



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101546812 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 13

(21) 申请号 200810184172. 3

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008. 12. 16

CN 101115617 A, 2008. 01. 30, 全文.

CN 1331269 A, 2002. 01. 16, 全文.

(30) 优先权数据

2008-079128 2008. 03. 25 JP

审查员 陈彬

(73) 专利权人 富士施乐株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 堀场幸治 广瀬英一 阿形岳

佐藤克洋

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 谢梅

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

H01L 27/32 (2006. 01)

C08G 63/688 (2006. 01)

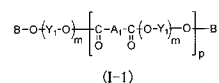
权利要求书 4 页 说明书 88 页 附图 2 页

(54) 发明名称

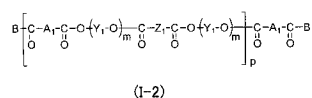
有机电致发光元件和包含该有机电致发光元件的显示介质

(57) 摘要

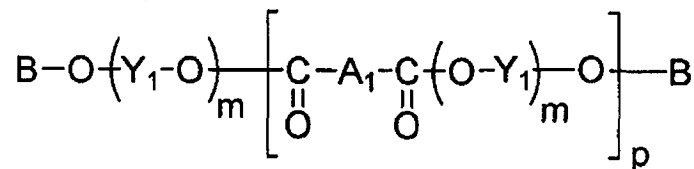
本发明涉及有机电致发光元件和包含该有机电致发光元件的显示介质。本发明提供了一种具有长寿命和优异制造性的有机电致发光元件, 所述有机电致发光元件含有如式 (I-1) 或 (I-2) 所示的具有较高的迁移率和溶剂中的溶解性的电荷



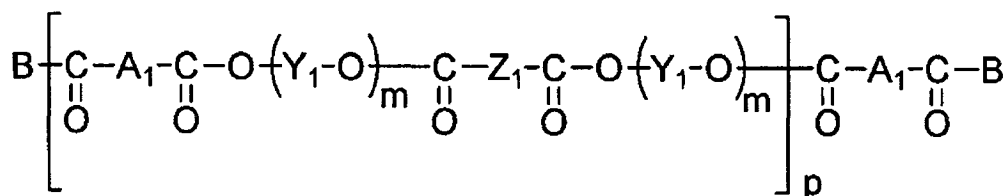
输送性聚酯。



1. 一种有机电致发光元件,所述有机电致发光元件包括一对电极,和夹在所述一对电极之间的有机化合物层,所述一对电极中的至少一个电极为透明的,所述有机化合物层包括一层或多层,并且所述一层或多层中的至少一层包含至少一种由以下式 (I-1) 或 (I-2) 表示的电荷输送性聚酯:

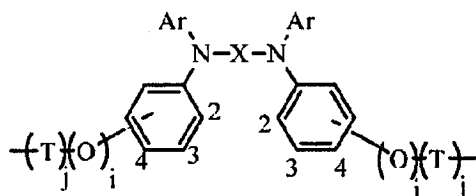


(I-1)

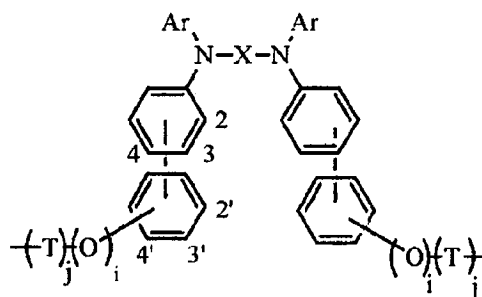


(I-2)

其中,式 (I-1) 和 (I-2) 中, A_1 表示选自以下式 (II-1) 和 (II-2) 表示的结构中的至少一种结构, Y_1 表示二价醇残基, Z_1 表示二价羧酸残基;端基 B 各自独立地表示氢或由 $-\text{O}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ 、 $-\text{O}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{CO}-\text{Z}_1$ 或 $-\text{CO}-\text{OR}'$ 表示的基团,在 $-\text{CO}-\text{OR}'$ 中, R' 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或具有取代基或不具有取代基的芳烷基, m 表示 1 ~ 5 的整数, p 表示 5 ~ 5000 的整数;

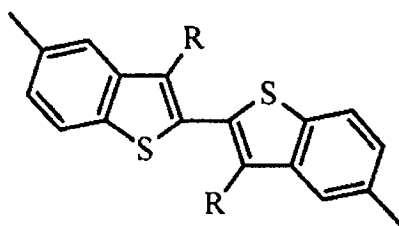


(II-1)



(II-2)

其中,在式 (II-1) 和 (II-2) 中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合多环芳烃基或具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基, i 表示 0 或 1, j 表示 0 或 1, T 表示具有 1 ~ 6 个碳原子的二价直链烷基或具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烷基, X 表示由以下式 (III) 表示的二价基团:



(III)

其中,在式 (III) 中,R 表示氢原子、具有 1 ~ 6 个碳原子的直链烷基或具有 2 ~ 10 个碳原子的单价支化烷基。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其中,所述有机化合物层至少包含发光层以及电子输送层和 / 或电子注入层,

其中,选自所述发光层、所述电子输送层和所述电子注入层中的至少一层包含所述至少一种电荷输送性聚酯。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其中,所述有机化合物层至少包含发光层以及空穴输送层和 / 或空穴注入层,

其中,选自所述发光层、所述空穴输送层和所述空穴注入层中的至少一层包含所述至少一种电荷输送性聚酯。

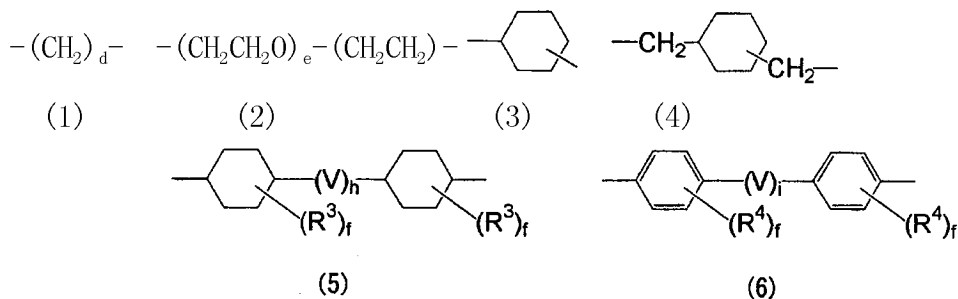
4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其中,所述有机化合物层至少包含发光层、选自空穴输送层或空穴注入层中的至少一层和选自电子输送层或电子注入层中的至少一层,

其中,选自所述发光层、所述空穴输送层、所述空穴注入层、所述电子输送层和所述电子注入层中的至少一层包含所述至少一种电荷输送性聚酯。

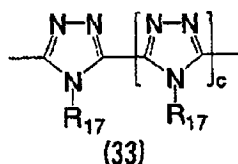
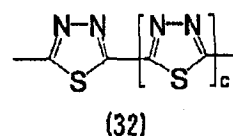
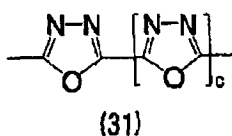
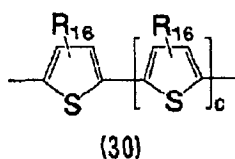
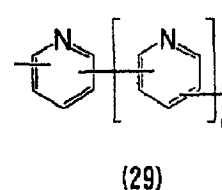
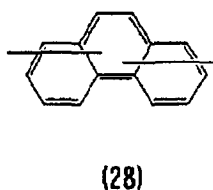
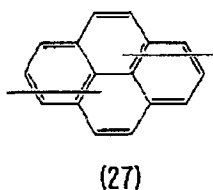
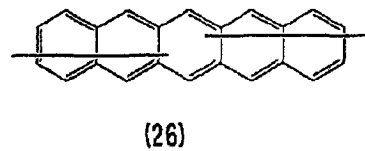
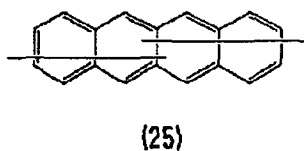
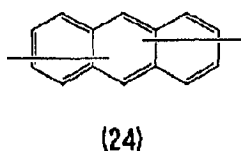
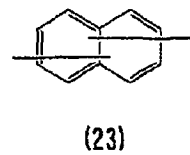
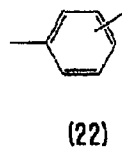
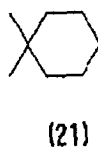
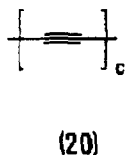
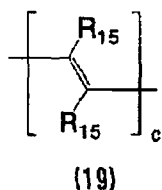
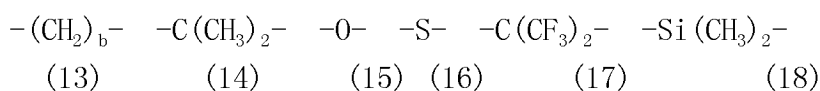
5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光元件,其中,所述有机化合物层包含具有电荷输送性质的发光层,

其中,所述具有电荷输送性质的发光层包含所述至少一种电荷输送性聚酯。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的有机电致发光元件,其中,Ar 是苯基、联苯基、噻吩基苯基、二甲基联苯基、三苯基氨基、9,9-二甲基-2-芴基或乙基苯基, Y_1 和 Z_1 选自由以下式 (1) ~ (6) 表示的基团:



其中,在式 (1) ~ (6) 中, R^3 和 R^4 各自表示氢原子、具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基、具有 1 ~ 4 个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基或卤素原子,d 表示 1 ~ 10 的整数,e 表示 1 ~ 10 的整数,f 表示整数 0、1 或 2,h 表示 0 或 1,i 表示 0 或 1,V 选自由以下式 (13) ~ (33) 表示的基团:



其中,在式(13)~(33)中, R_{15} 表示氢原子、烷基或氰基, $R_{16} \sim R_{17}$ 表示氢原子、具有1~10个碳原子的烷基、具有1~10个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基或卤素原子, b 表示1~10的整数, c 表示1~10的整数。

7. 如权利要求1所述的有机电致发光元件,其中,所述有机化合物层还包含与所述至少一种电荷输送性聚酯不同的空穴输送材料或电子输送材料。

8. 如权利要求7所述的有机电致发光元件,其中,所述空穴输送材料是选自由四亚苯基二胺衍生物、三苯基胺衍生物、卟啉衍生物、茈萜衍生物、芳基腈衍生物和卞啉类化合物组成的组中的至少一种材料,所述电子输送材料是选自由噻二唑衍生物、三唑衍生物、苯基噻啉衍生物、硝基取代的茚酮衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物和亚茚基甲烷衍生物组成的组中的至少一种材料。

9. 如权利要求2或4所述的有机电致发光元件,其中,所述电子注入层包含金属、金属氟化物和/或金属氧化物。

10. 如权利要求3或4所述的有机电致发光元件,其中,所述空穴注入层还包含选自由

四亚苯基二胺衍生物、三苯基胺衍生物、呋唑衍生物、芪衍生物、芳基脲衍生物和卟啉类化合物组成的组中的至少一种材料。

11. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的有机电致发光元件, 其中, 所述有机化合物层还包含与所述至少一种电荷输送性聚酯不同的发光化合物。

12. 如权利要求 11 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述发光化合物是选自由有机金属螯合物、多核或稠合芳环化合物、茈衍生物、香豆素衍生物、苯乙烯基亚芳基衍生物、噻咯衍生物、噁唑衍生物、噁噻唑衍生物、噁二唑衍生物、聚对苯撑衍生物、聚对苯撑亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚乙炔衍生物和聚茈衍生物组成的组中的至少一种化合物。

13. 如权利要求 11 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述至少一种电荷输送性聚酯还掺杂有与发光化合物不同的染料化合物。

14. 如权利要求 13 所述的有机电致发光元件, 其中, 所述染料化合物是选自由 4- 二氰基亚甲基 -2- 甲基 -6- (4- 对二甲基氨基苯乙烯基) -4H- 吡喃 (DCM) 衍生物、喹吖啶酮衍生物、红荧烯衍生物和卟啉类化合物组成的组中的至少一种化合物。

15. 一种显示介质, 所述显示介质包括权利要求 1 所述的有机电致发光元件和驱动所述有机电致发光元件的驱动手段, 所述有机电致发光元件配置成矩阵状和 / 或线段状。

有机电致发光元件和包含该有机电致发光元件的显示介质

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件和使用该元件的显示介质。

背景技术

[0002] 有机电致发光元件是自发光性全固体元件,因为其具有高可视性和高耐冲击性而有望应用于广泛的用途。正在对由无机或有机材料构成的电致发光元件进行广泛的研究,而且在近年,还已经对由电荷输送性高分子材料构成的电致发光元件进行了广泛的研究和开发。

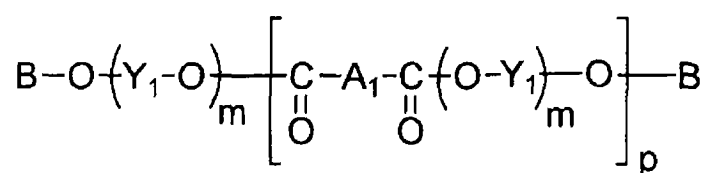
[0003] 为改善有机电致发光元件的发光性、电荷注入性、发光效率和制造性,已经提出了由诸如聚(对苯撑亚乙烯基)等导电性高分子构成的元件(参见 Nature, 357, 477(1992), 日本特开平 10-92576 号公报)、由在聚磷腈的侧链中具有三苯基胺的高分子构成的元件(例如,参见 Proceedings of the 42nd Polymer Forum(第 42 届高分子讨论会预稿集) 20J21, 1993)和在空穴输送性聚乙烯基咔唑中混合电子输送材料和荧光染料而构成的元件(例如,参见 Proceedings of the 38th Meeting of The Japan Society of Applied Physics and Related Societies(第 38 届应用物理学关系连合讲演预稿集), 31p-G-12(1991))以及由空穴输送性聚酯树脂构成的元件(参见日本特开 2002-43066 号公报)。

[0004] 为简化制造、改善加工性、获得适宜的大表面积和降低成本,该元件优选通过涂布方法制造。已经公开有通过流延法制得的元件(参见 Proceedings of the 50th Meeting of The Japan Society of Applied Physics(第 50 届应用物理学会学术讲演预稿集), 29p-ZP-5, 1989; 和 Proceedings of the 51st Meeting of The Japan Society of Applied Physics(第 51 届应用物理学会学术讲演预稿集), 28a-PB-7, 1990)。对于由高分子材料的溶液成膜,一般使用聚乙烯基咔唑。

发明内容

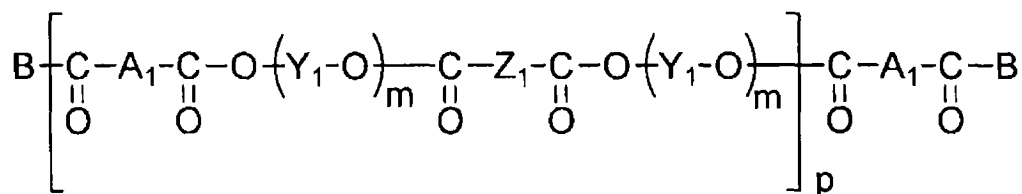
[0005] 根据本发明的一个方案,提供一种有机电致发光元件,所述有机电致发光元件包括一对电极和夹在所述一对电极之间的有机化合物层,所述一对电极中的至少一个电极为透明的,所述有机化合物层包括一层或多层,并且所述一层或多层中的至少一层包含至少一种由以下式(I-1)或(I-2)表示的电荷输送性聚酯。

[0006]



[0007] (I-1)

[0008]



[0009] (I-2)

[0010] [在式 (I-1) 和 (I-2) 中, A_1 表示选自由以下式 (II-1) 和 (II-2) 表示的结构中的至少一种结构,

[0011] Y_1 表示二价醇残基,

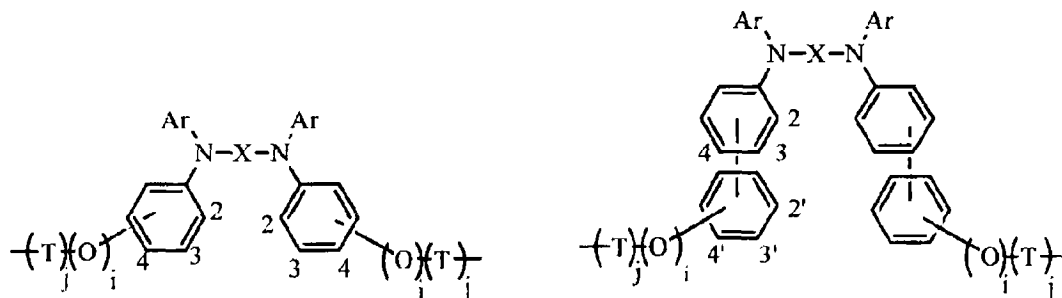
[0012] Z_1 表示二价羧酸残基;

[0013] 端基 B 各自独立地表示氢或由 $-\text{O} - (\text{Y}_1 - \text{O})_m - \text{H}$ 、 $-\text{O} - (\text{Y}_1 - \text{O})_m - \text{CO} - \text{Z}_1$ 或 $-\text{CO} - \text{OR}'$ 表示的基团 (其中, R' 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或具有取代基或不具有取代基的芳烷基),

[0014] m 表示 1 ~ 5 的整数, 并且

[0015] p 表示 5 ~ 5000 的整数。]

[0016]



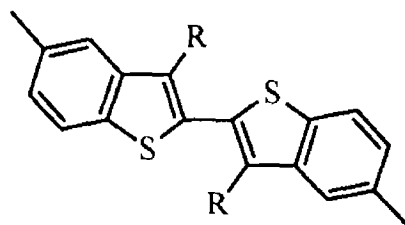
[0017] (II-1)

(II-2)

[0018] [在式 (II-1) 和 (II-2) 中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合芳烃基或具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基,

[0019] i 和 j 各自表示 0 或 1, T 表示具有 1 ~ 6 个碳原子的二价直链烷基或具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烷基, X 表示由以下式 (III) 表示的二价基团]。

[0020]



[0021] (III)

[0022] [在式 (III) 中, R 表示氢原子、具有 1 ~ 6 个碳原子的直链烷基或具有 2 ~ 10 个碳原子的单价支化烷基。]

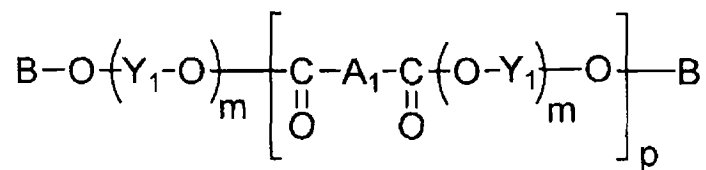
附图说明

[0023] 将基于下列附图对本发明的示例性实施方式进行详细说明, 其中:

- [0024] 图 1 是显示示例性实施方式的显示介质的示意性构成图。
 [0025] 图 2 是显示另外的示例性实施方式的显示介质的示意性构成图。
 [0026] 图 3 是显示另外的示例性实施方式的显示介质的示意性构成图。
 [0027] 图 4 是显示另外的示例性实施方式的显示介质的示意性构成图。

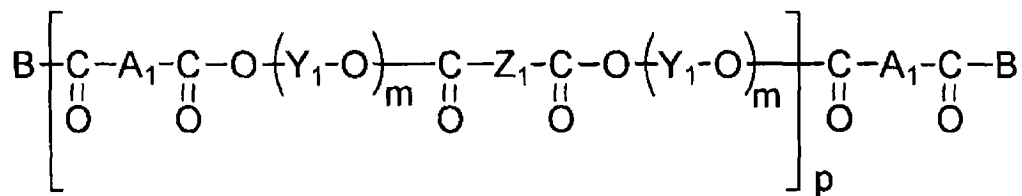
具体实施方式

- [0028] 要解决的问题
 [0029] 本发明旨在提供一种有机电致发光元件,该元件相比于由聚乙烯基咔唑构成的其他有机电致发光元件具有更长的寿命。
 [0030] 解决问题
 [0031] 下面对本发明的示例性实施方式进行详细描述。
 [0032] 上述问题通过下述的发明得以解决。更具体而言,根据本发明第一方案的发明是一种有机电致发光元件,所述有机电致发光元件包括一对电极和夹在所述一对电极之间的有机化合物层,所述一对电极中的至少一个电极为透明的,所述有机化合物层包括一层或多层,并且所述一层或多层中的至少一层包含至少一种由以下式 (I-1) 或 (I-2) 表示的电荷输送性聚酯。
 [0033]



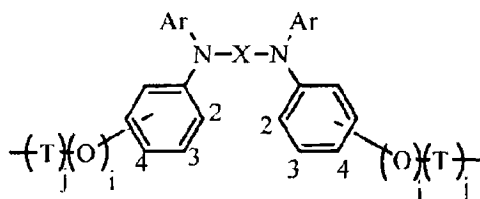
[0034] (I-1)

[0035]

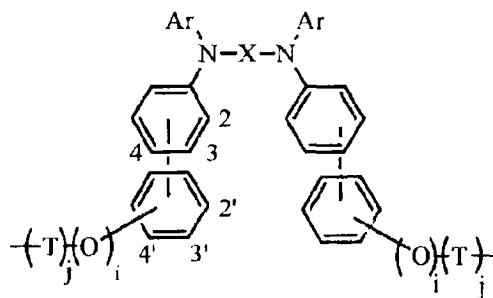


[0036] (I-2)

- [0037] [在式 (I-1) 和 (I-2) 中, A_1 表示选自以下式 (II-1) 和 (II-2) 表示的结构中的至少一种结构,
 [0038] Y_1 表示二价醇残基,
 [0039] Z_1 表示二价羧酸残基;
 [0040] 端基 B 各自独立地表示氢或由 $-O-(Y_1-O)_m-H$ 、 $-O-(Y_1-O)_m-CO-Z_1$ 或 $-CO-OR'$ 表示的基团 (其中, R' 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或具有取代基或不具有取代基的芳烷基),
 [0041] m 表示 1 ~ 5 的整数,并且
 [0042] p 表示 5 ~ 5000 的整数。]
 [0043]



[0044] (II-1)

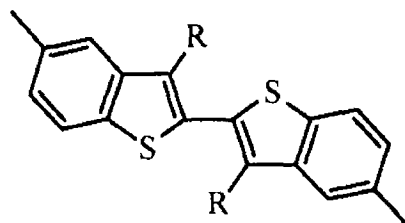


(II-2)

[0045] [在式 (II-1) 和 (II-2) 中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合芳烃基或具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基,

[0046] i 和 j 各自表示 0 或 1, T 表示具有 1 ~ 6 个碳原子的二价直链烷基或具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烷基, X 表示由以下式 (III) 表示的二价基团]。

[0047]



[0048] (III)

[0049] [在式 (III) 中, R 表示氢原子、具有 1 ~ 6 个碳原子的直链烷基或具有 2 ~ 10 个碳原子的单价支化烷基。]

[0050] 根据本发明第二方案的发明是如第一方案所述的有机电致发光元件, 其中, 所述有机化合物层至少包含发光层以及电子输送层和 / 或电子注入层, 其中, 选自所述发光层、所述电子输送层和所述电子注入层中的至少一层包含所述至少一种电荷输送性聚酯。

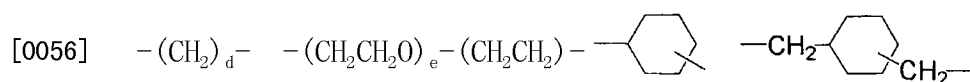
[0051] 根据本发明第三方案的发明是如第一方案所述的有机电致发光元件, 其中, 所述有机化合物层至少包含发光层以及空穴输送层和 / 或空穴注入层,

[0052] 其中, 选自所述发光层、所述空穴输送层和所述空穴注入层中的至少一层包含所述至少一种电荷输送性聚酯。

[0053] 根据本发明第四方案的发明是如第一方案所述的有机电致发光元件, 其中, 所述有机化合物层至少包含发光层、选自空穴输送层或空穴注入层中的至少一层和选自电子输送层或电子注入层中的至少一层, 其中, 选自所述发光层、所述空穴输送层、所述空穴注入层、所述电子输送层和所述电子注入层中的至少一层包含所述至少一种电荷输送性聚酯。

[0054] 根据本发明第五方案的发明是如第一方案所述的有机电致发光元件, 其中, 所述有机化合物层包含具有电荷输送性质的发光层, 其中, 所述具有电荷输送性质的发光层包含所述至少一种电荷输送性聚酯。

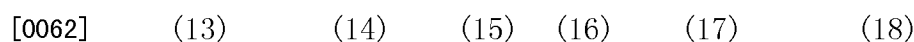
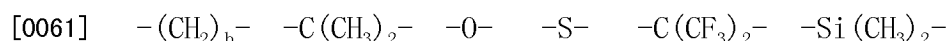
[0055] 根据本发明第六方案的发明是如以上第一方案 ~ 第五方案中任一方案所述的有机电致发光元件, 其中, Ar 是苯基、联苯基、噻吩基苯基、二甲基联苯基、三苯基氨基、9, 9- 二甲基 -2- 苄基或乙基苯基, Y₁ 和 Z₁ 选自由以下式 (1) ~ (6) 表示的基团。



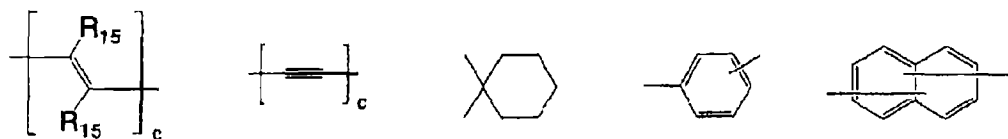
[0058]



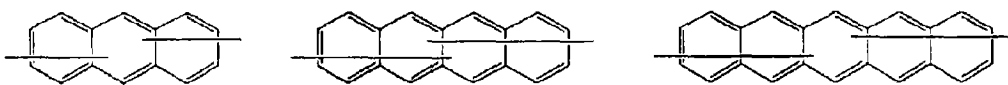
[0060] 在式 (1) ~ (6) 中, R^3 和 R^4 各自表示氢原子、具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基、具有 1 ~ 4 个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基或卤素原子, d 和 e 各自表示 1 ~ 10 的整数, f 表示整数 0、1 或 2, h 和 i 各自表示 0 或 1, V 选自由以下式 (13) ~ (33) 表示的基团。



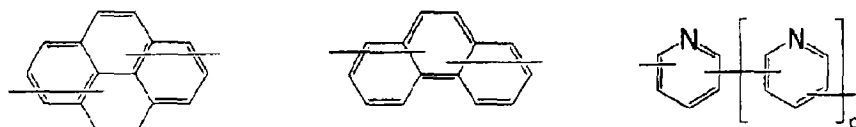
[0063]



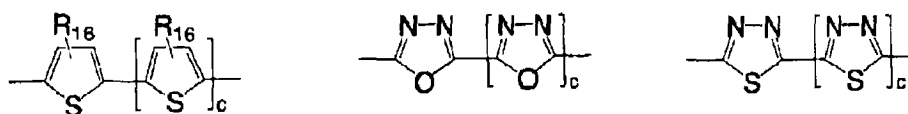
[0065]



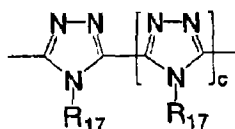
[0067]



[0069]



[0071]



[0073] 在式 (13) ~ (33) 中, R_{15} 表示氢原子、烷基或氰基, $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{17}$ 表示氢原子、具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基、具有 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基或卤素原子, b 表示 1 ~ 10 的整数, c 表示 1 ~ 10 的整

数。

[0074] 根据本发明第七方案的发明是如第一方案所述的有机电致发光元件,其中,所述有机化合物层还包含与所述至少一种电荷输送性聚酯不同的空穴输送材料或电子输送材料。

[0075] 根据本发明第八方案的发明是如第七方案所述的有机电致发光元件,其中,所述空穴输送材料是选自由四亚苯基二胺衍生物、三苯基胺衍生物、咪唑衍生物、茈衍生物、芳基脲衍生物和卟啉类化合物组成的组中的至少一种材料,所述电子输送材料是选自由噻二唑衍生物、三唑衍生物、苯基喹啉衍生物、硝基取代的茚酮衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物和亚苄基甲烷衍生物组成的组中的至少一种材料。

[0076] 根据本发明第九方案的发明是如第二方案或第四方案所述的有机电致发光元件,其中,所述电子注入层包含金属、金属氟化物和 / 或金属氧化物。

[0077] 根据本发明第十方案的发明是如第三方案或第四方案所述的有机电致发光元件,其中,所述空穴注入层还包含选自由四亚苯基二胺衍生物、三苯基胺衍生物、咪唑衍生物、茈衍生物、芳基脲衍生物和卟啉类化合物组成的组中的至少一种材料。

[0078] 根据本发明第十一方案的发明是如以上第一方案~第五方案中任一方案所述的有机电致发光元件,其中,所述有机化合物层还包含与所述至少一种电荷输送性聚酯不同的发光化合物。

[0079] 根据本发明第十二方案的发明是如第十一方案所述的有机电致发光元件,其中,所述发光化合物是选自由有机金属螯合物、多核或稠合芳环化合物、茈衍生物、香豆素衍生物、苯乙烯基亚芳基衍生物、噻咯 (silole) 衍生物、噻唑衍生物、噻噻唑衍生物、噻二唑衍生物、聚对苯撑衍生物、聚对苯撑亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚乙炔衍生物和聚茈衍生物组成的组中的至少一种化合物。

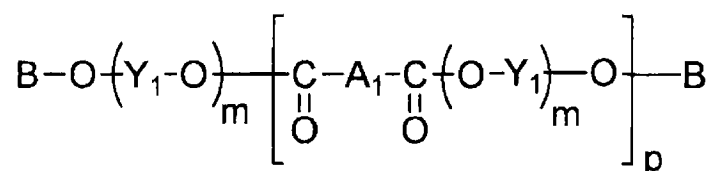
[0080] 根据本发明第十三方案的发明是如以上第一方案~第五方案中任一方案所述的有机电致发光元件,其中,所述至少一种电荷输送性聚酯还掺杂有与发光化合物不同的染料化合物。

[0081] 根据本发明第十四方案的发明是如第十三方案所述的有机电致发光元件,其中,所述染料化合物是选自由 4- 二氰基亚甲基 -2- 甲基 -6-(4- 对二甲基氨基苯乙烯基) -4H- 吡喃 (DCM) 衍生物、喹吖啶酮衍生物、红荧烯衍生物和卟啉类化合物组成的组中的至少一种化合物。

[0082] 根据本发明第十五方案的发明是一种显示介质,所述显示介质包括第一方案所述的有机电致发光元件和驱动所述有机电致发光元件的驱动手段,所述有机电致发光元件配置成矩阵状和 / 或线段状。

