



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103180406 B

(45) 授权公告日 2016.01.20

(21) 申请号 201180049410.X

(22) 申请日 2011.09.15

(30) 优先权数据
102010048498.9 2010.10.14 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013.04.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/004644 2011.09.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/048778 DE 2012.04.19

(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 奥雷莉·吕德曼
雷米·马努克·安米安
苏珊·霍伊恩 阿尔穆特·拉普

(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 穆德骏

(51) Int. Cl.
C09K 11/06(2006.01)
H05B 33/10(2006.01)

4 页第 47 段, 说明书第 18 页第 106 段。
US 2010/0102305 A1, 2010.04.29, 实施例
13, 说明书第 23 页表 2。
US 2007/0080343 A1, 2007.04.12, 说明书实
施例 13, 说明书第 24 页表 2, 第 3 页第 43 段至第
4 页第 47 段, 说明书第 18 页第 106 段。
US 2009/0302752 A1, 2009.12.10, 说明书实
施例 18, 第 24 页 114 段, 第 17 页第 54 段。
US 2009/0167166 A1, 2009.07.02, 全文。
X Gong 等. Electrophosphorescence from a
polymer guest - host system with an Iridium
complex as guest: Förster energy transfer and charge
trapping. 《Advanced Functional
Materials》. 2003, 第 13 卷 439-444.

审查员 张慧慧

(56) 对比文件
US 2007/0080343 A1, 2007.04.12, 说明书实
施例 13, 说明书第 24 页表 2, 第 3 页第 43 段至第

权利要求书4页 说明书70页 附图2页

(54) 发明名称
用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要
本发明涉及包含如下物质的混合物 :a) 含有
至少一个 L=X 结构单元的聚合物, b) 三重态发光
体化合物和 c) 卟啉化合物或可溶中性分子。本发
明还涉及包含本发明所述混合物的有机电致发光
器件。

CN 103180406 B

1. 一种混合物,其包含

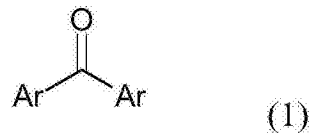
a) 含有至少一个 L = X 结构单元的聚合物,其中在所述聚合物中,L = X 结构单元的比例为 5 摩尔%至 80 摩尔%,

b) 三重态发光体化合物

c) 咪唑化合物,和

d) 一种或多种溶剂,

其中所述聚合物的结构单元 L = X 是式 (1) 的结构单元



其中以下适用于使用的符号:

Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 6 至 40 个芳族环原子的芳族环系;或在环系中具有 2 至 40 个 C 原子和至少一个杂原子的杂芳族环系,条件是 C 原子和杂原子的总和至少是 5,其中基团 Ar 具有不多于两个稠合的环,并且其中所述芳族或杂芳族环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R⁵取代;

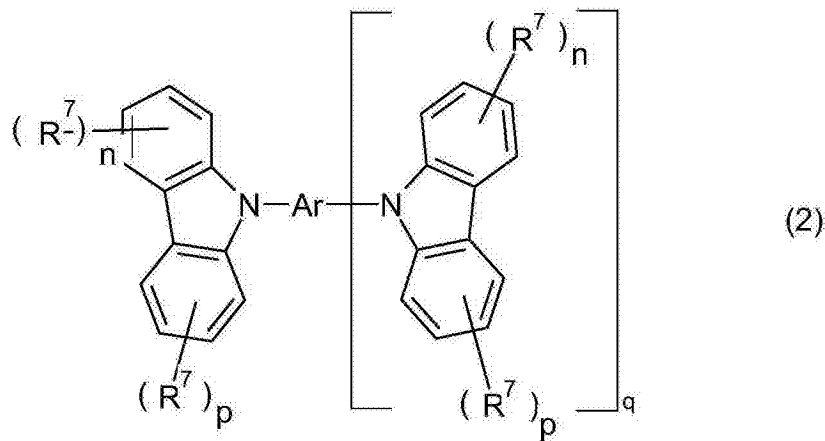
R⁵在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, CHO, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)₂Ar¹, CR⁶=CR⁶Ar¹, CN, NO₂, Si(R⁶)₃, B(OR⁶)₂, B(R⁶)₂, B(N(R⁶)₂)₂, OSO₂R⁶, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有 2 至 40 个 C 原子的直链烯基或炔基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 R⁶取代,其中一个或多个非相邻的 CH₂基团可被 R⁶C=CR⁶、C≡C、Si(R⁶)₂、Ge(R⁶)₂、Sn(R⁶)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR⁶、P(=O)(R⁶)、SO、SO₂、NR⁶、O、S 或 CONR⁶代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R⁶取代,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 R⁶取代;此处两个或更多个相邻的取代基 R⁵也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;

Ar¹在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 40 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个基团 R⁵取代;

R⁶在每次出现时相同或不同地是 H, D, CN, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族或杂芳族烃基团,其中 H 原子还可以被 F 代替;此处两个或更多个相邻的取代基 R⁶也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;

其中至少一个基团 R⁵是连接至所述聚合物的另外的结构单元的共价键;

其中所述咪唑化合物为式 (2) 的化合物,



其中以下适用于使用的符号和标记：

Ar 在每次出现时是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其可以被一个或多个基团 R^7 取代，其中 Ar 仅包含苯基和 / 或萘基基团或具有不超过两个稠合的芳族或杂芳族环的杂芳族基团；

R^7 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^8)_3$, $B(OR^8)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, $S(=O)Ar^2$, $S(=O)_2Ar^2$, $-CR^8=CR^8(Ar^2)$, OSO_2R^8 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^8 取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^8C=CR^8$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^8)_2$ 、 $Ge(R^8)_2$ 、 $Sn(R^8)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^8$ 、 $P(=O)(R^8)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^8 、 O 、 S 或 $CONR^8$ 代替，并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^8 取代，或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可被一个或多个基团 R^8 取代；此处两个或更多个取代基 R^7 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

Ar^2 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其可以被一个或多个基团 R^8 取代；

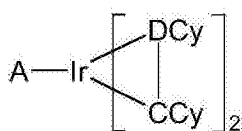
R^8 在每次出现时相同或不同地是 H, D, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基团；或者具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R^7 取代；此处两个或更多个取代基 R^8 也可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

n 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2、3 或 4；

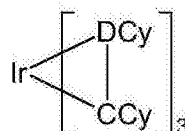
p 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2、3 或 4；且

q 是 1、2、3、4 或 5；和

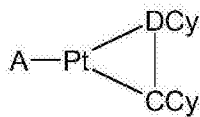
其中所述三重态发光体化合物是式 (21) 至 (24) 的化合物，



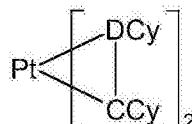
式(21)



式(22)



式(23)



式(24)

其中以下适用于使用的符号：

DCy 在每次出现时相同或不同地是含有至少一个供电子原子的环状基团，所述环状基团通过所述供电子原子键合至金属，且所述环状基团又可以带有一个或多个取代基 R^3 ；所述基团 DCy 和 CCy 通过共价键彼此连接；

CCy 在每次出现时相同或不同地是含有碳原子的环状基团，所述环状基团通过所述碳原子键合至金属，且所述环状基团又可以带有一个或多个取代基 R^1 ；

A 在每次出现时相同或不同地是单阴离子二齿螯合配体；

R^1 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, CN, $N(R^2)_2$ ，具有 1 至 40 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述基团可以被 R^3 取代或也可以未被取代，其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^4$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4$ 或 $-CONR^4-$ 代替，并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替，或具有 1 至 60 个 C 原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可以被一个或多个基团 R^3 取代，其中两个或更多个取代基 R^1 也可以与它们键合至的原子一起，彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；其中至少一个基团 R^1 具有连接至所述聚合物的另外的结构单元的键；

R^2 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 22 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团，其中一个或多个非相邻的 C 原子还可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 代替，其中一个或多个 H 原子还可以被氟代替，具有 1 至 40 个 C 原子的芳基、杂芳基或芳氧基基团，所述基团也可以被一个或多个基团 R^3 取代，或 OH 或 $N(R^3)_2$ ；

R^3 在每次出现时相同或不同地是 R^4 或 CN, $B(R^4)_2$ 或 $Si(R^4)_3$ ；

R^4 在每次出现时相同或不同地是 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团。

2. 根据权利要求 1 所述的混合物，其特征在于所述聚合物含有至少一个不同于所述结构单元 $L=X$ 的另外的结构单元，该另外的结构单元优选选自取代或非取代的顺式或反式茛苈并茛苈结构单元或含有两个芳族基团的结构单元，其中所述两个芳族基团通过直链 C_1-C_{10} 烷基基团彼此连接。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的混合物，其特征在于所述三重态发光体化合物在所述混合物中的比例为 0.1 至 40 重量%。

4. 根据权利要求 1 至 3 中的一项所述的混合物在有机电致发光器件中的用途。

5. 一种有机电致发光器件，其包括阴极、阳极和至少一个电致发光层，其特征在于所述

电致发光层包含根据权利要求 1 至 3 中的一项所述的混合物。

6. 根据权利要求 5 所述的有机电致发光器件,其特征在於所述电致发光层从溶液中施加。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

- [0001] 本发明涉及包含如下物质的混合物：
- [0002] a) 含有至少一个 L=X 结构单元的聚合物，
- [0003] b) 三重态发光体化合物和
- [0004] c) 咪唑化合物或可溶中性分子。
- [0005] 此外，本发明涉及包含本发明所述混合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0006] 例如在 US4539507、US5151629、EP0676461 和 W098/27136 中，描述了其中有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构。有机电致发光器件领域中的发展是磷光 OLED。由于与荧光 OLED 相比可获得更高的效率，磷光 OLED 因此具有显著的优势。

[0007] 然而，在磷光 OLED 的情况下，仍需要改进。特别是在器件的效率和寿命方面仍需要改进。

[0008] 根据现有技术，电子传导材料，特别是酮 (例如根据 W004/093207) 或三嗪衍生物 (例如根据 DE102008036982) 用作磷光发光体的基质材料。特别是使用酮时，达到了低的工作电压和长的寿命，使得这类化合物成为非常令人感兴趣的基质材料。然而，与其它基质材料的情况类似，使用这些基质材料时，仍需要改进，特别是在器件的效率和寿命方面的改进。

[0009] 现有技术还公开了包含磷光发光体的有机电致发光器件，其中所述磷光发光体掺杂在两种基质材料的混合物中。

[0010] US2007/0252516 公开了如下磷光有机电致发光器件，其包含空穴传导基质材料和电子传导基质材料的混合物。对于这些 OLED，公开了改进的效率。对于寿命的影响是不明显的。

[0011] US2007/0099026 公开了如下的发白色光的有机电致发光器件，其中发绿色光的层或发红色光的层包含磷光发光体以及空穴传导基质材料和电子传导基质材料的混合物。公开的空穴传导材料特别是三芳基胺和咪唑衍生物。公开的电子传导材料特别是铝和锌化合物，二唑化合物和三嗪或三唑化合物。对于这些 OLED 也仍然希望进一步的改进。

[0012] W02008/086851A1 公开了咪唑化合物及其在有机电致发光器件中的用途，特别是作为磷光器件中基质材料的用途，其中同样可以存在酮化合物。

[0013] W02005/040302A1 公开了包含如下物质的有机半导体：聚合物，含有 L=X 结构单元的化合物和三重态发光体化合物。其中提及的化合物具有良好的溶解性且易于合成得到。

[0014] 然而，对于可溶液处理的体系考虑到溶解性，以及考虑到寿命和效率，仍需要改进。

发明内容

[0015] 因此，本发明基于的技术目的是提供能够简单地从溶液处理且在有机电致发光器

件中导致非常长的寿命和良好效率的混合物。

[0016] 根据本发明,通过包含如下物质的混合物实现该目的:

[0017] a) 含有至少一个 L=X 结构单元的聚合物,

[0018] b) 三重态发光体化合物和

[0019] c) 咪唑化合物或可溶中性分子,

[0020] 其中以下适用于使用的符号和标记:

[0021] L 在每次出现时相同或不同地是 $C(R^1)_2$ 、 PR^1 、 AsR^1 、 SbR^1 、 BiR^1 、 $P(R^1)_3$ 、 $As(R^1)_3$ 、 $Sb(R^1)_3$ 、 $Bi(R^1)_3$ 、 $S(R^1)_2$ 、 $Se(R^1)_2$ 、 $Te(R^1)_2$ 、 $(R^1)_2S(=O)$ 、 $(R^1)_2Se(=O)$ 或 $(R^1)_2Te(=O)$;

[0022] X 在每次出现时相同或不同地是 O、S、Se 或 NR^2 ;

[0023] R^1 在每次出现时相同或不同地是 H、D、F、CN、 $N(R^2)_2$, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 所述基团可以被 R^3 取代或也可以未被取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C=C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^4$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4$ 或 $-CONR^4-$ 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或具有 1 至 60 个 C 原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R^3 取代, 其中两个或更多个取代基 R^1 也可以与它们键合至的原子一起, 彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系; 其中至少一个基团 R^1 具有连接至所述聚合物的另外的结构单元的键;

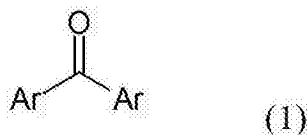
[0024] R^2 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 22 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基基团, 其中一个或多个非相邻的 C 原子还可被 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 代替, 其中一个或多个 H 原子还可以被氟代替, 具有 1 至 40 个 C 原子的芳基、杂芳基或芳氧基基团, 所述基团也可以被一个或多个基团 R^3 取代, 或 OH 或 $N(R^3)_2$;

[0025] R^3 在每次出现时相同或不同地是 R^4 或 CN, $B(R^4)_2$ 或 $Si(R^4)_3$; 且

[0026] R^4 在每次出现时相同或不同地是 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团。

[0027] 在本发明混合物的实施方式中, 所述聚合物的结构单元 L=X 优选是式 (1) 的结构单元

[0028]



[0029] 其中以下适用于使用的符号:

[0030] Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^5 取代;

[0031] R^5 在每次出现时相同或不同地是 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $C(=O)Ar^1$ 、 $P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $S(=O)Ar^1$ 、 $S(=O)_2Ar^1$ 、 $CR^6=CR^6Ar^1$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^6)_3$ 、 $B(OR^6)_2$ 、 $B(R^6)_2$ 、 $B(N(R^6)_2)_2$ 、 OSO_2R^6 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有 2 至 40 个 C 原子的直链烯基或炔基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^6 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基

团可被 $R^6C=CR^6$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 $Ge(R^6)_2$ 、 $Sn(R^6)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^6$ 、 $P(=O)(R^6)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^6 、 O 、 S 或 $CONR^6$ 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 代替,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^6 取代,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 R^6 取代,或这些体系的组合;此处两个或更多个相邻的取代基 R^5 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;

[0032] Ar^1 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 40 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个基团 R^9 取代;且

[0033] R^6 在每次出现时相同或不同地是 H 、 D 、 CN , 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族或杂芳族烃基团,其中 H 原子还可以被 F 代替;此处两个或更多个相邻的取代基 R^6 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;

[0034] 其中至少一个基团 R^9 是连接至所述聚合物的另外的结构单元的共价键。

[0035] 在本发明中,术语“聚合物”被认为是指聚合化合物,低聚化合物,和树枝状大分子。本发明的聚合化合物优选具有 10 至 100000 个、特别优选 20 至 50000 个且特别是 50 至 20000 个重复单元(结构单元)。本发明的低聚化合物优选具有 2 至 9 个重复单元。此处所述聚合物的支化因子在 0 (直链聚合物,无支化点)和 1 (完全支化的树枝状大分子)之间。此处“树枝状大分子”通常旨在被理解为如例如 M. Fischer 和 F. Vögtle (Angew. Chem, Int. Ed. 1999, 38, 885) 所描述的。

[0036] 所述聚合物的重均分子量 M_w 优选为 10000 至 2000000g/mol,特别优选 20000 至 1000000g/mol,特别是 50000 至 500000g/mol。通过凝胶渗透色谱法使用聚苯乙烯作为内标测定 M_w 。

[0037] 在本发明意义上的芳基基团包含 6 至 60 个 C 原子;在本发明意义上的杂芳基基团包含 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少是 5。所述杂原子优选选自 N 、 O 和 / 或 S 。此处芳基基团或杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或者简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噁吩等,或者稠合的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。

[0038] 在本发明意义上的芳族环系在环系中包含有 6 至 60 个 C 原子。在本发明意义上的杂芳族环系在环系中包含 2 至 60 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少是 5。所述杂原子优选选自 N 、 O 和 / 或 S 。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳基或杂芳基基团的体系,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可被非芳族单元(优选小于非 H 原子的 10%) 间断,该非芳族单元例如为 sp^3 - 杂化的 C 、 N 或 O 原子。因此,例如,和其中两个或更多个芳基基团例如被直链或环状的烷基基团或被甲硅烷基基团间断的体系一样,诸如 9, 9'-螺二芴、9, 9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚和茛的体系同样旨在被认为是在本发明意义上的芳族环系。所述芳族环系优选不包含金属原子。

[0039] 在每种情况下还可以被上述基团 R 取代并可以经由任何希望的位置与芳族或杂芳族环系连接的具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,特别被认为是指衍生于如下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、蒎、花、茛、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三聚苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并芴、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻

吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-噻啉、苯并-6,7-噻啉、苯并-7,8-噻啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂茈、2,3-二氮杂茈、1,6-二氮杂茈、1,8-二氮杂茈、4,5-二氮杂茈、4,5,9,10-四氮杂茈、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑。

[0040] 为了本发明的目的,其中单个H原子或CH₂基团还可被上述基团取代的C₁至C₄₀烷基基团优选被认为是指如下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基和辛炔基。C₁至C₄₀烷氧基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基和2-甲基丁氧基。

[0041] 式(1)的适当的结构单元特别是公开在W004/093207和DE102008033943中的化合物。通过参考将这些文献并入本发明中。

[0042] 从式(1)结构单元的定义明显看出,其不必须仅包含一个羰基基团,而是也可以含有多个这些基团。

[0043] 在式(1)结构单元中的基团Ar优选是具有6至40个芳族环原子的芳族环系或在环系中具有2至40个C原子和至少一个杂原子的杂芳族环系,条件是C原子和杂原子的总和至少是5。如上所定义的,所述芳族环系不必仅包含芳族基团,而是,两个芳基基团也可以被非芳族基团间断,例如被另外的羰基基团间断。

[0044] 在本发明的另外优选的实施方式中,式(1)结构单元中的基团Ar具有不多于两个稠合的环。因此,优选其仅由芳基和/或萘基基团构造,特别优选仅由苯基基团构造,但其不含任何更大的稠合芳族环系,例如蒽。

[0045] 与式(1)结构单元中的羰基基团键合的优选的基团Ar是苯基,2-,3-或4-甲基基,3-或4-邻二甲苯基,2-或4-间二甲苯基,2-对二甲苯基,邻、间或对叔丁基苯基,邻、间或对氟代苯基,二苯甲酮,1-,2-或3-苯基甲酮,2-,3-或4-联苯基,2-,3-或4-邻三联苯基,2-,3-或4-间三联苯基,2-,3-或4-对三联苯基,2'-对三联苯基,2'-,4'-或5'-间三联苯基,3'-或4'-邻三联苯基,对-,间-,对-,邻-,对-,间-,间-,邻-,间-或邻-,邻-四联苯基,五联苯基,六联苯基,1-,2-,3-或4-苄基,2-,3-或4-螺-9,9'-二苄基,1-,2-,3-或4-(9,10-二氢)菲基,1-或2-萘基,2-,3-,4-,5-,6-,7-或8-喹啉基,1-,3-,4-,5-,6-,7-或8-异喹啉基,1-或2-(4-甲基萘基),1-或2-(4-苯基萘基),1-或2-(4-萘基萘基),1-,2-或3-(4-萘基苯基),2-,3-或4-吡啶基,2-,4-或5-嘧啶基,2-或3-吡啶基,3-或4-哒嗪基,2-(1,3,5-三嗪)基-,2-,3-或4-(苯基吡啶基),3-,4-,5-或6-(2,2'-联

吡啶基), 2-, 4-, 5- 或 6-(3, 3'-联吡啶基), 2- 或 3-(4, 4'-联吡啶基), 以及这些基团中的一个或多个的组合。

[0046] 如上所述的, 所述基团 Ar 可以被一个或多个 R^5 取代。式 (1) 结构单元的这些基团 R^5 优选在每次出现时相同或不同地选自 H, F, C(=O)Ar¹, P(=O)(Ar¹)₂, S(=O)Ar¹, S(=O)₂Ar¹, 具有 1 至 4 个 C 原子的直链烷基基团或者具有 3 至 5 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^6 取代, 其中一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 6 至 24 个芳族环原子的芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R^6 取代, 或这些体系的组合; 此处两个或更多个相邻的取代基 R^5 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系。

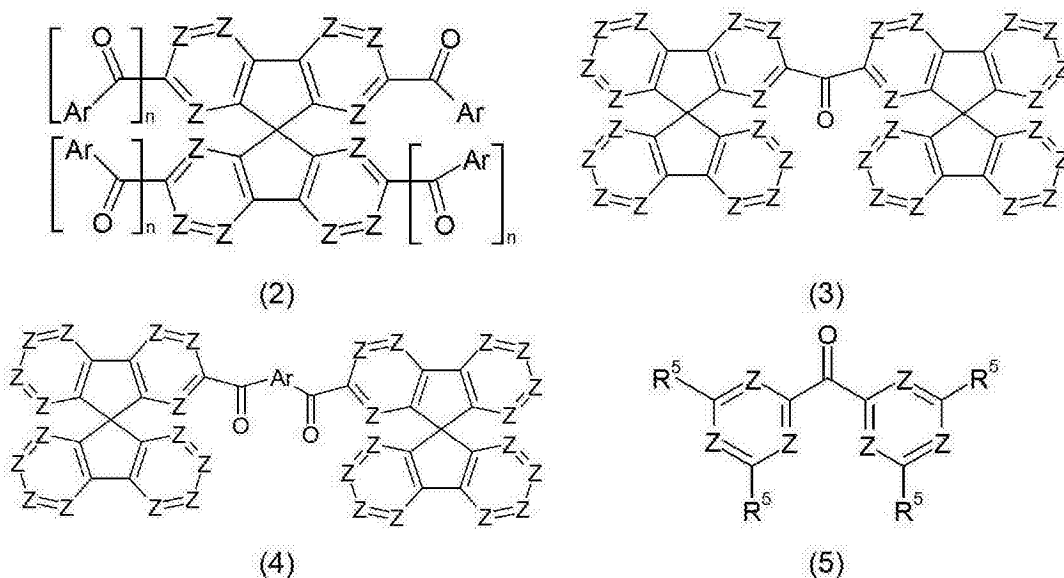
[0047] 特别是对于从溶液中制造层, 也优选具有最高达 10 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基基团作为取代基 R^5 。所述基团 R^5 特别优选在每次出现时相同或不同地选自 H, C(=O)Ar¹, 或具有 6 至 24 个芳族环原子的芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R^6 取代, 但优选未被取代。

[0048] 在本发明另外优选的实施方式中, 式 (1) 结构单元的的基团 Ar 在每次出现时相同或不同地是具有 6 至 24 个芳族环原子的芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R^5 取代。Ar¹ 特别优选在每次出现时相同或不同地是具有 6 至 12 个芳族环原子的芳族环系。

[0049] 特别优选在每种情况下在 3, 5, 3', 5' - 位置处被具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系取代的二苯甲酮衍生物, 其又可以被一个或多个如上定义的基团 R^5 取代。此外优选被至少一个螺二苈基团和 / 或苈基团取代的酮。

[0050] 因此, 优选的式 (1) 的芳族酮结构单元是下式 (2) 至 (5) 的化合物:

[0051]



[0052] 其中 Ar 和 R^5 具有如上关于式 (1) 结构单元所述的相同的含义, 且此外:

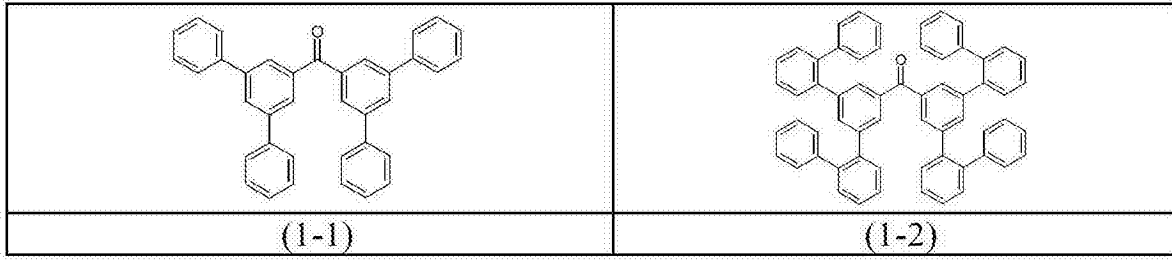
[0053] Z 在每次出现时相同或不同地是 CR⁵ 或 N; 且

[0054] n 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1。

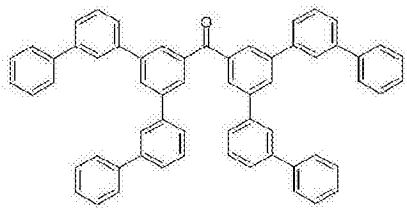
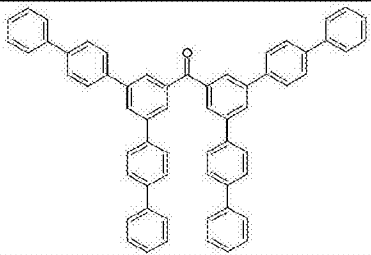
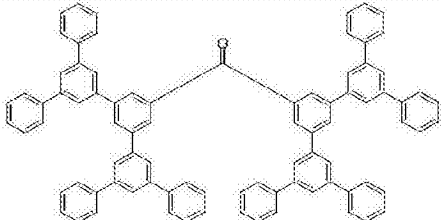
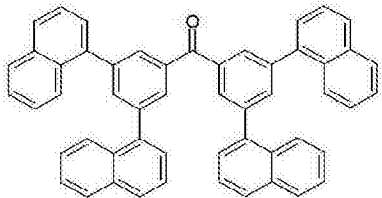
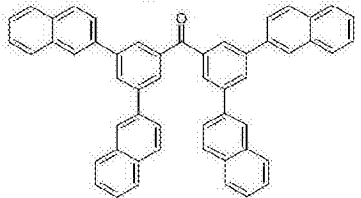
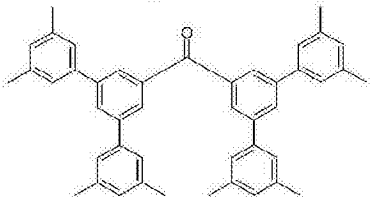
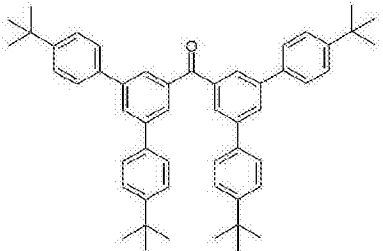
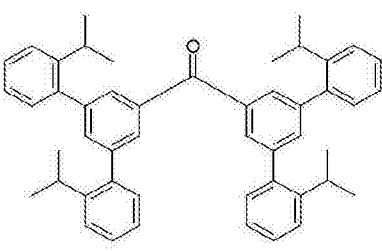
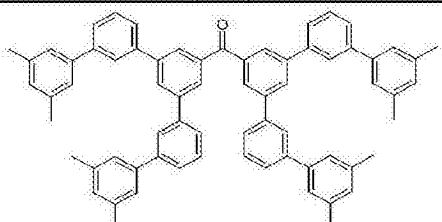
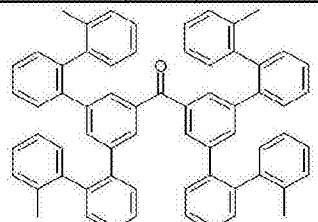
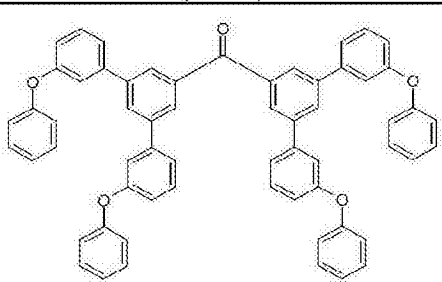
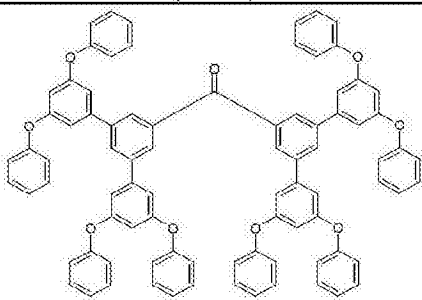
[0055] 在如上所述的式 (2) 和 (4) 中的 Ar 优选代表具有 1 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 该环系可以被一个或多个基团 R^5 取代。特别优选如上所述的基团 Ar。

[0056] 式 (1) 的适当结构单元的实例是如下所描述的结构 (1-1) 至 (1-63), 其中至少一个 H 原子、优选两个 H 原子表示连接至另外的相同或不同结构单元的键。

