根据实施方式1-55中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述材料以物体(例如膜)的形式存在,该物体在380-450nm(紫色)、450-495nm(蓝色)、495-570nm(绿色)、570-590nm(黄色)、590-620nm(橙色)或620-750nm(红色)范围内的一个或多个波长处的最大透射率至少为50%(例如,至少75%,至少90%)。

[0480] 实施方式57:根据实施方式56的有色介电聚合物材料,其中上述物体在380-450nm(紫色)、450-495nm(蓝色)、495-570nm(绿色)、570-590nm(黄色)、590-620nm(橙色)或620-750nm(红色)范围内的一个或多个波长处的最小透射率不超过20%(例如,不超过10%或不超5%)。

[0481] 实施方式58:根据实施方式1-57中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述材料以物体(例如膜)的形式存在,该物体对于380-750nm波长范围的光的总透射率不超过20%,例如不超过10%,不超过5%,或者甚至不超过1%。

[0482] 实施方式59:根据实施方式55-57中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述物体的厚度不超过1毫米,例如不超过100微米,不超过50微米,或者甚至不超过10微米。

[0483] 实施方式60:根据实施方式55-57中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述物体的厚度为0.05-100微米,例如,0.05-50微米,或0.05-10微米,或0.05-5微米,或0.05-2微米,或0.05-1微米,或0.1-100微米,或0.1-50微米,或0.1-10微米,或0.1-5微米,或0.1-2微米,或0.1-1微米,或0.2-100微米,或0.2-50微米,或0.2-10微米,或0.2-5微米,或0.2-2微米,或0.2-1微米。

[0484] 实施方式61:根据实施方式1-60中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述染料

在380-750nm波长范围内的至少一个波长处具有至少 $8,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的摩尔吸收率。

[0485] 实施方式62:根据实施方式1-61中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述材料不包含颜料。

[0486] 实施方式63:根据实施方式1-62中任一项的有色介电聚合物材料,其介电常数小于等于6,例如小于等于5,或小于等于4,或小于等于3。

[0487] 实施方式64:根据实施方式1-63中任一项的有色介电聚合物材料,其1MHz的介电常数为2~6,例如2~5,或2~4,或2~3。

[0488] 实施方式65:根据实施方式1-64中任一项的有色介电聚合物材料,其中上述有色介电聚合物材料的介电强度(击穿电场)不小于 1MV/cm (例如至少 1MV/cm ,或 1.5MV/cm ,或 2MV/cm ,或 2.5MV/cm ,或 3MV/cm)。

[0489] 实施方式66:根据实施方式1-65中任一项的有色介电聚合物材料,其以膜的形式存在,该膜的厚度不超过 $4\mu\text{m}$ (例如,不超过 $3.5\mu\text{m}$,或不超过 $3\mu\text{m}$,或不超过 $2.5\mu\text{m}$,或不超过 $2\mu\text{m}$,或不超过 $1.5\mu\text{m}$)。

[0490] 实施方式67:根据实施方式1-66中任一项的有色介电聚合物材料,其以膜的形式存在,该膜的厚度至少为 50nm (例如,至少为 100nm ,至少为 200nm 或至少为 500nm)。

[0491] 实施方式68:根据实施方式1-67中任一项的有色介电聚合物材料,其以膜的形式存在,该膜的厚度为 $0.05-100$ 微米,例如, $0.05-50$ 微米,或 $0.05-10$ 微米,或 $0.05-5$ 微米,或 $0.05-2$ 微米,或 $0.05-1$ 微米,或 $0.1-100$ 微米,或 $0.1-50$ 微米,或 $0.1-10$ 微米,或 $0.1-5$ 微米,或 $0.1-2$ 微米,或 $0.1-1$ 微米,或 $0.2-100$ 微米,或 $0.2-50$ 微米,或 $0.2-10$ 微米,或 $0.2-5$ 微米,或 $0.2-2$ 微米,或 $0.2-1$ 微米。

