

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200510024435.0

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100372910C

[22] 申请日 2005.3.17

[21] 申请号 200510024435.0

[73] 专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 黄 维 徐 宁 朱旭辉

[56] 参考文献

CN1580179A 2005.2.16

CN1337987A 2002.2.27

WO03102109A1 2003.12.11

审查员 叶 楠

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 1 页 说明书 10 页

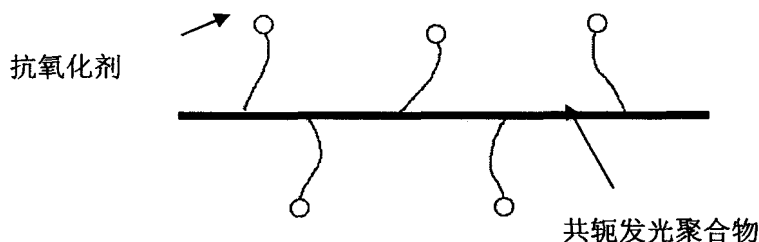
[54] 发明名称

侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物及其
应用

[57] 摘要

本发明为一种侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物及其在有机电致发光方面的应用,属于有机聚合物半导体发光材料的技术领域。通过噻吩、芴或咔唑等芳环侧基连结酚类抗氧化剂,形成带抗氧化剂侧基的单体,最后聚合生成带有抗氧化剂侧基的有机发光显示材料。本发明的产物具有优秀的发光性能和抗氧气老化的性能,在加工过程中免去了外来抗氧化剂的使用,同时其抗氧化侧基对主链发光性能影响很小,热稳定性,电荷传输性能良好,可以作为有机电致发光显示材料使用。

1、侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物，其特征在于结构如下：



其中主链上的共轭发光聚合物是由芳环共轭结构或芳杂环共轭结构组成，其中芳环共轭结构或芳杂环共轭结构为噁二唑、苯、噻吩、呋喃、茚或咔唑；侧链上的抗氧化剂采用酚类物质没食子丙酯。

2、一种如权利要求 1 所述的共轭发光聚合物的制备方法，其特征在于首先将一端羟基另一端对甲苯磺酰基的聚醚用羟基一端接在共轭发光聚合物单体的侧基上，再通过取代反应将对甲苯磺酰基一端接上抗氧化剂，形成侧基带有抗氧化剂的单体片断，最后通过偶联反应将单体聚合成长共轭结构的发光材料。

3、如权利要求 1 所述的侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物作为电致发光材料在有机平板显示器件中的相关应用。

侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物及其应用

技术领域

本发明涉及一种侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物及其作为电致发光材料在有机平板显示器中的应用，属于有机发光显示的技术领域。

技术背景

自从1990年英国剑桥大学 Friend R. H.等人首次开发了聚乙烯基苯撑结构的有机电致发光材料(OLED)以来，在材料科学和信息技术领域引发了研究有机平板显示材料与器件的热潮。有机发光材料是一种自发光、高亮度、全色显示的功能材料，它成膜的柔性好、重量轻、驱动电压低、响应速度快，在平板显示领域有着诱人的前景。各国科学家及80多家大公司都在对其机理的探索、材料的开发和生产设备的研制做着不懈的努力。柯达、三星等公司已经在数码相机、手机等产品中成功地运用上OLED技术。自2002年起OLED市场成倍增长，据Stanford Resource公司预测在2005年以前OLED市场约有35亿美元的市场。

制备全彩色发光器件所需要的红绿蓝三基色的发光材料，以蓝光材料成熟度最低，目前，以茈类聚合物为主材料可以发出较纯正的蓝光，但是其寿命在红绿蓝三色材料中是最短的。究其原因，主要是因为蓝光材料波长短，能量高，发光时的热量也是最大的。提高材料本身耐热性和耐辐射能力是延长使用寿命的一个方面，在这方面人们做了大量的工作，如，加入耐热的芳环侧基等(Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Burroughes, J. H. *Science* 1999, 397, 121);而另一方面，当残余的或者外界进入的氧气和水接触材料时所产生的破坏作用也是不可忽视的，(Xing, K. Z. *Adv. Mater.* 1996, 8, 971)氧气在短波长的蓝光辐射下容易被激发成氧自由基，对材料本身进行氧化破坏，可以使共轭链上生成羰基、过氧基甚至是断链，它阻断或者束缚了电荷在共轭链上的运动，造成了亮度降低、发光电压升高，最终减少了材料的使用寿命。

现阶段降低水和氧含量的办法主要是通过封装，以致密的涂敷层阻止水汽和氧气的进入。目前主要采用环氧树脂、涤纶类聚酯材料，它们对水的阻隔性很好，但对氧气阻隔性较差。因此人们在考虑添加一些小分子的抗氧化剂。抗氧化剂可以添加在封装材料中，也可以添加在发光层中，但是都存在一个相分离的问题。小分子物质即使与聚合物一起旋涂也容易形成自己单独的相，造成分布不均，同时小分子的活动性好，容易扩散出聚合物膜，不再起到抗氧化的作用。(Leung, L. M.; Kwong, C. F.; So, S. K. *Displays*. 2002, 23, 171)

