[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480011516.0

[51] Int. Cl.
*C09K 11/06 (2006.01)*
*H05B 33/14 (2006.01)*
*H01L 51/30 (2006.01)*
*C08G 61/12 (2006.01)*
*C07D 209/86 (2006.01)*

[43] 公开日 2006 年 5 月 31 日

[11] 公开号 CN 1780897A

[22] 申请日 2004.6.24
[21] 申请号 200480011516.0
[30] 优先权
[32] 2003. 6.26 [33] DE [31] 10328627.6
[86] 国际申请 PCT/EP2004/006832 2004.6.24
[87] 国际公布 WO2004/113468 德 2004.12.29
[85] 进入国家阶段日期 2005.10.28
[71] 申请人 科文有机半导体有限公司
地址 德国法兰克福
[72] 发明人 埃斯特·布罗伊宁 奥雷莉·法尔库
苏珊·霍伊恩 阿米尔·帕勒姆
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 10 页 说明书 37 页

[54] 发明名称

新型电致发光材料

[57] 摘要

本发明涉及混合物并涉及含桥连咔唑结构单元和以三线态发光的结构单元的聚合物。 本发明混合物效率提高并降低了工作电压，因此比不含上述单元的对比材料更适用于有机发光二极管。

1. 混合物（掺合物），包括

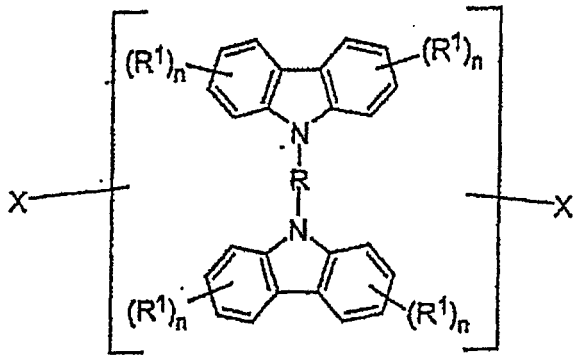
(A)至少一种共轭聚合物，

(B)至少一种桥连咔唑单元，和

(C)至少一种三重态发射体。

2. 根据权利要求 1 所要求的混合物，其特征在于含有至少 0.5 重量%的至少一种共轭聚合物，至少 1 重量%的至少一种桥连咔唑单元和至少 0.1 重量%的至少一种三重态发射体。

3. 根据权利要求 1 和/或 2 所要求的混合物，其特征在于该混合物包括至少一种式（I）和/或式（II）的化合物作为桥连咔唑单元，




式（I）

其中各符号和标记的定义如下：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 1 至 40 个碳原子且可以是 $R^1$-取代或未取代的直链、支链或环状亚烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-$NR^2$-、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-$CONR^2$-、-O-CO-O-代替，或者是具有 2 至 40 个碳原子且可以是 $R^1$-取代或未取代的二价芳族或杂芳族环系，$R^1$-取代或未取代的亚乙烯基单元、乙炔单元或 2 至 5 个上述体系的组合；芳族单元还可以是更大稠合体系的一部分；可能的取代基 $R^1$ 可任选位于任意空位上；

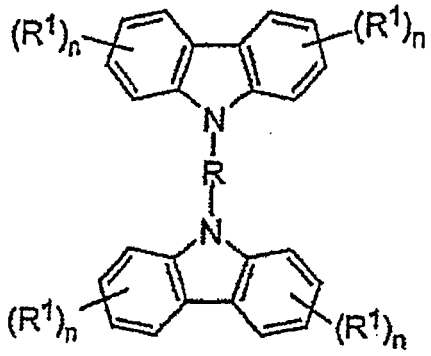
$R^1$ 在每种情况下相同或不同，为具有 1 至 22 个碳原子的直链、支链或环状烷基或烷氧基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-$NR^2$-、-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-O-代替，其中一个或多个氢原子还可以被氟代替，或者是具有 5 至 40 个碳原子的芳基或芳氧基，其中一个或多个碳原子还可以被 O，S 或 N 代替，而且其还可以被一个或多个非芳族 $R^1$ 基团取代，乙烯基或乙炔基或 F，Cl，Br，I，$NO_2$，CN，$N(R^2)_2$，$B(R^2)_2$，$Si(R^2)_3$，而且两个或更多个 $R^1$ 基团还可共同形成脂族或芳族的单环-或多环环系；

$R^2$ 在每种情况下相同或不同，为 H，具有 1 至 22 个碳原子的直链、支链或环状烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-O-代替，而且其中一个或多个氢原子还可以被氟代替，或者是具有 5 至 40 个碳原子的芳基，其中一个或多个碳原子还可以被 O，S 或 N 代替，而且其还可以被一个或多个非芳族 $R^2$ 基团取代；

两个或更多个 $R^2$ 基团还可共同形成环系；

n 在每种情况下相同或不同，为 0，1，2，3 或 4，前提是在该苯基单元上存在与聚合物链的连接（即 X）时 n 不能为 4，而当与聚合物链的两个连接（即 X）均位于该苯基单元上时 n 不能为 3 或 4；

X 表示该单元与共轭聚合物的连接，

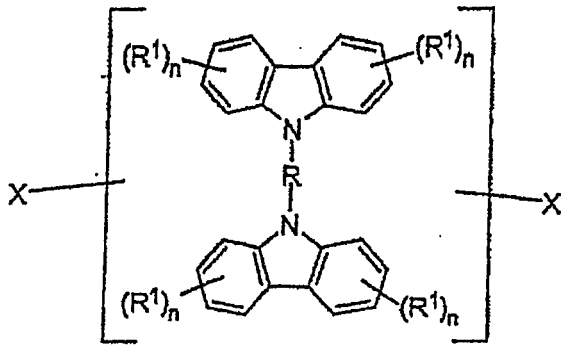


式（II）

其中符号 R，$R^1$，$R^2$ 和标记 n 分别与式（I）中的定义相同。

4. 根据权利要求 1 至 3 的一项或多项所要求的混合物 BLEND1，其含有

（A）5-99.5 重量%的至少一种共轭聚合物 POLY1，所述共轭聚合物 POLY1 含有 1-100 摩尔%的一个或多个式（I）单元，



式（I）

其中符号和标记的定义如权利要求 3 所述；

和

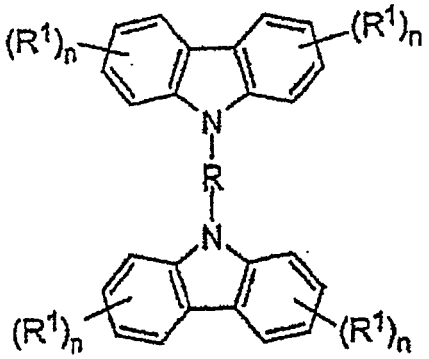
（B）0.1-95 重量%的一种或多种三重态发射体（COMP1）。

5. 根据权利要求 1 至 3 的一项或多项所要求的混合物 BLEND2，其含有

（A）0.5-99 重量%的至少一种共轭聚合物 POLY2，所述共轭聚合物 POLY2 含有 0.1-100 摩尔%以共价键连接的一种或多种三重态发射体（COMP2）

和

（B）1-99.5 重量%的式（II）结构单元



式（II）

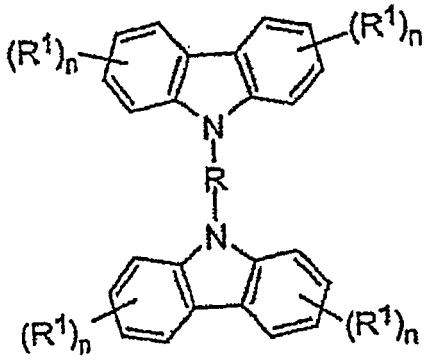
其中符号和标记分别与权利要求 3 中的定义相同。

6. 根据权利要求 1 至 3 的一项或多项所要求的混合物 BLEND3，其含有

（A）0.5-98.5 重量%的任何共轭聚合物 POLY3；

和

（B）1-99 重量%的式（II）结构单元



式（II）

其中符号和标记分别与权利要求 3 中的定义相同，

和

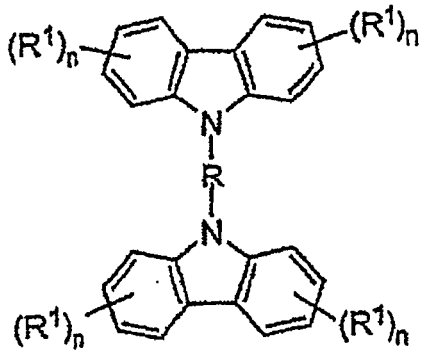
（C）0.1-95 重量%的一种或多种三重态发射体（COMP1）。

7. 根据权利要求 1 至 3 的一项或多项所要求的混合物 BLEND4，其含有

（A）0.5-98.5 重量%的任何共轭聚合物 POLY3 或其多个；

和

（B）1.5-99.5 重量%的化合物 COMP3，该化合物含有一种或多种以共价键连接至至少一个式（II）结构单元的三重态发射体，



式（II）

其中符号和标记分别与权利要求 3 中的定义相同，并且三重态发射体和式（II）结构单元之间的键可以在三重态发射体和式（II）结构单元的任意位置。

8. 根据权利要求 1 至 7 的一项或多项所要求的混合物，其特征在于式（I）结构单元是通过咔唑的 3,6-位或 2,7-位结合到 POLY1 中。

9. 根据权利要求 1 至 8 的一项或多项所要求的混合物，其特征在于当 R 为芳基、杂芳基、乙烯基或乙炔单元或上述体系的组合时，式（I）结构单元通过两咔唑单元的 3,3′-位或 2,2′-位结合到 POLY1 中。

10. 根据权利要求 1 至 9 的一项或多项所要求的混合物，其特征在于当 R 和 $R^1$ 为芳基、杂芳基、二苯乙烯基或二苯乙炔基或上述体系的组合时，式（I）结构单元是通过桥 R 或通过一个或两个取代基 $R^1$ 结合到 POLY1 中。

11. 根据权利要求 1 至 10 的一项或多项所要求的混合物，其特征在于聚合物 POLY1 至 POLY3 的其它结构元素选自邻-、间-或对-亚苯基，1,4-亚萘基，9,10-亚蒽基，2,7-亚菲基，1,6-或 2,7-或 4,9-芘或 2,7-四氢芘，亚噁二唑基，2,5-亚噻吩基，2,5-亚吡咯基，2,5-亚呋喃基，2,5-亚吡啶基，2,5-亚嘧啶基，5,8-亚喹啉基，芴，螺-9,9′-二芴，茚并芴或杂茚并芴。

12. 根据权利要求 1 至 11 的一项或多项所要求的混合物，其特征在于聚合物 POLY1 至 POLY3 中存在改进电荷输送和/或电荷注入和/或电荷平衡的其它结构元素。

13. 根据权利要求 12 所要求的混合物，其特征在于其它结构元素选自三芳基胺或亚噁二唑基。

14. 根据权利要求 1 至 13 的一项或多项所要求的混合物，其特征在于式（I）的符号和标记为：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 3 至 10 个碳原子且可以是未取代或被 $R^1$ 取代的直链或支链烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-N-$R^2$-、-O-或-S-代替，选自各自未取代或被 1 个或 2 个取代基 $R^1$ 取代的噻吩、苯、联苯、萘、蒽或菲的二价芳族或杂芳族环系，9,9′-取代的芴，被 0 至 4 个取代基 $R^1$ 取代的螺二芴，9,10-或 9,9,10,10-取代的二氢菲，在空位上带有 0 至 2 个取代基 $R^1$ 的二苯乙烯基或二苯乙炔基体系，或 2 或 3 个上述体系的组合；

$R^1$，$R^2$ 分别如权利要求 3 所述；

n 在每种情况下相同或不同，为 0，1 或 2；

与聚合物链的连接在 R 为芳基、杂芳基、二苯乙烯基或二苯乙炔基体系时通过 3,6-或 2,7-位或通过 3,3′-位而实现，或在 R 或 $R^1$ 为芳基、杂芳基、二苯乙烯基或二苯乙炔基体系时通过在 R 本身或 $R^1$ 上的两个位置而实现，从而使连接点之间的芳族碳原子数为 4 的倍数，式（II）的符号和标记为：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 3 至 10 个碳原子且可以是未取代或被 $R^1$ 取代的直链或支链烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-N-$R^2$-、-O-或-S-代替，选自未取代或被 1 个或 2 个取代基 $R^1$ 取代的噻吩、苯、联苯、萘、蒽或菲的二价芳族或杂芳族环系，9,9′-取代的芴，被 0 至 4 个取代基 $R^1$ 取代的螺二芴，9,10-或 9,9,10,10-取代的二氢菲，在空位上带有 0 至 2 个取代基 $R^1$ 的二苯乙烯基或二苯乙