[0492] 实施方式69:根据实施方式1-68中任一项的一种有色介电聚合物材料,其中,在 1.0MV/cm 的电场下,上述交联合聚合物的漏电流密度不超过 $1 \times 10^{-8}\text{A/cm}^2$ 。

[0493] 实施方式70:一种器件,包括实施方式1-69中任一项的有色介电聚合物材料的膜,该膜可选地与透明导电氧化物膜相接触。

[0494] 实施方式71:实施方式70的器件,其中上述有色介电聚合物材料以膜的形式存在,该膜的厚度不超过 $4\mu\text{m}$ (例如,不超过 $3.5\mu\text{m}$,或不超过 $3\mu\text{m}$,或不超过 $2.5\mu\text{m}$,或不超过 $2\mu\text{m}$,或不超过 $1.5\mu\text{m}$)。

[0495] 实施方式72:实施方式69或71的器件,其中上述有色介电聚合物材料以膜的形式存在,该膜的厚度至少为 50nm (例如,至少为 100nm ,或至少为 200nm 或至少为 500nm)。

[0496] 实施方式73:实施方式70-72中任一项的器件,其中上述有色介电聚合物材料的膜是先通过旋转涂布、狭缝涂布、夹缝式挤压型涂布或刮刀涂布,然后通过辐射曝露或热曝露进行交联制得。

[0497] 实施方式74:实施方式70-73中任一项的器件,其中通过溅射然后退火将透明导电氧化物电极沉积在有色介电聚合物材料膜上。

[0498] 实施方式75:实施方式74的器件,其中上述有色介电聚合物材料的溅射和退火后的最大透射率在溅射和退火前的最大透射率的20%以内。

[0499] 实施方式76:实施方式70-75中任一项的器件,其为液晶盒,该液晶盒包括:

[0500] 具有顶表面的第一盒板,该第一盒板包括:

[0501] 第一透明基底;

- [0502] 设置于第一透明基底上的有色介电聚合物材料;以及
- [0503] 设置于有色介电聚合物材料上的第一透明导电氧化物膜,该透明导电氧化物位于第一盒板顶表面的100nm范围内;
- [0504] 具有顶表面的第二盒板,该第二盒板包括:
- [0505] 第二透明基底;
- [0506] 设置于第二透明基底上的第二透明导电氧化物膜,该透明导电氧化物位于第二盒板顶表面的100nm范围内;
- [0507] 一个或多个垫环,设置于第一盒板的顶表面与第二盒板的顶表面之间,该一个或多个垫环限定了液晶盒的侧边缘;以及
- [0508] 液晶材料,设置于由第一盒板的顶表面、第二盒板的顶表面和一个或多个垫环所限定的容积内。
- [0509] 实施方式77:实施方式70-75中任一项的器件,其为用于提供彩色光的器件,该器件包括可操作性地耦合到光源的有色介电聚合物材料,用于过滤从该光源发出的在显示方向上的光。
- [0510] 实施方式78:一种制造实施方式70-77中任一项的器件的方法,包括:
- [0511] 形成有色介电聚合物材料的膜;
- [0512] 通过溅射沉积与上述膜相邻的透明导电氧化物电极;以及
- [0513] 在至少200°C的温度下退火至少10分钟(例如不超过24小时)。