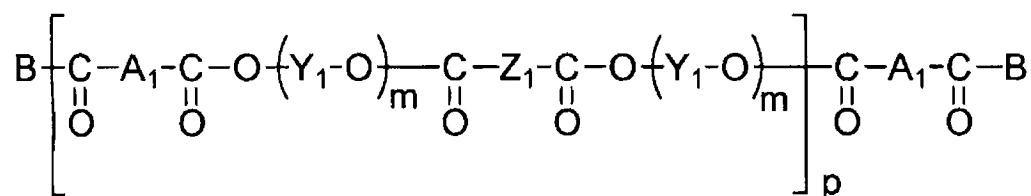
[0083] 示例性实施方式的有机电致发光元件包括一对电极和夹在所述一对电极之间的有机化合物层,所述一对电极中的至少一个电极为透明的,所述有机化合物层包括一层或多层,并且所述一层或多层中的至少一层包含至少一种由以下式 (I-1) 或 (I-2) 表示的电荷输送性聚酯。术语“电荷输送性聚酯”是指迁移率为 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的聚酯。

[0084]



[0085] (I-1)

[0086]

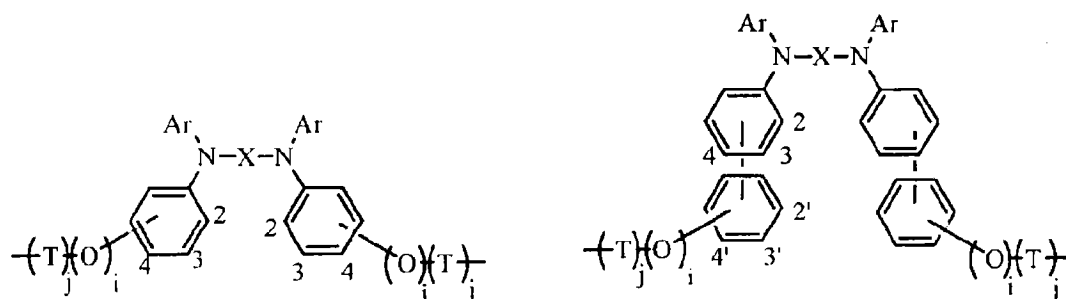


[0087] (I-2)

[0088] 式 (I-1) 和 (I-2) 中, A_1 表示选自由以下式 (II-1) 和 (II-2) 表示的结构中的至少一种结构, Y_1 表示二价醇残基, Z_1 表示二价羧酸残基; 端基 B 各自独立地表示氢或由 $-O-(Y_1-O)_m-H$ 、 $-O-(Y_1-O)_m-CO-Z_1$ 或 $-CO-OR'$ 表示的基团 (其中, R' 表示氢原子、烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基或具有取代基或不具有取代基的芳烷基), m 表示 1 ~ 5 的整数, 优选为 1, p 表示 5 ~ 5000 的整数。

[0089] Y_1 (二价醇残基) 和 Z_1 (二价羧酸残基) 通过利用例如以下描述的方法, 使例如由式 (I-3) 表示的电荷输送性单体、二元醇、二元羧酸或二元酰卤进行聚合而形成。从二元醇中除去反应性基团 (醇羟基) 后残留的连接基团被称为“二价醇残基”, 从二元羧酸等中除去反应性基团 (如羧基) 后残留的连接基团被称为“二价羧酸残基”。

[0090]

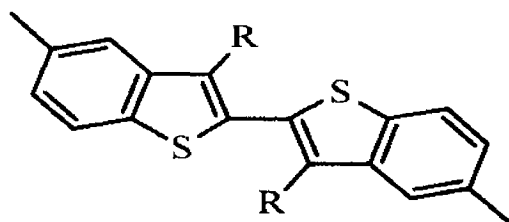


[0091] (II-1)

(II-2)

[0092] 在式 (II-1) 和 (II-2) 中, Ar 表示具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价多核芳烃基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合芳烃基或具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基, i 和 j 各自表示 0 或 1, 优选的是 i 表示 0 且 j 表示 1。T 表示具有 1 ~ 6 个碳原子的二价直链烃基或具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烃基, X 表示由以下式 (III) 表示的二价基团。

[0093]



[0094] (III)

[0095] 在式 (III) 中, R 表示氢原子、具有 1 ~ 6 个碳原子的直链烷基或具有 2 ~ 10 个碳原子的单价支化烷基。

[0096] 进一步描述用于示例性实施方式的电荷输送性聚酯的关于由式 (II-1) 或 (II-2) 表示的部分。式 (II-1) 和式 (II-2) 中, Ar 表示具有 2 ~ 10 个、优选 2 ~ 6 个芳环的多核芳烃基或稠合芳烃基。式 (II-1) 和式 (II-2) 中, 由 Ar 表示的多核芳烃基、稠合芳烃基或芳香族杂环基不作具体限定。在示例性实施方式中, 多核芳烃、稠合芳烃和芳香族杂环具有下列定义。

[0097] 也就是, “多核芳烃” 是包含两个以上的由碳原子和氢原子所组成的芳环并且所述芳环通过碳-碳键相互键合的烃。其具体实例包括联苯和三联苯。“稠合芳烃” 是下述烃类化合物, 所述烃类化合物具有两个以上的由碳原子和氢原子构成的芳环, 其中存在由芳环共享的一对相互键合的邻接碳原子。其具体实例包括萘、蒽、芘、菲、茈和芴。

[0098] “芳香族杂环” 表示除了碳和氢之外还包含一种以上其他元素的芳环。芳香族杂环的范围涵盖了取代有芳环的杂环和取代有杂环的芳环。杂环中, 构成其环骨架的原子数 (Nr) 可为 5 或 6。环骨架中除碳原子之外的其他原子 (杂原子) 的种类和个数不作具体限定。例如, 可以使用硫原子、氮原子、氧原子、硒原子或硅原子等。所述环骨架可包含两种以上的杂原子和 / 或两个以上的杂原子。特别是, 噻吩、吡咯、呋喃、硒吩、噻咯或通过用氮原子置换任意上述化合物 3 或 4 位处的碳原子而获得的杂环可用作具有五元环结构的杂环, 吡啶可用作具有六元环结构的杂环。

[0099] 可以在被选择作为式 (II-1) 和式 (II-2) 中的 Ar 的结构苯基、多核芳烃基、稠合芳烃基或芳香族杂环基上取代的取代基的实例包括氢原子、烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、具有取代基的氨基和卤素原子。烷基可以为具有 1 ~ 10 个碳原子的基团, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基或叔丁基。烷氧基可以为具有 1 ~ 10 个碳原子的基团, 例如甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基。芳基可以为具有 6 ~ 20 个碳原子的基团, 例如苯基或甲苯基。芳烷基可以为具有 7 ~ 20 个碳原子的基团, 例如苄基或苯乙基。具有取代基的氨基中的取代基的实例包括烷基、芳基和芳烷基, 且其具体例如上所述。卤素原子的实例包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。其中, 氟原子优选作为所述卤素原子。

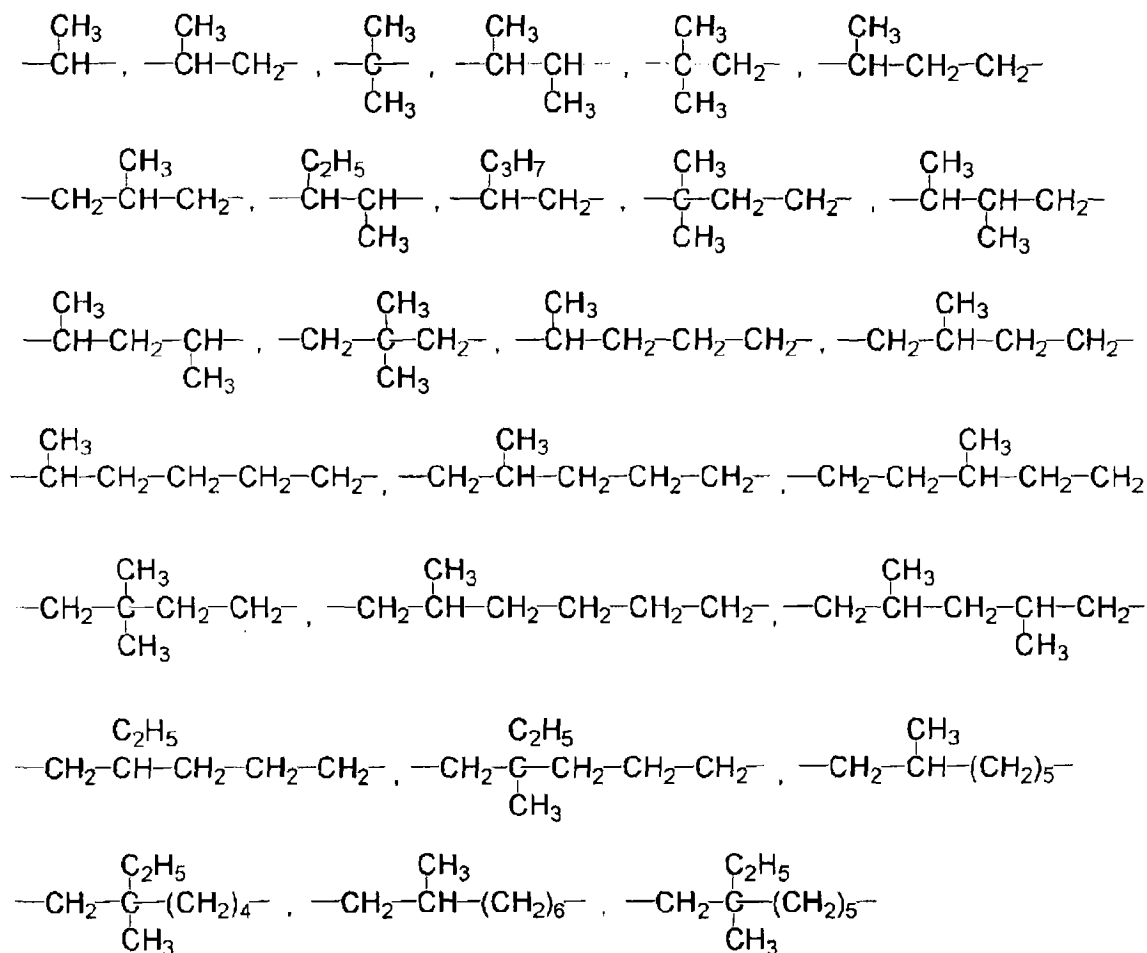
[0100] 具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的单价稠合芳烃基和具有取代基或不具有取代基的单价芳香族杂环基分别与以上式 (II-1) 和 (II-2) 中用于 Ar 的限定含义相同。

[0101] 式 (II-1) 和 (II-2) 中, T 表示具有 1 ~ 6 个碳原子的二价直链烷基或具有 2 ~ 10 个碳原子的二价支化烷基, 优选为选自具有 2 ~ 6 个碳原子的二价直链烷基或具有 3 ~ 7 个碳原子的二价支化烷基中的基团。T 的具体结构如下所示。

[0102] $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

[0103] $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$

[0104]



[0105] 式 (II-1) 和 (II-2) 中, 根据优选的方案, Ar 是苯基、联苯基、甲苯基、乙基苯基、氟苯基、苯并噻吩并 [3,2-b] [1] 苯并噻吩、苯并噻吩并 [3,2-b] [1] 苯并噻吩、苯并噻吩基、三苯基氨基、噻吩基苯基、9,9-二甲基芴基、9,9-二己基芴基、二苯基苈基、N-苯基咪唑基、硫芴基、季噻吩基、螺芴基、苯基噻咯基、苯基噻吩基或苯基呋喃, i 和 j 为 0 或 1, T 是亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、2,2'-二甲基亚丁基、亚丁基、亚戊基、2-甲基亚辛基或亚己基, 键合位置是 3,4,3,3' 或 4,4'。

[0106] 式 (II-1) 和 (II-2) 中, 根据一个特别优选的方案, Ar 是苯基、联苯基、噻吩基苯基、二甲基苯基、三苯基氨基、9,9-二甲基-2-芴基或乙基苯基, i 和 j 为 0 或 1, T 是亚乙基、亚丁基或亚己基, 键合位置是 4 或 4,4'。

[0107] 在用于示例性实施方式的电荷输送性聚酯中, 式 (II-1) 或 (II-2) 中, 进一步描述由 X 表示的基团 (由式 (III) 表示的基团)。

[0108] 由式 (III) 表示的基团的特征在于其含有两个部分, 每一个部分均由稠环构成, 该稠环由一个噻吩环和一个苯环形成, 并且所述的两个部分经由形成噻吩环的碳原子连接在一起。

[0109] 另一方面, 一般聚噻吩显示出导电性, 因而式 (II-1) 或 (II-2) 中的基团 X 优选包含噻吩, 由此确保并改善电荷输送性聚酯的迁移率。

[0110] 因此, 本发明人深入研究了包含噻吩作为基团 X 的基团。然而, 当直链状聚噻吩用作基团 X 时, 电荷输送性聚酯在溶剂中的溶解性随链长的增加而降低。由噻吩和其他芳香族基团 (如芴) 构成的基团在一定程度上改善了溶解性, 但是需要进一步的改善以达到迁

移率和溶解性之间的良好平衡。

[0111] 在示例性实施方式中,基团 X 具有式 (III) 中所示的由噻吩环和苯环构成的稠环结构,因而其提供了高水平的迁移率和溶解度之间的优异平衡。具体原因仍然未知,但据认为所述稠环结构使得能够在由式 (III) 表示的基团中形成 π 电子共轭体系由此改善基团的平面性。

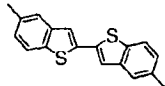
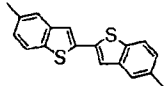
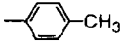
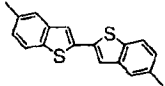
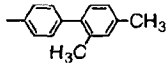
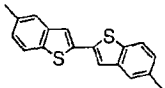
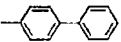
[0112] 当与噻吩环连接的取代基 R 是烃基时,碳原子数的增加(或位阻的增大)增大了与独立的噻吩环连接的多个取代基 R 之间的空间排斥力,这改善了无定形性质,并进而改善了溶解性。

[0113] 如上所述,R 选自氢原子、具有 1~6 个碳原子的直链烃基或具有 2~10 个碳原子的支化二价烃基。由上述观点可知,R 优选是具有 2~6 个碳原子的直链烃基或具有 3~8 个碳原子的二价支化烃基。所述基团的具体实例包括丁基、己基、异丙基和叔丁基。

[0114] 由式 (II-1) 表示的结构的具体例(结构编号 1~124)显示在下列表 1~32 中。

[0115] 表 1

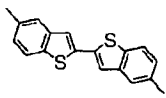
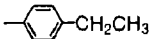
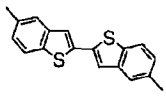
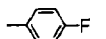
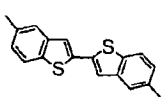
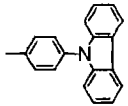
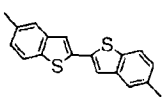
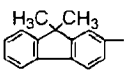
[0116]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
1			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
2			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
3			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
4			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0117] *St = 结构,*B. P. = 键合位置。

[0118] 表 2

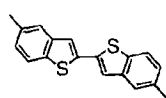
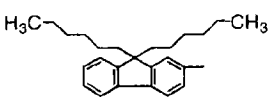
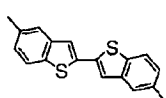
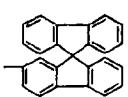
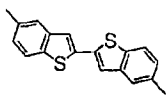
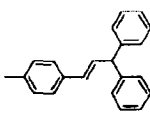
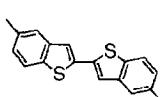
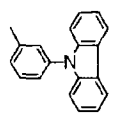
[0119]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
5			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
6			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
7			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
8			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0120] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0121] 表 3

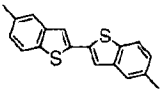
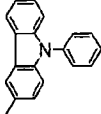
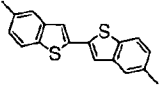
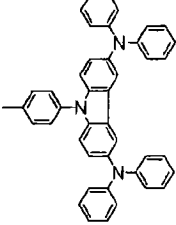
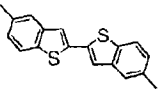
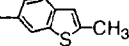
[0122]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
9			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
10			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
11			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$	0	1	4
12			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0123] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0124] 表 4

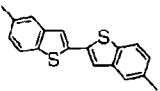
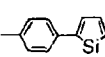
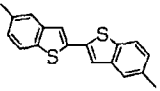
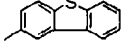
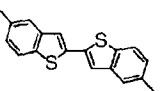
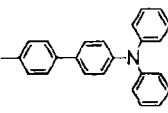
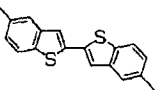
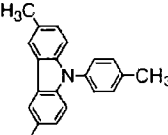
[0125]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
13			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
14			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	0	4
15			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0126] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0127] 表 5

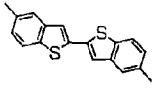
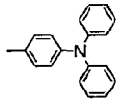
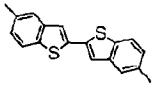
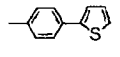
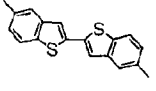
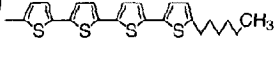
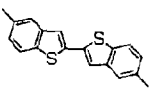
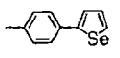
[0128]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
16			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
17			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
18			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
19			$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	0	1	4

[0129] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0130] 表 6

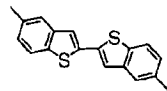
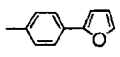
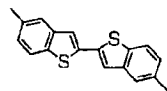
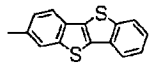
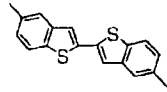
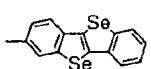
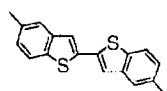
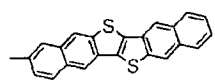
[0131]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
20			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
21			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	0	4
22			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
23			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0132] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0133] 表 7

[0134]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
24			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
25			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
26			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
27			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0135] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0136] 表 8

[0137]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
28			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
29			$-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
30			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
31			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0138] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

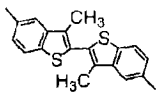
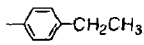
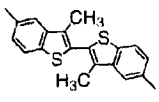
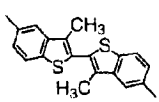
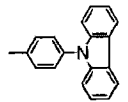
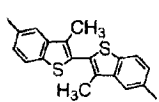
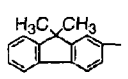
[0139] 表 9

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
32			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
33			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
34			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
35			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0141] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0142] 表 10

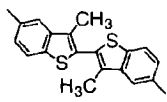
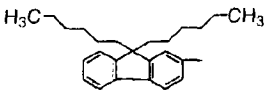
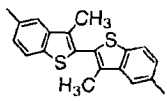
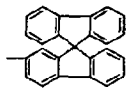
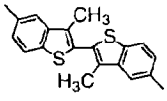
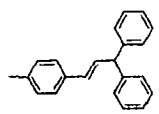
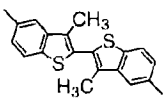
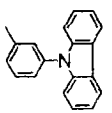
[0143]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
36			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	3
37			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
38			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
39			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0144] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0145] 表 11

[0146]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
40			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
41			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
42			-CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
43			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0147] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0148] 表 12

[0149]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
44			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
45			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4
46			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0150] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0151] 表 13

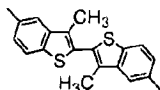
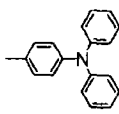
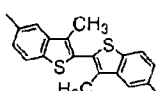
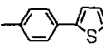
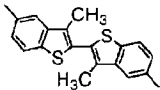
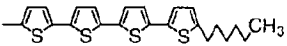
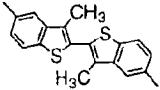
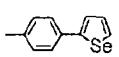
[0152]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
47			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
48			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	3
49			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
50			-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	0	1	4

[0153] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0154] 表 14

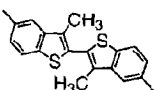
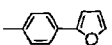
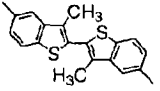
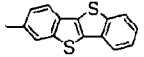
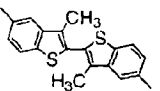
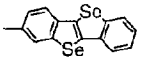
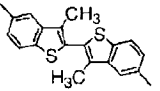
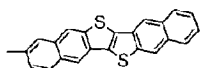
[0155]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
51			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
52			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
53			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
54			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0156] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0157] 表 15

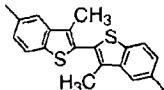
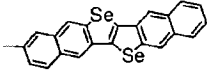
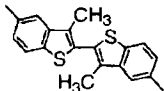
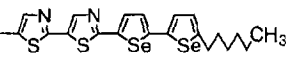
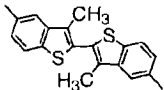
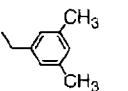
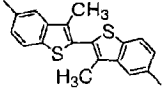
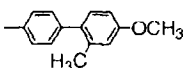
[0158]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
55			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
56			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
57			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
58			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0159] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0160] 表 16

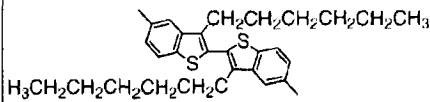
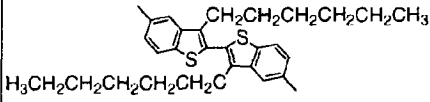
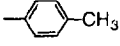
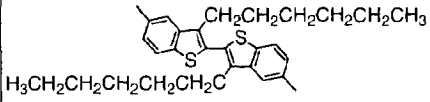
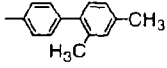
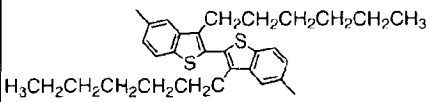
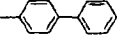
[0161]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
59			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
60			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
61			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
62			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0162] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0163] 表 17

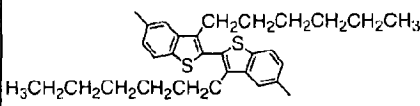
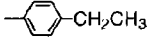
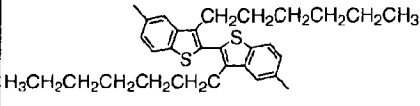
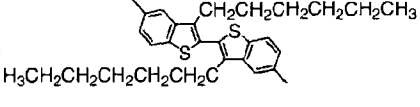
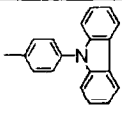
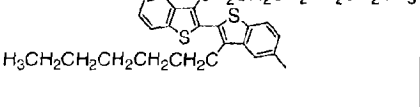
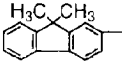
[0164]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
63			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
64			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
65			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
66			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0165] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0166] 表 18

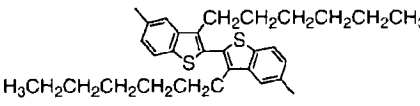
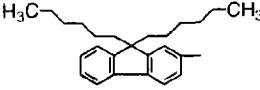
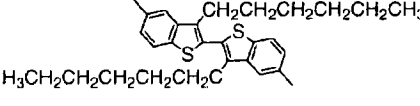
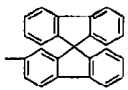
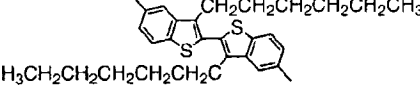
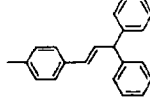
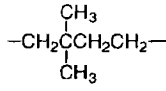
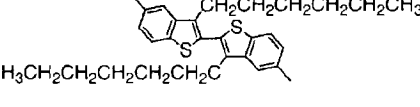
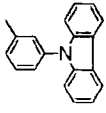
[0167]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
67			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
68			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
69			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
70			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0168] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0169] 表 19

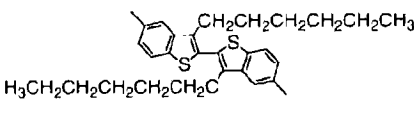
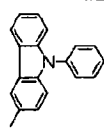
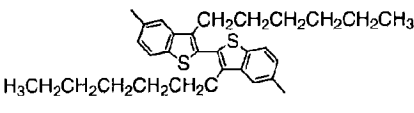
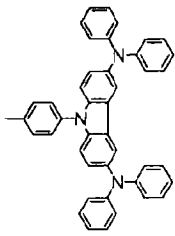
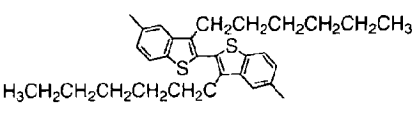
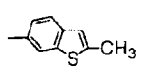
[0170]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
71			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
72			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
73				0	1	4
74			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0171] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0172] 表 20

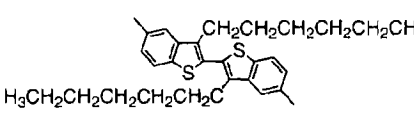
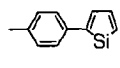
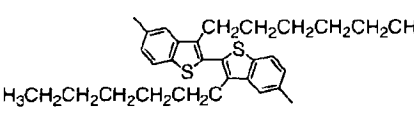
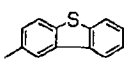
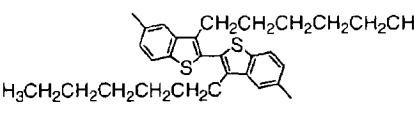
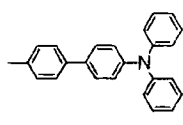
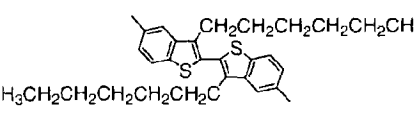
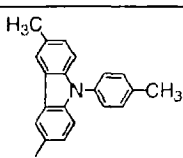
[0173]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
75			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
76			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4
77			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0174] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0175] 表 21

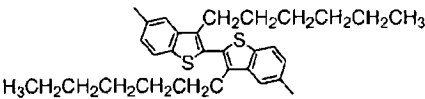
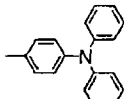
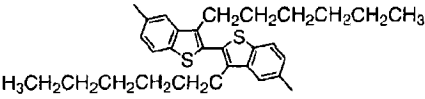
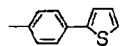
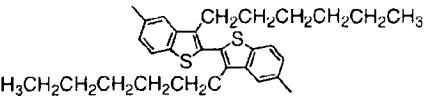
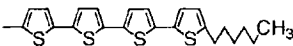
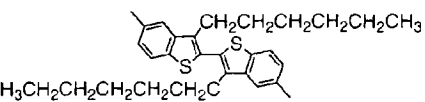
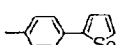
[0176]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
78			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
79			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
80			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
81			-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	0	1	4

[0177] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0178] 表 22

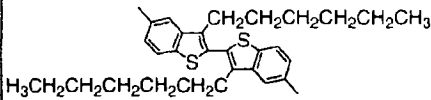
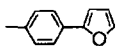
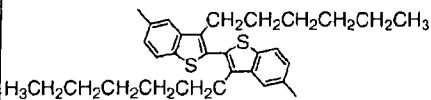
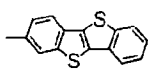
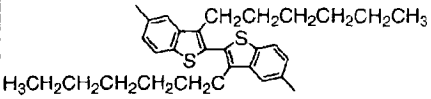
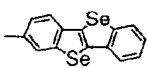
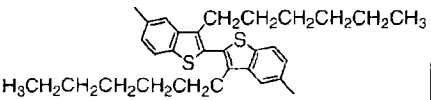
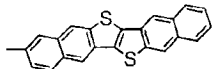
[0179]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
82			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
83			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4
84			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
85			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0180] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0181] 表 23

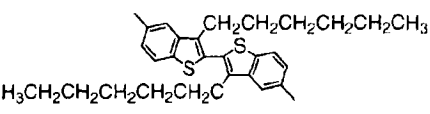
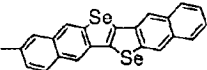
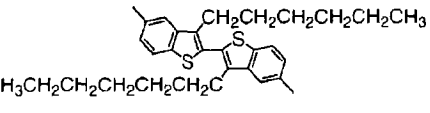
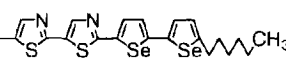
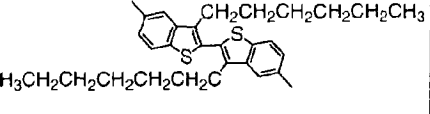
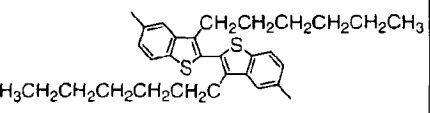
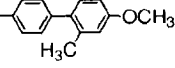
[0182]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
86			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
87			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
88			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
89			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0183] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0184] 表 24

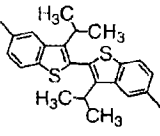
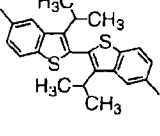
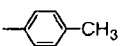
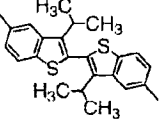
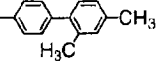
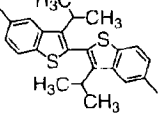
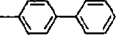
[0185]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
90			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
91			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
92			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
93			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0186] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0187] 表 25

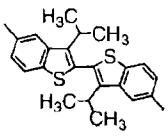
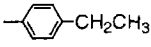
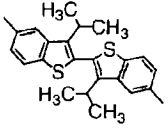
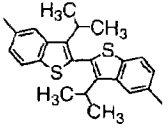
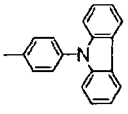
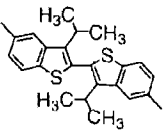
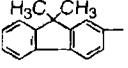
[0188]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
94			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
95			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
96			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
97			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0189] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0190] 表 26

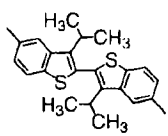
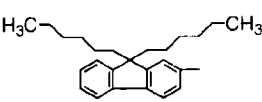
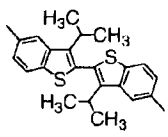
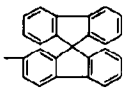
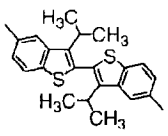
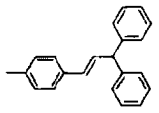
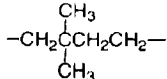
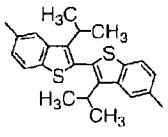
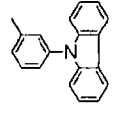
[0191]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
98			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
99			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
100			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
101			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0192] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0193] 表 27

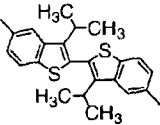
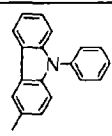
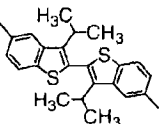
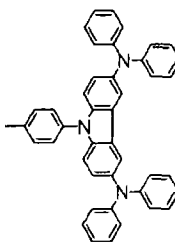
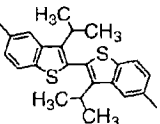
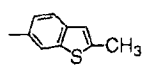
[0194]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
102			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
103			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
104				0	1	4
105			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0195] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0196] 表 28

