

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710170662.3

[43] 公开日 2008 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 101168662A

[22] 申请日 2007.11.22

[21] 申请号 200710170662.3

[71] 申请人 上海复旦天臣新技术有限公司

地址 200433 上海市杨浦区国泰路 127 弄 1
号楼 5 楼

[72] 发明人 徐良衡 高 芸 姚红兵 徐礼玲

[74] 专利代理机构 上海金盛协力知识产权代理有限公司

代理人 罗大忱

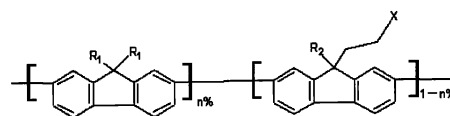
权利要求书 4 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

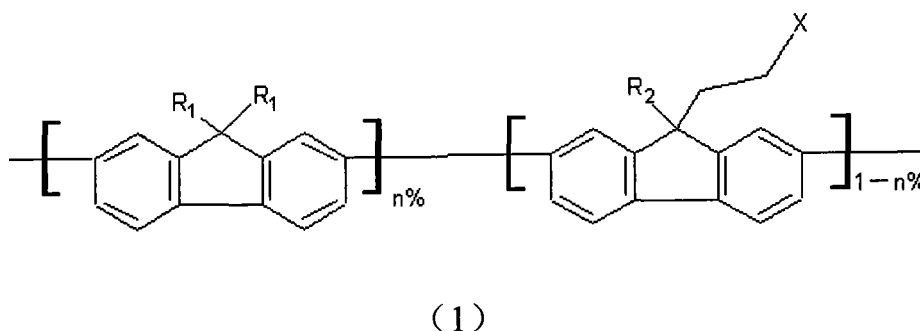
电致发光聚合物及其制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明提供了一种电致发光聚合物及其制备方法及其应用，本发明的电致发光聚合物，内含发色基团，具有较高的电致发光性能，及良好的成膜性能和良好的热稳定性，其主体发光材料将能量传递给分子内的发色基团，能量传输更有效，而且发色基团被共价键固定在高分子链上，不会结晶，具有良好的成膜性能、良好的热稳定性及较高的发光性能。本发明的电致发光聚合物，可以用于制备光电装置，其中包含根据本发明的电致发光聚合物，所述光电装置选自电致发光器件、光伏打电池、场致晶体管、发光二极管和光电化学电池等。结构通式如图。