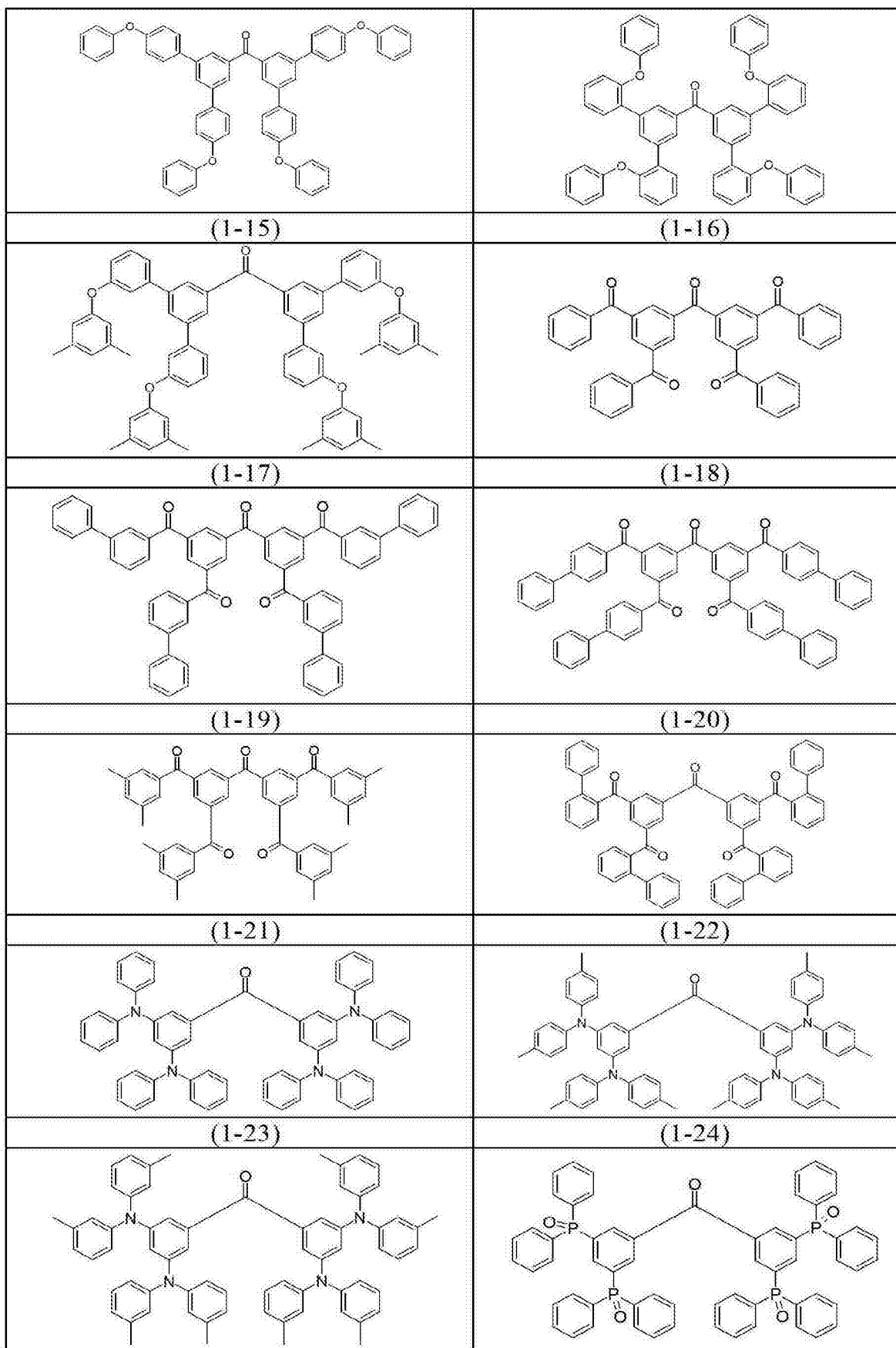
[0057]



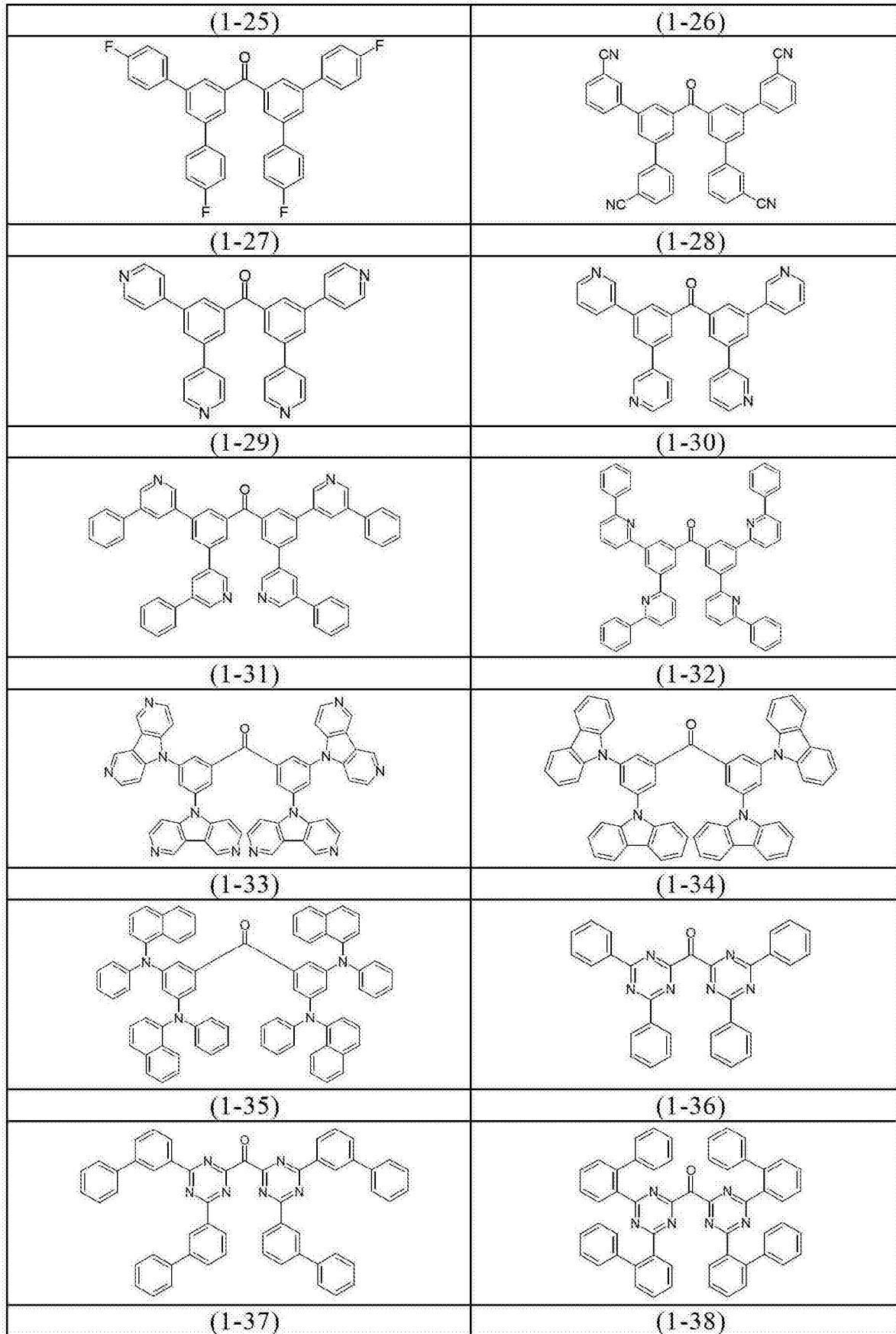
[0058]

	
<p>(1-3)</p>	<p>(1-4)</p>
	
<p>(1-5)</p>	<p>(1-6)</p>
	
<p>(1-7)</p>	<p>(1-8)</p>
	
<p>(1-9)</p>	<p>(1-10)</p>
	
<p>(1-11)</p>	<p>(1-12)</p>
	
<p>(1-13)</p>	<p>(1-14)</p>

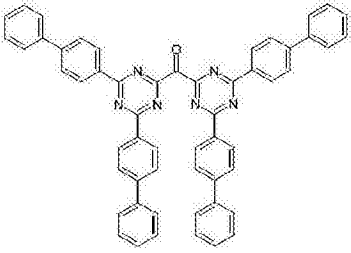
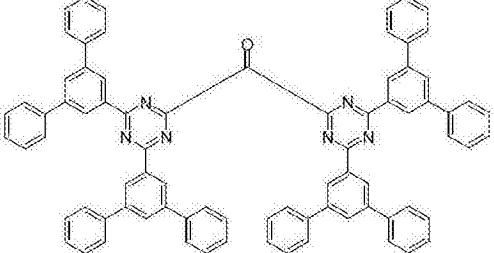
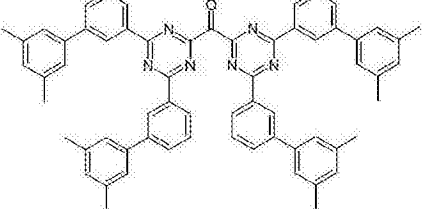
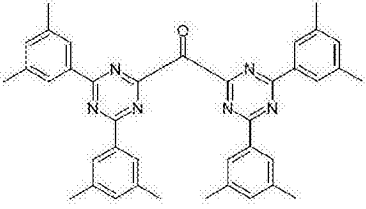
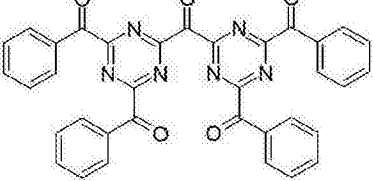
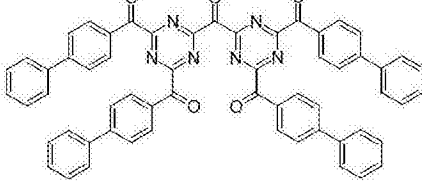
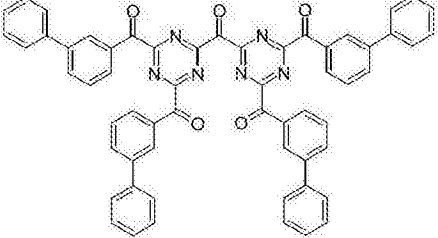
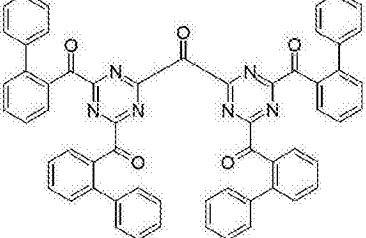
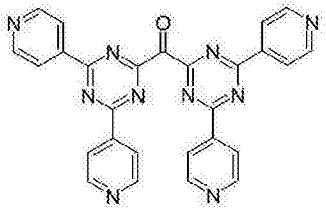
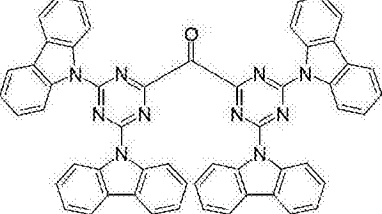
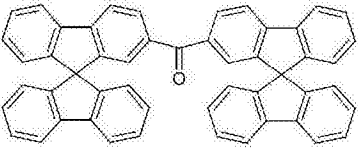
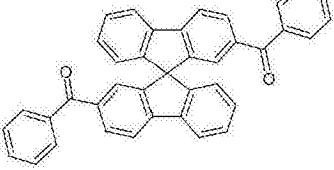
[0059]



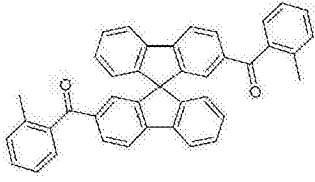
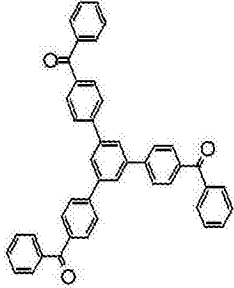
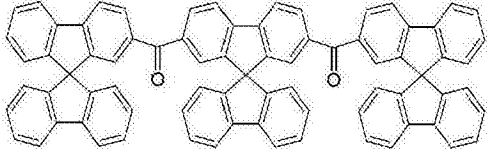
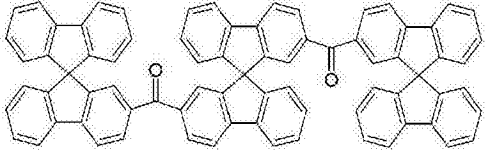
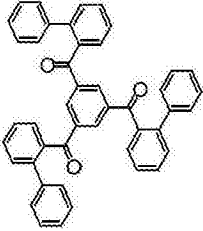
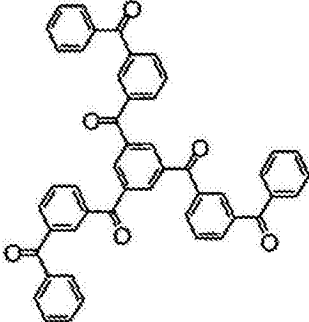
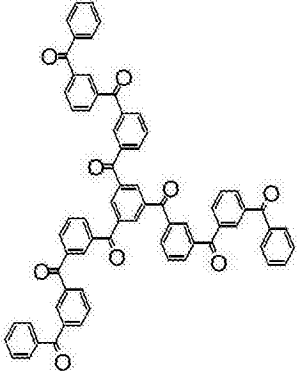
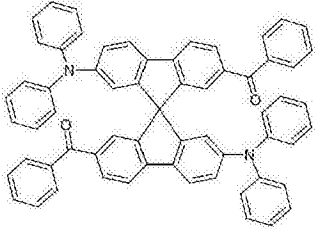
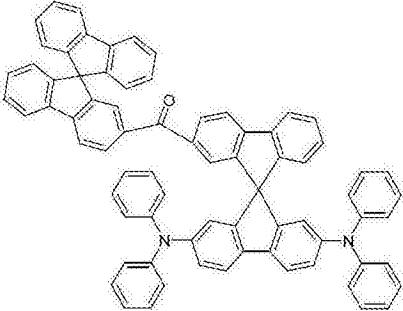
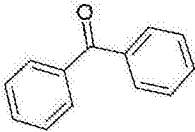
[0060]



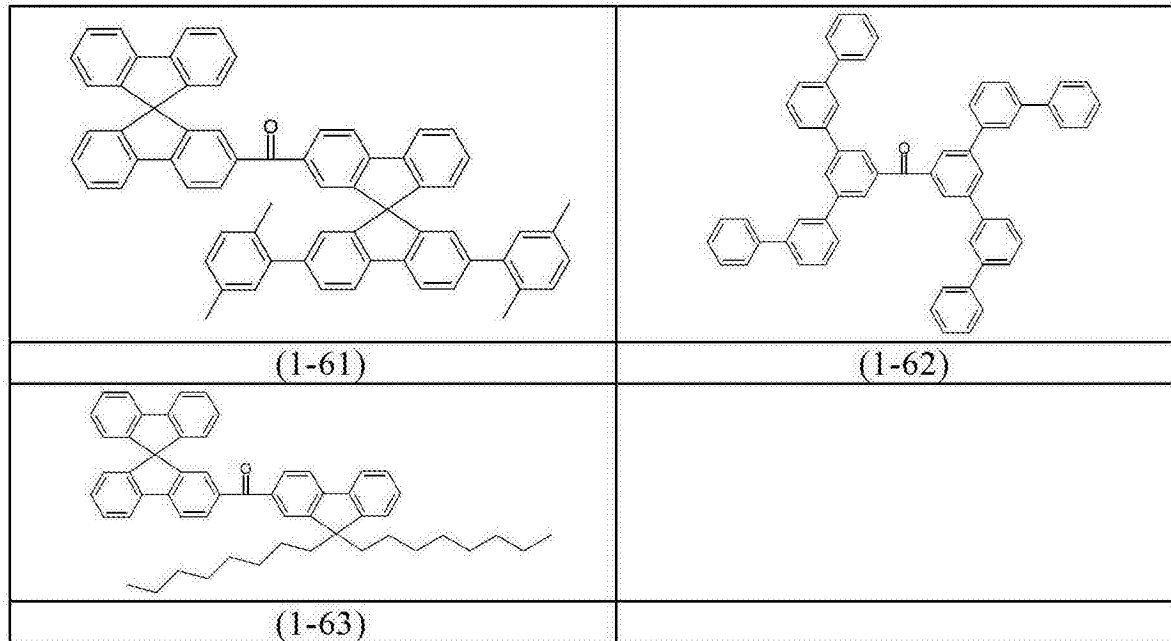
[0061]

	
<p>(1-39)</p>	<p>(1-40)</p>
	
<p>(1-41)</p>	<p>(1-42)</p>
	
<p>(1-43)</p>	<p>(1-44)</p>
	
<p>(1-45)</p>	<p>(1-46)</p>
	
<p>(1-47)</p>	<p>(1-48)</p>
	
<p>(1-49)</p>	<p>(1-50)</p>

[0062]

	
<p>(1-51)</p>	<p>(1-52)</p>
	
<p>(1-53)</p>	<p>(1-54)</p>
	
<p>(1-55)</p>	<p>(1-56)</p>
	
<p>(1-57)</p>	<p>(1-58)</p>
	
<p>(1-59)</p>	<p>(1-60)</p>

[0063]



[0064] 在如上所述的每个示例性结构中,存在至少一个、优选两个连接至所述聚合物另外的结构单元的键,即,至少一个H原子,优选两个H原子代表连接至另外的结构单元的键。

[0065] 在本发明的一个另外的实施方式中,所述聚合物中式(1)单元的比例最高达100摩尔%、优选最高达95摩尔%、特别优选最高达80摩尔%且特别是最高达50摩尔%。同样,在一个优选实施方式中,所述聚合物中式(1)单元的比例为至少0.01摩尔%、优选至少1摩尔%、特别优选至少5摩尔%且特别是至少10摩尔%。

[0066] 在本发明的一个另外的实施方式中,优选所述聚合物包含不同于式(1)的另外的结构单元。这些结构单元可以位于聚合物的主链(骨架)中或位于聚合物的侧链中。所述另外的结构单元例如能够源于以下类别:

[0067] 类1:影响聚合物空穴注入和/或空穴传输性质的单元;

[0068] 类2:影响聚合物电子注入和/或电子传输性质的单元;

[0069] 类3:具有来自类1和类2的单个单元的组合的单元;

[0070] 类4:改善发光特性达到这样的程度以致能够获得电致磷光而不是电致荧光的单元;

[0071] 类5:改进从所谓的单重态到三重态跃迁的单元;

[0072] 类6:影响得到的聚合物发光颜色的单元;

[0073] 类7:通常用作骨架的单元;

[0074] 类8:影响得到的聚合物薄形态和/或流变性质的单元。

[0075] 优选的聚合物是其中至少一种结构单元具有电荷传输性质的那些,即,包含来自类1和/或2单元的聚合物。

[0076] 来自类1的具有空穴注入和/或空穴传输性质的结构单元例如是三芳基胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基磷、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻、噻蒎、二苯并对二噻英、吩噻噻、咪唑、萘、噻吩、吡咯和咪唑衍生物,和另外的含有O-、S-、Se-或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的HOMO大于-5.8eV(相对于真空能级)、特别优选大于-5.5eV。

[0083] 来自类 8 的结构单元是影响聚合物膜形态性质和 / 或流变性质的那些结构单元, 例如硅氧烷、长烷基链或氟化的基团, 但是也能够是特别刚性的或柔性的单元, 例如形成液晶的单元或可交联的基团。

[0084] 优选如下的聚合物, 除式 (1) 结构单元之外, 其同时另外包含一种或多种选自类 1 至 8 且不同于本发明式 (1) 结构单元(重复单元)的单元。可同样优选同时存在多于一种来自一个类的重复单元。

[0085] 此处优选如下的聚合物, 除式 (1) 的至少一种结构单元之外, 其还包含来自类 7 的单元, 特别优选基于聚合物中结构单元总数至少 50 摩尔 % 的这些单元。

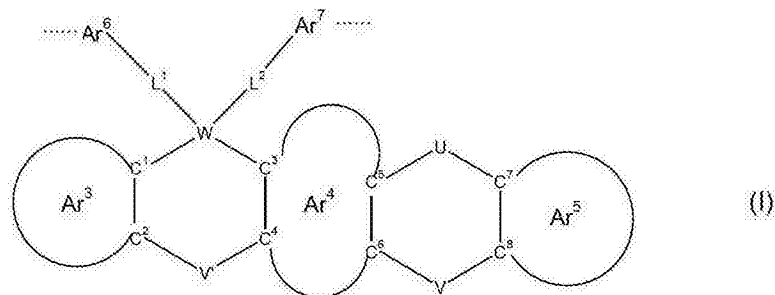
[0086] 同样优选所述聚合物包含改进电荷传输和 / 或电荷注入的单元, 即, 来自类 1 和 / 或 2 的单元; 特别优选这些单元的比例为 0.5 至 30 摩尔 %; 尤其优选这些单元的比例为 1 至 10 摩尔 %。

[0087] 此外特别优选所述聚合物包含来自类 7 的结构单元和来自类 1 和 / 或 2 的单元, 特别是至少 50 摩尔 % 的来自类 7 的单元和 0.5 至 30 摩尔 % 的来自类 1 和 / 或 2 的单元。

[0088] 在本发明聚合物中另外不同于式 (1) 结构单元的特别优选的结构单元是取代或未被取代的顺式或反式茚并茚和取代或未被取代的茚并茚衍生物, 例如茚并呋唑, 或含有两个芳族基团的结构单元, 所述两个芳族基团通过 C_{1-10} 亚烷基基团、 C_{2-10} 亚烯基基团、 C_{2-10} 亚炔基基团和 Si_{1-10} 亚甲硅烷基基团彼此连接, 其中一个或多个 CH_2 单元可以被 NR、O 或 S 代替并且一个或多个 SiH_2 单元可以被 O 代替。基于所述聚合物中结构单元的总数, 这些结构单元的比例优选为 20 至 70 摩尔 %、特别优选 40 至 60 摩尔 % 且特别是 50 摩尔 %。

[0089] 此处的茚并茚结构单元优选符合下式 (I) :

[0090]



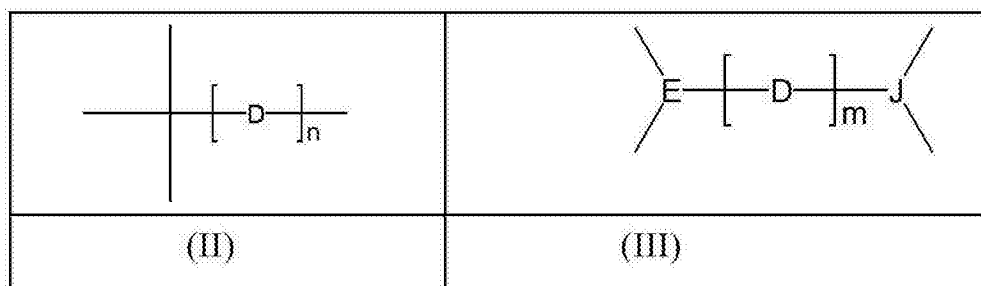
[0091] 其中使用的符号的标记具有以下含义 :

[0092] 其中的虚线彼此独立地代表连接至所述聚合物的另外的结构单元的键 ;

[0093] L^1 和 L^2 彼此独立地代表共价单键或选自 C_{1-10} 亚烷基基团、 C_{2-10} 亚烯基基团、 C_{2-10} 亚炔基基团和 Si_{1-10} 亚甲硅烷基基团的单元, 其中一个或多个 CH_2 单元可以被 NR、O 或 S 代替并且一个或多个 SiH_2 单元可以被 O 代替 ;

[0094] W 代表选自 C、Si、Ge 和下式 (II) 和 (III) 的结构要素的四价单元 :

[0095]



[0096] 其中 D 在每次出现时相同或不同地是选自 CR_2 、O、S 和 NR 的单元；

[0097] E 和 J 各自彼此独立地为选自 CR 和 N 的单元；

[0098] n 是 1、2 或 3；

[0099] m 是 0、1 或 2；其中

[0100] R 是选自 H、D、F 和 C_{1-6} 烷基的基团；

[0101] 条件是只有一个来自 E、D 和 J 的代表基团不同于 CR^1 或 CR^2 ；

[0102] 其中，在 W 是式 (II) 或 (III) 的四价单元的情况下， C^1 和 C^3 键合至单元 W 的不同原子；

[0103] U、V 和 V' 彼此独立地代表共价单键或选自 CR^1R^2 、C=O、 NR^1 、O、 SiR^1R^2 、P=O、S 和 GeR^1R^2 的二价单元；

[0104] 其中式 (I) 中的 R^1 和 R^2 彼此独立地选自 H、D、F、 C_{1-40} 烷基基团、 C_{2-40} 烯基基团、 C_{2-40} 炔基基团、任选被取代的 C_{6-40} 芳基基团和任选被取代的 5 至 25 元杂芳基基团；

[0105] C^1 至 C^8 各自代表 C 原子；

[0106] Ar^6 和 Ar^7 彼此独立地代表 5 至 25 元任选被取代的芳族或杂芳族环系；

[0107] Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 彼此独立地代表任选被取代的 C_{6-40} 芳基基团或任选被取代的 5 至 25 元杂芳基基团，其中 C 原子 C^1 和 C^2 是 Ar^3 的一部分，C 原子 C^3 至 C^6 是 Ar^4 的一部分，且 C 原子 C^7 和 C^8 是 Ar^5 的一部分。

[0108] 在本发明一个另外的实施方式中，优选 L^1 和 L^2 代表共价单键。

[0109] 在本发明又一另外的实施方式中，优选 W 选自 C、Si 和 Ge。特别优选 W 是碳原子。

[0110] 在本发明又一另外的实施方式中，优选式 (I) 化合物中来自 U 和 V 的一个代表基团代表共价单键，且另一个代表基团代表如上所述的单元 CR^1R^2 。

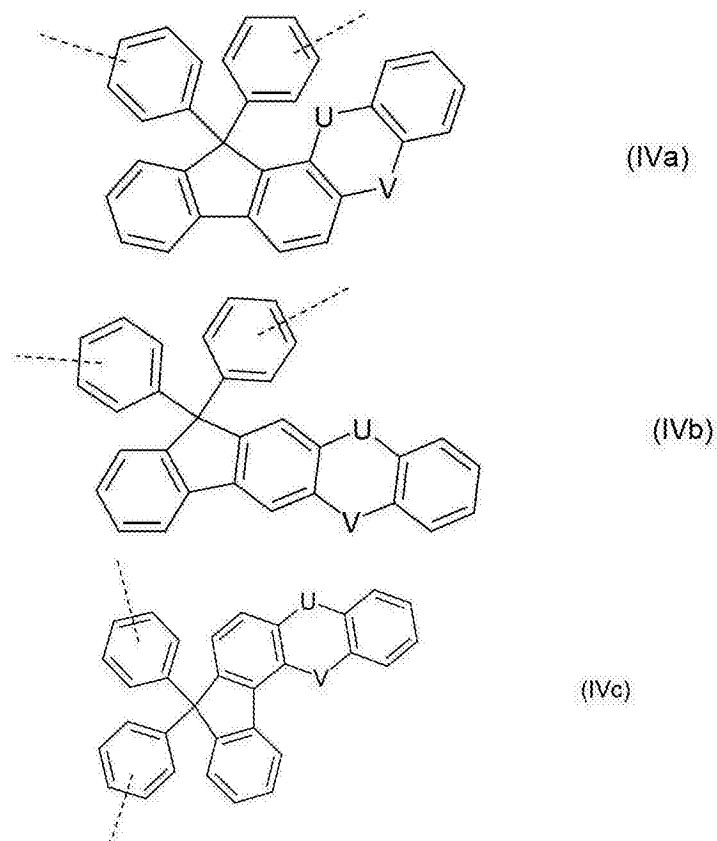
[0111] 在本发明又一另外的实施方式中，优选 Ar^6 和 Ar^7 代表 6 至 14 元任选被取代的芳族环系。根据本发明，术语“6 至 14 元任选被取代的芳族环系”旨在包括所有落入如“5 至 25 元任选被取代的芳族环系”所定义术语的原子数子集内的化合物。这些环系优选是苯基、萘基、蒽基和菲基，特别优选苯基和萘基，并且特别是苯基。

[0112] 在本发明又一另外的实施方式中，优选来自 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 的一个、两个或所有三个代表基团彼此独立地是任选被取代的 C_{6-14} 芳基基团。根据本发明，术语“ C_{6-14} 芳基基团”旨在包括所有落入如“ C_{6-40} 芳基基团”所定义术语的原子数子集内的化合物。这些环系优选是苯基、萘基、蒽基和菲基，特别优选苯基和萘基，并且特别是苯基。

[0113] 上述实施方式的所有非优选和优选的组成部分可以根据本发明的需要彼此结合。这些结合同样是本发明的一部分。

[0114] 本发明的另外优选的实施方式是如下聚合物，其包含至少一种下式 (IVa)、(IVb) 和 / 或 (IVc) 的结构单元：

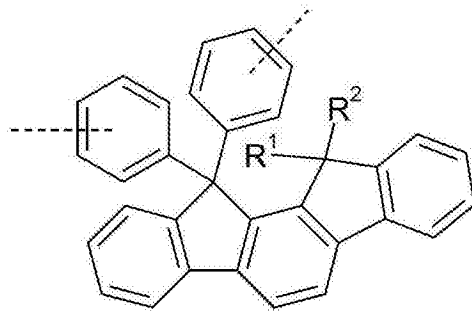
[0115]



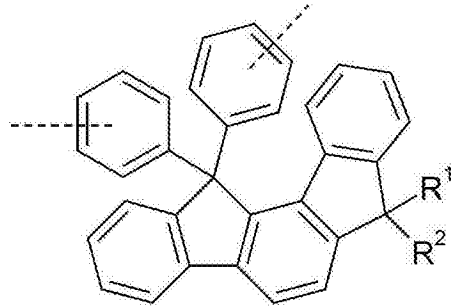
[0116] 其中的虚线、U 和 V 具有如上述实施方式中和式 (I) 优选实施方式中定义的相同的含义。由虚线表示的键代表了在相应的苯环上在邻位、间位或对位的键。优选间位和对位。也优选来自 U 和 V 的一个代表基团代表共价单键, 而另一个代表基团是 CR^1R^2 。

[0117] 因此, 另外特别优选的实施方式是包含至少一种下式 (Va) 和 / 或 (Vb) 的结构单元的聚合物:

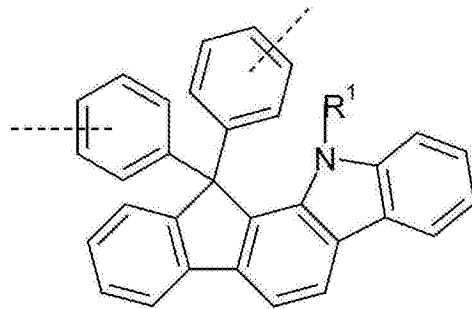
[0118]



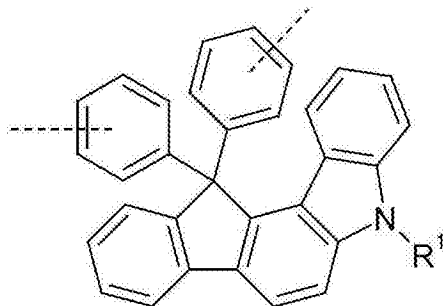
(Va1)



(Va2)