炔基体系，或2或3个上述体系的组合；

$R^1$，$R^2$与分别如权利要求3所述；

n在每种情况下相同或不同，为0，1或2。

15. 根据权利要求1至14的一项或多项所要求的混合物，其特征在于式（I）的结构元素选自取代或未取代的式（III）至（XXXVIII）。

16. 根据权利要求1至15的一项或多项所要求的混合物，其特征在于式（II）的结构元素选自取代或未取代的式（XXXIX）至（LVIII）。

17. 根据权利要求1至16的一项或多项所要求的混合物，其特征在于三重态发射体含有重原子，即元素周期表中原子数大于36的原子。

18. 根据权利要求17所要求的混合物，其特征在于三重态发射体含有d和/或f过渡金属。

19. 根据权利要求18所要求的混合物，其特征在于三重态发射体含有第8至10族的金属，尤其是Ru，Os，Rh，Ir，Pd和/或Pt。

20. 根据权利要求1至19的一项或多项所要求的混合物，其特征在于三重态发射体（COMP2）被结合到聚合物（POLY2）的主链中。

21. 根据权利要求1至19的一项或多项所要求的混合物，其特征在于三重态发射体（COMP2）被结合到聚合物（POLY2）的侧链中。

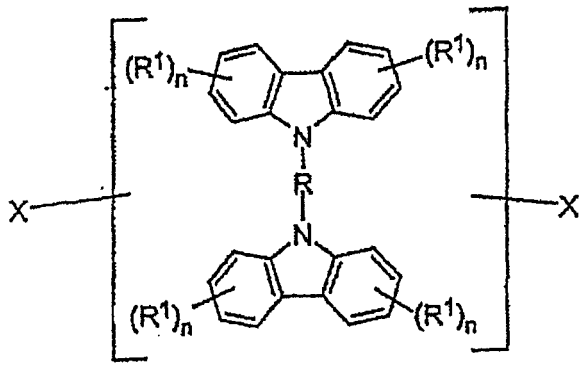
22. 根据权利要求1至21的一项或多项所要求的混合物，其特征在于还可以将可以是低分子量的、低聚的、树枝状的或聚合的其它分子加入到权利要求4（BLEND1）、权利要求5（BLEND2）、权利要求6（BLEND3）或权利要求7（BLEND4）所要求的混合物中。

23. 根据权利要求 1 至 22 的一项或多项所要求的混合物，其特征在于还可将式（II）结构单元加入到权利要求 4（BLEND1）或权利要求 7（BLEND4）所要求的混合物中。

24. 根据权利要求 23 所要求的混合物，其特征在于式（I）和式（II）结构单元的总含量为 20-99 摩尔%。

25. 共轭聚合物（POLY4），其含有

（A）1-99.9 摩尔%的式（I）单元



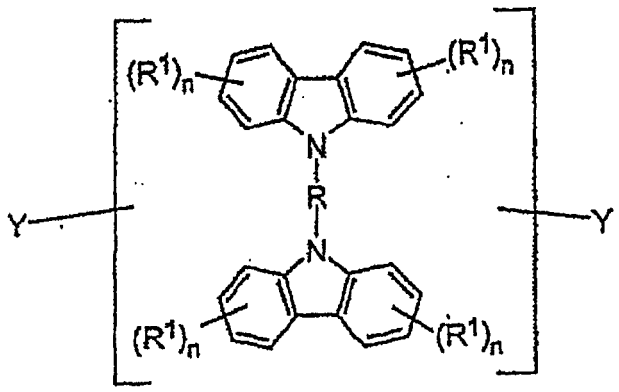

式（I）

其中符号和标记分别与权利要求 3 中的定义相同，和

（B）0.1-95 摩尔%的一种或多种三重态发射体。

26. 权利要求 25 所要求的至少一种聚合物的混合物，其特征在于可以向聚合物（POLY4）中加入其它可以是低分子量的、低聚的、树枝状的或聚合的分子。

27. 式（LIX）的化合物



式（LIX）

其特征在于两个官能团 Y 相同或不同并在形成 C-C 或 C-N 键的条件下共聚，同时其它符号和标记分别与权利要求 3 中的定义相同。

28. 权利要求 27 所要求的化合物，其特征在于 Y 选自基团 Cl，Br，I，O-甲苯磺酸酯，O-三氟甲磺酸酯，$OSO_2R^2$，$B(OH)_2$，$B(OR^2)_2$，$Sn(R^2)_3$和 $NHR^2$，其中 $R^2$ 与权利要求 3 中的定义相同。

29. 权利要求 27 和/或 28 所要求的化合物，其特征在于所述 C-C 或 C-N 键形成选自 SUZUKI 偶联、YAMAMOTO 偶联，STILLE 偶联和 HARTWIG-BUCHWALD 偶联。

30. 根据权利要求 27 至 29 的一项或多项所要求的化合物，其特征在于式（LIX）的单体化合物在聚合物中导入具有式（III）至（XXXVIII）的结构单元。

31. 权利要求 1 至 26 的一项或多项所要求的混合物或聚合物在有机发光二极管（OLEDs）、有机太阳能电池（O-SCs）、有机激光二极管（O-laser），有机光学探测器或非线性光学装置中的应用。

32. 含一个或多个活性层的电子元件，至少一个所述活性层含有权利要求 1 至 26 的一项或多项所要求的一种或多种混合物或聚合物。

33. 权利要求 32 所要求的电子元件，其特征在于该电子元件为有机发光二极管、有机太阳能电池、有机激光二极管，有机光学探测器或非线性光学装置。

# 新型电致发光材料

最近约 12 年来，对基于聚合物（有机）发光二极管（PLEDs）的显示器和发光元件的商品化进行了广泛的基础性研究。该进展是由公开于 EP 423 283 中的基础性进展引发的。近年来，相对小型显示器形式的第一个产品（在 PHILIPF N.V.的剃须刀中）在市场上已有销售。然而，上述显示器仍然需要显著的改进以与目前领导市场潮流的液晶显示器（LCDs）形成真正的竞争。在该背景下尤其需要提供全彩发射（红、绿、蓝）用聚合物以满足市场要求（效率、工作寿命、工作电压，所列举的是最重要的）。

已建议或开发出多种类型的材料作为全彩显示器元件用聚合物。其中一种该种类型材料是在诸如 EP 0842208、WO 99/54385、WO 00/22027、WO 00/22026 和 WO 00/46321 中公开的聚芴衍生物。此外，还可使用如在 EP 0707020、EP 0894107 和 WO 03/020790 中公开的聚螺二芴衍生物。还建议了如在 WO 02/077060 中所公开的含前两种所述结构元素组合的聚合物。通常，可以使用含聚-对-亚苯基（PPP）结构元素的聚合物。除上述已提及类型外，还可使用的其它实例是梯形 PPPs（LPPPs，例如根据 WO 92/18552），聚四氢芘（例如根据 EP 699699），以及含柄型结构的 PPPs（例如根据 EP 690086）。

而且，已报道了某些芳氨基的引入能导致性能改进：WO 99/54385 和 DE 19846767 描述了通过将三苯基胺，四苯基-对-二氨基苯，四苯基-4,4′-二氨基联苯或取代二芳氨基单元的衍生物共聚到聚芴主链中来改进相应聚合物的效率和使用电压。WO 01/66618 描述了主链中除芳基单元外还含有特定三芳氨基-或四芳基-对-二氨基亚芳基单元的共聚物。

最近几年来，尤其是在“小分子”显示器领域，明显的进展是使用能以三线态发光并因此显示磷光而不是荧光的材料（M. A. Baldo 等, Appl. Phys. Lett. 1999，75，4-6）。下文将上述化合物称为“三重态发射体”。由于自旋概率方面的理论原因，使用上述三重态发射体可以得到高达四倍的能效和功效。

这种新进展本身能否被接受极大程度上取决于能否找到在 OLEDs 中也能利用上述优势（三重态发射＝磷光，与单重发射＝荧光相比）的相应设备组合物。实际使用中为实现移动应用的必要条件特别地为：能量向三重态发射体的有效传递（和与此相关的有效光发射），长工作寿命及低使用和工作电压。

近年来，人们正越来越多的尝试利用三重态发射体的优势，所述三重态发射体也可通过供聚合物应用的蒸汽沉积而施用。例如，人们正在考虑通过向聚合物中混合加入三重态发射体而形成混合设备结构，该结构结合了“小分子”OLEDs 和聚合物 OLEDs（＝PLEDs）的优点。另一方面，三重态发射体也可以与聚合物共价键连接。上述两种方法均具有可在溶液中处理化合物且无昂贵和复杂的蒸汽沉积处理的优势，因此无需要基于低分子量化合物的设备。长期看，溶液施用（例如通过高分辨率印刷处理）与目前常规的真空蒸汽处理相比具有明显的优势，尤其是在可量测性、可构造性（structurability）、涂覆效率和经济性方面。如在 WO 04/026886 中公开了可溶性三重态发射体。然而，对于上述三重态发射体来说，仍需要能够向其有效传递热量的合适基材。

还已知非共轭聚合物如 PVK（聚乙烯基咔唑）与有机金属三重态发射体的掺合物能得到金属络合物的有效电致发光（如 Chen et al., Appl. Phys. Lett. 2002，80，2308）。然而，上述体系的工作电压很高，这就导致很低的功效并因此使上述体系不能用于任何商业应用。

在文献中还描述了金属络合物与共轭聚合物的掺合物。Guo 等（Organic Electronics 2000，1，15）和 O'Brien 等（Synth. Met. 2001，116，379）描述了铂-卟啉络合物与聚芴掺合的良好量子效率，但是该效率在两种情况下均明显低于通过蒸汽沉积低分子量化合物构成的类似设备。Zhu 等（Appl. Phys. Lett. 2002，80，2045）描述了可溶性铱-苯基吡啶络合物与聚-对-亚苯基的掺合物。该文献中测量得到更好但仍相对较低的量子效率。特别是该文献中仍需要很高的电压，这阻碍了工业应用。

尽管在上述公开和申请文献中列举了各种进展，但仍然非常需要改进上述材料，尤其是在下列领域:

(1)发光效率仍须进一步提高。为此目的，需要向三重态发射体的更有效能量传递并因此需要更适合的基材。通过蒸汽沉积低分子量三重态发射体的结果表明原则上可以得到更高的效率。

(2)电流-电压特征曲线必须更陡以在低电压下得到高亮度并因此提高功效。这具有重大意义，首先是由于以较低的能量消耗可得到相同的亮度，这在特定的移动应用中（移动电话、寻呼机、PDAs 等用的显示器）是很重要的。其次，用相同的能量消耗得到更高的亮度，这在诸如照明应用中是备受关注的。在与现有技术相对应的化合物中，工作电压仍然太高，这导致了相对较低的功效。

本发明人现已令人吃惊地发现，迄今含某些桥连咔唑单元的未知共轭聚合物和混合物与现有技术的掺合物或聚合物相比具有明显改进，特别是在上述两个领域，即发光效率和工作电压。于是本申请提供了上述材料。

本发明提供了混合物，包括：

(A)至少一种共轭聚合物，

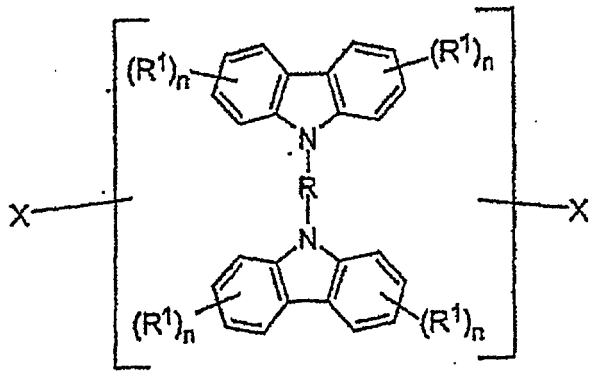
(B)至少一种桥连咔唑单元和

(C)至少一种三重态发射体。

在本发明的上下文中，三重态发射体应理解为以三线态发光的化合物，即在电致发光中显示磷光而不是荧光，优选低分子量的、低聚的、树枝状的或聚合的有机或有机金属三重态发射体。不希望受具体理论的限制，在本发明的上下文中将所有含过渡金属或镧系元素的发光金属络合物称为三重态发射体。