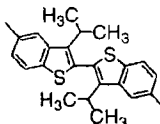
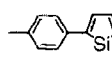
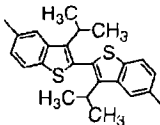
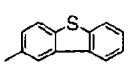
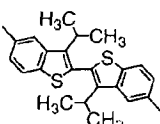
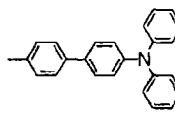
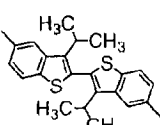
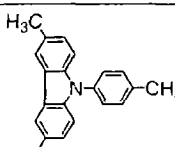
[0197]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
106			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
107			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4
108			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0198] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0199] 表 29

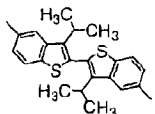
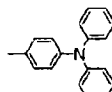
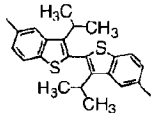
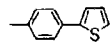
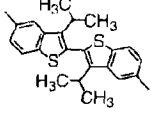
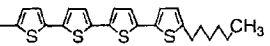
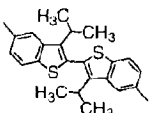
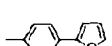
[0200]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
109			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
110			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
111			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
112			-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	0	1	4

[0201] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0202] 表 30

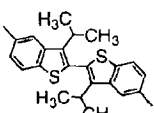
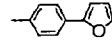
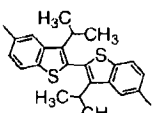
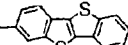
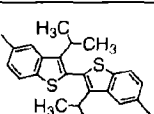
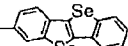
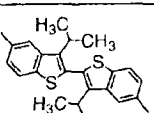
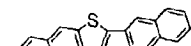
[0203]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
113			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
114			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4
115			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
116			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0204] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0205] 表 31

[0206]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
117			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
118			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
119			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4
120			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4

[0207] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0208] 表 32

[0209]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
121			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
122			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
123			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
124			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

[0210] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0211] 由式 (II-2) 表示的结构的具体例 (结构编号 201 ~ 324) 显示在下列表 33 ~ 64 中。

[0212] 表 33

[0213]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
201			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
202			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
203			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
204			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0214] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0215] 表 34

[0216]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
205			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
206			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
207			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
208			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0217] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0218] 表 35

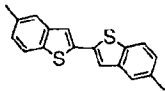
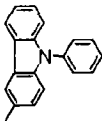
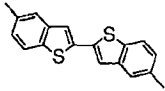
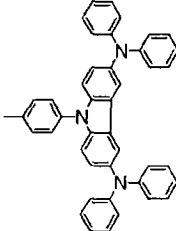
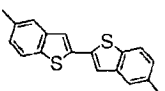
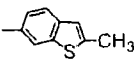
[0219]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
209			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
210			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
211				0	1	4,4'
212			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0220] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0221] 表 36

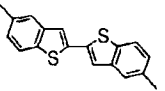
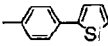
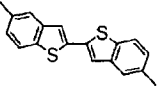
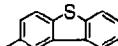
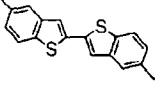
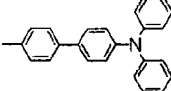
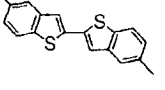
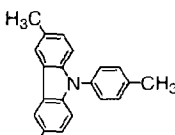
[0222]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
213			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
214			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	0	4,4'
215			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0223] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0224] 表 37

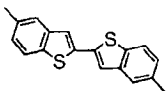
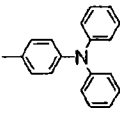
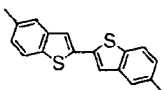
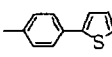
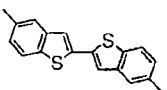
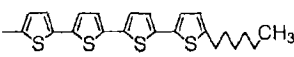
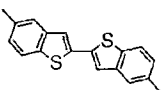
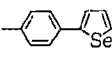
[0225]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
216			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
217			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
218			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
219			$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0226] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0227] 表 38

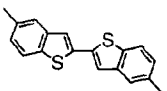
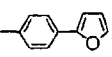
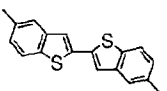
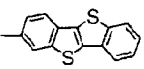
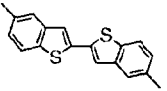
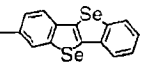
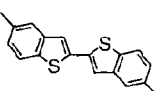
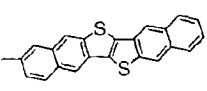
[0228]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
220			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
221			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4,4'
222			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
223			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0229] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0230] 表 39

[0231]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
224			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
225			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
226			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
227			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0232] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0233] 表 40

[0234]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
228			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
229			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
230			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
231			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0235] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0236] 表 41

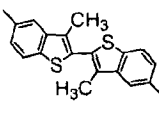
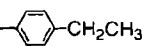
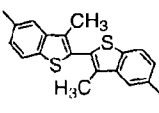
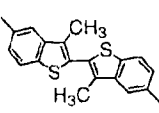
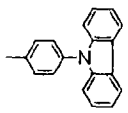
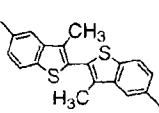
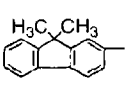
[0237]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
232			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
233			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
234			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
235			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0238] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0239] 表 42

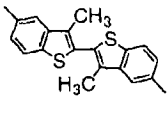
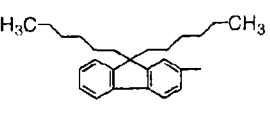
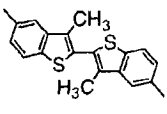
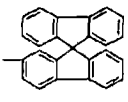
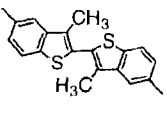
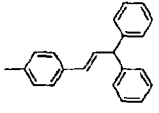
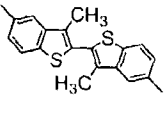
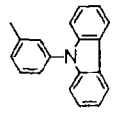
[0240]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
236			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
237			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
238			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
239			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0241] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0242] 表 43

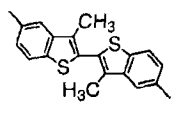
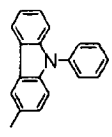
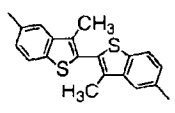
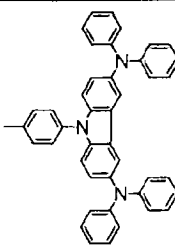
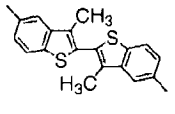
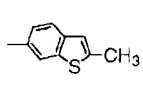
[0243]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
240			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
241			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
242			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
243			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0244] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0245] 表 44

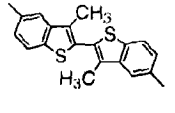
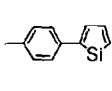
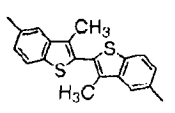
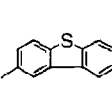
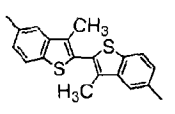
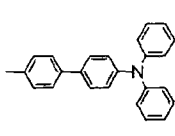
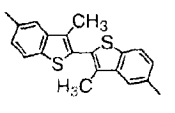
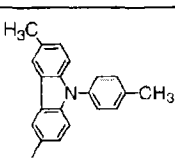
[0246]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
244			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
245			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	0	4,4'
246			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0247] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0248] 表 45

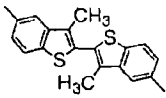
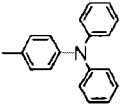
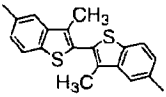
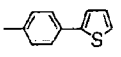
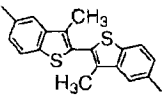
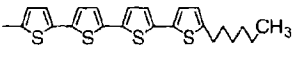
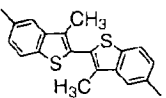
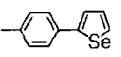
[0249]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
247			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
248			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
249			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
250			$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0250] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0251] 表 46

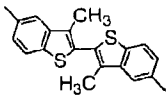
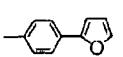
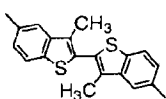
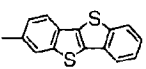
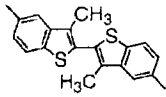
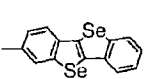
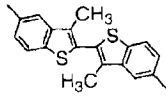
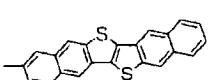
[0252]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
251			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
252			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
253			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
254			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0253] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0254] 表 47

[0255]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
255			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
256			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
257			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
258			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0256] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0257] 表 48

[0258]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
259			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
260			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
261			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
262			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0259] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0260] 表 49

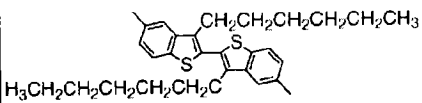
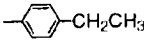
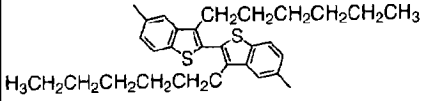
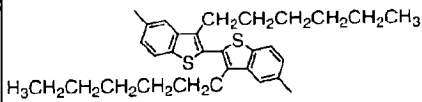
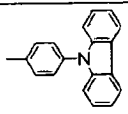
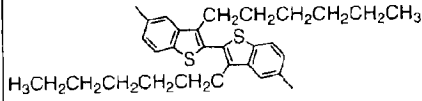
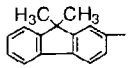
[0261]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
263			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
264			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
265			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
266			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0262] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0263] 表 50

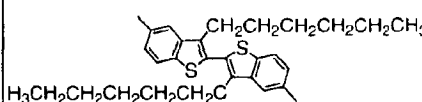
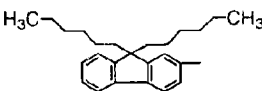
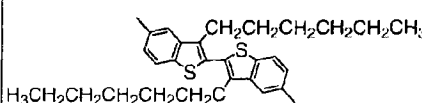
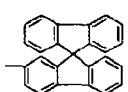
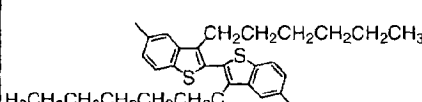
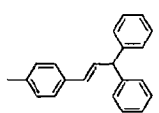
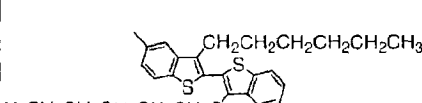
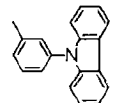
[0264]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
267			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
268			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
269			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
270			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0265] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0266] 表 51

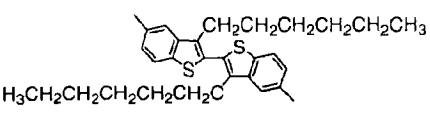
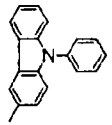
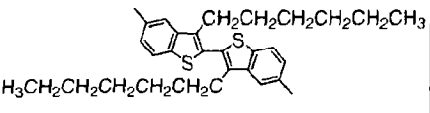
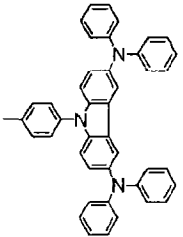
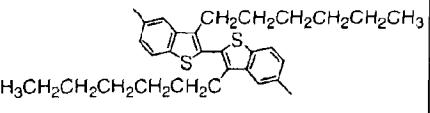
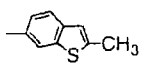
[0267]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
271			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
272			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
273			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
274			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0268] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0269] 表 52

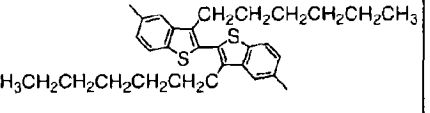
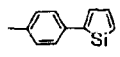
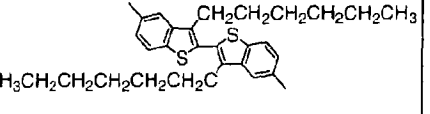
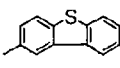
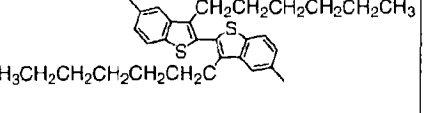
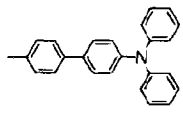
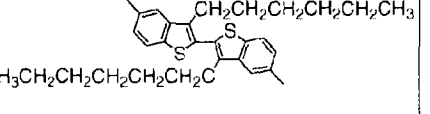
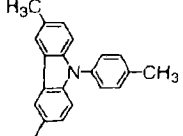
[0270]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
275			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
276			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4,4'
277			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0271] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0272] 表 53

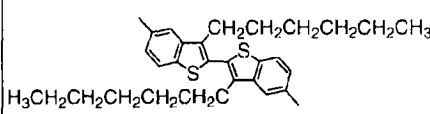
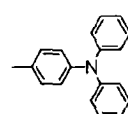
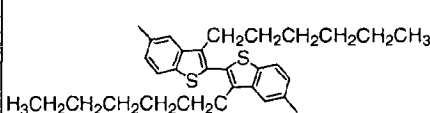
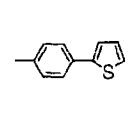
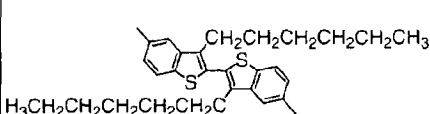
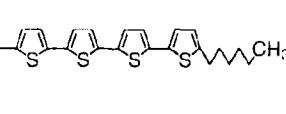
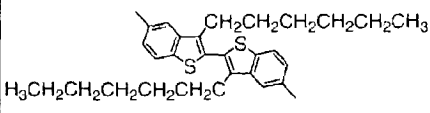
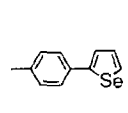
[0273]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
278			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
279			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
280			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
281			-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	0	1	4,4'

[0274] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0275] 表 54

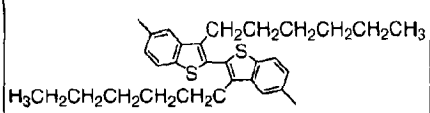
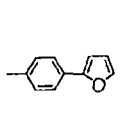
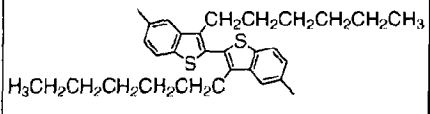
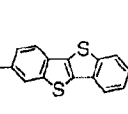
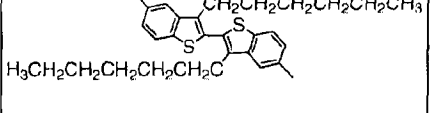
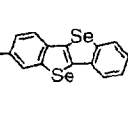
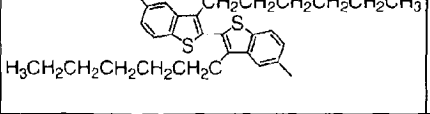
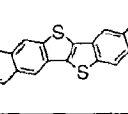
[0276]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
282			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
283			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4,4'
284			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
285			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	3,3'

[0277] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0278] 表 55

[0279]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
286			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
287			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
288			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
289			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0280] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0281] 表 56

[0282]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
290			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
291			$-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
292			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
293			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0283] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0284] 表 57

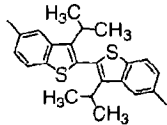
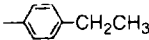
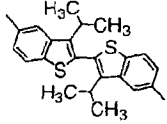
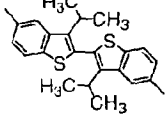
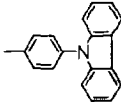
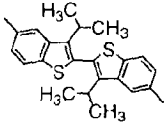
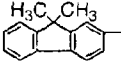
[0285]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
294			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
295			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
296			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
297			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0286] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0287] 表 58

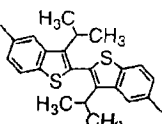
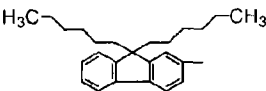
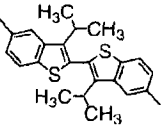
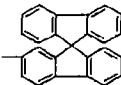
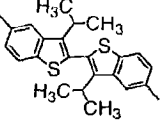
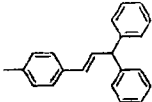
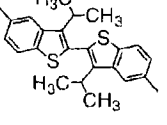
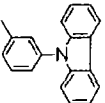
[0288]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
298			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
299			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
300			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
301			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0289] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0290] 表 59

[0291]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
302			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
303			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
304			$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
305			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0292] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0293] 表 60

[0294]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
306			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
307			-CH ₂ CH ₂ -	1	0	4,4'
308			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'

[0295] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0296] 表 61

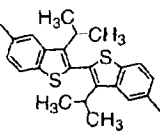
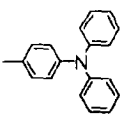
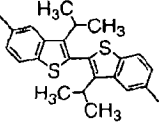
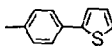
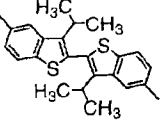
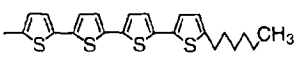
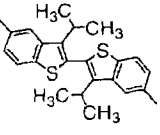
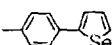
[0297]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
309			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
310			-CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
311			-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0	1	4,4'
312			-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	0	1	4,4'

[0298] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0299] 表 62

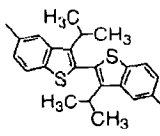
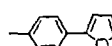
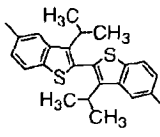
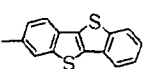
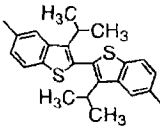
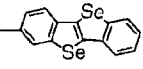
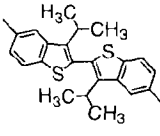
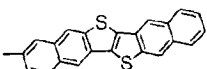
[0300]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
313			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
314			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	0	4,4'
315			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
316			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0301] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0302] 表 63

[0303]

*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
317			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
318			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
319			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
320			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0304] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0305] 表 64

[0306]

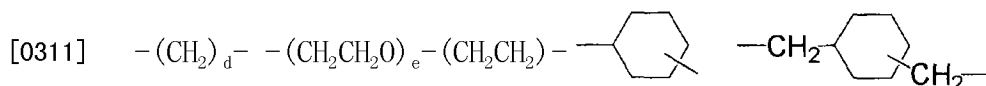
*St	X	Ar	T	i	j	*B.P.
321			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
322			$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
323			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
324			$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

[0307] *St = 结构, *B. P. = 键合位置。

[0308] 下面进一步描述式 (I-1) 和 (I-2)。

[0309] 式 (I-1) 和 (I-2) 中, A_1 表示选自自由式 (II-1) 和 (II-2) 表示的结构中的至少一种或多种结构, 其中, 两种以上 A_1 结构可以包含在一种聚合物中。

[0310] Y_1 和 Z_1 的具体例包括选自以下式 (1) ~ (6) 表示的基团。



[0312] (1) (2) (3) (4)

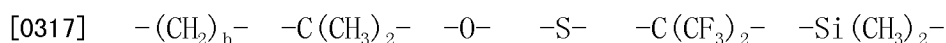
[0313]



[0314] (5) (6)

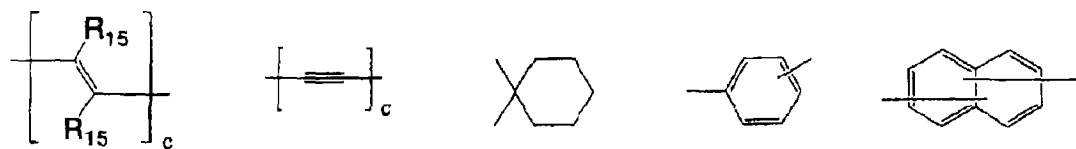
[0315] 式 (1) ~ (6) 中, R^3 和 R^4 各自表示氢原子、具有 1 ~ 4 个碳原子的烷基、具有 1 ~ 4 个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基或卤素原子, d 和 e 各自表示 1 ~ 10 的整数, f 表示整数 0、1 或 2, h 和 i 各自表示 0 或 1, V 选自自由以下式 (13) ~ (33) 表示的基团。

[0316] 式 (13) ~ (33) 中, R_{15} 表示氢原子、烷基或氰基, $R_{16} \sim R_{17}$ 表示氢原子、具有 1 ~ 10 个碳原子的烷基、具有 1 ~ 10 个碳原子的烷氧基、具有取代基或不具有取代基的苯基、具有取代基或不具有取代基的芳烷基或卤素原子, b 表示 1 ~ 10 的整数, c 表示 1 ~ 10 的整数。



[0318] (13) (14) (15) (16) (17) (18)

[0319]



[0320]

(19)

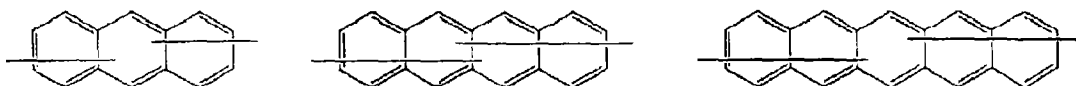
(20)

(21)

(22)

(23)

[0321]



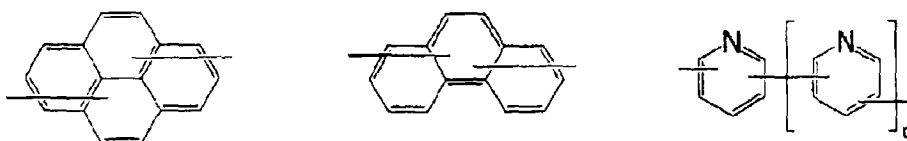
[0322]

(24)

(25)

(26)

[0323]



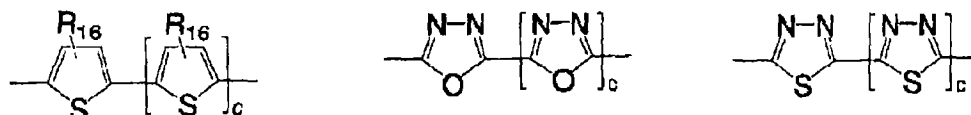
[0324]

(27)

(28)

(29)

[0325]



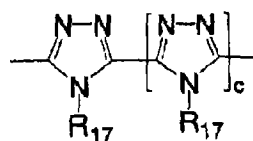
[0326]

(30)

(31)

(32)

[0327]



[0328]

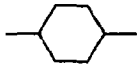
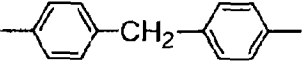
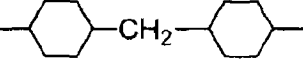
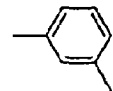
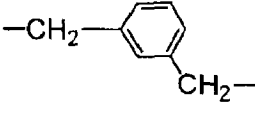
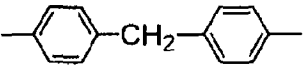
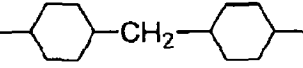
(33)

[0329] 用于示例性实施方式的电荷输送性聚酯的重均分子量 M_w 优选为 5000 ~ 300000。用于示例性实施方式的电荷输送性聚酯的玻璃化转变温度优选为 50℃ ~ 300℃。

[0330] 由式 (I-1) 和 (I-2) 表示的电荷输送性聚酯的具体例显示在以下表 65 ~ 表 71 中，不过示例性实施方式并不限于这些具体例。在表 65 ~ 71 中， Z_1 栏中的标示“-”意思是该化合物由式 (I-1) 表示。

[0331] 表 65

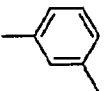
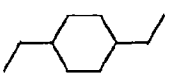
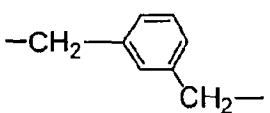
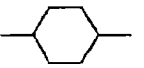
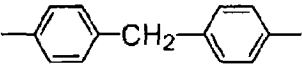
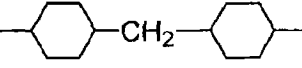
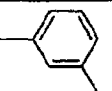
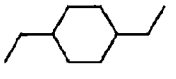
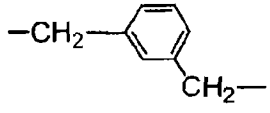
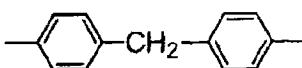
[0332]

*C No.	A ₁		Y ₁	Z ₁	m	p
	*St No.	Ratio				
1	1	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	88
2	1	-		-	1	73
3	1	-		-	1	64
4	1	-		-	1	58
5	1	-		-	1	89
6	1	-		-	1	76
7	1	-		-	1	75
8	1	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	103
9	34	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	87
10	34	-		$-(CH_2)_2-$	1	53
11	34	-		-	1	70
12	34	-		-	1	70

[0333] *C No. = 化合物编号, *St No. = 结构编号, Ratio = 比率。

[0334] 表 66

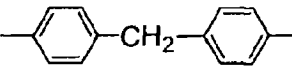
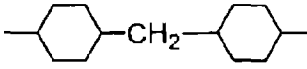
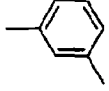
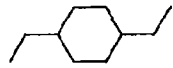
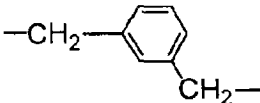
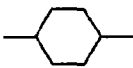
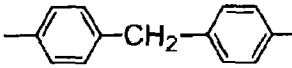
[0335]

*C No.	A ₁		Y ₁	Z ₁	m	p
	*St No.	Ratio				
13	34	-		-	1	86
14	34	-		-	1	84
15	34	-		-	1	67
16	34	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	86
17	35	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	87
18	35	-		-	1	98
19	35	-		-	1	57
20	35	-		-	1	64
21	35	-		-	1	58
22	35	-		-	1	79
23	35	-		-	1	81
24	35	-	$-(CH_2)_6-$		1	46

[0336] *C No. = 化合物编号, *St No. = 结构编号, Ratio = 比率。

[0337] 表 67

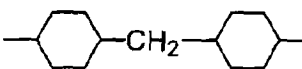
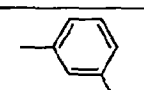
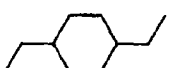
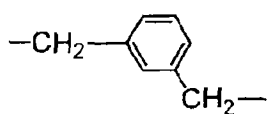
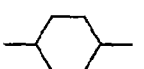
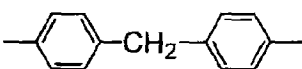
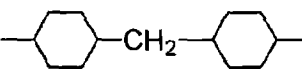
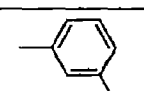
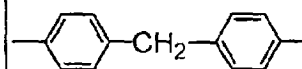
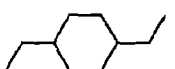
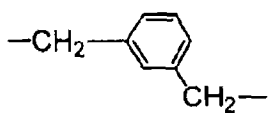
[0338]

*C No.	A ₁		Y ₁	Z ₁	m	p
	*St No.	Ratio				
25	39	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	70
26	39	-		-	1	98
27	39	-		$-(CH_2)_2-$	1	74
28	39	-		-	1	63
29	39	-		-	1	68
30	39	-		-	1	97
31	39	-		-	1	82
32	39	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	91
33	51	-	$-(CH_2)_6-$	$-(CH_2)_2-$	1	46
34	51	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	81
35	51	-		-	1	101
36	51	-		-	1	80

[0339] *C No. = 化合物编号, *St No. = 结构编号, Ratio = 比率。

[0340] 表 68

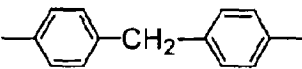
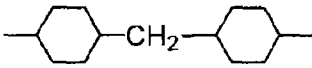
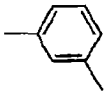
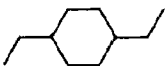
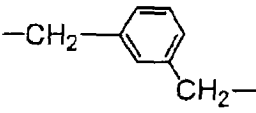
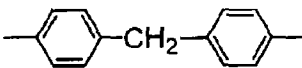
[0341]

*C No.	A ₁		Y ₁	Z ₁	m	p
	*St No.	Ratio				
37	51	-		-	1	73
38	51	-		-	1	69
39	51	-		-	1	85
40	51	-		-	1	86
41	51	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	76
42	52	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	86
43	52	-		-	1	104
44	52	-		-	1	78
45	52	-		-	1	70
46	52	-			1	60
47	52	-		-	1	68
48	52	-		-	1	82

[0342] *C No. = 化合物编号, *St No. = 结构编号, Ratio = 比率。

[0343] 表 69

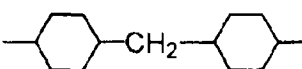
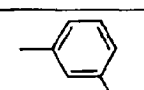
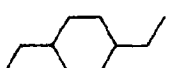
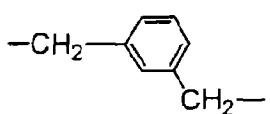
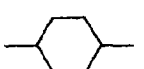
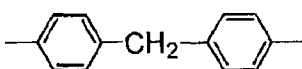
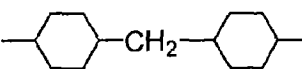
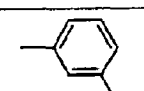
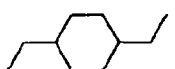
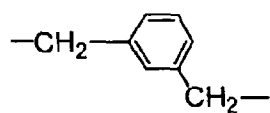
[0344]

*C No.	A ₁		Y ₁	Z ₁	m	p
	*St No.	Ratio				
49	52	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	105
50	205	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	84
51	205	-		-	1	136
52	205	-		-	1	50
53	205	-		-	1	48
54	205	-		-	1	59
55	205	-		-	1	68
56	205	-		-	1	76
57	205	-	$-(CH_2)_6-$	-	1	74
58	284	-	$-(CH_2)_2-$	-	1	63
59	284	-		-	1	40
60	284	-		-	1	35

[0345] *C No. = 化合物编号, *St No. = 结构编号, Ratio = 比率。

[0346] 表 70

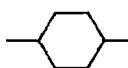
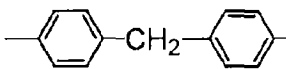
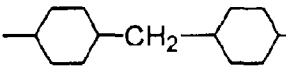
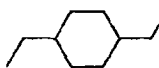
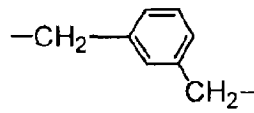
[0347]

*C No.	A ₁		Y ₁	Z ₁	m	p
	*St No.	Ratio				
61	284	—		—	1	38
62	284	—		—	1	28
63	284	—		—	1	27
64	284	—		—	1	51
65	284	—	$-(CH_2)_6-$	—	1	56
66	1/34	1/1	$-(CH_2)_2-$	—	1	42
67	1/34	1/1		—	1	48
68	1/34	1/1		—	1	56
69	1/34	1/1		—	1	67
70	1/34	1/1		—	1	50
71	1/34	1/1		—	1	59
72	1/34	1/1		—	1	63