1. 电致发光聚合物，其特征在于，结构通式如式 (1)：



其中：n 为 0.1—30，百分比为摩尔百分数

R_1 为 C_4 - C_{12} 烷基。

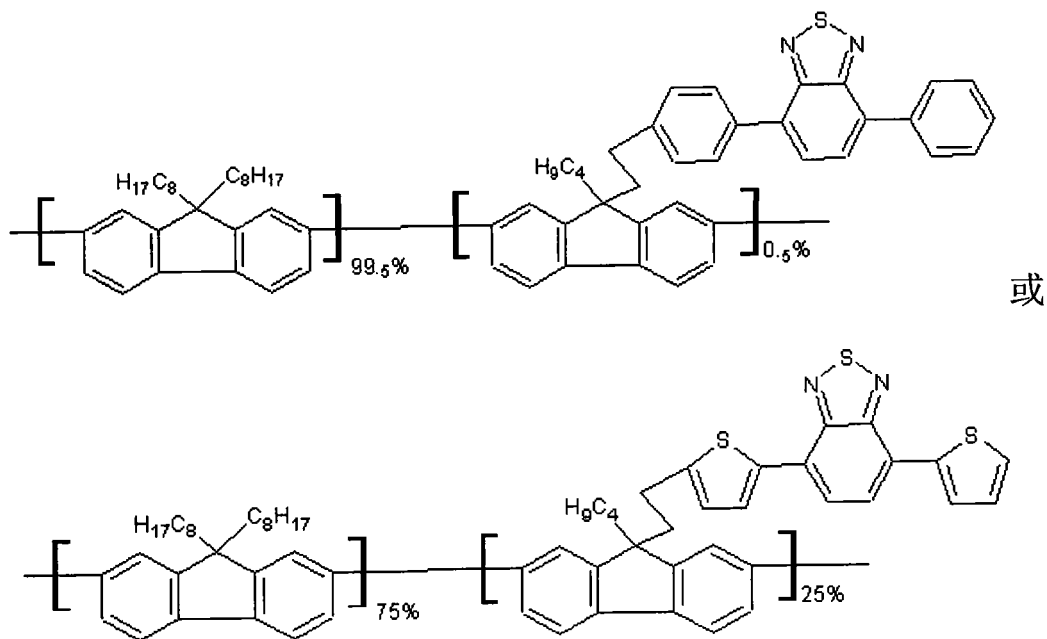
R_2 为 C_4 - C_{12} 烷基。

X 为 4, 7-二苯基-2, 1, 3-苯并噻二唑或 4, 7-二(2-噻吩基)-2, 1, 3-苯并噻二唑。

2. 根据权利要求 1 所述的电致发光聚合物，其特征在于， R_1 为 C_6 - C_{10} 烷基， R_2 为 C_6 - C_{10} 烷基。

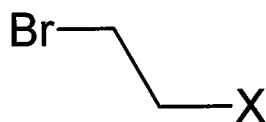
3. 根据权利要求 2 所述的电致发光聚合物，其特征在于， R_1 为辛基， R_2 为丁基。

4. 根据权利要求 1 所述的电致发光聚合物，其特征在于，电致发光聚合物包括：



5. 制备权利要求 1~4 任一项所述的电致发光聚合物的方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 式 (2) 化合物的制备：



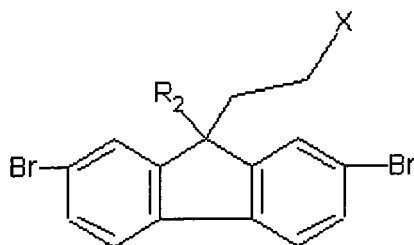
(2)

将苯并噻二唑衍生物与金属镁反应，生成格氏盐 (A)；

所说的苯并噻二唑衍生物为 4-(对溴苯基)-7-苯基-2,1,3-苯并噻二唑或 4-[2-(5-溴代噻吩基)]-7-(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑；

将所说的格氏盐(A)在溶剂中,以氯化镍为催化剂,与1,2-二溴乙烷反应,回流反应,收集式(2)化合物;

(2)式(3)化合物的制备:



(3)

将9-R₂基-2,7-二溴芴在溶剂中,以甲醇钠或叔丁醇钾为催化剂,与式(2)化合物反应,然后从反应产物中收集式(3)所示的化合物;

(3)目标电致发光聚合物的制备:

将9,9-二R₁基-2,7-二溴芴、9,9-二R₁基-2,7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴和式(3)化合物,在溶剂中,氮气保护下,加入四(三苯基磷)钯,聚合反应,然后从反应产物中收集目标电致发光聚合物(1);

所说的溶剂为甲苯与2M的碳酸钾水溶液。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤(1)的溶剂中,格氏盐(A)的摩尔含量为: 1/2000-10000ml,格氏盐(A)与1,2-二溴乙烷的摩尔比为1:1.5-10。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,反应温度为20-66°C,反应时间为1-24小时。

8. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (2) 中, 9-R₂基-2, 7-二溴芴与催化剂的摩尔比为 1: 1-10;

溶剂中, 9-R₂基-2, 7-二溴芴的摩尔含量为: 1: 1000-5000/ml;

9-R₂基-2, 7-二溴芴与式 (2) 化合物的摩尔比为 1: 1-1.5。

9. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中, 投料比为:

9, 9-二 R₁ 基-2, 7-二溴芴: 9, 9-二 R₁ 基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴: 式 (3) 化合物