本发明混合物优选含有至少 0.5 重量%的至少一种共轭聚合物，至少 1 重量%的至少一种桥连咔唑单元和至少 0.5 重量%的至少一种三重态发射体。

根据本发明混合物的优选实施方案包括至少一种式（I）和/或式（II）的化合物作为桥连咔唑单元



式（I）

其中各符号和标记的定义如下：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 1 至 40 个碳原子且可以是 $R^1$-取代或未取代的直链、支链或环状亚烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-$NR^2$-、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-CO-$NR^2$-、-O-CO-O-代替，或者是具有 2 至 40 个碳原子且可以是 $R^1$-取代或未取代的二价芳族或杂芳族环系，$R^1$-取代或未取代的亚乙烯基单元，乙炔单元或 2 至 5 个上述体系的组合；芳族单元还可以是更大稠合体系的一部分；可能的取代基 $R^1$ 可任选位于任意空位上；

$R^1$ 在每种情况下相同或不同，为具有 1 至 22 个碳原子的直链、

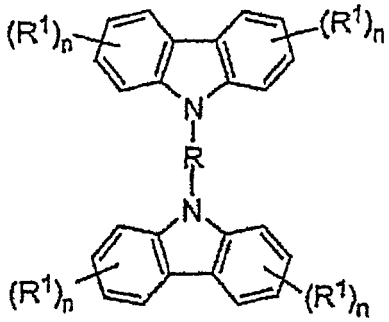
支链或环状烷基或烷氧基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-$NR^2$-、-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-O-代替，其中一个或多个氢原子还可以被氟代替，或者是具有 5 至 40 个碳原子的芳基或芳氧基，其中一个或多个碳原子也可以被 O，S 或 N 代替，而且其还可以被一个或多个非芳族 $R^1$ 基团取代，乙烯基或乙炔基或 F，Cl，Br，I，$NO_2$，CN，$N(R^2)_2$，$B(R^2)_2$，$Si(R^2)_3$，而且两个或更多个 $R^1$ 基团还可共同形成脂族或芳族的单环-或多环环系；

$R^2$ 在每种情况下相同或不同，为 H，具有 1 至 22 个碳原子的直链、支链或环状烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-O-代替，而且其中一个或多个氢原子还可以被氟代替，或者是具有 5 至 40 个碳原子的芳基，其中一个或多个碳原子也可以被 O，S 或 N 代替，而且其还可以被一个或多个非芳族 $R^2$ 基团取代；

两个或更多个 $R^2$ 基团还可共同形成环系；

n 在每种情况下相同或不同，为 0，1，2，3 或 4，前提是在该苯基单元上存在与聚合物链的连接（即 X）时 n 不能为 4，而当与聚合物链的两个连接（即 X）均位于该苯基单元上时 n 不能为 3 或 4；

X 表示该单元与共轭聚合物的连接，



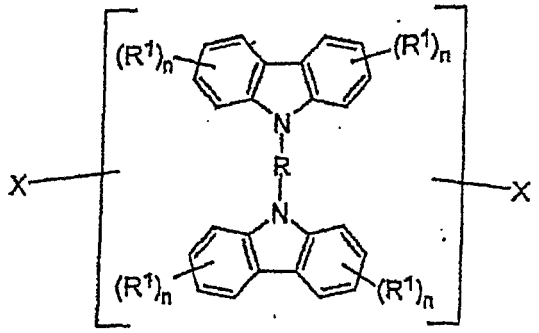
式（II）

其中符号 R，$R^1$，$R^2$ 和标记 n 分别与式（I）的定义相同。

本发明的一实施方案是混合物 BLEND1，其含有

（A）5-99.5 重量%的至少一种共轭聚合物 POLY1，该共轭聚合

物含有 1-100 摩尔%，优选 10-100 摩尔%，更优选 20-100 摩尔%的一个或多个式（I）单元



式（I）

其中符号和标记的定义各自如上所述；

和

（B）0.1-95 重量%，优选 0.5-80 重量%，更优选 1-50 重量%，特别优选 2-25 重量%的一种或多种三重态发射体（COMP1）。

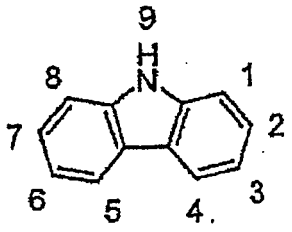
在实施方案 BLEND1 中，三重态发射体（COMP1）是以非共价键方式与聚合物 POLY1 混合的。

优选实施方案是将式（I）单元通过咔唑单元（X=连接）的 3,6-或 2,7-位结合到聚合物中，从而使两个咔唑单元的其中之一被结合到侧链，而另一咔唑单元构成了聚合物的侧链。

另一优选实施方案是在 R 为芳族或杂芳族单元、亚乙烯基或乙炔单元或上述单元的组合时将式（I）单元通过两个咔唑单元（X=连接）的 2,2′-，3,3′-或 2,3′-位结合到聚合物中。在这种情况下，两个咔唑单元均被结合到聚合物的主链中。

另一优选实施方案是将式（I）单元通过 R 本身或在 $R^1$ 含芳族或杂芳族单元时通过 $R^1$ 结合到聚合物中以形成共轭聚合物。在这种情况下，两个咔唑单元均构成聚合物的侧链。该连接也可通过咔唑单元的

苯环而实现，例如通过位置 1 和 4 或 1 和 2。为清楚起见，咔唑的编号如在下面结构中所示；在本文中用右上角标记的位置代表在每种情况下另一咔唑单元上的相应原子：

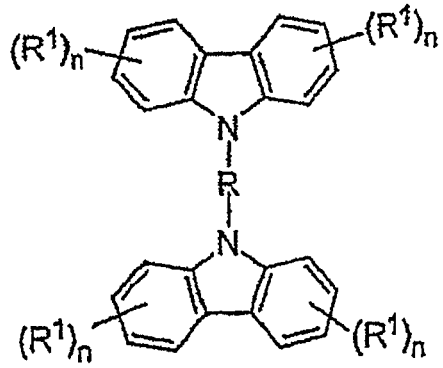



本发明的另一优选实施方案是混合物 BLEND2，其含有

（A）0.5-99 重量%的至少一种共轭聚合物 POLY2，该共轭聚合物含有 0.1-100 摩尔%，优选 0.5-80 摩尔%以共价键连接的一种或多种三重态发射体（COMP2），

和

（B）1-99.5 重量%的式（II）结构单元的化合物




式（II）

其中符号和标记分别与上述定义相同。

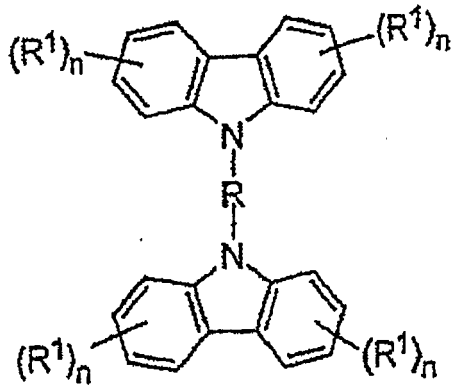
优选的实施方案 BLEND2 在于，三重态发射体被结合至聚合物 POLY2 的主链和/或侧链中。

本发明的另一方面是混合物 BLEND3，其含有

（A）0.5-98.5 重量%的任何共轭聚合物 POLY3；

和

（B）1-99 重量%，优选 10-90 重量%的至少一种式（II）结构单元



式（II）

其中符号和标记分别与上述定义相同；

和

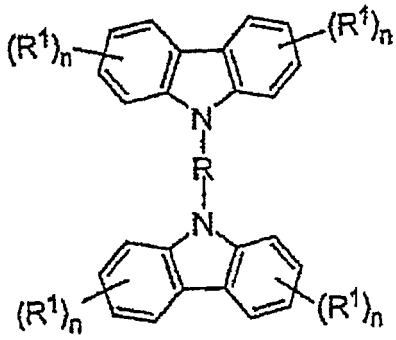
（C）0.1-95 重量%，优选 0.5-80 重量%，更优选 1-50 重量%，特别优选 2-25 重量%的一种或多种三重态发射体（COMP1）。

本发明的另一方面是混合物 BLEND4，其含有

（A）0.5-98.5 重量%的任何共轭聚合物 POLY3 或其多个；

和

（B）1.5-99.5 重量%的化合物 COMP3，该化合物含有一种或多种以共价键连接至至少一个式（II）结构单元的三重态发射体



式（II）

其中符号和标记分别与上述定义相同，三重态发射体和式（II）

结构单元之间的键可以在三重态发射体和式（II）结构单元中的任意位置。

如上所述所用的三重态发射体（COMP1 或 COMP3）也是树枝状物。在本发明的上下文中，树枝状物应理解为由多官能中心（芯）构成的高支化化合物，其中各支化单体以规则结构与多官能中心连接，从而形成树状结构。由纯有机单元、有机金属化合物或配位化合物组成的中心和单体均可以呈现分枝结构。本文中应以一般意义理解树枝状物，如在诸如 M. Fischer，F. Vögtle，Angew. Chem. Int. Ed. 1999，38，885-905 中所述。

在本发明的上下文中，共轭聚合物为主要含有 $sp^2$-杂化（或部分还被 sp-杂化）碳原子的聚合物，该碳原子也可被相应的杂原子代替。在最简单的情况下，这就意味着主链中双键和单键交替出现。“主要”意味着自然发生（没有进一步作用）并导致共轭中断的缺陷不会使术语“共轭聚合物”无效。此外，在本申请的正文中，当聚合物主链中存在芳基胺单元，如式（I）的咔唑二聚物或其它这类单元和/或某些杂环（即通过 N,O 或 S 原子共轭）和/或有机金属络合物，例如根据 COMP2 的单元（即通过金属原子共轭），则所述聚合物同样被称为共轭聚合物。相反，诸如简单的（硫）醚桥、亚烷基链、酯、酰胺或酰亚胺连接的单元毫无疑问将被定义为非共轭片断。

除式（I）结构单元（在 POLY1 中）和三重态发射体（在 POLY2 中）外，聚合物 POLY1、POLY2 和 POLY3 还可含有各种其它结构元素。这包括在上述专利申请中已公开的那些。此处还应特别提及在 WO 02/077060 中的较全面名单；此处以参考方式将其作为本发明的组成部分。上述结构单元可得自诸如下述类型：

1.可形成聚合物骨架的结构单元：

- 首先应提及亚苯基和衍生自亚苯基的结构。例如，（在每种情况下取代或未取代的）邻-、间-或对-亚苯基，1,4-亚萘基，9,10-亚

蒽基，2,7-亚菲基，1,6-或 2,7-或 4,9-芘或 2,7-四氢芘。也可使用相应的杂环聚亚芳基成形结构，例如 2,5-亚噻吩基，2,5-亚吡咯基，2,5-亚呋喃基，2,5-亚吡啶基，2,5-亚嘧啶基或 5,8-亚喹啉基。

● 此外，还有更复杂的单元如上述的芴，螺-9,9′-二芴，多桥连单元（例如上述 L-PPP 聚合物的子片断），以及“双芴”单元（茚并芴）。上述单元也可以是取代或未取代的。本申请也可使用相应的杂环结构，其中诸如单个环的碳原子被如硫或氮杂原子代替。

2.影响电荷注入和电荷输送性质的结构单元：

这可涉及电子注入或输送性质（例如噁二唑单元）并涉及空穴注入或输送性质（例如三芳基胺单元）。此处再次提及上述专利申请文献 WO 02/077060 中该类结构单元的综合列表。为此目的同样可使用在本申请的优先权日还没有公布的申请文件 DE 10249723.0 中所述的萘基芳基胺或使用在本申请的优先权日还没有公布的申请文件 DE 10304819.7 中所述的咔唑。

聚合物 POLY1、POLY2 和 POLY3 为均聚物或共聚物。共聚物可具有无规或部分无规，交替或嵌段结构，或交替具有多个上述结构。其也可具有直链、支链或树枝状结构。多个不同结构元素的使用可以调节如溶解性、固相形态等的性质。

聚合物 POLY1、POLY2 和 POLY3 通常具有 10 至 10 000，优选 50 至 5000，更优选 50 至 2000 个重复单元。聚合分散度 PD 优选小于 10，更优选小于 5。

特别地通过在相应聚合物中不同单体单元上的取代基 $R^1$ 可得到聚合物的所需溶解性。

聚合物 POLY1、POLY2 和 POLY3 通常是通过聚合一种或多种单体来制备的。

原则上有多种合适的聚合反应。然而，已发现某些类型特别适合，这些类型的反应会导致 C-C 键形成（SUZUKI 偶合，YAMAMOTO 偶合，STILLE 偶合）或 C-N 键形成（HARTWIG-BUCHWALD 偶合）。在如 DE 10249723.0 中详述了如何通过上述方法进行聚合以及如何从反应介质中分离出聚合物并进行提纯。

