



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101238756 B

(45) 授权公告日 2010.10.06

(21) 申请号 200680028773.4

(22) 申请日 2006.07.19

(30) 优先权数据

102005037734.3 2005.08.10 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.02.03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/007105 2006.07.19

(87) PCT申请的公布数据

W02007/017066 DE 2007.02.15

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 阿尔内·比辛 勒内·朔伊里奇

尼尔斯·舒尔特 奥雷莉·法尔库

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2005014689 A2, 2005.02.17, 全文.

JP 2005005226 A, 全文.

WO 2004037887 A2, 2004.05.06, 全文.

US 2005153167 A1, 2005.07.14, 全文.

EP 1516902 A1, 2005.03.23, 全文.

审查员 陈彬

权利要求书 3 页 说明书 17 页

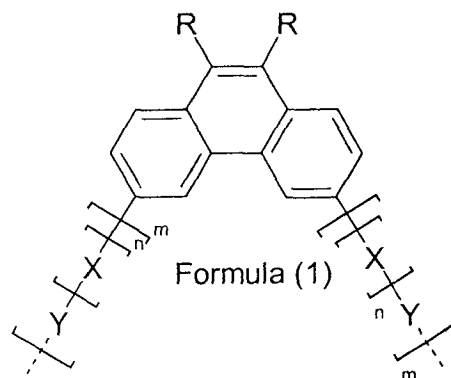
(54) 发明名称

电致发光聚合物和其用途

(57) 摘要

本发明涉及包括至少 5mol% 通式 (1) 结构单元的电致发光聚合物和其用途。本发明的聚合物显示出改进的效率和更长的寿命,特别是当用于聚合有机发光二极管时。

1. 一种包括至少 5mol% 通式 (1) 单元的聚合物：



其中使用的符号和标记具有以下含义：

R 在每一次出现中相同或者不同的是 H、具有 1-40 个碳原子的直链、支链或环烷基链，其可被 R^1 取代，且此外其中一个或多个非相邻的碳原子可以被 $=N-R^1$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CR^1=CR^1-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代，和此外其中一个或多个 H 原子可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 取代，或具有 2-40 个碳原子的芳香族或杂芳香族环系，此外所述芳香族或杂芳香族环系可被一个或多个基团 R^1 取代；此处所述两个基团 R 还可以彼此一起形成其他的单或者多环的、芳香族或脂族环系；

X 在每一次出现中相同或者不同地是 $-CR^1=CR^1-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 $=N-Ar-$ ；

Y 在每一次出现中相同或者不同地是具有 2-40 个碳原子的二价芳香族或杂芳香族环系，所述二价芳香族或杂芳香族环系可以是未取代的或可被一个或多个基团 R^1 取代；

R^1 在每一次出现中相同或者不同地是 H、具有 1-22 个碳原子的直链、支链、环烷基或烷氧基链，此外其中一个或多个非相邻的碳原子可以被 $=N-R^2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CR^2=CR^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代，和此外其中一个或多个 H 原子可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 取代，或具有 5-40 个碳原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基，另外所述芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基可以被一个或多个非芳基 R^2 取代；此处两个或多个基团 R^1 还可以彼此和 / 或与 R 形成环系；或 F、Cl、Br、I、CN、 $N(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 或 $B(R^2)_2$ ；

R^2 在每一次出现中相同或者不同地是 H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团；

Ar 在每一次出现中相同或者不同地是具有 2-40 个碳原子的一价芳香族或杂芳香族环系，所述一价芳香族或杂芳香族环系可以是未取代的或被 R^1 取代；

n 在每一次出现中相同或者不同地是 0 或 1；

m 在每一次出现中相同或者不同地是 0、1 或 2；和

此处虚线键表示聚合物中的链接。

2. 权利要求 1 的聚合物，其特征在于它们是共轭或部分共轭的聚合物。

3. 权利要求 1 或 2 的聚合物，其特征在于除通式 (1) 的单元之外，它们还包括其他的结构单元。

4. 权利要求 1 的聚合物，其特征在于除通式 (1) 的单元之外，它们还包括能提高空穴注入和 / 或传输特性的其他结构单元，所述其他结构单元选自三芳胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噻酮、二氢吩噻、噻蒎、二苯并对二噻英、酚氧硫杂环己炔、呋唑、甘菊环、噻吩、吡咯和呋喃衍生物，或其他的具有高 HOMO 的含 O、S 或者 N 的杂环化合物。

5. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于除通式 (1) 的单元之外，它们还包括能提高电

子注入和 / 或传输特性的其他结构单元,所述其他结构单元选自吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、喹喔啉或二氮蒽衍生物,以及三芳基硼烷和其他的具有低 LUMO 的含 O、S 或者 N 的杂环化合物。

6. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于除通式 (1) 的单元之外,它们还包括其他的结构单元,所述其他结构单元具有权利要求 4 和 5 的独立单元的组合。

7. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于除通式 (1) 的单元之外,它们还包括其他的结构单元,所述其他结构单元使发射特性变化达到这样的程度,即可以致获得电致磷光而不是电致荧光。

8. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于除通式 (1) 的单元之外,它们还包括改进从单重态到三重态的跃迁的其他结构单元,所述其他结构单元选自呋唑和桥接呋唑二聚物单元、酮、氧化膦、亚砷、砷或硅烷衍生物。

9. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于除通式 (1) 的单元之外,它们还包括影响聚合物形态和 / 或发光颜色的其他结构单元,所述其他结构单元选自 1,4- 亚苯基、1,4- 亚萘基、1,4- 或 9,10- 亚蒽基、1,6-、2,7- 或 4,9- 亚芘基、3,9- 或 3,10- 亚二萘嵌苯、4,4' - 亚联苯基、4,4'' - 亚三联苯基、4,4' - 双 -1,1' - 亚萘基、4,4' - 亚二苯乙炔基、4,4' - 亚芪基或 4,4'' - 二苯乙烯基亚芳基衍生物。

10. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于除通式 (1) 的单元之外,它们还包括通常用作骨架的其他结构单元,所述其他结构单元选自 4,5- 二氢芘衍生物、4,5,9,10- 四氢芘衍生物、茚衍生物、9,9' - 螺二茚衍生物、9,10- 二氢菲衍生物、5,7- 二氢二苯并氧杂环庚因衍生物或顺式的和反式的茚并茚衍生物。

11. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于通式 (1) 单元的比例至少为 10mol%。

12. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于所述聚合物包括通式 (1) 的单元作为骨架,且在每一次出现中 n 等于 0。

13. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于所述聚合物包括通式 (1) 的单元作为空穴传递单元,和:

n 在每一次出现中相同或者不同地是 0 或 1,其中至少一个 $n = 1$;

m 在每一次出现中相同或者不同地是 0、1 或 2,其中如果对应的 $n = 1$,则 m 不等于 0;

和

X 在每一次出现中是 $= N-Ar-$ 。

14. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于所述聚合物包括通式 (1) 的单元作为发光体,和:

n 在每一次出现中相同或者不同地是 0 或 1,其中至少一个 $n = 1$;

m 在每一次出现中相同或者不同地是 0、1 或 2,其中如果对应的 $n = 1$,则 m 不等于 0;

