

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610009120.3

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1888008A

[22] 申请日 2006.2.10

[21] 申请号 200610009120.3

[71] 申请人 淮海工学院

地址 222005 江苏省连云港市新浦区苍梧路
59 号

[72] 发明人 张田林

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

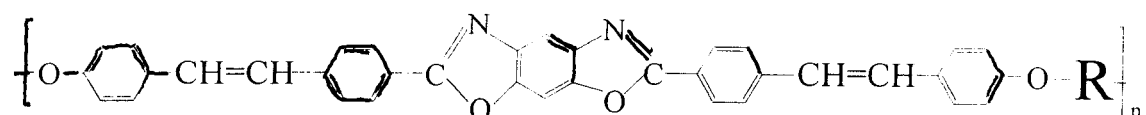
[54] 发明名称

可发射蓝光聚合物材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供的聚合物材料具有发射蓝光的特性，可以用作有机电致发光材料，它是由可发射蓝光的小分子单体 2,6- $\{4-[2-(4\text{-羟基苯基})\text{乙烯基}]\text{苯基}\}$ 苯并[1-2,4-5']二噻唑分别与二元羧酸酐的酯化缩聚反应，与二卤代烷烃的醚化反应，与多异氰酸酯的加聚反应，以及与取代二氯化硅的缩聚反应制备而成的。

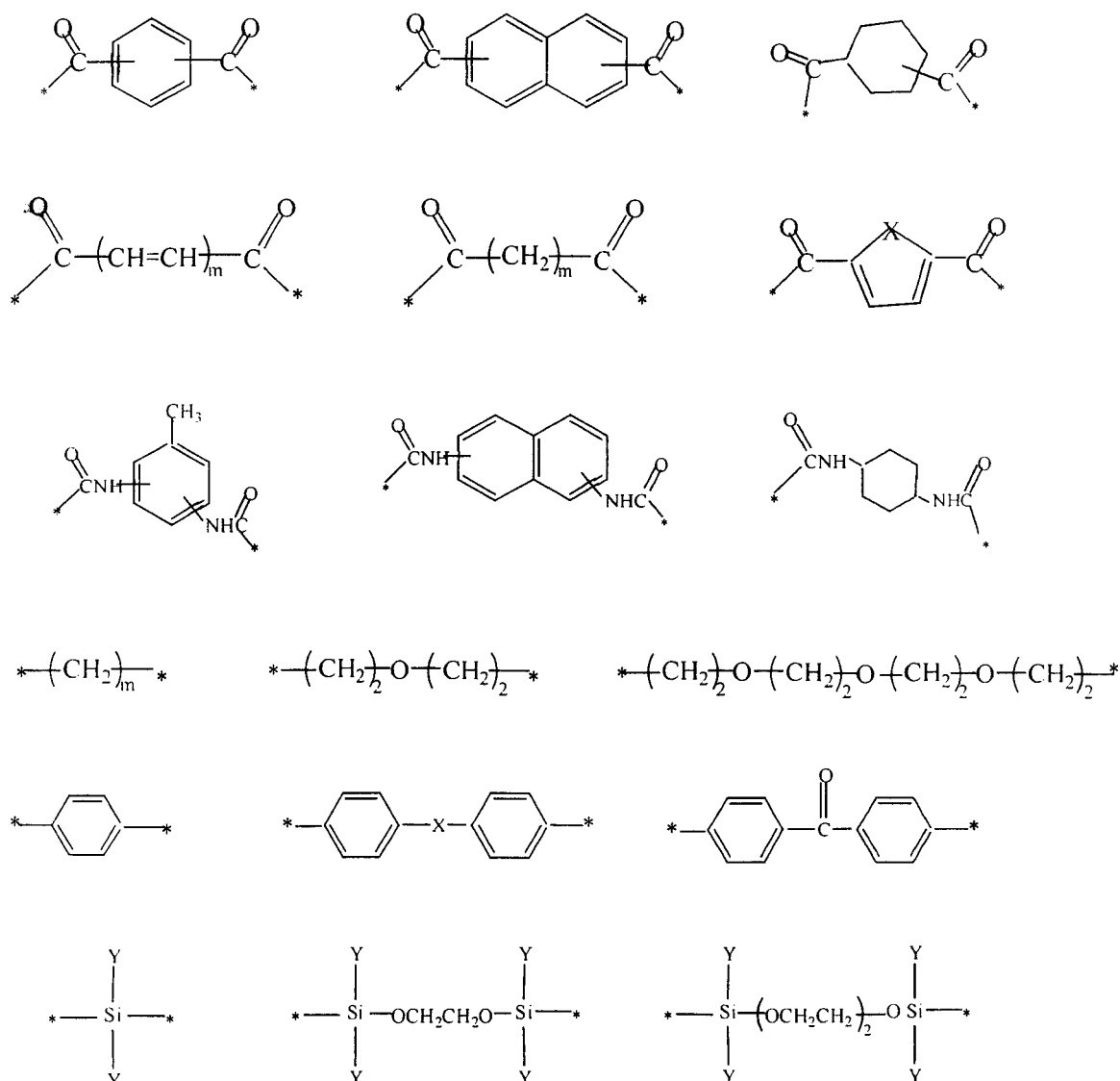
1. 可发射蓝光的聚合物材料, 其特征在于具有下列化学结构通式:



化学结构通式

其中 R 是有机结构单元, n 是 2~30000 中的一个数字。

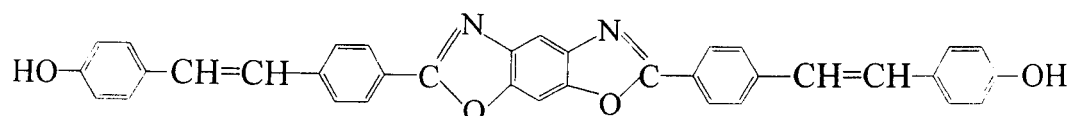
2. 依照权利要求 1 所述的可发射蓝光聚合物材料, 其特征在于 R 有机结构单元可选自下述基团的任一种:



其中 *—为 R 有机结构单元在权利要求 1 所述化学结构通式中的连接位

置；m 为 1~12 中的一个数字；X 为 O 原子、S 原子；Y 为甲基、苯基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、仲辛氧、苯氧基中的一个基团。

3. 依照权利要求 1 所述的可发射蓝光聚合物材料的制备原料，其特征在于原料之一是可发射蓝光的小分子化合物 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑，其特征在于具有下述化学结构式：



4. 依照权利要求 1 所述的可发射蓝光聚合物材料的制备方法有四种，其特征在于权力要求 3 中的原料之一在有机溶剂中，受碱试剂的催化作用，与二元羧酸酐的酯化缩聚反应称其为制备方法（1）；与二卤代烃或二元醇的双对甲苯磺酸酯醚化聚合反应称其为制备方法（2）；与多异氰酸酯的加聚反应称其为制备方法（3）；以及与取代二氯化硅的缩聚反应称其为制备方法（4）。

5. 依照权利要求 4 所述的有机溶剂为：N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷。

6. 依照权利要求 4 所述的碱试剂为氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠、三乙胺、三丁胺、吡啶、N,N-二甲苯胺、三乙烯二胺、N-甲基吗啉。