为制备相应的聚合物 POLY1、POLY2 和 POLY3，需要如上所述的相应单体。

在上述申请文件和专利中已详述了可能单体的合成。在申请文件 WO 02/077060 中给出了单体合成的很好综述。

式（I）结构单元是 POLY1 的一部分。本发明已发现 10-99 摩尔%的式（I）结构单元可得到很好的结果。对于 POLY1 和 BLEND1，式（I）结构单元的含量优选为 10-99 摩尔%。式（I）结构单元的含量特别优选为 20-99 摩尔%。

式（II）结构单元是 BLEND2 和 BLEND3 的一部分。本发明已发现 5-99 重量%的式（II）结构单元可得到很好的结果。对于 BLEND2 和 BLEND3，式（II）结构单元的含量优选为 5-99 重量%。式（II）结构单元的含量特别优选为 10-99 重量%，式（II）结构单元的含量更特别优选为 20-99 重量%。

另一优选实施方案是在 BLEND1 中混入式（II）结构单元，从而同时存在以共价键连接形式和混入的桥连咔唑。本发明已发现总含量为 10-99 摩尔%的式（I）或式（II）结构单元可以得到很好的结果，而不管上述单元是与共轭聚合物共价键连接还是与其混合。因此式（I）和式（II）结构单元的总含量优选为 10-99 摩尔%。式（I）和式（II）结构单元的总含量特别优选为 20-99 摩尔%。

另一优选实施方案是在 BLEND4 中混入式（II）结构单元，从而同时存在与三重态发射体共价键连接和与其混合的咔唑二聚物单元。本发明也已发现总含量为 10-99 摩尔%的式（II）结构单元可以得到很好的结果，而不管上述单元是与三重态发射体共价键连接还是与其混合。因此式（II）结构单元的总含量优选为 10-99 摩尔%。式（II）结构单元的总含量特别优选为 20-99 摩尔%。

对于式（I）的优选结构：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 2 至 20 个碳原子且可以是 $R^1$-取代或未取代的直链、支链或环状亚烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-$NR^2$-、-O-、-S-、-CO-O-、-CO-$NR^2$-或-O-CO-O-代替，选自在空位上带有 0 至 4 个取代基 $R^1$ 的噻吩、苯并噻吩、苯、联苯、吡啶、喹喔啉、芴、螺二芴、萘、蒽、芘、菲、二氢菲的二价芳族或杂芳族环系，在空位上带有 0 至 4 个取代基 $R^1$ 的亚二苯乙烯基或亚二苯乙炔基（tolanylene）体系，或 2 至 5 个上述体系的组合；

$R^1$，$R^2$,n 与上述定义相同；

POLY1 中的连接在 R 为芳族或杂芳族单元或二苯乙烯基或二苯乙炔基单元时优选通过 3,6-或 2,7-位，通过 2,2′-或 3,3′-位而实现，或者在 R 或 $R^1$ 为芳族或杂芳族单元或二苯乙烯基或二苯乙炔基单元时通过 R 或 $R^1$ 基团而实现，从而使连接点之间存在偶数的芳族原子。

对于特别优选的式（I）结构：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 2 至 15 个碳原子且可以是 $R^1$-取代或未取代的直链或支链亚烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-$NR^2$-、-O-或-S-代替，选自未取代或被 1 个或 2 个取代基 $R^1$ 取代的噻吩、苯并噻吩、苯、联苯、萘、蒽、芘或菲的二价芳族或杂芳族环系，9,9′-取代的芴，未取代或被多达 4 个取代基 $R^1$ 取代的螺二芴，9,10-或 9,9,10,10-取代的二氢菲，在空位上带有 0 至 2 个取代基 $R^1$ 的二苯乙烯基或二苯乙炔基（tolanyl）体系，或 2 至 4 个上述体

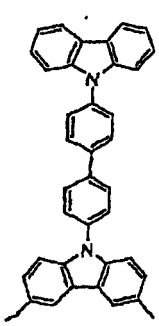
系的组合；

$R^1$，$R^2$与上述定义相同；

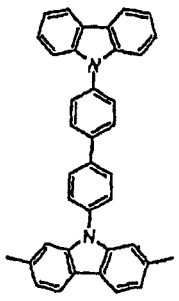
n 在每种情况下相同或不同，为 0，1 或 2；

与 POLY1 的连接在 R 为芳基、杂芳基、二苯乙烯基或二苯乙炔（tolanyl）基体系时更优选通过 3,6-或 2,7-位、3,3′-位而实现，或者在 R 或 $R^1$ 为芳族或杂芳族单元或二苯乙烯基或二苯乙炔基单元时更优选通过 R 或 $R^1$ 基团而实现，从而使连接点之间的芳族碳原子数为 4 的倍数。

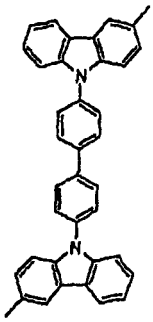
特别优选的式（I）结构单元是所述式（III）至（XXXVIII）的取代或未取代结构，单键表示聚合物中的连接。在本文中它们并不代表甲基。为更好地比较，没有描述可能的取代基。



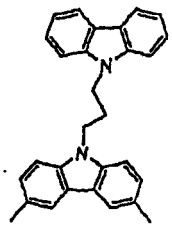
式(III)



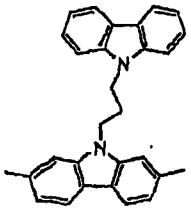
式(IV)



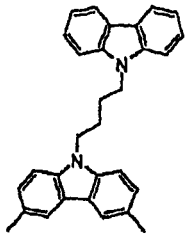
式(V)



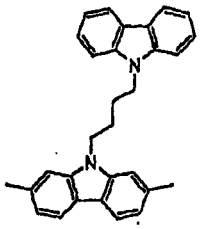
式(VI)



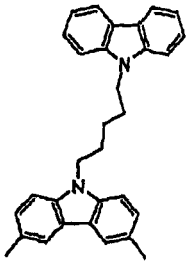
式(VII)



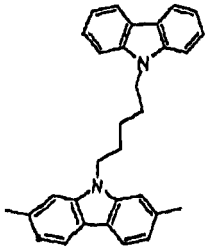
式(VIII)



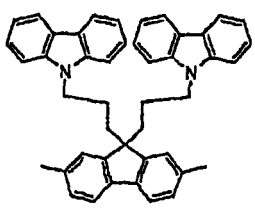
式(IX)



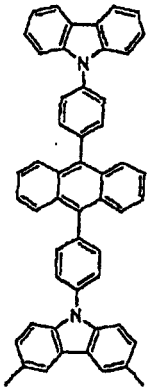
式(X)



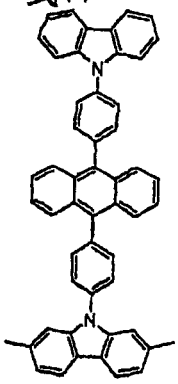
式(XI)



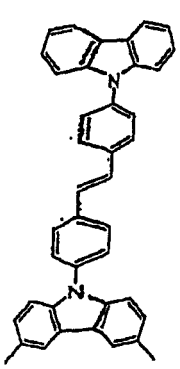
式(XII)



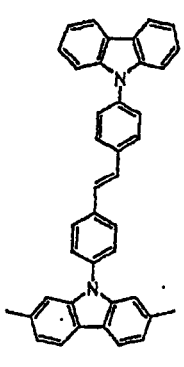
式(XIII)



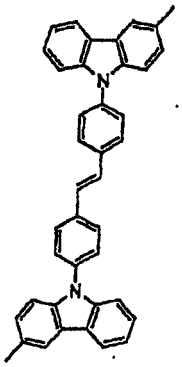
式(XIV)



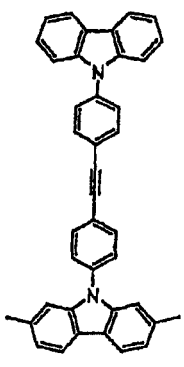
式(XV)



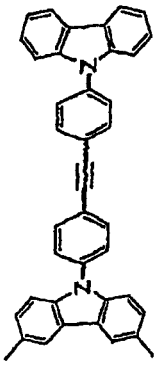
式(XVI)



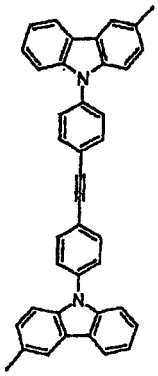
式(XVII)



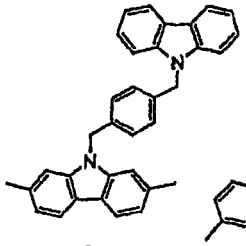
式(XVIII)



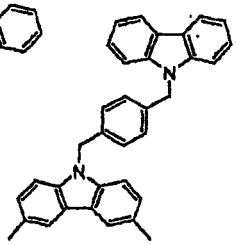
式(XIX)



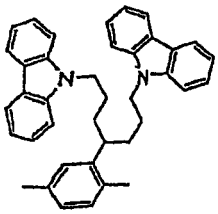
式(XX)



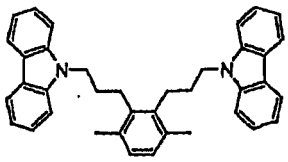
式(XXI)



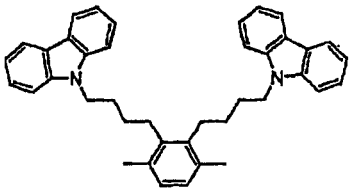
式(XXII)



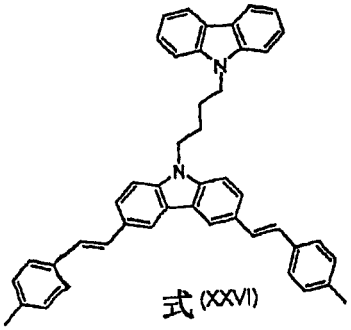
式(XXIII)



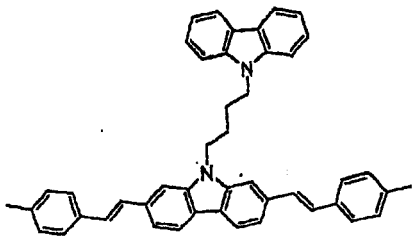
式(XXIV)



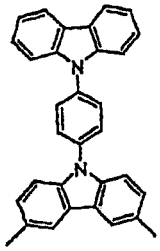
式(XXV)



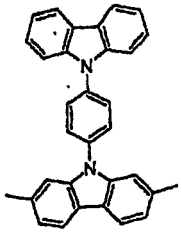
式(XXVI)



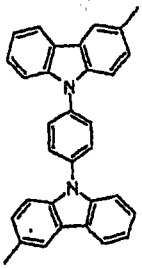
式(XXVII)



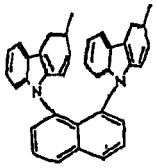
式(XXVIII)



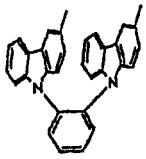
式(XXIX)



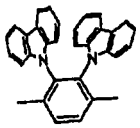
式(XXX)



式(XXXI)

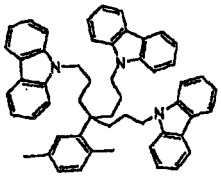


式(XXXII)

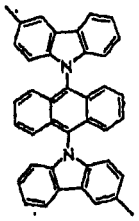


式(XXXIII)

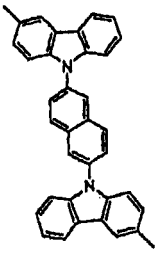
式(XXXIV)



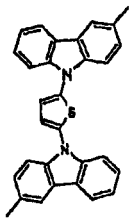
式(XXXV)



式(XXXVI)



式(XXXVII)



式(XXXVIII)

对于更特别优选的式（I）结构：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 3 至 10 个碳原子且可以是未取代或 $R^1$-取代的直链或支链亚烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-N-$R^2$-、-O-或-S-代替，选自各自未取代或被 1 个或 2 个取代基 $R^1$ 取代的噻吩、苯、联苯、萘、蒽或菲的二价芳族或杂芳族环系，9,9′-取代的芴，被 0 至 4 个取代基 $R^1$ 取代的螺二芴，9,10-或 9,9,10,10-取代的二氢菲，在空位上带有 0 至 2 个取代基 $R^1$ 的二苯乙烯基或二苯乙炔基体系，或 2 至 3 个上述体系的组合；