和

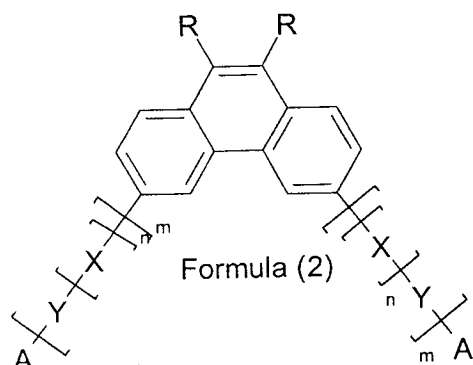
X 在每一次出现中相同或者不同地是 $-CR^1 = CR^1$, $-C \equiv C-$ 或 $= N-Ar-$,其中至少一个 X 等于 $-CR^1 = CR^1-$ 或 $-C \equiv C-$ 。

15. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于通式 (1) 的单元在菲单元的 9,10- 位对称取代。

16. 根据权利要求 1 的聚合物,其特征在于所述聚合物通过 SUZUKI 聚合、YAMAMOTO 聚

合、STILLE 聚合或 HARTWIG-BUCHWALD 聚合制备。

17. 一种通式 (2) 的化合物,



其特征在于两个官能团 A 相同或不同,在 C-C 或 C-N 键合反应条件下共聚;其他符号和标记具有如权利要求 1 中相同的含义。

18. 权利要求 17 的通式 (2) 的化合物,其特征在于 A 相同或不同地选自 Cl、Br、I、O- 甲苯磺酸酯、O- 三氟甲烷磺酸酯、O-SO₂R²、B(OR²)₂ 和 Sn(R²)₃,其中 R² 具有如权利要求 1 中相同的含义,其中两个或多个基团 R² 还可以彼此形成环系。

19. 权利要求 1 的一种或多种聚合物与其他聚合、低聚、树枝状和 / 或低分子量物质的共混物。

20. 一种溶液和制剂,其包括在一种或多种溶剂中的权利要求 1 的一种或多种聚合物,或权利要求 19 的共混物。

21. 权利要求 1-16 的一项或多项的聚合物,权利要求 19 的共混物或权利要求 20 的溶液在聚合发光二极管中的用途。

22. 一种有机电子元件,具有一个或多个活性层,其特征在于这些活性层的至少之一包括权利要求 1 的一种或多种聚合物或权利要求 19 的共混物。

23. 权利要求 22 的有机电子元件,其特征在于它是聚合发光二极管 (PLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机太阳能电池 (O-SC) 或有机激光器二极管 (O-laser)。

24. 权利要求 22 或 23 的有机电子元件,其特征在于它是聚合发光二极管。

电致发光聚合物和其用途

[0001] 本发明涉及聚合物,优选电致发光聚合物,其包括至少 5mol% 的通式 (I) 的结构单元,和涉及其用途。本发明的聚合物显示出改进的效率和更长的寿命,特别是当用于聚合有机发光二极管时。

[0002] 对基于聚合(有机)发光二极管(PLED)的显示器和照明部件的广泛商业化研究,已经进行十年多了。该研究工作由公开在 WO 90/13148A1 中的基础开发所推动。尽管很简单,最近也能在市场上得到第一代的产品(PHILIPS N.V. 剃须刀中小的显示器)。然而,为使这些显示器成为目前主导市场的液晶显示器(LCD)的真正的竞争者,仍需要对所使用材料进行显著改进。

[0003] 对于产生所有的三种发光颜色,有必要将特定共聚单体共聚入相应的聚合物中(例如参见 WO 00/46321A1, WO 03/020790A2 和 WO 02/077060A1)。这样,从发蓝色光的原料聚合物(“骨架”)开始,然后通常可以产生其他两种基色红色和绿色。

[0004] 已经提出或开发了各种各样的类别的材料作为全色显示元件的聚合物。因此,例如不仅聚芴衍生物,而且也开始考虑聚螺二芴、聚二氢菲和聚茚并芴衍生物。同样已经提出了包括所述结构单元组合的聚合物。另外,同样使用包括聚对亚苯基(PPP)作为结构单元的聚合物。

[0005] 现有技术的一些聚合物当用于 PLED 中时已经显示出良好的性能。然而,尽管已经获得了进展,但这些聚合物还不能满足使它们用于高性能应用的要求。

[0006] 特别是,发绿色和特别是发蓝色光聚合物的寿命对许多应用来说不够。这同样适用于发红光聚合物的效率。

[0007] 意想不到地,现在发现一种新类别的聚合物具有极好的优于上述提及现有技术的性能。因此本发明涉及这些聚合物和其在 PLED 中的用途。所述新颖的结构单元特别适宜作为聚合物骨架,但取决于取代型式,同样可作为空穴导体、电子导体和/或发光体。

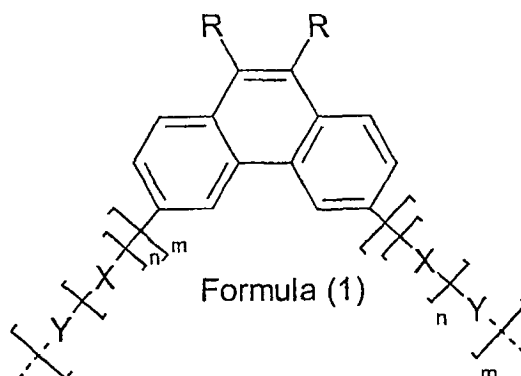
[0008] 菲在电致发光聚合物中的用途是已知的,例如公开在 WO 02/077060A1, WO 03/020790A2 和 DE 10337346A1 中。然而,其中仅一般性地提到,除实际的聚合物骨架之外,可以存在这些结构单元以及许多其他单体作为可能的其他要素。没有描述这些单元的特定优点。另外,仅非常泛泛地提到它们可被非芳香族取代基取代或是未取代的。然而,未取代的菲单元的使用导致不溶解的聚合物,意味着这些单元最多以很小的比例使用。然而,哪种取代基是特别适宜的,以及这些取代基应该优选在菲单元的什么位置结合,从这些公开中不是显而易见的。因为在现有技术中仅提到它们作为相对很小比例的共聚单体,同样不清楚该新颖的结构单元(是否)特别适合在聚合物中以较大比例使用。因此,对于本领域普通技术人员而言,这些单元如何可以被有利地用于电致发光聚合物中不是显而易见的。因此一般公开的菲单元被认为是偶然性公开。

[0009] 意想不到的,与在菲单元其他位的取代相比,已经证明菲单元在 9- 或 9,10- 位的取代和在聚合物中在 3,6- 位的连接是特别适宜的。由于在这些位置取代的单元不仅具有特别良好的合成方便性,而且具有更好的光学和电子性能,因此这是优选的。

[0010] 本发明涉及一种包括至少 5mol%, 优选至少 10mol%, 特别优选至少 30mol%, 特

别是至少 50mol% 的通式 (1) 的单元的聚合物,

[0011]



[0012] 其中

[0013] R 在每一次出现中相同或者不同的是 H、具有 1-40 个碳原子的直链、支链或环烷基链,它们可被 R^1 取代,此外其中一个或多个非相邻的碳原子可被 $=N-R^1$, $-O-$, $-S-$, $-O-CO-O-$, $-CO-O-$, $-CR^1=CR^1-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,优选条件是杂原子不直接与菲单元结合,且此外其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I 或 CN 取代,或具有 2-40 个碳原子的芳香或杂芳香环系,其另外可被一个或多个基团 R^1 取代;此处两个基团 R 也可以彼此形成其他的单或者多环的、芳香族或脂族环系;优选条件是至少两个基团 R 之一不等于 H;