[0348] *C No. = 化合物编号, *St No. = 结构编号, Ratio = 比率。

[0349] 表 71

[0350]

*C No.	A ₁		Y ₁	Z ₁	m	p
	*St No.	Ratio				
73	1/34	1/1	$\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}$	—	1	67
74	1/52/284	1/1/1	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$	—	1	30
75	1/52/284	1/1/1		—	1	35
76	1/52/284	1/1/1		—	1	38
77	1/52/284	1/1/1		—	1	26
78	1/52/284	1/1/1		—	1	36
79	1/52/284	1/1/1		—	1	24
80	1/52/284	1/1/1		—	1	20
81	1/52/284	1/1/1	$\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}$	—	1	29

[0351] *C No. = 化合物编号, *St No. = 结构编号, Ratio = 比率。

[0352] 表 65 ~ 71 中, A₁ 的“结构”栏中描述的编号对应于由以上示出的式 (II-1) 和 (II-2) 表示的结构的具体例的结构编号。而且, m 是指前述的式 (I-1) 和 (I-2) 中的 m。有关每一个编号所隶属的具体例 (化合物), 例如, 编号 15 所隶属的具体例被称为示例性化合物 (15)。

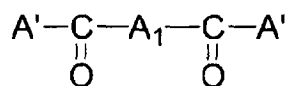
[0353] 用于示例性实施方式的电荷输送性单体的合成方法在下面进行详细描述。示例性实施方式中的合成方法并不限于这些方法。

[0354] 电荷输送性单体可以通过包含由式 (II-1) 或 (II-2) 表示的二价基团 A₁ 的二卤代化合物和二芳基胺化合物之间的钯偶联反应合成, 或是在铜催化剂的存在下通过包含由式 (II-1) 或 (II-2) 表示的二价基团 A₁ 的二硼酸或二频哪醇酯等硼化合物和所述二芳基胺化合物的偶联反应合成。

[0355] 用于示例性实施方式的电荷输送性聚酯的合成方法根据所需结构可包括公知方法, 但并不限于此。例如, 由以下式 (I-3) 表示的单体可通过在《实验化学讲座》(第 4 版,

第 28 卷 (日本化学会编著, 丸善, 1992)) 中记载的公知方法聚合。

[0356]



[0357] (I-3)

[0358] 式 (I-3) 中, A_1 表示选自式 (II-1) 和 (II-2) 表示的结构中的至少一种或多种结构, A' 表示羟基、卤素原子或 $-\text{O}-\text{R}^6$ 基团, R^6 表示烷基、具有取代基或不具有取代基的芳基、或芳烷基。

[0359] 由式 (I-1) 和 (I-2) 表示的聚酯可以如下合成。

[0360] 1) A' 是羟基时, 由结构式 (I-3) 表示的单体和由 $\text{HO}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ (Y_1 表示二元醇的残基, m 表示整数 1 ~ 5) 表示的二元醇以等当量混合, 然后混合物在加入的酸催化剂的存在下进行聚合。常用的酯化反应酸催化剂, 例如硫酸、甲苯磺酸或三氟乙酸等可以用作所述酸催化剂, 并且以相对于 1 重量份单体为 1/10, 000 重量份 ~ 1/10 重量份, 优选 1/1, 000 重量份 ~ 1/50 重量份的量使用。优选使用与水共沸的溶剂以除去聚合时生成的水; 甲苯、氯苯、1-氯萘等是有效的; 并且所述溶剂以相对于 1 重量份单体为 1 重量份 ~ 100 重量份, 优选 2 重量份 ~ 50 重量份的量使用。反应温度可任意设定, 优选在溶剂的沸点进行反应, 以除去聚合时生成的水。

[0361] 反应后, 在不使用溶剂的情况中, 将混合物溶解在良溶剂中。在使用溶剂的情况中, 将反应溶液照原样滴加至诸如醇 (如甲醇或乙醇) 或丙酮等的聚合物的不良溶剂中, 以使电荷输送性聚酯析出, 并在分离后, 用水和有机溶剂充分洗涤电荷输送性聚酯并干燥。必要时, 可以重复再沉淀处理, 即将聚酯溶解在合适的有机溶剂中并将溶液滴加至不良溶剂中, 由此使电荷输送性聚酯析出。进行再沉淀处理时, 反应混合物优选例如用机械搅拌器进行充分搅拌。进行再沉淀处理时用于溶解电荷输送性聚酯的溶剂优选以相对于 1 重量份的电荷输送性聚酯为 1 重量份 ~ 100 重量份, 优选 2 重量份 ~ 50 重量份的量使用。不良溶剂以相对于 1 重量份的电荷输送性聚酯为 1 重量份 ~ 1000 重量份, 优选 10 重量份 ~ 500 重量份的量使用。

[0362] 2) A' 是卤素原子时, 由结构式 (I-3) 表示的单体和由 $\text{HO}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ (Y_1 表示二元醇的残基, m 表示整数 1 ~ 5) 表示的二元醇以相同的量彼此混合, 并在其中加入诸如吡啶或三乙胺等有机碱催化剂以进行聚合。所述有机碱催化剂以相对于 1 当量的单体为 1 当量 ~ 10 当量, 优选 2 当量 ~ 5 当量的量使用。有效溶剂的实例包括二氯甲烷、四氢呋喃 (THF)、甲苯、氯苯、1-氯萘等, 并且所述溶剂以相对于 1 重量份的单体为 1 重量份 ~ 100 重量份, 优选 2 重量份 ~ 50 重量份的量使用。反应温度可任意设定。聚合后, 可对反应混合物进行上述的再沉淀处理以进行提纯。

[0363] 使用比其他溶剂的酸性更高的双酚等二元醇时, 可以替代性地采用界面聚合。因此, 将二元醇加入水中, 并使用等当量碱以使其溶解在水中, 然后在剧烈搅拌的同时向其中添加与二元醇等当量的单体溶液以进行聚合。然后以相对于 1 重量份的二元醇为 1 重量份 ~ 1, 000 重量份, 优选 2 重量份 ~ 500 重量份的量使用水。有效溶解单体的溶剂的实例包括二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、甲苯、氯苯、1-氯萘等。反应温度可任意设定, 使用诸如铵盐或铈盐等相转移催化剂可有效促进反应。相转移催化剂相对于 1 重量份的单体为 0.1

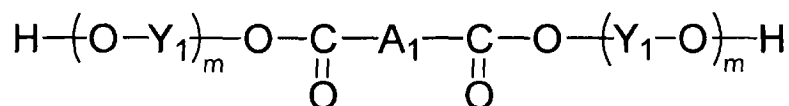
重量份～10 重量份,优选 0.2 重量份～5 重量份的量使用。

[0364] 3)A' 是烷氧基时,加入由结构式 (I-3) 表示的电荷输送性单体和由 $\text{HO}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ (Y_1 表示二元醇的残基, m 表示整数 1～5) 表示的二元醇,在诸如无机酸(如硫酸或磷酸)、烷醇钛、钙或钴等的乙酸盐或碳酸盐、或者锌或铅的氧化物等催化剂的存在下加热混合物,以通过酯交换进行制备,由此制得聚酯。二元醇以相对于 1 当量的单体为 2 当量～100 当量,优选 3 当量～50 当量的量使用。

[0365] 催化剂以相对于 1 重量份的由结构式 (I-3) 表示的单体为 1/10,000 重量份～1 重量份,优选 1/1,000 重量份～1/2 重量份的量使用。反应在 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的反应温度下进行,然后,在其烷氧基与基团 $-\text{O}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ 进行酯交换之后,体系优选置于减压下,通过 $\text{HO}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ 的脱离促进聚合。可以使用与 $\text{HO}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ 共沸的如 1-氯萘等高沸点溶剂以在常压下通过共沸除去 $\text{HO}-(\text{Y}_1-\text{O})_m-\text{H}$ 的同时进行反应。

[0366] 所述聚酯可以如下合成。在上述过程中,通过与过量的二元醇的反应而形成由以下式 (I-4) 表示的化合物,使用该化合物以代替由以上式 (I-3) 表示的单体,并使其与例如二元羧酸或二元酰卤通过在本说明书第 85 页 13 行～第 87 页第 5 行描述的方法进行反应以制备聚酯。

[0367]



[0368] (I-4)

[0369] 式 (I-4) 中, A_1 表示选自自由式 (II-1) 和 (II-2) 表示的结构中的至少一种或多种结构, Y_1 表示二价醇残基, m 表示 1～5 的整数。

[0370] 任意分子都可以导入至电荷输送性聚酯的末端。在这种情况下,可以采用以下方法。更具体而言, A' 是羟基时,使所要导入至末端的一元羧酸发生共聚,或者在聚合物的聚合反应之后加入所要导入至末端的一元羧酸并使其与电子输送性化合物反应。

[0371] A' 是卤素时,使所要导入至末端的一元酰氯发生共聚,或者在聚合物的聚合反应之后加入所要导入至末端的一元酰氯并使其与电子输送性化合物反应。 A' 是 $-\text{O}-\text{R}^6$ 时,使所要导入至末端的单酯发生共聚,或者或者在聚合物的聚合反应之后加入所要导入至末端的单酯并使其反应。

[0372] 下面,将详细描述示例性实施方式的有机电致发光元件的层结构。示例性实施方式的有机电致发光元件具有这样的层结构:包括由阳极和阴极构成的一对电极,和夹在所述一对电极之间的单层的或多层的有机化合物层,所述电极中的至少一个电极为透明或半透明的。所述有机化合物层中的至少一层包含至少一种由以上式 (I-1) 或 (I-2) 表示的电荷输送性聚酯。

[0373] 另外,在含有电荷输送性聚酯的多个有机化合物层之中,最靠近阳极侧的有机化合物层具有的膜厚优选为 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$,更优选为 $20\text{nm} \sim 80\text{nm}$,进而更优选为 $20\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 。然而,本发明示例性实施方式的膜厚并不限于这些值。优选的是,当有机化合物层是单层时,该有机化合物层是具有电荷输送能力的发光层,而当其是功能分离型层(层积型)时其是空穴输送层。

[0374] 在示例性实施方式的有机电致发光元件中,当有机化合物层仅由发光层构成时,

该发光层是指具有电荷输送能力的发光层,具有电荷输送能力的发光层包含电荷输送性聚酯。

[0375] 作为选择,当有机化合物层具有发光层以及另外的一层或多层的其他层时(3层以上的功能分离型层),除发光层以外的所述其他层中的每一层是指载流子输送层,即,空穴输送层、电子输送层、或者空穴和电子输送层,并且所述层中的至少一层包含电荷输送性聚酯。

[0376] 更具体而言,所述有机化合物层可具有包括例如以下3种情况的构成:(1)至少包含发光层以及电子输送层和/或电子注入层,(2)至少包含发光层以及空穴输送层和/或空穴注入层,(3)至少包含发光层、选自电子输送层或电子注入层中的至少一层以及选自空穴输送层或空穴注入层中的至少一层。在该情况中,这些层(空穴输送层、电子输送层和发光层)中的至少一层优选含有电荷输送性聚酯,并且所述电荷输送性聚酯优选用作空穴输送性材料。特别是,至少在发光层和选自空穴输送层及空穴注入层中的至少一层中包含所述电荷输送性聚酯。

[0377] 当该构成包含发光层以及电子输送层和/或电子注入层时,与其他层结构相比该构成提供了更好的制造性与发光效率之间的平衡。据认为这是因为该构成所包括的层数少于由完全功能分离型层所组成的层构成的层数,但是其确实弥补了通常迁移率比空穴低的电子的注入效率,并均衡了发光层中的电荷。

[0378] 该构成包括发光层、选自空穴输送层和空穴注入层中的至少一层、以及选自电子输送层和电子注入层中的至少一层时,与具有其他层结构的其他元件相比,提供了更好的发光效率,并能在较低的电压下驱动。据认为这是因为将全部功能分离可使电荷注入效率增大至超过其他的层结构,并使得电荷在发光层中复合。

[0379] 在包含发光层以及选自空穴输送层与空穴注入层中的至少一层的构成中,可加工性和耐久性均优于其他的构成。据认为这是因为该构成的层数少于完全功能分离型层结构的层数,改善了发光层中的空穴注入效率,抑制了过量电子注入发光层中。

[0380] 当有机化合物层仅由发光层构成时,元件的大面积化和制造比具有其他层结构的其他元件更容易。这是因为其层数少于其他层结构。

[0381] 另外,在示例性实施方式的有机电致发光元件中,发光层可包含电荷输送性材料(例如,除了所述电荷输送性聚酯之外的空穴输送性材料、电子输送性材料)。下面将进一步描述电荷输送性材料。

[0382] 以下,将参考附图对示例性实施方式的有机电致发光元件进行更详细的描述,不过本发明并不限于这些实施方式。

[0383] 图1~3中的有机电致发光元件显示了具有三层或四层有机化合物层的元件的实例,而图4中的有机电致发光元件显示了具有两层有机化合物层的元件的实例。下面将对本发明进行描述,图1~4中相同的符号赋予具有相同功能的单元。

[0384] 图1所示的有机电致发光元件10具有透明的绝缘体基板1,和在该基板上依次形成的透明电极2、发光层4、电子输送层5和背面电极7。

[0385] 图2所示的有机电致发光元件10具有透明的绝缘体基板1,和在该基板上依次形成的透明电极2、空穴输送层3、发光层4、电子输送层5和背面电极7。

[0386] 图3所示的有机电致发光元件10具有透明的绝缘体基板1,和在该基板上依次形

成的透明电极 2、空穴输送层 3、发光层 4 和背面电极 7。

[0387] 图 4 所示的有机电致发光元件 10 具有透明的绝缘体基板 1, 和在该基板上依次形成的透明电极 2、电荷输送性发光层 6 和背面电极 7。

[0388] 图 1 ~ 4 中, 透明电极 2 是阳极, 背面电极 7 是阴极。下面, 将详细描述各构件。

[0389] 包含电荷输送性聚酯的层, 根据其结构, 在图 1 所示的有机电致发光元件 10 的层结构中可用作发光层 4 或电子输送层 5; 在图 2 所示的有机电致发光元件 10 的层结构中可用作空穴输送层 3 或电子输送层 5; 在图 3 所示的有机电致发光元件 10 的层结构中可用作空穴输送层 3 或发光层 4; 以及在图 4 所示的有机电致发光元件 10 的层结构中可用作具有电荷输送能力的发光层 6。特别是, 电荷输送性聚酯适合用作空穴输送性材料。

[0390] 在图 1 ~ 4 所示的有机电致发光元件的层构成的情况中, 透明的绝缘体基板 1 优选为透明的, 以使发射光透出, 可使用玻璃、塑料膜等。透明是指在可见区域内的光的透过率为 10% 以上, 进一步优选透过率为 75% 以上。

[0391] 与在透明的绝缘体基板中一样, 透明电极 2 是透明的以使发射光透出, 优选的是所述电极具有较大的功函数以进行空穴的注入。该功函数的值优选为 4eV 以上。

[0392] 透明电极 2 的实例包括诸如氧化铟锡 (ITO)、氧化锡 (NESA)、氧化铟、氧化锌、氧化铟锌等氧化膜, 以及通过沉积或溅射形成的金、铂、钯等。透明电极 2 的薄层电阻较低是理想的, 优选为几百 Ω/sq 以下, 进而更优选为 100 Ω/sq 以下。另外, 在透明电极 2 中, 正如在透明的绝缘体基板中一样, 在可见区域内的透明电极 2 的光的透过率为 10% 以上, 进而优选该透过率为 75% 以上。

[0393] 在本发明的示例性实施方式中, 可形成缓冲层与阳极 (透明电极 2) 接触。该缓冲层优选包含一种或多种电荷注入材料。包含取代硅基的电荷注入材料可用作该电荷注入材料。具体而言, 例如, 缓冲层含有由包含取代硅基的电荷注入材料形成的三维交联产物。

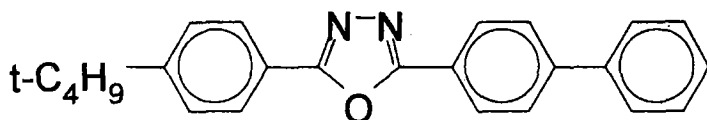
[0394] 电荷注入材料可具有 5.2eV 以下, 或 5.1eV 以下的电离势, 从而改善设置为与缓冲层的接触阳极的表面相反的表面接触的层 (即, 图 1 中的发光层 4、图 2 和 3 中的空穴输送层 3、和图 4 中的具有电荷输送能力的发光层 6) 的电荷注入。缓冲层的数目不受限制, 不过可以为 1 或 2。

[0395] 必要时, 除上述材料以外, 缓冲层还可以包含不具有电荷注入性质的其他材料, 例如粘合剂树脂。

[0396] 电子输送层 5 可以由具有所需功能 (电子输送能力) 的前述的电荷输送性聚酯单独形成, 或者为了进一步改善电特性的目的而调节电子迁移率时, 通过以 1 重量% ~ 50 重量% 的范围混合并分散除了所述电荷输送性聚酯之外的电子输送性材料而形成。

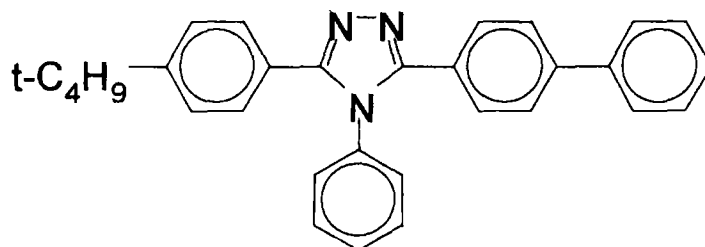
[0397] 该电子输送性材料可以是噻二唑衍生物、三唑衍生物、苯基喹喔啉衍生物、硝基取代的茚酮衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物或亚茚基甲烷衍生物。具体例包括以下化合物 (A-1) ~ (A-3), 不过并不限于这些化合物。在不用电荷输送性聚酯形成电子输送层 5 的情况下, 层 5 通过该电子输送性材料形成。

[0398]



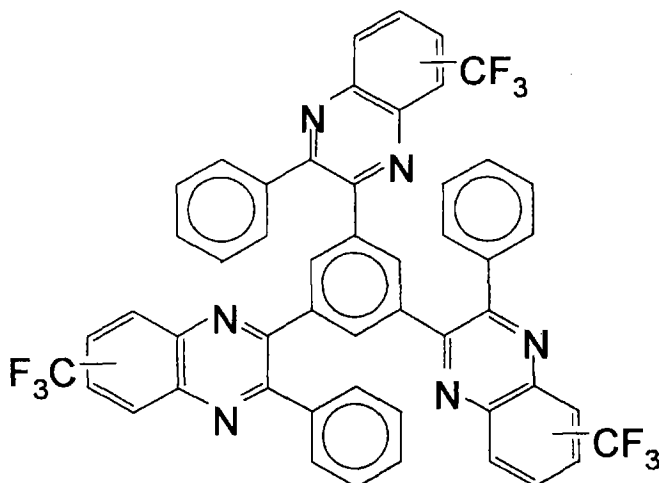
[0399] (A-1)

[0400]



[0401] (A-2)

[0402]



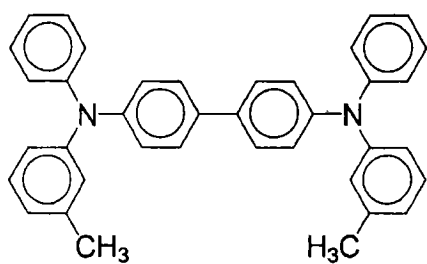
[0403] (A-3)

[0404] 为促进电子从阴极注入,形成于电子输送层 5 和背面电极 7 之间的电子注入层的材料是能够从阴极注入电子的材料,该材料可以与所述电子输送性材料相同。

[0405] 空穴输送层3可以用根据用途而具有额外功能(空穴输送能力)的电荷输送性聚酯单独形成,为控制空穴迁移率也可以由用量为1重量%~50重量%的除所述电荷输送性聚酯之外的空穴输送性材料一同形成。

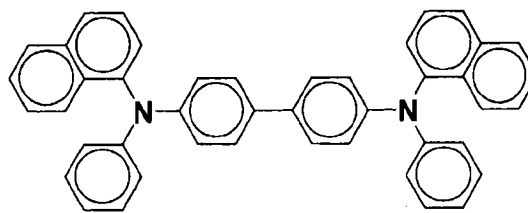
[0406] 空穴输送性材料的优选例包括四亚苯基二胺衍生物、三苯基胺衍生物、咪唑衍生物、茈衍生物、芳基脲衍生物、卟啉类化合物等,其特别合适的具体例包括以下化合物(IV-1)~(IV-7),而且尤其优选四亚苯基二胺衍生物,原因是它们与电荷输送性聚酯的相容性优异。该材料例如可以与其他常用的树脂混合使用。当不使用所述电荷输送性聚酯形成空穴输送层3时,空穴输送层3由所述空穴输送性材料形成。在化合物(IV-7)中,n(整数)优选为10~100,000,更优选1,000~50,000。

[0407]



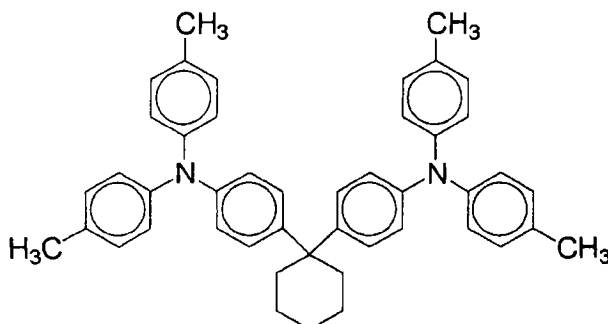
[0408]

(IV-1)



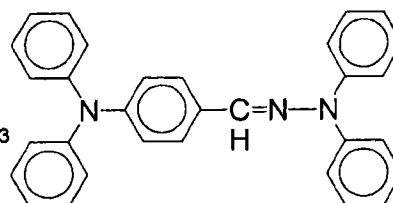
(IV-2)

[0409]



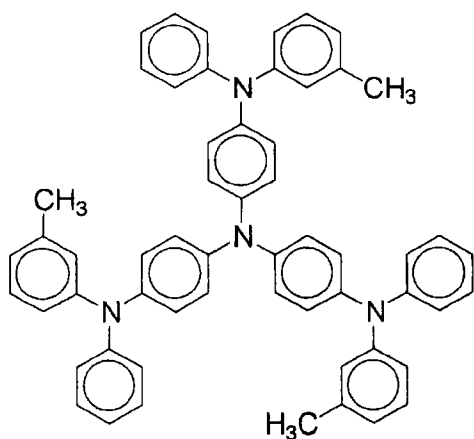
[0410]

(IV-3)



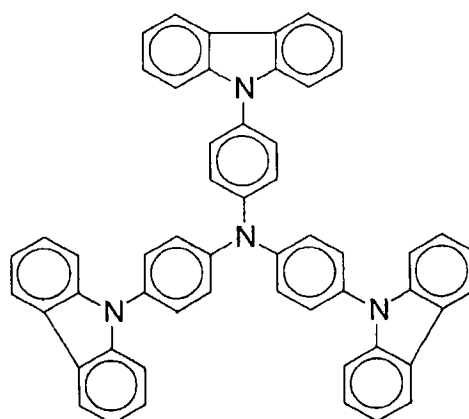
(IV-4)

[0411]



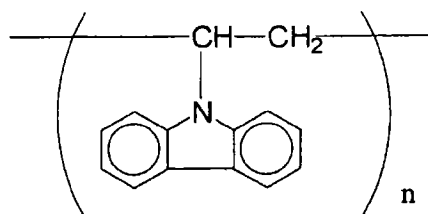
[0412]

(IV-5)



(IV-6)

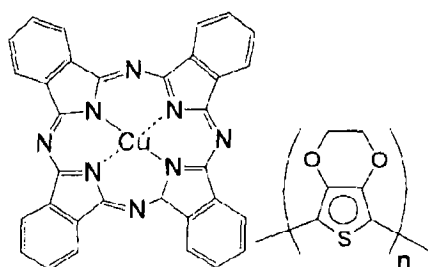
[0413]



[0414] (IV-7)

[0415] 为促进来自阳极的空穴注入,形成于透明电极 2 和空穴输入层 3 之间的空穴注入层的材料是能够从阳极注入空穴的材料,该材料可以与所述空穴输送性材料相同。其特别优选的具体例包括以下示例性化合物 (V-1) 和 (V-2)。式 (V-2) 中, n 表示 1 以上的整数。

[0416]



[0417]

(V-1)

(V-2)

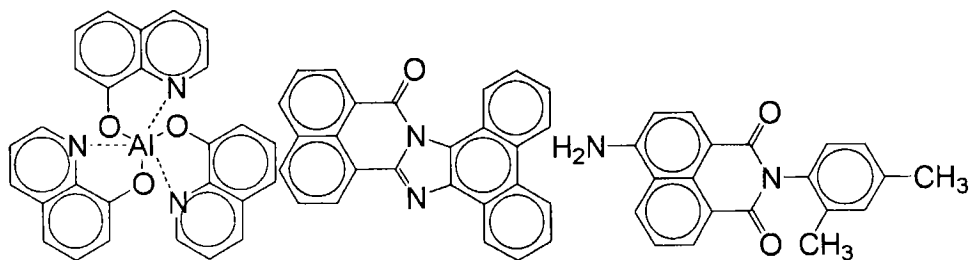
[0418] 处于固体状态时具有比其他化合物更高的荧光量子产率的化合物可用作发光层 4 中的发光材料。当发光材料为有机低分子量化合物时,通过真空沉积或通过涂布 / 干燥包含低分子量化合物和粘合剂树脂的溶液或分散液时,该化合物应形成良好薄膜。作为选择,当其为高分子时,通过涂布 / 干燥包含该高分子的溶液或分散液时,其应形成良好薄膜。

[0419] 对于有机低分子量化合物的情况,其优选例包括螯合型有机金属络合物、多核或稠合芳环化合物、茈萜生物、香豆素衍生物、苯乙烯基亚芳基衍生物、噻咯衍生物、噁唑衍生物、噁噻唑衍生物、噁二唑衍生物等,对于高分子的情况,其实例包括聚对苯撑衍生物、聚对苯撑亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚乙炔衍生物、聚茈萜衍生物等。其特别优选的具体例包括但不限于以下化合物 (VI-1) ~ (VI-17)。

[0420] 式 (VI-1) ~ (VI-17) 中,Ar 表示具有与式 (II-1) 和 (II-2) 中的 Ar 类似结构的单价或二价基团。

[0421] X 表示具有取代基或不具有取代基的二价芳香族基团。具体而言,X 表示具有取代基或不具有取代基的亚苯基、或具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的二价多核芳烃基、或具有取代基或不具有取代基的具有 2 ~ 10 个芳环的二价稠合芳烃基、具有取代基或不具有取代基的二价芳香族杂环基、或具有取代基或不具有取代基的包含至少一个芳香族杂环的二价芳香族基团,n 和 x 各自表示 1 以上的整数,y 表示 0 或 1。

[0422]



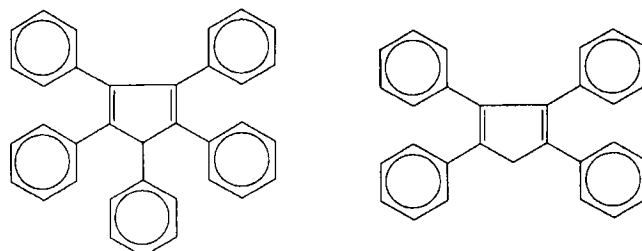
[0423]

(VI-1)

(VI-2)

(VI-3)

[0424]

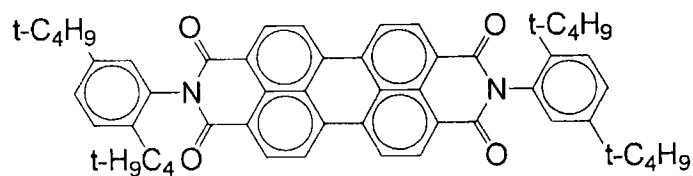


[0425]

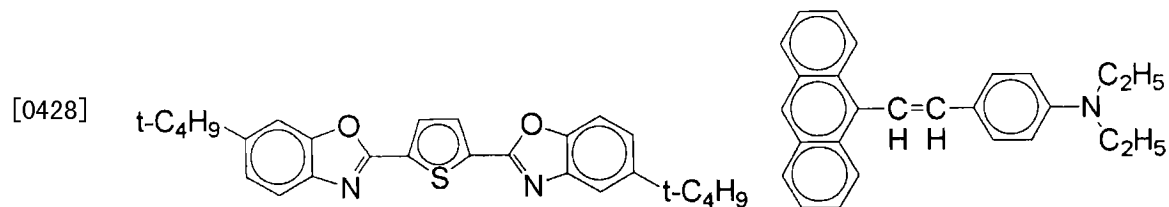
(VI-4)

(VI-5)

[0426]



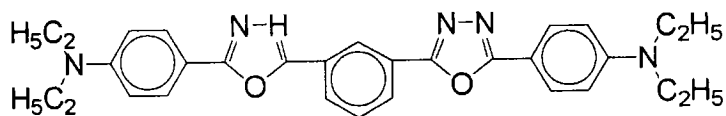
[0427] (VI-6)



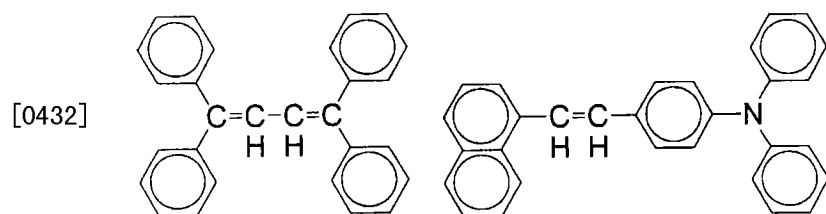
[0428] (VI-7)

(VI-8)

[0430]



[0431] (VI-9)



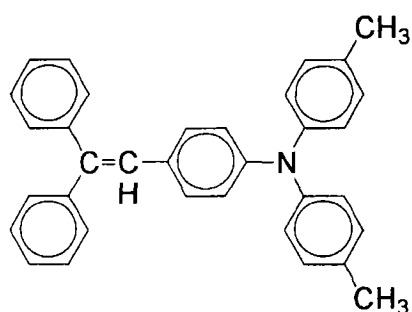
[0432]

(VI-10)

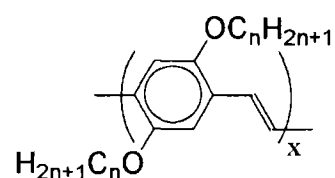
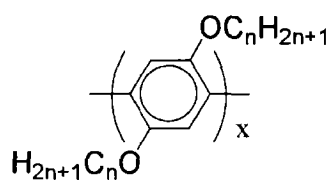
(VI-11)