7. 依照权利要求 1 所述的可发射蓝光聚合物材料的用途，其特征在于用作蓝色有机电致发光材料，用于制造单层有机电致发光器件，或用于制造多层有机电致发光器件。

可发射蓝光聚合物材料及其制备方法

技术领域

本发明是属于有机光电发光材料技术领域，具体是可发射蓝光聚合物用作有机电致发光材料及其制备方法。

技术背景

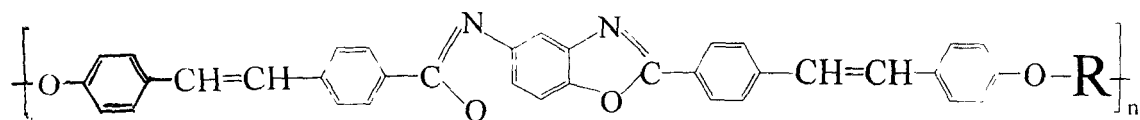
自从 1990 年 Burroughes 等 (*Nature*, 1990, 347:539) 首次用聚对苯乙炔 (polyphenylene vinylene, PPV) 制作成有机薄膜电致发光器件 (organic light-emitting device, OLED), 实现绿色发光以来, 有机共轭聚合物的合成及作为电致发光材料的研究已经成为光电显示领域的热门课题。PPV 聚合物作为发光材料, 具有十分突出的优点, 如驱动电压低、电光响应速度快、材料易加工、可实现薄板大面积发光等, 尤其是可以依据人们的需要, 随意设计合成共轭链长度不等或主侧链接入多种取代基的 PPV 聚合物, 以调整 PPV 聚合物发光材料的能带结构, 实现多彩发光或全色发光。由于目前制造 PPV 聚合物方法的多样性, 共轭结构与发光性能之间存在很大的任意性, 限制了 PPV 聚合物发光材料及器件的研究与应用发展。1993 年 Yang 等人 (*Macromolecules*, 1993, 26(5):1188) 报道了共轭链长度确定的小分子化合物 1,4-二[2-(3,4,5-三甲氧基苯基)乙烯基]苯也可作为电致发光材料, 并发现此类小分子共轭化合物作为有机光电发光材料具有共轭化学结构确定、发光色度纯、取代基对其发光波长和光量子效率有调节作用、合成方法简单等特点, 解决了 PPV 聚合物发光材料一直未能解决的难题, 所以此类

有机小分子发光材料的合成与性能研究又成为当今世界各国学者瞩目的焦点。但是此类小分子共轭化合物作为有机光电发光材料存在容易析出、结晶或团聚等现象，发光稳定性能、耐磨性能、耐疲劳性能和热稳定性能都不及 PPV 共轭聚合物发光材料。解决这些问题的途径之一是将有机小分子发光物质进行高分子化处理。

PPV 聚合物和共轭小分子化合物诸如取代的二苯乙烯基苯或均二苯乙烯衍生物都是空穴型的有机光电发光材料，而有机光电发光材料的发光机理是分子中的电子和空穴平衡注入形成激子的过程，所以空穴型的有机光电发光材料分子中引入电子传输结构单元，可以提高有机光电发光材料的电子和空穴平衡注入程度，进而提高有机光电发光材料的发光效率和发光强度。聚亚苯基苯并[1-2, 4-5']二噁唑(PBO)是一种高强度、高模量、优异的环境和热稳定性的高聚物，其中的苯并[1-2, 4-5']二噁唑结构单元是具有电子传输性能的一类芳杂环，对共轭体系发光特性有重要影响。

发明内容

本发明提供了发光色度纯、发光稳定性能、可加工性能、耐磨性能、耐疲劳性能和热稳定性能优异的可用于有机电致发光材料的可发射蓝光聚合物，它是以均二苯乙烯结构单元为蓝色发光的核心结构，以苯并[1-2, 4-5']二噁唑为电子传输基团，具有下述化学结构通式：



化学结构通式

本发明提供的可发射蓝光聚合物材料的四种制备方法。其特征是在碱催化剂的催化作用下，由可发射蓝光的小分子化合物 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑作为单体原料之一，分别与二元羧酸酐的酯化缩聚反应为制备方法(1)，与多卤代烃或二元醇的双对甲苯磺酸酯醚化聚合反应为制备方法(2)，与多异氰酸酯的加成聚合反应为制备方法(3)，以及与取代二氯化硅的缩聚反应为制备方法(4)。