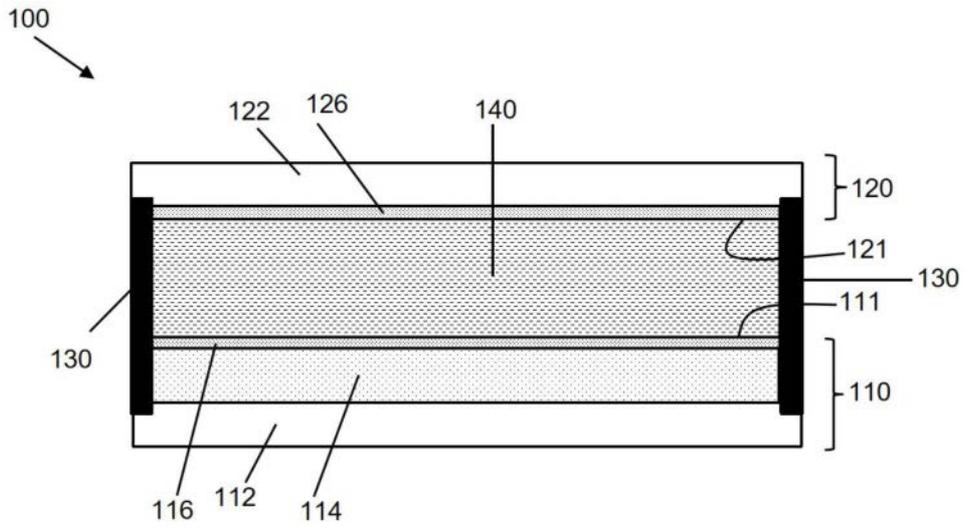


图1A

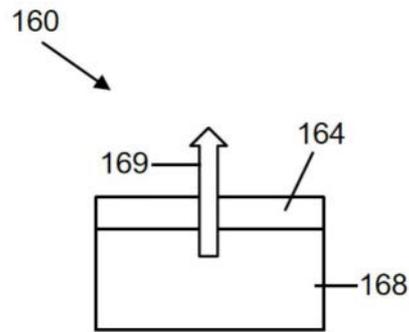


图1B