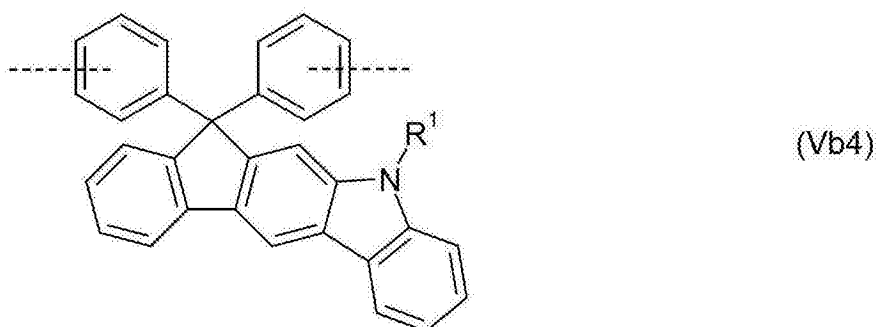
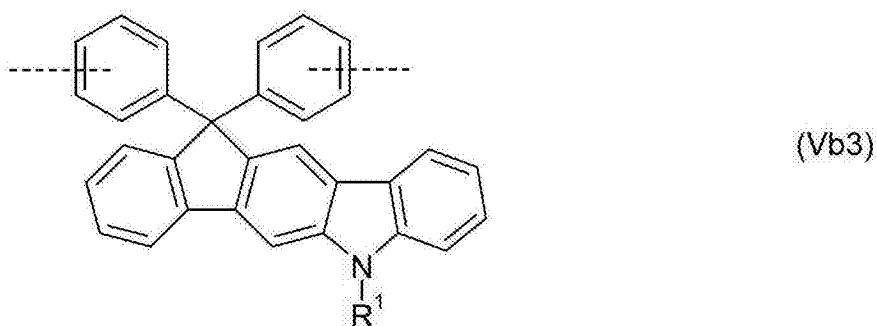
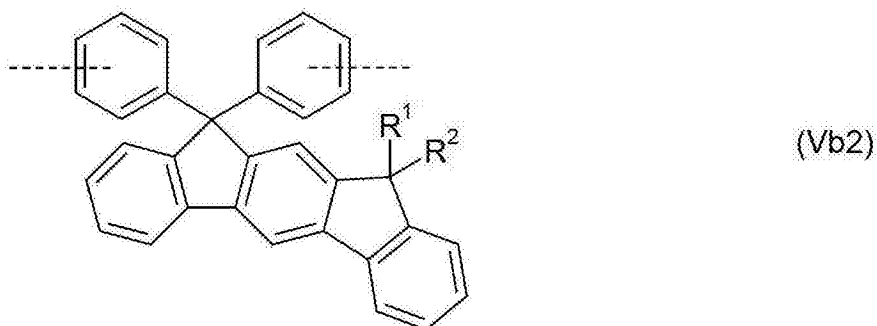
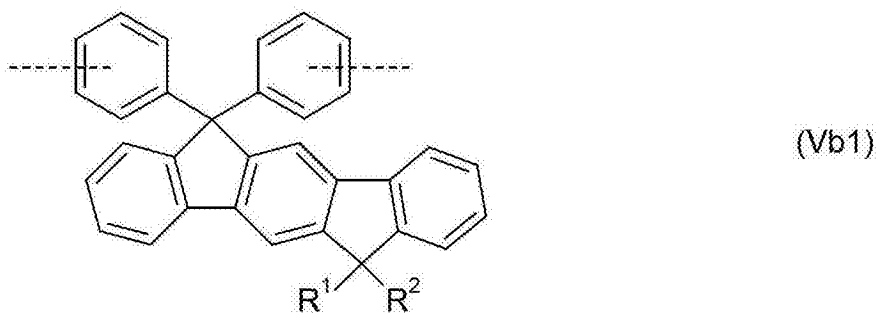


(Va3)



(Va4)

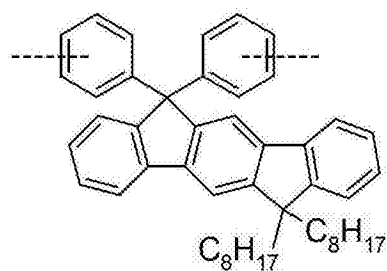
[0119]



[0120] 其中的虚线具有如上述实施方式中的相同的含义,且 R^1 和 R^2 具有与式 (I) 相关的 R^1 和 R^2 的相同的含义。

[0121] 特别优选的共聚单体结构单元是以下的茚并芴结构单元：

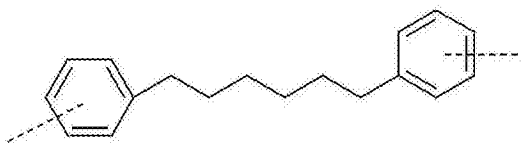
[0122]



[0123] 对于包含两个通过直链 C_1-C_{10} 亚烷基基团彼此连接的芳族基团的结构单元,特别

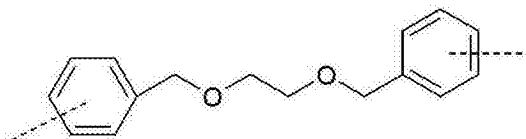
优选以下结构单元：

[0124]



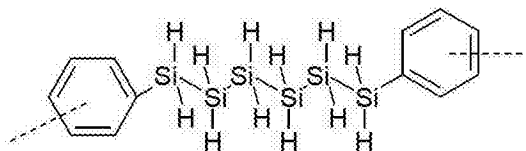
[0125] 对于包含两个通过直链 C_1-C_{10} 亚烷基基团彼此连接的芳族基团的结构单元，且其中一个或多个 CH_2 基团已被 O 代替，特别优选以下结构单元：

[0126]



[0127] 对于包含两个通过直链 Si_1-Si_{10} 亚甲硅烷基基团彼此连接的芳族基团的结构单元，特别优选以下结构单元：

[0128]



[0129] 通常通过聚合一种或多种类型的单体制备本发明的聚合物，其中至少一种类型的单体形成所述聚合物中式 (1) 的结构单元。适合的聚合反应为本领域技术人员所知，且描述于文献中。导致 C-C 或 C-N 连接的特别适合的和优选的聚合反应显示如下：

[0130] (A) SUZUKI 聚合；

[0131] (B) YAMAMOTO 聚合；

[0132] (C) STILLE 聚合；

[0133] (D) HECK 聚合；

[0134] (E) NEGISHI 聚合；

[0135] (F) SONOGASHIRA 聚合；

[0136] (G) HIYAMA 聚合；和

[0137] (H) HARTWIG-BUCHWALD 聚合。

[0138] 通过这些方法能够进行所述聚合的方式和然后将所述聚合物从反应介质中分离出并提纯的方式是本领域普通技术人员熟知的，且其详细地描述于文献中，例如 W003/048225A2、W02004/037887A2 和 W02004/037887A2 中。

[0139] C-C 连接反应的方法优选选自 SUZUKI 偶联、YAMAMOTO 偶联和 STILLE 偶联。C-N 连接反应的方法优选是 HARTWIG-BUCHWALD 偶联。

[0140] 因此，本发明还涉及制备本发明聚合物的方法，特征在于其通过 SUZUKI 聚合、YAMAMOTO 聚合、STILLE 聚合或 HARTWIG-BUCHWALD 聚合制备。

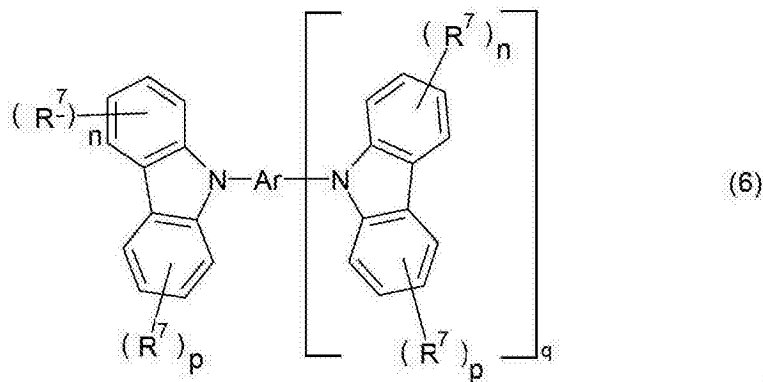
[0141] 可通过本领域普通技术人员已知的方法或与其类似地制备本发明的树枝状大分子。适合的方法描述于文献，例如 Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble,

three-dimensional, reactive polymers”, *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26 (1-3), 127-36 ; Janssen, H. M. ; Meijer, E. W. , “The synthesis and characterization of dendritic molecules”, *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458 ; Tomalia, Donald A. , “Dendrimer molecules”, *Scientific American* (1995), 272 (5), 62-6, W002/067343A1 和 W02005/026144A1 中。

[0142] 如上所述的类 1 至 8 的单元以及所述另外的发光单元的合成为本领域普通技术人员所知, 且描述于文献中, 例如描述于 W02005/014689A2、W02005/030827A1 和 W02005/030828A1 中。此处引用的这些文档和文献以参考的形式引入本发明中。

[0143] 在本发明的混合物的一个实施方式中, 所述咪唑化合物优选是式 (6) 的化合物

[0144]



[0145] 其中以下适用于使用的符号和标记：

[0146] Ar 在每次出现时是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 其可以被一个或多个基团 R^7 取代；

[0147] R^7 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^2)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^8)_3$, $B(OR^8)_2$, $C(=O)Ar^2$, $P(=O)(Ar^2)_2$, $S(=O)Ar^2$, $S(=O)_2Ar^2$, $-CR^8=CR^8(Ar^2)$, OSO_2R^8 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^8 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^8C=CR^8$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^8)_2$ 、 $Ge(R^8)_2$ 、 $Sn(R^8)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^8$ 、 $P(=O)(R^8)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^8 、O、S 或 $CONR^8$ 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^8 取代, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团 R^8 取代, 或这些体系的组合；此处两个或更多个取代基 R 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

[0148] R^7 在每次出现时相同或不同地是 R, 基团 Ar^2 或 F；

[0149] Ar^2 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 其可以被一个或多个基团 R^8 取代；

[0150] R^8 在每次出现时相同或不同地是 H, D, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基团；或者具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R 取代；此处两个或更多个取代基 R^8 也可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系；

[0151] n 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2、3 或 4；

[0152] p 在每次出现时相同或不同地是 0、1、2、3 或 4；且

[0153] q 是 1、2、3、4 或 5。

[0154] 如果标记 q 等于 1, 则这意味着式 (6) 化合物中的 Ar 代表二价基团。如果标记 q 大于 1, 则这意味着在式 (6) 化合物中总共三个或更多个咪唑基团键合至芳族环系 Ar。在式 (6) 化合物中, 对于 q=2, Ar 为三价基团, 且对于 q > 2, Ar 相应地为多价基团。标记 q 优选是 1 或 2, 特别优选 q=1。

[0155] 根据本发明使用的式 (6) 咪唑化合物优选具有高于 120°C, 特别优选高于 140°C 的玻璃化转变温度 T_g 。

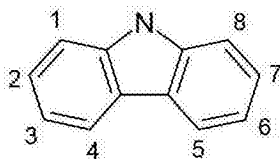
[0156] 为了本发明的目的, 式 (6) 咪唑化合物主要作为基质材料和 / 或作为空穴传输材料。在本申请意义上的空穴传输材料的特征在于优选高于 -5.4eV 的 HOMO。在本申请意义上的电子传输材料的特征在于优选低于 -2.4eV 的 LUMO。优选通过循环伏安法确定 HOMO 和 LUMO 位置以及能隙。

[0157] 在本发明的优选实施方式中, 式 (6) 化合物中的标记 n 在每次出现时相同或不同地是 0 或 1。标记 n 特别优选是 0。

[0158] 在一个实施方式中, 式 (6) 化合物中的标记 p 优选在每次出现时相同或不同地是 0、1 或 2, 特别优选 0 或 1。如果标记 p 等于 1, 则取代基 R^7 优选键合在咪唑的 5- 位或 7- 位, 特别优选键合在 5- 位。如果标记 p 等于 2, 则取代基 R^7 优选键合在咪唑的 5- 位和 7- 位。

[0159] 为清楚起见, 在下式中描述了咪唑位置的编号:

[0160]



[0161] 在式 (6) 中的优选的基团 Ar 和 R^8 仅包含苯基和 / 或萘基基团或具有不超过两个稠合的芳族或杂芳族环的杂芳族基团, 但其不包含更大的稠合芳族体系。因此, 优选的基团 Ar 和 R^8 是从苯基和 / 或萘基基团构造的芳族环系, 或这些体系的连接, 例如联苯、茱和螺二茱。

[0162] 特别优选的基团 Ar 选自 1, 2- 亚苯基、1, 3- 亚苯基、1, 4- 亚苯基、1, 3, 5- 苯、3, 3'- 联苯基、4, 4'- 联苯基、1, 3, 5- 三苯基苯、三苯基胺、2, 7- 亚茱基, 所述基团可以被一个或多个基团 R^7 取代, 2, 7- 亚螺二茱基, 该基团可以被一个或多个基团 R^7 取代, 亚茱并茱基, 该基团可以被一个或多个基团 R^7 取代, 4, 4''-(1, 1':2', 1'', 2'', 1''' - 四联苯基)、4, 4'-(2, 2'- 二甲基联苯基)、4, 4'-(1, 1'- 联萘基)、4, 4'- 茱基和二氢菲基, 所述基团可以被一个或多个基团 R^7 取代。

[0163] 所述咪唑化合物的特别优选的基团 R^8 相同或不同地选自苯基、1- 萘基、2- 萘基、2- 咪唑基、3- 咪唑基、9- 咪唑基、三苯基胺、萘基二苯基胺和二萘基苯基胺, 所述基团的每个可以被一个或多个基团 R 取代。此处最后提及的两种基团可以通过萘在 1 或 2 位键合或通过苯基基团键合。此处 2- 咪唑基基团或 3- 咪唑基基团优选在氮上被芳族基团 Ar 取代。

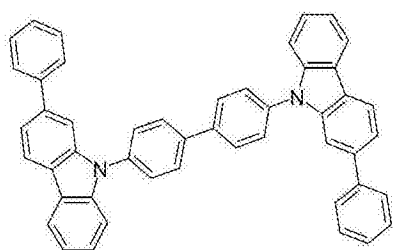
[0164] 此外优选如下的式 (6) 化合物, 其中符号 R 在每次出现时相同或不同地代表 H, D, $N(Ar^2)_2$, 具有 1 至 5 个 C 原子的直链烷基基团或者具有 3 至 5 个 C 原子的支链烷基基团, 其中在每种情况下一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $-R^8C=CR^8-$ 或 $-O-$ 代替, 且其中一个或

多个 H 原子可以被 F 代替,或者具有 6 至 16 个 C 原子的芳基基团或者具有 2 至 16 个 C 原子的杂芳基基团或螺二苧基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^8 取代,或者这些体系中的两种的组合。特别优选基团 R 在每次出现时相同或不同地是 H, D, 甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 其中在每种情况下一个或多个 H 原子可以被 F 代替, 或苯基, 萘基或螺二苧基基团, 这些基团在每种情况下可以被一个或多个基团 R 取代, 或这些体系中的两种的组合。在从溶液中加工化合物的情况中, 特别优选具有最高达 10 个 C 原子的直链或支链的烷基链。优选溴、硼酸或硼酸衍生物作为取代基, 特别是当将这种化合物用作用于制备根据本发明的另外的化合物的中间体化合物时, 优选溴、硼酸或硼酸衍生物作为取代基, 其中所述另外的化合物例如为聚合物、低聚物或树枝状大分子。

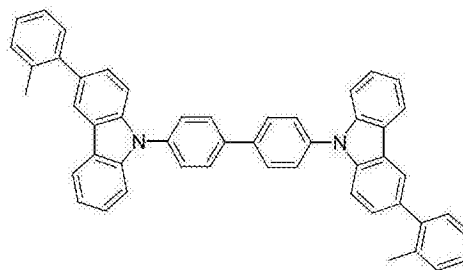
[0165] 此外优选如下的式 (6) 的化合物, 其中符号 R^7 在每次出现时相同或不同地相应地限定为优选的取代基 R 或代表 Ar^2 或 F。

[0166] 式 (6) 的另外优选的化合物的实例是如下描绘的结构 (6-1) 至 (6-91)。

[0167]

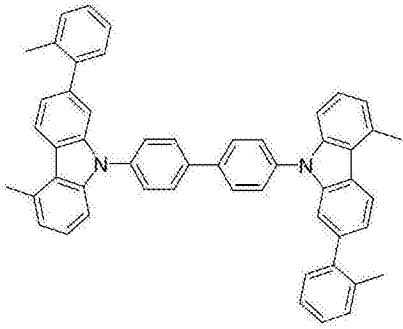


(6-1)

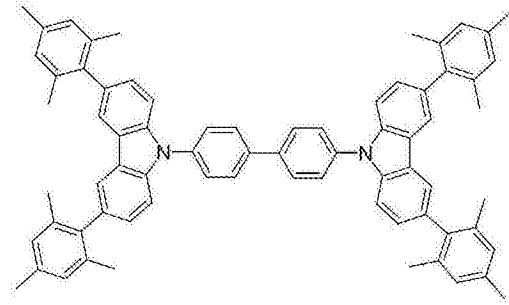


(6-2)

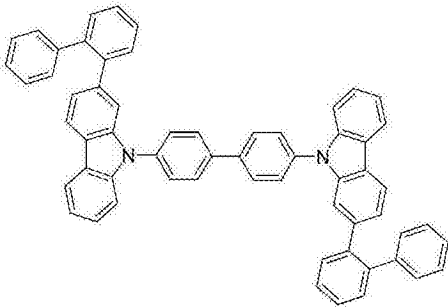
[0168]



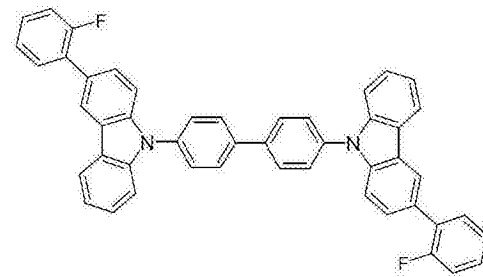
(6-3)



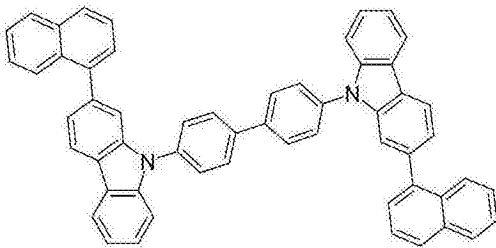
(6-4)



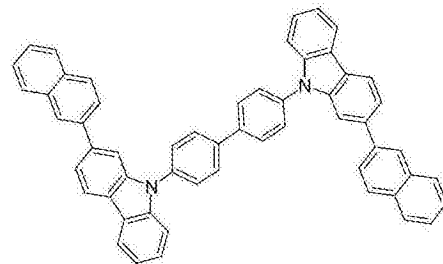
(6-5)



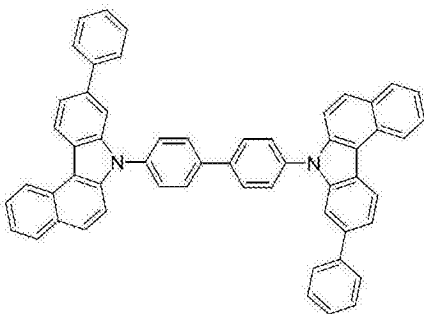
(6-6)



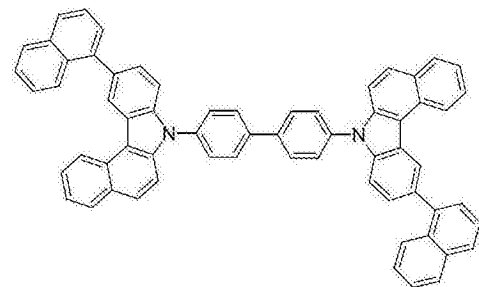
(6-7)



(6-8)

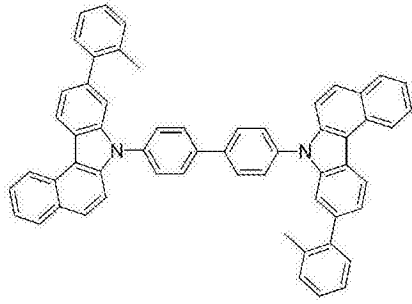


(6-9)

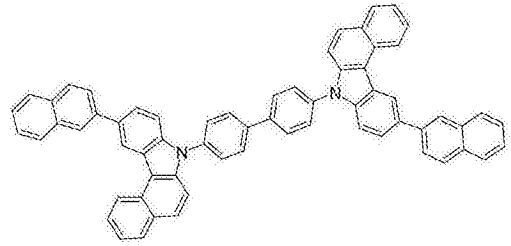


(6-10)

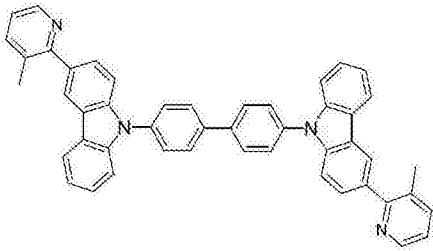
[0169]



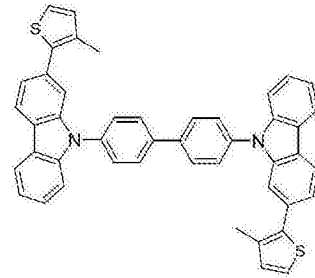
(6-11)



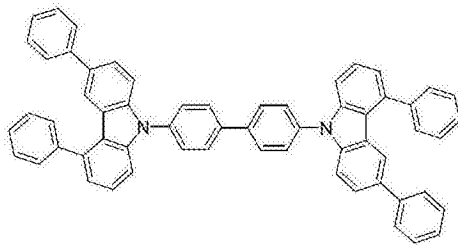
(6-12)



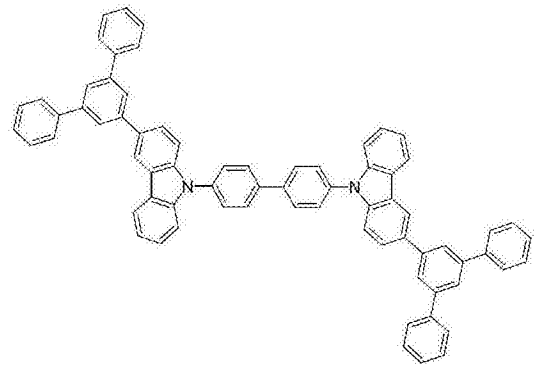
(6-13)



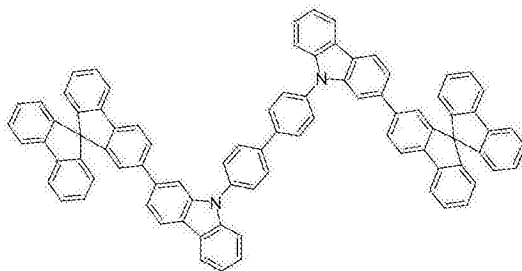
(6-14)



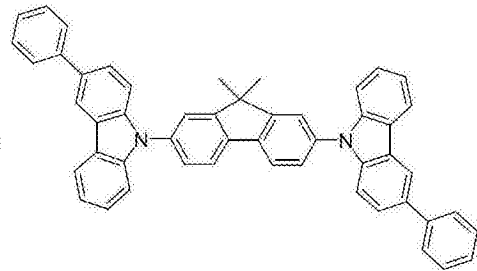
(6-15)



(6-16)

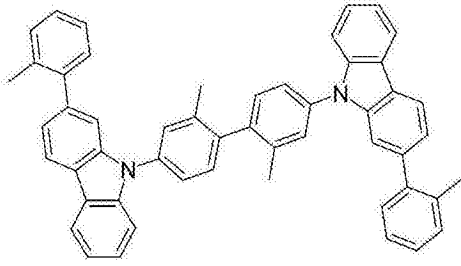


(6-17)

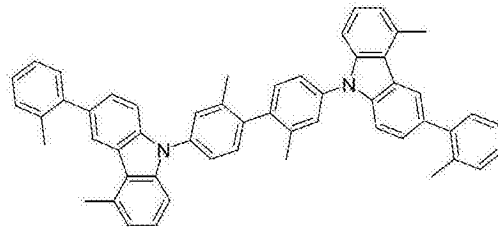


(6-18)

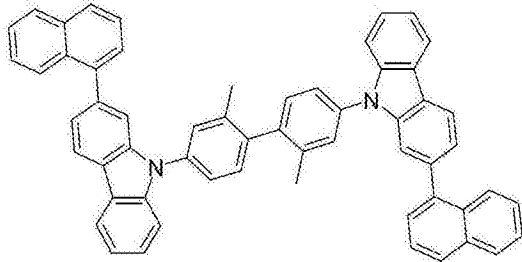
[0170]



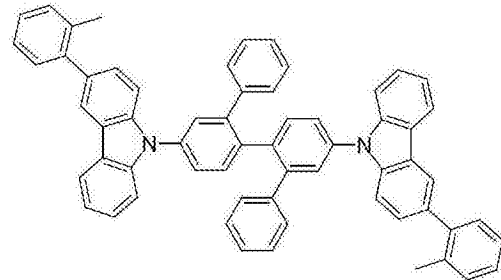
(6-19)



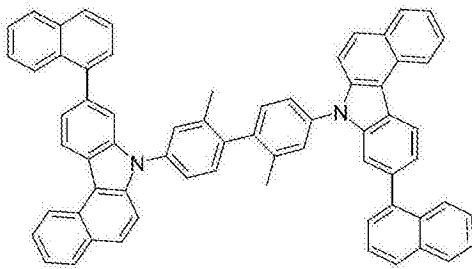
(6-20)



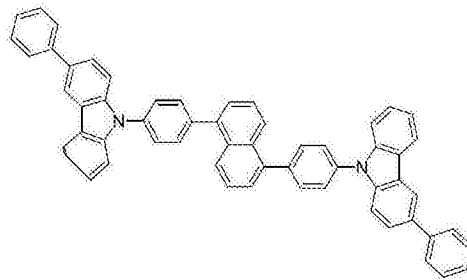
(6-21)



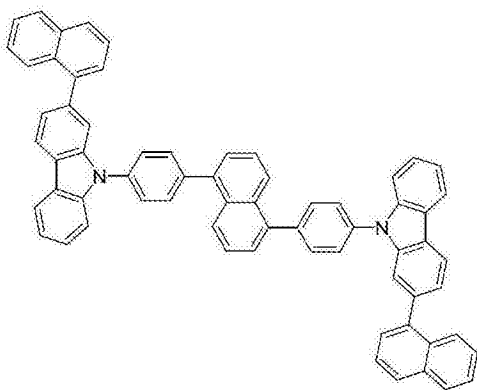
(6-22)



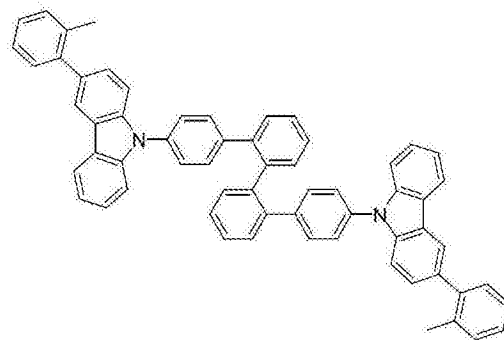
(6-23)



(6-24)

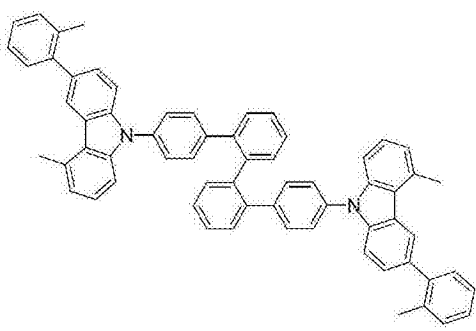


(6-25)

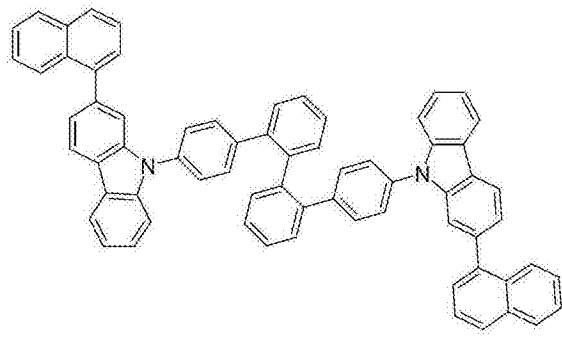


(6-26)

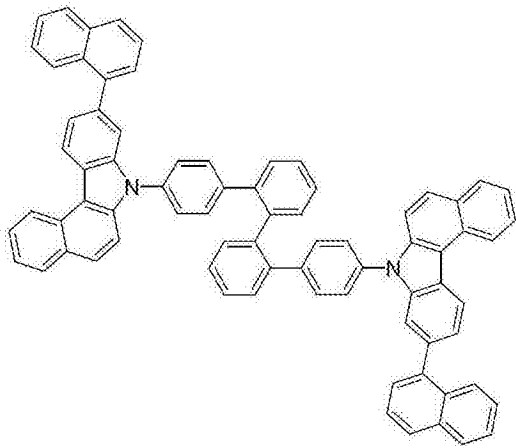
[0171]



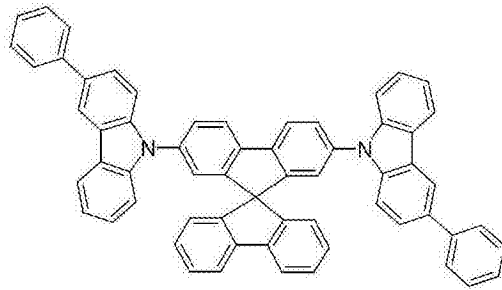
(6-27)



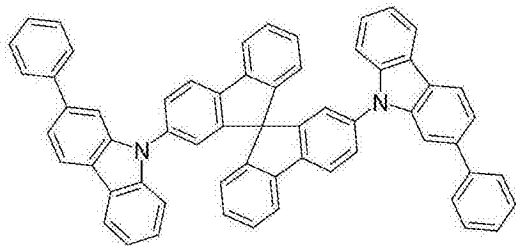
(6-28)



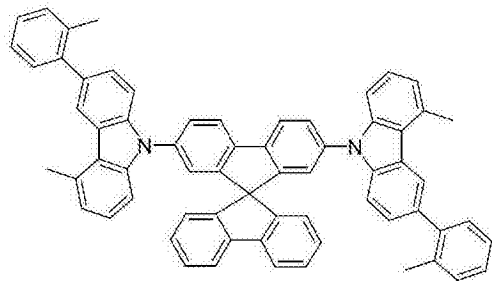
(6-29)