[0014] X 在每一次出现中相同或者不同的是 $-CR^1=CR^1-$, $-C\equiv C-$ 或 $=N-Ar-$;

[0015] Y 在每一次出现中,相同或者不同的是具有 2-40 个碳原子的二价芳香或杂芳香环系,它们是未取代的,或可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0016] R^1 在每一次出现中,相同或者不同的是: H, 具有 1-22 个碳原子的直链、支链、环烷基或烷氧基链,其中,另外,一个或多个非相邻的碳原子可以被 $=N-R^2$, $-O-$, $-S-$, $-O-CO-O-$, $-CO-O-$, $-CR^2=CR^2-$ 或 $-C\equiv C-$ 取代,和其中,另外,一个或多个 H 原子可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 取代,或具有 5-40 个碳原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基,其另外可以被一个或多个非芳基 R^2 取代;此处两个或多个基团 R^1 同样可以彼此和 / 或与 R 形成环系;或为 F, Cl, Br, I, CN, $N(R^2)_2$, $Si(R^2)_3$ 或 $B(R^2)_2$;

[0017] R^2 在每一次出现中是相同或者不同的,是 H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团;

[0018] Ar 在每一次出现中,相同或者不同的是具有 2-40 个碳原子的一价芳香族或杂芳香族环系,它们可以是未取代的或可被 R^1 取代;

[0019] n 在每一次出现中相同或者不同的是 0 或 1;

[0020] m 在每一次出现中相同或者不同的是 0、1 或 2;和

[0021] 通式 (1) 以及所有的其他通式中的虚线键表示聚合物中的连接。它不意指表示此处为甲基。

[0022] 尽管从说明书中是显而易见的,但此处应该再次明确指出:通式 (1) 的结构单元可以是不对称取代的,即不同的取代基 R 或 R^1 可以存在于一个单元上,或如果存在取代基 X 和 Y,其可以是不同的或同样仅在一边存在。

[0023] 对于本发明的目的,芳族或杂芳族环系意欲认为是指不必仅包括芳基或杂芳基的体系,而是正相反,另外,其中另外多个芳基或杂芳基也可以被短的非芳族单元间断

($< 10\%$ 的非 H 原子, 优选小于 5% 的非 H 原子 =, 比如 sp^3 - 杂化的 C、O、N 等。从而例如, 体系比如 9,9'-螺二芴, 9,9-二芳基芴, 三芳胺等同样意欲理解为是芳香族环系。

[0024] 本发明的一个方面涉及共轭聚合物。本发明的其他方面涉及非共轭聚合物。本发明的又一其他方面涉及部分共轭聚合物。优选共轭或部分共轭聚合物。

[0025] 对于本发明的目的, 共轭聚合物是主要包含 sp^2 - 杂化碳原子, 其此外可在主链上被相应的杂原子取代的聚合物。在最简单的情况下, 这是指在主链上交替存在双和单键。主要的, 它是指导致共轭中断的天然存在的缺陷不影响术语“共轭聚合物”。而且, 如果例如芳基胺单元和 / 或特定的杂环化合物 (即经由 N、O 或 S 原子共轭) 和 / 或有机金属络合物 (即经由金属原子共轭) 位于主链中, 术语共轭同样用于本发明申请文本中。相反, 单元比如简单的烷基桥键、(硫基) 醚、酯、酰胺或酰亚胺链接清楚地定义为非共轭链段。部分共轭聚合物意欲认为是指其中在主链上相对长的共轭区域被非共轭区域间断的聚合物, 或是在主链上非共轭的聚合物侧链中包括相对长共轭区域的聚合物。

[0026] 除通式 (1) 的单元之外, 本发明的聚合物也可以包括其他的结构单元。这些特别是在 WO 02/077060A1 和 DE 10337346A1 中公开并大量列出的那些。这些被认为是本发明的一部分, 作为参考。其他的结构单元例如可以来源于以下的类别:

[0027] 第 1 组: 增加聚合物空穴注入和 / 或传输特性的单元;

[0028] 第 2 组: 增加聚合物电子注入和 / 或传输特性的单元;

[0029] 第 3 组: 具有第一组和第二组单个单元组合的单元;

[0030] 第 4 组: 改善发光特性达到这样的程度以致可以获得电致磷光而不是电致荧光的单元;

[0031] 第 5 组: 改进从所谓的单重态向三重态跃迁的单元;

[0032] 第 6 组: 影响得到的聚合物形态和 / 或发光颜色的单元;

[0033] 第 7 组: 通常用作骨架的单元。

[0034] 本发明优选的聚合物是其中至少一个结构单元具有电荷传输特性的那些, 即包括第一组和 / 或第二组单元的那些。

[0035] 具有空穴传输特性的第一组结构单元例如是三芳胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻嗪、噻蒎、二苯并对二噻英、酚氧硫杂环己炔 (phenoxathiine)、呋唑、甘菊环、噻吩、吡咯、呋喃衍生物和其他的含 O、S 或者 N 的具有高 HOMO (HOMO = 最高占据分子轨道) 的杂环化合物。这些芳基胺和杂环化合物优选导致聚合物中的 HOMO 大于 -5.8eV (相对空能级), 特别优选大于 -5.5eV 。

[0036] 具有电子传输特性的来自第二组的结构单元例如是吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噻二唑、喹啉、喹喔啉和二氮蒎衍生物, 以及三芳基硼烷和其他的包含 O、S 或者 N 的具有低 LUMO (LUMO = 最低空分子轨道) 的杂环化合物。这些聚合物中的单元优选导致 LUMO 小于 -2.7eV (相对空能级), 特别优选小于 -3.0eV 。

[0037] 优选本发明的聚合物包括来自第三组的单元, 其中能增加空穴迁移率和电子迁移率 (即来自第一组和第二组的单元) 的结构彼此直接结合。这些单元中的一些可以作为发光体并使发光颜色改变为绿色、黄色或红色。因此它们的用途例如适合用于从最初的发蓝色光聚合物产生其他的发光颜色。

[0038] 第四组的结构单元是能够甚至在室温下从三重态高效率地发光的那些, 即显示电

致磷光而不是电致荧光,这通常引起能量效率的提高。首先适合于该目的是包括原子序数大于 36 的重原子的化合物。优选包含满足上述提及条件的 d 或 f 过渡金属的化合物。此处特别优选对应的包括第 8-10 族元素 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) 的结构单元。此处用于本发明聚合物的适合的结构单元例如是在 WO 02/068435A1, DE 10116962A1, EP 1239526A2 和 DE 10238903A1 中描述的各种各样的络合物。对应的单体描述在 WO 02/068435A1 和 DE 10350606A1 中。

[0039] 来自第五组的结构单元是能改进从单重态到三重态跃迁以及用于支撑第四组的结构单元、改进这些结构单元的磷光性能的那些。适合于该目的特别是咪唑和桥接咪唑的二聚物单元,如在 DE 10304819A1 和 DE 10328627A1 中所描述的。同样适合于该目的是酮、氧化膦、亚砷、砷、硅烷衍生物和类似的化合物,如 DE 10349033A1 中所描述的。