$R^1$，$R^2$，n 与上述定义相同；

POLY1 中的连接与上述相似。

对于式（II）的优选结构：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 2 至 20 个碳原子且可以是 $R^1$-取代或未取代的直链、支链或环状亚烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-$NR^2$-、-O-、-S-、-CO-O-、-CO-$NR^2$-或-O-CO-O-代替，选自在空位上带有 0 至 4 个取代基 $R^1$ 的噻吩、苯并噻吩、苯、联苯、吡啶、喹喔啉、芴、螺二芴、萘、蒽、芘、菲、二氢菲的二价芳族或杂芳族环系，在空位上带有 0 至 4 个取代基 $R^1$ 的二苯乙烯基或二苯乙炔基体系，或 2 至 5 个上述体系的组合；

$R^1$，$R^2$,n 与上述定义相同；

对于特别优选的式（II）结构：

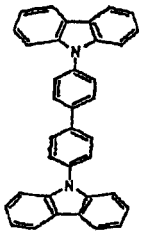
R 在每种情况下相同或不同，为具有 2 至 15 个碳原子且可以是 $R^1$-取代或未取代的直链或支链亚烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子可被-$NR^2$-、-O-或-S-代替，选自未取代或被 1 个或 2 个取代基 $R^1$ 取代的噻吩、苯并噻吩、苯、联苯、吡啶、萘、蒽、芘或菲的二价芳族或杂芳族环系，9,9′-取代的芴，未取代或被多达 4 个取代基 $R^1$ 取代的螺二芴，9,10-或 9,9,10,10-取代的二氢菲，在空位上带有 0 至 2 个取代基 $R^1$ 的二苯乙烯基或二苯乙炔基体系，或 2 至 4 个上述体系的组合；

$R^1$，$R^2$ 与上述定义相同；

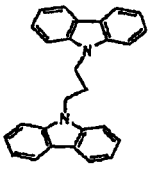
n 在每种情况下相同或不同，为 0，1 或 2。

特别优选的式（II）结构单元是所述式（XXXIX）至（LVIII）的取代或未取代结构。为更好地比较，一般不描述可能的取代基。

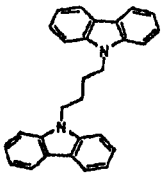
5



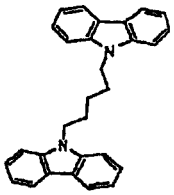
式(XXXIX)



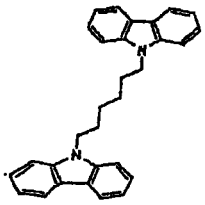
式(XXXX)



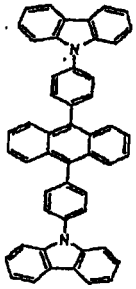
式(XXXXI)



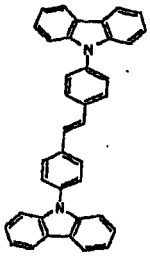
式(XXXXII)



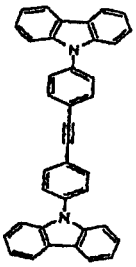
式(XXXXIII)



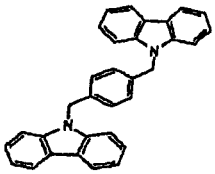
式(XXXXIV)



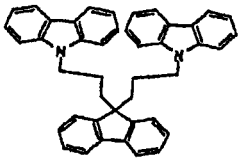
式(XXXXV)



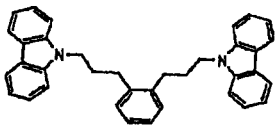
式(XXXXVI)



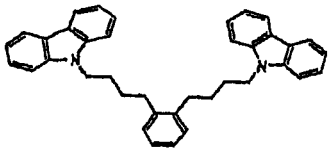
式(XXXXVII)



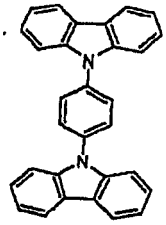
式(XXXXVIII)



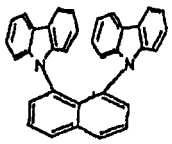
式(IL)



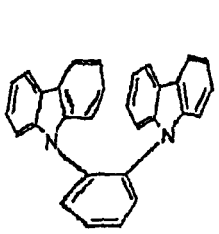
式(L)



式(LI)

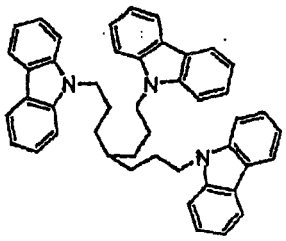


式(LII)

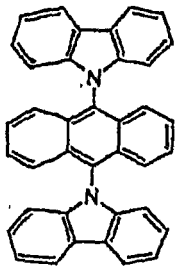


式(LIII)

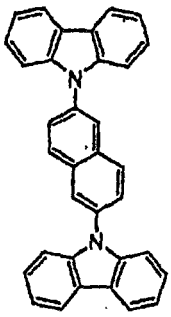
式(LIV)



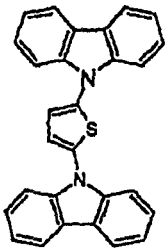
式(LV)



式(LVI)



式(LVII)



式(LVIII)

对于更特别优选的式（II）结构：

R 在每种情况下相同或不同，为具有 3 至 10 个碳原子且可以是未取代或 $R^1$-取代的直链或支链亚烷基链，其中一个或多个非相邻碳原子还可以被-N-$R^2$-、-O-或-S-代替，选自各自未取代或被 1 个或 2 个取代基 $R^1$ 取代的噻吩、苯、联苯、萘、蒽或菲的二价芳族或杂芳族环系，9,9′-取代的芴，被 0 至 4 个取代基 $R^1$ 取代的螺二芴，9,10-或 9,9,10,10-取代的二氢菲，在空位上带有 0 至 2 个取代基 $R^1$ 的二苯乙烯基或二苯乙炔基体系，或 2 至 3 个上述体系的组合；

$R^1$，$R^2$，n 与上述定义相同；

尽管由以上描述可明显看出，但此处再次明确指出式（I）和（II）结构单元以及式（III）至（LVIII）的结构单元可以是不对称取代的，即不同的取代基 $R^1$ 可以在一个单元上，或它们还可以在不同位置连接。

在 BLEND2 和 BLEND4 中所用式（II）的结构单元可以由如下所述获得：

● 咔唑的 N-烷基化或 N-芳基化在文献中是已知的。用该方法，也可以用取代或未取代的亚烷基、芳基、烷基亚芳基或亚环烷基链桥

连两咔唑单元。如在 M. E. Wright 等, J. Org. Chem. 1989，54，965 中所述通过在碱性条件下使咔唑与烷基化试剂反应来实现该合成。

● 如在 M. Watanabe 等, Tetrahedron Lett. 2000，41，481 中所述，根据 HARTWIG-BUCHWALD 可将咔唑 N-芳基化。用该方法同样也可以通过合适的亚芳基、亚杂芳基、亚二苯乙烯基或亚二苯乙炔基桥连两咔唑单元。

● 咔唑母结构上带烷基取代基的咔唑的合成在文献中是已知的：P. Bhattacharyya 等,J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984，1668。

● 用下述卤代化合物为原料可以得到咔唑母结构上的其它取代。这样通过如钯催化的交叉偶联反应可以引入其它有机基团。同样通过与合适取代的三重态发射体的类似反应可以获得 BLEND4 所需的由咔唑二聚物和三重态发射体（COMP3）构成的化合物。

为合成 POLY1，可通过如下所述获得聚合物中构成式（I）结构单元的合适单体：

● 如文献所述通过溴化咔唑合成 3,6-二溴咔唑：Smith 等, Tetrahedron 1992，48，7479。

● 如文献所述通过构建咔唑母结构从而合成 2,7-二溴咔唑：Tidwell 等, Eur. J. Med. Chem. 1997，32，781。

● 原则上可通过对前体或在最后步骤对已经完全构建好的母结构进行合适的官能化使其能够用作单体（即，例如，引入卤代末端基）。

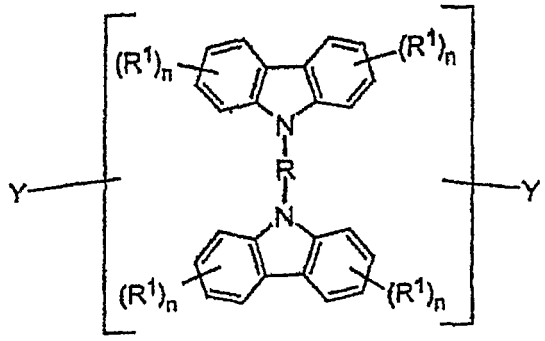
● 如果在随后的反应步骤中有官能团仅以很弱的方式反应时，则该官能团也可提前存在。该情况例如为在简单取代的反应中或可采用不同的反应性时（例如碘相对于溴或溴相对于氯）。

● 其次，也可有利地首先构建桥连咔唑母结构，并在最后步骤中引入卤官能团（在诸如存在取代或定向基团的情况下）。例如，在第二咔唑单元被取代基封端时可以在咔唑单元的 3-和 6-位引入溴（例如通过温和的 NBS 溴化，例如 Creason 等, J. Org. Chem. 1972, 37，4440）。如上所述，在存在(i)相应的封端取代基、(ii)合适的定向基团或(iii)活化或钝化杂环时该方法也可用于式（I）的其它结构。当 3,3′-

位已被其它取代基封端时同样可以在 6,6′-位官能化。

● 也可以通过标准方法由卤代衍生物制备相应的二硼酸衍生物或二氢化锡衍生物（用于类型 A 和 C 的上述聚合方法）。上述方法通常存在卤原子与金属（例如，Mg，Li）的交换并使其与硼酸酯或卤代三烷基锡化合物反应。为制备硼酸衍生物，在钯催化下卤化物与诸如硼烷或乙硼烷直接反应的催化方法是已知的。

本发明还提供了式（LIX）的双官能单体化合物



式（LIX）

其特征在于两个官能团 Y 相同或不同并在 C-C 或 C-N 键形成条件下共聚；其它符号和标记分别与式（I）中的定义相同；Y 的连接位置与式（I）的 X 相同。

Y 优选选自 Cl，Br，I，O-甲苯磺酸酯，O-三氟甲磺酸酯，$OSO_2R^2$，$B(OH)_2$，$B(OR^2)_2$，$Sn(R^2)_3$ 和 $NHR^2$，其中 $R^2$ 与上述定义相同。

所述 C-C 和 C-N 键形成优选选自 SUZUKI 偶联，YAMAMOTO 偶联，STILLE 偶联和 HARTWIG-BUCHWALD 偶联。

本发明尤其优选式（LIX）的单体化合物，所述单体化合物在聚合物中导入式（III）至（XXXVIII）的结构单元。

混合入 BLEND1 和 BLEND3 的结构单元 COMP1，聚合入 POLY2（=BLEND2）的结构单元 COMP2 和混合入 BLEND4 的结构单元 COMP3 可选自任一类型的有机或有机金属物质，该有机金属物质能够使单线态激子转变成三线态激子，而且能够在室温下以三线态发光：首先，上述化合物特别地含有重原子，即元素周期表中原子数大于 36 的原子。满足上述条件的含 d 和 f 过渡金属的化合物特别适合于此目的。此处特别优选含第 8 至 10 族元素（Ru，Os，Rh，Ir，Pd，Pt）的相应结构单元。上述化合物是已知的全彩发射（蓝、绿、红）化合物。

COMP1 或 COMP3 可以是低分子量的、低聚的、树枝状的或聚合的化合物。由于 COMP1 或 COMP3 作为掺合物（BLEND1，BLEND3，BLEND4）需进行处理，因此其在合适溶剂（如甲苯，二甲苯，苯甲醚，THF，甲基苯甲醚，甲基萘或上述溶剂的混合物）中须有充分的溶解度，从而能够在上述溶剂中溶液处理。本文所用低分子量结构单元例如为在诸如 WO 02/068435，WO 02/081488，EP 1239526 和 WO 04/026886 中所述的各种络合物。为此目的所用的树枝状结构是在诸如 WO 99/21935，WO 01/059030 和 WO 02/066552 中所述的络合物。

COMP2 是以共价键结合到 POLY2（＝BLEND2）的聚合物链中。优选结合到聚合物的主链或侧链中。为能够使 COMP2 结合到 POLY2 中，在 COMP2 上必须具有可聚合官能团。在聚合反应中可用作单体的相应溴化络合物的实例如 WO 02/068435 所述。