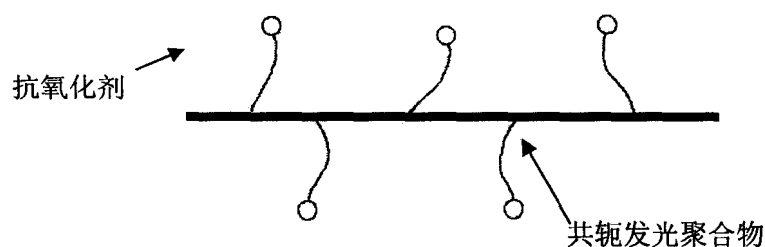
针对这些问题,本发明采用了将抗氧化剂直接连接在发光聚合物侧链上的方法,增加抗氧化剂分布的均匀性和稳定性,它也可以适当降低对封装材料的规格要求。目前在这方面几乎没有专利和文献报道。本发明所使用的抗氧化剂主要是含有两个或两个以上酚羟基的抗氧化剂,利用其中一个酚基与共轭聚合物侧链端基形成醚键连结在侧链上,而剩余的酚仍然起到很好的抗氧化作用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物,并以之作为有机电致发光材料,尤其是蓝光材料应用于平板显示器中。

本发明把酚类抗氧剂的优良的抗氧化性能及共轭发光聚合物的光发射效应结合在同一聚合物内,缩合反应制备了一系列具有抗氧化性的噻吩、噁二唑、苯、噻吩、呋喃、茆、呋唑等芳环共聚物。利用含有两个或两个以上酚羟基的抗氧化剂,利用其中一个酚基与共轭聚合物侧链端基形成醚键连结在侧链上,而剩余的酚仍然起到很好的抗氧化作用。这些聚合物或共聚物是长寿命的蓝光电致发光材料。

本发明所述侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物,其结构如下:



其中,共轭发光聚合物由芳环共轭结构或芳杂环共轭结构(例如:噻吩、苯、噻吩、呋喃、茆或呋唑等)组成。侧链上的抗氧化剂为酚类物质,它含有两个或两个以上酚羟基,如:丁基对苯酚、没食子丙酯等。

本发明的合成步骤为:首先将一端羟基另一端对甲苯磺酰基的聚醚用羟基一端接在芳环单体的侧基上,再通过取代反应将对甲苯磺酰基一端接上多酚类抗氧化剂,形成侧基带有抗氧化剂的单体片断,最后通过偶联反应将单体聚合成长共轭结构的发光材料。

本发明的主要优点在于:

1、在发光聚合物侧链上引入抗氧化剂可以起到消耗氧自由基的作用,减轻了氧气对主链的分解作用,适当降低了对封装工艺的要求,降低了成本,提高了发光材料的使用寿命。

2、抗氧化剂直接连结在聚合物侧链上,避免了外加小分子抗氧剂与聚合物的相分离问题,增加了均匀性。

3、抗氧化剂在侧基上，对主链的发光性能影响较小。

4、所合成的聚合物热稳定性好，玻璃化温度超过 120℃，起始分解温度在 430℃ 以上。

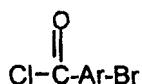
5、酚类抗氧化剂性能优良，成本低，连结共轭聚合物的合成路线比较简便，覆盖面较广。

通过噻吩、茚或呋唑等芳环侧基连结酚类抗氧化剂，形成带抗氧剂侧基的单体，最后聚合生成带有抗氧化剂侧基的有机发光显示材料。本发明的产物具有优秀的发光性能和抗氧气老化的性能，在加工过程中免去了外来抗氧化剂的使用，同时其抗氧化侧基对主链发光性能影响很小，热稳定性，电荷传输性能良好，可以作为有机电致发光显示材料使用。

具体实施方式

下面通过实施例进一步介绍本材料及其合成方式。

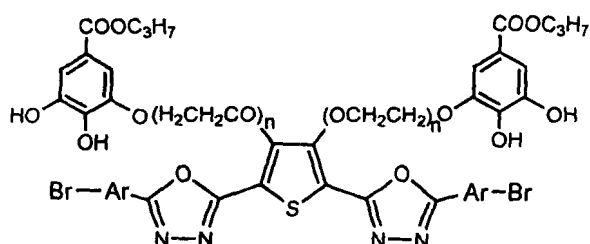
1、芳杂环 Ar 活性单元片断的合成。



芳杂环 Ar 活性单元片断的合成路线如式(I)所示。

具体步骤为：将物质 1 溶于无水正己烷，用干冰冷却到 -78℃，缓慢滴加入等物质量的正丁基锂，搅拌，维持 -78℃ 1 小时以形成单溴代芳基锂盐，缓慢升温，同时通入干燥的二氧化碳气体，反应 2-6 小时，反应液用水和二氯甲烷分液，取水层，加入足量稀盐酸，蒸干水份，用乙酸乙酯过硅胶柱分离，得产物 2。产物 2 溶于过量二氯亚砷，在 60-100℃ 下反应 3 小时，减压蒸馏，抽去二氯亚砷，得固体产物 3，干燥保存。