本发明提供的可发射蓝光聚合物的制备方法(1)是 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑在醇溶剂中，经过与氢氧化钠等类碱试剂反应，去除醇溶剂和水分后，得到 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的双钠盐。将 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的双钠盐溶解在 N,N-二甲基甲酰胺类等溶剂中，控温与二元羧酸酐进行酯化缩聚反应，从而合成得到 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的酯化聚合物。这里所指的二元羧酸酐是对苯二甲酐，间苯二甲酐，邻苯二甲酐，1,4-萘二甲酐，1,6-萘二甲酐，1,4-环己基二甲酐，草酐，丙二酐，1,4-丁二酐，1,6-己二酐，1,10-癸二酐，2,5-呋喃二甲酐，2,5-噻吩二甲酐等。

将 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑转化为其双钠盐所需要的溶剂是小分子醇类，例如甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇，叔丁醇；所需要的碱试剂可以是氢氧化钠，氢氧化钾，甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠。

本发明提供的可发射蓝光聚合物的制备方法(2)是2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的双钠盐。将2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的双钠盐溶解在N,N-二甲基甲酰胺类等溶剂中,控温与二卤代烃或双对甲苯磺酸二元醇酯进行醚化反应,制得2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的醚化聚合物。其中这里的二卤代烃或双对甲苯磺酸二元醇酯是1,2-二氯乙烷,1,2-二溴乙烷,1,2-溴氯乙烷,1,3-溴氯丙烷,1,4-二溴丁烷, β,β' -二氯二乙基醚,1,4-二氯苯,4,4'-二氟二苯甲酮,对二氯苄,4,4'-联苯二氯苄,双对甲苯磺酸二甘醇酯,双对甲苯磺酸三甘醇酯,双对甲苯磺酸-1,4-丁二醇酯,双对甲苯磺酸乙二醇酯等。

本发明提供的可发射蓝光聚合物的制备方法(3)是2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑在N,N-二甲基甲酰胺类等溶剂中,在三乙胺、三丁胺、吡啶等碱试剂的催化作用下,控温与多异氰酸酯进行加成聚合反应,制得2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的聚氨酯聚合物。这里的多异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯,4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯,1,5-萘二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯等。

本发明提供的可发射蓝光聚合物的制备方法(4)是2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的双钠盐溶解在N,N-二甲基甲酰胺溶剂中,控温与取代的二氯化硅发生缩聚反应,制得2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑有机

硅聚合物。这里的取代二氯化硅是指二甲基二氯化硅，二苯基二氯化硅，二甲氧基二氯化硅，二乙氧基二氯化硅，二丙氧基二氯化硅，二异丙氧基二氯化硅，二丁氧基二氯化硅，二异丁氧基二氯化硅，二叔丁氧基二氯化硅，二仲辛氧基二氯化硅，二苯氧基二氯化硅等。

通过以上四种方法对 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑进行高分子化处理所制得的四大类聚合物材料具有发射蓝光特点，可用作有机电致发光材料，用于制作单层有机电致发光器件，也可用于制作多层有机电致发光器件。

图 1 是实施例 2 中 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑与对苯二甲酰氯发生聚合反应所制备的聚合物材料的发光光谱图。

图 2 是实施例 2 中 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑与对苯二甲酰氯发生聚合反应所制备的聚合物材料的色坐标图。

图 3 是实施例 3 中 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑与 β, β' -二氯二乙基醚发生聚合反应所制备的聚合物材料的发光光谱图。

图 4 是实施例 3 中 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑与 β, β' -二氯二乙基醚发生聚合反应所制备的聚合物材料的色坐标图。

图 5 是实施例 4 中 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑与甲苯二异氰酸酯发生聚合反应所制备的聚合物材

料的发光光谱图。

图 6 是实施例 4 中 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑与甲苯二异氰酸酯发生聚合反应所制备的聚合物材料的色坐标图。

图 7 是实施例 5 中 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑与二甲基二氯化硅发生聚合反应所制备的聚合物材料的发光光谱图。

图 8 是实施例 5 中 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑与二甲基二氯化硅发生聚合反应所制备的聚合物材料的色坐标图。