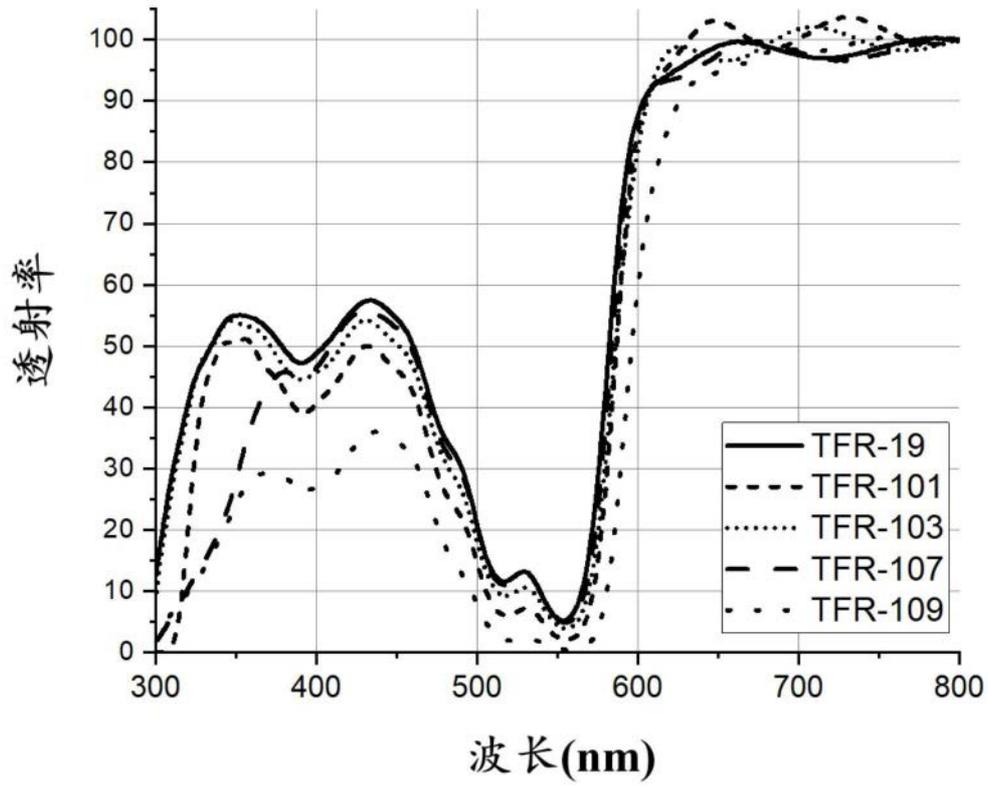


图2

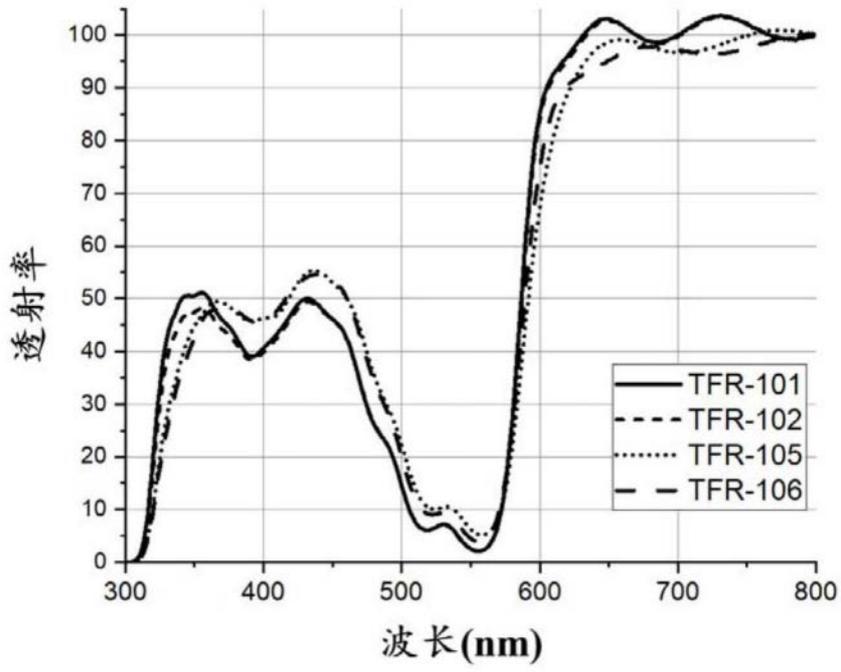


图3