= (100-Y): 100: Y (摩尔比), 其中 Y 为 0.2~60;

9, 9-二 R₁ 基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴与四(三苯基磷)钯的摩尔比为 1000:1~10;

9, 9-二 R₁ 基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴与甲苯的体积比例为 1g/30-100ml;

碳酸钾与 9, 9-二 R₁ 基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴的重量比为:

碳酸钾: 9, 9-二 R₁ 基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴=4~10:1。

10. 根据权利要求 1~4 任一项所述的电致发光聚合物的应用, 其特征在于, 用于制备光电装置。

电致发光聚合物及其制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及一种具有发光性能的电致发光聚合物及其制备方法及其应用。

发明背景

自从 1990 年英国剑桥大学的 Burroughs 等人首次报道聚对苯乙炔 (PPV) 的电致发光现象以来, 由于具有工艺简单、易于实现大屏幕显示和柔性显示等特点, 人们对电致发光聚合物材料和器件产生了较大的兴趣, 并且在这个领域进行了一系列深入的研究。电致发光是电能转化为光能的过程, 这个过程可以概括为以下五个步骤: 载流子的注入 (电子和空穴分别从阴极和阳极注入); 载流子的传输 (注入的电子和空穴在聚合物层内传输); 载流子的复合与激子的形成 (迁移的电子和空穴相遇复合形成激子); 激子的迁移; 和激子发生辐射衰减而发光。目前已经开发出具有代表性的电致发光聚合物材料包括: 绿光材料如聚苯乙烯撑 (PPV), 红光材料如聚噻吩 (PTh), 蓝光材料如聚芴(PFO)及其衍生物, 还包括如聚乙炔, 聚苯胺 (PANi), 聚对苯(PPP), 聚呋喃, 聚乙烯吡唑 (PVCz) 等的半导体聚合物或其共聚物。中国专利申请 200410053856.1 中描述了一种聚对苯乙炔衍生物、其制备方法及应用。

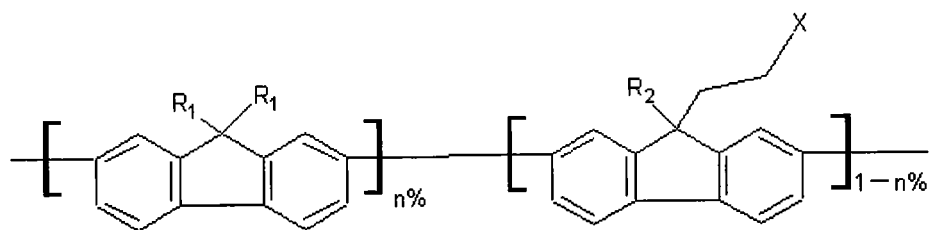
在电致发光器件中，电致发光聚合物材料是器件的核心，其性能不只决定了器件的发光颜色和效率，而且影响器件的寿命。一种高性能的电致发光材料，它应该具有以下特点：具有较高的固态荧光量子效率；具有较好的载流子注入和传输性能；良好的成膜加工性；良好的热稳定性及化学稳定性。

申请号 200410053856.1 的中国专利公开了一种聚对苯乙炔衍生物、其制备方法及其在电致发光方面的应用，但是，该专利所存在的缺陷是电致发光效率较低，热稳定性较差，因此不能满足电致发光领域实际应用的需要。

发明内容

本发明的目的在于提供电致发光聚合物及其制备方法及其应用，以克服现有技术存在的上述缺陷，满足有关部门的需要。

本发明的电致发光聚合物，其结构通式如式 (1)：



(1)