[0433]

[0434]



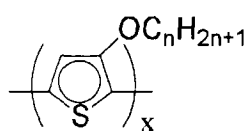
[0435] (VI-12)



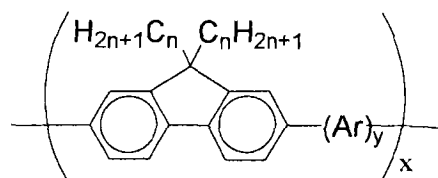
(VI-13)

(VI-14)

[0436]



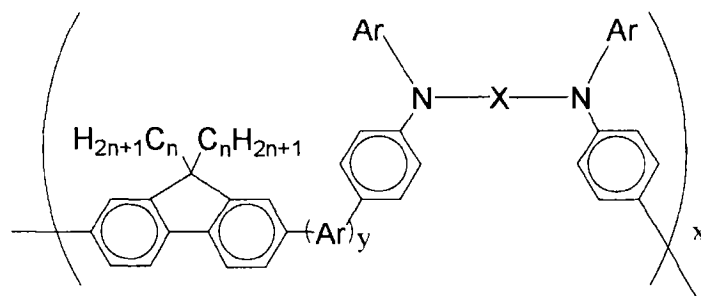
(VI-15)



(VI-16)

[0437]

[0438]

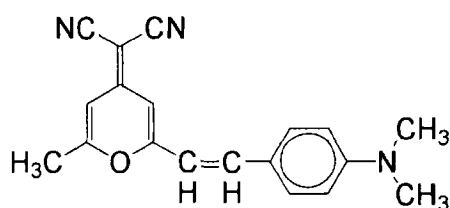


[0439] (VI-17)

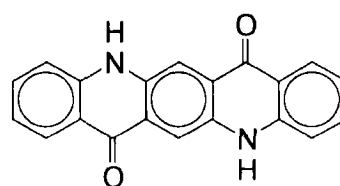
[0440] 为了改善有机电致发光元件的耐久性 or 发光效率, 发光材料中可以掺杂有与所述发光材料不同的着色剂化合物作为客体材料。当发光层通过真空沉积形成时, 掺杂通过共沉积进行, 而当发光层通过涂布 / 干燥溶液或分散液进行时, 掺杂通过与溶液或分散液混合而进行。发光层中着色剂化合物的掺杂度约为 0.001 重量% ~ 40 重量%, 优选约为 0.01 重量% ~ 10 重量%。

[0441] 用于掺杂的着色剂化合物较好的是与发光材料的相容性良好的、形成发光层的良好薄膜的有机化合物, 其优选例包括 4- 二氰基亚甲基 -2- 甲基 -6-(4- 对二甲基氨基苯乙炔基) -4H- 吡喃 (DCM) 衍生物、喹吖啶酮衍生物、红荧烯衍生物、卟啉类化合物等。其良好的具体例包括但不限于以下化合物 (VII-1) ~ (VII-4)。

[0442]

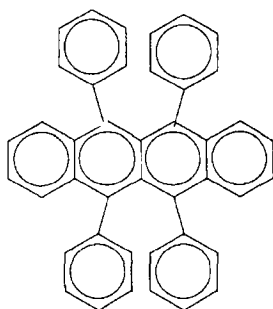


[0443] (VII-1)

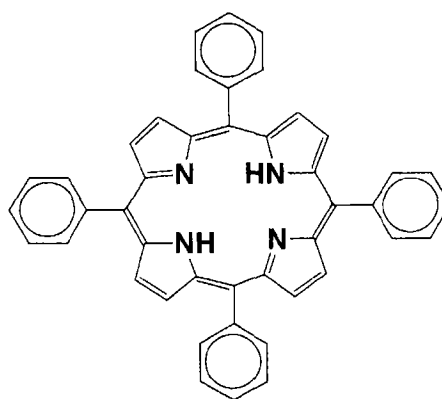


(VII-2)

[0444]



[0445] (VII-3)



(VII-4)

[0446] 此外, 为改善有机电致发光元件的耐久性 or 发光效率, 对于示例性实施方式中使用的电荷输送性聚酯, 为调节空穴迁移率, 除所述电荷输送性聚酯以外的空穴输送性材料可以以 0.1 重量% ~ 50 重量% 的范围混合并分散以形成。作为该空穴输送性材料, 可以包括四亚苯基二胺衍生物、三苯基胺衍生物、咪唑衍生物、茈萘衍生物、芳基脲衍生物和卟啉类化合物。考虑到与电荷输送性聚酯的良好的相容性时, 优选四亚苯基二胺衍生物和三苯基胺衍生物。

[0447] 进而,同上,当调节电子迁移率时,对于电荷输送性聚酯,电子输送性材料可以以 0.1 重量%~50 重量%的范围混合并分散以形成。作为该电子输送性材料,可以包括噁二唑衍生物、硝基取代的茚酮衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、噻咯衍生物、螯合型有机金属络合物、多核或稠合芳环化合物、茈衍生物、三唑衍生物和亚茈基甲烷衍生物。

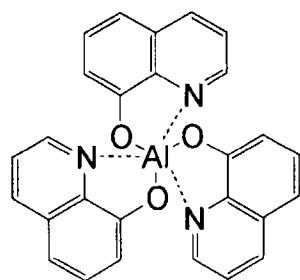
[0448] 此外,当必须同时调节空穴迁移率和电子迁移率时,对于电荷输送性聚酯,可以同时混合空穴输送性材料和电子输送性材料。

[0449] 为了改善成膜性和避免针孔的发生等,可以添加合适的树脂(聚合物)。作为具体的树脂,可以使用如聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、甲基丙烯酸类树脂、丙烯酸类树脂、聚氯乙烯树脂、纤维素树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、苯乙烯/丁二烯共聚物、偏二氯乙烯/丙烯腈共聚物、氯乙烯/乙酸乙烯酯/马来酸酐共聚物、硅酮树脂、聚-N-乙烯基吡唑树脂、聚硅烷树脂、聚噻吩和聚吡咯等导电性树脂。此外,作为添加剂,可以使用公知的抗氧化剂、紫外吸收剂和增塑剂。

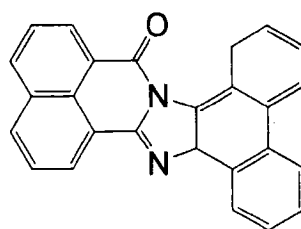
[0450] 此外,为改善电荷注入性,存在使用空穴注入层和/或电子注入层的情况。作为空穴注入材料,可以使用苯二胺衍生物、酞菁衍生物、阴丹士林衍生物和聚亚烷基二氧噻吩衍生物。而且,路易斯酸或磺酸可以与这些衍生物混合。作为电子注入材料,可使用如 Li、Ca 和 Sr 等金属,如 LiF 和 MgF₂ 等金属氟化物,以及如 MgO、Al₂O₃ 和 Li₂O 等金属氧化物。

[0451] 此外,发光化合物可用作发光材料。作为发光材料,使用在固态显示高发光量子效率的化合物。发光材料可以为低分子量化合物或高分子量化合物中的任一种。有机低分子量化合物的优选例包括螯合型有机金属络合物、多核或稠合芳环化合物、茈衍生物、香豆素衍生物、苯乙烯基亚芳基衍生物、噻咯衍生物、噁唑衍生物、噁噻唑衍生物和噁二唑衍生物。有机高分子量化合物的优选例包括聚对苯撑衍生物、聚对苯撑亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物和聚乙炔衍生物。优选的具体例包括但不限于来自以下的 (VIII-1)~(VIII-17) 的发光材料。在来自 (VIII-13)~(VIII-17) 的发光材料中, V 表示以上所示的官能团, n 和 g 表示 1 以上的整数。

[0452]



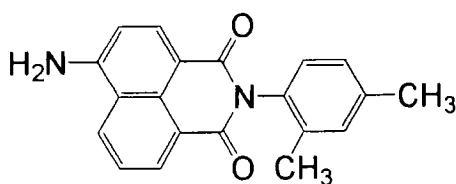
(VIII-1)



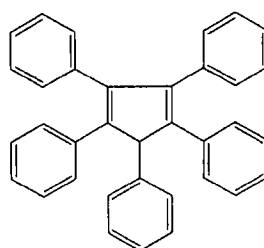
(VIII-2)

[0453]

[0454]



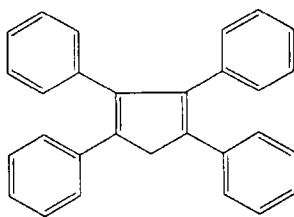
(VIII-3)



(VIII-4)

[0455]

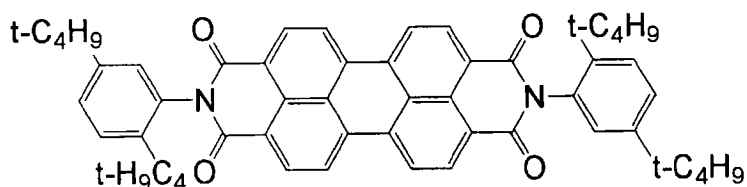
[0456]



[0457]

(VIII-5)

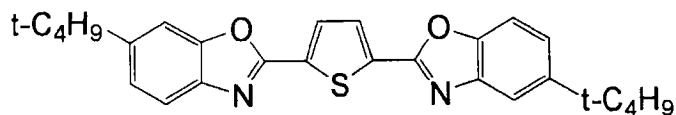
[0458]



[0459]

(VIII-6)

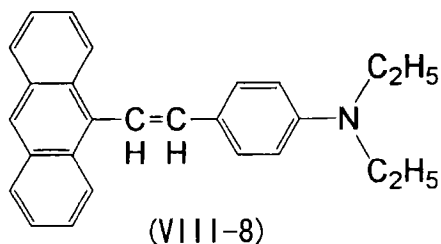
[0460]



[0461]

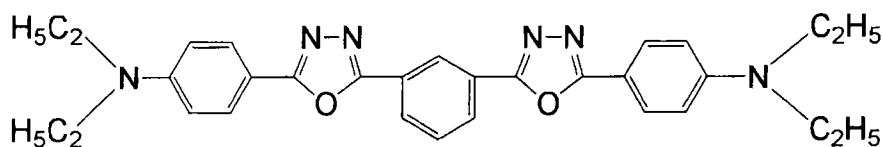
(VIII-7)

[0462]



(VIII-8)

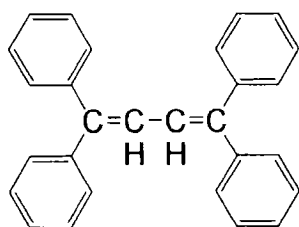
[0463]



[0464]

(VIII-9)

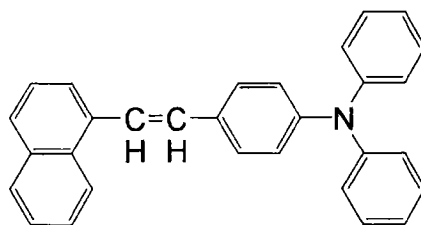
[0465]



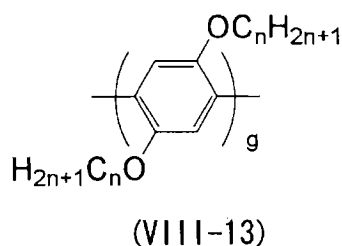
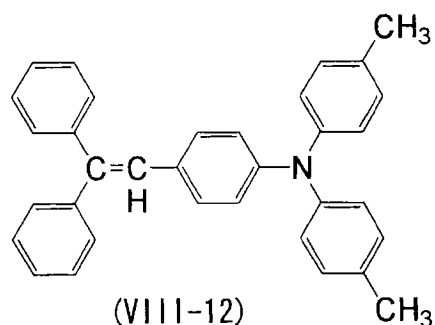
(VIII-10)

[0466]

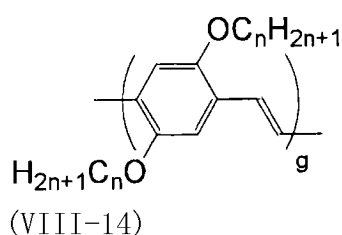
[0467]



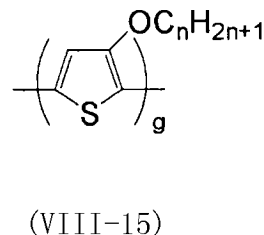
(VIII-11)



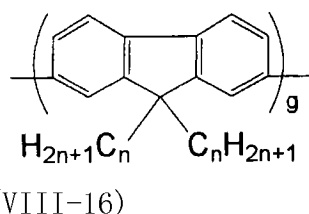
[0468]



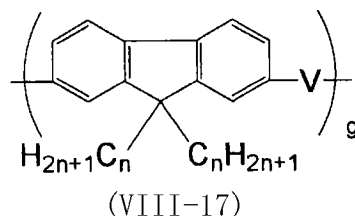
[0469]



[0470]

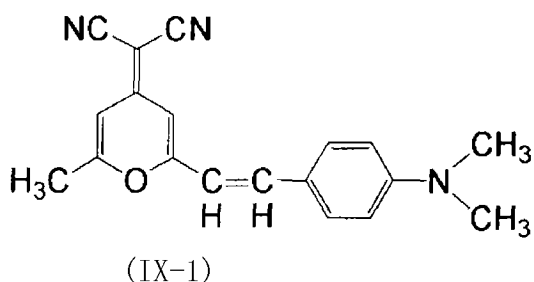


[0471]

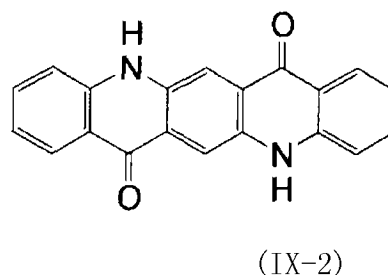


[0472] 此外,为改善元件的耐久性或改善该元件的发光效率,在发光材料或电荷输送性聚酯中,可以掺杂与该发光材料不同的染料化合物作为客材料。该染料化合物的掺杂率为约 0.001 重量%~40 重量%,优选约 0.01 重量%~10 重量%。作为可用于此掺杂的染料化合物,使用与发光材料和电荷输送性聚酯具有优异的相容性且不妨碍发光层的优异的薄膜形成的有机化合物。其例示性实例包括香豆素衍生物、DCM 衍生物、喹吖啶酮衍生物、红荧烯衍生物、卟啉衍生物以及 Ir、Eu 和 Pt 的金属络合物。其优选的具体例包括但不限于来自以下 (IX-1) ~ (IX-6) 的染料化合物。

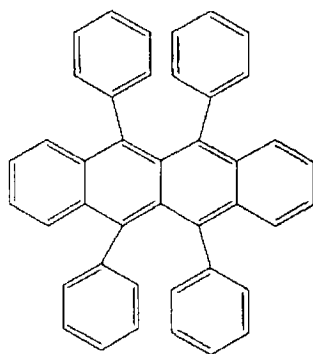
[0473]



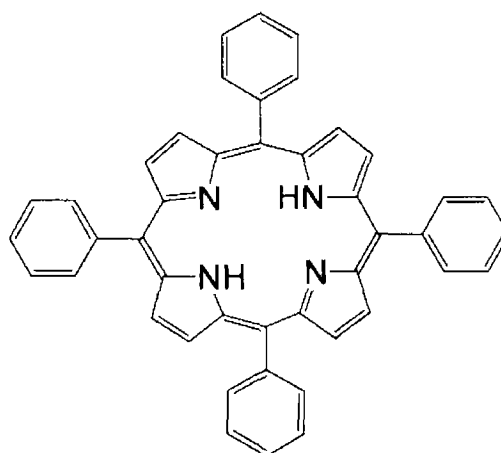
[0474]



[0475]

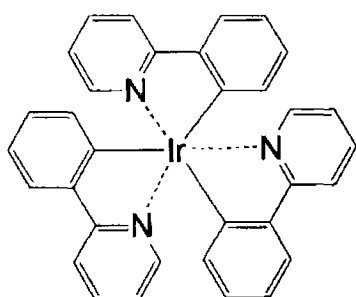


[0476] (IX-3)

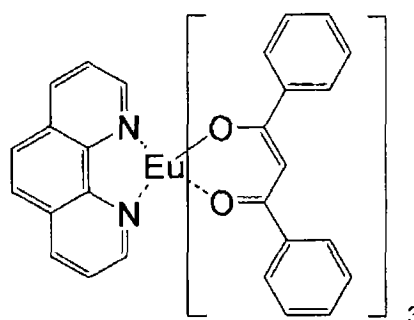


(IX-4)

[0477]



[0478] (IX-5)



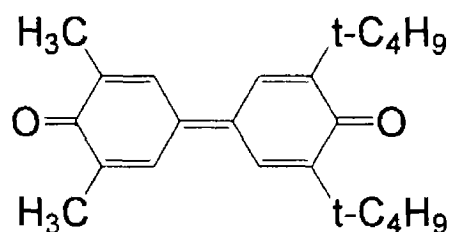
(IX-6)

[0479] 发光层 4 可以由发光材料单独形成；例如为进一步改善电特性和发光特性，上述的电荷输送性聚酯可以以 1 重量%~50 重量%的范围添加并分散在发光材料中；或者在制备发光层之前，可以将除所述电荷输送性聚酯之外的其他电荷输送材料以 1 重量%~50 重量%的范围添加并分散在发光性高分子中。

[0480] 根据用途，具有电荷输送能力的发光层 6 优选含有例如分散在具有附加功能（空穴输送能力或电子输送能力）的电荷输送性聚酯中的以 50 重量%以下的量包含以上 (VI-1) ~ (VI-17) 的发光材料中的任一种作为发光材料的材料。在该情况下，除所述电荷输送性聚酯之外的电荷输送性材料可以以 10 重量%~50 重量%的量分散在有机电致发光元件中以调节注入的空穴和电子的平衡。

[0481] 用于调节电子迁移率的电荷输送性材料，即电子输送性材料，优选为噁二唑衍生物、硝基取代的茚酮衍生物、联苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、亚茚基甲烷衍生物等。其具体的优选例包括以上 (A-1) ~ (A-3) 的化合物。所用的电子输送性化合物优选是与以上的电荷输送性聚酯不具有强烈电子相互作用的有机化合物，其优选例包括但不限于下列化合物 (X)。

[0482]



[0483] (X)

[0484] 为调节空穴迁移率,空穴输送性材料优选是四亚苯基二胺衍生物、三苯基胺衍生物、咪唑衍生物、茈衍生物、芳基脲衍生物、卟啉类化合物等,其具体的优选例包括化合物(IV-1)~(IV-7),不过优选四亚苯基二胺衍生物,因为它们与电荷输送性聚酯的相容性更好。

[0485] 允许真空沉积并具有较低功函数以允许电子注入的金属元素可用于背面电极 7,其特别良好的实例包括镁、铝、银、铟及它们的合金,如氟化锂和氧化锂等金属卤化物,以及金属氧化物。

[0486] 背面电极 7 上可额外设置保护层,以防止装置由于水分或氧气而劣化。用于保护层的具体材料包括:如 In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag 和 Al 等金属;如 MgO、SiO₂ 和 TiO₂ 等金属氧化物;以及如聚乙烯树脂、聚脲树脂和聚酰亚胺树脂等树脂。真空沉积、溅射、等离子聚合、化学气相沉积(CVD)或涂布可以用于形成保护层。

[0487] 图 1~4 所示的有机电致发光元件按照下述方式制备:首先,在预先形成于透明绝缘体基板 1 上的透明电极 2 上,将由各成分溶解在溶剂中而获得的涂布液通过旋涂或浸涂涂布在透明电极 2 上,并根据需要例如通过加热固化所得膜以形成缓冲层。然后,根据各有机电致发光元件的层结构,在透明电极 2 或缓冲层上形成空穴输送层 3、发光层 4、电子输送层 5 和具有电荷输送能力的发光层 6。根据各有机电致发光元件的层结构,在这些层上以特定的顺序层积各层。

[0488] 如上所述,空穴输送层 3、发光层 4、电子输送层 5 和具有电荷输送能力的发光层 6 通过真空沉积用于各层的材料而形成。作为选择,所述层例如通过使用将用于各层的材料溶解在有机溶剂中而得到的涂布液进行旋涂或浸涂而形成。

[0489] 当高分子化合物用作电荷输送性材料和发光材料时,各层优选由涂布液形成,也可以通过喷墨法形成。缓冲层的厚度为 1nm~200nm,优选为 10nm~150nm。

[0490] 空穴输送层 3、发光层 4 和电子输送层 5 的厚度为 20nm~100nm,优选为 30nm~80nm。具有电荷输送能力的发光层 6 的厚度为 20nm~200nm,优选为 30nm~200nm。

[0491] 这些材料(如电荷输送性聚酯和发光材料)可以以分子或颗粒的形式分散。使用涂布液成膜时,为了以分子的形式分散材料,分散溶剂优选是用于这些材料的共同溶剂。另一方面,为了以颗粒的形式分散材料,分散溶剂优选要考虑这些材料的分散性和溶解性。用于以颗粒形式分散材料的手段的实例包括球磨机、砂磨机、涂料摇动器、磨碎机、匀化器和超声波振动。

[0492] 最后,通过在发光层 4、电子输送层 5 或具有电荷输送能力的发光层 6 上进行真空沉积而形成背面电极 7,由此得到图 1~4 所示的有机电致发光元件。

[0493] - 显示介质 -

[0494] 下面进一步描述示例性实施方式的显示介质的构成。

[0495] 示例性实施方式的显示介质包括示例性实施方式的有机电致发光元件,和用于驱动该有机电致发光元件的驱动手段。

[0496] 具体而言,如图 1~4 中所示,所述显示介质例如由有机电致发光元件的一对电极(透明电极 2、背面电极 7),和用作驱动手段以在所述一对电极之间施加直流电压的电压施加装置 9 组成。

[0497] 例如,通过在所述一对电极之间以 $1\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度施加 $4\text{V} \sim 20\text{V}$ 的直流电压,电压施加装置 9 驱动有机电致发光元件以使其发光。

[0498] 就最小单位(一个像素单位)的结构对示例性实施方式的有机电致发光元件进行说明。例如,该实施方式应用于显示介质,其中,像素单位(有机电致发光元件)配置成矩阵状和/或线段状。当有机电致发光元件配置成矩阵状时,可以仅仅将电极配置成矩阵状,也可以将电极和有机化合物层均配置为矩阵状。在示例性实施方式中,当有机电致发光元件配置成线段状时,可以仅仅将电极配置成线段状,也可以将电极和有机化合物层均配置为线段状。矩阵状或线段状的有机化合物层容易通过喷墨法形成。

[0499] 用于该显示介质的驱动系统可采用传统公知的技术,例如,简单矩阵驱动系统,其中配置多个行电极和列电极,在扫描下根据对应于各行电极的图像数据整体驱动列电极,或者采用对各像素配置像素电极的有源矩阵驱动系统。在此将 2008 年 3 月 25 日提交的日本特许申请 2008-079128 号的公开内容援引加入。

[0500] 实施例

[0501] 下面参考实施例对本发明的示例性实施方式进行具体说明。不过,本发明并不限于这些实施例。

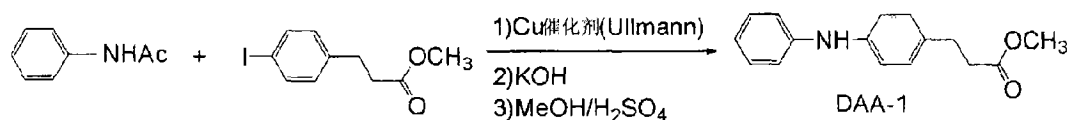
[0502] (实施例 A1)

[0503] 《合成例 1》

[0504] -DAA-1 的合成-

[0505] 乙酰苯胺 (25.0g, 反应式左侧所示的化合物)、4-碘代苯丙酸甲酯 (64.4g, 反应式左侧所示的化合物)、碳酸钾 (38.3g)、五水合硫酸铜 (2.3g) 和正十三烷 (50ml) 导入 500-ml 的三颈烧瓶中,在氮气流中在搅拌下在 230°C 加热 20 小时。反应完成后,向烧瓶中添加氢氧化钾 (15.6g) 的乙二醇 (300ml) 溶液,在氮气流中将烧瓶加热回流 3.5 小时,冷却至室温 (25°C)。将反应液倒入 1L 的蒸馏水中,并用盐酸中和,以使晶体沉淀。通过抽滤收集晶体,用水洗涤,随后转移至 1L 烧瓶中。在烧瓶中加入甲苯 (500ml),加热回流,通过共沸除去水。随后,加入浓硫酸 (1.5ml) 的甲醇 (300ml) 溶液,在氮气流中加热回流 5 小时。反应完成后,用甲苯萃取有机层,并用蒸馏水洗涤。然后,将有机层用无水硫酸钠干燥,在减压下蒸发以除去溶剂,然后用己烷重结晶,由此得到 36.5g 的反应式右侧所示的化合物 (DAA-1)。

[0506]

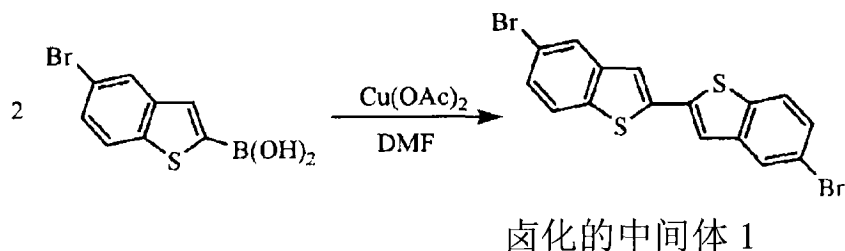


[0507] - 卤化的中间体 1 的合成 -

[0508] 将非专利文献“J. Org. Chem., 68, 26, 2003”中记载的芳基硼酸转化为二聚物,由此通过以下步骤合成对应于式 (II-1) 中的基团 X 的中间体化合物 (反应式右侧所示的化合物 (卤化的中间体 1))。

[0509] 首先,将乙酸铜 (II) (9.1g) 和 DMF (二甲基甲酰胺) 200ml 导入 500-ml 的配有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的三颈烧瓶中,在磁力搅拌下向其中添加 5-溴苯并 [b] 噻吩 -2- 硼酸 (由 Frontier Scientific, Inc. 制造,反应式左侧所示的化合物) (25.7g),随后在磁力搅拌下加热回流 1 小时。然后,薄层色谱 (TLC, 己烷 / 乙酸乙酯 = 3/1 (体积比))

确认 5-溴苯并[b]噻吩-2-硼酸点消失,然后通过硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=5/1(体积比))进行纯化,随后于 50℃真空干燥 15 小时,由此得到卤化的中间体 1。产率为 40%。
[0510]

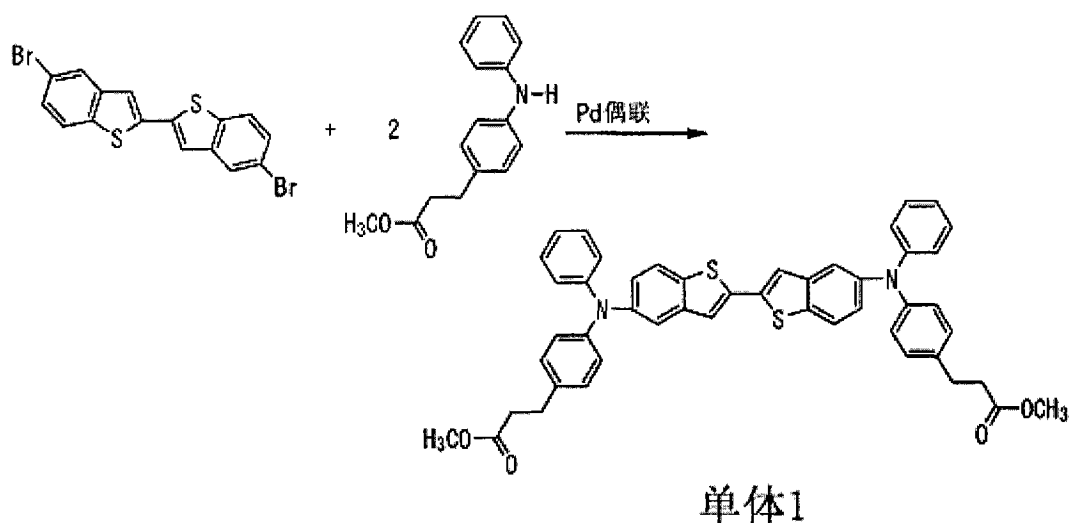


[0511] - 单体 1 的合成 -

[0512] 将 DAA-1 (8.0g)、卤化的中间体 1 (6.4g)、醋酸钯 (II) (170mg) 和碳酸铷 (21g) 导入 200-ml 的配有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的三颈烧瓶中,并用 50ml 的二甲苯溶解。随后,快速添加三叔丁基膦 (1.2g),在磁力搅拌下在氮气气氛中加热回流 9 小时。

[0513] 之后,TLC(己烷/乙酸乙酯=3/1(体积比))确认由卤化的中间体 1 产生的点消失,将溶液冷却至室温(25℃)。通过硅藻土抽滤除去无机物后,溶液用 100ml 1N 稀盐酸洗涤,然后用每份 200ml 的水洗涤三次,最后用 200ml 饱和食盐水洗涤。溶液用无水硫酸钠干燥后,用硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=3/1(体积比))进行纯化,然后在 70℃真空干燥 15 小时,由此得到反应式右侧所示的化合物(单体 1)。产率为 63%。

[0514]