2、侧链带没食子丙酯抗氧剂的噻吩-噁二唑-芳杂活性片断的合成



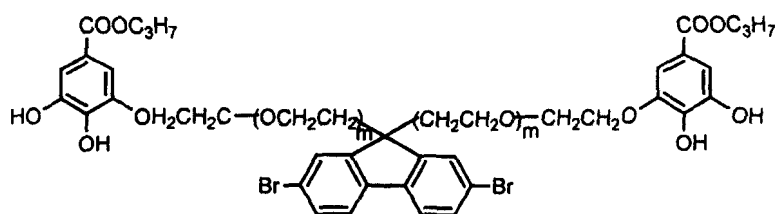
侧链带没食子丙酯抗氧剂的噻吩-噁二唑-芳杂活性片断的合成见式(II)所示。

具体步骤为：将乙二醇聚醚 4 与 0.5 倍物质量的对甲基苯磺酰氯溶于二氯甲烷，回流 4-7 小时，反应完毕后蒸干溶剂，用乙酸乙酯过柱得产物 5。

将物质 6 溶于乙醇，加入适量浓硫酸催化，在 70-90℃ 下反应 5-7 小时，完毕后用干碳酸氢钠中和其中的酸，无水硫酸镁干燥，过滤，蒸干溶剂，用二氯甲烷和水分液，取二氯甲烷层，蒸干溶剂得产物 7。产物 7 与等物质量的草酸二乙酯和 2 倍物质量的乙醇钠在干燥的乙醇中于 70-90℃ 下反应 6 小时，完毕后反应液倒入过量的稀盐酸中，过滤，滤出

的固体在乙醇中重结晶,得产物 8。物质 8 与 2 倍物质量的碳酸钾和产物 5 在无水 DMF 中于 80-110℃下反应 6 小时,完毕后反应液用乙醚和水分液,取乙醚层,无水硫酸镁干燥,过滤,蒸干溶剂,乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 9。将产物 9 与过量三溴化磷溶于无水 DMF,在氮气保护下于 70-120℃下搅拌,反应 4-8 小时,反应完毕后产物用乙醚和水萃取,无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂,乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 10。物质 10 与过量水合肼在乙醇中于 70-100℃下反应 5-7 小时,反应完毕后产物用乙醚和水萃取,无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂,乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 11。物质 11 与 2 倍物质量的产物 3 在吡啶中于 70-100℃下反应 4-7 小时,反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取,取乙酸乙酯层,无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂,固体混合物溶于三氯氧磷,在 70-120℃下反应 5-7 小时,完毕后产物倒入冰水中,用氯仿萃取,无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂,乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 12。物质 12 与 2 倍物质量的没食子丙酯和 2/3 倍物质量的乙醇钠在干燥乙醇中于 70-120℃下反应 5-7 小时,反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取,取乙酸乙酯层,无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂,乙酸乙酯过柱得产物 13。产物 13 为黄色固体,其中没食子丙酯与噻吩侧链连结的羟基位置不一定完全如图 2 所示,但不影响使用效果,红外光谱在 3300cm^{-1} 附近有强的羟基吸收峰。

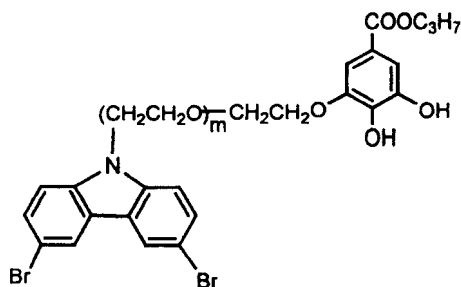
3、侧链带没食子丙酯抗氧化剂的苄活性单元片断的合成路线



侧链带没食子丙酯抗氧化剂的苄活性单元片断的合成路线见式(III)所示。

具体步骤为:将 2,7-二溴苄 14 溶于无水 DMF,加入 2 倍物质量的叔丁醇钾,溶解后加热到 80℃,注入等物质量的产物 5 的无水 DMF 溶液,维持 70-100℃反应 4-7 小时,反应完毕后产物用乙醚和水萃取,取乙醚层,无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂,乙酸乙酯过柱得产物 15。将产物 15 与过量三溴化磷溶于无水 DMF,在氮气保护下于 70-100℃下搅拌,反应 4-7 小时,反应完毕后产物用乙醚和水萃取,无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂,乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 16。物质 16 与 2 倍物质量的没食子丙酯和 2/3 倍物质量的乙醇钠在干燥乙醇中于 80℃下反应 6 小时,反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取,取乙酸乙酯层,无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂,乙酸乙酯过柱得产物 17。产物 13 为灰白色固体,其中没食子丙酯与噻吩侧链连结的羟基位置不一定完全如图 3 所示,但不影响使用效果,红外光谱在 3300cm^{-1} 附近有强的羟基吸收峰。