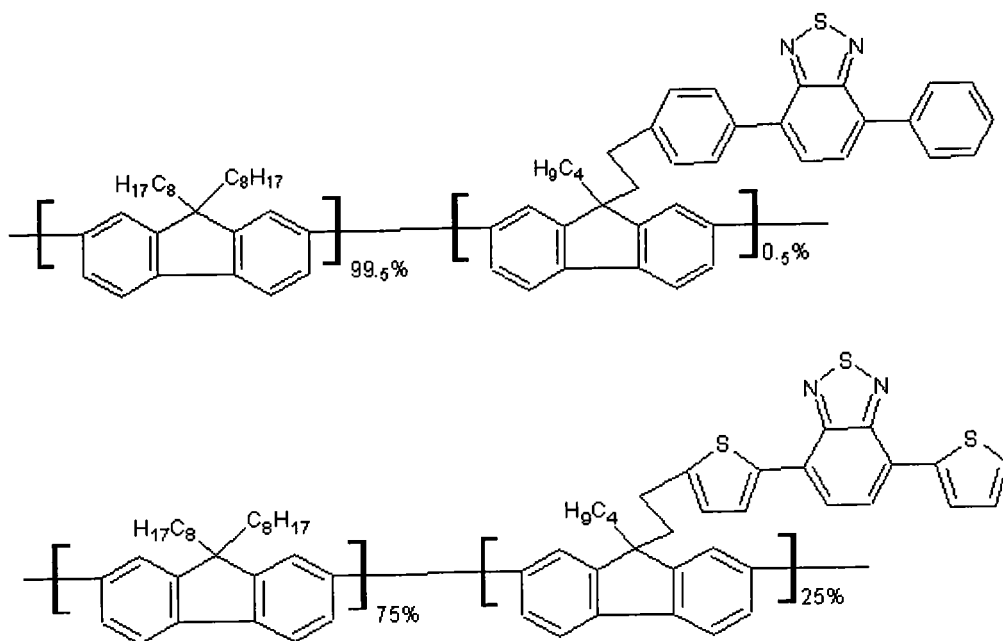
其中：n 为 0.1—30，百分比为摩尔百分数

R₁ 为 C₄-C₁₂ 烷基，优选 C₆-C₁₀ 烷基，更优选辛基；

R_2 为 C_4 - C_{12} 烷基, 优选 C_6 - C_{10} 烷基, 更优选丁基;

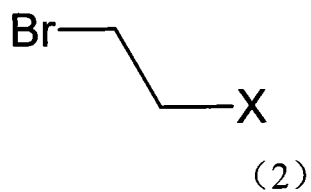
X 为发色基团, 选自 4, 7-二苯基-2, 1, 3-苯并噻二唑或 4, 7-二(2-噻吩基)-2, 1, 3-苯并噻二唑;

优选的电致发光聚合物包括:



本发明的电致发光聚合物的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 式 (2) 化合物的制备:



将苯并噻二唑衍生物与金属镁反应, 生成格氏盐 (A);

所说的苯并噻二唑衍生物为 4-(对溴苯基)-7-苯基-2, 1, 3-苯

并噻二唑或 4-[2-(5-溴代噻吩基)]-7-(2-噻吩基)-2,1,3-苯并噻二唑;

将所说的格氏盐(A)在溶剂中,以氯化镍为催化剂,与 1,2-二溴乙烷反应,回流反应 24-72 小时,收集式(2)化合物;

所说的溶剂并无特殊要求,优选四氢呋喃或 1,4-二氧六环;

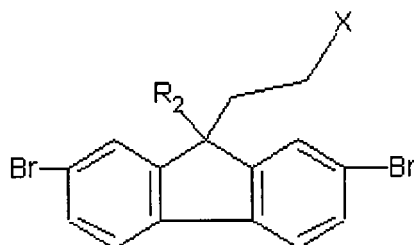
格氏盐(A)的摩尔数与氯化镍的质量比为:1 摩尔:5-50 克;

溶剂中,格氏盐(A)的摩尔含量为:1/2000-10000ml;

格氏盐(A)与 1,2-二溴乙烷的摩尔比为 1:1.5-10;

格氏盐(A)的制备方法在许多文献中,如《有机化学实验》(ISBN 7-313-02373-1/0.115)100~108 页中,已经有详细的类似报道,本发明不再赘述;