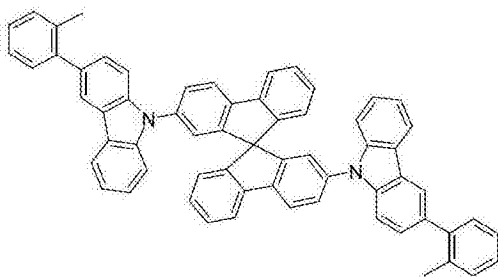
(6-30)



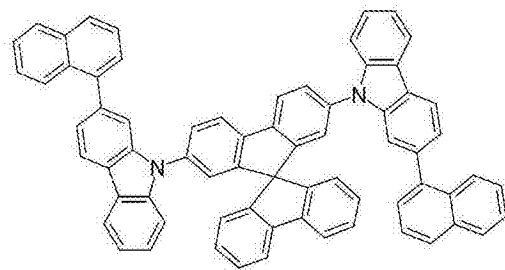
(6-31)



(6-32)

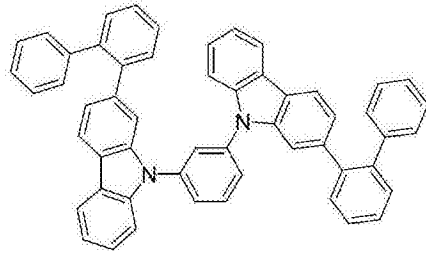


(6-33)

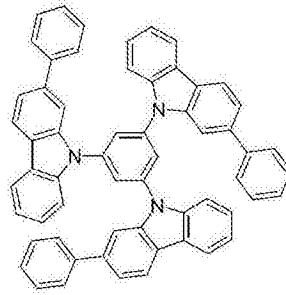


(6-34)

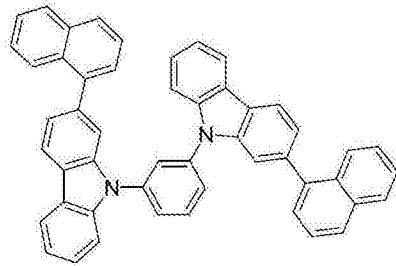
[0172]



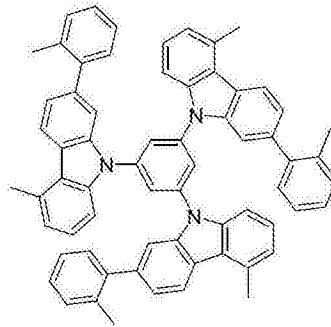
(6-35)



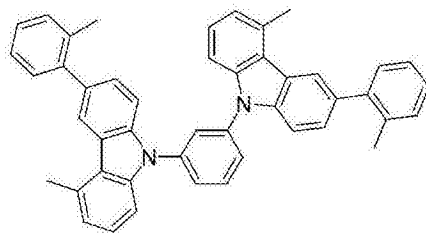
(6-36)



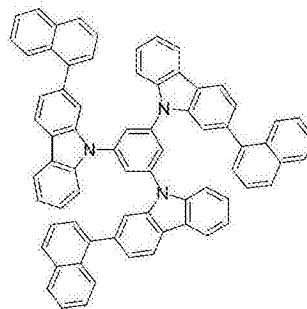
(6-37)



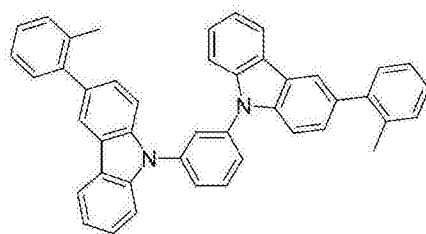
(6-38)



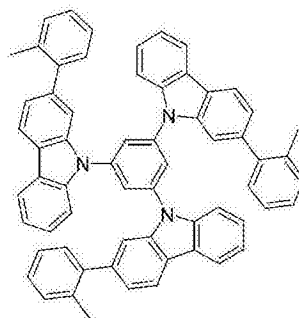
(6-39)



(6-40)

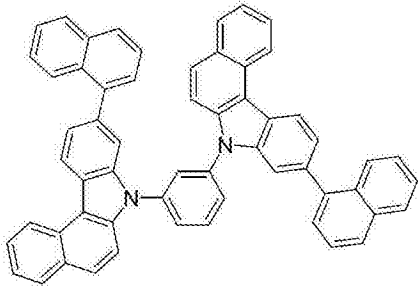


(6-41)

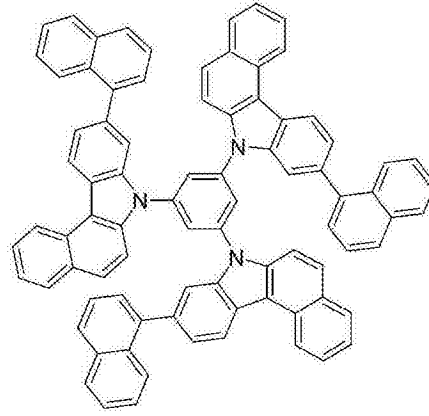


(6-42)

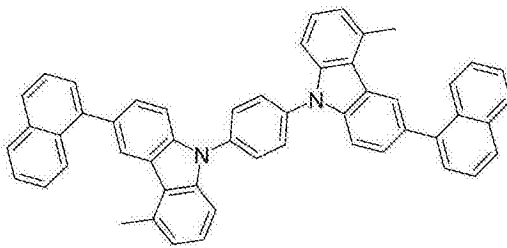
[0173]



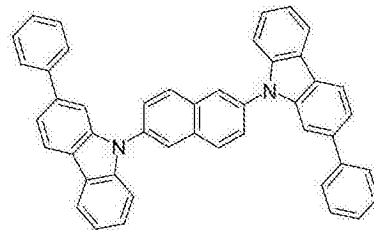
(6-43)



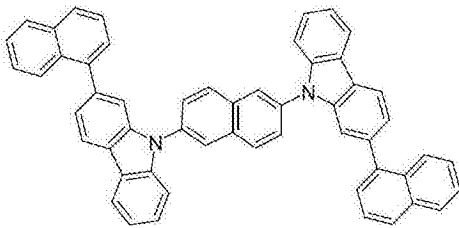
(6-44)



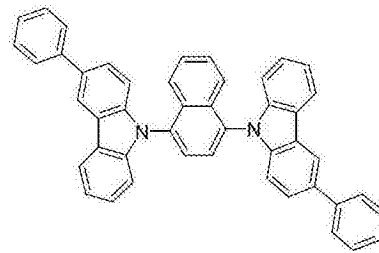
(6-45)



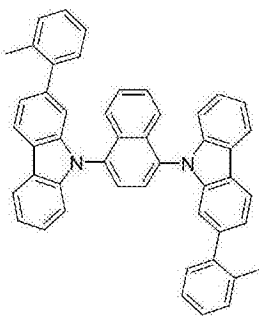
(6-46)



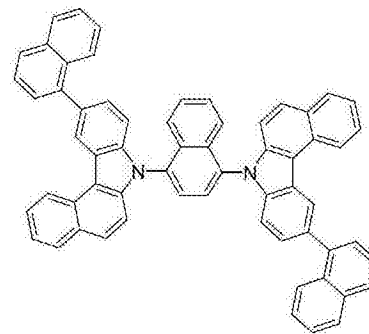
(6-47)



(6-48)

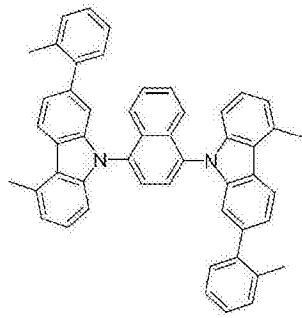


(6-49)

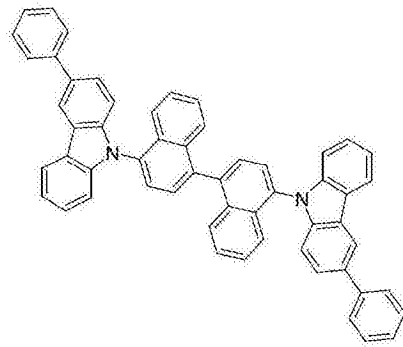


(6-50)

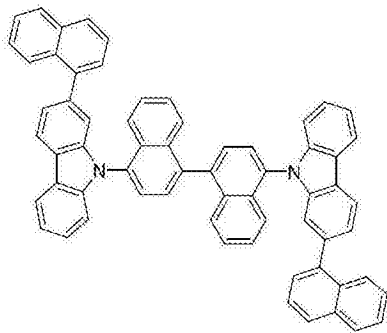
[0174]



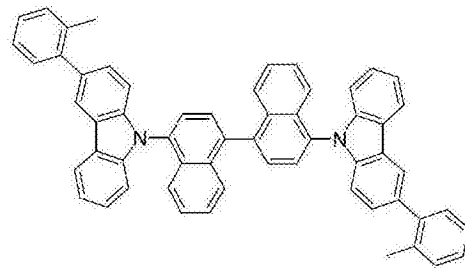
(6-51)



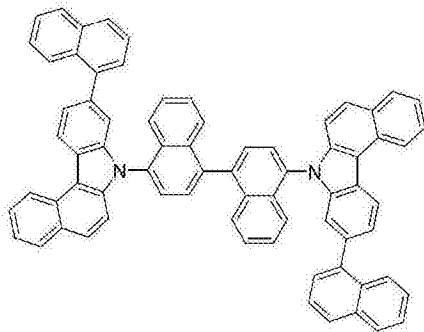
(6-52)



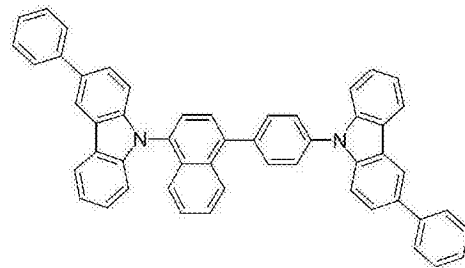
(6-53)



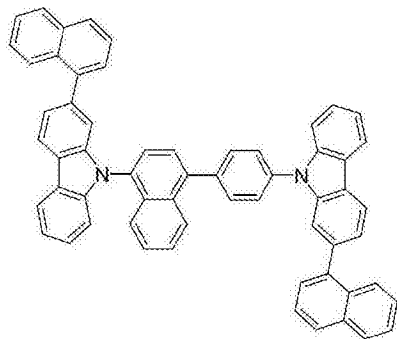
(6-54)



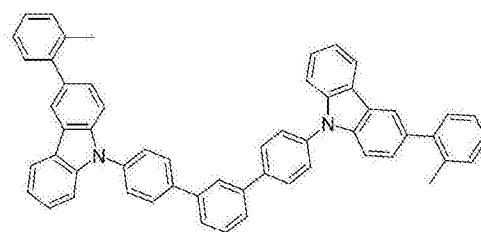
(6-55)



(6-56)

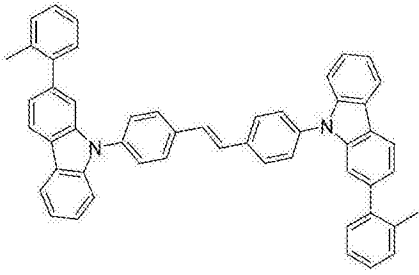


(6-57)

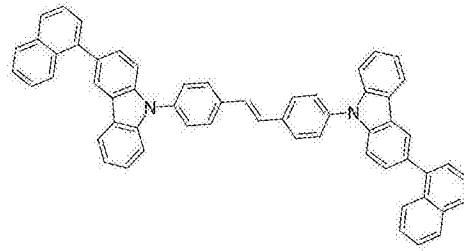


(6-58)

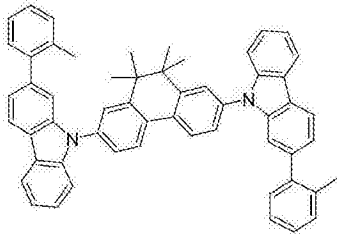
[0175]



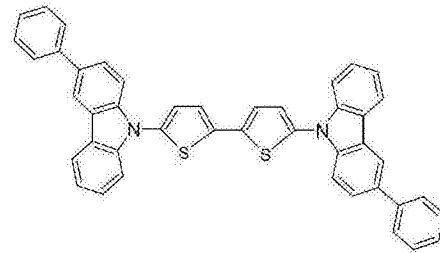
(6-59)



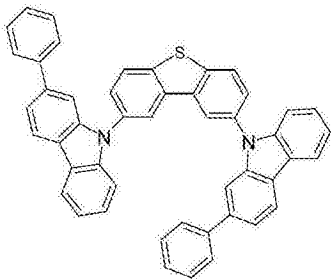
(6-60)



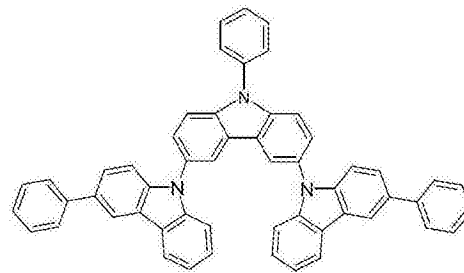
(6-61)



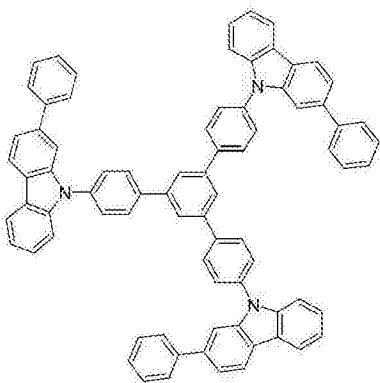
(6-62)



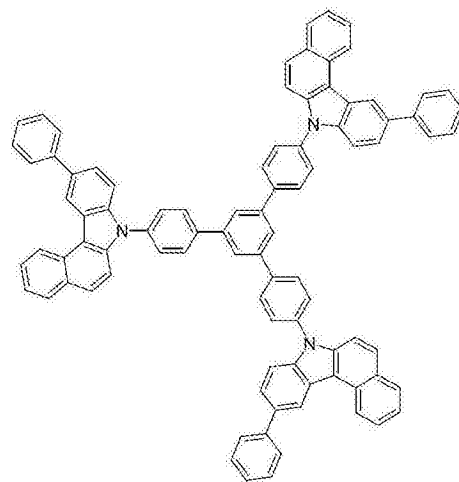
(6-63)



(6-64)

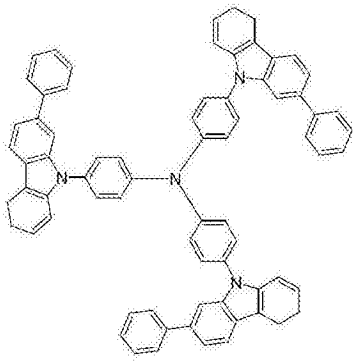


(6-65)

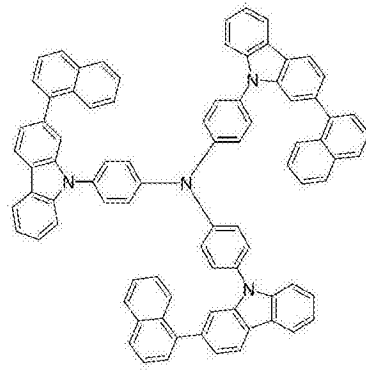


(6-66)

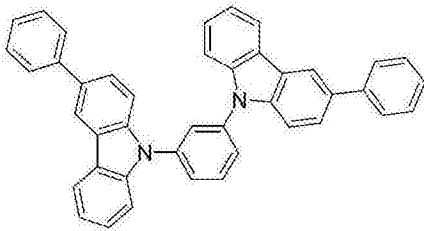
[0176]



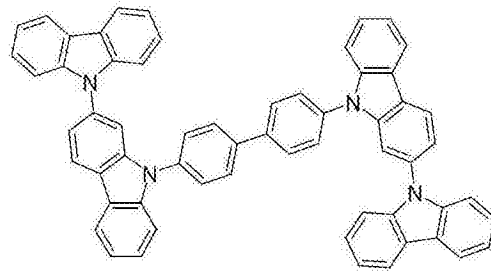
(6-67)



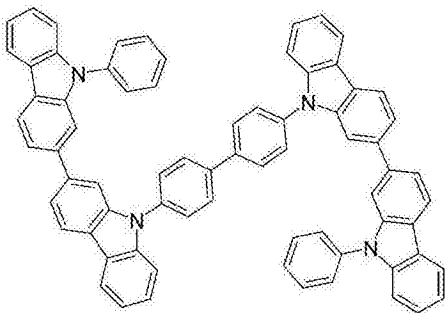
(6-68)



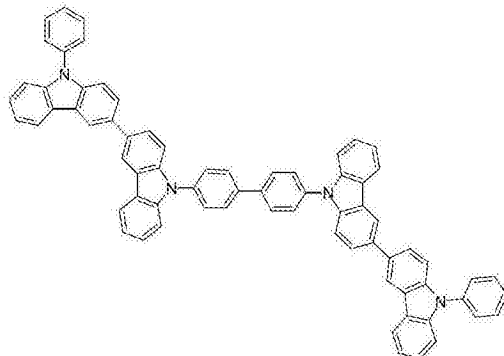
(6-69)



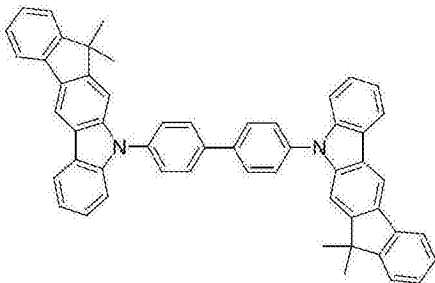
(6-70)



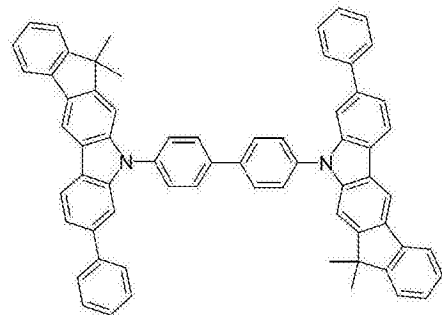
(6-71)



(6-72)

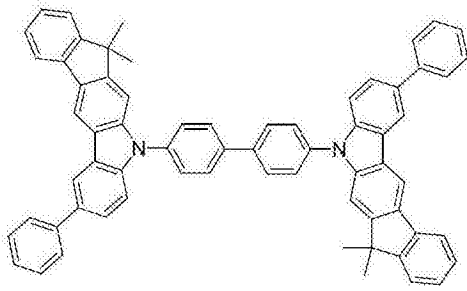


(6-73)

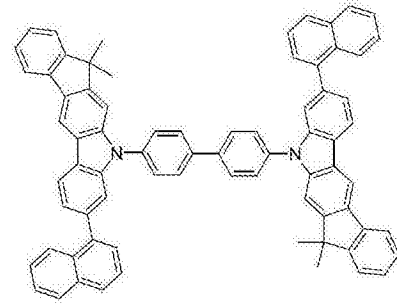


(6-74)

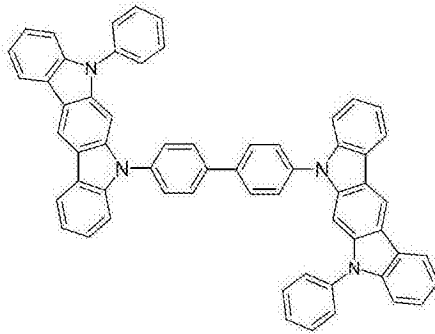
[0177]



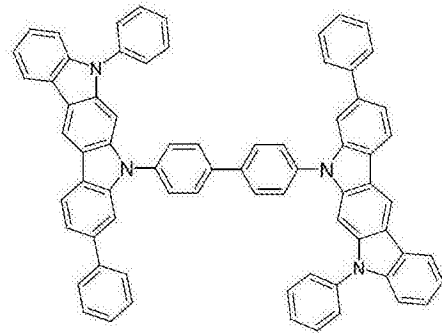
(6-75)



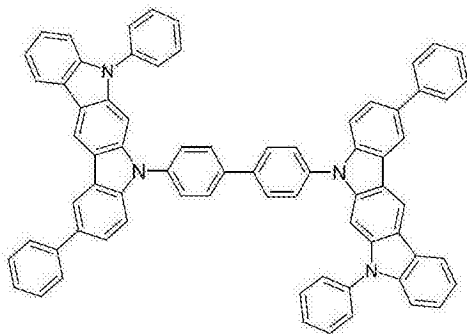
(6-76)



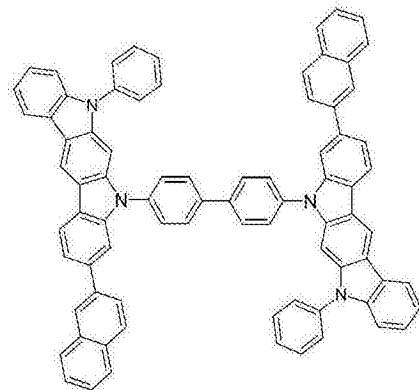
(6-77)



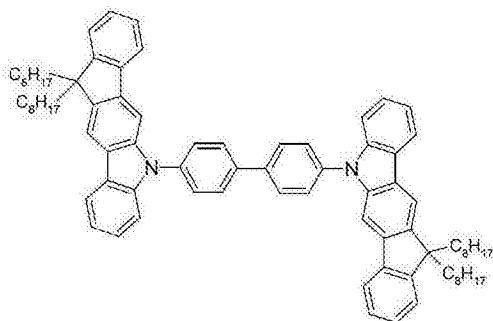
(6-78)



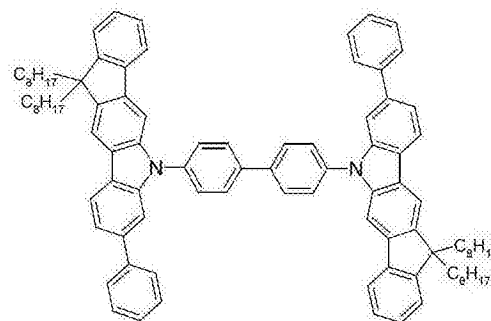
(6-79)



(6-80)

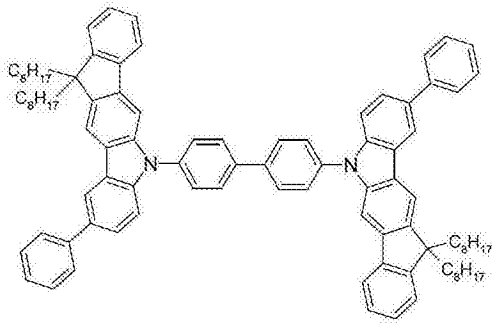


(6-81)

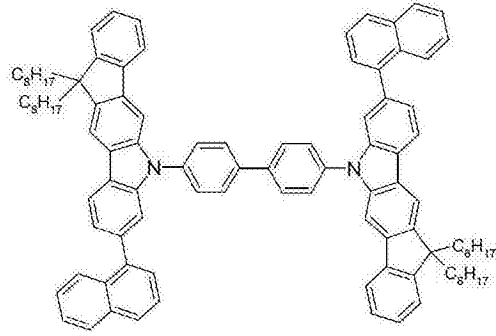


(6-82)

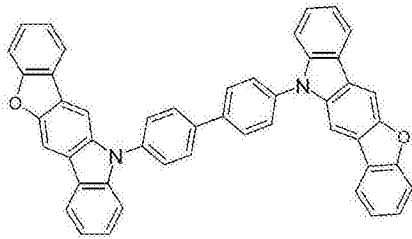
[0178]



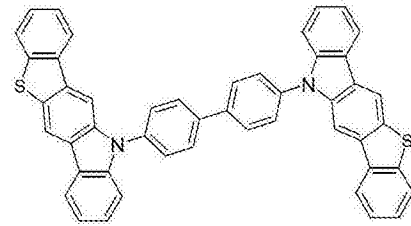
(6-83)



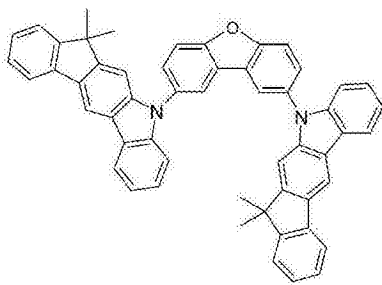
(6-84)



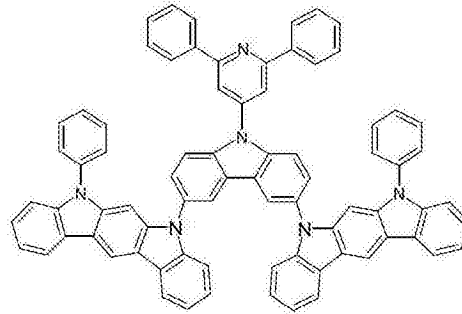
(6-85)



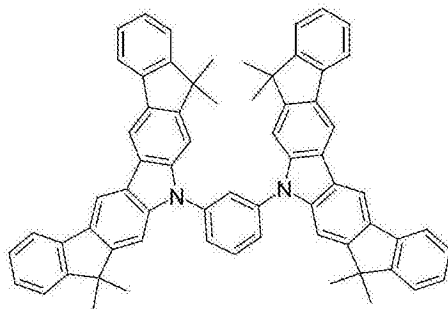
(6-86)



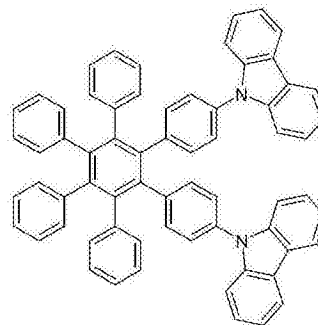
(6-87)



(6-88)

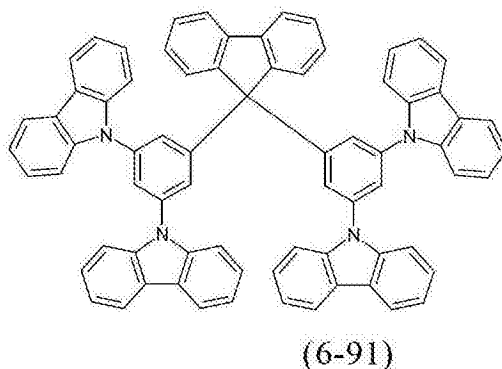


(6-89)



(6-90)

[0179]



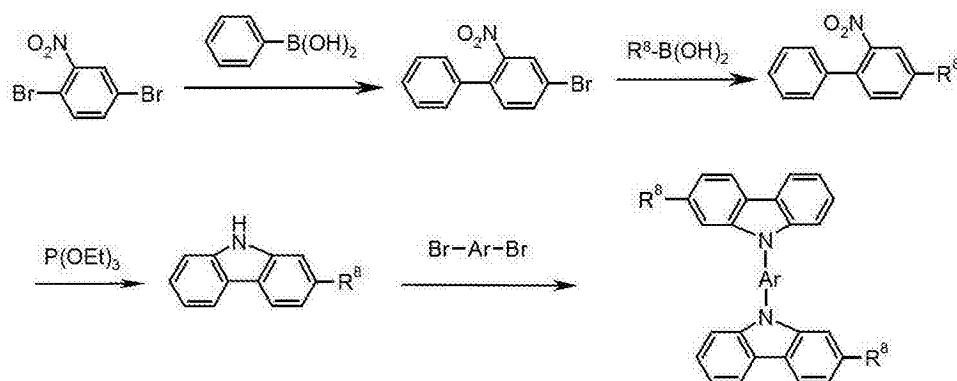
[0180] 根据本发明使用的式 (6) 的咪唑化合物可以通过有机化学的标准方法合成, 同样如在 W02008/086851 中所详细公开的。该说明书的内容通过参考并入本申请中。

[0181] 因此, 已知 2- 硝基联苯衍生物可以与亚磷酸三烷基酯反应以给出相应的咪唑衍生物 (M. Tavasli 等人, Synthesis 2005, 1619-1624)。该反应可以通过首先构造相应的芳基取代的 2- 硝基联苯衍生物, 然后使其与亚磷酸三烷基酯反应, 而用于构造 2- 芳基取代的咪唑衍生物。可在 Hartwig-Buchwald 偶联中在标准条件下, 将所述 2- 芳基取代的咪唑衍生物偶联至二溴芳族化合物以给出式 (6) 的化合物。用于进行 Hartwig-Buchwald 偶联的多种方法和反应条件是有机合成领域中的技术人员已知的。不使用二溴芳族化合物, 也可以使用包含不同的离去基团例如通常为氯、碘、三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯或磺酸酯的相应化合物。使用三取代的芳族化合物或含有甚至更多离去基团的化合物使得能够相应地合成其中标记 q 代表 2 或更大值的式 (6) 化合物。

[0182] 式 (6) 化合物的合成描述在下面的示意图 1 中, 其中, 为清楚起见, 将 q 选择为 1, 且没有描述取代基 R 或 R⁷:

[0183] 示意图 1:

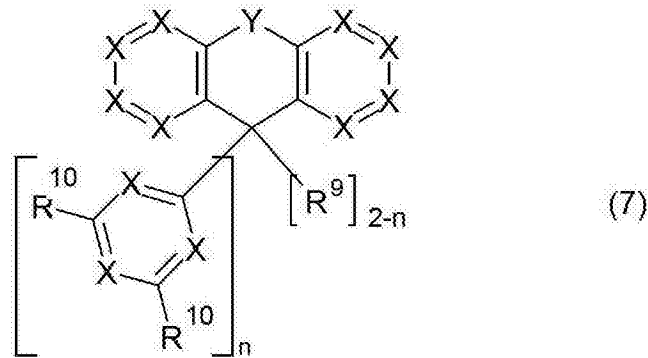
[0184]



[0185] 在本发明意义上的中性化合物优选是纯的烃化合物, 特别是芳族烃化合物。

[0186] 根据本发明的优选实施方式, 所述中性化合物是式 (7) 的化合物:

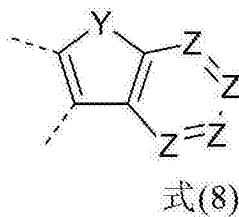
[0187]



[0188] 其中以下适用于使用的符号和标记：

[0189] X 在每次出现时相同或不同地是 CR^9 ；或两个直接相邻的基团 X 代表下式 (8) 的单元

[0190]



[0191] 其中的虚线键表示所述单元到相邻 C 原子的连接；

[0192] Y 在每次出现时相同或不同地是单键或选自 $C(R^9)_2$ 、 $C(=C(R^9)_2)$ 、 $Si(R^9)_2$ 、 $C(R^9)_2-C(R^9)_2$ 或 $CR^9=CR^9$ 的基团；