以下实施例进一步说明本发明可发射蓝光聚合物材料及其通用制备方法。

实施例 1

2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑双钠盐的制备

在装有搅拌器的蒸馏装置中加入 0.03 摩尔的 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑，用 60 毫升乙醇溶解，搅拌下加入 0.06 摩尔的氢氧化钠，中和反应 2 小时后进行蒸馏除尽乙醇和水，制得 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑的双钠盐。

实施例 2

2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑酯化

聚合物的制备

在装有搅拌器的反应烧瓶中，加入 0.2 摩尔 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的双钠盐和 100 毫升 N,N-二甲基甲酰胺。搅拌均匀，加入固体的对苯二甲酰氯，1 小时后升温 60~90℃继续反应 2~6 小时结束。向产物体系中加入乙醇，后倾入 500 毫升水中，收集沉淀。滤饼用 N,N-二甲基甲酰胺热溶解，加入乙醇析出亮黄色粉末状树脂，干燥后，即可制得 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的对苯二甲酸酯聚合物。此聚合物的平均分子量 4.5 千克/摩尔，均分散系数 1.75，T_g 为 183℃，T_d 为 405℃；薄膜 UV-Vis 吸收光谱 $\lambda_{\max}$ 为 376nm，电致发光光谱 $\lambda_{\max}$ 为 416nm。

实施例 3

2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑醚化聚合物的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗的反应烧瓶中，加入 0.2 摩尔 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的双钠盐和 30 毫升 N,N-二甲基甲酰胺。搅拌下均匀，升温 90℃，开始滴加 0.21 摩尔的 β, β' -二氯二乙基醚滴料完毕，继续恒温反应 6~10 小时结束。向产物体系中加入乙醇，后将产物体系倾入 200 毫升水中，收集沉淀。滤饼用 N,N-二甲基甲酰胺热溶解，加入乙醇析出亮黄色粉末状树脂，干燥后，即可制得 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5']二噁唑的醚化聚合物。此聚合物的平均分子量 0.65 千克/摩尔，均分散系数 3.25，T_g 为 141℃，T_d 为 365℃；薄膜 UV-Vis 吸

收光谱 $\lambda_{\max}$ 为 358nm, 电致发光光谱 $\lambda_{\max}$ 为 424nm。

实施例 4

2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑的聚氨酯聚合物的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗的反应烧瓶中, 加入 0.2 摩尔 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑的和 30 毫升 N,N-二甲基甲酰胺。室温下搅拌均匀, 开始滴加 0.2 摩尔的 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物, 滴料完毕, 继续搅拌反应 2~6 小时结束。向产物体系中加入乙醇, 后将产物体系倾入 200 毫升水中, 收集沉淀。滤饼用 N,N-二甲基甲酰胺热溶解, 加入乙醇析出黄色粉末状树脂, 干燥后, 即可制得 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑的聚氨酯聚合物。此聚合物的平均分子量 2.5 千克/摩尔, 均分散系数 1.58, T_g 为 205℃, T_d 为 225℃; 薄膜 UV-Vis 吸收光谱 $\lambda_{\max}$ 为 346nm, 电致发光光谱 $\lambda_{\max}$ 为 417nm。

实施例 5

2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑的有机硅聚合物的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器、滴液漏斗的反应烧瓶中, 加入 0.2 摩尔 2,6-二{4-[2-(4-羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1-2,4-5]二噁唑的双钠盐和 100 毫升 N,N-二甲基甲酰胺。室温下搅拌均匀, 开始滴加 0.21 摩尔的二甲基二氯化硅, 滴料完毕, 继续搅拌反应 2~6 小时结束。向产物体系中加入乙醇, 后将产物体系倾入 200 毫升水中, 收集沉淀。滤