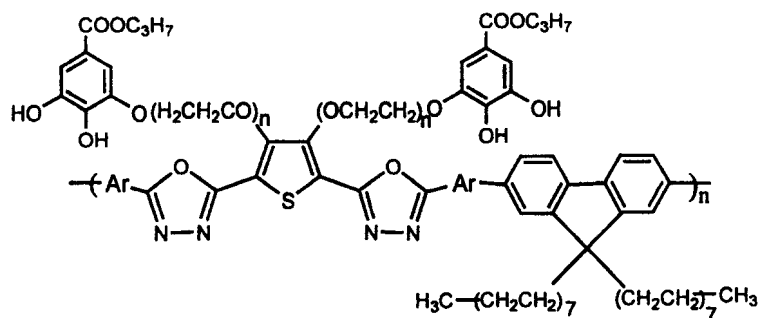
4、侧链带没食子丙酯抗氧化剂的咪唑活性单元片断的合成路线



侧链带没食子丙酯抗氧化剂的咪唑活性单元片断的合成路线见式(IV)所示。

具体步骤为：将二溴咪唑 18 溶于无水 DMF，加入等物质量的叔丁醇钾，溶解后加热到 80°C ，注入等物质量的产物 5 的无水 DMF 溶液，维持 $70\text{--}100^\circ\text{C}$ 反应 4-7 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，取乙醚层，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 19。将产物 19 与过量三溴化磷溶于无水 DMF，在氮气保护下于 $70\text{--}100^\circ\text{C}$ 下搅拌，反应 4-7 小时，反应完毕后产物用乙醚和水萃取，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯和石油醚混合溶剂过柱得产物 20。物质 20 与 2 倍物质量的没食子丙酯和 $2/3$ 倍物质量的乙醇钠在干燥乙醇中于 80°C 下反应 6 小时，反应完毕后产物用乙酸乙酯和水萃取，取乙酸乙酯层，无水硫酸镁干燥过滤后蒸发溶剂，乙酸乙酯过柱得产物 21。产物 13 为灰白色固体，其中没食子丙酯与咪唑侧链连结的羟基位置不一定完全如图 4 所示，但不影响使用效果，红外光谱在 3300cm^{-1} 附近有强的羟基吸收峰。

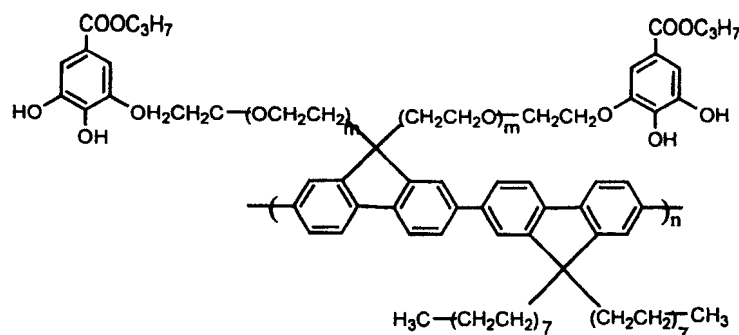
5、侧链带没食子丙酯抗氧化剂的噻吩-噁二唑-芳杂环与苄的缩聚



侧链带没食子丙酯抗氧化剂的噻吩-噁二唑-芳杂环与苄的缩聚路线见式(V)所示

具体步骤为：将等物质量的物质 13 和 22 以及 1-3% 的三苯基磷钡溶于脱气后的甲苯，再加入 2M 碳酸钾水溶液，甲苯与碳酸钾水溶液的体积比约 3:2，于 $85\text{--}90^\circ\text{C}$ 下反应 36-48 小时。反应完毕后，产物在甲醇中沉淀，然后在水、甲醇中反复洗涤，最后在索氏提取器中用甲醇洗涤 24 小时以上，蒸发溶剂得到聚合物 23。

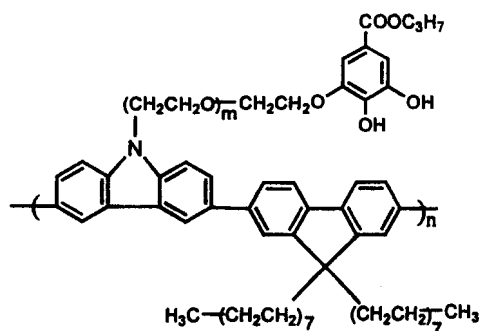
6、侧链带没食子丙酯抗氧化剂的苄的缩聚



侧链带没食子丙酯抗氧剂的芴的缩聚路线见式(VI)所示。

具体步骤为：将等物质质量的物质 17 和 22 以及 1-3% 的三苯基磷钨溶于脱气后的甲苯，再加入 2M 碳酸钾水溶液，甲苯与碳酸钾水溶液的体积比约 3:2，于 85—90℃ 下反应 36-48 小时。反应完毕后，产物在甲醇中沉淀，然后在水、甲醇中反复洗涤，最后在索氏提取器中用甲醇洗涤 24 小时以上，蒸发溶剂得到聚合物 24。