[0040] 除如上所述的那些之外,影响聚合物的形态和 / 或发光颜色的第六组的结构单元还可以是具有至少一个不属于上述提及组的其他芳香族或另外的共轭结构的那些,即它们对电荷载流子迁移率产生很小的影响,其不是有机金属络合物,或对单线态 - 三重态跃迁没有影响。该类型的结构单元影响得到的聚合物的形态和 / 或发光颜色。取决于单元,因此它们可以同样用作发光体。此处优选具有 6-40 个碳原子的芳族结构,或还有二苯乙炔、二苯乙烯或二苯乙烯基亚芳基衍生物,它们每个可被一个或多个基团 R^1 取代。此处特别优选引入 1,4- 亚苯基、1,4- 亚萘基、1,4- 或 9,10- 亚蒽基、1,6-、2,7- 或 4,9- 亚芘基、3,9- 或 3,10- 亚二萘嵌苯、4,4' - 亚联苯基、4,4' - 亚三苯基、4,4' - 双 -1,1' - 亚萘基、4,4' - 亚二苯乙炔基、4,4' - 亚芘基或 4,4' - 二苯乙烯基亚芳基衍生物。

[0041] 第七组的结构单元是包括通常用作聚合物骨架的具有 6-40 个碳原子的芳族结构单元。这些例如是 4,5- 二氢芘衍生物、4,5,9,10- 四氢芘衍生物、芴衍生物、9,9' - 螺二芴衍生物、9,10- 二氢菲衍生物、5,7- 二氢二苯并氧杂环庚因 (dihydrodibenzooxepine) 衍生物和顺式和反式的茚并芴衍生物。然而,由于通式 (1) 单元的比例尤其特别优选至少为 50mol%, 此处这些来自第七组的结构单元不优选用作主要的聚合物骨架,正相反最多作为以较小比例存在的骨架。

[0042] 本发明优选如下的聚合物,除通式 (1) 的结构单元之外,其同时另外包括一种或多种选自第一到七组的单元。同样优选同时存在多于一个来自一个组的结构单元。

[0043] 通式 (1) 单元的比例优选至少为 10mol%, 特别优选至少为 30mol%, 和特别是至少为 50mol%。特别是如果通式 (1) 的单元是聚合物骨架,则该优选是适用的。在其他功能情况下,其他比例可能是优选的,例如在电致发光聚合物中在空穴导体或发光体情况下,比例约为 5-20mol%。对于其他应用,例如对于有机晶体管,优选的比例也可以不同,例如在空穴或者电子传导单元情况下最高达 100mol%。

[0044] 本发明的聚合物优选,除通式 (1) 的结构单元之外,同样包括至少一种选自上述提及组中的结构单元。至少两种结构单元特别优选来自如上所述的不同类别的那些。如果存在,这些结构单元的比例在每一情况下优选至少为 5mol%, 在每一情况下特别优选为至少 10mol%。特别是,这些结构单元之一选自空穴传导单元组,其他组是发光单元,其中这两种功能 (空穴传导和发光) 同样可以由相同单元承担。

[0045] 然而,例如对于合成白色发光共聚物,较小比例的发光单元,特别是绿色和红色发光单元,同样可以是优选的。合成发白色光共聚物的方法详细地描述在 DE 10343606A1 中。

[0046] 本发明的聚合物通常包括 10-10,000, 优选 50-5000, 特别优选 50-2000 个重复单元。

[0047] 特别是通过在通式 (1) 单元上、和视情况而定存在于其他单元上的取代基 R 或 R¹, 保证聚合物需要的溶解度。如果存在其他的取代基, 这些取代基也可以促进溶解度。

[0048] 为保证足够的溶解度, 优选在每个重复单元的取代基中平均含有至少 2 个非芳香族碳原子。此处优选至少 4 个, 特别优选至少 8 个 C 原子。另外, 这些单个碳原子可被 O 或 S 取代。然而, 对于此完全可能的是指特定比例的重复单元不载带任何其他非芳香族取代基。

[0049] 为避免损害薄膜形态, 优选在直链中没有多于 12 个 C 原子的长链取代基, 特别优选没有多于 8 个原子, 特别是没有多于 6 个 C 原子的长链取代基。

[0050] 非芳香族的 C 原子, 例如在通式 (1) 的 R 和 R¹ 的描述中, 存在于对应的直链、支链或环烷基或烷氧基链中。

[0051] 优选如下的本发明的聚合物, 其中对于通式 (1) 的单元,

[0052] R 在每一次出现中相同或者不同的是具有 2-25 个碳原子的直链、支链或环烷基链, 其中, 另外, 一个或多个非相邻的碳原子可以被 = N-R¹, -O-, -S-, -O-CO-O-, -CO-O-, -CH = CH- 或 -C ≡ C- 取代, 优选条件是杂原子不直接与菲单元结合, 和其中, 另外, 一个或多个 H 原子可以被 F 或 CN 取代, 或具有 4-20 个碳原子的芳香族或杂芳族基团, 另外, 它们可被一个或多个非芳基 R¹ 取代; 此处两个基团 R 还可以一起形成其他的单或者多环的、芳香族或脂族环系;

[0053] X 在每一次出现中是相同或者不同的是 -CR¹ = CR¹-, -C ≡ C- 或 = N-Ar-;

[0054] Y 在每一次出现中, 相同或者不同的是具有 4-30 个碳原子的二价芳香族或杂芳香族环系, 它们可被一个或多个基团 R¹ 取代;

[0055] R¹ 在每一次出现中, 相同或者不同的是 H、具有 1-22 个碳原子的直链、支链或环烷基或烷氧基链, 其中, 另外, 一个或多个非相邻的 C 原子可被 = N-R², -O-, -S-, -O-CO-O-, -CO-O-, -CH = CH- 或 -C ≡ C- 取代, 其中, 另外, 一个或多个 H 原子可以被 F 或 CN 取代, 或具有 5-40 个 C 原子的芳基、杂芳基、芳氧基或杂芳氧基, 另外它们可以被一个或多个非芳基 R² 取代; 此处两个或多个基团 R¹ 也可以彼此和 / 或与 R 形成单或多环的、脂族或芳环体系; 或 F, Cl, Br, I, CN, N(R²)₂, Si(R²)₃ 或 B(R²)₂;

[0056] Ar 在每一次出现中, 相同或者不同的是具有 4-30 个碳原子的一价芳香族或杂芳香族环系, 它们是未取代的, 或可被 R¹ 取代;

[0057] m 在每一次出现中相同或者不同的是 0 或 1; 和

[0058] 其他符号和标记如以上通式 (1) 的定义。

[0059] 特别优选如下的本发明的聚合物, 其中对于通式 (1) 的单元,

[0060] R 在每一次出现中相同或者不同的是具有 4-20 个碳原子的直链、支链或环烷基链, 特别优选支链烷基链, 其中, 另外, 一个或多个非相邻的碳原子可以被 = N-R¹, -O-, -S-, -O-CO-O-, -CO-O-, -CH = CH- or -C ≡ C- 取代, 优选条件是这些不直接与菲单元相邻, 和其中, 另外, 一个或多个 H 原子可以被 F 取代, 此处两个基团 R 还可以一起形成其他的单或者多核环体系;

[0061] X 在每一次出现中是相同或者不同的, 是 -CH = CH-, -C ≡ C- 或 = N-Ar-;

[0062] Y 在每一次出现中,相同或者不同的是具有 6-25 个碳原子的二价芳香族或杂芳香族环系,它们可被一个或多个非芳基 R^1 取代;

[0063] Ar 在每一次出现中,相同或者不同的是具有 4-20 个碳原子的一价芳基或杂芳基,它们可被非芳基 R^1 取代;