[0515] - 示例性化合物 (1) 的合成 -

[0516] 将 1.5g 单体 1、10ml 乙二醇和 0.02g 四丁氧基钛导入 50ml 三颈茄状烧瓶中,在氮气气氛中在搅拌下于 210℃加热 6 小时。

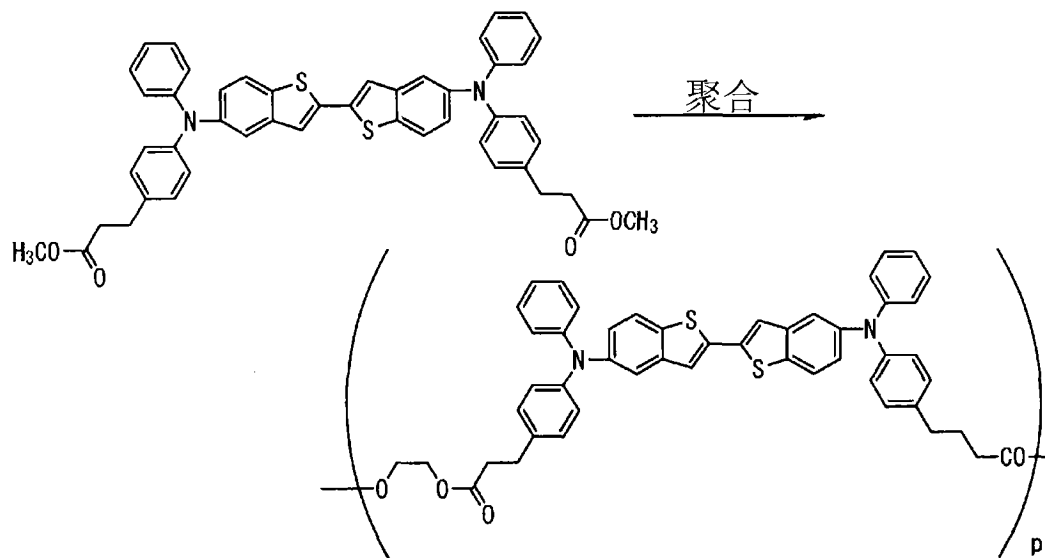
[0517] TCL 确认单体 1 的消失后,将压力降至 40Pa,在通过蒸发除去乙二醇的同时将溶液加热至 200℃以进行反应 7 小时。之后,将溶液冷却至室温(25℃),溶解在 50ml 四氢呋喃中,并用 0.5 μm 聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤器过滤除去不溶物。在减压下通过蒸发收集滤出液,溶解在 300ml 一氯苯中,用 300ml 的 1N 稀盐酸洗涤,然后用 500ml 水洗涤三次。

[0518] 随后,在减压下蒸发一氯苯溶液直至减少至 30ml,并将其滴入 800ml 的混合溶剂(乙酸乙酯/甲醇=1/5(体积比))中,从而使聚合物析出。得到的聚合物通过过滤收集,用甲醇洗涤,于 70℃真空干燥 16 小时,从而得到 1.1g 的聚合物[示例性化合物 (1),反应

式右侧所示的化合物]。

[0519] 该聚合物的分子量由凝胶渗透色谱 (GPC) (商品名:HLC-8120GPC, 由 Tosoh Corporation 制造) 测定; $M_w = 7.3 \times 10^4$ (按照苯乙烯换算), $M_w/M_n = 1.43$, 根据单体的分子量计算的聚合度 p 约为 88。

[0520]



示例性化合物 (1)

[0521] < 有机电致发光元件的制造 >

[0522] 具有厚度为 150nm 的 ITO 膜的玻璃基板 (无碱玻璃基板, 尺寸为 25mm×25mm, 厚度为 0.7mm, 由三容真空社制造) 利用条形光掩模通过光刻法图案化, 然后刻蚀, 由此形成宽度为 2mm 的 ITO 电极。随后, 将涂有 ITO 的玻璃基板依次用中性洗涤液、纯水、丙酮 (电子工业用, 由关东化学制造) 和异丙醇 (电子工业用, 由关东化学制造) 超声清洗各 5 分钟, 然后用旋涂机干燥。

[0523] 洗涤后, 将含有 5 重量% 电荷输送性聚酯 [示例性化合物 (1)] 的一氯苯溶液 (通过 0.1 μm PTFE 过滤器过滤的溶液) 通过浸涂施用在基板的涂有 ITO 的一侧上以形成厚度为 0.050 μm 的空穴输送层。

[0524] 随后, 将作为发光材料的化合物 (VI-1) 通过气相沉积施用于空穴输送层的表面上, 以形成厚度为 0.055 μm 的发光层。随后, 将具有条形孔的金属掩模放置在发光层上, 通过共沉积来沉积 Mg-Ag 合金, 以形成宽度为 2mm 且厚度为 0.15 μm 的背面电极, 从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉, 由此得到有机电致发光元件。有机电致发光元件的有效面积为 0.04cm²。

[0525] (实施例 A2)

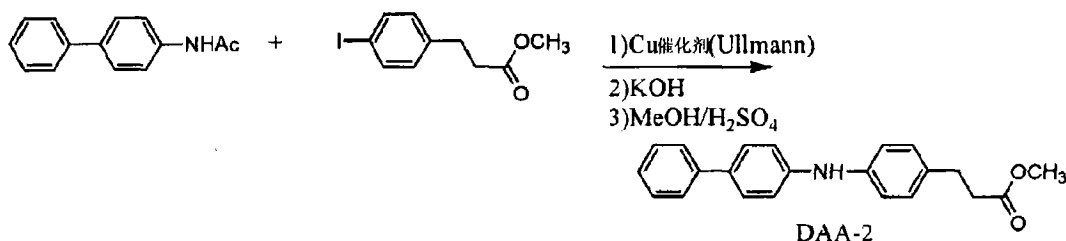
[0526] 《合成例 2》

[0527] -DAA-2 的合成 -

[0528] 将 4-苯基乙酰苯胺 (4.0g, 反应式左侧所示的化合物)、4-碘代苯丙酸甲酯 (6.4g, 反应式左侧所示的化合物)、碳酸钾 (3.9g) 和五水合硫酸铜 (0.40g) 导入 100ml 的配有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的三颈烧瓶中, 并用邻二氯苯 (20ml) 溶解。在氮气气氛中在搅拌下于 185℃ 加热混合物 13 小时。反应完成后, 向烧瓶中加入氢氧化钾 (1.3g) 的乙

二醇 (25ml) 溶液,在氮气气氛中加热回流 5 小时。反应完成后,溶液冷却至 25℃,倒入水 (200ml) 中,用盐酸中和以使晶体析出。晶体通过过滤收集,用水洗涤,然后转移至 1L 烧瓶中。将甲苯 (300ml) 加入烧瓶中,回流下加热,并通过共沸除水。随后,加入甲醇 (100ml) 和浓硫酸 (0.5ml),并在氮气流中加热回流 3 小时。反应完成后,将烧瓶内容物倒入蒸馏水中,用甲苯萃取。甲苯层用蒸馏水洗涤,用无水硫酸钠干燥。随后,通过在减压下蒸发除去溶剂,然后用乙酸乙酯和己烷的混合溶液进行重结晶,由此得到 3.2g 的反应式右侧所示的化合物 (DAA-2)。

[0529]



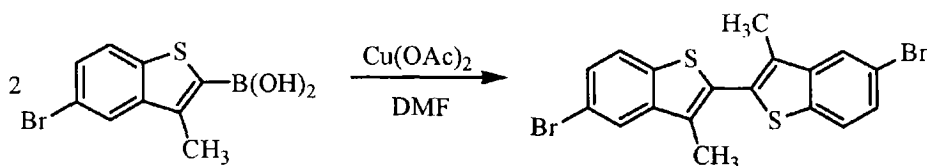
[0530] - 卤化的中间体 2 的合成 -

[0531] 将非专利文献“J. Org. Chem., 68, 26, 2003”中记载的芳基硼酸转化为二聚物,由此通过以下步骤合成对应于式 (II-1) 中的基团 X 的中间化合物 (反应式右侧所示的化合物 (卤化的中间体 2))。

[0532] 首先,将乙酸铜 (II) (3.6g) 和 200ml DMF (二甲基甲酰胺) 导入 500ml 的配有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的三颈烧瓶中,在磁力搅拌下向其中添加 5-溴苯并 [b] 噻吩 -2- 硼酸 (反应式左侧所示的化合物) (10.8g),随后在磁力搅拌下加热回流 1 小时。

[0533] 随后, TLC (己烷 / 乙酸乙酯 = 3/1 (体积比)) 确认 5-溴苯并 [b] 噻吩 -2- 硼酸点消失,然后通过硅胶柱色谱 (己烷 / 乙酸乙酯 = 5/1 (体积比)) 进行纯化,随后于 50℃ 真空干燥 15 小时,由此得到卤化的中间体 2。产率为 60%。

[0534]

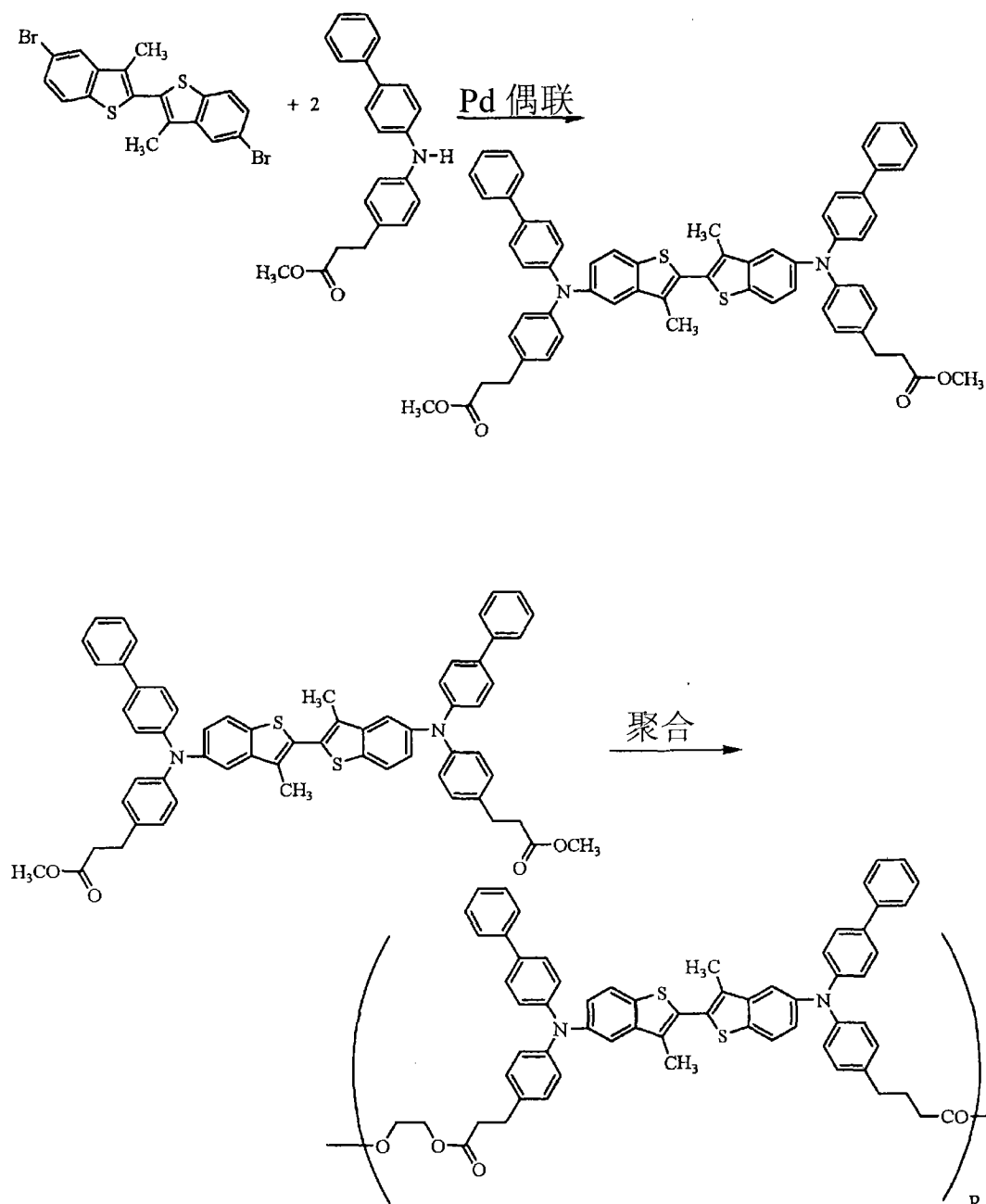


卤化的中间体 2

[0535] - 示例性化合物 (17) 的合成 -

[0536] 以基本类似于合成例 1 的方法进行合成,不同之处在于使用 DAA-2 代替 DAA-1,使用卤化的中间体 2 代替卤化的中间体 1,由此得到 1.2g 反应式右侧所示的聚合物 (示例性化合物 (17))。该聚合物的分子量由 GPC 测定; $M_w = 8.8 \times 10^4$ (按照苯乙烯换算), $M_w/M_n = 1.32$,根据单体的分子量计算的聚合度 p 约为 87。

[0537]



示例性化合物(17)

[0538] < 有机电致发光元件的制造 >

[0539] 将包含 1 重量份示例性化合物 (17)、4 重量份聚 (N- 乙烯基咔唑) 和 1 重量份化合物 (VIII-1) 的 10 重量%二氯甲烷溶液 (经 $0.1\ \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤的溶液) 通过旋涂施用在与实施例 A1 中所用相同的具有 ITO 电极的玻璃基板的电极侧上, 由此形成厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的具有电荷输送性质的发光层。

[0540] 该层充分干燥后, 通过共沉积来沉积 Mg-Ag 合金, 以形成宽度为 2mm 且厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的背面电极, 从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉, 由此得到有机电致发光元件。有机电致发光元件的有效面积为 0.04cm^2 。

[0541] (实施例 A3)

[0542] 《合成例 3》

[0543] - 中间体 3-1 的合成 -

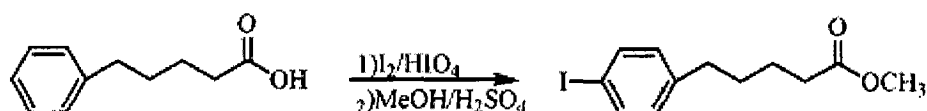
[0544] 将 21.4g 的 5-苯基戊酸（反应式左侧所示的化合物）、12.1g 碘、4.6g 高碘酸二水合物导入 300ml 三颈烧瓶中，然后向其中添加 2ml 硫酸、80ml 乙酸和 15ml 水的混合溶液。

[0545] 在 80℃ 搅拌 2 小时后，将烧瓶内容物倒入 1L 烧杯中的 500ml 纯水中。通过抽滤收集析出的晶体。所述晶体用 500ml 10 重量%的硫代硫酸钠的水溶液洗涤两次，然后用纯水洗涤直至中性。随后，得到的晶体在 50℃ 真空干燥 15 小时以获得 30g 的 5-(4-碘代苯基)戊酸。

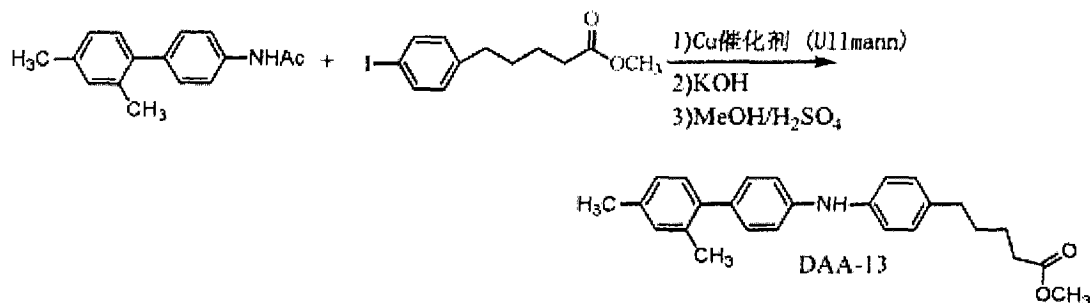
[0546] 将得到的晶体（5-(4-碘代苯基)戊酸）放入 300ml 三颈烧瓶中，在其中加入 100ml 甲苯。然后加入 20ml 甲醇与 2ml 硫酸的混合溶液，在回流下搅拌 1 小时。随后，从除水管中蒸除甲醇，加入 500ml 纯水，分离甲苯层和水层。甲苯层用纯水洗涤直至中性，然后用硫酸钠干燥。干燥后，在减压下蒸除甲苯以得到无色晶体。得到的晶体用甲苯/己烷进行重结晶，由此得到 25g 的反应式右侧所示的化合物（中间体 3-1）。

[0547] 随后，进行合成例 1 的步骤，不同之处在于使用 4-(2,4-二甲基)-苯基乙酰苯胺代替乙酰苯胺，使用中间体 3-1 代替 4-碘代苯丙酸甲酯，由此得到 DAA-13。

[0548]



中间体3-1

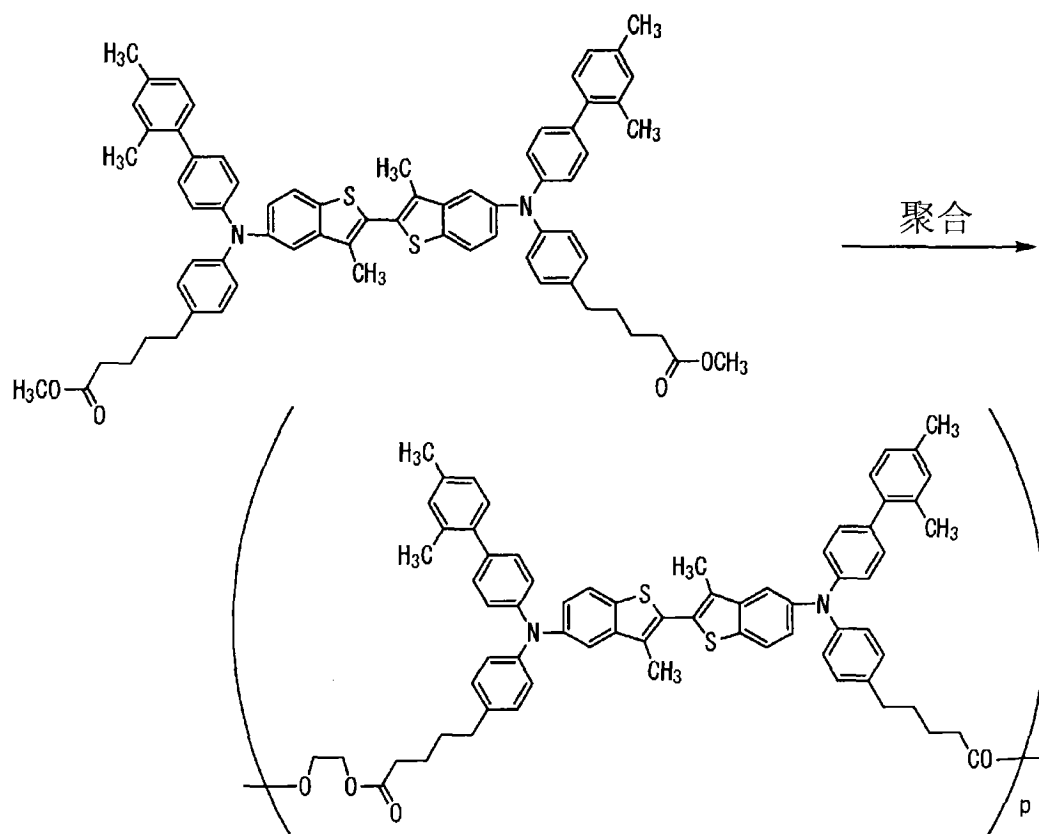


[0549] - 示例性化合物 (9) 的合成 -

[0550] 随后，以基本类似于合成例 1 的方法进行合成，不同之处在于使用 DAA-13 代替 DAA-1，使用卤化的中间体 2 代替卤化的中间体 1，由此得到 1.4g 的反应式右侧所示的聚合物。

[0551] 该聚合物的分子量由 GPC 测定； $M_w = 9.8 \times 10^4$ （按照苯乙烯换算）， $M_w/M_n = 1.15$ ，根据单体的分子量计算的聚合度 p 约为 87。

[0552]



示例性化合物(9)

[0553] < 有机电致发光元件的制造 >

[0554] 将电荷输送性聚酯 [示例性化合物 (9)] 施用在与实施例 A1 中所用相同的具有 ITO 电极的玻璃基板的电极侧上, 由此形成厚度为 $0.050\ \mu\text{m}$ 的空穴输送层。

[0555] 随后, 以 $0.065\ \mu\text{m}$ 的厚度施用示例性化合物 (VIII-1) 和化合物 (IX-1) 以形成发光层, 以 $0.030\ \mu\text{m}$ 的厚度施用化合物 (A-1) 以形成电子输送层。随后, 通过共沉积来沉积 Mg-Ag 合金, 以形成宽度为 2mm 且厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的背面电极, 从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉, 由此得到有机电致发光元件。有机电致发光元件的有效面积为 0.04cm^2 。

[0556] (实施例 A4)

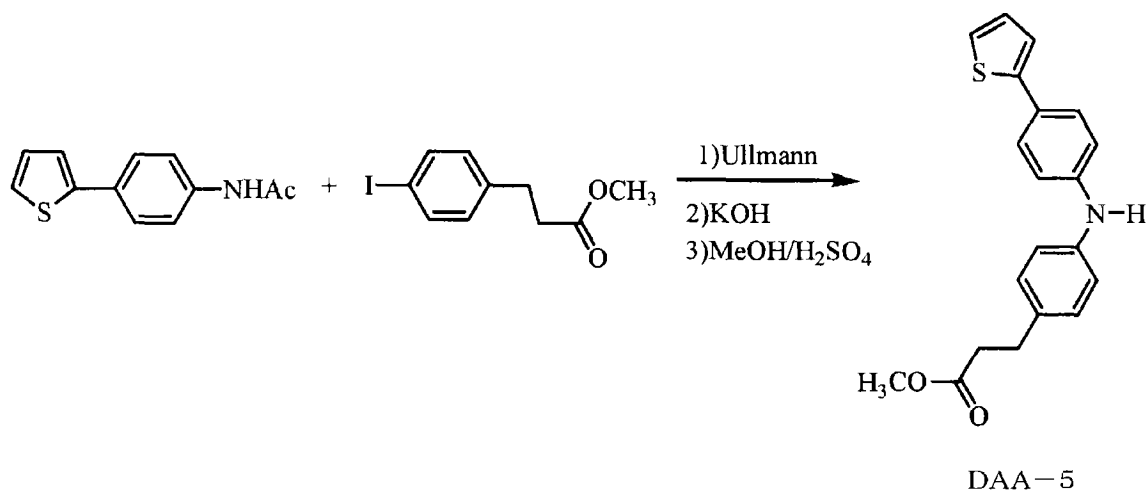
[0557] 《合成例 4》

[0558] - 示例性化合物 (42) 的合成 -

[0559] -DAA-5 的合成 -

[0560] 将 4-(2-噻吩基) 苯基乙酰苯胺 (43g, 反应式左侧所示的化合物)、4-碘代苯丙酸甲酯 (64g, 反应式左侧所示的化合物)、碳酸钾 (33g) 和五水合硫酸铜 (6.0g) 导入 100ml 的配有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的三颈烧瓶中, 并用邻二氯苯 (50ml) 溶解。在氮气气氛中, 将溶液于 180°C 加热 10 小时。反应完成后, 加入氢氧化钾 (17g) 的乙二醇 (200ml) 溶液, 在氮气气氛中加热回流 3 小时。反应完成后, 将溶液冷却至 25°C , 倒入纯水 (500ml) 中, 用盐酸中和以析出晶体。晶体通过过滤收集, 用水洗涤, 然后转移至 2L 烧瓶中。在烧瓶中加入甲苯 (500ml), 加热回流, 通过共沸除水。随后, 将甲醇 (100ml) 和浓硫酸 (0.5ml) 加入烧瓶中, 并在氮气流中回流加热 3 小时。反应完成后, 将烧瓶内容物倒入蒸馏水中, 用甲苯萃取。甲苯层用蒸馏水洗涤, 用无水硫酸钠干燥。通过在减压下蒸发除去溶剂, 然后用乙酸乙酯和己烷的混合溶液进行重结晶, 由此得到 35g 的反应式右侧所示的化合物 (DAA-5)。

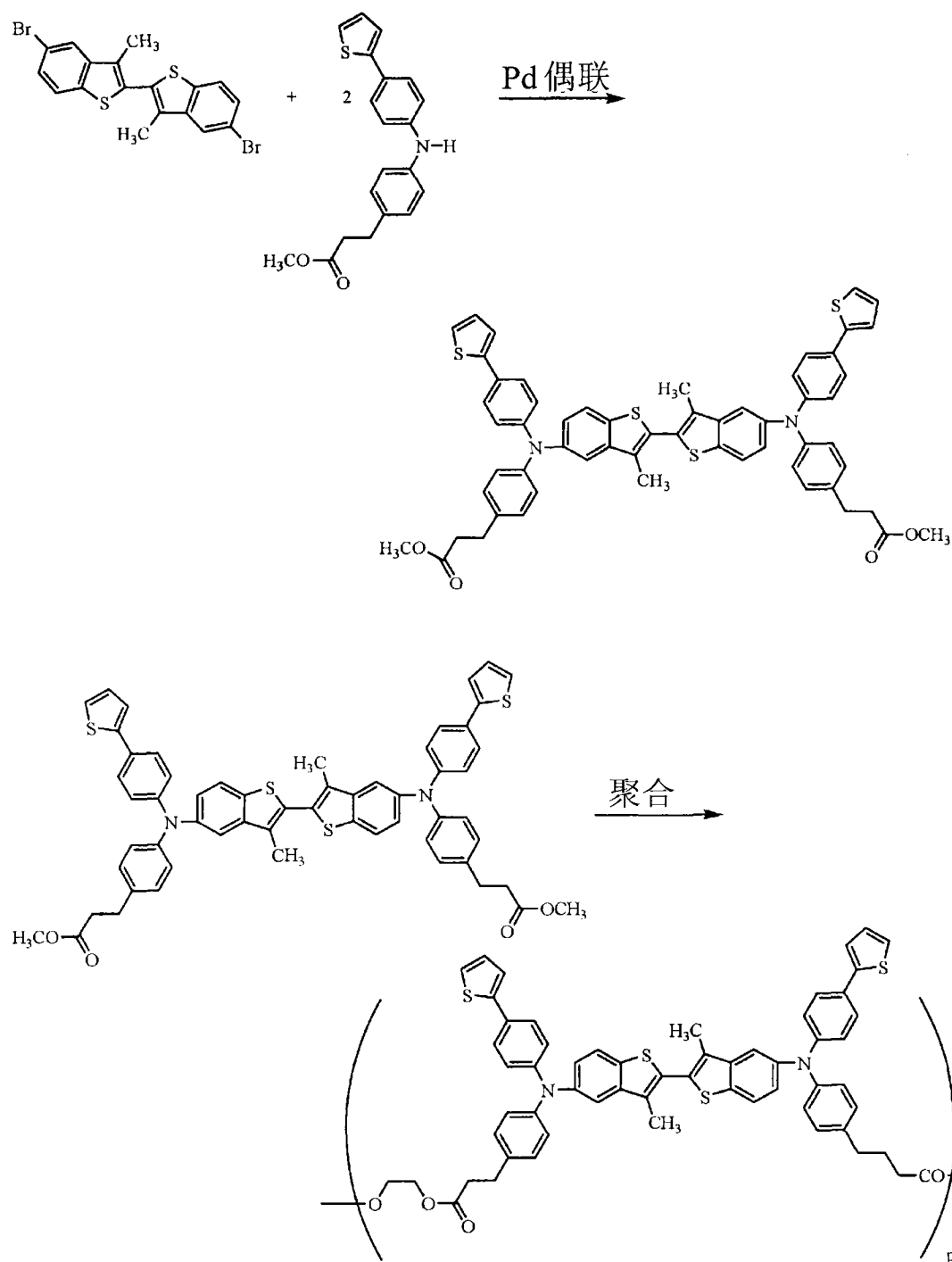
[0561]



[0562] - 示例性化合物 (42) 的合成 -

[0563] 以基本类似于合成例 1 的方法进行合成,不同之处在于使用 DAA-5 代替 DAA-1,使用卤化的中间体 2 代替卤化的中间体 1,由此得到 1.1g 的反应式右侧所示的聚合物(示例性化合物 (42))。该聚合物的分子量由 GPC 测定; $M_w = 9.1 \times 10^4$ (按照苯乙烯换算), $M_w/M_n = 1.14$,根据单体的分子量计算的聚合度 p 约为 86。

[0564]



示例性化合物(42)

[0565] < 有机电致发光元件的制造 >

[0566] 将电荷输送性聚酯 [示例性化合物 (42)] 通过喷墨法施用在与实施例 A1 中所用相同的具有 ITO 电极的玻璃基板的电极侧上, 由此形成厚度为 $0.050\ \mu\text{m}$ 的空穴输送层。

[0567] 随后, 通过旋涂施用包含 1 重量份化合物 (VIII-17) 和 1 重量份化合物 (IX-5) 的 10 重量% 二氯甲烷溶液 (经 $0.1\ \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤的溶液) 以形成厚度为 $0.065\ \mu\text{m}$ 的发光层。化合物 (VIII-17) 具有的结构中, $n = 4$, $g = 200$, V 是由式 (30) (其中 $c = 0$, R_{16} 是氢原子) 表示的化合物。充分干燥后, 沉积 Ca 至厚度为 $0.08\ \mu\text{m}$, 然后沉积 Al 至厚度为

0.15 μm 以形成宽度为 2mm 且总厚度为 0.23 μm 的背面电极,从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉,由此得到有机电致发光元件。有机电致发光元件的有效面积为 0.04 cm^2 。

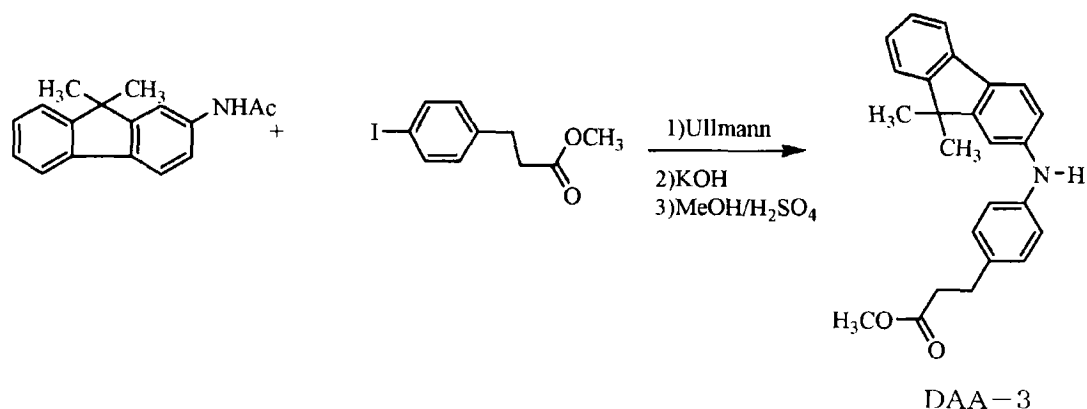
[0568] (实施例 A5)