7、侧链带没食子丙酯抗氧剂的咪唑与芴的缩聚

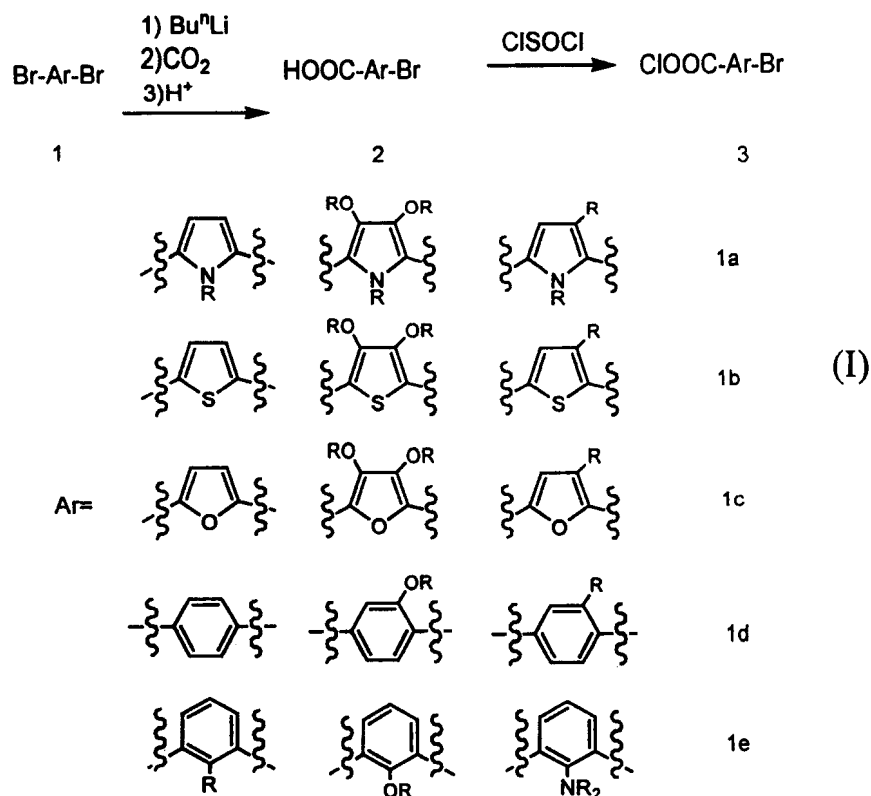


侧链带没食子丙酯抗氧剂的咪唑与芴的缩聚路线见式(VII)所示。

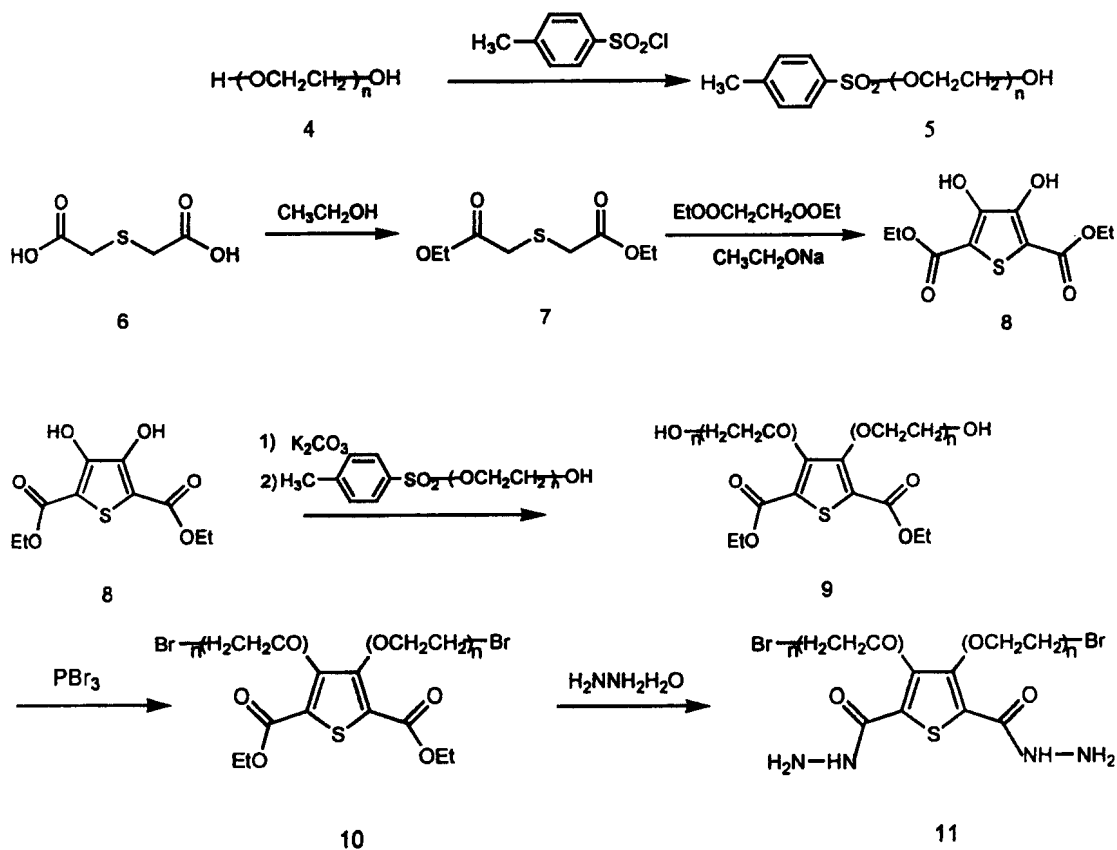
具体步骤为：将等物质质量的物质 21 和 22 以及 1-3% 的三苯基磷钨溶于脱气后的甲苯，再加入 2M 碳酸钾水溶液，甲苯与碳酸钾水溶液的体积比约 3:2，于 85—90℃ 下反应 36-48 小时。反应完毕后，产物在甲醇中沉淀，然后在水、甲醇中反复洗涤，最后在索氏提取器中用甲醇洗涤 24 小时以上，蒸发溶剂得到聚合物 25。