[0193] Z 在每次出现时相同或不同地是 CR^9 ；

[0194] R^9 在每次出现时相同或不同地是 H, D, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基或炔基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烯基或炔基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团 R^{11} 取代, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^{10} 取代, 或这些体系的组合; 此处两个或更多个相邻的取代基 R^9 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;

[0195] R^{10} 在每次出现时相同或不同地是 H, D, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可以被一个或多个基团 R^9 取代;

[0196] R^{11} 在每次出现时相同或不同地是 H, D, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基团, 其中, H 原子还可以被 F 代替; 此处两个或更多个相邻的取代基 R^{11} 也可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系; 且

[0197] n 是 1 或 2。

[0198] 所述中性化合物以及因此所述式 (7) 的化合物优选具有高于 $70^\circ C$, 特别优选高于 $100^\circ C$, 且非常特别优选高于 $110^\circ C$ 的玻璃化转变温度 T_g 。

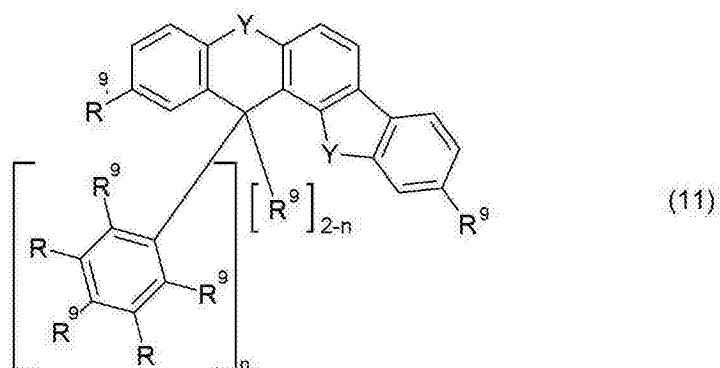
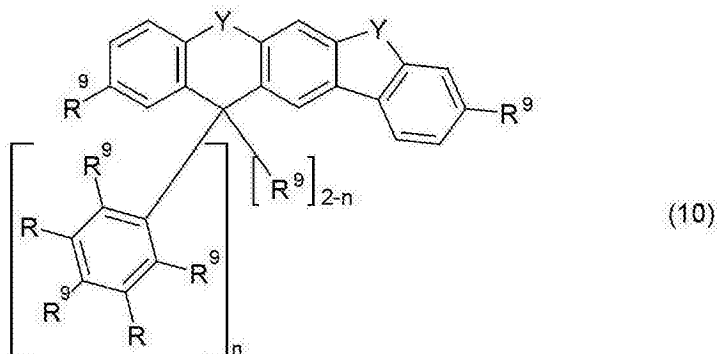
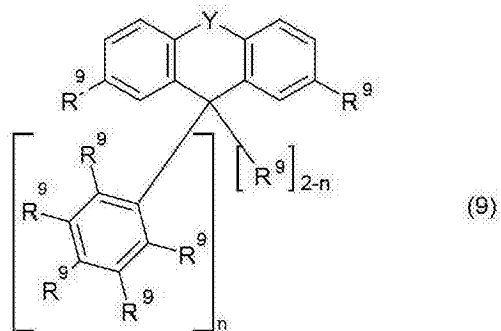
[0199] 从式 (7) 清楚可见, $n=2$ 是指在 3, 5- 位被取代的两个芳基基团在所述化合物中键合在所述茛或相应衍生物的 9, 9- 位, 而 $n=1$ 是指存在一个这种芳基基团以及此外的基团 R^9 。

[0200] 在本发明的一个实施方式中, 符号 X 优选在每次出现时相同或不同地代表 CR^9 。

[0201] 在式 (7) 单元中的符号 Z 优选代表 CR^9 。

[0202] 式 (7) 化合物的优选实施方式是式 (9)、(10) 和 (11) 的化合物：

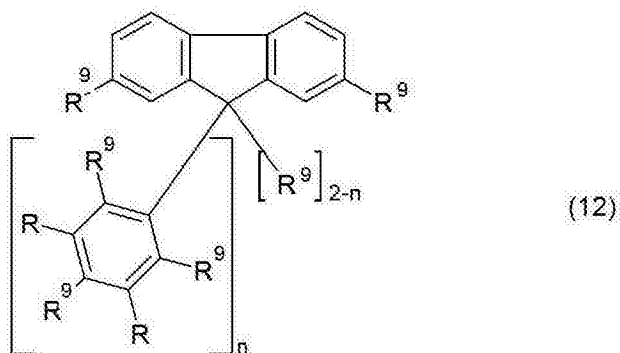
[0203]



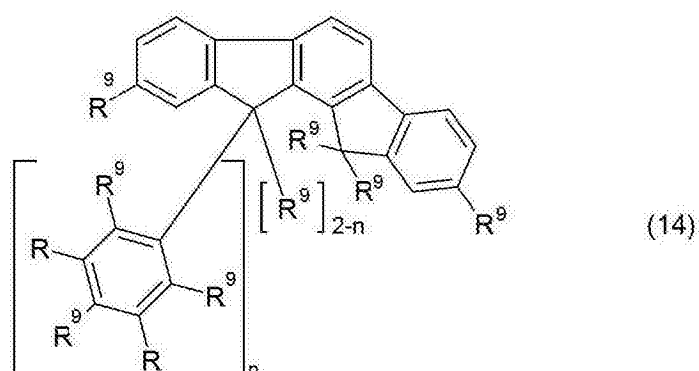
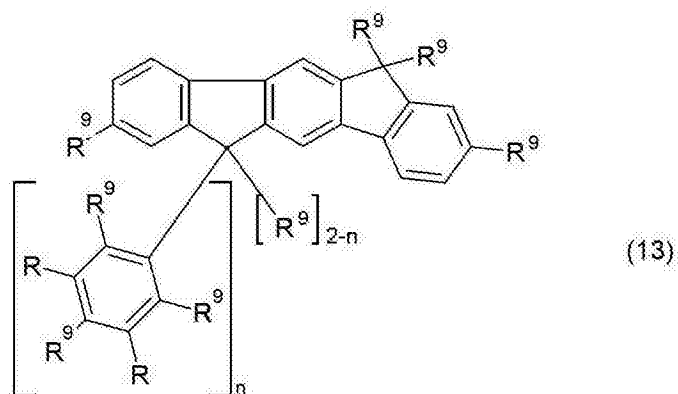
[0204] 其中使用的符号和标记具有以上指出的含义。

[0205] 此外优选式 (12)、(13) 和 (14) 的化合物：

[0206]



[0207]

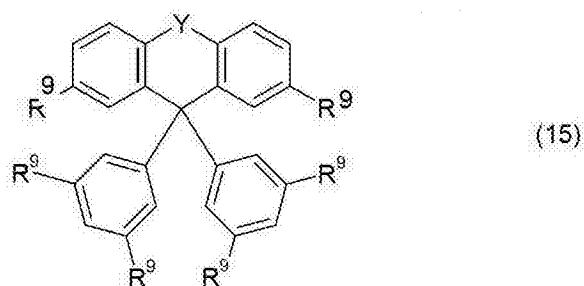


[0208] 其中使用的符号和标记具有以上指出的含义。

[0209] 在本发明的优选实施方式中, $n=2$ 。

[0210] 式 (7) 化合物的另外优选的实施方式是式 (15) 的化合物：

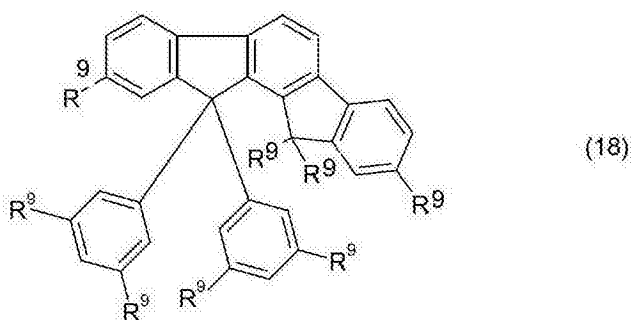
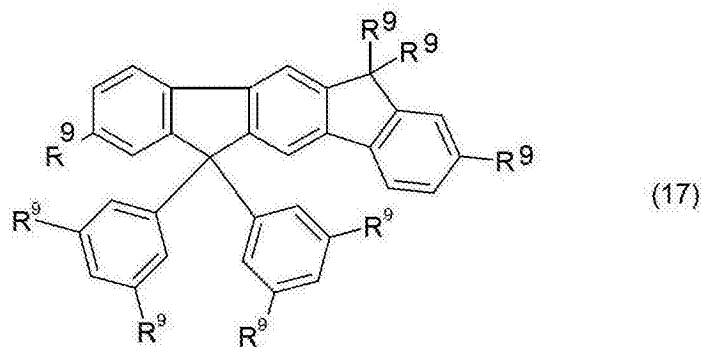
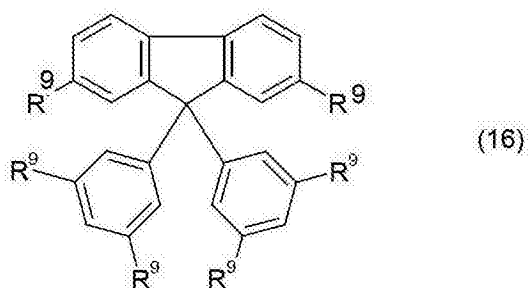
[0211]



[0212] 其中使用的符号具有以上指出的含义。

[0213] 本发明特别优选的实施方式是下式 (16)、(17) 和 (18) 的化合物：

[0214]



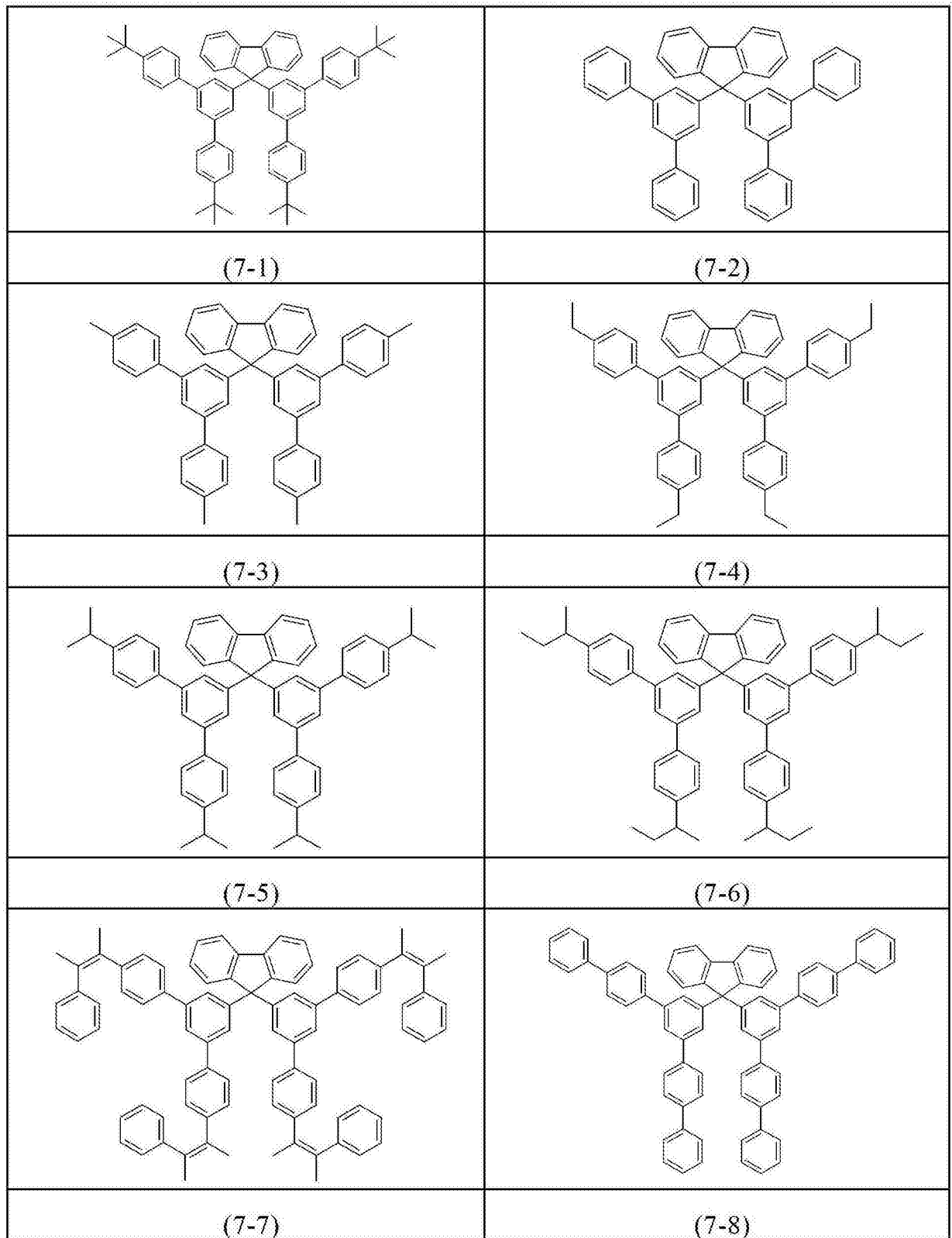
[0215] 其中使用的符号和标记具有以上给出的含义。

[0216] 在本发明的另外的实施方式中,上述式(7)至(18)化合物中的符号 R^9 在每次出现时相同或不同地代表具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可以被一个或多个非芳族基团 R^9 取代。此外优选的取代基 R^9 是卤素,优选Br和I, O-甲苯磺酸酯, O-三氟甲磺酸酯, $O-SO_2R^{11}$, $B(OR^{11})_2$ 和 $Sn(R^{11})_3$,特别优选Br,因为这些在本发明另外化合物的合成中是很有价值的中间体。

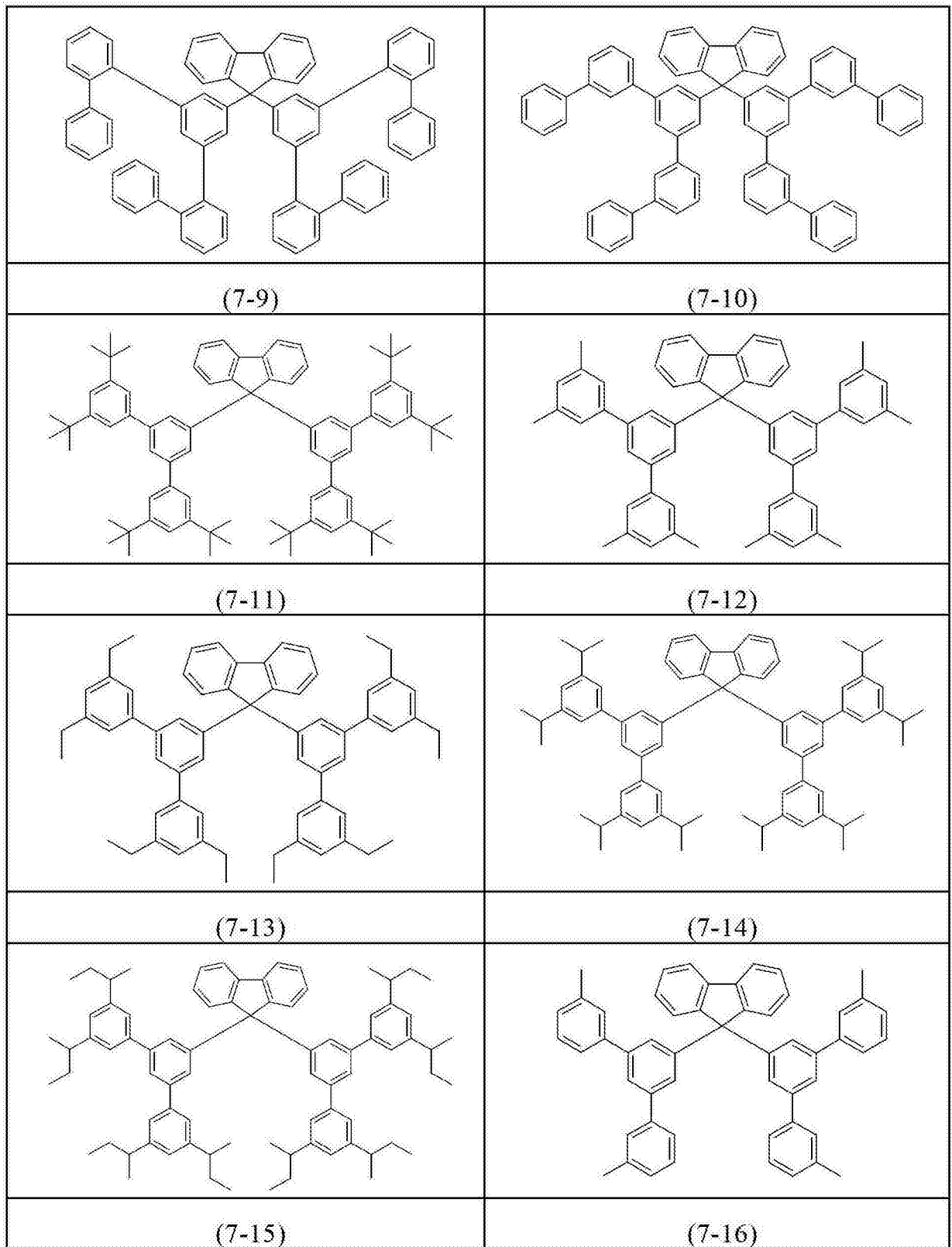
[0217] 在本发明的另外优选的实施方式中,相同地选择在上述式(7)至(18)化合物中的所有符号 R^9 。可以通过所述化合物的更简单的合成易得性解释这种优选。

[0218] 式(7)至(18)的优选化合物的实例是以下描绘的结构(7-1)至(7-32)。

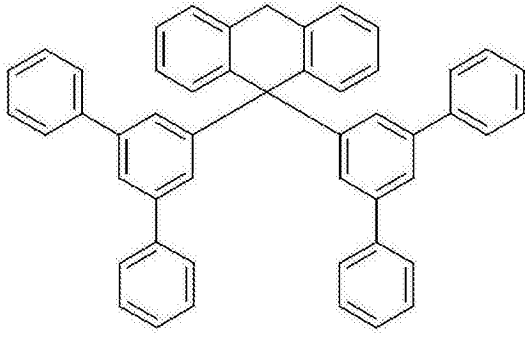
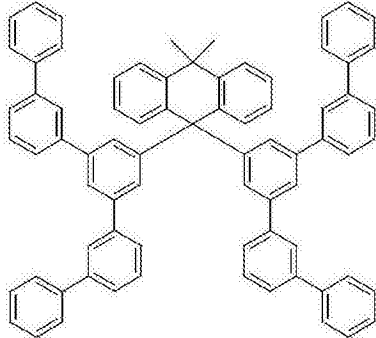
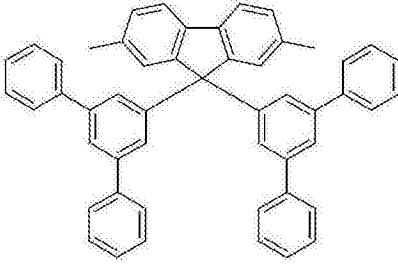
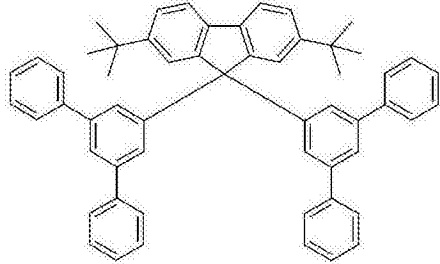
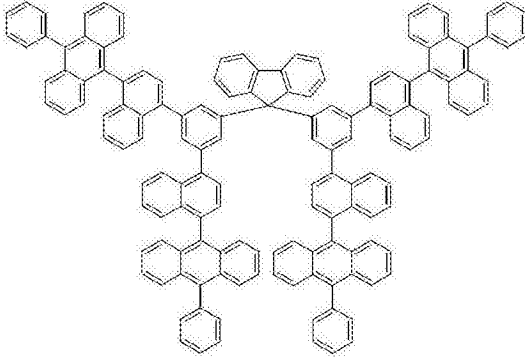
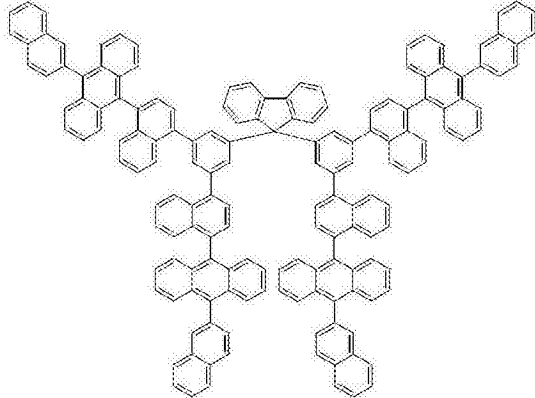
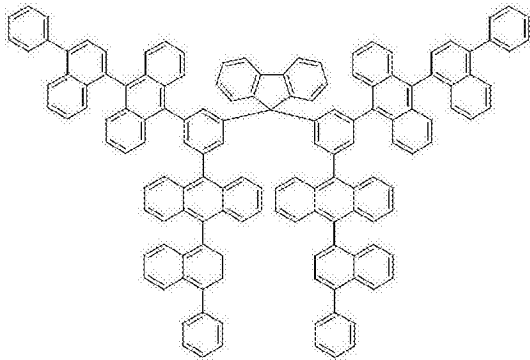
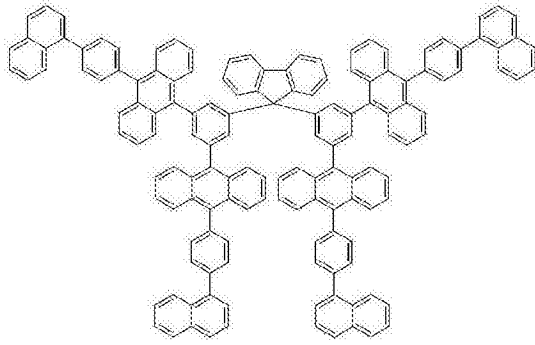
[0219]



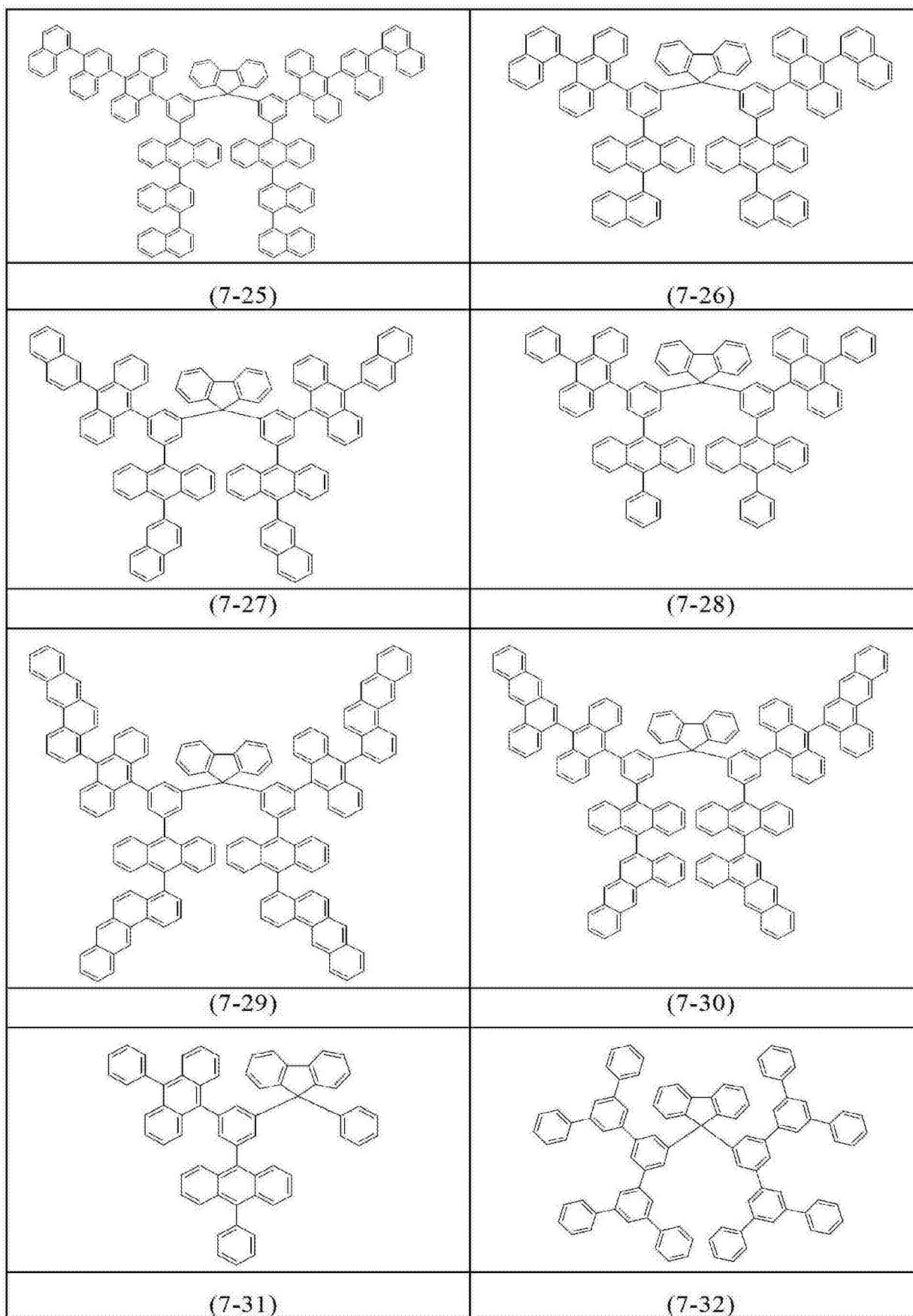
[0220]



[0221]

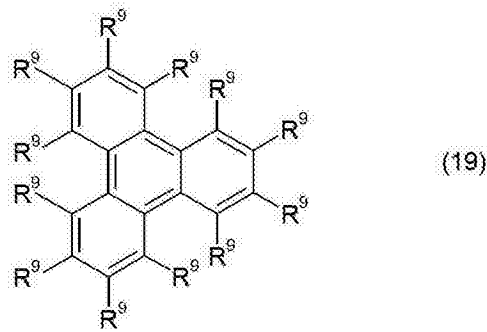
	
(7-17)	(7-18)
	
(7-19)	(7-20)
	
(7-21)	(7-22)
	
(7-23)	(7-24)

[0222]



[0223] 根据本发明的另外的实施方式,所述中性化合物是式(19)的化合物:

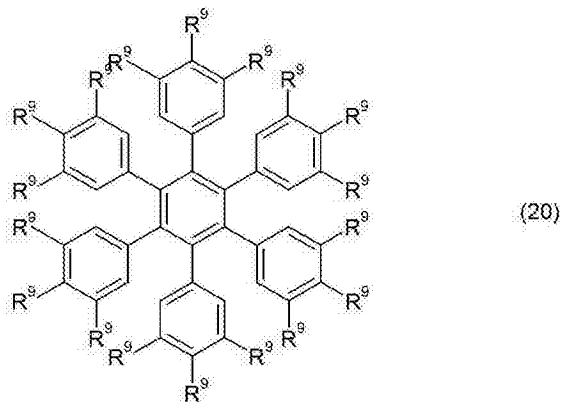
[0224]



[0225] 其中 R^9 可以具有与式 (7) 相关的所示的含义。

[0226] 根据本发明的又一另外的实施方式,所述中性化合物是式 (20) 的化合物:

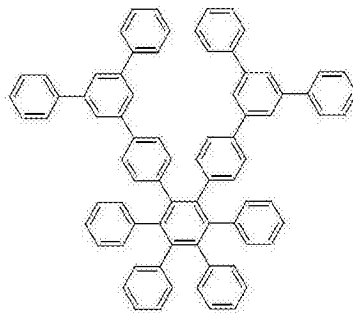
[0227]



[0228] 其中 R^9 可以具有与式 (7) 相关的所示的含义。

[0229] 特别优选的式 (20) 的中性化合物是以下结构:

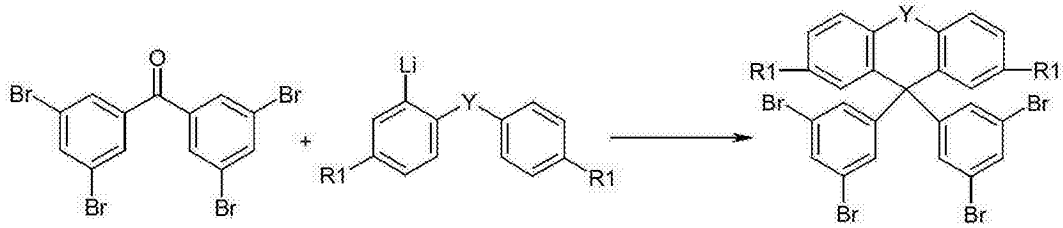
[0230]



[0231] 可通过本领域技术人员通常已知的合成步骤制备本发明的式 (7) 的化合物。用于本发明的对称取代的化合物的起始化合物可以例如是 3, 3', 5, 5' - 四溴二苯甲酮 (Eur. J. Org. Chem. 2006, 2523-2529)。可以例如根据示意图 2, 使该化合物通过与取代或未被取代的 2- 锂联苯、2- 锂二苯醚、2- 锂二苯硫醚、2-(2- 锂苯基)-2- 苯基-1, 3- 二氧戊环或 2- 锂苯基二苯基胺反应而反应生成相应的三芳基甲醇, 然后在酸性条件下使其环化, 例如在乙酸和矿物酸例如氢溴酸存在下使其环化。可通过使用烷基锂化合物例如正丁基锂使相应的芳基溴 (2- 溴联苯、2- 溴二苯醚、2- 溴二苯硫醚、2-(2- 溴苯基)-2- 苯基-1, 3- 二氧戊环、2- 溴苯基二苯基胺等) 发生金属转移, 而制备该反应需要的有机锂化合物。当然类似地可以使用相应的格利雅化合物。

[0232] 示意图 2

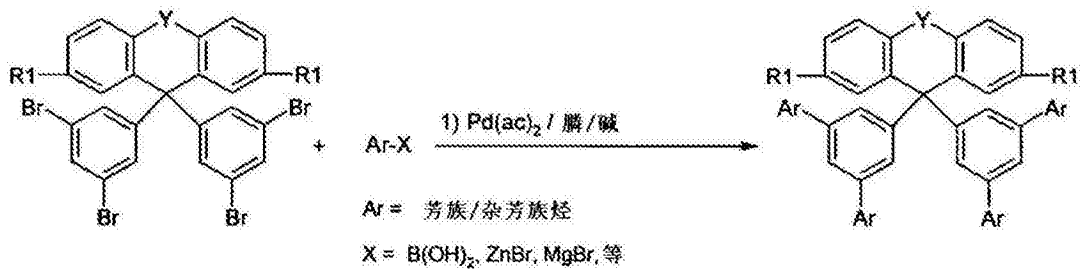
[0233]