[0569] 《合成例 5》

[0570] -DAA-3 的合成-

[0571] 将 9,9-二甲基-2-乙酰氨基芴 (5.0g, 反应式左侧所示的化合物)、4-碘代苯丙酸甲酯 (6.0g, 反应式左侧所示的化合物)、碳酸钾 (4.1g) 和五水合硫酸铜 (0.41g) 导入 100ml 的配有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的三颈烧瓶中,并用邻二氯苯 (20ml) 溶解。在氮气气氛中,将溶液于 185 $^{\circ}\text{C}$ 加热 13 小时。反应完成后,加入氢氧化钾 (1.5g) 的乙二醇 (30ml) 溶液,在氮气气氛中加热回流 5 小时。反应完成后,将溶液冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$,倒入纯水 (200ml) 中,用盐酸中和以析出晶体。晶体通过过滤收集,用水洗涤,然后转移至 1L 烧瓶中。在烧瓶中加入甲苯 (300ml),加热回流,通过共沸除水。随后,将甲醇 (100ml) 和浓硫酸 (0.5ml) 加入烧瓶中,并在氮气流中加热回流 3 小时。反应完成后,将烧瓶内容物倒入蒸馏水中,用甲苯萃取。甲苯层用蒸馏水洗涤,用无水硫酸钠干燥。通过在减压下蒸发除去溶剂,然后用乙酸乙酯和己烷的混合溶液进行重结晶,由此得到 5.0g 的反应式右侧所示的化合物 (DAA-3)。

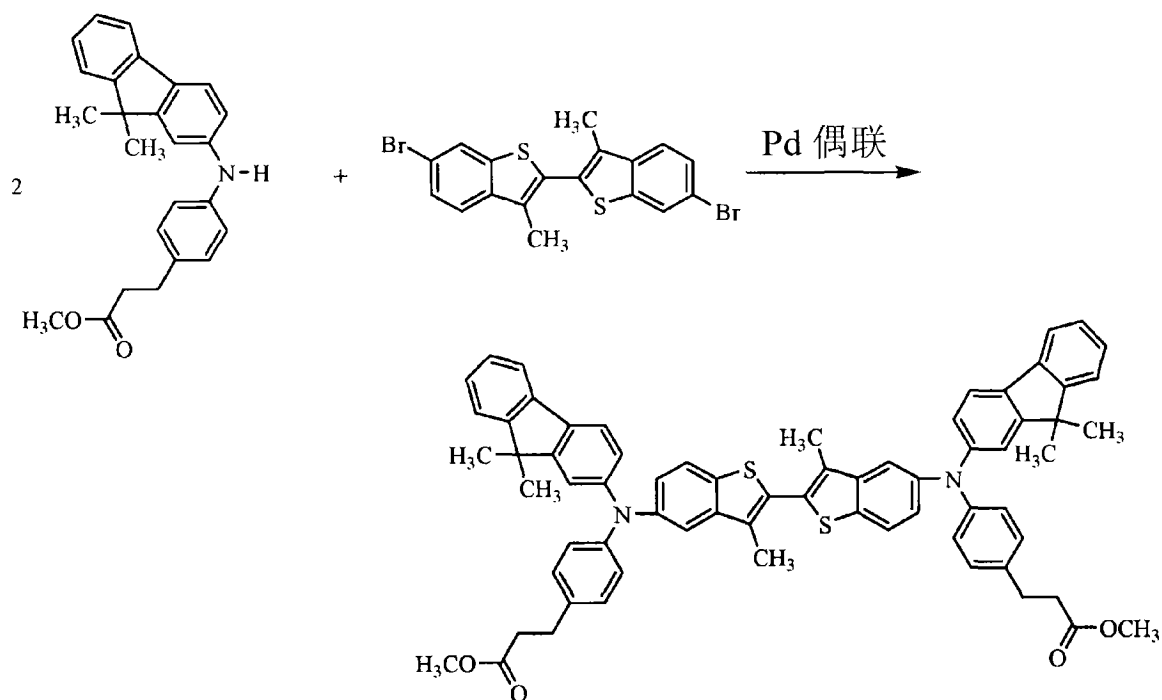
[0572]



[0573] -示例性化合物 (25) 的合成-

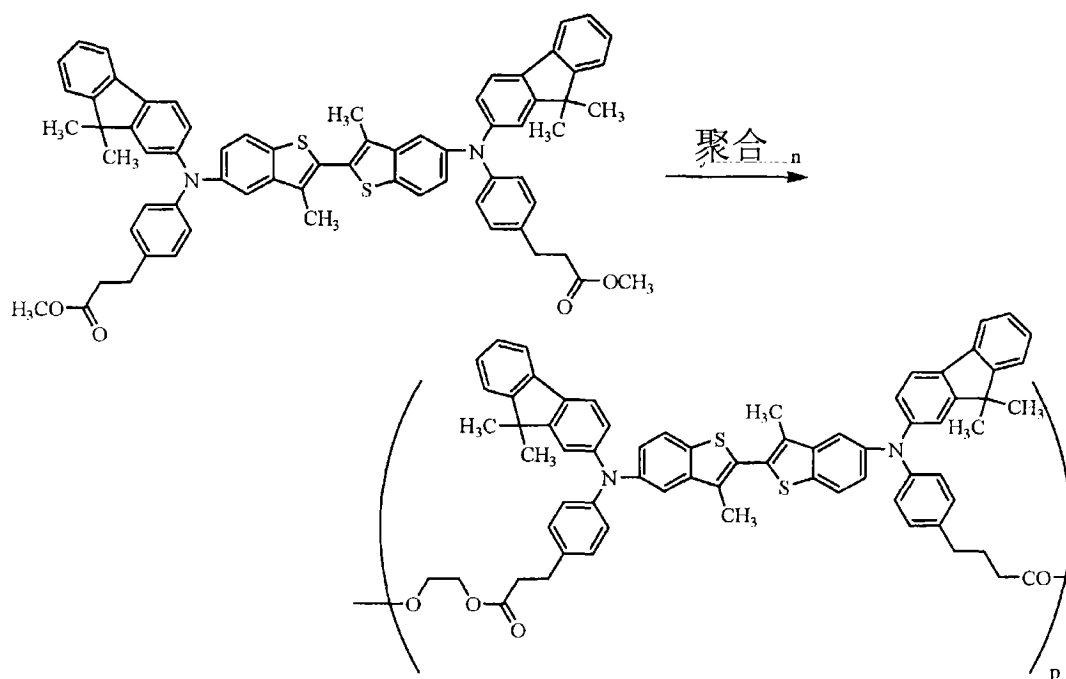
[0574] 以基本类似于合成例 1 的方法进行合成,不同之处在于使用 DAA-3 代替 DAA-1,使用卤化的中间体 2 代替卤化的中间体 1,由此得到反应式右侧所示的单体。

[0575]



[0576] 随后,以基本类似于合成例 1 的方法进行合成,不同之处在于使用上述单体代替单体 1,由此得到 1.8g 的反应式右侧所示的聚合物(示例性化合物(25))。该聚合物的分子量由 GPC 测定; $M_w = 7.7 \times 10^4$ (按照苯乙烯换算), $M_w/M_n = 1.26$,根据单体的分子量计算的聚合度 p 约为 70。

[0577]



示例性化合物(25)

[0578] < 有机电致发光元件的制造 >

[0579] 以基本类似于实施例 A4 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用示例性化合物(25)代替示例性化合物(42)。

[0580] (实施例 A6)

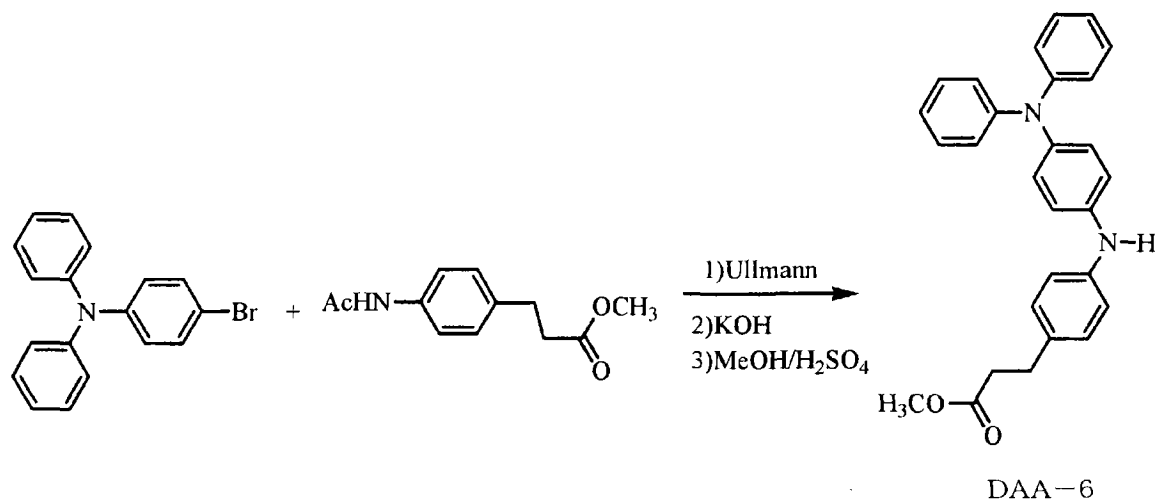
[0581] 《合成例 6》

[0582] - 示例性化合物 (34) 的合成 -

[0583] -DAA-6 的合成 -

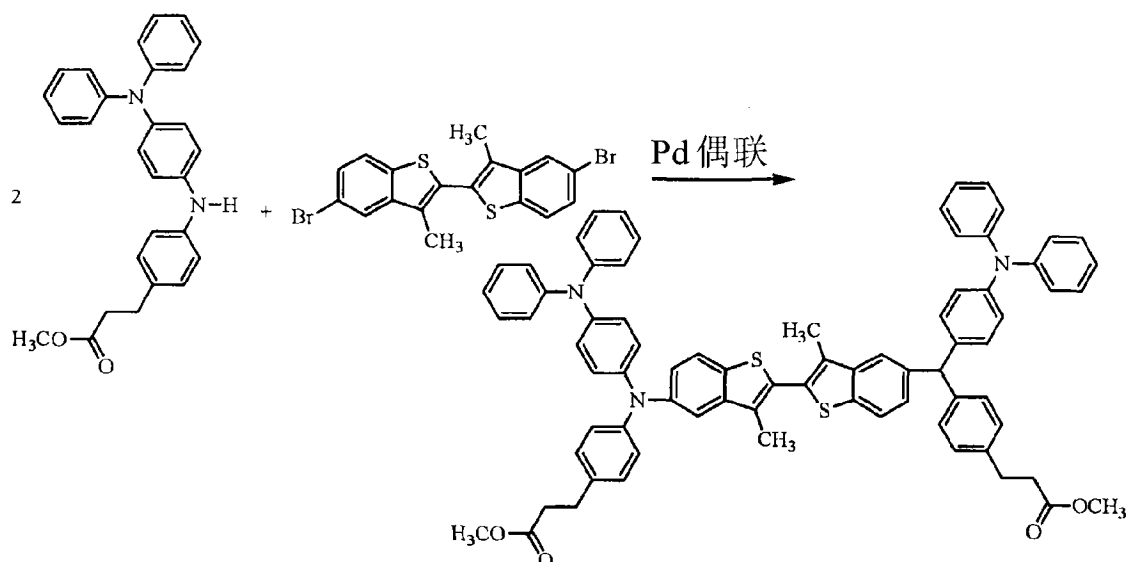
[0584] 将 4- 溴代三苯基胺 (18g, 由 Aldrich 制造, 反应式左侧所示的化合物)、4- 乙酰氨基苯丙酸甲酯 (11g, 反应式左侧所示的化合物)、碳酸钾 (8.3g) 和五水合硫酸铜 (2.0g) 导入 300ml 的配有温度计、冷凝器和磁力搅拌器的三颈烧瓶中, 并用邻二氯苯 (300ml) 溶解。在氮气气氛中, 将溶液于 185℃ 加热 11 小时。反应完成后, 加入氢氧化钾 (4.0g) 的乙二醇 (50ml) 溶液, 在氮气气氛中加热回流 5 小时。反应完成后, 溶液冷却至 25℃, 倒入纯水 (300ml) 中, 用盐酸中和以析出晶体。晶体通过过滤收集, 用水洗涤, 然后转移至 1L 烧瓶中。在烧瓶中加入甲苯 (300ml), 回流加热, 通过共沸除水。随后, 将甲醇 (100ml) 和浓硫酸 (0.5ml) 加入烧瓶中, 并在氮气流中加热回流 3 小时。反应完成后, 将烧瓶内容物倒入蒸馏水中, 用甲苯萃取。甲苯层用蒸馏水洗涤, 用无水硫酸钠干燥。通过在减压下蒸发除去溶剂, 然后用乙酸乙酯和己烷的混合溶液进行重结晶, 由此得到 11g 的反应式右侧所示的化合物 (DAA-6)。

[0585]



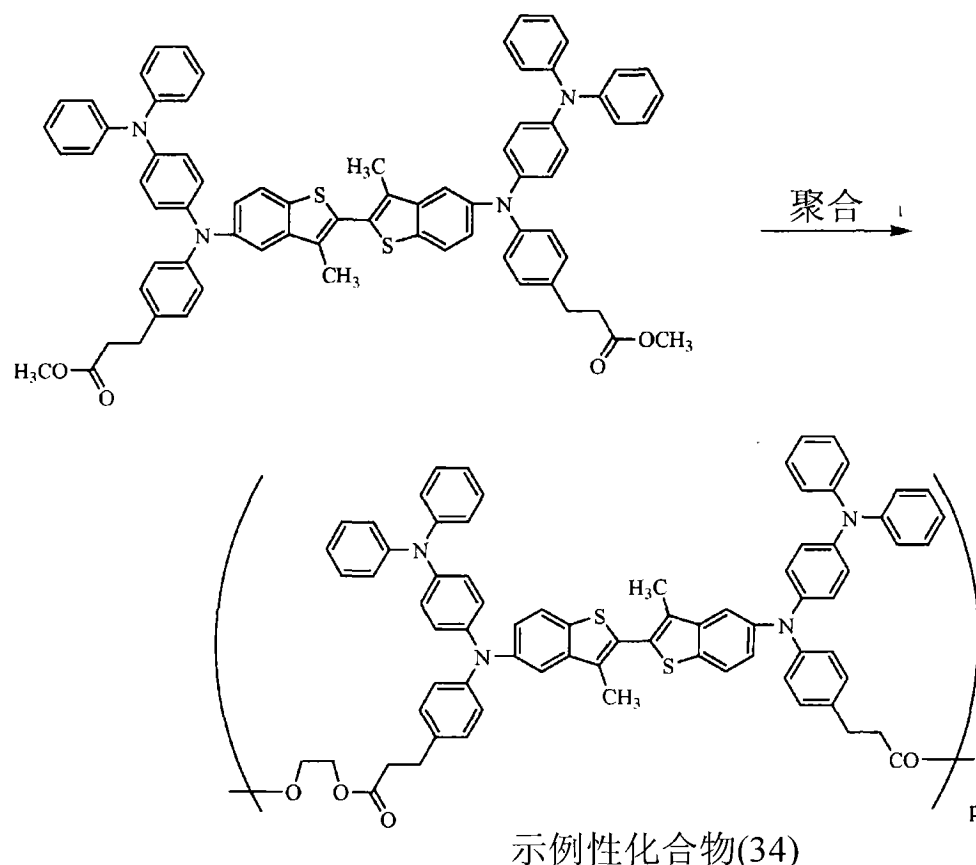
[0586] 以基本类似于合成例 1 的方法进行合成, 不同之处在于使用 DAA-6 代替 DAA-1, 使用卤化的中间体 2 代替卤化的中间体 1, 由此得到反应式右侧所示的单体。

[0587]



[0588] 随后,以基本类似于合成例 1 的方法得到 1.5g 的反应式右侧所示的示例性化合物 (34)。该聚合物的分子量由 GPC 测定; $M_w = 9.7 \times 10^4$ (按照苯乙烯换算), $M_w/M_n = 1.55$, 根据单体的分子量计算的聚合度 p 约为 81。

[0589]



[0590] < 有机电致发光元件的制造 >

[0591] 以基本类似于实施例 A2 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用示例性化合物 (34) 代替示例性化合物 (17)。

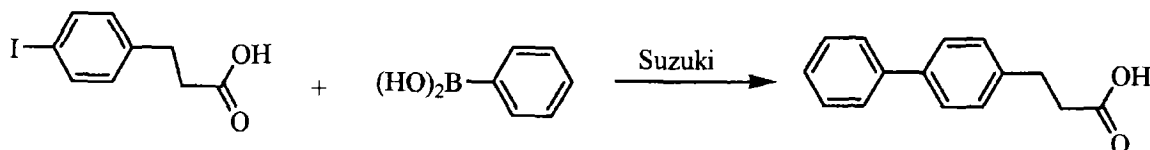
[0592] (实施例 A7)

[0593] 《合成例 7》

[0594] - 中间体 7-1 的合成 -

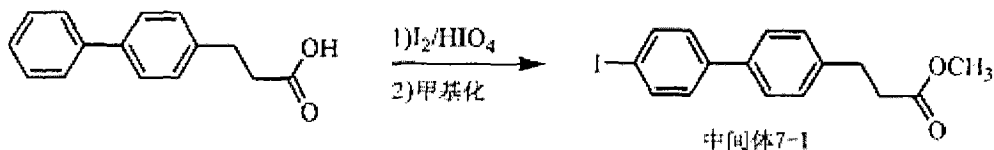
[0595] 在氮气气氛中,将四(三苯基膦)钯(0)(18.7g)和 1L 四氢呋喃(THF)导入配有温度计、冷凝器和搅拌机的 101 可分离式烧瓶中,然后搅拌。在烧瓶中添加羧酸钠水溶液,该溶液是通过将 4-碘代苯基丙酸(441g,反应式右侧所示的化合物)溶解在 1L 氢氧化钠水溶液(1600ml)中而制得。然后依次添加 2M 的碳酸钠水溶液(1600ml)和苯基硼酸(214g,反应式右侧所示的化合物)在 800ml THF 中的溶液。该溶液在氮气气氛中回流 3 小时,冷却至 25℃,然后向溶液中加入 500ml 盐酸以获得 pH 1。水溶液用 2.5L 乙酸萃取,乙酸乙酯层用每份 3L 的纯水洗涤三次,再用 3L 饱和食盐水洗涤一次。溶液用硫酸钠干燥,过滤,在减压下蒸除溶剂。析出的晶体用 1L 沸腾的己烷洗涤。得到的粗晶体用二异丙基醚重结晶,由此获得 300g 联苯丙酸(反应式右侧所示的化合物)。产率为 83%。

[0596]



[0597] 以基本类似于中间体 3-1 合成的方法进行合成,不同之处在于使用联苯丙酸代替 5-苯基戊酸,由此得到反应式右侧所示的化合物(中间体 7-1)。产率为 60%。

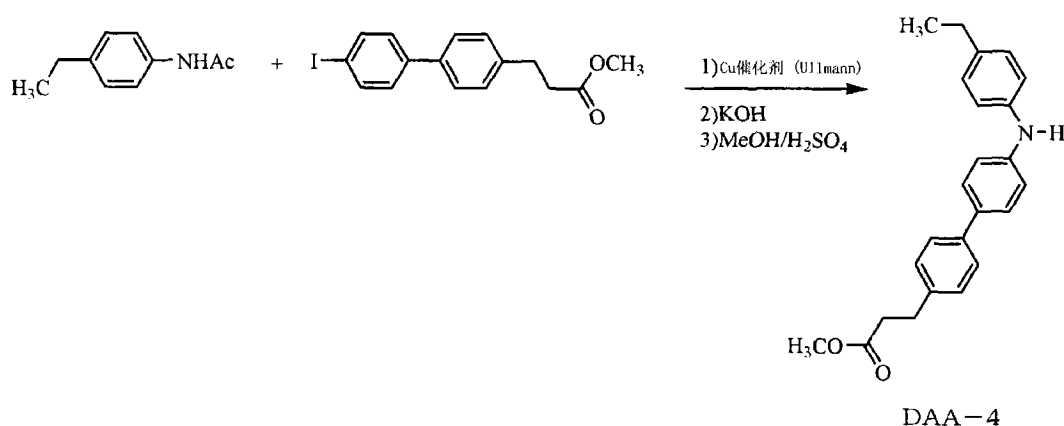
[0598]



[0599] -DAA-4 的合成 -

[0600] 以基本类似于合成例 1 中的 DAA-1 的合成的方法进行合成,不同之处在于使用 4-乙基乙酰苯胺代替乙酰苯胺,并使用中间体 7-1 代替 4-碘代苯基丙酸甲酯,由此得到 20g 的反应式右侧所示的化合物(DAA-4)。

[0601]



[0602] - 示例性化合物 (57) 的合成 -

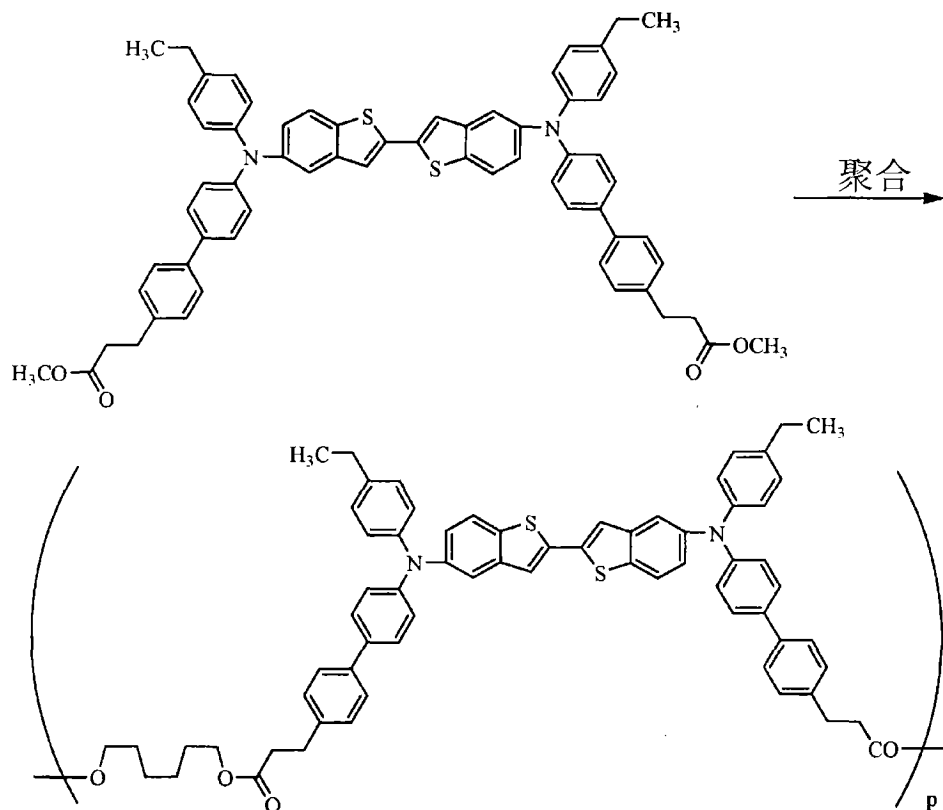
[0603] 以基本类似于合成例 1 中的单体 1 的合成的方法进行合成,不同之处在于使用 DAA-4 代替 DAA-1,并使用中间体 7-1 代替卤化的中间体 1,由此得到反应式右侧所示的单体。

[0604] 随后,以基本类似于合成例 1 的方法进行合成,不同之处在于使用反应式左侧

所示的单体代替单体 1, 并使用 1,6- 己二醇代替乙二醇, 由此得到 2.3g 的示例性化合物 (57)。

[0605] 该聚合物的分子量由 GPC 测定; $M_w = 1.1 \times 10^5$ (按照苯乙烯换算), $M_w/M_n = 1.32$, 根据单体的分子量计算的聚合度 p 约为 74。

[0606]



示例性化合物(57)

[0607] < 有机电致发光元件的制造 >

[0608] 将作为发光材料的化合物 (VIII-14) 通过喷墨法施用在与实施例 A1 中所用相同的具有 ITO 电极的玻璃基板的电极侧上, 由此形成厚度为 $0.050 \mu\text{m}$ 的发光层。化合物 (VIII-14) 中, $n = 1$ 且 $g = 800$ 。

[0609] 发光层充分干燥后, 通过喷墨法施用含有 1.5 重量份电荷输送性聚酯 [示例性化合物 (57)] 的二氯甲烷溶液 (经 $0.1 \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤的溶液) 以形成厚度为 $0.05 \mu\text{m}$ 的电子输送层。

[0610] 随后, 沉积 Ca 至厚度为 $0.08 \mu\text{m}$, 然后沉积 Al 至厚度为 $0.15 \mu\text{m}$ 以形成宽度为 2mm 且总厚度为 $0.23 \mu\text{m}$ 的背面电极, 从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉, 由此得到有机电致发光元件。有机电致发光元件的有效面积为 0.04cm^2 。

[0611] (实施例 A8)

[0612] 《合成例 8》

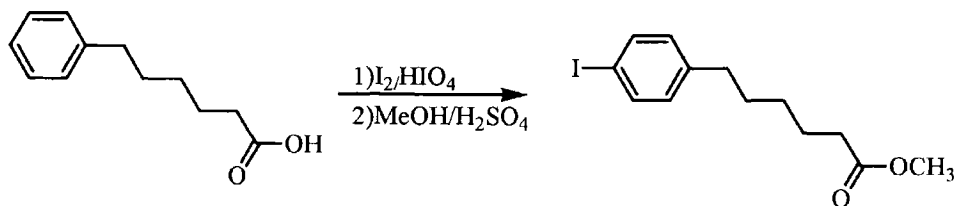
[0613] - 示例性化合物 (59) 的合成 -

[0614] - 中间体 8-1 的合成 -

[0615] 以基本类似于合成例 3 中的中间体 3-1 合成的方法进行合成, 不同之处在于使用

6- 苯基己酸代替 5- 苯基戊酸, 由此得到反应式右侧所示的化合物 (中间体 8-1), 产率为 63%。

[0616]

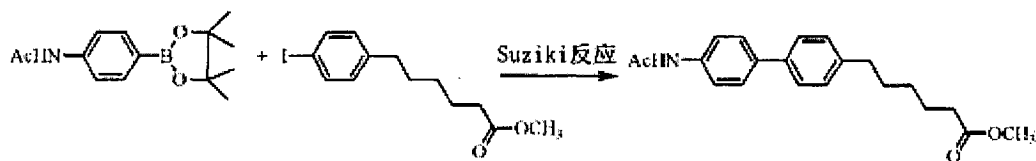


中间体 8-1

[0617] - 中间体 8-2 的合成 -

[0618] 随后, 在氮气气氛中, 将四 (三苯基膦) 钯 (0) (0.58g) 和 50ml THF 导入配有温度计、冷凝器和磁力搅拌机的 500ml 三颈烧瓶中, 然后搅拌。在烧瓶中依次加入中间体 8-1 (18.2g)、2M 碳酸钠水溶液 (50ml) 和 4- 乙酰氨基苯硼酸频哪醇酯 (由 Aldrich 制造, 13g, 反应式左侧所示的化合物) 在 50ml THF 中的溶液。该溶液在氮气气氛中回流 3 小时, 冷却至 25℃, 然后向溶液中加入 50ml 盐酸以获得 pH 1。水溶液用 1.0L 甲苯萃取, 甲苯层用每份 1L 的纯水洗涤三次, 再用 1L 饱和食盐水洗涤一次。溶液用硫酸钠干燥, 过滤, 在减压下蒸除溶剂。得到的粗晶体用 500ml 沸腾的乙酸乙酯洗涤。得到的粗晶体用甲苯重结晶, 由此获得 11.5g 的反应式右侧所示的化合物 (中间体 8-2)。产率为 70%。

[0619]

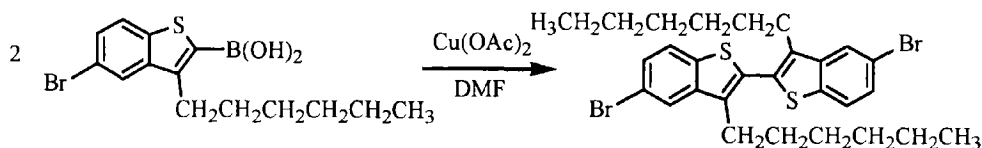


中间体8-2

[0620] - 卤化的中间体 3 的合成 -

[0621] 以基本类似于合成例 1 中的卤化的中间体 1 的合成方法进行合成, 不同之处在于使用反应式左侧的化合物代替 5- 溴苯并 [b] 噻吩 -2- 硼酸, 由此获得反应式右侧所示的化合物 (卤化的中间体 3), 产率为 60%。

[0622]



卤化的中间体 3

[0623] - 卤化的中间体 4 的合成 -

[0624] 在 500ml 的配有温度计和磁力搅拌机的三颈烧瓶中将 5- 己基 -2,2'- 并噻吩 (25g, 反应式左侧所示的化合物) 溶解在 N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF, 100ml) 中。向烧瓶中缓慢加入 N- 溴代琥珀酰亚胺 (NBS, 18g), 在氮气气氛中于室温 (25℃) 磁力搅拌 3 小时。反应完成后, 将烧瓶内容物倒入纯水 (1000ml) 中以析出晶体。晶体用纯水 (1000ml) 洗涤, 然后用己烷重结晶, 于 50℃ 真空干燥 15 小时, 由此得到 30g 的反应式右侧所示的化合物 (卤

化的中间体 4)。

[0625]



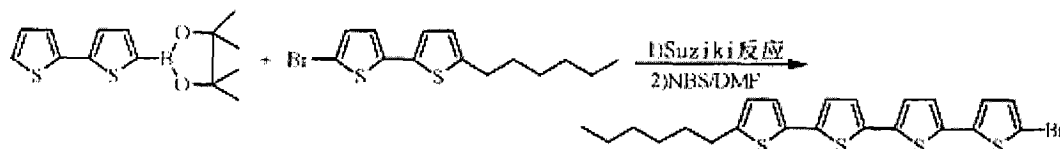
卤化的中间体 4

[0626] - 卤化的中间体 5 的合成 -

[0627] 在氮气气氛中,将四(三苯基膦)钯(0)(5.8g)和 200ml THF 导入配有温度计、冷凝器和搅拌机的 1000ml 三颈烧瓶中,然后搅拌。在烧瓶中依次加入卤化的中间体 4(30g, 反应式左侧所示的化合物)、2M 碳酸钠水溶液(100ml)和 2,2'-并噻吩-5-硼酸频哪醇酯(30g, 反应式左侧所示的化合物)的 THF(100ml) 溶液。该溶液在氮气气氛中回流 5 小时,冷却至 25℃,然后向溶液中加入 50ml 盐酸以获得 pH 1。水溶液用 500ml 乙酸乙酯萃取,乙酸乙酯层用每份 500ml 的纯水洗涤三次,再用 500ml 饱和食盐水洗涤一次。溶液用硫酸钠干燥,过滤,在减压下蒸除乙酸乙酯和 THF,由此得到 37g 粗晶体。