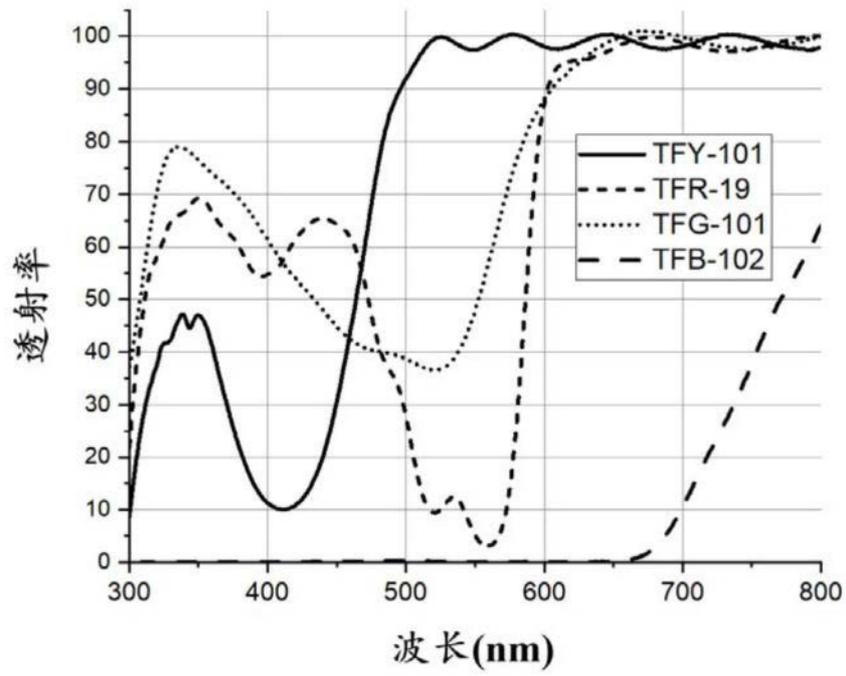


图4

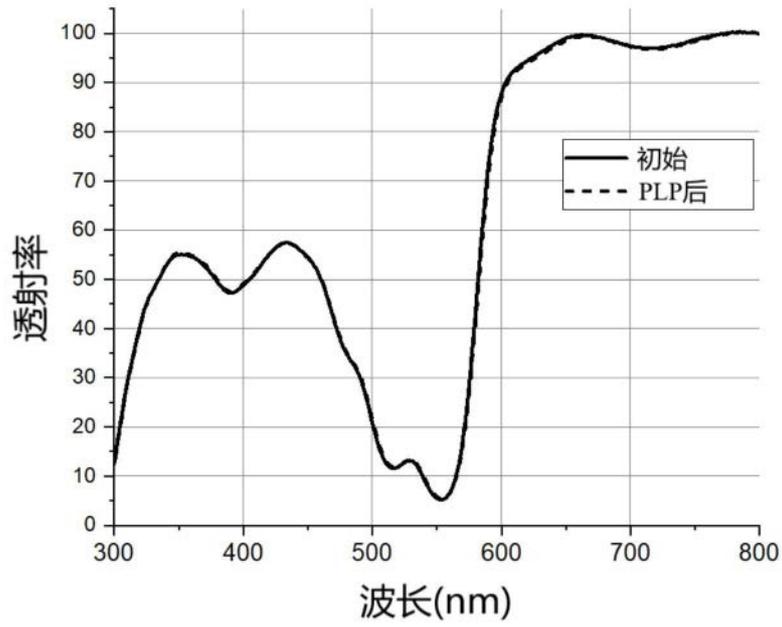


图5A

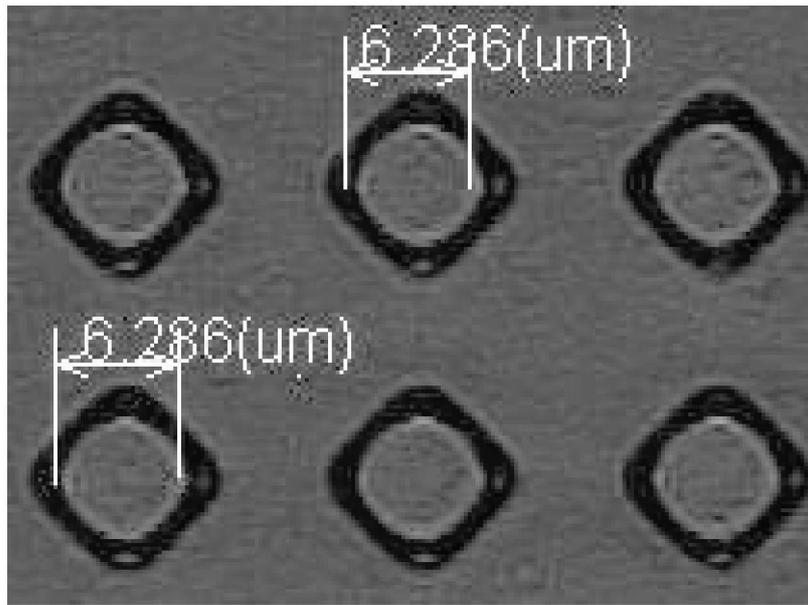