[0234] 可通过本领域技术人员已知的方法进一步转化以这种方式产生的四溴化物。使用硼酸的钯催化的反应(Suzuki 偶联)或使用有机锌化合物的钯催化的反应(Negishi 偶联)导致生成本发明的芳族或杂芳族化合物(示意图 3)。

[0235] 示意图 3

[0236]

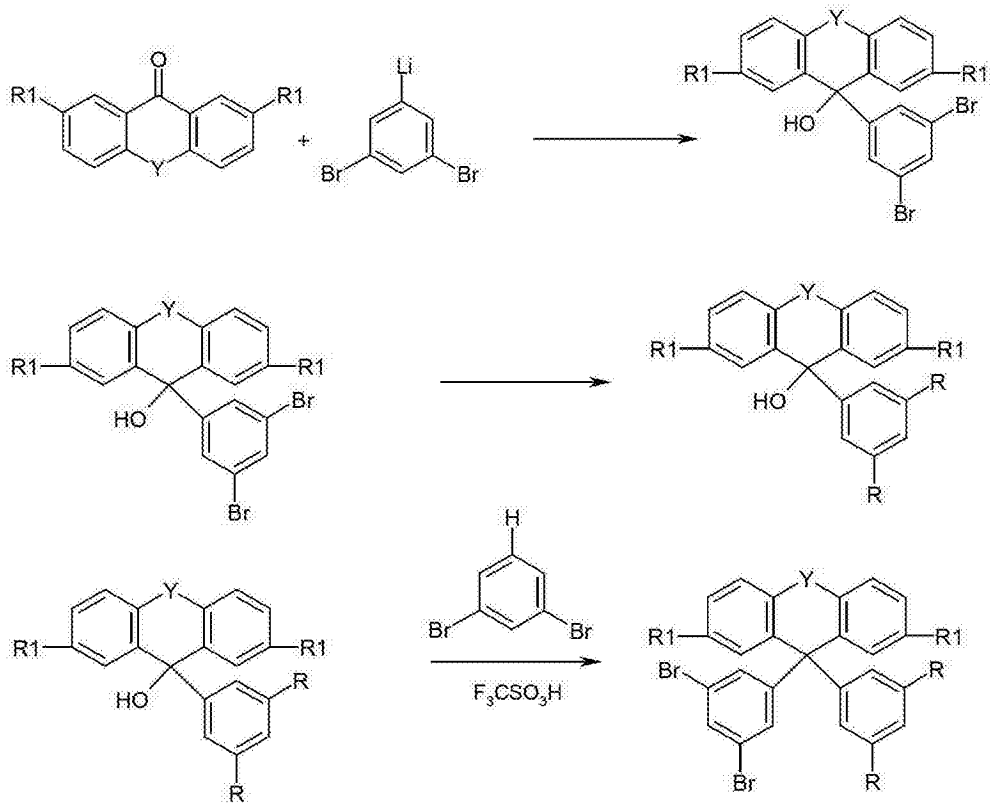


[0237] 可使用有机锂化合物或格利雅化合物通过金属转移将所述溴官能团转化为亲电子基团,然后将其偶联至多种亲电子物质,例如,芳基硼卤化物,醛,酮,腈,酯,卤代酯,二氧化碳,芳基膦卤化物,卤代亚磺酸,卤代磺酸等,其中所得的化合物可以是本发明的终产品,或者可选地是可以进一步反应的中间体。

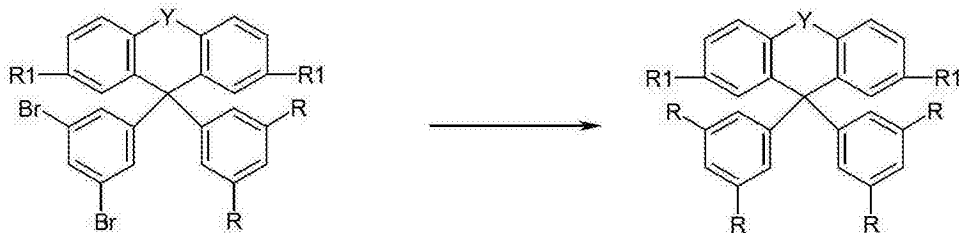
[0238] 可以通过根据示意图 4 的顺序获得本发明的非对称取代的化合物,从茚酮和类似的芳基酮开始,在羰基官能团上进行芳基金属化合物例如 1- 锂 -3, 5- 二溴苯的加成,通过如上所述的方法之一将所述溴化的芳族化合物进行转化,构造成一个官能团,然后通过 1, 3- 二溴苯上的酸催化的 Friedel-Crafts 芳基化以及通过如上所述的方法之一(参见例如 Org. Lett. 2001, 3(15), 2285) 将所述溴化的芳族化合物进行转化而引入另外的官能团。

[0239] 示意图 4

[0240]



[0241]



[0242] 可以相应地合成相应的茚并芴衍生物、茚并呋啶衍生物和式 (7) 的另外的衍生物。

[0243] 如上所述的以及根据本发明使用的化合物,特别是被反应性离去基团例如溴、碘、三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯、硼酸或硼酸酯取代的化合物,可以被作用于产生相应的二聚体、三聚体、四聚体、五聚体、低聚物、聚合物的单体或用作树枝状大分子的核。此处所述低聚或聚合优选通过所述硼酸官能团或所述卤素官能团发生。

[0244] 如以上所述的,本发明的混合物还可以包含三重态发光体化合物。在本发明意义上的三重态发光体化合物(磷光化合物)是在室温下显示从自旋多重度相对高即自旋态 > 1 的激发态发光,特别是从激发三重态发光的化合物。为了本发明的目的,包含第二和第三过渡金属系列的过渡金属的所有发光过渡金属络合物,特别是所有的发光铈、铂和铜化合物,被认为是磷光化合物。

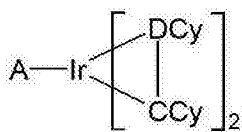
[0245] 在本发明的优选实施方式中,所述三重态发光体化合物是红色磷光化合物或绿色磷光化合物。

[0246] 合适的三重态发光体化合物(磷光化合物)特别是如下的化合物,该化合物经适当激发时发光,优选在可见区发光,并且还含有至少一种原子序数大于 20,优选大于 38 但小于 84,特别优选大于 56 但小于 80 的原子。优选用作三重态发光体化合物的是含有铜、钼、

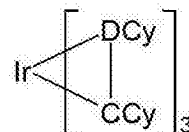
钨、铼、钇、铈、镨、铀、钼、银、金或铟的化合物,特别是含有铱、铂或铜的化合物。

[0247] 本发明的特别优选的混合物包含式(21)至(24)的化合物作为三重态发光体化合物,

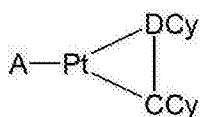
[0248]



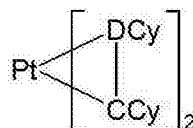
式(21)



式(22)



式(23)



式(24)

[0249] 其中以下适用于使用的符号:

[0250] DCy 在每次出现时相同或不同地是含有至少一个供电子原子的环状基团,所述供电子原子优选为氮、碳烯形式的碳或磷,所述环状基团通过所述供电子原子键合至金属,且所述环状基团又可以带有一个或多个取代基 R^1 (如上所定义的);所述基团 DCy 和 CCy 通过共价键彼此连接;

[0251] CCy 在每次出现时相同或不同地是含有碳原子的环状基团,所述环状基团通过所述碳原子键合至金属,且所述环状基团又可以带有一个或多个取代基 R^2 ;

[0252] A 在每次出现时相同或不同地是单阴离子二齿螯合配体,优选二酮阴离子配体;且

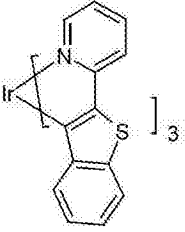
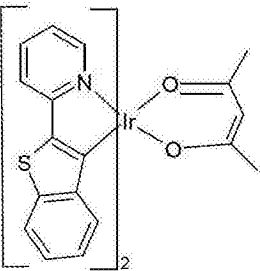
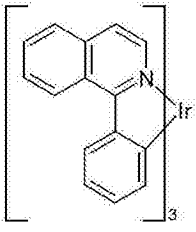
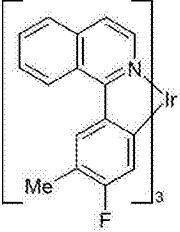
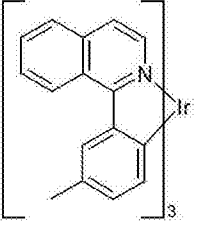
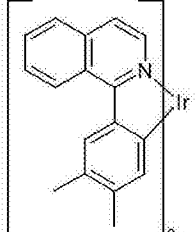
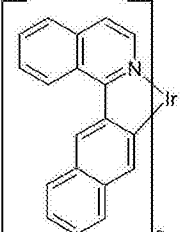
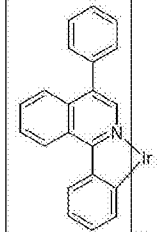
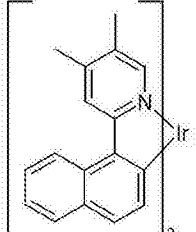
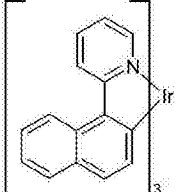
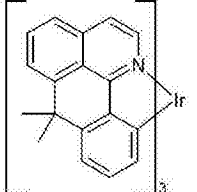
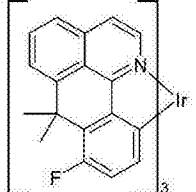
[0253] R^1 在每次出现时相同或不同地具有如上所定义的基团 R^1 的含义。

[0254] 由于在多个基团 R^1 之间形成环系,在所述基团 DCy 和 CCy 之间也可以存在桥连基。此外,由于在多个基团 R^1 之间形成环系,在两个或三个配体 CCy-DCy 之间或者在一个或两个配体 CCy-DCy 和配体 A 之间也可以存在桥连基,给出多齿或多足的配体体系。

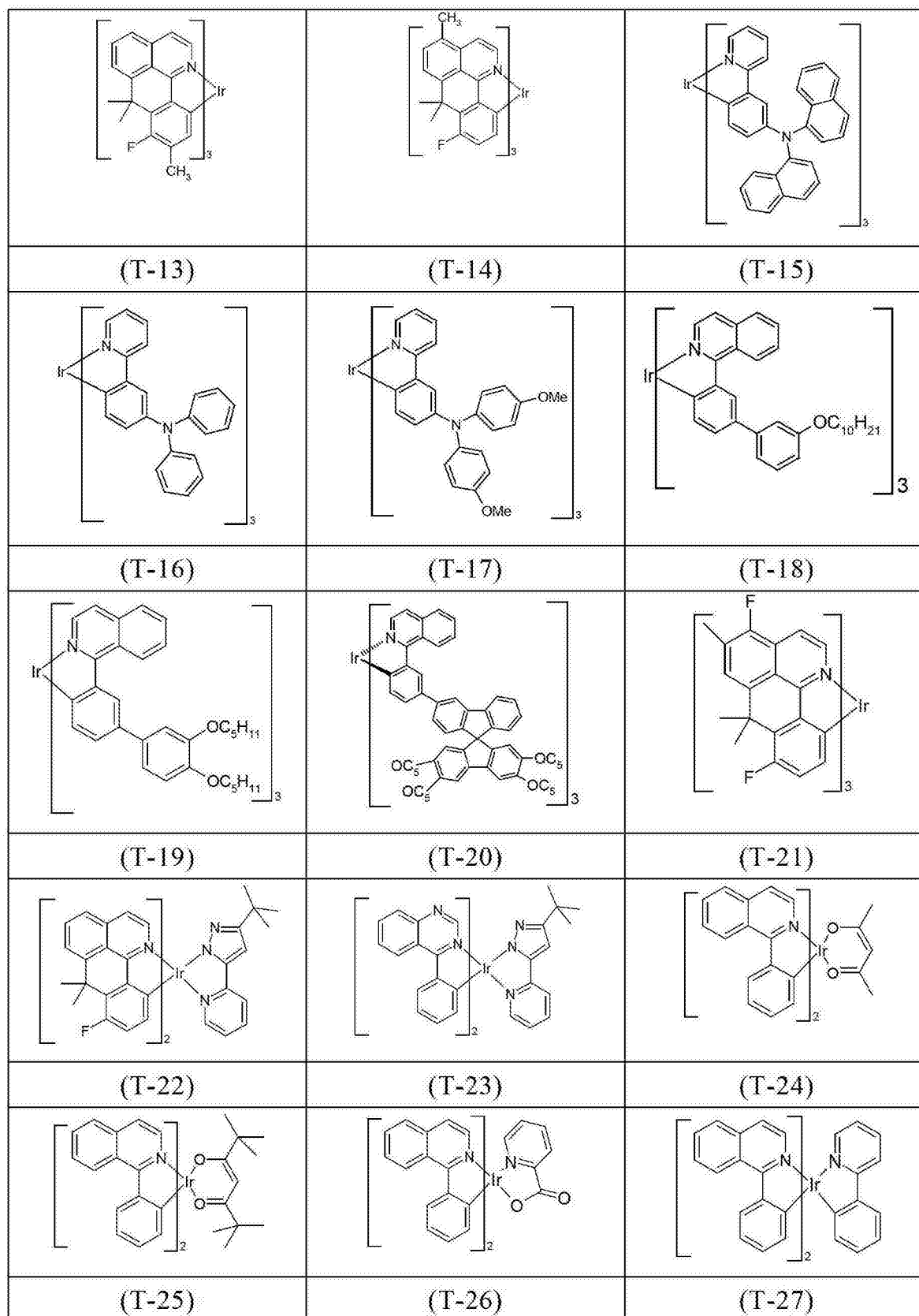
[0255] 如上所述的发光体的实例揭示在 W000/70655、W001/41512、W002/02714、W002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、W004/081017、W005/033244、W005/042550、W005/113563、W006/008069、W006/061182、W006/081973、DE102008015526、DE102008027005 和 DE102009007038 中。一般说来,根据现有技术用于磷光 OLED 或 PLED 的以及如有机电致发光领域中技术人员已知的所有磷光络合物均是适当的,且本领域技术人员能够在不需要创造性步骤的情况下使用另外的磷光化合物。特别地,本领域技术人员已知何种磷光络合物发出何种发光颜色的光。

[0256] 适合的磷光化合物的实例是下表中所示的结构 (T-1) 至 (T-140)。

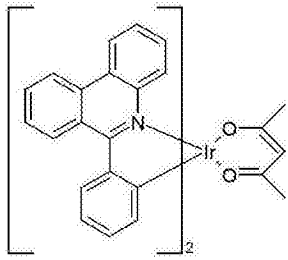
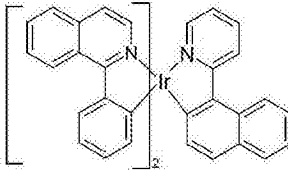
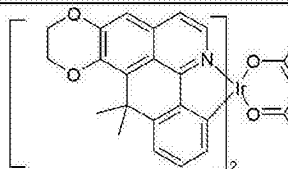
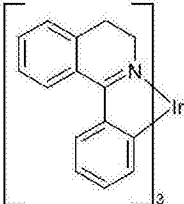
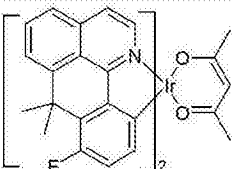
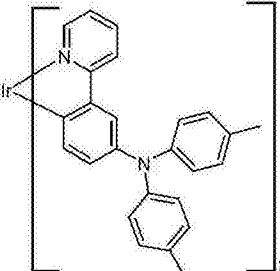
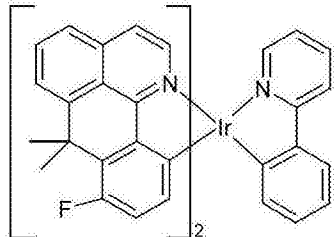
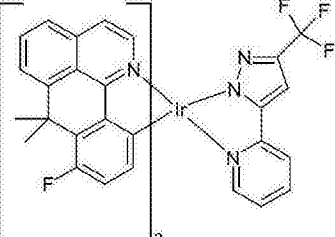
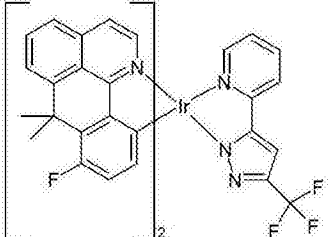
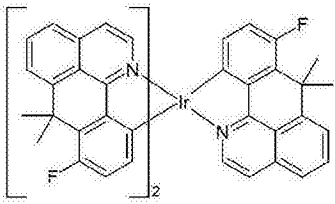
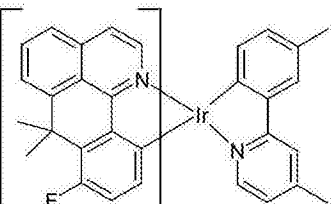
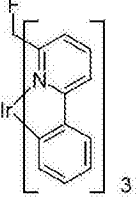
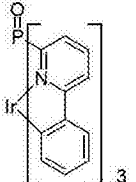
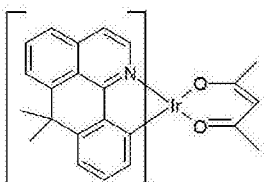
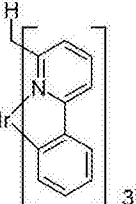
[0257]

		
<p>(T-1)</p>	<p>(T-2)</p>	<p>(T-3)</p>
		
<p>(T-4)</p>	<p>(T-5)</p>	<p>(T-6)</p>
		
<p>(T-7)</p>	<p>(T-8)</p>	<p>(T-9)</p>
		
<p>(T-10)</p>	<p>(T-11)</p>	<p>(T-12)</p>

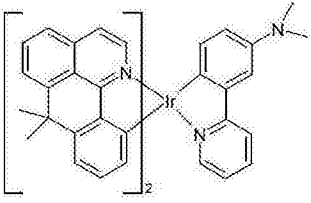
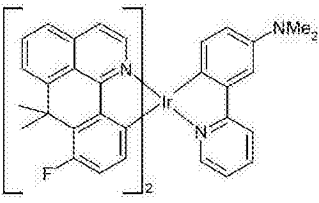
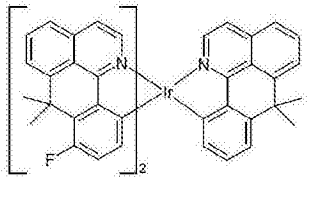
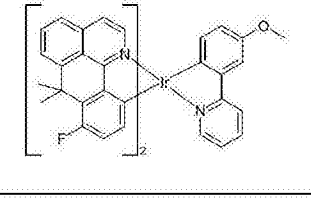
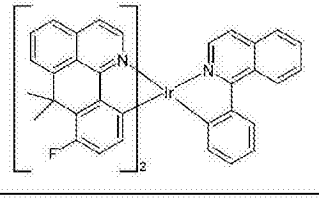
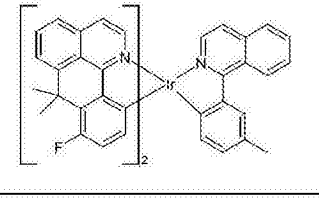
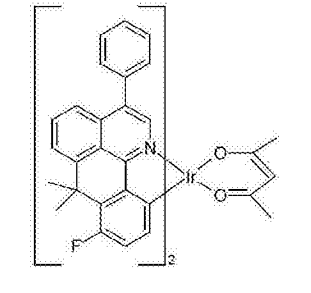
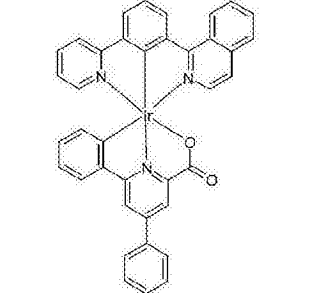
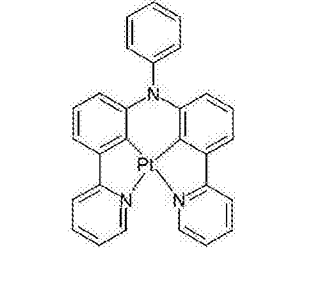
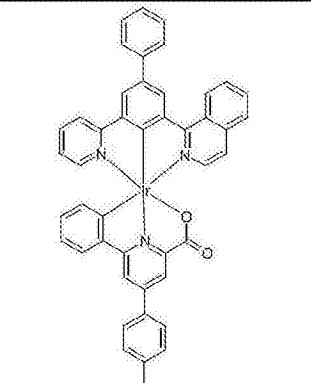
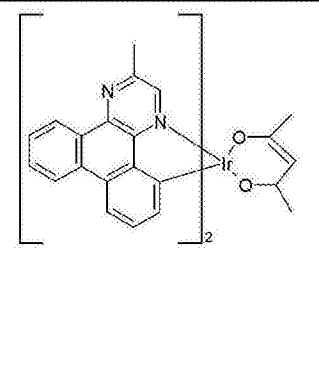
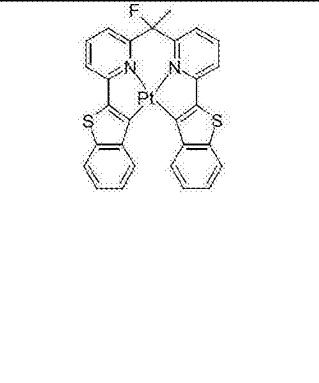
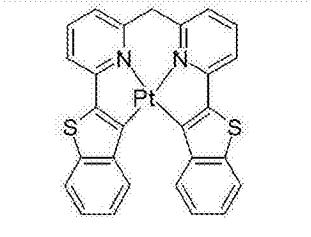
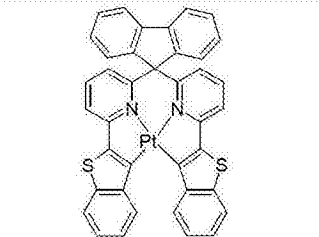
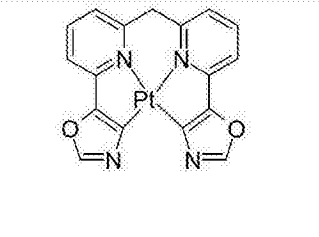
[0258]



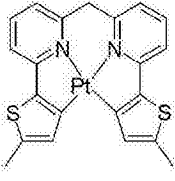
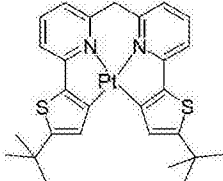
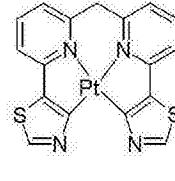
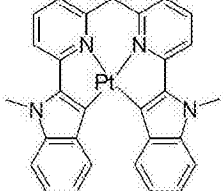
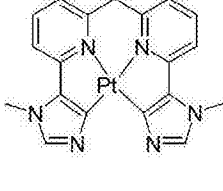
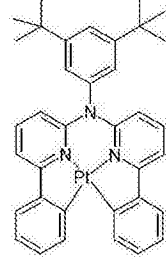
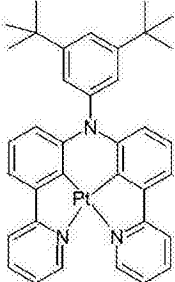
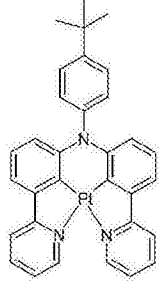
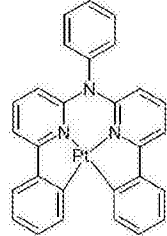
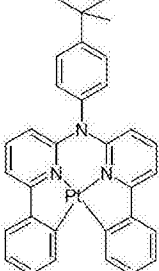
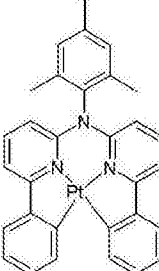
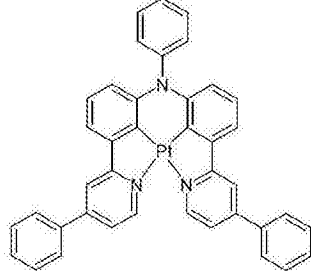
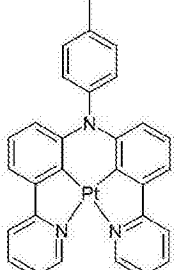
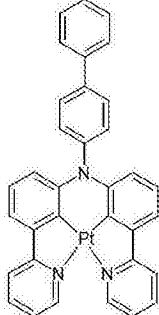
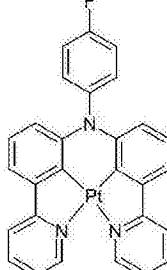
[0259]

		
(T-28)	(T-29)	(T-30)
		
(T-31)	(T-32)	(T-33)
		
(T-34)	(T-35)	(T-36)
		
(T-37)	(T-38)	(T-39)
		
(T-40)	(T-41)	(T-42)

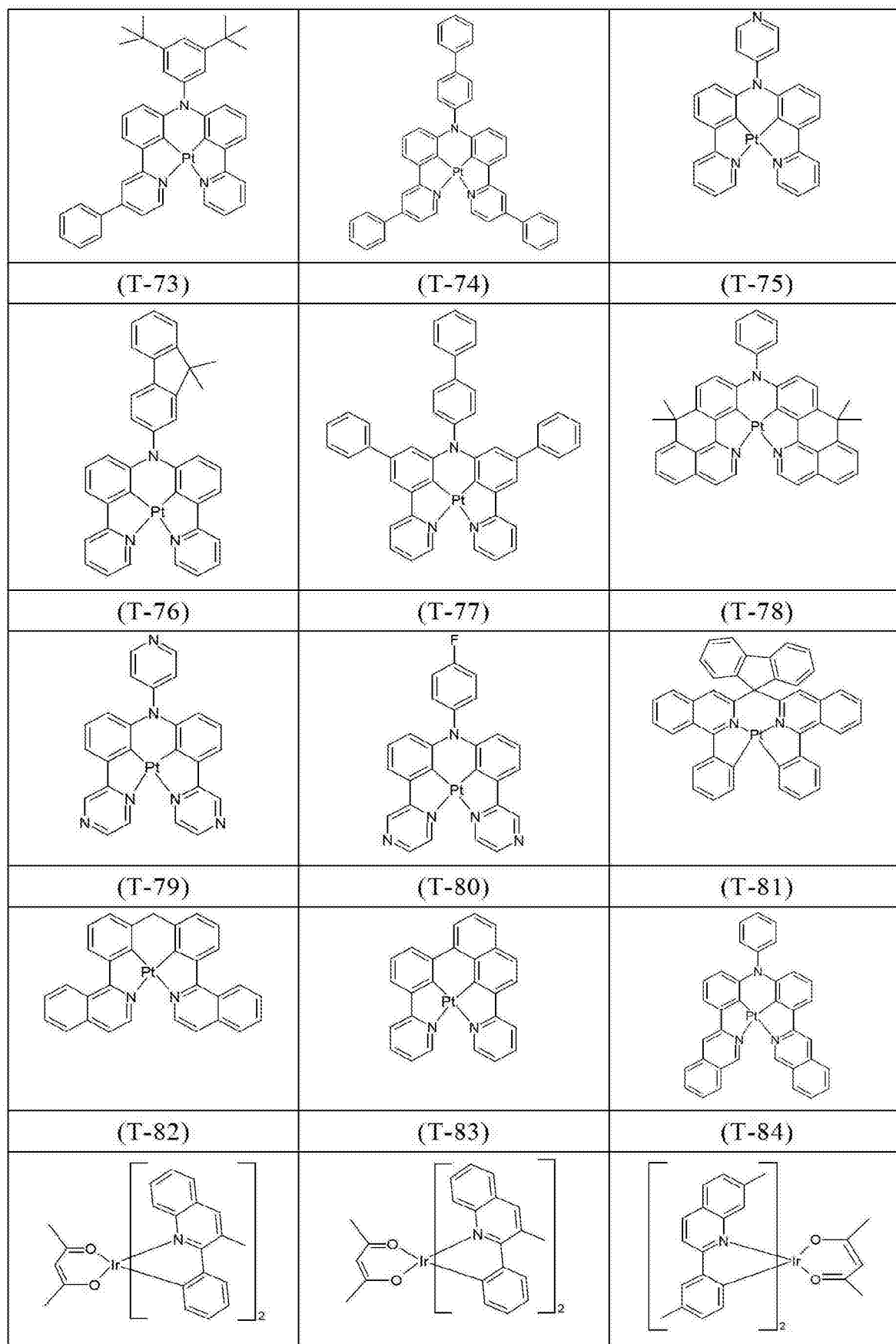
[0260]

		
(T-43)	(T-44)	(T-45)
		
(T-46)	(T-47)	(T-48)
		
(T-49)	(T-50)	(T-51)
		
(T-52)	(T-53)	(T-54)
		
(T-55)	(T-56)	(T-57)

[0261]

		
(T-58)	(T-59)	(T-60)
		
(T-61)	(T-62)	(T-63)
		
(T-64)	(T-65)	(T-66)
		
(T-67)	(T-68)	(T-69)
		
(T-70)	(T-71)	(T-72)

[0262]



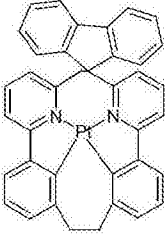
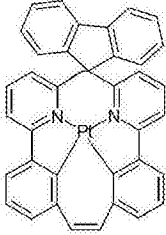
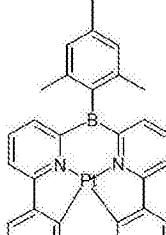
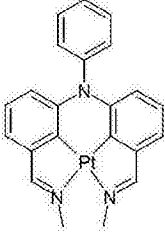
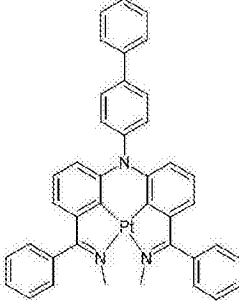
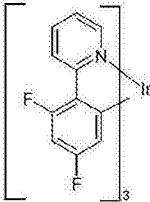
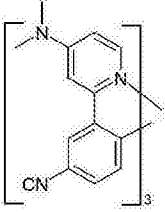
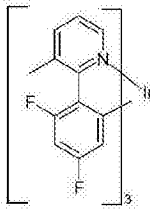
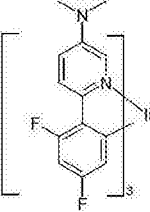
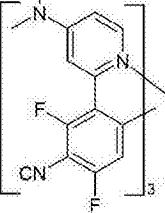
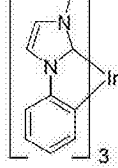
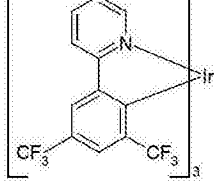
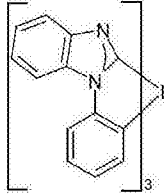
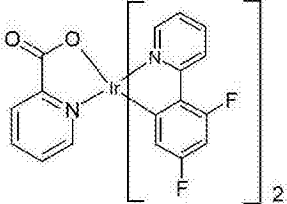
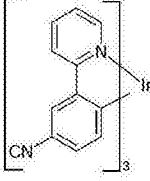
[0263]