(2) 式(3)化合物的制备:



(3)

将 9-R₂基-2,7-二溴芴在溶剂中,以甲醇钠或叔丁醇钾为催化剂,于 20-66℃与式(2)化合物反应 1-24 小时,然后从反应产物中收集式(3)所示的化合物;

所说的溶剂优选四氢呋喃；

9-R₂基-2, 7-二溴芴与催化剂的摩尔比为 1: 1-10；

溶剂中，9-R₂基-2, 7-二溴芴的摩尔含量为：1: 1000-5000/ml；

9-R₂基-2, 7-二溴芴与式 (2) 化合物的摩尔比为 1: 1-1.5；

(3) 目标电致发光聚合物的制备：

将 9, 9-二 R₁基-2, 7-二溴芴、9, 9-二 R₁基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴和式 (3) 化合物，在溶剂中，氮气保护下，70-100℃下加入四 (三苯基磷) 钯，聚合反应 24-72 小时，然后从反应产物中收集目标电致发光聚合物 (1)；

所说的溶剂为甲苯与 2M 的碳酸钾水溶液；

投料比为：

9, 9-二 R₁基-2, 7-二溴芴：9, 9-二 R₁基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴：式 (3) 化合物

= (100-Y): 100: Y (摩尔比)，其中 Y 为 0.2~60；

9, 9-二 R₁基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴与四 (三苯基磷) 钯的摩尔比为 1000:1~10；

9, 9-二 R₁基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴与甲苯的体积比例为 1g/30-100ml；

碳酸钾与 9, 9-二 R₁基-2, 7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊

环基)芴的重量比为:

碳酸钾:9,9-二R₁基-2,7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴=4~10:1;

本发明的电致发光聚合物,可以用于制备光电装置,其中包含根据本发明的电致发光聚合物,所述光电装置选自电致发光器件、光伏打电池、场致晶体管、发光二极管和光电化学电池等。

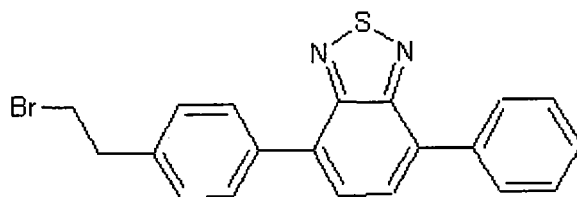
本发明的电致发光聚合物,内含发色基团,具有较高的电致发光性能,及良好的成膜性能和良好的热稳定性,其主体发光材料将能量传递给分子内的发色基团,能量传输更有效,而且发色基团被共价键固定在高分子链上,不会结晶,具有良好的成膜性能、良好的热稳定性及较高的发光性能。

具体实施方式

下面将结合实施例进一步说明本发明,但实施例并不意味着限制本发明的保护范围。(在下述实施例中,百分比均为摩尔百分比,除非另有说明。)

实施例 1

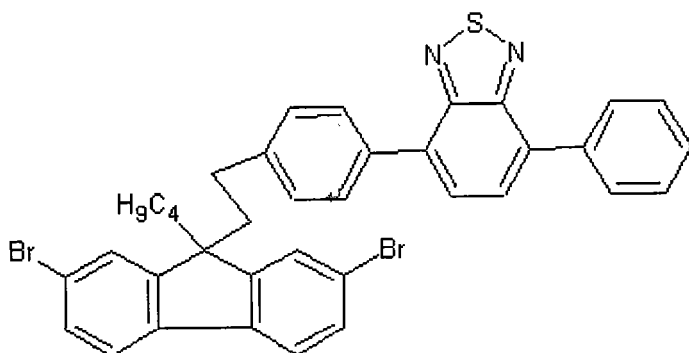
(1) 于氮气保护下,于 250ml 三口瓶中,加入 0.05mol 4-对溴苯基-7-苯基-2,1,3-苯并噻二唑与金属镁生成的格氏盐及 500ml 无水四氢呋喃,加入 0.25 克氯化镍,加入 18.7 克 (0.1mol) 1,2-二溴乙烷,回流反应 72 小时,减压蒸除过量的 1,2-二溴乙烷,再于乙醇中重结晶,得如下化合物:



元素分析：试验值：C: 60.52% H: 3.91% Br: 20.33% N: 7.03%

理论值：C: 60.77% H: 3.82% Br: 20.21% N: 7.09%

(2) 于氮气保护下，250ml 三口瓶中加入 38.0 克 (0.1mol) 9-丁基-2,7-二溴芴及 100ml 无水四氢呋喃，加入 5.4 克 (0.1mol) 甲醇钠作催化剂，于 20℃ 加入 39.5 克 (0.1mol) 上步产物，于 20℃ 反应 24 小时，减压蒸除溶剂后，于乙醇中重结晶，得如下化合物：



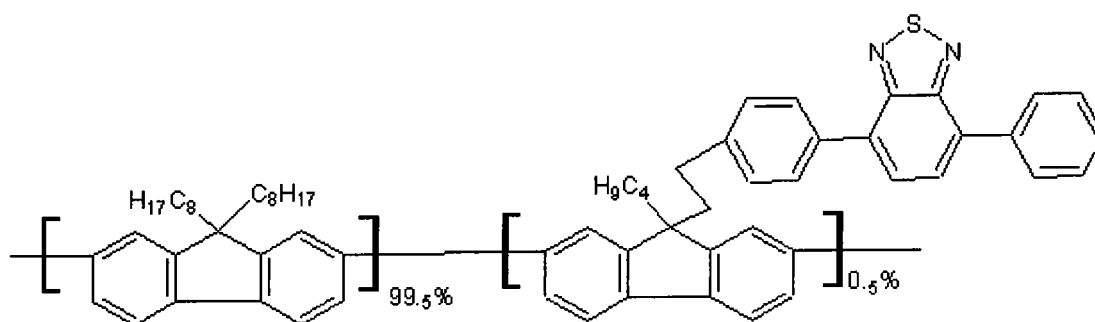
元素分析：试验值：C: 63.88% H: 4.47% Br: 22.89% N: 4.08%

理论值：C: 63.99% H: 4.35% Br: 23.01% N: 4.03%

(3) 目标产物的合成：

于氮气保护下，500ml 三口瓶中加入 4.9320 克 (9mmol) 9,9-二辛基-2,7-二溴芴、6.4200 克 (10mmol) 9,9-二 R₁ 基-2,7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴及 0.6945 克 (1mmol) 上步产物，加入

200ml 甲苯与 20ml 2M 的碳酸钾水溶液, 加入 0.0116 克 (0.01mmol) 四(三苯基磷) 钯, 于 75℃ 下搅拌反应 72 小时。反应结束后, 甲苯层于甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥; 再溶于 20 倍质量的甲苯中, 于甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥, 如此重复三次得目标聚合物, 为绿光电致发光聚合物, 结构式如下:



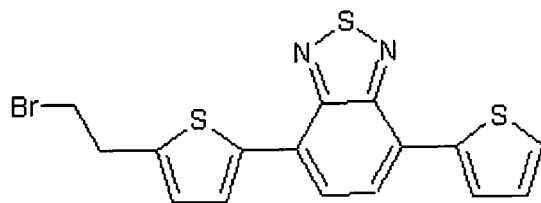
元素分析: 试验值: C: 89.55% H: 10.30% N: 0.040% S: 0.047%