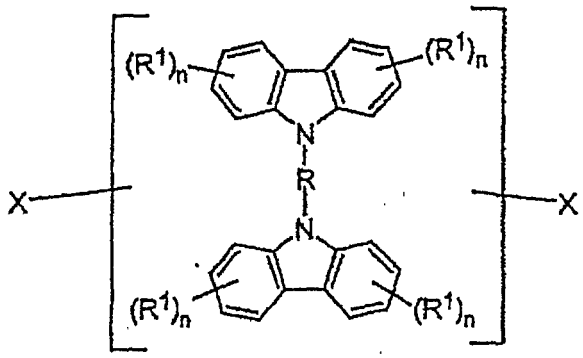
通过将 COMP1 单元加入到聚合物 POLY1 中得到本发明混合物 BLEND1。通过将式（II）的结构单元加入到聚合物 POLY2 中得到本发明混合物 BLEND2。通过将式（II）的结构单元和 COMP1 单元加入到聚合物 POLY3 中得到本发明混合物 BLEND3。通过将 COMP3 单元加入到聚合物 POLY3 中得到本发明混合物 BLEND4。

还优选将其它的共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物、树枝状物或低分子量化合物混合入 BLEND1 至 BLEND4 中。例如，加入电子活性物质可以调节相应掺合物的空穴或电子注入、空穴或电子输送或电荷平衡。添加剂组分还可促进单线态-三线态转换。但是，电子惰性化合物的加入也有助于如控制溶液粘度或膜的形态。

如此得到的掺合物也构成本发明主题的一部分。

本发明还提供了共轭聚合物 POLY4，其含有

（A）1-99.9 摩尔%，优选 10-99 摩尔%，更优选 20-99 摩尔%的一种或多种式（I）单元



式（I）

其中符号 X，R，$R^1$，$R^2$和标记 n 分别与上述定义相同，和

（B）0.1-95 摩尔%，优选 0.5-80 摩尔%，更优选 1-50 摩尔%，特别优选 2-25 摩尔%的一种或多种三重态发射体，优选以一种或多种有机金属结构单元 COMP2 的形式。

在上述聚合物中，如对聚合物 POLY1 所述相同方式掺入式（I）结构单元。如对 POLY2 所述相同方式将结构单元 COMP2 结合到 POLY4 的主链和/或侧链中。

如对 POLY1 至 POLY3 所述一样，POLY4 可含有其它的结构元素（如聚合物骨架单元，电荷注入或输送单元）。POLY4 也可具有无

规、部分无规、交替或嵌段结构，而且可以是直链、支链或树枝状物。在 POLY4 中，聚合物的溶解性也特别取决于聚合物单元上的取代基 R 和 $R^1$。如合成 POLY1 至 POLY3 所述一样合成 POLY4。特别优选的式（I）结构单元为上述式(III)至（XXXVIII）的结构。

此外，本文还优选使其它共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物、树枝状物或低分子量化合物混合入 POLY4 中，从而同样形成本发明的掺合物。此处优选混合式（II）结构单元以提高式(I)和（II）结构的总含量。还优选混合结构单元 COMP1。然而，也已发现其它组分的加入对某些应用是切实可行的。例如，加入电子活性物质可以调节所得掺合物的空穴或电子注入、空穴或电子输送或电荷平衡。添加剂组分还可促进单线态-三线态转换。然而，电子惰性化合物的加入也有助于控制如溶液粘度或膜的形态。由 POLY4 如此得到的掺合物也构成本发明主题的一部分。

如下制备 BLEND1 至 BLEND4（或任选地，POLY4 与其它组分的掺合物）：将掺合物的各个组分以合适的混合比混合并溶于合适的溶剂中。合适的溶剂例如为甲苯，苯甲醚，二甲苯，甲基苯甲醚，甲基萘，氯苯，环醚（如二噁烷，THF，甲基二噁烷），酰胺（如 NMP，DMF）和上述溶剂的混合物。或者，将掺合物组分单个溶解。在这种情况下，通过以合适的混合比混合各单个溶液得到混合物溶液。该溶解操作优选在惰性气氛下进行。通常不以固体形式分离出掺合物（通过再次沉淀），而是直接在溶液中进一步处理。

单个组分的合适比例例如为含 1-99.5 摩尔%、优选 10-99 摩尔%、更优选 20-99 摩尔%的式（I）和式（II）单元，以及 0.1-95 摩尔%、优选 0.5-80 摩尔%、更优选 1-50 摩尔%、特别优选 2-25 摩尔%的 COMP1，COMP2 和 COMP3，而不管各个组分是与聚合物共价键连接还是与其混合。

与上述现有技术相比，本发明混合物 BLEND1 至 BLEND4 及聚合物 POLY4 其中具有如下预料不到的优点：

- 令人吃惊的是，本发明聚合物 POLY1 或掺合物 BLEND1 至 BLEND4 中的三重态发射体比不含式（I）或式（II）任意单元的类似聚合物和掺合物中的三重态发射体的发光更为有效（参见表 1 中的数据）。

- 对类似聚合物或类似掺合物而言，当将其用于 PLEDs 时，如果同时存在共轭聚合物和式（I）或式（II）结构单元（不管其是纯共轭聚合物还是混合物），其在给定电压下的电流，即电流-电压特征曲线会更陡。如上详述，由于能够得到低能量消耗的有效全彩显示器，因此在使用时会带来明显好处。

- 在有机溶剂中的溶解性优良，即在如甲苯、二甲苯、苯甲醚、甲基苯甲醚或甲基萘的溶剂中，诸如掺合物 BLEND1 至 BLEND4 及聚合物 POLY4 可以至少 1 至 30g/L 的浓度范围溶解（取决于所用的三重态发射体和聚合物的分子量）。

在 PLEDs 中可以使用混合物 BLEND1 至 BLEND4 和聚合物 POLY4。为构造 PLEDs，通常使用常规方法而且对各单个情况须作适当变换。该方法已详细描述在如 DE 10249723.0 中。

如上所述，本发明混合物 BLEND1 至 BLEND4 和本发明聚合物 POLY4 特别适合作为由此制造的 OLEDs 或显示器中的电致发光材料。在本发明的上下文中，电致发光材料被认为是在电学领域应用中于 OLED 的活性层（发光层）发光的材料。

因此本发明还提供了本发明混合物 BLEND1 至 BLEND4 或本发明聚合物 POLY4 在 OLED 中用作电致发光材料的用途。

本发明也提供了具有一个或多个活性层的 OLED，上述层中至少一个含有一种或多种本发明混合物 BLEND1 至 BLEND4 或本发明聚

合物 POLY4。

在本申请正文及随后实施例中，其目的是与 OLEDs 和相应显示器相关的本发明混合物 BLEND1 至 BLEND4 和本发明聚合物 POLY4 的应用。尽管描述有所限制，但本领域技术人员仍可以不经任何额外的创造性劳动而在其它电子设备中使用本发明的聚合物或混合物，其它电子设备如有机太阳能电池（O-SCs），非线性光学装置，有机光学探测器或有机激光二极管（O-laser），所述仅仅是少数应用。上述同样构成本发明主题的一部分。

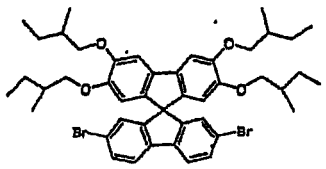
下面通过实施例来详细说明本发明，但并无限制本发明范围的意图。

实施例：

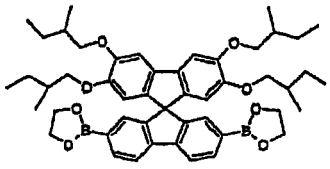
A 部分：单体和掺合物成分的合成

实施例 A1：用于 POLY1 的单体的合成

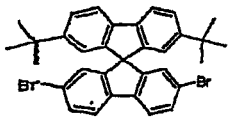
在 WO 02/077060 及其引用的文献中已详述了单体 M1 至 M23 的合成。为清楚起见，下面再次列出了上述单体：



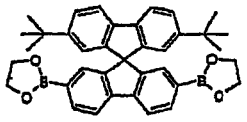
M1



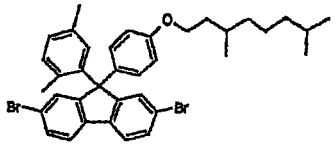
M2



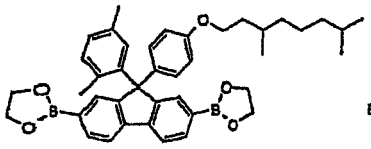
M3



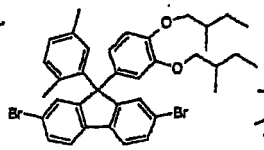
M4



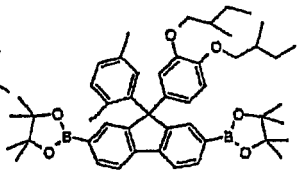
M5



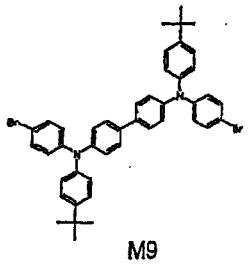
M6



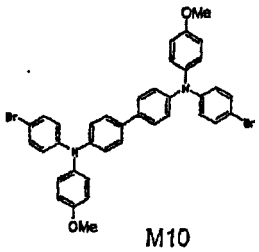
M7



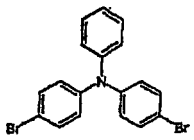
M8



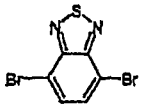
M9



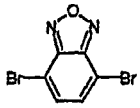
M10



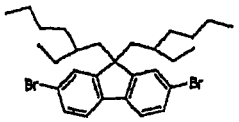
M11



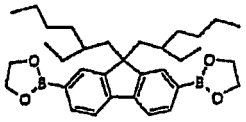
M12



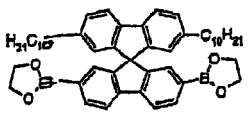
M13



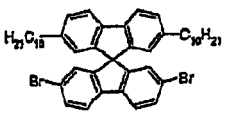
M14



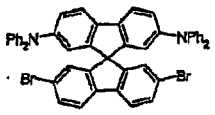
M15



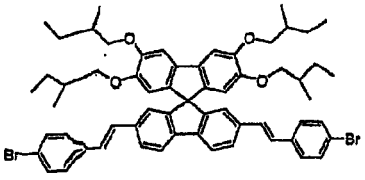
M16



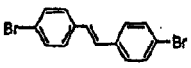
M17



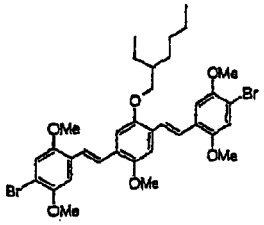
M18



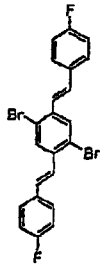
M19



M20



M21



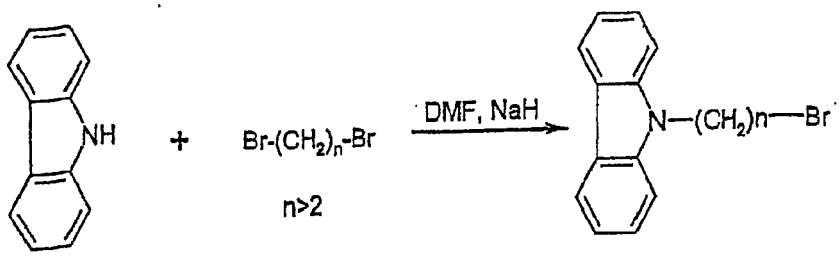
M22

实施例 A2：本发明的式（I）单体

下面将式（I）单体称为“IM”（＝本发明单体）。

根据 Smith 等, Tetrahedron 1992，48，7479 合成 3,6-二溴咔唑。根据 P. Bhattacharyya 等,J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984，1668 合成 3-甲基咔唑。用 $^1$H NMR 谱验证全部产品的结构完整性；通过 HPLC 检测产品的纯度。

N-(ω-溴烷基)咔唑：一般描述



在保护性气氛下，将 44mmol 氢化钠加入到 40mmol 咔唑的 100ml 无水 THF 悬浮液中。在氢气完全放出后，通过隔膜加入 400mmol 适当的 α,ω-二溴烷烃并在无水条件下将混合物室温搅拌过夜。过滤掉形成的溴化钠，然后减压除去 THF 并在油泵真空中回收过量的溴烷。通过色谱柱（硅胶/$CHCl_3$）分离产物。

N-(3-溴丙基)咔唑（n=3）：6.68g（40mmol）咔唑，80.8g（40.6ml，400mmol）1,3-二溴丙烷，1.06g（44mmol）NaH，100mlTHF。