[0064] m 在每一次出现中相同或者不同的是 0 或 1;和

[0065] 其他符号和标记如以上的定义。

[0066] 由于得到的聚合物仍具有的更好的溶解度和更好的合成方便性,脂烷基 R 是优选的。

[0067] 取决于取代型式,通式 (1) 的单元特别适合于聚合物中的各种各样的功能。因此,这些单元可以优选用作(电子传导)聚合物骨架、作为空穴导体或作为发光体。特别是通过取代基 X 和 Y 确定哪个化合物特别适合于哪种功能。取代基 R 对通式 (1) 单元的电子性能的影响不太显著。

[0068] 因此,对于用作聚合物骨架,优选:

[0069] n 在每一次出现中等于 0,

[0070] 即,它是一个纯粹的芳香族结构单元。

[0071] 对于通式 (1) 的单元用作空穴传递单元,优选:

[0072] n 在每一次出现中,相同或者不同的是 0 或 1,其中至少一个 $n = 1$;

[0073] m 在每一次出现中,相同或者不同的是 0、1 或 2,其中如果对应的 $n = 1$,则 m 不等于 0。

[0074] X 在每一次出现中是 $=N-Ar-$;

[0075] 即,这些是菲的三芳胺衍生物。

[0076] 对于通式 (1) 的单元用作发光体,优选:

[0077] n 在每一次出现中,相同或者不同的是 0 或 1,其中至少一个 $n = 1$;

[0078] m 在每一次出现中,相同或者不同的是 0、1 或 2,其中如果对应的 $n = 1$,则 m 不等于 0。

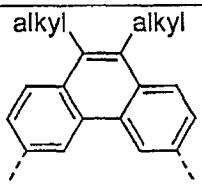
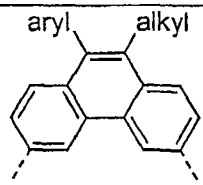
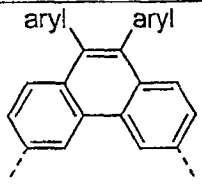
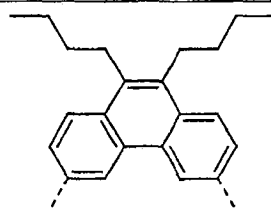
[0079] X 在每一次出现中是相同或者不同的,是 $-CR^1 = CR^1$, $-C \equiv C-$ 或 $=N-Ar-$,其中至少一个 X 等于 $-CR^1 = CR^1-$ 或 $-C \equiv C-$,

[0080] 即这些是最广义上的二芳基亚乙烯基或二芳基乙炔基衍生物,它们也可以另外包括三芳胺单元。

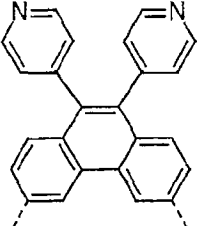
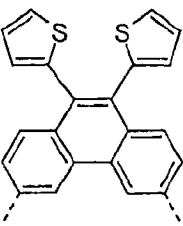
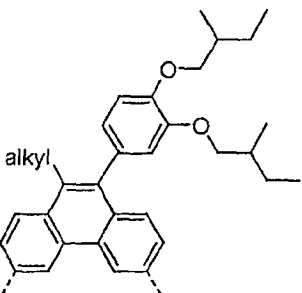
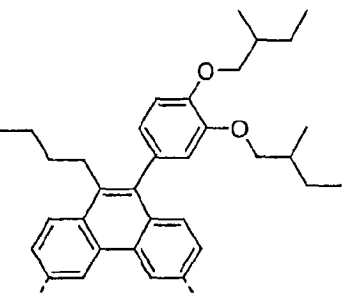
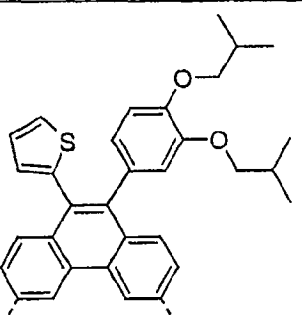
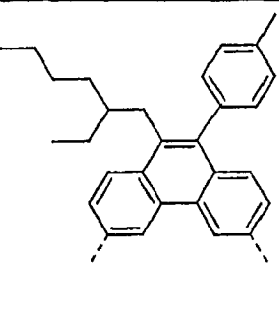
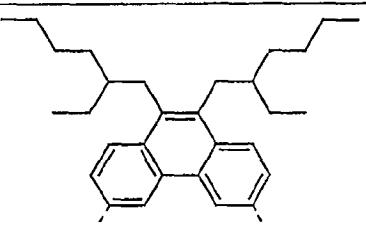
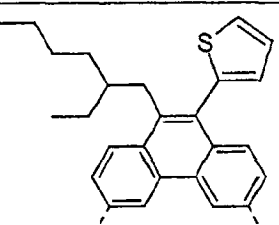
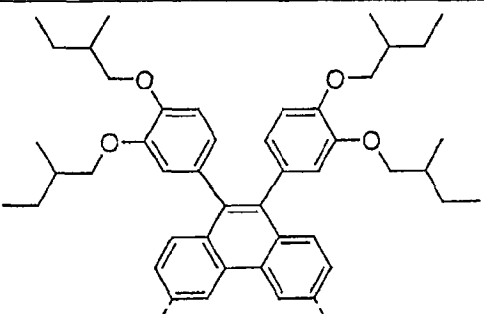
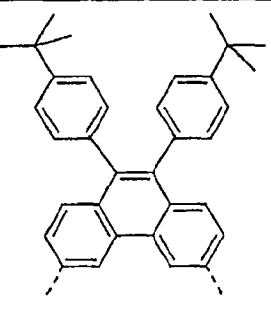
[0081] 此外,优选在菲单元的 9,10-位对称取代的通式 (1) 的单元。由于该单体更好的合成方便性因此是优选的。因此优选的是在通式 (1) 单元中所有的 R 是相同的,还特别优选是相同取代的。该优选不排除取代基 X 和 Y 仅在一边出现的情况,或同样是不同的情况。

[0082] 通式 (1) 优选单元的例子是以下的 (S1)-(S33) 的结构,其中如通过虚线键表示在每一情况下在聚合物中经由菲单元的 3,6-位的连接。出于对清楚的考虑,可能的取代基通常未示意或没有在每处示意。如对于 R. 描述的,此处烷基通常代表脂族烷基,芳基代表芳香族或杂芳族体系。此处的结构 (S1)-(S18) 是骨架单元的例子,结构 (S19)-(S30) 是发光单元的例子,和结构 (S31)-(S33) 是空穴传导单元的例子。