图5B

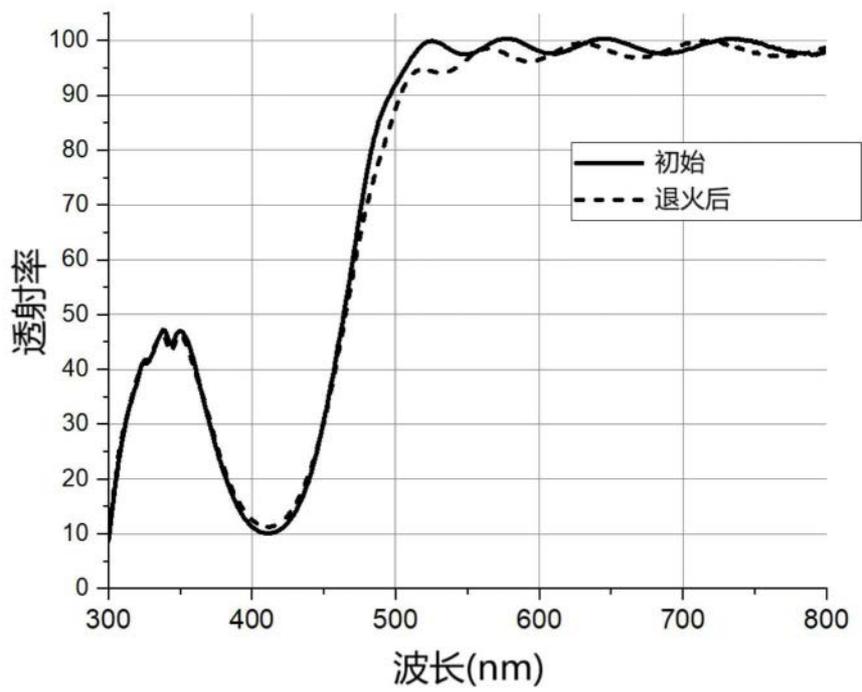


图6

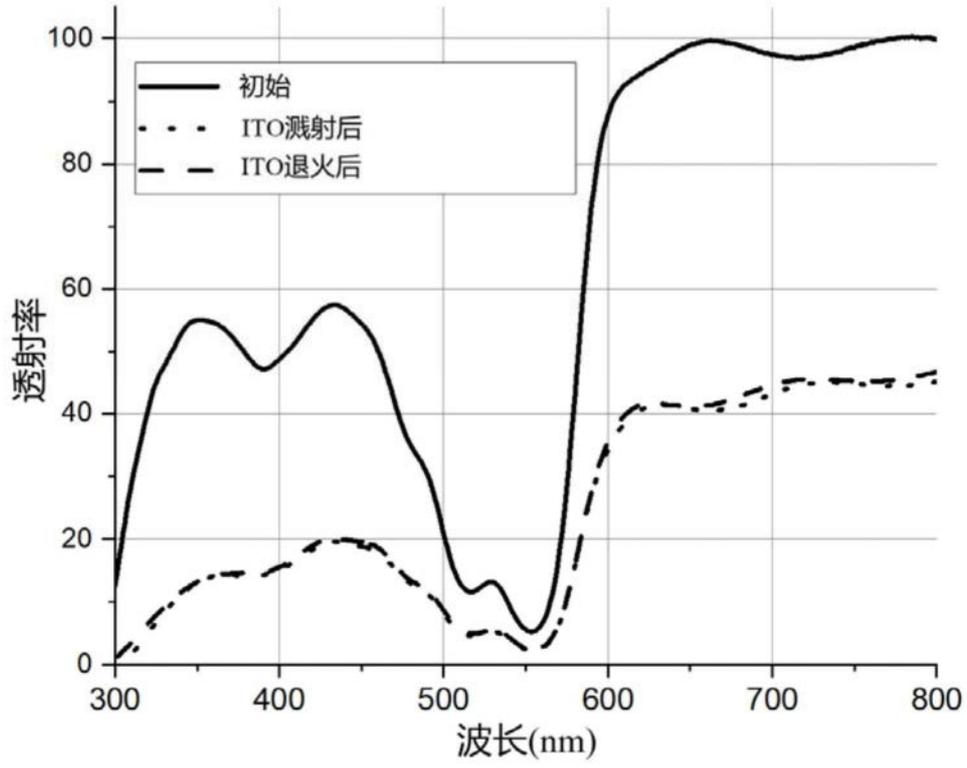