产率：9.2g（56%），HPLC 纯度 99.4%。

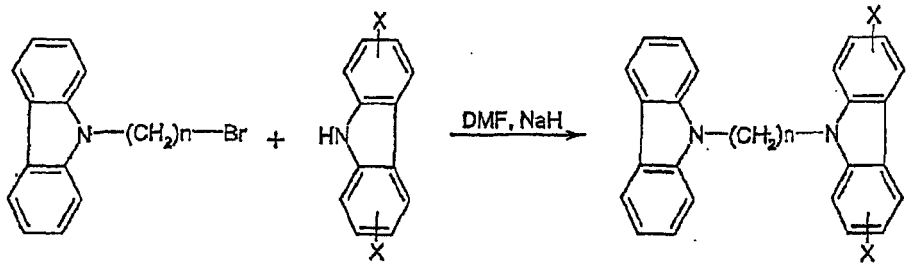
$^1H$ NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.11（d，J=8.7Hz，2H），7.48（m，4H），7.24（m，2H），4.51（t，J=6.35Hz，2H），3.39（t，J=6.35Hz，2H），2.43（m，2H）。

N-(4-溴丙基)咔唑（n=4）：6.68g（40mmol）咔唑，86.36g（47.2ml，400mmol）1,4-二溴丁烷，1.06g（44mmol）NaH，100mlTHF。

产率：8.58g（71%），HPLC 纯度 99.5%。

$^1H$ NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.11（d，J=8.7Hz，2H），7.48（m，4H），7.24（m，2H），4.35（t，J=6.35Hz，2H），3.37（t，J=6.35Hz，2H），2.43-1.81（m，4H）。

烷基咔唑二聚物单体：一般描述




n > 1　　X = Cl, Br, I

在带回流冷凝器的 500ml 烧瓶中，将 990mg（41.2mmol）氢化钠在保护性气氛下悬浮于 80ml 无水 DMF 中。在室温下 20 分钟内向该反应混合物中逐滴加入 30.8mmol 3,6-或 2,7-二卤咔唑（X=Cl、Br、I）的 80ml DMF 溶液。随后，逐滴加入 30.8mmol N-(ω-溴烷基)咔唑的 50ml 无水 DMF 溶液并将所得混合物在 60℃加热 8 小时。冷却至室温后，小心地加入 300ml 水和 200ml 乙酸乙酯。相分离后，将有机相用 4×50ml $H_2O$ 洗涤，然后用 $MgSO_4$ 脱水，再减压去除溶剂。用正己烷进行多次重结晶得到纯品。

IM1：3,6-二溴-N-(N-咔唑基)丙基咔唑（X＝Br，n＝3）：10.0g（30.8mmol）3,6-二溴咔唑，8.9g（30.8mmol）N-(3-溴丙基)咔唑，0.99g（41.2mmol）NaH，160ml DMF。

产率：13.8g（85%），HPLC 纯度 99.9%。

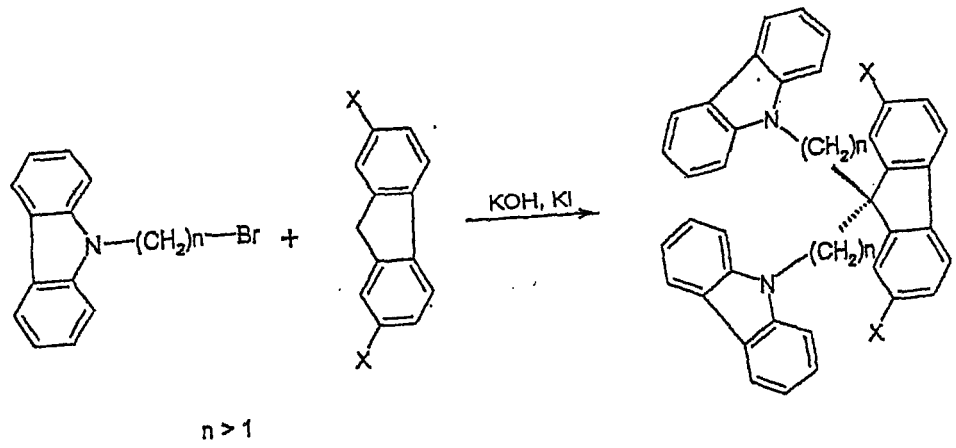
$^1$H NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.12（m，4H），7.45（d，J=8.7Hz，2H），7.44-7.39（m，2H），7.28-7.20（d，J=8.7Hz，4H），6.77（d，J=8.7Hz，2H），4.38（t，J=7.0Hz，2H），3.23（t，J=7.36Hz，2H），2.43（m，2H）。

IM2：3,6-二溴-N-(N-咔唑基)丁基咔唑（X＝Br，n＝4）：10g（30.8mmol）3,6-二溴咔唑，9.3g（30.8mmol）N-(4-溴丁基)咔唑，0.99g（41.2mmol）NaH，160mlDMF。

产率：14.6g（87%），HPLC 纯度 99.9%。

$^1$H NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.11（m，4H），7.44（d，J=8.7Hz，2H），7.43-7.39（m，2H），7.28-7.20（d，J=8.7Hz，4H），6.77（d，J=8.7Hz，2H），4.34（t，J=6.35Hz，2H），3.36（t，J=6.35Hz，2H），2.42-1.80（m，4H）。

芴咔唑二聚物




IM3：2,7-二溴-9,9-双(3-(N-咔唑基)丙基)芴（X＝Br，n＝3）：

在保护性气氛下，室温搅拌在 56ml DMSO 中的 9.0g（28mmol）2,7-二溴芴，16.4g（57mmol）N-(3-溴丙基)咔唑和 0.5g（3mmol）KI 直至形成澄清溶液。然后，分批加入 6.6g（119mmol）KOH。1 小时后，使该混合物与 200ml 水混合并用 $CHCl_3$ 萃取。将合并后的有机相用水洗涤，然后用 $MgSO_4$ 脱水。随后减压去除溶剂，并通过柱色谱（硅胶，已烷/EA40：1）提纯所得的油。

产率：15.5g（76%），HPLC 纯度 99.5%。

$^1H$ NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.10（m，4H），7.88（s，2H），7.61（d，J=7.9Hz，2H），7.55（d，J=7.9Hz，2H），7.44-7.38（m，4H），7.28-7.17（m，8H），4.30（t，J=7.02Hz，4H），2.21（t，J=7.36Hz，4H），1.91（m，4H）。

IM4：2,7-二溴-9,9-双(4-(N-咔唑基)丁基)芴（X＝Br，n＝4）：

与 EM3 的合成类似完成该合成。9.0g（28mmol）2,7-二溴芴，17.2g（57mmol）N-(4-溴丁基)咔唑，0.5g（3mmol）KI，6.6g（119mmol）KOH，56ml DMSO。

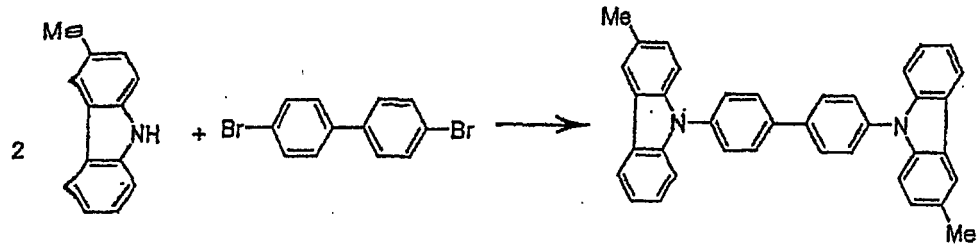
产率：15.4g（73%），HPLC 纯度 99.5%。

$^1H$ NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.11（m，4H），7.68（s，2H），7.60（d，J=7.9Hz，2H），7.43（d，J=7.9Hz，2H），7.43-7.36（m，

4H），7.27-7.15（m，8H），4.35（t，J=6.35Hz，4H），2.23（t，J=6.35Hz，4H），1.90-1.31（m，8H）。

联苯基咔唑

4,4′-双(3-甲基咔唑-9-基)联苯

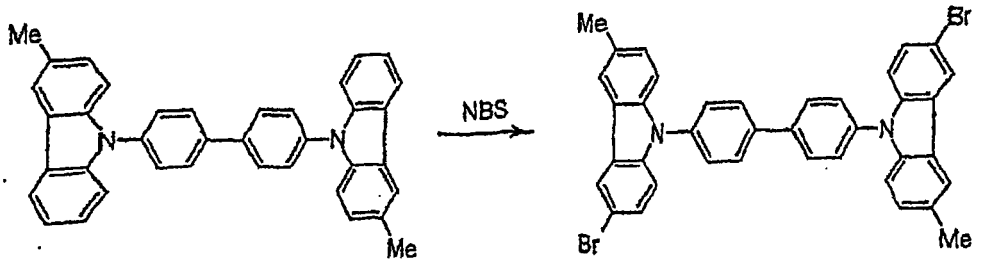



首先将 7.5g（25mmol）4,4′-二溴联苯加入到 95ml 对二甲苯中并将该溶液用氩气脱气 30 分钟。然后，加入 20.1g（150mmol）磷酸钾，再加入 0.27g（1.5mmol）氯二叔丁基膦/0.29g（3mmol）叔丁醇钠/5ml 对二甲苯溶液，在 10 分钟后再加入 0.11g（0.5mmol）乙酸钯(II)。在加入 18.1g（100mmol）3-甲基咔唑后，将混合物在 125℃加热回流 3 天。将所得混合物与 120ml 水混合并搅拌数小时。抽滤出固体，用二甲苯和水洗涤并用乙醇重结晶。

产率：21g（95%），HPLC 纯度 99.3%。

$^1$H NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.97（d，$J_4$=2.0Hz，2H），8.35（dd，$J_3$=9.2Hz，$J_4$=2.0Hz，2H），8.12（d，$J_3$=7.8Hz，2H），7.55（t，$J_3$=8.2Hz，2H），7.49（d，$J_3$=8.2Hz，2H），7.46（d，$J_3$=9.2Hz，2H），7.40（d，$J_3$=8.3Hz，4H），7.35（d，$J_3$=8.3Hz，4H），7.34（t，$J_3$=7.8Hz，2H），2.35（s，3H）。

IM5：4,4′-双(3-溴-6-甲基咔唑-9-基)联苯




将 10.25g（20mmol）4,4′-双(3-甲基咔唑-9-基)联苯溶于 30ml 无水乙腈中。在保护性气氛下，缓慢加入 7.1g（40mmol）N-溴代琥珀酰亚胺并将该混合物室温搅拌 21 小时。过滤出残留物并用少量乙腈洗涤，接着再用热水洗涤。通过用二噁烷重结晶对产物进行提纯。

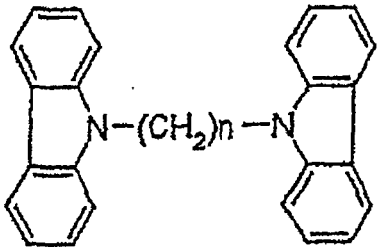
产率：12g（90%），HPLC 纯度 99.3%。

$^1$H NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.99（d，$J_4$=2.0Hz，2H），8.40（dd，$J_3$=9.2Hz，$J_4$=2.0Hz，2H），8.22（d，$J_3$=7.8Hz，2H），7.56（t，$J_3$=8.2Hz，2H），7.52（d，$J_3$=8.2Hz，2H），7.47（d，$J_3$=9.2Hz，2H），7.43（d，$J_3$=8.3Hz，4H），7.35（t，$J_3$=7.8Hz，2H），2.36（s，6H）。

实施例 A3：式（II）的掺合物成分

下面将式（II）的掺合物成分称为 CARB。

CARB1：N-(N-咔唑基)丙基咔唑（n=3）：




在保护性气氛下，将 0.99g（41.2mmol）氢化钠加入到 5.15g

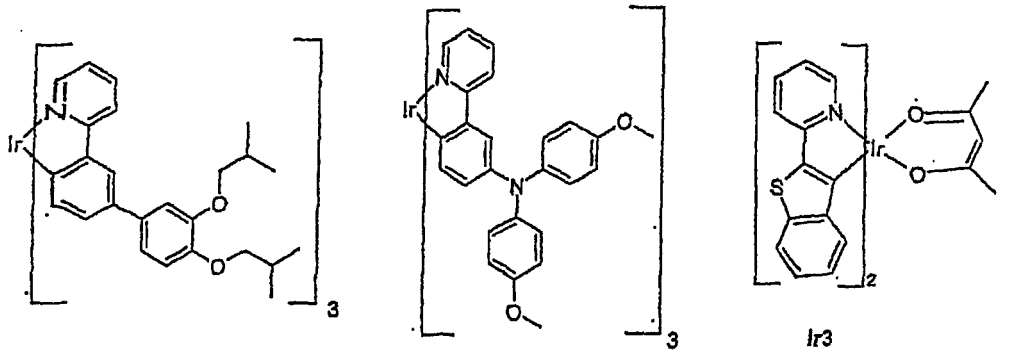
（30.8mmol）咔唑的 160ml 无水 THF 悬浮液中。在氢气完全放出后，通过隔膜加入 3.11g（15.4mmol）1,3-二溴丙烷并在无水条件下将混合物室温搅拌过夜。过滤掉形成的溴化钠，减压下除去 THF 并通过油泵抽真空回收过量的二溴丙烷。通过柱色谱（硅胶/$CHCl_3$）提纯产物。