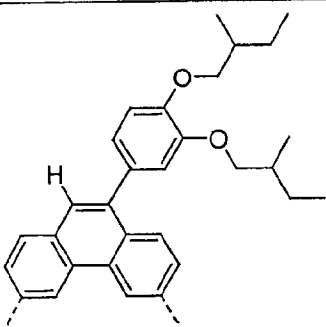
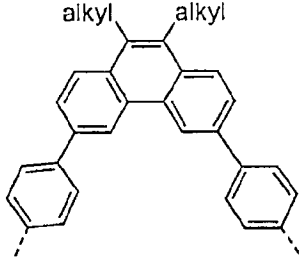
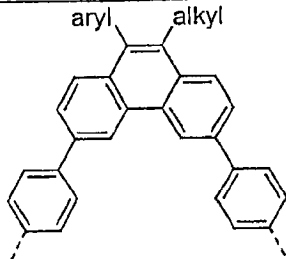
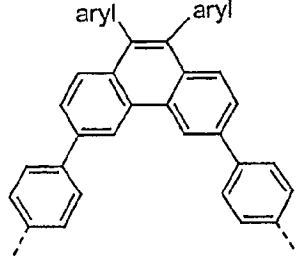
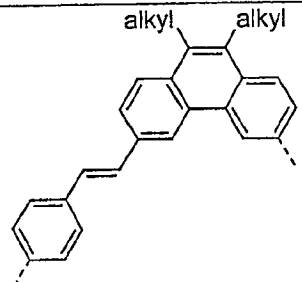
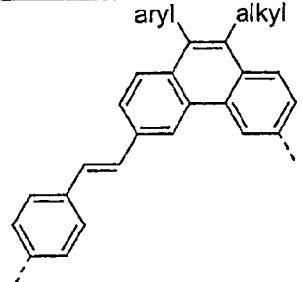
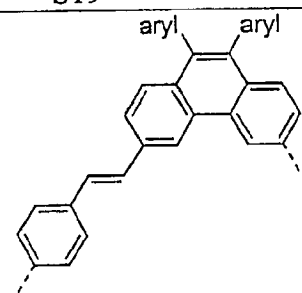
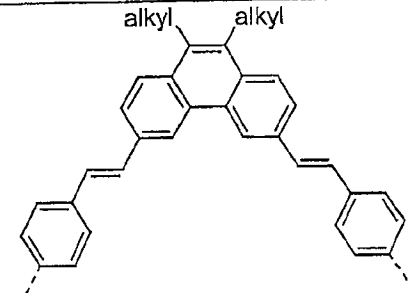
[0083]

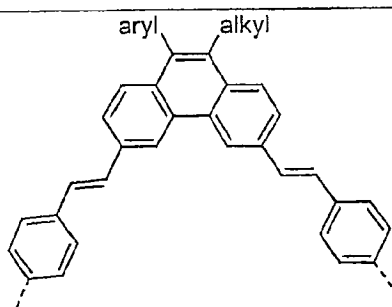
 alkyl alkyl	 aryl alkyl
S1	S2
 aryl aryl	
S3	S4

[0084]

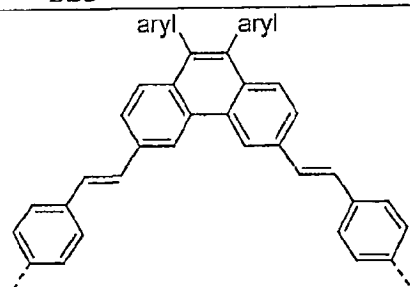
	
S5	S6
	
S7	S8
	
S9	S10
	
S11	S12
	
S13	S14

[0085]

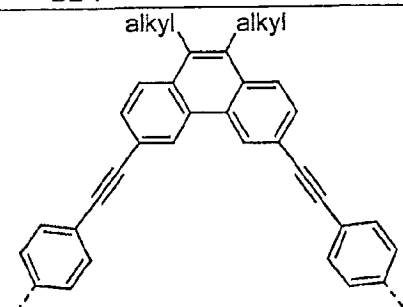
	
S15	S16
	
S17	S18
	
S19	S20
	
S21	
	
S22	



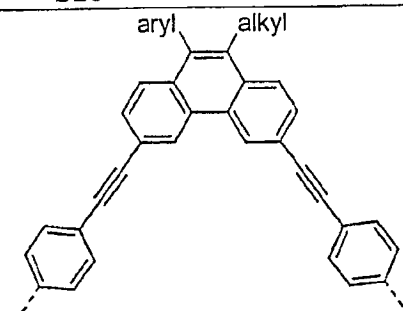
S23



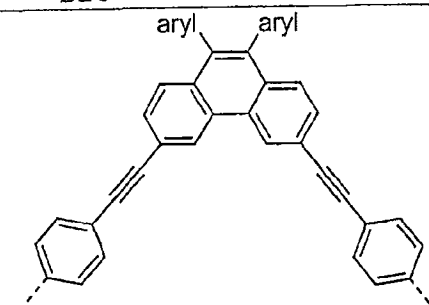
S24



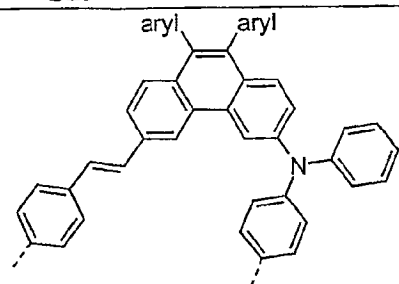
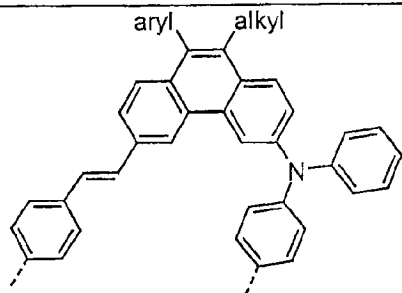
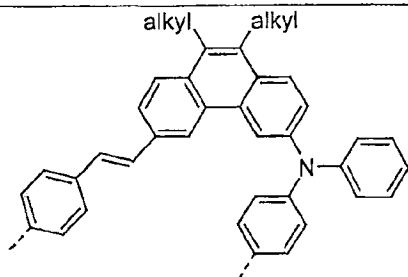
S25



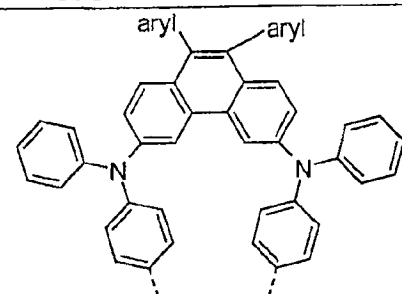
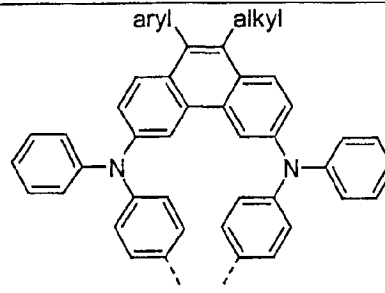
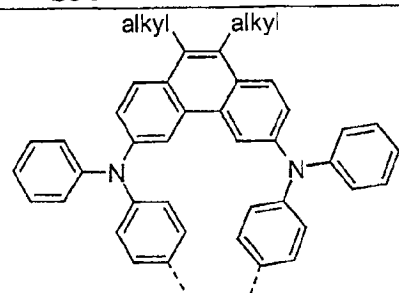
S26



[0086]



[0087]



[0088]

S33

[0089] 其中 alkyl = 烷基 ; aryl = 芳基。

[0090] 本发明的聚合物或者是均聚物或者是共聚物。除通式 (1) 的一个或多个结构之外, 本发明的共聚物可以包括一个或多个其他的结构, 例如上述提及第 1-7 组中的那些。

[0091] 本发明共聚物可以具有无规、交替或嵌段状结构, 或同样具有多个这些交替的结构。其中可获得具有嵌段状结构共聚物的方法例如详细地描述于 DE 10337077A1 中。公开的说明书引入本发明申请中作为参考资料。