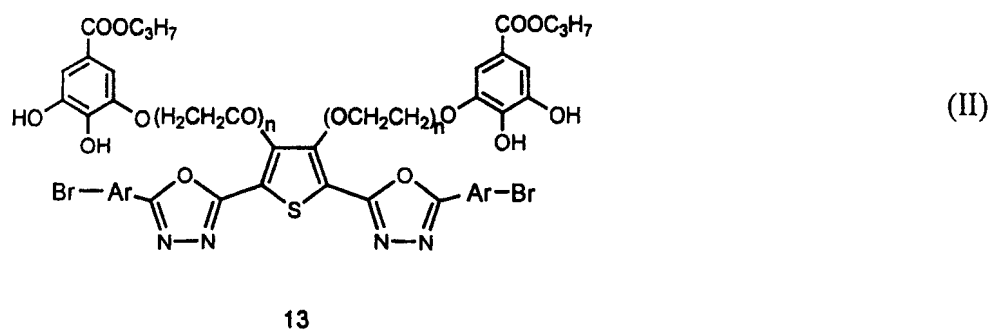
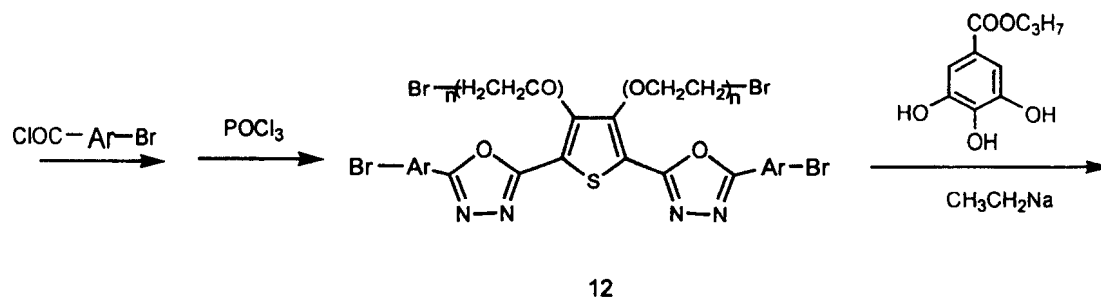
聚合物的性质

聚合物为灰白色或浅黄色固体。聚合物薄膜在紫外灯照射下发出强的蓝光；重均分子量在 100,000 以上；玻璃化温度超过 120℃，起始分解温度在 430℃ 以上，耐热性良好。经器件寿命检测，侧基带没食子丙酯抗氧剂的发光聚合物比相应的不带抗氧剂的聚合物使用寿命平均提高 50% 以上，是有前途的蓝光材料。

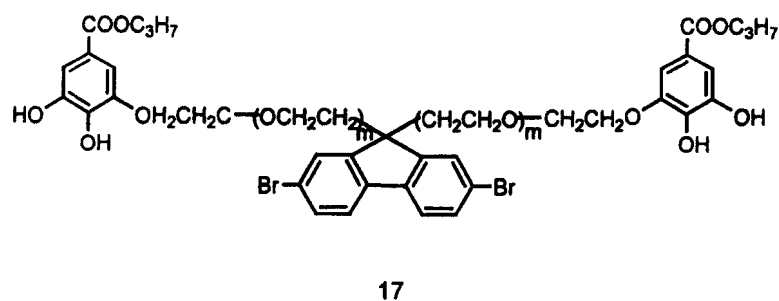
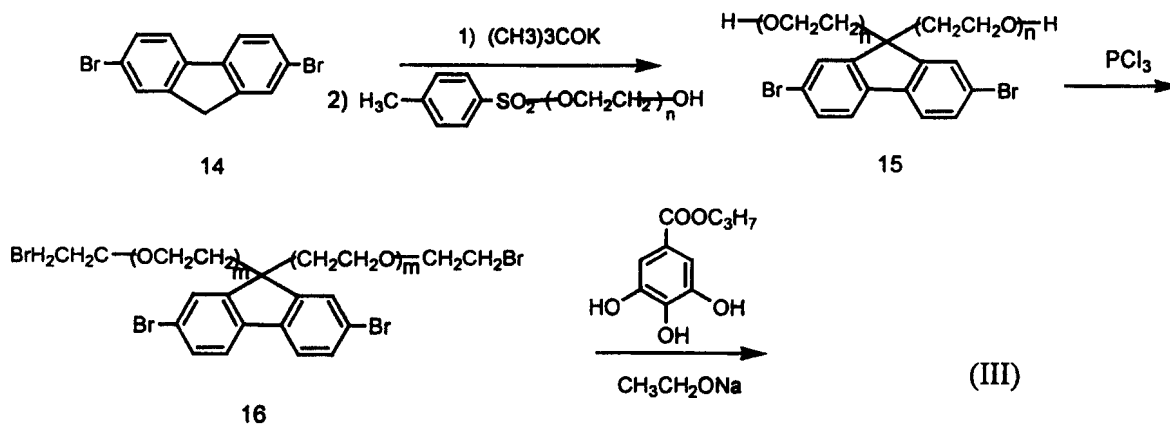