产率：5.4g（94%），HPLC 纯度 99.9%。

$^1H$ NMR（$CDCl_3$，500MHz）：8.11（m，4H），7.44-7.38（m，4H），7.28-7.17（m，8H），4.49（t，J=7.02Hz，4H），2.22（m，2H）。

实施例 A4：掺合物中所用结构单元 COMP1

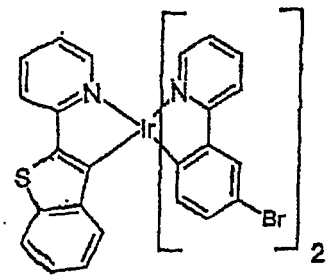
本发明实施例所用化合物 COMP1 是三(苯基吡啶基)铱(III)的衍生物。在专利申请文献 WO 02/081488 和 WO 04/026886 中已描述了上述化合物的合成。为清楚起见，如下再次描述了本发明所用铱络合物：



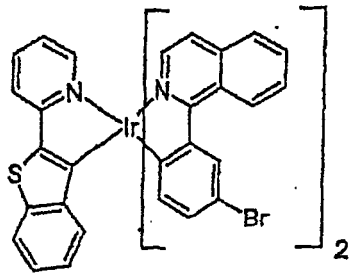
Ir1 Ir2 Ir3

实施例 A5：三重态共聚单体 COMP2

本发明所用共聚单体 COMP2 是三(苯基吡啶基)铱(III)的衍生物。例如，在本申请的优先权日前还未公开的申请 DE10350606.3 中描述了上述化合物的合成。为清楚起见，如下再次描述了本发明所用铱共聚单体 Ir4 和 Ir5：



Ir4



Ir5

B 部分：聚合物的制备

在申请文献 WO 02/077060 和 WO 03/020790 中已描述了不含任何式(I)单元或任何化合物 COMP2 的共轭聚合物 POLY3 的合成。将上述文献以参考形式引为本发明的一部分。

下面通过实施例描述了含式(I)单体的 POLY1 型两种聚合物的合成。

实施例 B1：聚合物 P1 的合成

将 3.1706g（4mmol）单体 M2，1.9650g（2.4mmol）单体 M1，0.6069g（0.8mmol）单体 M9，0.4258g（0.8mmol）IM1 和 4.05g 磷酸钾水合物溶于 25ml 二噁烷，25ml 甲苯和 7ml 水中（所有溶剂均无氧）。将该反应液在 40℃用氩气脱气 30 分钟。然后加入 0.45mg $Pd(OAc)_2$ 和 3.65mg P(o-甲苯基)$_3$ 作催化剂并将该溶液在氩气氛下加热回流 4 小时。用 24mg 3,4-双戊氧基苯硼酸的 20ml 甲苯溶液进行封端并将混合物加热回流 1 小时。然后加入 40mg 3,4-双戊氧基苄基溴的 10ml 甲苯溶液并将混合物加热回流 3 小时。在另外加入 50ml 甲苯后，将聚合物溶液与 100ml 0.1%的 NaCN 水溶液在 60℃搅拌 3 小时。相分离后，用 4×100ml 水洗涤有机相。将有机相逐滴加入至 300ml 甲醇中，沉淀出聚合物并过滤。将聚合物在 60℃氩气氛下溶于 300ml THF，然后通过硅藻土过滤并加入 600ml 甲醇再次沉淀，从而对聚合物进行进一步的提纯。过滤出聚合物并减压干燥。分离出 4.73g（理论的 93%）聚合物；Mw＝352 000g/mol，Mn＝93 000g/mol，聚合分散度＝3.8（以

PS 标准在 THF 中用凝胶渗透色谱法测量）。

实施例 2：聚合物 P2 的合成

将 3.1760g（4mmol）单体 M2，1.0825g（1.6mmol）单体 M7，1.7726g（2.4mmol）单体 IM3 和 4.05g 磷酸钾水合物溶于 37.5ml 二噁烷，12.5ml 甲苯和 7ml 水中（所有溶剂均无氧）。将该反应液在 40℃用氩气脱气 30 分钟。然后加入 0.45mg $Pd(OAc)_2$ 和 3.65mg P(o-甲苯基)$_3$ 作催化剂并将该溶液在氩气氛下加热回流 3 小时。将该高度粘稠的聚合物溶液用 50ml 甲苯稀释。然后加入 24mg 3,4-双戊氧基苯硼酸的 20ml 甲苯溶液进行封端并将混合物加热回流 1 小时，随后加入 40mg 3,4-双戊氧基苄基溴的 30ml 甲苯溶液并将混合物加热回流 1 小时。将聚合物溶液再次用 50ml 甲苯稀释后，使其与 100ml 0.01％的 NaCN 水溶液在 60℃搅拌 3 小时。相分离后，用 4×100ml 水洗涤有机相。将有机相逐滴加入至 400ml 甲醇中，沉淀出聚合物并过滤。将聚合物在 60℃氩气氛下溶于 350ml THF 中，然后通过硅藻土过滤并加入 700ml 甲醇再次沉淀，从而对聚合物进行进一步的提纯。过滤出聚合物并减压干燥。分离出 4.69g（理论的 90％）聚合物；Mw＝681 000g/mol，Mn＝202 000g/mol，聚合分散度＝3.4（以 PS 标准在 THF 中用凝胶渗透色谱法测量）。

与制备 P1 和 P2 的所述方法类似制备其它聚合物。

C 部分：掺合物的制备

通过以所需比例和所需浓度将掺合物成分溶于合适溶剂中制备掺合物。此处所用溶剂是甲苯。在 60℃惰性气氛下进行溶解操作。无需分离出掺合物（固体部分的多次沉淀）而直接对溶液进行处理。

D 部分：LEDs 的制造和表征

还对由此得到的所有掺合物 BLEND1 至 BLEND4 和聚合物 POLY4 在 PLEDs 中的使用进行了研究。用掺合物（实施例 D1 至 D6）

得到的结果（颜色、效率、工作电压）以及用不含式（I）或式（II）单元的对比聚合物和掺合物（实施例 V1 至 V4）得到的结果汇编在表 1 中。用聚合物 POLY4 得到的结果汇编在表 2 中（实施例 D7 和 D8）。PLEDs 的制造详细描述在 DE 10249723.0 和其引用的文献中。

| | 组成 | | | | | | | 电致发光 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 实施例 | POLY1 组成 | | | | CARB1[b] | COMP1[b] | 其它[b] | $\lambda_{max}$[nm] | 最大效率[cd/A] | U@100cd/m²[V] | CIEx/y[d] |
| | M1[a] | M2[a] | M9[a] | EM[a] | | | | | | | |
| 实施例 D1 | 30 | 50 | 10 | 10IM1 | | Ir2(8%) | | 605nm | 9.28cd/A | 7.71v | 0.60/0.40 |
| 实施例 D2 | 30 | 50 | 10 | 10IM1 | | Ir3(8%) | | 620nm | 4.35 cd/A | 4.42v | 0.69/0.31 |
| 实施例 D3 | 30 | 50 | 10 | 10IM1 | 20 | Ir2(8%) | | 607nm | 9.37 cd/A | 7.82v | 0.61/0.39 |
| 实施例 D4 | 30 | 50 | 10 | 10IM1 | 20 | Ir3(8%) | | 620nm | 4.96 cd/A | 4.16v | 0.69/0.31 |
| 实施例 D5 | 30 | 50 | 10 | 10IM1 | 40 | Ir2(8%) | | 609nm | 9.31 cd/A | 7.25v | 0.61/0.39 |
| 实施例 D6 | 30 | 50 | 10 | 10IM1 | 40 | Ir3(8%) | | 620nm | 5.38 cd/A | 3.83v | 0.69/0.31 |
| | | | | | | | | | | | |
| 实施例 V1(对比) | | | | | | Ir2(2%) | 18%CPB[c] 80%PVK[c] | 600nm | 0.18 cd/A | 6.70v | 0.57/0.43 |
| 实施例 V2(对比) | 40 | 50 | 10 | | | Ir2(5%) | | 605nm | 0.40 cd/A | 6.52v | 0.60/0.40 |
| 实施例 V3(对比) | | | | | | Ir3(2%) | 18%CPB[c] 80%PVK[c] | 620nm | 1.06 cd/A | 9.91v | 0.67/0.33 |
| 实施例 V4(对比) | 40 | 50 | 10 | | | Ir2(8%) | | 609nm | 0.32 cd/A | 8.78v | 0.60/0.40 |

表 1

a 以摩尔%表示的聚合物中各单体的含量。

B 掺合物成分 CARB 和 COMP1 及其它掺合物成分的类型和其在混合物总组成中的重量%。

c CPB＝2,2′,7,7′-四(N-咔唑基)-9,9′-螺二芴，PVK＝聚乙烯基咔唑。

d CIE 坐标：国际照明委员会的色度坐标。

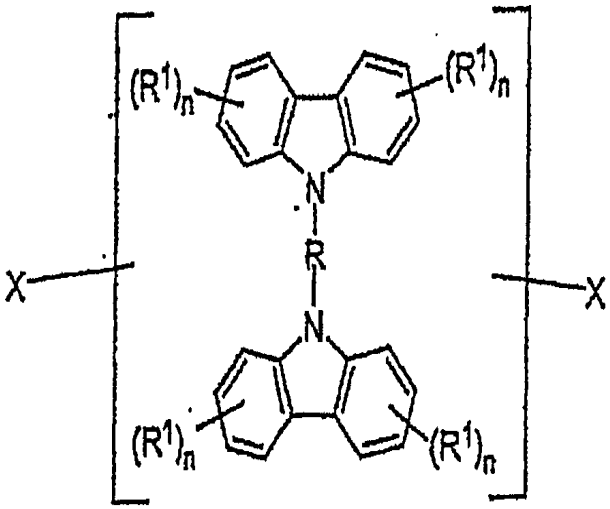
| | POLY4 组成 | | | | | 电致发光 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 实施例 | M2[a] | M7[a] | M9[a] | IM[a] | Ir[a] | 最大效率 [cd/A] | U@100 cd/m$^2$ | CIEx/y[b] |
| D7 | 50 | 25 | 10 | IM1(10 摩尔%) | Ir4(5 摩尔%) | 7.6cd/A | 4.1v | 0.61/0.39 |
| D8 | 50 | 29 | 10 | IM1(10 摩尔%) | Ir5(1 摩尔%) | 3.6cd/A | 5.1v | 0.68/0.32 |
| | | | | | | | | |

表 2

a 以摩尔%表示的聚合物中各单体的含量。

b CIE 坐标：国际照明委员会的色度坐标。

| | | | |
|---|---|---|---|
| 专利名称(译) | 新型电致发光材料 | | |
| 公开(公告)号 | CN1780897A | 公开(公告)日 | 2006-05-31 |
| 申请号 | CN200480011516.0 | 申请日 | 2004-06-24 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 科文有机半导体有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 科文有机半导体有限公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 默克专利有限公司 | | |
| [标]发明人 | 埃斯特布罗伊宁<br>奥雷莉法尔库<br>苏珊霍伊恩<br>阿米尔帕勒姆 | | |
| 发明人 | 埃斯特·布罗伊宁<br>奥雷莉·法尔库<br>苏珊·霍伊恩<br>阿米尔·帕勒姆 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07D209/86 C08G61/12 C08L65/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14 | | |
| CPC分类号 | H01L51/0036 C08G61/124 C08G2261/1526 C08G2261/312 C08G2261/3142 C08G2261/374 C08L65/00 C09B23/145 C09B57/00 C09B69/101 C09B69/105 C09B69/109 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1466 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/5016 H05B33/14 Y02E10/549 Y02P70/521 | | |
| 代理人(译) | 杨青 | | |
| 优先权 | 10328627 2003-06-26 DE | | |
| 其他公开文献 | CN1780897B | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |


摘要(译)

本发明涉及混合物并涉及含桥连咔唑结构单元和以三线态发光的结构单元的聚合物。本发明混合物效率提高并降低了工作电压，因此比不含上述单元的对比材料更适用于有机发光二极管。