(T-85)	(T-86)	(T-87)
(T-88)	(T-89)	(T-90)
(T-91)	(T-92)	(T-93)
(T-94)	(T-95)	(T-96)
(T-97)	(T-98)	(T-99)
(T-100)	(T-101)	(T-102)

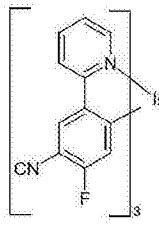
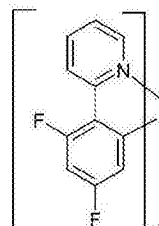
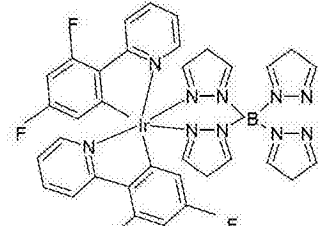
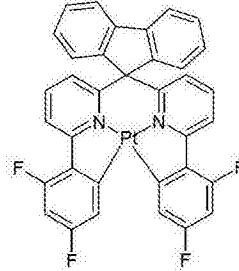
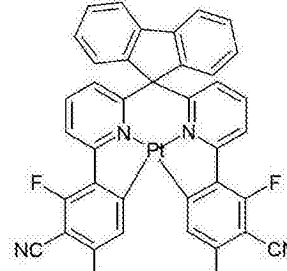
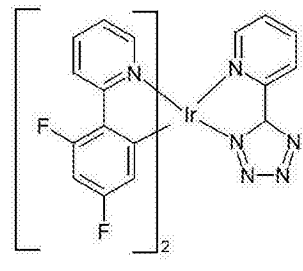
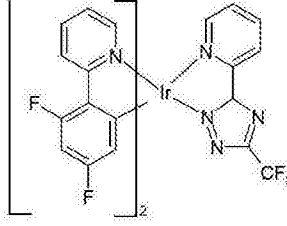
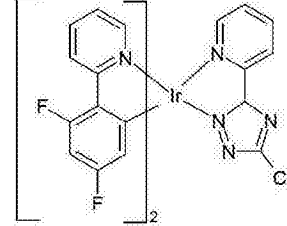
[0264]

(T-103)	(T-104)	(T-105)
(T-106)	(T-107)	(T-108)
(T-109)	(T-110)	(T-111)
(T-112)	(T-113)	(T-114)
(T-115)	(T-116)	(T-117)

[0265]

		
(T-118)	(T-119)	(T-120)
		
(T-121)	(T-122)	(T-123)
		
(T-124)	(T-125)	(T-126)
		
(T-127)	(T-128)	(T-129)
		
(T-130)	(T-131)	(T-132)

[0266]

		
(T-133)	(T-134)	(T-135)
		
(T-136)	(T-137)	(T-138)
		
(T-139)	(T-140)	

[0267] 本发明的混合物优选包含：

[0268] a) 1 至 70 重量%、特别优选 5 至 60 重量% 且非常特别优选 10 至 50 重量% 的包含至少一个 L=X 结构单元的聚合物，

[0269] b) 0.1 至 40 重量%、特别优选 0.5 至 30 重量% 且非常特别优选 1 至 25 重量% 的三重态发光体，

[0270] c) 1 至 70 重量%、特别优选 5 至 60 重量% 且非常特别优选 10 至 50 重量% 的咪唑化合物或中性可溶化合物。

[0271] 在本发明的一个另外的实施方式中，所述混合物还包含一种或多种溶剂。因此所述混合物为制剂的形式。所述制剂显著适合用于从溶液中制造层。

[0272] 适当且优选的溶剂例如是甲苯、苯甲醚、二甲苯、苯甲酸甲酯、二甲基苯甲醚、三甲基苯、四氢化萘、邻二甲氧基苯、四氢呋喃、氯苯或二氯苯，以及其混合物。

[0273] 本发明的混合物适合用于制造有机电致发光器件 (OLED、PLED)，特别用于这些器件的发光层中。

[0274] 因此，本发明还涉及本发明的混合物在有机电子器件中的用途。

[0275] 此处所述电子器件选自有机电致发光器件 (OLED、PLED)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机光感受器、有机

激光二极管(O-laser)或光学泵浦的有机激光器。

[0276] 此处特别优选本发明的混合物在有机电致发光器件中的用途。

[0277] 此外,本发明还涉及含有本发明的混合物的有机电子器件,特别是有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和至少一个发光层,其特征在于所述至少一个层含有本发明的混合物。

[0278] 除了所述阴极、阳极和上述至少一个发光层外,所述有机电致发光器件也可以包括另外的层。这些层例如在每种情况下选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、电荷产生层和/或有机或无机 p/n 结。另外,可以存在控制例如所述器件中电荷平衡的夹层。特别地,这种夹层可适当地作为两个发光层之间的夹层,特别是作为荧光层和磷光层之间的夹层。此外,所述层,特别是所述电荷传输层,也可以被掺杂。掺杂所述层可能对于改善电荷传输是有利的。然而,应该指出,如上所述的这些层中的每个都没有必要必须存在,并且对所述层的选择总是取决于使用的化合物。这类层的用途对于本领域技术人员是已知的,且他们将能够在不需要创造性步骤的情况下使用根据现有技术已知用于该目的的这种层的所有材料。

[0279] 此外可以使用多于一个发光层,例如两个或三个发光层,其优选具有不同的发光颜色。本发明特别优选的实施方式涉及发白色光的有机电致发光器件。这种器件的特征在于其发出 CIE 色坐标在 0.28/0.29 至 0.45/0.41 范围内的光。这类发白色光电致发光器件的一般结构例如公开在 W005/011013 中。

[0280] 本发明电致发光器件的阴极优选包含具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含不同的金属,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb 和 Sm)。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如 Ag,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如 Ca/Ag 或 Ba/Ag。同样优选金属合金,特别是包含碱金属或碱土金属和银的合金,特别优选 Mg 和 Ag 的合金。还可优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄夹层。适合于该目的的例如是碱金属或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸盐(例如 LiF、Li₂O、CsF、Cs₂CO₃、BaF₂、MgO 和 NaF)。该层的层厚度优选为 0.5 至 5nm。

[0281] 本发明电致发光器件的阳极优选包含具有高逸出功的材料。该阳极优选具有相对于真空大于 4.5 电子伏特的逸出功。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如 Ag、Pt 或 Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。此处所述电极中的至少一个必须是透明的,以促进耦合输出光。优选的结构使用透明阳极。此处优选的阳极材料是导电的混合的金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外,优选导电的掺杂有机材料,特别是导电的掺杂聚合物。

[0282] 所述器件被相应地(取决于应用)结构化、设置以电接触并且最后被密封,因为该类型器件的寿命在水和/或空气存在下急剧地缩短。

[0283] 通常,根据现有技术用于有机电致发光器件中的所有另外的材料可与本发明混合物组合使用于发光层中。

[0284] 非常特别优选如下的有机电致发光器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷或平版印刷,但是特别优选 LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来产生一个或多个层。可溶的体系对于该目的是必要的,

如通过本发明混合物所提供的可溶的化合物。

[0285] 通过从溶液施加一个或多个层并通过气相沉积施加一个或多个其它的层,所述有机电致发光器件还可以被制造为混合式体系。

[0286] 因此,此外优选如下的有机电致发光器件,其特征在于借助于升华方法涂覆一个或多个层,其中在真空升华装置中,在低于 10^5 毫巴、优选低于 10^6 毫巴的初压下气相沉积所述材料。然而,应当注意所述初压还可以甚至更低,例如低于 10^7 毫巴。

[0287] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征在于借助于 OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层,其中,在 10^5 毫巴至 1 巴之间的压力下施加所述材料。该方法的特别的例子是 OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷管直接施加,并且因此是结构化的(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0288] 本领域普通技术人员通常已知这些方法,并且能够在不需要创造性步骤的情况下将所述方法应用于本发明的有机电致发光器件中。

[0289] 本发明的有机电致发光器件,相对于现有技术,具有以下令人惊讶的优点:

[0290] 1. 本发明的有机电致发光器件具有非常高的效率。

[0291] 2. 本发明的有机电致发光器件同时具有改进的寿命。

具体实施方式

[0292] 通过以下实施例更详细地描述本发明,但不希望由此限制本发明。本领域技术人员在不需要创造性步骤的情况下,将能够制造本发明的另外的有机电致发光器件。

[0293] 实施例

[0294] 实施例 1 至 7:制备单体

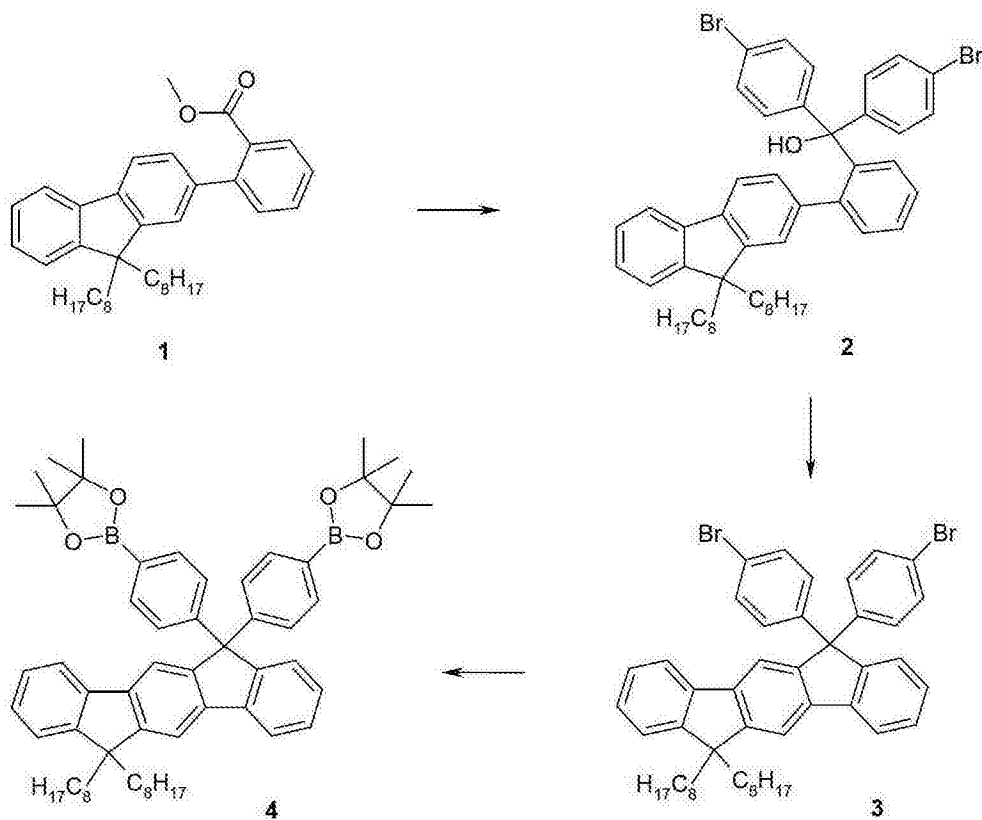
[0295] 除非另外指明,在保护气体气氛中在干燥溶剂中进行以下合成。可以商购(例如从 Merck)获得起始材料、单体 M6 和溶剂。可以类似于 W02004/041091 制备化合物 1。可以根据 Org. Lett., 10, 23, 5429-5432, 2008 制备单体 M4,且可以根据 Org. Lett., 7, 24, 5361-5364, 2005 制备单体 M5。

[0296] 实施例 1

[0297] 制备化合物 4 (M1)

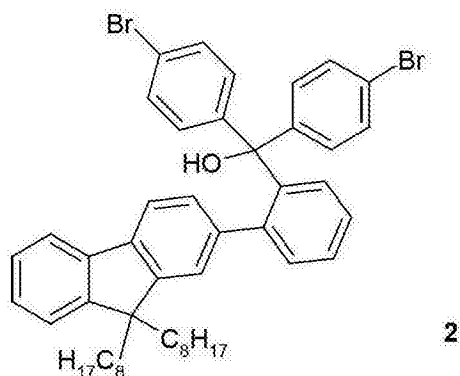
[0298] 如下制备化合物 4:

[0299]



[0300] 1.1 化合物 2

[0301]



[0302] 首先将 104.3g (2 摩尔当量, 0.442 摩尔) 1,4-二溴苯引入 300ml THF 中, 并在丙酮/干冰浴中将其冷却至 -75°C 。以使内部温度不超过 -69°C 的速度逐滴加入 117ml (2 摩尔当量, 0.442 摩尔) 正丁基锂 (在己烷中, 浓度为 2.5M), 然后将混合物在 -72°C 下搅拌另外的一小时。然后将 116g (1 摩尔当量, 0.221 摩尔) 化合物 1 溶于 220ml THF 中, 并将其在 -72°C 下以使内部温度不超过 -69°C 的速度缓慢逐滴加入。将反应溶液在 -70°C 下搅拌另外的一小时, 并在室温下搅拌过夜。

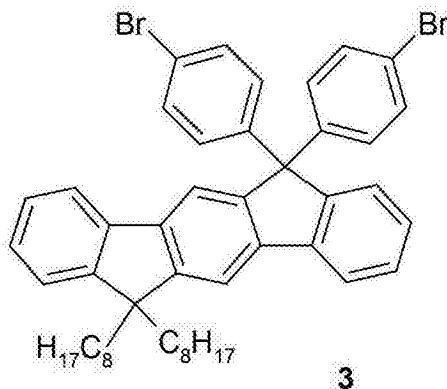
[0303] 在批料中加入 120ml 醋酸 (50%)。进行相分离。用庚烷萃取水相。将合并的有机相用水萃取, 用 Na_2SO_4 干燥, 过滤并在减压下蒸发。

[0304] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , δ (ppm), J (Hz)): 0.51 (s 宽, 4H), 0.81 (t, 6H, J=7.25), 0.94-1.25 (m, 20H), 1.55-1.85 (m, 4H), 6.73 (d, 1H, J=8.0), 6.87-6.90 (m, 2H), 6.95-7.05 (m 宽, 4H), 7.21 (d, 1H, J=7.55), 7.24 (d, 1H, J=7.75), 7.28-7.36 (m, 4H), 7.42 (d, 4H, J=8.6),

7.56 (d, 1H, 7.75), 7.66–7.68 (m, 1H)。

[0305] 1.2 化合物 3

[0306]



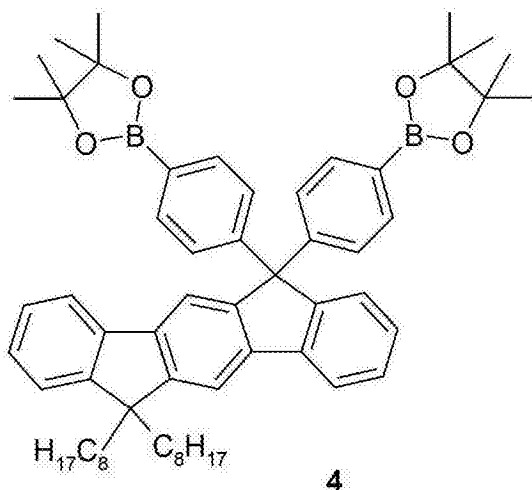
[0307] 将 177.4g (1 摩尔当量, 0.22 摩尔) 化合物 2 溶于 353.2ml (2.8 摩尔当量, 6.1 摩尔) 醋酸中, 且将其加热至回流。在回流下加入 19.6ml (1.1 摩尔当量, 0.24 摩尔) 浓盐酸, 将混合物加热回流 1.5 小时。在 TLC 检测 (庚烷 / 乙酸乙酯) 后, 加入 2×2ml 浓盐酸, 反应时间为 3 小时。当反应完成时, 小心加入 25ml 水。然后加入另外的 50ml 水使相分离。用二氯甲烷 (DCM) 萃取该混合物, 然后将合并的有机相用水和 NaHCO₃ 萃取, 用硫酸钠干燥, 过滤并在减压下蒸发。

[0308] 通过重结晶 (乙腈 / 甲苯) 进行纯化, 得到白色固体 (99%)。

[0309] ¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 0.65–0.75 (m, 4H), 0.79 (t, 6H, J=7.25), 0.99–1.25 (m, 20H), 1.98–2.01 (m, 4H), 7.10 (d, 4H, J=8.75), 7.26–7.29 (m, 3H), 7.33–7.41 (m, 7H), 7.57 (s, 1H), 7.60–7.62 (m, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.55)。

[0310] 1.3 化合物 4

[0311]



[0312] 将 250ml 二噁烷、19.33g (2 摩尔当量, 0.076 摩尔) 联硼酸频那醇酯和 10.83g (2.9 摩尔当量, 0.11 摩尔) 醋酸钾加入 30g (1 摩尔当量, 0.038 摩尔) 化合物 3 中。然后加入 1.11g (1.4 毫摩尔) [1, 1-双(二苯基膦基)二茂铁] 二氯化钯 (II) (与二氯甲烷的络合物 (1:1), Pd:13%)。将批料加热至 110℃。在 TLC 检测后, 将该批料冷却至室温, 并加入 200ml 水。然后加入另外的 50ml 水使相分离。用乙酸乙酯萃取混合物, 然后将合并的有机

相用硫酸钠干燥,过滤并在减压下蒸发。

[0313] 通过柱子(庚烷/乙酸乙酯)以及重结晶(庚烷)进行纯化,得到白色固体(100%)。

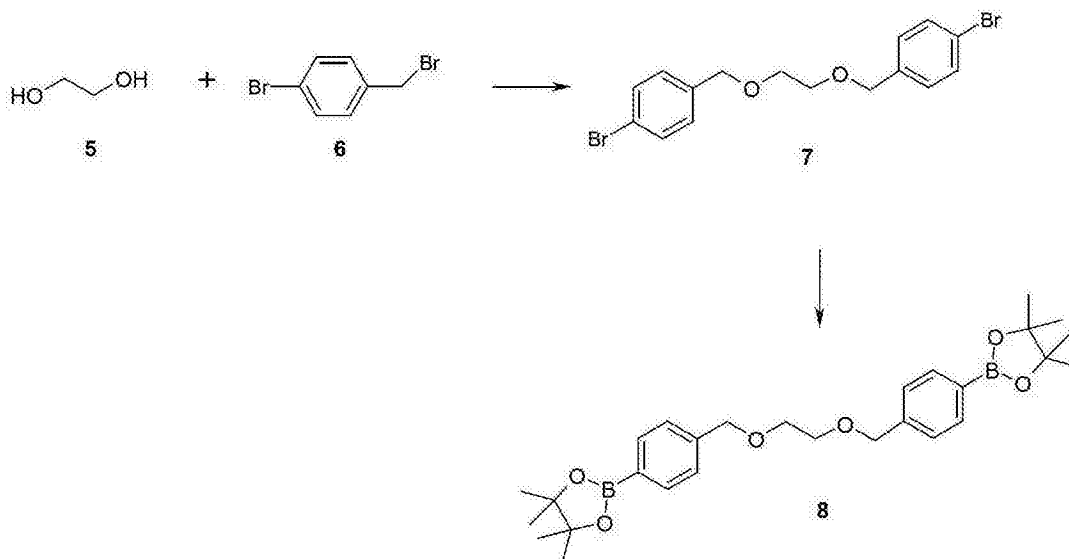
[0314] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_2 , δ (ppm), J (Hz)): 0.65-0.75 (m, 4H), 0.80 (t, 6H, J=7.25), 0.99-1.23 (m, 20H), 1.28 (s, 24H), 1.98-2.01 (m, 4H), 7.23 (d, 4H, J=8.2), 7.26-7.28 (m, 3H), 7.32-7.34 (m, 1H), 7.37-7.40 (m, 2H), 7.57-7.59 (m, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.68 (d, 4H, J=8.25), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.40)。

[0315] 实施例 2

[0316] 制备化合物 8 (M2)

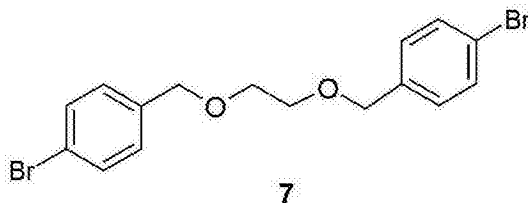
[0317] 如下制备化合物 8:

[0318]



[0319] 2.1 化合物 7

[0320]

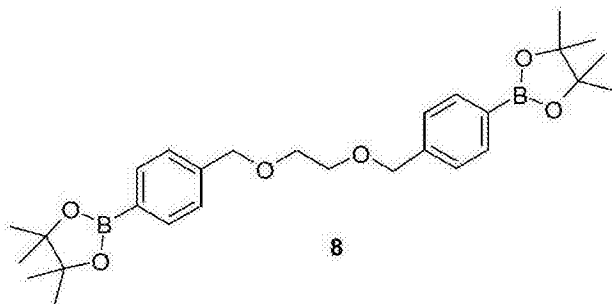


[0321] 首先将 80.02g NaH (10 摩尔当量, 2.0 摩尔) 引入 600ml THF 中, 然后在保护气体下在约 0°C 下加入 11.3ml 乙二醇 (1 摩尔当量, 0.2 摩尔) 在 200ml THF 中的溶液, 且在 0°C 下搅拌 1 小时后, 在 0°C 下缓慢逐滴加入 100g 4-溴苄基溴化物 (2 摩尔当量, 0.4 摩尔) 在 300ml THF 中的溶液。将该批料在回流下搅拌 36 小时, 然后将其冷却至 0°C , 且在 0°C 下缓慢逐滴加入 200ml 水。通过与 DCM 摇匀三次从而萃取水相。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥, 过滤并在旋转蒸发仪中蒸发。从乙醇中重结晶给出产物 7 (30.6g, 38%)。

[0322] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 3.64 (s, 4H), 4.52 (s, 4H), 7.21 (d, 4H, J=8.4), 7.46 (d, 4H, J=8.4)。

[0323] 2.2 化合物 8

[0324]



[0325] 将 200ml THF、52.53g(2.2 摩尔当量, 206.9 毫摩尔)联硼酸频那醇酯在 100ml THF 中的溶液、60.78g (6.6 摩尔当量, 619.3 毫摩尔)醋酸钾在 200ml THF 中的溶液以及 2.71g (0.04 摩尔当量, 3.7 毫摩尔) [1, 1- 双 (二苯基膦基) 二茂铁] 二氯化钯 (II) (与二氯甲烷的络合物(1:1), Pd :13%) 加入 37.29g (1 摩尔当量, 93.2 毫摩尔) 化合物 7 中。将该批料在 80℃ 下搅拌 5 小时, 缓慢逐滴加入 200ml 冰水。通过与 DCM 摇匀三次从而萃取水相。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥, 过滤并在旋转蒸发仪中蒸发。从庚烷中重结晶给出产物 8 (9.1g, 20%)。

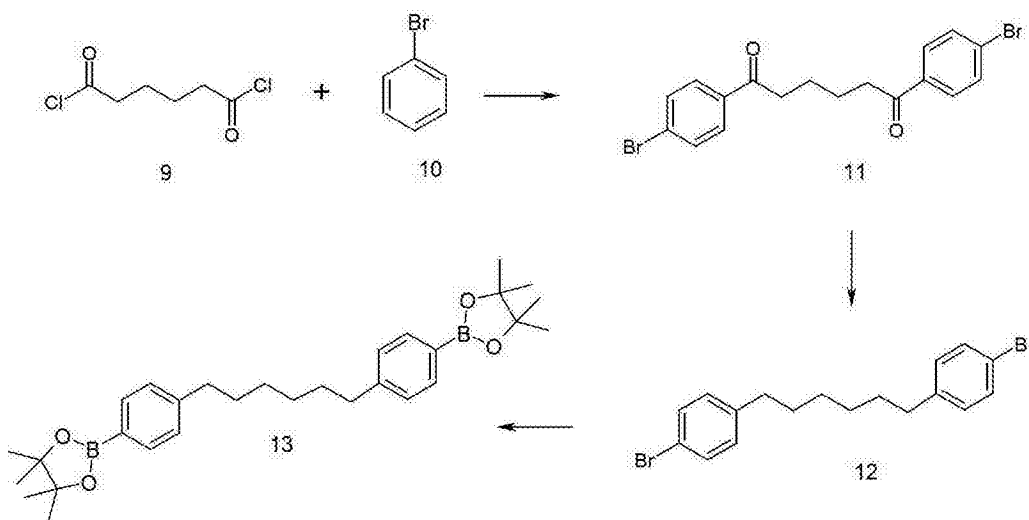
[0326] ^1H NMR (CDCl_2 , δ (ppm), J (Hz)) : 1.32 (s, 24H), 3.65 (s, 4H), 4.57 (s, 4H), 7.35 (d, 4H, J=7.9), 7.79 (d, 4H, J=7.9)。

[0327] 实施例 3

[0328] 制备化合物 13 (M3)

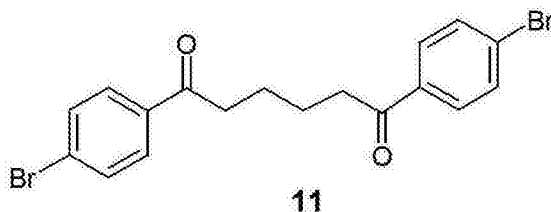
[0329] 如下制备化合物 13 :

[0330]



[0331] 3.1 化合物 11

[0332]



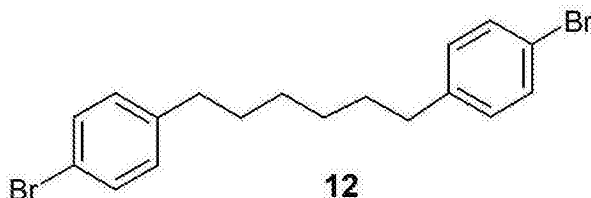
[0333] 首先将 218.55g 氯化铝(2.4 摩尔当量, 1.64 摩尔)引入 288ml(4.0 摩尔当量, 2.73 摩尔) 溴苯中。在保护气体下在室温下逐滴加入 100ml 己二酰氯(1 摩尔当量, 0.68 摩尔)。

将该批料在 50℃ 下搅拌 1 小时,在 0℃ 下缓慢逐滴加入 200ml 水。通过与 DCM 摇匀三次从而萃取水相。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥,过滤并在旋转蒸发仪中蒸发。从乙醇中重结晶给出产物 11 (74.0g, 26%)。

[0334] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 1.81-1.85 (m, 4H), 2.97-3.02 (m, 4H), 7.60 (d, 4H, J=8.6), 7.81 (d, 4H, J=8.6)。

[0335] 3.2 化合物 12

[0336]

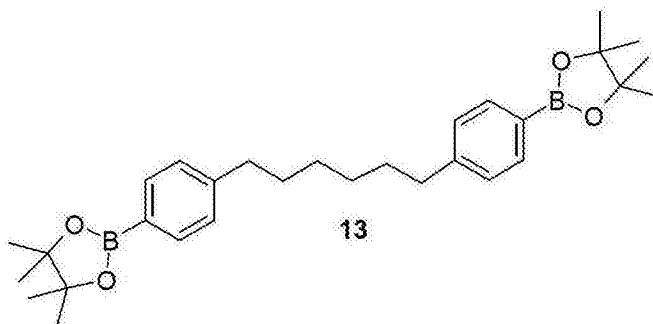


[0337] 首先将 68.20g (1 摩尔当量, 0.16 摩尔) 化合物 11 和 72.38g (8 摩尔当量, 1.29 摩尔) KOH 引入 1L 三乙二醇中。在保护气体下在室温下缓慢逐滴加入 39.57g 水合肼 (7.5 摩尔当量, 1.21 摩尔)。将该批料在 160℃ 下搅拌 28 小时,并在 0℃ 下缓慢逐滴加入 400ml 水。通过与 DCM 摇匀三次从而萃取水相。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥,过滤并在旋转蒸发仪中蒸发。通过硅胶过滤给出产物 12 (10.3g, 16%)。

[0338] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 1.29-1.35 (m, 4H), 1.56-1.60 (m, 4H), 2.52-2.55 (m, 4H), 7.02 (d, 4H, J=8.4), 7.38 (d, 4H, J=8.4)。

[0339] 3.3 化合物 13

[0340]

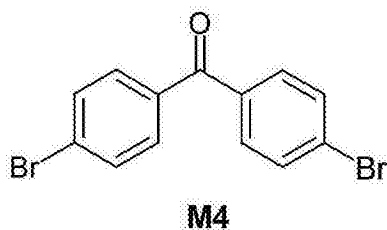


[0341] 将 55ml THF、14.22g (2.2 摩尔当量, 56 毫摩尔) 联硼酸频那醇酯在 30ml THF 中的溶液、16.19g (6.6 摩尔当量, 165 毫摩尔) 醋酸钾在 50ml THF 中的溶液以及 0.73g (0.04 摩尔当量, 1 毫摩尔) [1, 1-双(二苯基膦基)二茂铁] 二氯化钯 (II) (与二氯甲烷的络合物 (1:1), Pd:13%) 加入 10.10g (1 摩尔当量, 25 毫摩尔) 化合物 12 中。将该批料在 80℃ 下搅拌 3 小时,缓慢逐滴加入 200ml 冰水。通过与 DCM 摇匀三次从而萃取水相。将合并的有机相用 Na_2SO_4 干燥,过滤并在旋转蒸发仪中蒸发。从庚烷中重结晶给出产物 13 (5.10g, 19%)。

[0342] ^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 1.33 (s, 24H), 1.57-1.61 (m, 4H), 2.58-2.61 (m, 4H), 7.17 (d, 4H, J=7.9), 7.72 (d, 4H, J=7.9)。