芳杂环 Ar 活性单元片断的合成，其中 R 为烷基或氢原子

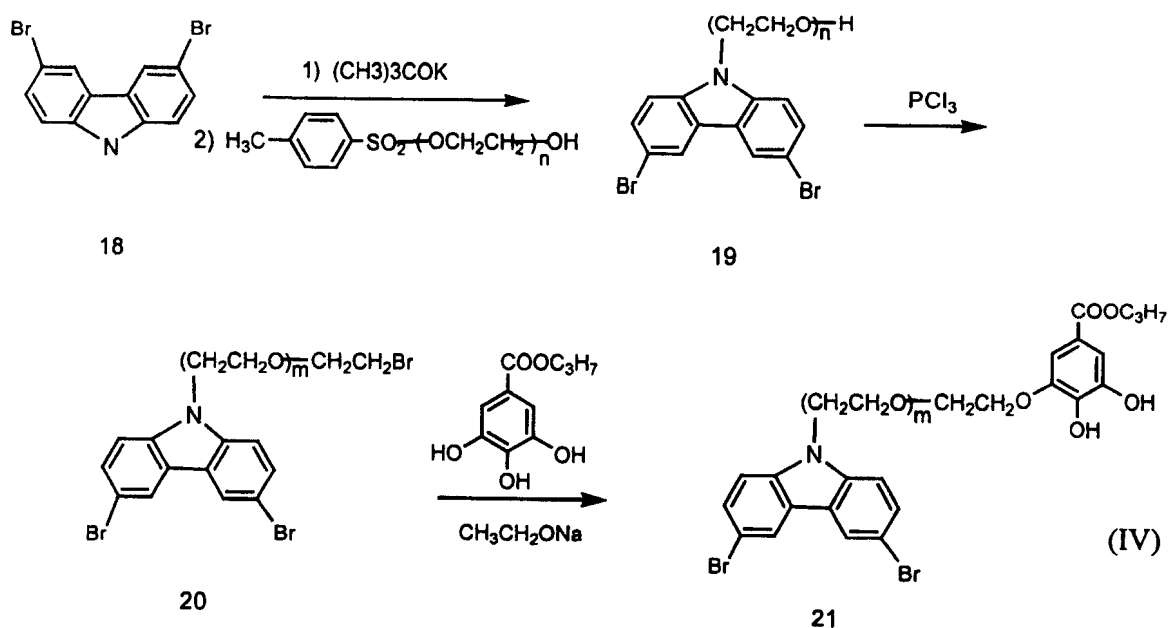




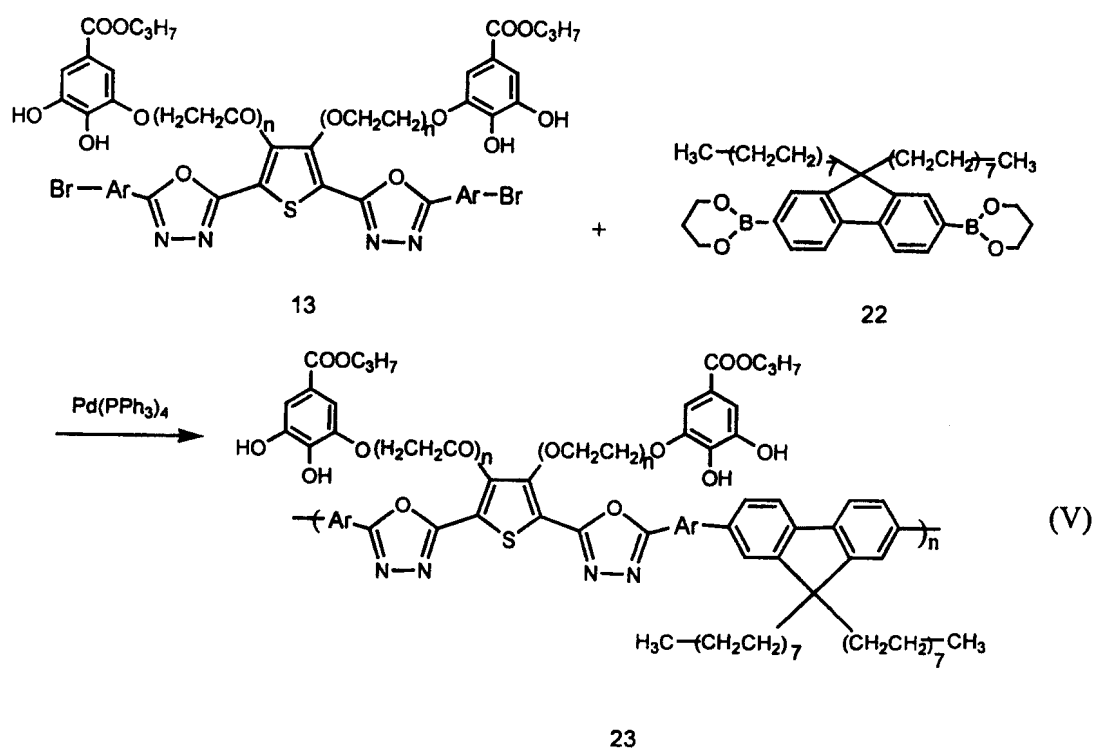
侧链带没食子丙酯抗氧化剂的噻吩-噁二唑-芳杂活性片断的合成路线



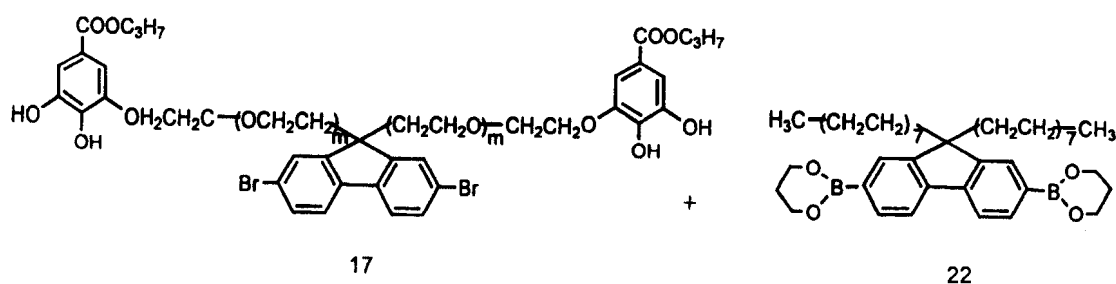
侧链带没食子丙酯抗氧化剂的芴活性单元片断的合成路线

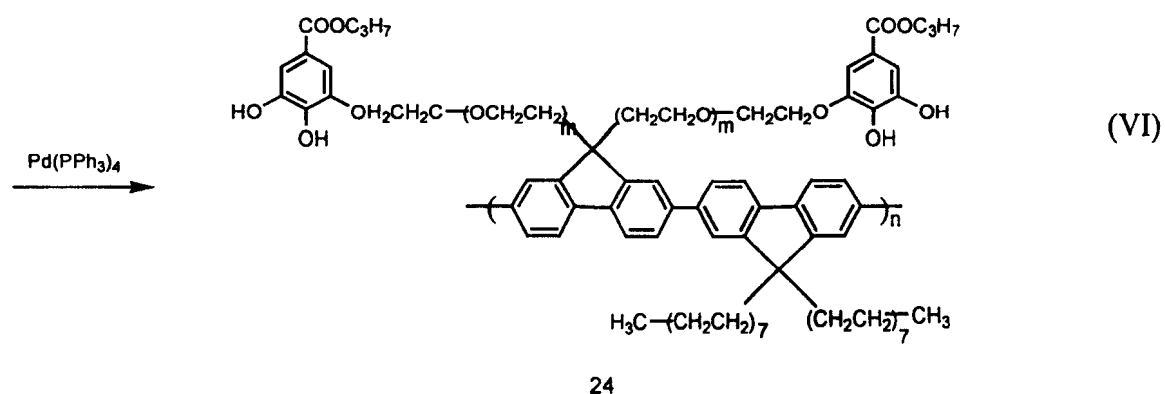


侧链带没食子丙酯抗氧化剂的咪唑活性单元片断的合成路线

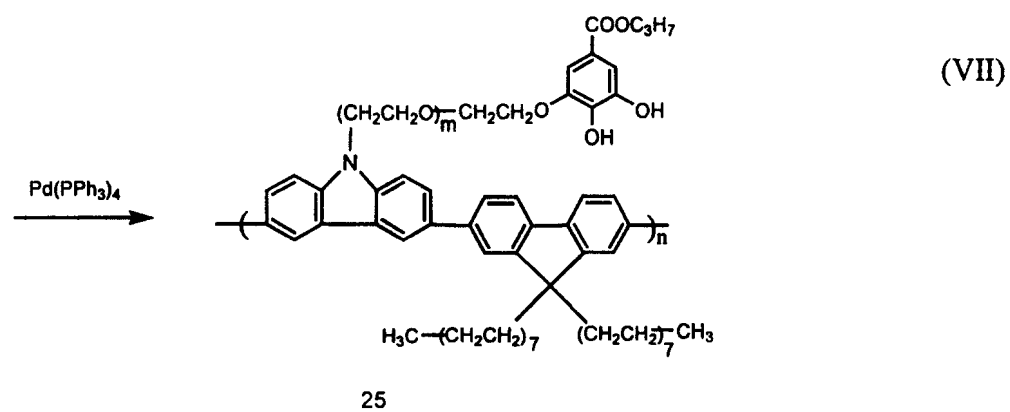
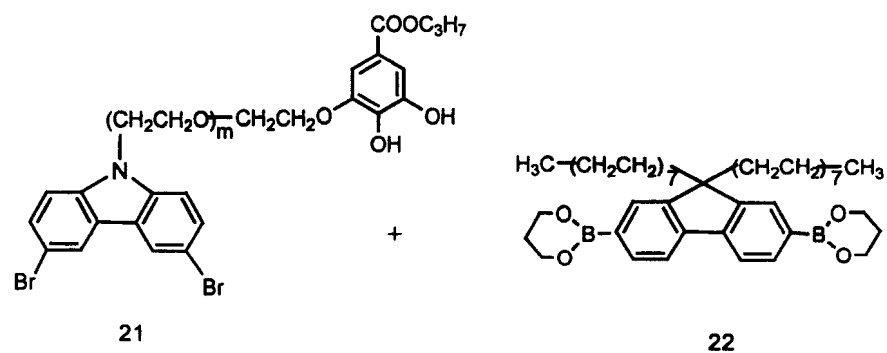


侧链带没食子丙酯抗氧化剂的噻吩-噁二唑-芳杂环与芴的缩聚





侧链带没食子丙酯抗氧化剂的芴的缩聚



侧链带没食子丙酯抗氧化剂的呋唑与芴的缩聚

专利名称(译)	侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物及其应用		
公开(公告)号	CN100372910C	公开(公告)日	2008-03-05
申请号	CN200510024435.0	申请日	2005-03-17
[标]申请(专利权)人(译)	复旦大学		
申请(专利权)人(译)	复旦大学		
当前申请(专利权)人(译)	复旦大学		
[标]发明人	黄维 徐宁 朱旭辉		
发明人	黄维 徐宁 朱旭辉		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	陆飞		
审查员(译)	叶楠		
其他公开文献	CN1673310A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为一种侧链带抗氧化剂基团的共轭发光聚合物及其在有机电致发光方面的应用，属于有机聚合物半导体发光材料的技术领域。通过噻吩、苄或呋唑等芳环侧基连接酚类抗氧化剂，形成带抗氧化剂侧基的单体，最后聚合生成带有抗氧化剂侧基的有机发光显示材料。本发明的产物具有优秀的发光性能和抗氧气老化的性能，在加工过程中免去了外来抗氧化剂的使用，同时其抗氧化侧基对主链发光性能影响很小，热稳定性，电荷传输性能良好，可以作为有机电致发光显示材料使用。