[0092] 使用多种不同的结构单元能够调节如下性能比如 : 溶解度、固相形态、颜色、电荷注入和传输特性、温度稳定性、电光学特性等等。

[0093] 本发明的聚合物通常通过聚合一种或多种类型的单体制备, 其中至少一种单体导致聚合物中通式 (1) 的单元。原则上有许多对应的聚合反应。然而, 此处导致 C-C 或 C-N 键合的一些类型证明是特别成功的 :

[0094] (A) SUZUKI 聚合 ;

[0095] (B) YAMAMOTO 聚合 ;

[0096] (C) STILLE 聚合 ;

[0097] (D) HARTWIG-BUCHWALD 聚合。

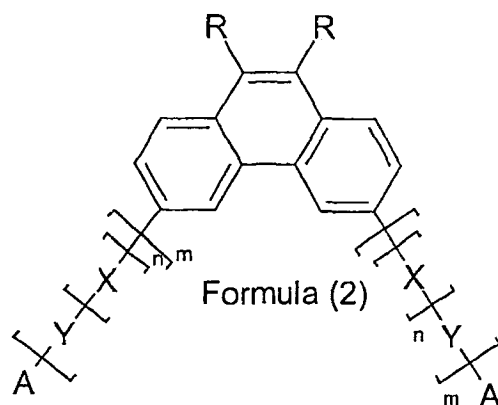
[0098] 其中通过这些方法可以进行聚合的方法和其中聚合物与反应介质分离和纯化的方法例如详细地描述在 DE 10249723A1 中。

[0099] 导致本发明聚合物中通式 (1) 结构单元的单体是在 9- 和 / 或 10- 位适当取代并在 3, 6- 位具有容许该单体单元引入聚合物中的适当官能度 (或在 Y 上适合的位置, 如果存在) 的菲衍生物。

[0100] 导致该聚合物中通式 (1) 单元的单体是新颖的, 因此同样是本发明的主题。

[0101] 因此本发明进一步涉及通式 (2) 的化合物 :

[0102]



[0103] 其特征在于两个官能团 A, 相同的或不同的, 在 C-C 或 C-N 键合反应条件下共聚, 其中其他符号和标记具有与通式 (1) 相同的含义。

[0104] A 优选选自 Cl、Br、I、O- 甲苯磺酸酯, O- 三氟甲烷磺酸酯, O-SO₂R²、B(OR²)₂ 和 Sn(R²)₃, 特别优选选自 Br、I、B(OR²)₂, 其中 R² 具有如上面描述的相同的含义, 其中两个或多个基团 R² 同样可以彼此形成环系。

[0105] C-C 键合反应优选选自 SUZUKI 偶联、YAMAMOTO 偶联和 STILLE 偶联 ; C-N 键合反应

优选 HARTWIG-BUCHWALD 偶联。

[0106] 对于通式 (2) 的双官能的单体化合物,适用上述对于通式 (1) 结构单元相同的优选。

[0107] 优选不作为纯物质使用本发明的聚合物,正相反与任何其他希望的聚合、低聚、树枝状或低分子量物质一起作为共混物。这些例如可以改进电子性能、影响从单重态到三重态的跃迁或从单重态或从三重态的本身发光。然而,电子惰性的物质也可以是适当的例如以影响形成的高分子膜的形态或聚合物溶液的粘度。因此本发明同样涉及该类型的共混物。

[0108] 本发明还涉及包括本发明的一种或多种聚合物或共混物在一种或多种溶剂中的溶液和制剂。其中可制备聚合物溶液的方法例如描述在 WO 02/072714A1, WO 03/019694A2 和在其中引用的文献中。使用这些方案例如通过表面涂覆方法(例如旋涂)或印刷方法(例如喷墨印刷)以生产聚合物薄层。

[0109] 本发明的聚合物可用于 PLED 中。这些包括阴极、阳极、发光层和任选的其他层,比如优选空穴注入层和任选的在空穴注入层和发光层之间的中间层。其中生产 PLED 的方法,作为通常的方法详细地描述在 DE 10304819A1 中,对于个别情况它应该被相应地进行改造。

[0110] 如上所述的,本发明的聚合物尤其特别适合作为以这种方法生产的 PLED 或显示器中的电致发光材料。

[0111] 对于本发明的目的,电致发光材料被认为是指能用作 PLED 中活性层的材料。活性层是指一经施加电场就能够发光的层(发光层)和/或能改进正和/或负电荷注入和/或传递的层(电荷注入或电荷传输层)。它同样可以是在空穴注入层和发光层之间的中间层。

[0112] 因此本发明同样涉及本发明聚合物在 PLED 中的用途,特别是作为电致发光材料。

[0113] 因此,本发明同样涉及具有一个或多个活性层的 PLED,其中至少这些活性层之一包括一种或多种本发明的聚合物。该活性层例如可以是发光层和/或传输层和/或电荷注入层和/或中间层。

[0114] 相对于在此作为最接近现有技术提及的 WO 03/020790A2 和 W002/077060A1 中描述的聚螺二芴和聚芴,本发明的聚合物具有以下意想不到的优点:

[0115] (1) 已经发现本发明的聚合物(以及其他相同或类似的组合物)在应用中具有更高的发光效率。这特别适用于显示蓝色发光的共聚物。这具有非常的重要性,因为在较低能量消耗情况下因此可以实现相同的明亮度,这特别是在依赖电池的移动应用(手机显示器、传呼机、PDA 等等)中是非常重要的。相反的,在相同能量消耗情况下实现更高的明亮度,例如对于照明应用这是令人感兴趣的。

[0116] (2) 进一步,意想不到地发现,在再次的直接比较中,本发明的聚合物具有更长的操作寿命,特别是在发绿色和蓝色光的 PLED 情况下。

[0117] (3) 本发明的聚合物的溶解度行为(例如在给定的浓度下的胶凝温度,在给定的浓度下的粘度)同样相当于已知的聚合物,或有时在宽范围的溶剂中具有更好的溶解度,因此恰好适合或更加高度地适合于从溶液例如通过印刷技术处理加工。

[0118] (4) 与现有技术相比较,在本发明聚合物情况下,方便性和颜色的实现性相同或更好。特别是在蓝色发光聚合物的情况下,观察到改进的颜色位置和更加饱和的蓝色发光。

[0119] (5) 本发明的聚合物甚至在不使用电子传导共聚单体的情况下是良好的电子导体。至今难以实现聚合物的电子传导性能,因为现有技术的许多电子导体对于高性能应用不够稳定。

[0120] (6) 因为通式 (1) 新颖的聚合物骨架本身导致深蓝色的发光,因此可以容易地引入特定的发光单元,然后再导致聚合物的蓝色发光。因此可以容易地区别聚合物的电荷传递和发光性能。为得到稳定的聚合物这看来似乎是必要的。然而,因为聚合物骨架本身也总是同时发光,因此至今仅在困难的情况下是可能的。

[0121] 本发明申请文本以及以下的实施例涉及本发明聚合物或共混物在 PLED 和对应的显示器中的用途。尽管受说明书所限,但对于本领域普通技术人员而言,在不需要进一步创造性劳动的情况下,同样可以使用本发明的聚合物用于在其他电子器件中的进一步应用,例如仅提及一些应用有,有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机太阳能电池 (O-SC) 或有机激光器二极管 (O-laser) 的应用中。

[0122] 本发明同样涉及本发明聚合物在相应的器件中的用途和这些器件本身。

[0123] 以下参考实施例更详细地阐明本发明,但不因此限制于此。

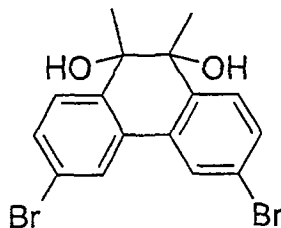
[0124] 实施例:

[0125] 实施例 1:

[0126] 3,6-二溴-9,10-二甲基菲的合成

[0127] a) 3,6-二溴-9,10-二羟基-9,10-二甲基-9,10-二氢菲的合成

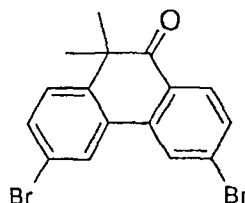
[0128]



[0129] 34.3g (94mmol) 的 3,6-二溴菲-9,10-醌在氩气下在 -10°C 悬浮在 600ml 干燥的 THF 中,以使内部温度不超过 0°C 的速率逐滴地加入 141ml (282mmol) 的甲基氯化镁 (2 摩尔的 THF 溶液)。该混合物随后在室温下搅拌过夜。50ml 的冰醋酸在冰冷却情况下加入到配料中,该配料用乙酸乙酯稀释。在用饱和的氯化钠溶液洗涤两次之后,用硫酸钠干燥混合物,除去该溶剂,得到产品,无需进一步地纯化即用于下一步。

[0130] b) 3,6-二溴-9-酮-10,10-二甲基-9,10-二氢菲的合成

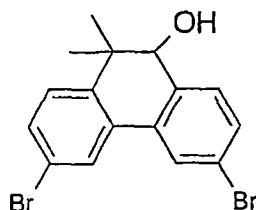
[0131]



[0132] 132.8g (294mmol) 的 3,6-二溴-9,10-二羟基-9,10-二甲基-9,10-二氢菲在氩气下悬浮在 420ml 的乙酸和 210ml 的三氟乙酸中,并在回流下搅拌 3 小时。该混合物在室温下搅拌过夜,并抽吸过滤,残余物用水和甲醇洗涤并溶解在甲苯中,该溶液通过硅胶过滤,除去溶剂,得到产品,用于下一步而不必进一步纯化。

[0133] c) 3,6-二溴-9-羟基-10,10-二甲基-9,10-二氢菲的合成

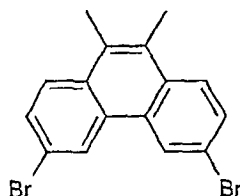
[0134]



[0135] 2.16g (57mmol) 的氢化铝锂引入通过加热已经干燥的烧瓶中。在冰冷却下加入 100ml 的 THF。然后逐滴地加入 43.4g (114mmol) 在 150ml THF 中的 3,6-二溴-9-酮-10,10-二甲基-9,10-二氢菲,随后回流混合物。该混合物放置冷却到室温过夜,然后小心地加入 2ml 的水。在搅拌 15 分钟之后,加入 2ml 15% 的 NaOH,搅拌该混合物 15 分钟,逐滴地加入 6ml 的水,搅拌该混合物 15 分钟。抽吸过滤去得到的固体,用 THF 洗涤,从滤液中除去溶剂,得到产品,用于下一步而不必进一步纯化。

[0136] d) 3,6-二溴-9,10-二甲基菲的合成

[0137]

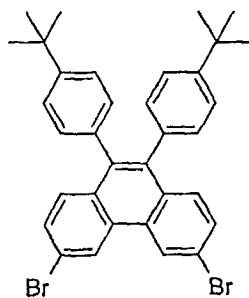


[0138] 43.4g (113mmol) 的 3,6-二溴-9-羟基-10,10-二甲基-9,10-二氢菲悬浮在 610ml 的乙酸中。加入在乙酸中的 780mg 的碘和 3.5ml 的 HBr,回流该悬浮体。该混合物搅拌下放置过夜冷却。抽吸过滤分离残留物获得产品,并用水和甲醇洗涤。

[0139] 实施例 2:

[0140] 3,6-二溴-9,10-双(4-叔丁基苯基)菲的合成

[0141]



[0142] 使用 4-叔丁基苯基氯化镁而不是甲基氯化镁进行类似的合成。通过从甲苯和氯苯中反复的重结晶纯化产品。

[0143] 实施例 3:

[0144] 聚合物的合成

[0145] 通过如描述于 WO 03/048225 中的 SUZUKI 偶联合成聚合物。合成的聚合物 P1 到 P3 的组成显示于表 1 中。另外,合成包括单体 M4 和 / 或 M5 而不是能在聚合物中导致通式 (1) 单元的单体 M1 和 M2 的比较聚合物 C1 和 C2。这些比较聚合物的组成同样显示于表 1 中。

[0146] 实施例 4：

[0147] 制造 PLED

[0148] 研究聚合物在 PLED 中的用途。在每一情况下的 PLED 是两层体系,即基材 /ITO/ PEDOT/ 聚合物 / 阴极。PEDOT 是聚噻吩衍生物 (从 H. C. Starck, Goslar 获得 Baytron P)。用于所有情况的阴极是 Ba/Ag (Aldrich)。能够生产 PLED 的方法详细地描述在 WO 04/037887 和在其中引用的文献中。

[0149] 实施例 5-9：

[0150] 器件实施例

[0151] 利用聚合物 P1 到 P3 在 PLED 中获得的结果显示于表 1 中。同样显示出的是使用比较聚合物 C1 到 C2 获得的电致发光结果。

[0152]

表 1: 用本发明聚合物和比较聚合物的器件结果

实施例	聚合物	通式(1)单元的单 体	其他的单体	最高效率/ cd/A	U @ 100 cd/m ² /V	CIE x/y ^a	寿命 ^b /h
5	P1	10% 的 M1	50% 的 M3, 30% 的 M4, 10% 的 M6	4.30	4.6	0.15/0.15	300
6	P2	10% 的 M2	50% 的 M3, 20% 的 M4, 10% 的 M6, 10% 的 M5	5.50	4.0	0.16/0.21	910
7	P3	30% 的 M2	50% 的 M3, 10% 的 M6, 10% 的 M5	4.64	4.1	0.15/0.18	700
8 (比较)	C1	---	50% 的 M3, 40% 的 M4, 10% 的 M6	2.86	4.4	0.16/0.18	80
9 (比较)	C2	---	50% 的 M3, 30% 的 M4, 10% 的 M6, 10% 的 M5	4.66	3.9	0.17/0.30	530

专利名称(译)	电致发光聚合物和其用途		
公开(公告)号	CN101238756B	公开(公告)日	2010-10-06
申请号	CN200680028773.4	申请日	2006-07-19
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	阿尔内比辛 勒内朔伊里奇 尼尔斯舒尔特 奥雷莉法尔库		
发明人	阿尔内·比辛 勒内·朔伊里奇 尼尔斯·舒尔特 奥雷莉·法尔库		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1433 C09K11/06 C08G61/122 C09K2211/1014 H01L51/5012 C09K2211/1011 C08G61/126 C09B69/109 C09K2211/1416 C08G61/10 H01L51/0039 C08G61/00 C09B69/105 H01L51/5016 Y02E10/549 H05B33/14		
代理人(译)	郭国清		
审查员(译)	陈彬		
优先权	102005037734 2005-08-10 DE		
其他公开文献	CN101238756A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包括至少5mol%通式(1)结构单元的电致发光聚合物和其用途。本发明的聚合物显示出改进的效率和更长的寿命，特别是当用于聚合有机发光二极管时。