饼用 N, N-二甲基甲酰胺热溶解, 加入乙醇析出黄色粉末状树脂, 干燥后, 即可制得 2, 6-二{4-[2-(4-羟基苯基) 乙烯基] 苯基} 苯并[1-2, 4-5'] 二噁唑的有机硅聚合物。此聚合物的平均分子量 1.85 千克/摩尔, 均分散系数 1.32, T_g 为 218°C , T_d 为 425°C ; 薄膜 UV-Vis 吸收光谱 λ_{max} 为 374nm, 电致发光光谱 λ_{max} 为 422nm。

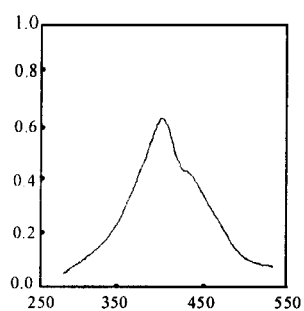


图1

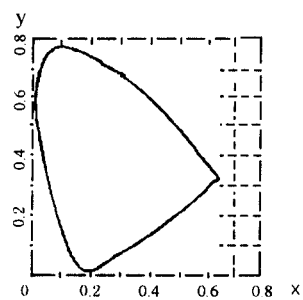


图2

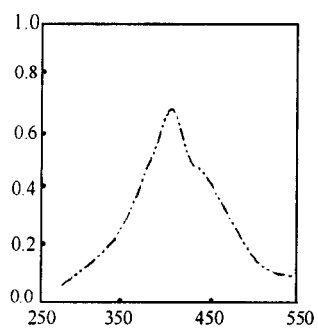


图3

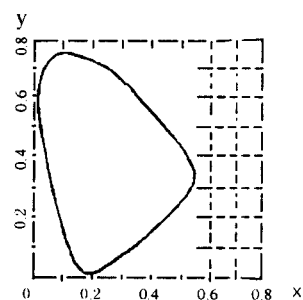


图4

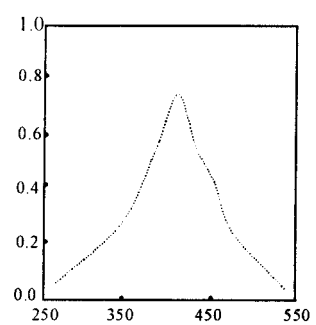


图5

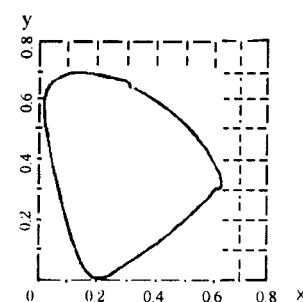


图6

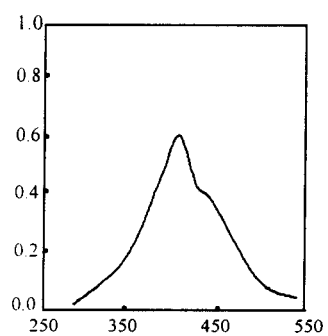


图7

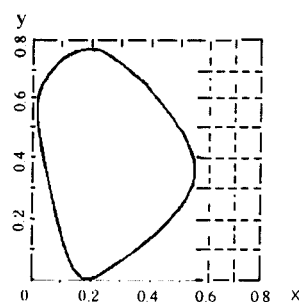


图8

专利名称(译)	可发射蓝光聚合物材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1888008A	公开(公告)日	2007-01-03
申请号	CN200610009120.3	申请日	2006-02-10
[标]申请(专利权)人(译)	淮海工学院		
申请(专利权)人(译)	淮海工学院		
当前申请(专利权)人(译)	淮海工学院		
[标]发明人	张田林		
发明人	张田林		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供的聚合物材料具有发射蓝光的特性，可以用作有机电致发光材料，它是由可发射蓝光的小分子单体2，6 - {4 - [2 - (4 - 羟基苯基)乙烯基]苯基}苯并[1 - 2，4 - 5']二噁唑分别与二元羧酸酐的酯化缩聚反应，与二卤代烷烃的醚化反应，与多异氰酸酯的加聚反应，以及与取代二氯化硅的缩聚反应制备而成的。