理论值: C: 89.64% H: 10.28% N: 0.036% S: 0.041%

分子量 (GPC): 80000 分散度 (PDI): 1.8

实施例 2

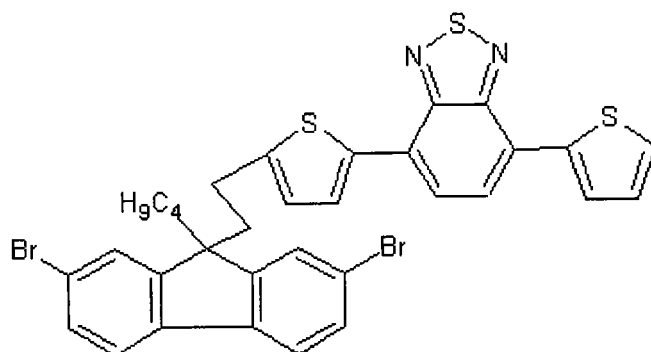
于氮气保护下, 于 250ml 三口瓶中, 加入 0.05mol 4-[5-(2-溴噻吩基)]-7-苯基-2, 1, 3-苯并噻二唑与金属镁生成的格氏盐及 100ml 无水四氢呋喃, 加入 2.5 克氯化镍, 加入 93.5 克 (0.5mol) 1, 2-二溴乙烷, 回流反应 24 小时, 减压蒸除过量的 1, 2-二溴乙烷, 再于乙醇中重结晶, 得化合物, 如下:



元素分析：试验值：C：47.20% H：2.66% Br：19.80% N：6.81%

理论值：C：47.17% H：2.72% Br：19.61% N：6.88%

于氮气保护下，250ml 三口瓶中加入 38.0 克（0.1mol）9-丁基-2,7-二溴芴及 500ml 无水四氢呋喃，加入 96 克（1mol）叔丁醇钾作催化剂，于 60℃加入 61 克（0.15mol）上步产物，于 60℃反应 1 小时，减压蒸除溶剂后，于乙醇中重结晶得化合物，如下：



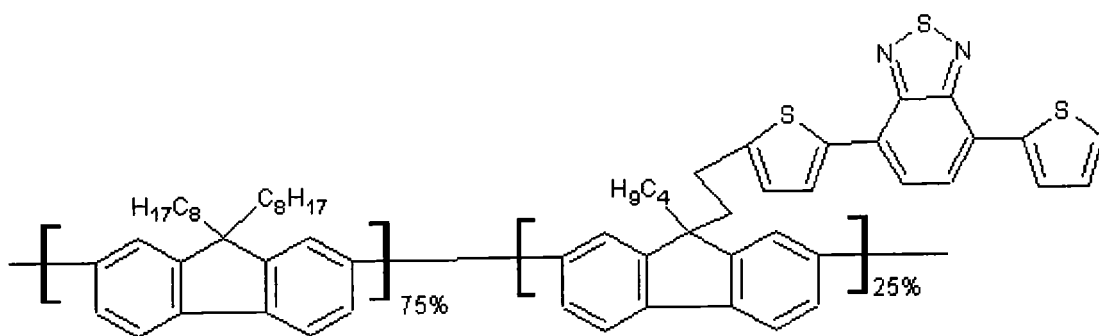
元素分析：试验值：C：56.01% H：3.80% Br：22.55% N：3.81%

理论值：C：56.09% H：3.71% Br：22.62% N：3.96%。

3、目标产物的合成：

于氮气保护下，1000ml 三口瓶中加入 2.7400 克（5mmol）9,9-二辛

基-2,7-二溴芴、6.4200 克 (10mmol) 9,9-二 R_1 基-2,7-二(3,3,4,4-四甲基-2,5,1-二氧硼戊环基)芴及 3.5330 克 (5mmol) 上步产物, 加入 600ml 甲苯与 50ml 2M 的碳酸钾水溶液, 加入 0.116 克 (0.1mmol) 四(三苯基磷)钯, 于 95℃ 下搅拌反应 24 小时。反应结束后, 甲苯层于甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥; 再溶于 20 倍质量的甲苯中, 于甲醇中沉降, 过滤, 真空干燥, 如此重复三次得产物化合物, 为红光电致发光聚合物, 结构式如下:



元素分析: 试验值: C: 83.93% H: 8.52% N: 1.74% S: 5.80%

理论值: C: 84.11% H: 8.64% N: 1.64% S: 5.61%

产物分析: 分子量 (GPC): 63000 分散度 (PDI): 2.1。

实施例 3

制作电致发光的夹层器件:

制备夹层结构的薄膜元件, 如 Chemistry of Materials **2003, 15, 269-274** 文献报道的器件。

其各层的次序如下:ITO 阳极/PEDOT:PSS/电致发光聚合物材料/Ba/Al。
制作方法主要包括如下步骤:将 ITO 清洗干燥后,在上面旋涂厚度为 80—100nm 的 PEDOT: PSS;

(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate,Bayer 公司的 BAYTRON[®] PAL4083 产品),于 200℃干燥 15 分钟,然后再旋涂厚度为 70—100nm 的电致发光聚合物材料,然后在 3×10^{-4} Pa 真空度下蒸镀厚度为 10nm 的 Ba 及厚度为 200nm 的 Al。其中所使用的电致发光聚合物材料分别为实施例 1 和 2 制备的发光材料,对比例为根据专利 US5189136 合成的 MEH—PPV (聚(2—甲氧基—5—异辛氧基)苯乙炔,分子量 200000,分散度 1.8)。基材为玻璃,发光区域 0.09cm^2 ,旋涂发光材料所用溶剂都是 THF。

测定各个电致发光的夹层器件的发光性能,数据列于下表:

	电致发光峰 λ (nm)	启动电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大发光效率 (lm/w)
实施例 1	525	4.8	20000	12
实施例 2	638	5.0	9000	2.0
对比例	586	7.2	1300	0.8

其中数据由电脑联机的 Keithley Source 2400 和 PR650 光谱仪构成的系统测得。

从上面的结果可以看出,与对比例相比,采用本发明的电致发光聚合

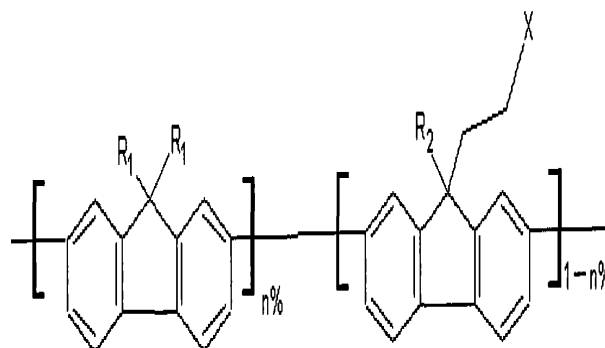
物材料制作的发光器件的亮度及发光效率都明显提高。

上面的描述和实例公开了本发明的几种方法和材料，但本发明不限于上述的具体实例，它包括本发明权利要求书中所限定的本发明的精神和范围内的所有改进和变化。

专利名称(译)	电致发光聚合物及其制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN101168662A	公开(公告)日	2008-04-30
申请号	CN200710170662.3	申请日	2007-11-22
[标]申请(专利权)人(译)	上海复旦天臣新技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海复旦天臣新技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海复旦天臣新技术有限公司		
[标]发明人	徐良衡 高芸 姚红兵 徐礼玲		
发明人	徐良衡 高芸 姚红兵 徐礼玲		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
其他公开文献	CN101168662B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种电致发光聚合物及其制备方法及其应用，本发明的电致发光聚合物，内含发色基团，具有较高的电致发光性能，及良好的成膜性能和良好的热稳定性，其主体发光材料将能量传递给分子内的发色基团，能量传输更有效，而且发色基团被共价键固定在高分子链上，不会结晶，具有良好的成膜性能、良好的热稳定性及较高的发光性能。本发明的电致发光聚合物，可以用于制备光电装置，其中包含根据本发明的电致发光聚合物，所述光电装置选自电致发光器件、光伏打电池、场致晶体管、发光二极管和光电化学电池等。结构通式如图。



(1)