[0628] 随后,在 500ml 的配有温度计和磁力搅拌机的三颈烧瓶中将 N-己基-四噻吩粗晶体(30g)溶解在 DMF(300ml)中。向烧瓶中缓慢加入 NBS(14g),在氮气气氛中于室温(25℃)磁力搅拌 10 小时。反应完成后,将烧瓶内容物倒入纯水(1000ml)中以析出晶体。晶体用纯水(1000ml)洗涤,然后用甲苯重结晶,由此得到 27g 的反应式右侧所示的化合物(卤化的中间体 5)。

[0629]

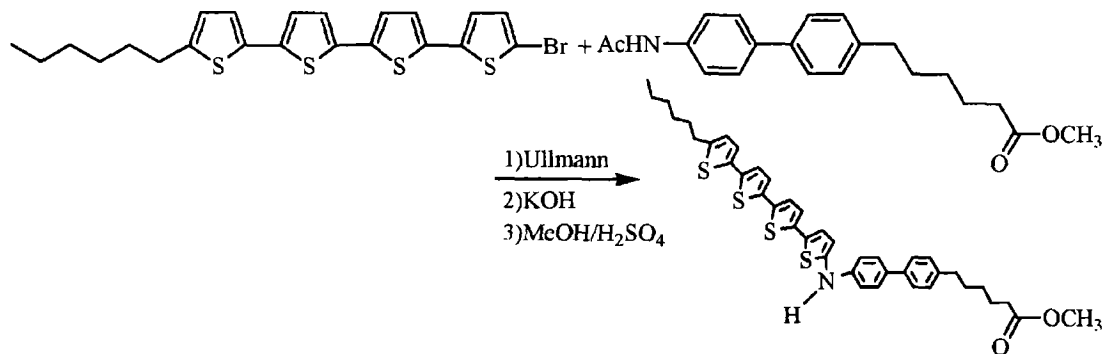


卤化的中间体 5

[0630] -DAA-8 的合成 -

[0631] 以基本类似于合成例 6 中的 DAA6 的合成方法进行合成,不同之处在于使用卤化的中间体 5 代替 4-溴代三苯基胺,并使用中间体 8-2 代替 4-乙酰氨基苯丙酸甲酯,由此得到反应式右侧所示的化合物(DAA-8),产率为 45%。

[0632]

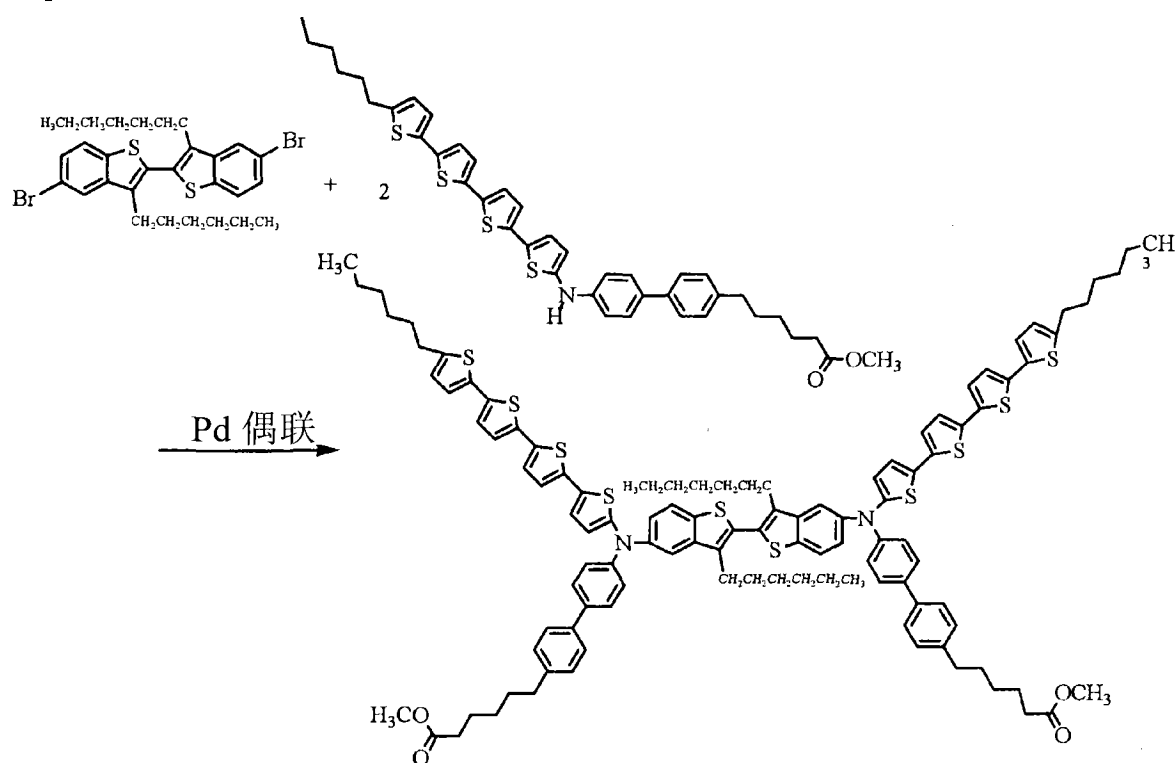


DAA-8

[0633] 以基本类似于示例性化合物(1)的单体合成的方法进行合成,不同之处在于使用 DAA-8 代替 DAA-1,并使用卤化的中间体 3 代替卤化的中间体 1,由此得到反应式右侧所示的

单体。

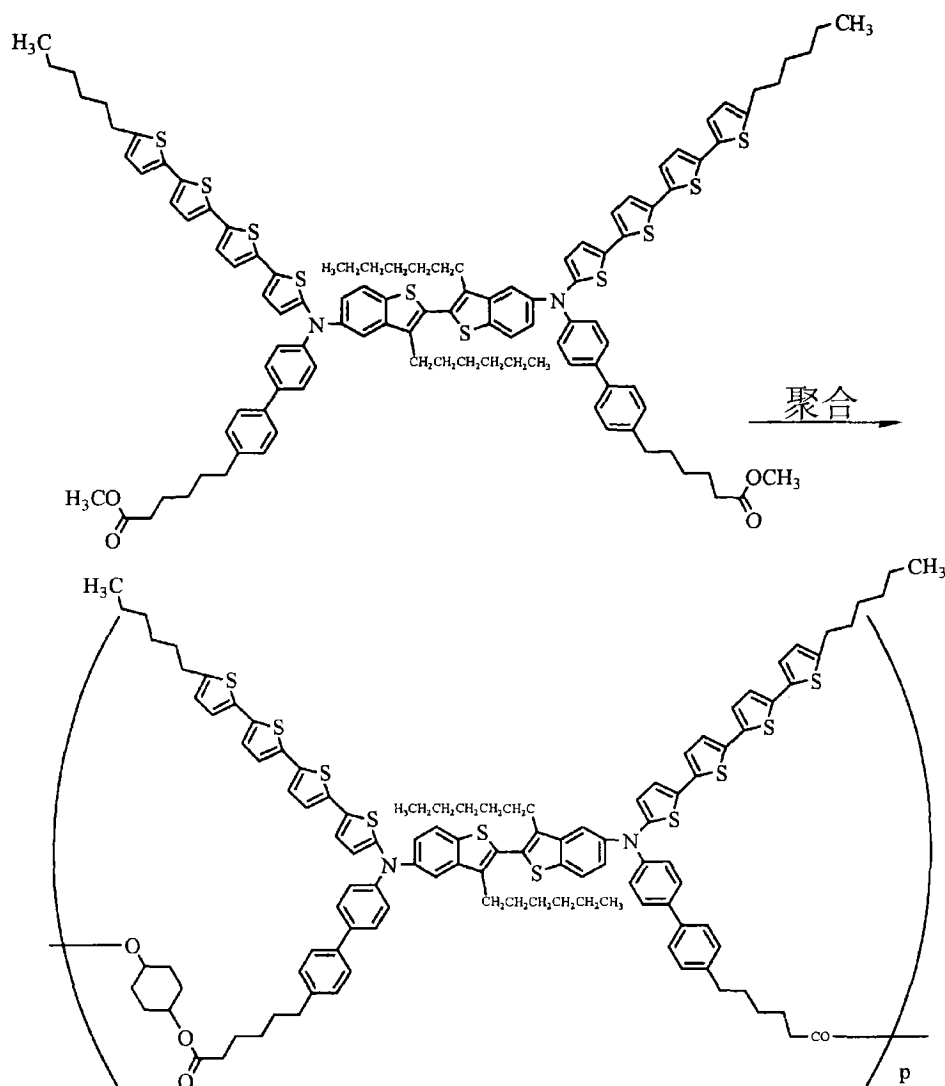
[0634]



[0635] 随后,以基本类似于合成例 1 的方法进行合成,不同之处在于使用反应式左侧所示的单体代替单体 1,并使用环己二醇代替乙二醇,由此得到 2.3g 的示例性化合物 (59)。

[0636] 该聚合物的分子量由 GPC 测定; $M_w = 7.9 \times 10^4$ (按照苯乙烯换算), $M_w/M_n = 1.28$,根据单体的分子量计算的聚合度 p 约为 40。

[0637]



示例性化合物(59)

[0638] < 有机电致发光元件的制造 >

[0639] 将 5 重量%的电荷输送性聚酯 [示例性化合物 (59)] 的二氯甲烷溶液 (经 $0.1\ \mu\text{m}$ PTFE 过滤器过滤的溶液) 通过旋涂施用在与实施例 A1 中所用相同的具有 ITO 电极的玻璃基板的电极侧上, 由此形成厚度为 $0.10\ \mu\text{m}$ 的具有电荷输送性质的发光层。

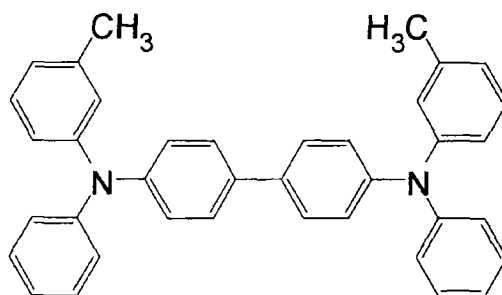
[0640] 该层充分干燥后, 使用具有条形孔的金属掩模, 在该层上分别沉积厚度为 $0.005\ \mu\text{m}$ 的 LiF 和厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的 Al, 以形成宽度为 2mm 且厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的背面电极, 从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉, 由此得到有机电致发光元件。有机电致发光元件的有效面积为 0.04cm^2 。

[0641] 所述电荷输送性聚酯使用 $^1\text{H-NMR}$ 谱 ($^1\text{H-NMR}$, 溶剂: CDCl_3 , 商品名: UNITY-300, 由 Varian, Inc. 制造, 300MHz) 和 IR 光谱 (KBr 方法, 傅里叶变换红外光谱仪 (商品名: FT-730, 由 Horiba, Ltd. 制造, 分辨率: 4cm^{-1}) 识别。

[0642] (比较例 A1)

[0643] 以基本类似于实施例 A1 的方法制造有机电致发光元件, 不同之处在于使用化合物 (XI) 代替示例性化合物 (1)。

[0644]



[0645] (XI)

[0646] (比较例 A2)

[0647] 制备包含 2 重量份的作为电荷输送性聚合物的聚乙烯基咔唑 (PVK)、0.1 重量份的作为发光材料的化合物 (VI-1) 和 1 重量份的作为电子输送性材料的化合物 (A-1) 的 10 重量%二氯甲烷溶液,该溶液通过 0.1 μm PTFE 过滤器过滤。

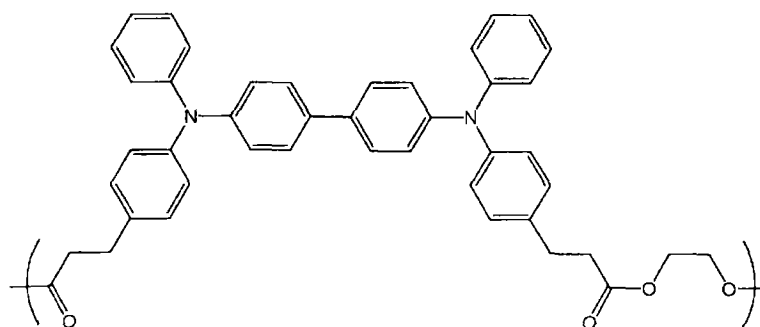
[0648] 随后,溶液通过浸涂施用在与实施例 A1 中所用相同的具有 ITO 电极的玻璃基板的电极侧上,由此形成厚度为 0.15 μm 的具有电荷输送性质的发光层。该具有电荷输送性质的发光层充分干燥后,通过共沉积来沉积 Mg-Ag 合金,以形成宽度为 2mm 且厚度为 0.15 μm 的背面电极,从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉,由此得到有机电致发光元件。有机电致发光元件的有效面积为 0.04 cm^2 。

[0649] (比较例 A3)

[0650] 制备包含 2 重量份的作为电荷输送性聚合物的化合物 (XII)、0.1 重量份的作为发光材料的化合物 (VI-1) 和 1 重量份的作为电子输送性材料的化合物 (A-1) 的 10 重量%二氯甲烷溶液,该溶液通过 0.1 μm PTFE 过滤器过滤。

[0651] 随后,溶液通过浸涂施用在与实施例 A1 中所用相同的具有 ITO 电极的玻璃基板的电极侧上,由此形成厚度为 0.15 μm 的具有电荷输送性质的发光层。该具有电荷输送性质的发光层充分干燥后,通过共沉积来沉积 Mg-Ag 合金,以形成宽度为 2mm 且厚度为 0.15 μm 的背面电极,从而使得背面电极与 ITO 电极相交叉,由此得到有机电致发光元件。有机电致发光元件的有效面积为 0.04 cm^2 。

[0652]

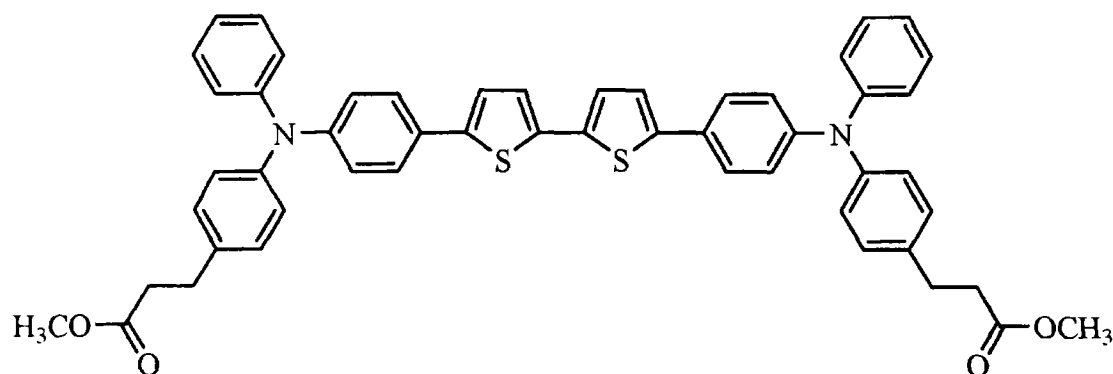


[0653] (XII)

[0654] (比较例 B1)

[0655] 以基本类似于实施例 A1 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用化合物 (XIII) 代替示例性化合物 (1)。

[0656]



[0657] (XIII)

[0658] (比较例 B2)

[0659] 以基本类似于实施例 A7 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用化合物 (XIII) 代替示例性化合物 (57)。

[0660] (比较例 B3)

[0661] 以基本类似于实施例 A3 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用化合物 (XIII) 代替示例性化合物 (9)。

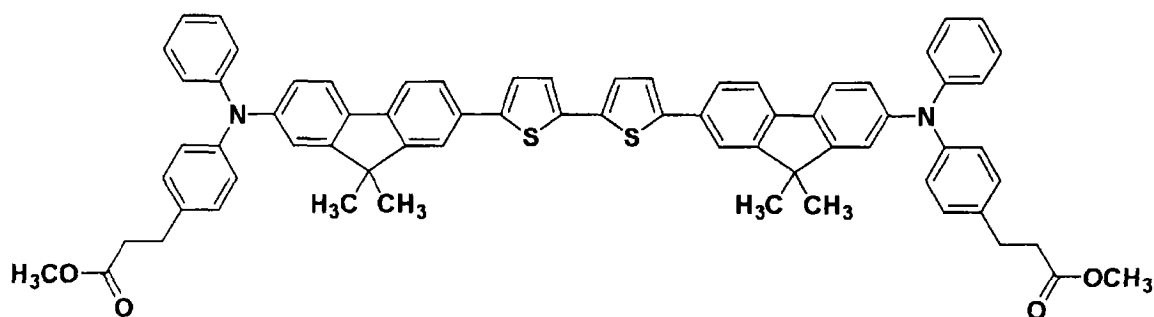
[0662] (比较例 B4)

[0663] 以基本类似于实施例 A8 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用化合物 (XIII) 代替示例性化合物 (59)。

[0664] (比较例 C1)

[0665] 以基本类似于实施例 A1 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用化合物 (XIV) 代替示例性化合物 (1)。

[0666]



[0667] (XIV)

[0668] (比较例 C2)

[0669] 以基本类似于实施例 A7 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用化合物 (XIV) 代替示例性化合物 (57)。

[0670] (比较例 C3)

[0671] 以基本类似于实施例 A3 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用化合物 (XIV) 代替示例性化合物 (9)。

[0672] (比较例 C4)

[0673] 以基本类似于实施例 A8 的方法制造有机电致发光元件,不同之处在于使用化合物 (XIV) 代替示例性化合物 (59)。

[0674] (评价)

[0675] - 各种性质的评价 -

[0676] 在干燥的氮气气氛中,使用粘合剂以玻璃密封如上所述制得的有机电致发光元件,并在ITO电极侧为正和背面电极侧为负的情况下测量各种性质。

[0677] 最大亮度用TOPCON BM-7亮度计测定,根据在直流驱动系统(DC驱动)中初始亮度为 400cd/m^2 时的驱动电流密度来比较发光特性。假设在室温(25°C)下比较例A1的元件的亮度(初始亮度 L_0 : 4000cd/m^2)以亮度 L /初始亮度 L_0 计变为0.5时所经历的驱动时间为1.0,基于由此得到的相对时间,并基于根据元件的亮度以亮度 L /初始亮度 L_0 计变为0.5时的电压上升(=电压/初始驱动电压),对发光寿命进行评价。结果列于表72中。

[0678] 表 72

[0679]

	最大亮度 (cd/m^2)	驱动电流密度 (mA/cm^2)	电压上升 ($L/L_0 = 0.5$)	相对时间 ($L/L_0 = 0.5$)
实施例 A1	18300	17.9	1.12	1.56
实施例 A2	17600	18.4	1.22	1.5
实施例 A3	15000	16.9	1.09	1.72
实施例 A4	16800	16.5	1.16	1.54
实施例 A5	14500	16.3	1.18	1.48
实施例 A6	12500	15.6	1.29	1.12
实施例 A7	18200	17.3	1.06	1.93
实施例 A8	13000	15.2	1.22	1.4
比较例 A1	11000	14.6	1.32	1
比较例 A2	8750	15.7	1.25	1.08
比较例 A3	10800	15	1.25	1.15
比较例 B1	-	-	-	1.22
实施例 C1	-	-	-	1.25

[0680] - 电荷输送性聚酯的溶解性的评价 -

[0681] 表 73 显示了电荷输送性聚酯在用于各实施例和比较例的各种溶剂中的溶解性。除了在用于各实施例和比较例的一氯苯和二氯甲烷中的溶解性之外,表 73 中还显示了在适合于制造有机电致发光元件的其他溶剂中的溶解性。溶解性测试通过将 1g 化合物溶解在 20ml 溶剂中,然后目视观察状态而进行。

[0682] 表 73

[0683]

化合物	溶解性			
	二氯甲烷	一氯苯	环戊酮	二甲苯
示例性化合物(1)	A	A	A	A~B
示例性化合物(17)	A	A	A~B	A~B
示例性化合物(9)	A	A	A	A~B
示例性化合物(42)	A	A	A~B	A~B
示例性化合物(25)	A	A	A	B
示例性化合物(34)	A	A	A	A~B
示例性化合物(57)	A	A	A~B	A~B
示例性化合物(59)	A	A	B	B
化合物(XI)	A	A	A	A
PVK	A	A	A	B
化合物(XII)	A	A	A	A~B
化合物(XIII)	A	A~B	B	B
化合物(XIV)	A	A	A~B	B

[0684] A:不加热即可溶解。

[0685] A~B:加热下溶解。

[0686] B:部分溶解。

[0687] (评价)

[0688] 在干燥的氮气气氛中,使用粘合剂以玻璃密封如上所述制得的有机电致发光元件,在ITO电极侧为正和背面电极侧为负的情况下测定发光寿命。

[0689] 假设在室温(25℃)下比较例C1~C4的各元件的亮度(初始亮度 L_0 :4000cd/m²)以亮度 L /初始亮度 L_0 计变为0.5时所经历的驱动时间为1.0,基于由此得到的相对时间,对比具有相同层结构的元件的发光寿命。结果列于表74中。

[0690] 表74

[0691]

	层结构	含电荷输送性聚酯的层	相对时间 ($L/L_0=50$)		
			(实施例 A1、A3、A7 和 A8)	(比较例 B1~B4)	(比较例 C1~C4)
实施例 A1/ 比较例 B1/ 比较例 C1	图 3	空穴输送层	2.7	1.3	1.0
实施例 A3/ 比较例 B3/ 比较例 C3	图 2	空穴输送层	4.5	1.2	1.0
实施例 A7/ 比较例 B2/ 比较例 C2	图 1	电子输送层	2.5	1.4	1.0
实施例 A8/ 比较例 B4/ 比较例 C4	图 4	具有电荷输送性质的发光层	2.1	1.3	1.0

[0692] 如上所述,本发明的示例性实施方式提供一种有机电致发光元件,该元件比包含聚乙烯基咔唑的有机电致发光元件具有更长的元件寿命。

[0693] 根据本发明的另一示例性实施方式,提供一种有机电致发光元件,该元件比不具有所述层结构的元件显示出更好的发光效率。

[0694] 根据本发明的另一示例性实施方式,提供一种有机电致发光元件,该元件比不具有所述层结构的元件显示出更好的耐久性。

[0695] 根据本发明的另一示例性实施方式,提供一种有机电致发光元件,该元件比不具有所述层结构的其他元件具有更低的驱动电压。

[0696] 根据本发明的另一示例性实施方式,提供一种有机电致发光元件,该元件比不具有所述层结构的其他元件更容易制造。

[0697] 根据本发明的另一示例性实施方式,提供一种显示介质,所述显示介质比由包含聚乙烯基咔唑的有机电致发光元件构成的其他显示介质具有更长的寿命。

[0698] 提供对本发明的示例性实施方式的前述描述是为了说明和描述的目的。并非试图穷尽或将本发明限制于所披露的精确形式。显然,许多改进和变化对于本领域技术人员是显而易见的。选择并描述示例性实施方式是为了能够最好地解释本发明的原理及其实际用途,由此使得本领域的其他技术人员能够理解预计适用于特定用途的本发明的各种实施方式和各种改进方案。

[0699] 在本说明书中所提及的所有出版物、专利申请和技术标准在此援引加入,并达到与将各单独的出版物、专利申请和技术标准具体地、个别地指出并援引加入相同的程度。本发明的范围由下述权利要求及其等同物所限定。

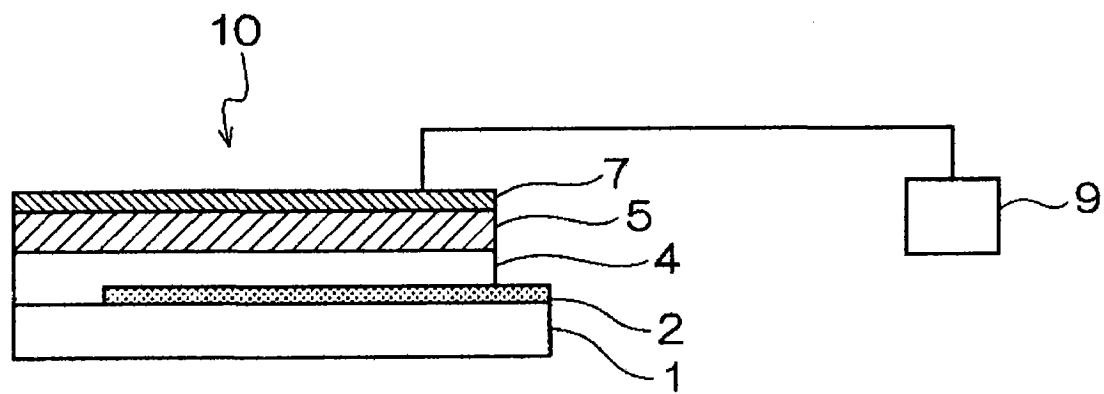


图 1

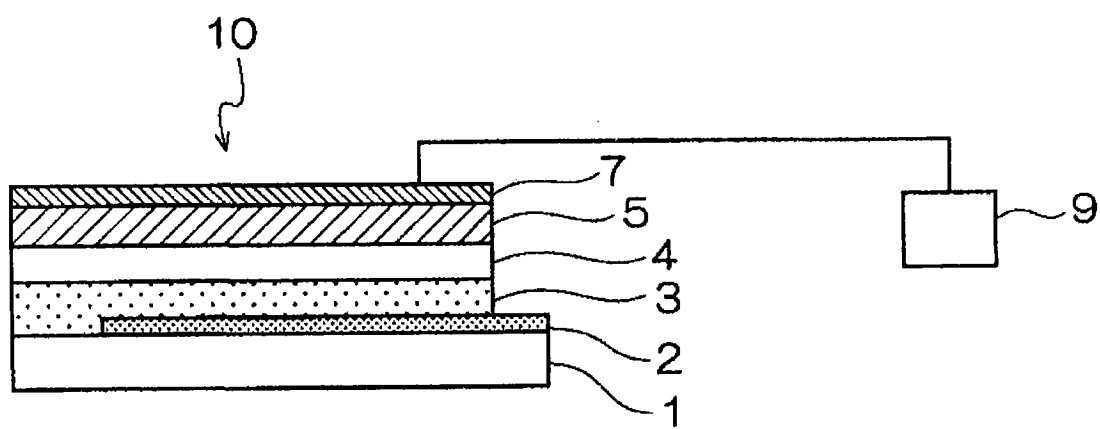


图 2

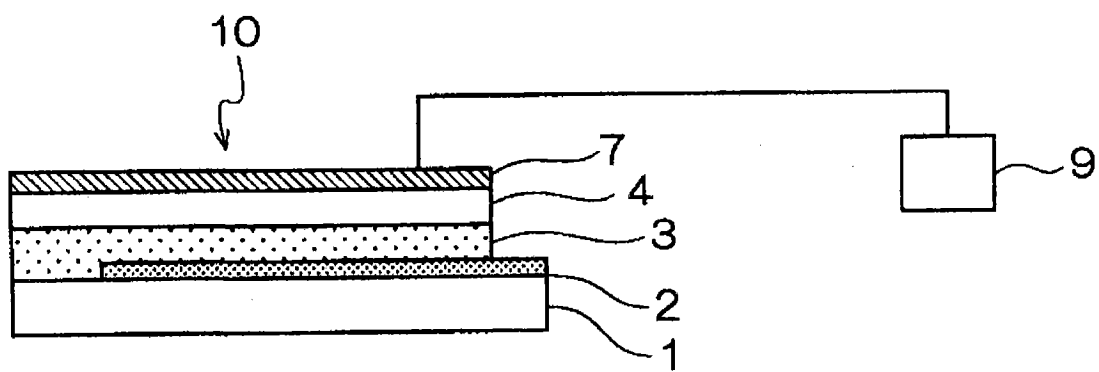


图 3

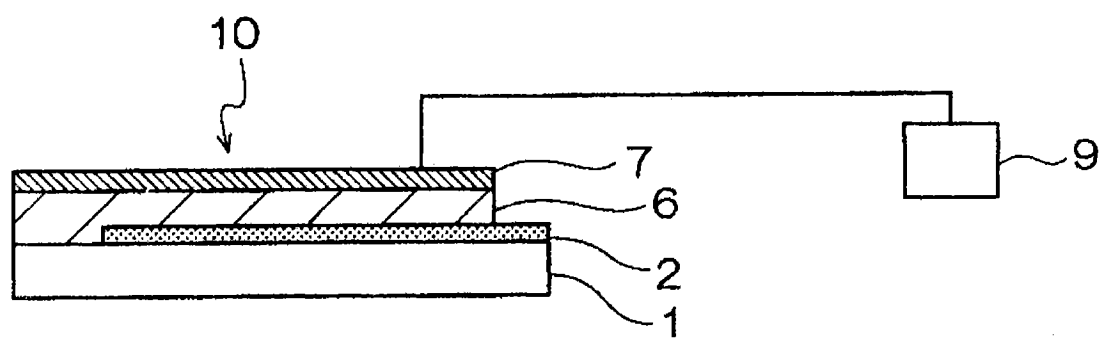
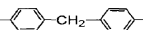
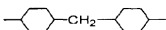
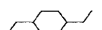
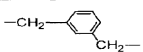


图 4

专利名称(译)	有机电致发光元件和包含该有机电致发光元件的显示介质		
公开(公告)号	CN101546812B	公开(公告)日	2010-10-13
申请号	CN200810184172.3	申请日	2008-12-16
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	堀场幸治 广瀬英一 阿形岳 佐藤克洋		
发明人	堀场幸治 广瀬英一 阿形岳 佐藤克洋		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L27/32 C08G63/688		
CPC分类号	H01L51/5048 H01L51/0035 Y10S428/917		
审查员(译)	陈彬		
优先权	2008079128 2008-03-25 JP		
其他公开文献	CN101546812A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光元件和包含该有机电致发光元件的显示介质。
本发明提供了一种具有长寿命和优异制造性的有机电致发光元件，所述有机电致发光元件含有如式(I-1)或(I-2)所示的具有较高的迁移率和溶剂中的溶解性的电荷输送性聚酯。

*C No.	A ₁		Y ₁	Z ₁	m	p
	*St No.	Ratio				
73	1/34	1/1	—(CH ₂) ₆ —	—	1	67
74	1/52/284	1/1/1	—(CH ₂) ₂ —	—	1	30
75	1/52/284	1/1/1		—	1	35
76	1/52/284	1/1/1		—	1	38
77	1/52/284	1/1/1		—	1	26
78	1/52/284	1/1/1		—	1	36
79	1/52/284	1/1/1		—	1	24
80	1/52/284	1/1/1		—	1	20
81	1/52/284	1/1/1	—(CH ₂) ₆ —	—	1	29