图7

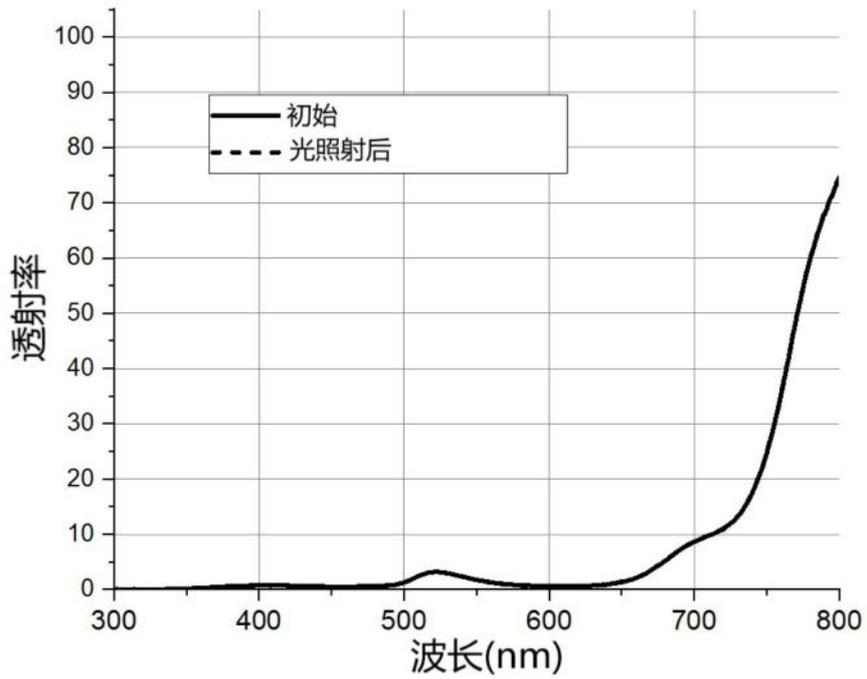


图8

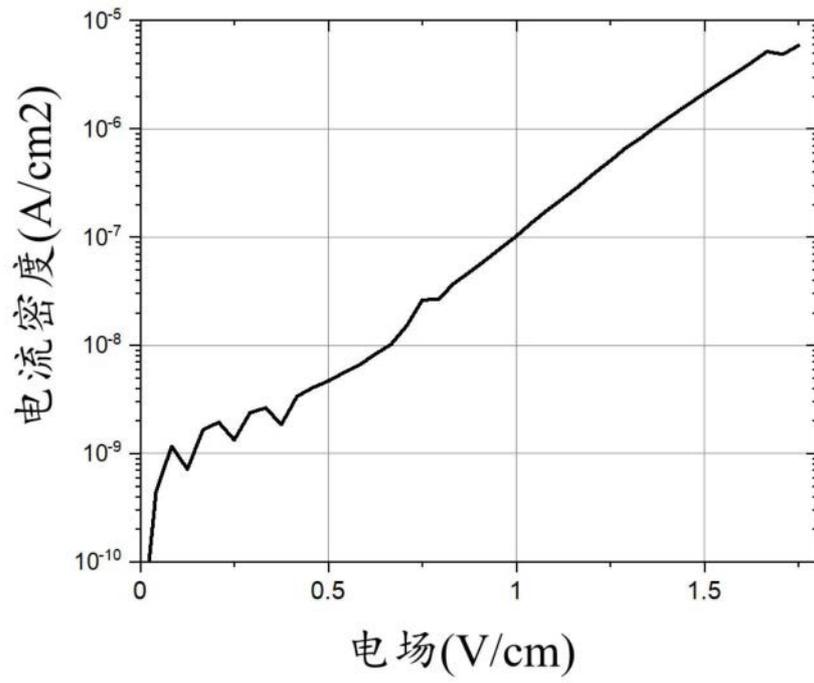


图9