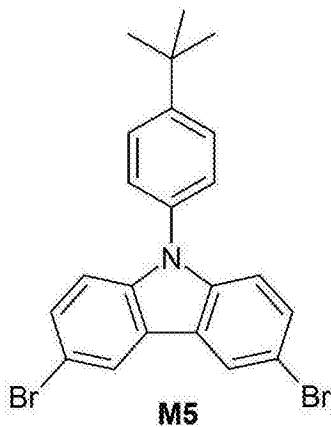
[0343] 实施例 4:

[0344]



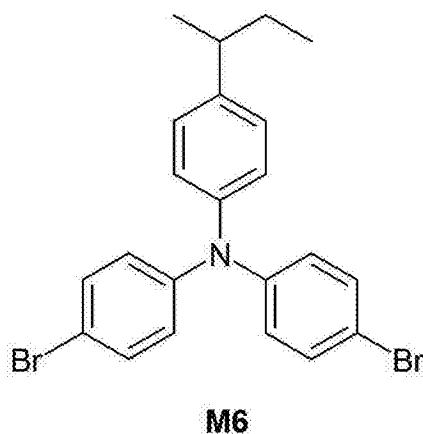
[0345] 实施例 5:

[0346]



[0347] 实施例 6:

[0348]

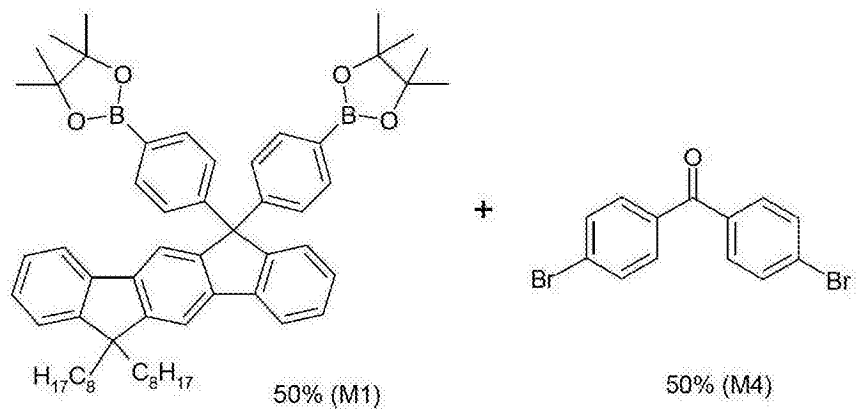


[0349] 实施例 7 至 13:制备聚合物

[0350] 通过根据 W003/048225A2 的 SUZUKI 偶联,使用如下单体(百分比数据 = 摩尔%)合成本发明的聚合物 P1 至 P7 以及对比聚合物 V1 和 V2。

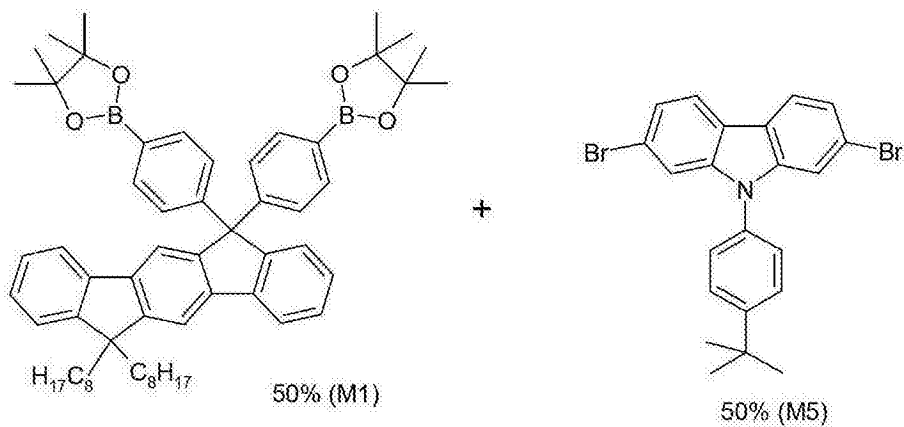
[0351] 实施例 7 (聚合物 P1)

[0352]



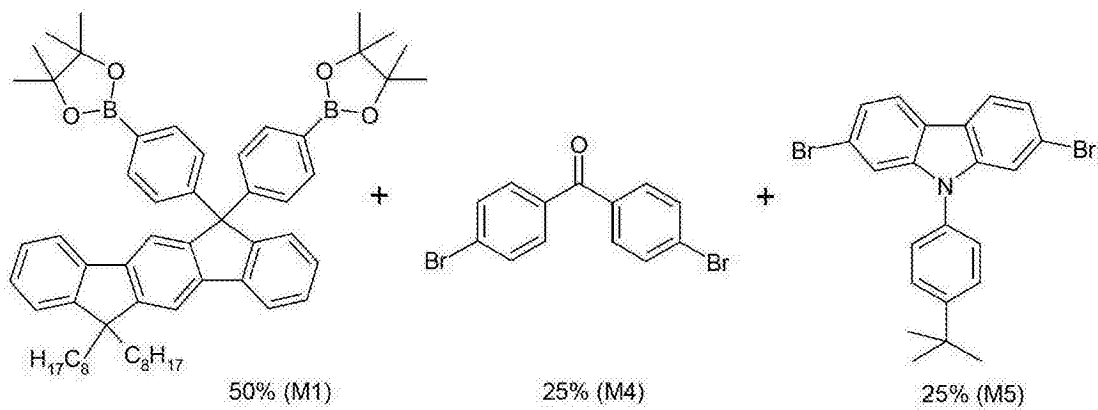
[0353] 实施例 8 (聚合物 P2)

[0354]



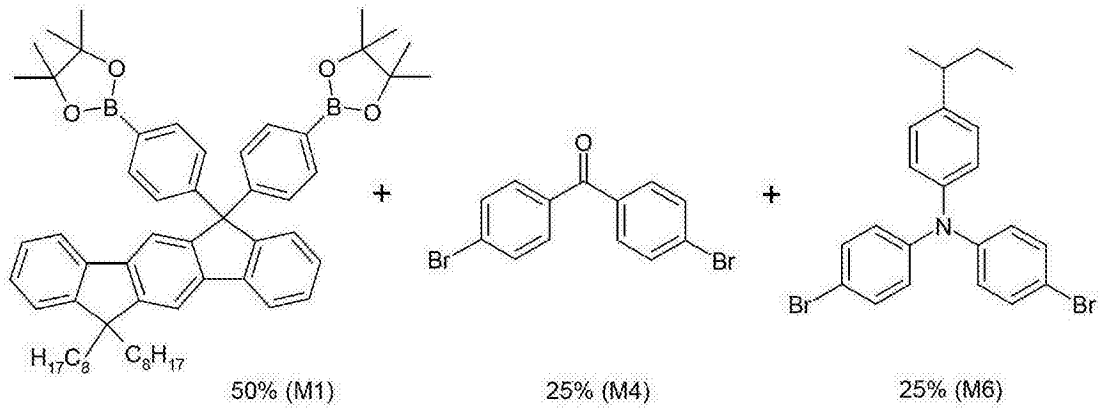
[0355] 实施例 9 (聚合物 P3)

[0356]



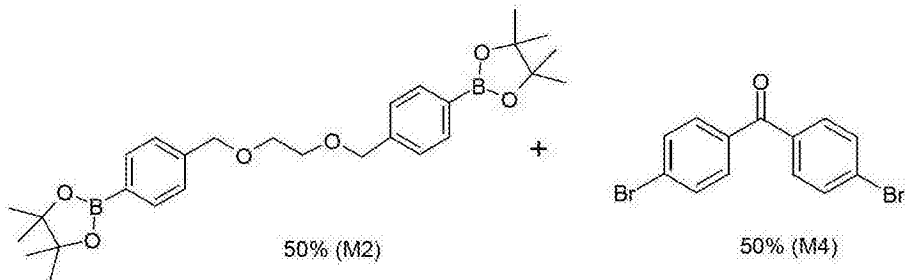
[0357] 实施例 10 (聚合物 P4)

[0358]



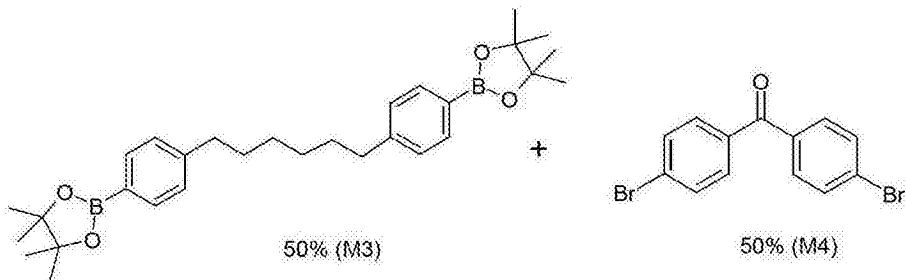
[0359] 实施例 11 (聚合物 P5)

[0360]



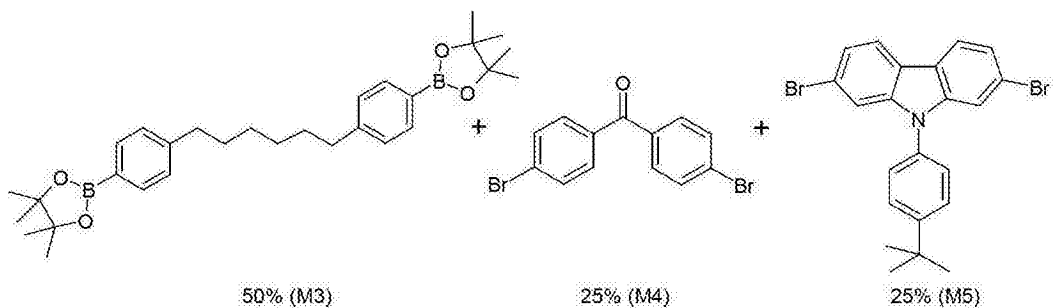
[0361] 实施例 12 (聚合物 P6)

[0362]



[0363] 实施例 13 (聚合物 P7)

[0364]

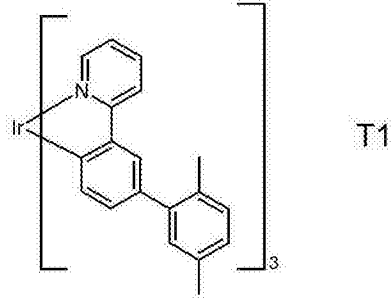


[0365] 实施例 14 至 45 :制造 PLED

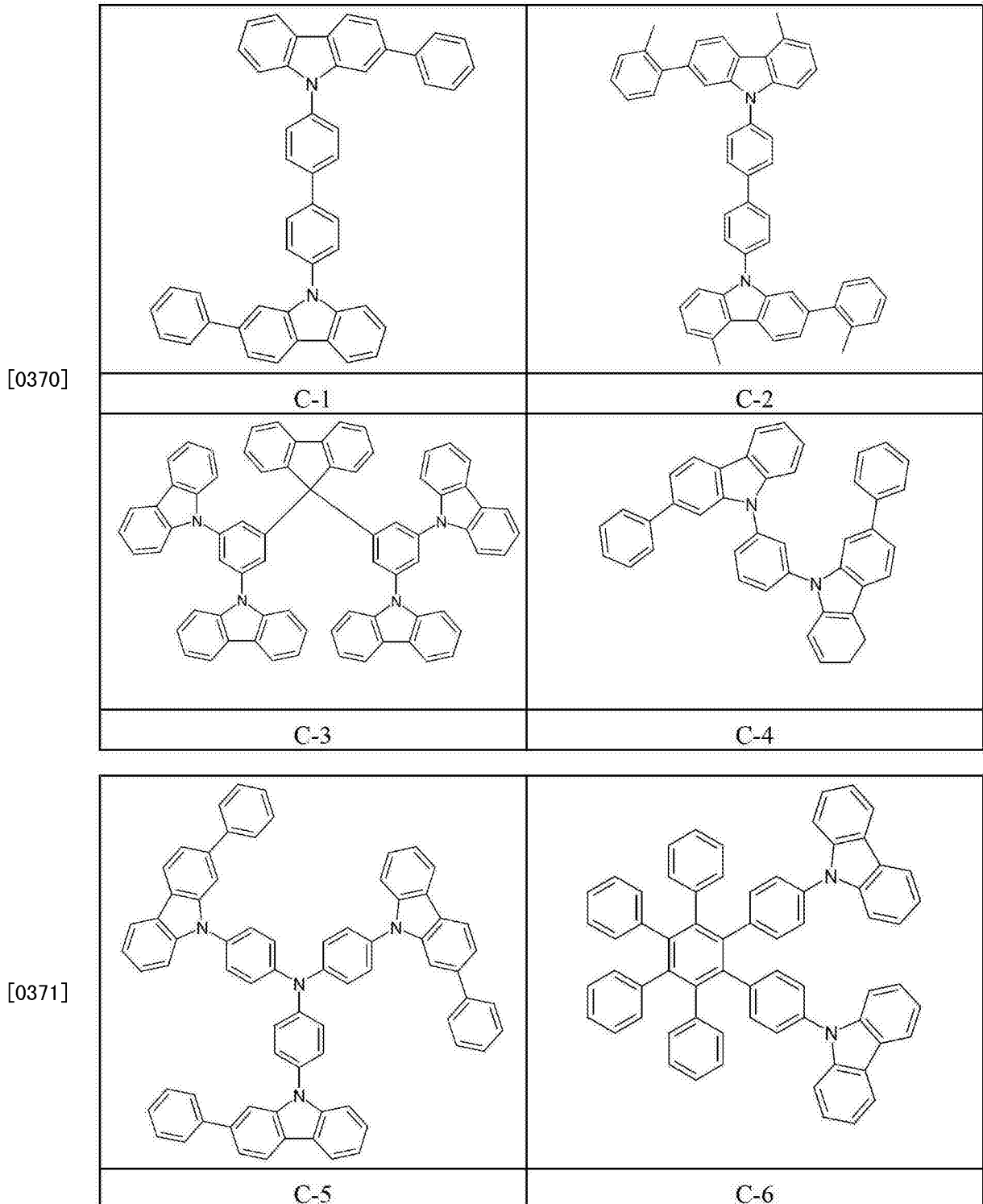
[0366] 为了清楚的目的,以下描述了如下化合物的结构:发光体 T1、本发明的咪唑 C-1 至 C-6 和本发明的中性化合物 N-1 至 N-3。

[0367] 发光体 T1 的结构

[0368]

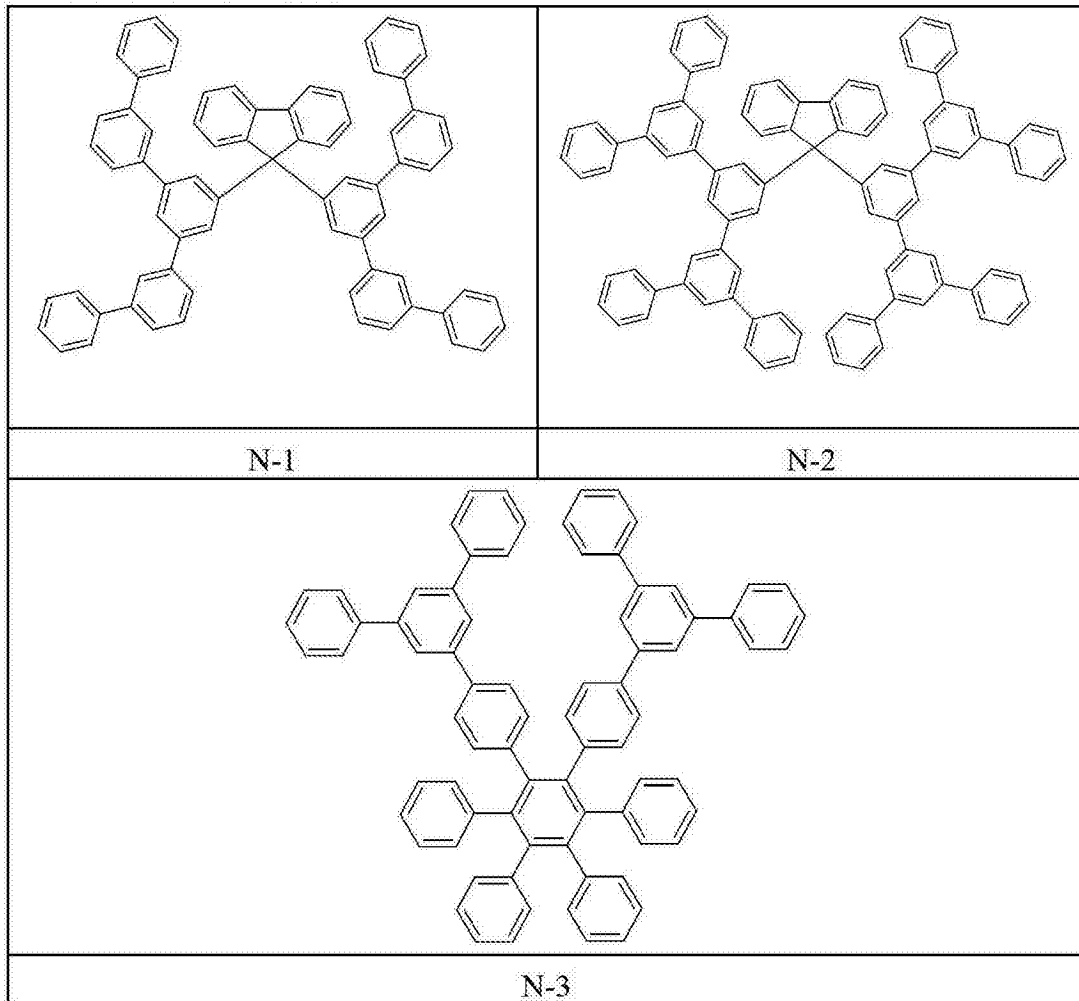


[0369] 咪唑化合物的结构



[0371]

[0372] 中性化合物的结构



[0374] 本发明的材料从溶液中使用,且导致简单得多但仍具有良好性质的器件。在本发明的情况中,将本发明的化合物溶于甲苯中或氯苯中。在此处给出的实施例中使用的浓度为 20 重量 % 的发光体,40 重量 % 的聚合物 P1 至 P7,和 40 重量 % 的化合物 C1 至 C6 或 N-1 至 N-3。如果,如此处所述的,要通过旋涂实现对于器件典型的 80nm 的层厚度,则这种溶液的典型的固体含量在 16 和 25 克 / 升之间。

[0375] 图 1 显示了这类器件的典型结构。所述 EML 以非晶层的形式包含共同溶解的基质材料和发光体。

[0376] 制造聚合物有机发光二极管(PLED)已经在文献中(例如在 W02004/037887A2 中)描述了很多次。为了以示例性术语解释本发明,使用聚合物 P1 至 P3 和对比聚合物 V1 通过旋涂制造 PLED。典型的器件具有图 1 中描述的结构。

[0377] 为此,将 Technoprint 特别制造的基底用于为了该目的特别设计的布置中(图 2,左图:施加到玻璃支撑物上的 ITO 结构,右图:具有 ITO、气相沉积阴极和任选金属化的引线的完整电子结构)。通过溅射以如下式样将 ITO 结构(氧化锡铟,透明的导电阳极)施加到钠钙玻璃上,其中所述式样使得在制造过程结束时,在气相沉积阴极的情况下,获得测量为 2×2mm 的 4 像素。

[0378] 在洁净室中将所述基底用去离子水和清洁剂(Deconex15PF)清洁,然后通过 UV/臭氧等离子处理将其活化。然后同样在洁净室中通过旋涂施加 80nm 的 PEDOT 层(PEDOT 是

得自 H. C. Starck, Goslar 的聚噻吩衍生物 (Baytron P VAI4083sp.), 其以水分散体供应)。需要的旋转速率取决于稀释度和特定的旋转涂布机的形状 (对于 80nm 通常为 4500 转/分)。为了从所述层中除去残余的水, 通过在加热板上在 180°C 下加热 10 分钟以干燥所述基底。然后, 在惰性气体气氛 (在本申请的情况中为氩) 下, 从甲苯或氯苯溶液中首先施加 20nm 的夹层 (通常为空穴主导的聚合物, 此处为得自 Merck 的 HIL-012), 然后施加 80nm 的发光体层 (对于夹层的浓度为 5 克/升, 在每种情况下对于发光体层为 16 至 25 克/升)。通过在 180°C 下加热至少 10 分钟以干燥所述两个层。然后以通过气相沉积掩膜所显示的式样气相沉积 Ba/Al 阴极 (得自 Aldrich 的高纯金属, 特别是钡 99.99% (订货号 474711); 得自 Lesker 或其它公司的的气相沉积设备, 通常真空度为 5×10^{-6} 毫巴)。最终, 将所述器件封装以保护特别是阴极免受空气和空气湿度的影响。

[0379] 在 EML 和阴极之间, 可以通过气相沉积施加另外的层 (例如 HBL 和 ETL), 该夹层也可以被一个或多个层代替, 其只是必须满足如下的条件, 即不被随后从溶液沉积 EML 的处理步骤再次除去。

[0380] 用标准方法表征所述溶液加工的器件, 所提及的 OLED 实例不是最优化的。

[0381] 为此, 将所述器件夹到固定器上, 其中所述固定器是为基底尺寸专门制造的, 且设有弹簧接触。可将具有眼睛响应滤色器的光电二极管直接放置于测量固定器上以排除外来光的影响。典型的测量装置描述于图 3 中。

[0382] 通常以 0.2V 的阶跃将电压从 0 升至最大 20V, 且再次将其降低。对于各个测量点, 通过所述光电二极管测量通过所述器件的电流和得到的光电流。以这种方式, 得到试验器件的 IVL 数据。重要的参数是测得的最大效率 (cd/A) 以及对于 100cd/m^2 所需要的电压。

[0383] 此外, 为了了解试验器件的颜色和精确的电致发光光谱, 在第一次测量之后再次施加 100cd/m^2 所需要的电压, 且用光谱测量头代替光电二极管。通过光导纤维将其连接至光谱仪 (Ocean Optics)。可从测得的光谱中得到色坐标 (CIE : 国际发光明委员会, 1931 标准观察者)。

[0384] 对于所述材料的应用, 特别重要的是器件的寿命。通过设定初始发光密度 (例如 1000cd/m^2) 在与第一种评价非常类似的测量设置中进行该测量。该发光密度所需要的电流保持恒定, 而电压通常增加, 且发光密度降低。当初始发光密度降低至初始值的 50% 时达到所述寿命。

[0385] 在表 1 中, 将不含本发明化合物 C-1 至 C-6 或 N-1 至 N-3 的器件结果与通过包含本发明材料的混合层获得的器件结果进行比较。

[0386] 表 1 : 图 1 的器件构造的结果

[0387]

实施例	EML 80 nm	最大效率 [cd/A]	100 cd/m ² 下 的电压[V]	CIE (x、y)	寿命[小时], 初始 亮度 1000 cd/m ²
14 (对比例)	P1 : T1	28.4	5.30	0.35/0.61	970
15	P1 : C-1 : T1	33.6	4.22	0.34/0.62	5000
16	P1 : C-2 : T1	31.3	4.25	0.34/0.62	3200
17	P1 : C-3 : T1	32.8	4.37	0.35/0.61	3370
18	P1 : C-4 : T1	31.9	4.23	0.34/0.62	6140
19	P1 : C-5 : T1	28.0	4.31	0.35/0.61	2410
20	P1 : N-1 : T1	32.7	4.31	0.34/0.62	4870
21	P1 : N-3 : T1	31.2	4.31	0.34/0.62	3270
22 (对比例)	P1 : P2 : T1	36.1	4.84	0.34/0.62	890
23	P1 : P2 : C-1 : T1	37.4	4.24	0.34/0.62	3100
24 (对比例)	P3 : T1	31.2	5.84	0.34/0.62	3290
25	P3 : C-1 : T1	34.2	5.47	0.33/0.62	5470
26	P3 : N-3 : T1	26.7	5.37	0.34/0.62	6870
27 (对比例)	P4 : T1	25.8	5.60	0.33 /0.62	486
28	P4 : C-6 : T1	29.2	4.47	0.33/0.62	2470
29	P4 : N-3 : T1	33.7	4.51	0.34/0.62	3530
30 (对比例)	P5 : T1	17.4	5.70	0.34 /0.62	360
31	P5 : C-1 : T1	25.4	4.22	0.33/0.62	2710
32	P5 : N-3 : T1	26.6	4.31	0.34/0.62	1870
33 (对比例)	P6 : T1	22.8	5.58	0.34/0.61	835
34	P6 : C-1 : T1	27.6	4.66	0.34/0.62	3780
35	P6 : C-2 : T1	29.9	4.62	0.34/0.62	3200
36	P6 : C-3 : T1	30.0	4.67	0.34/0.62	3460
37	P6 : C-6 : T1	31.5	4.65	0.34/0.62	2710
38	P6 : N-2 : T1	30.3	4.63	0.34/0.62	3590
39	P6 : N-3 : T1	31.5	4.66	0.34/0.62	3020
40 (对比例)	P7 : T1	27.4	5.20	0.33 /0.62	890
41	P7 : C-2 : T1	29.7	4.52	0.34/0.62	5080
42	P7 : C-3 : T1	30.1	4.57	0.34/0.62	3030
43	P7 : C-4 : T1	33.7	4.45	0.34/0.62	4070
44	P7 : N-1 : T1	32.2	4.53	0.34/0.62	2050
45	P7 : N-3 : T1	32.4	4.56	0.34/0.62	3150

3 nm / 150 nm	阴极	Ba/Al
80 nm	EML	T1、P1至P7、C1至C6 和/或N1至N3
20 nm	IL	HIL-012
80 nm	缓冲层	PEDOT
	IT	

图 1

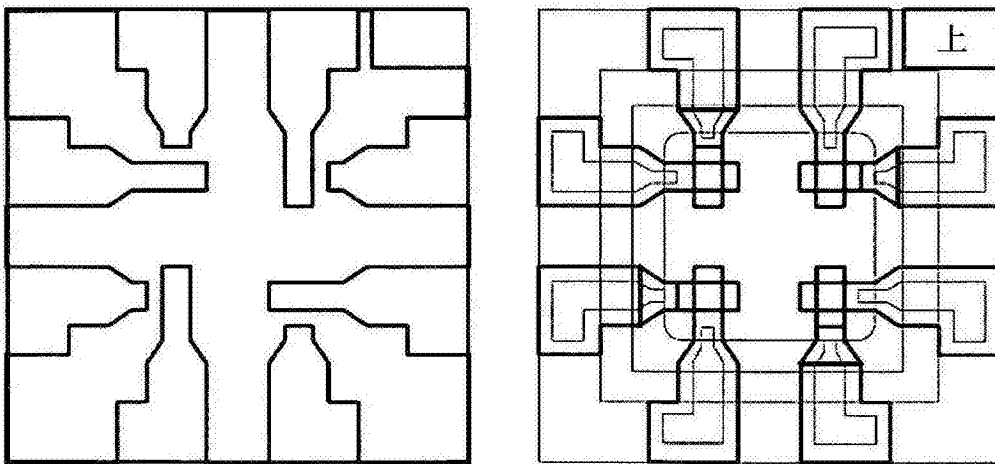


图 2

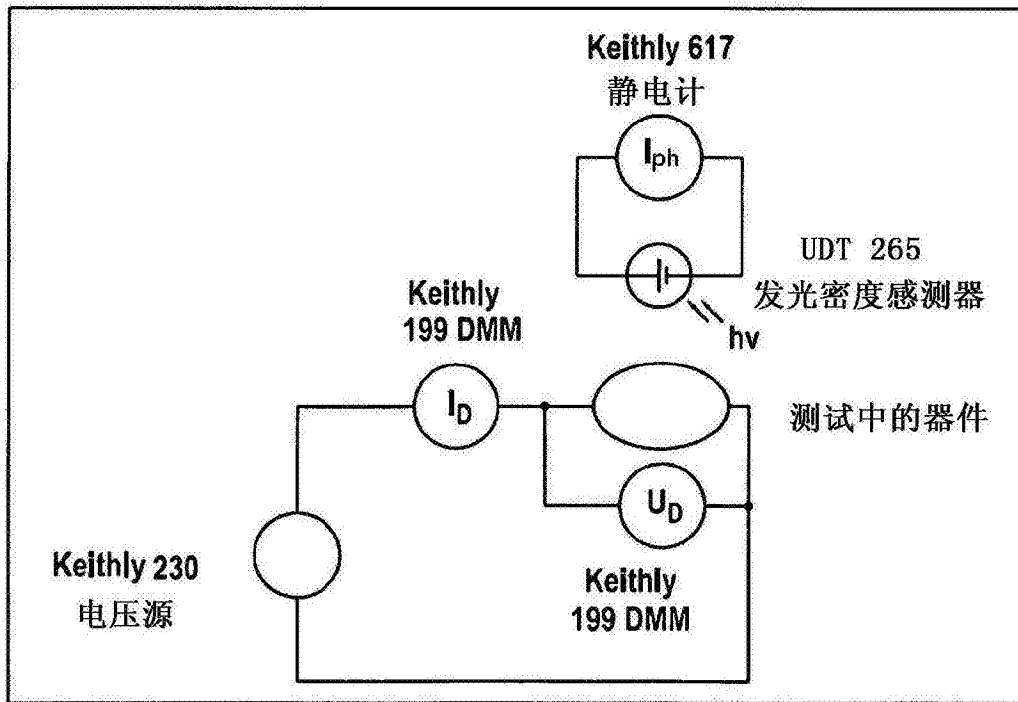


图 3

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN103180406B	公开(公告)日	2016-01-20
申请号	CN201180049410.X	申请日	2011-09-15
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	奥雷莉吕德曼 雷米马努克安米安 苏珊霍伊恩 阿尔穆特拉普		
发明人	奥雷莉·吕德曼 雷米·马努克·安米安 苏珊·霍伊恩 阿尔穆特·拉普		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0043 C08G2261/126 C08G2261/3241 C08G2261/342 C08G2261/3424 C08G2261/344 C08G2261/411 C08G2261/5242 C08G2261/95 C08K5/0091 C08K5/3417 C09K11/06 C09K2211/1408 C09K2211/185 H01L51/0035 H01L51/5016 H01L51/5024 H01L2251/5376 H05B33/10 Y02E10/549		
代理人(译)	郭国清		
审查员(译)	张慧慧		
优先权	102010048498 2010-10-14 DE		
其他公开文献	CN103180406A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包含如下物质的混合物：a) 含有至少一个L=X结构单元的聚合物，b) 三重态发光体化合物和c) 卟啉化合物或可溶中性分子。本发明还涉及包含本发明所述混合物的有机电致发光器件。

