

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610034394.8

[43] 公开日 2006 年 8 月 16 日

[11] 公开号 CN 1818011A

[22] 申请日 2006.3.17

[21] 申请号 200610034394.8

[71] 申请人 中国科学院广州化学研究所

地址 510650 广东省广州市天河区乐意居

[72] 发明人 梅群波 吕满庚 童碧海 梁利岩

[74] 专利代理机构 广州科粤专利代理有限公司
代理人 潘伟健

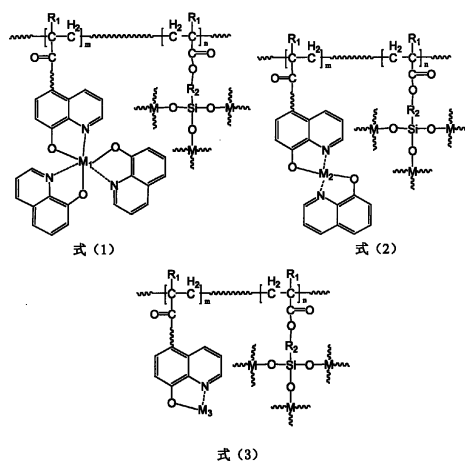
权利要求书 3 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

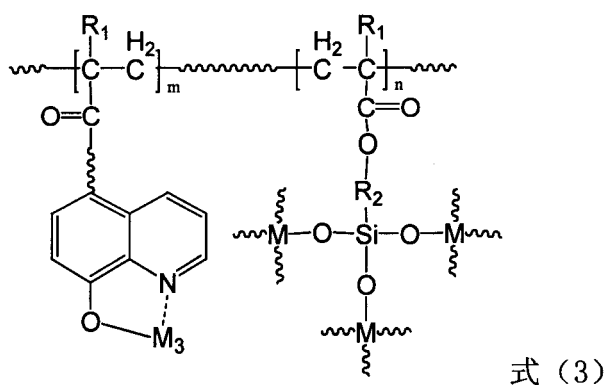
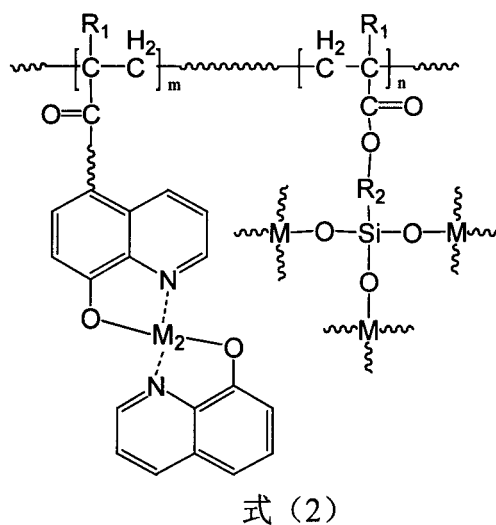
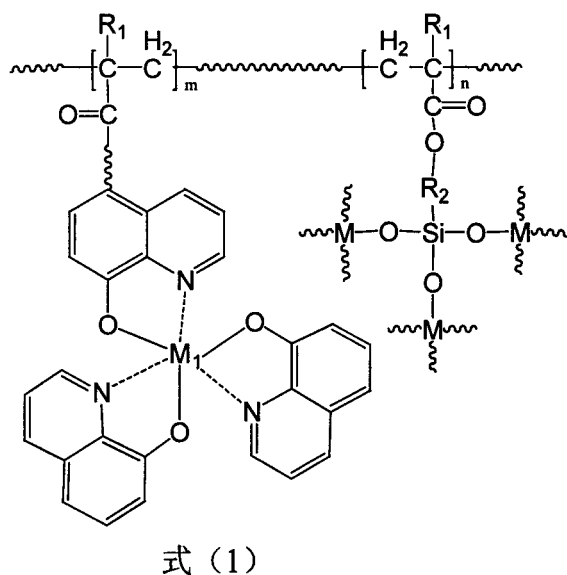
含有 8-羟基喹啉金属配合物的高聚物分子杂化发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及通式(1)、(2)或(3)表示的 8-羟基喹啉金属配合物高聚物分子杂化发光材料及其制备方法,其中 R_1 表示氢原子或含 1~10 个碳原子的烷基, R_2 表示含 1~10 个碳原子的烷基,其中 m , n 为无规共聚的两个结构单元的单元数($m:n=1:1\sim100$), M 表示 B、P、Si、Ti 或 Al 等,式(1)的 M_1 表示三价金属元素,式(2)的 M_2 表示二价金属元素,式(3)的 M_3 表示一价金属元素。将 8-羟基喹啉金属配合物的乙烯基单体,有机硅乙烯单体,催化剂和引发剂加入溶胶体系中,或再有偶联剂存在下,同时进行无机相水解缩合反应和有机共聚反应,制得该化合物。这种发光材料不但稳定性好、成膜性好、发光效率高、合成工艺简单,可用作性能优越的电致发光平面显示器件。



1. 下述通式(1)、式(2)或式(3)的化合物:

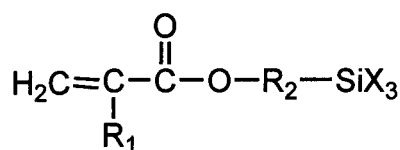
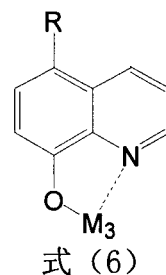
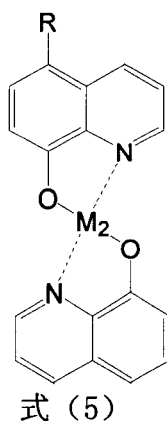
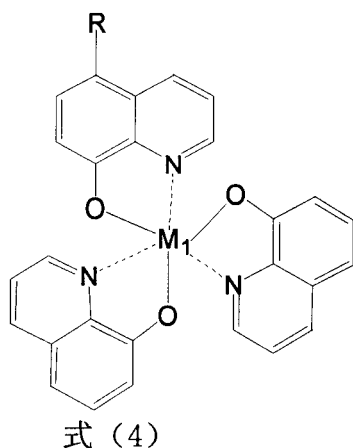


其中 R_1 表示氢原子或含 1~10 个碳原子的烷基, R_2 表示含 1~10 个碳原子的烷基, 其中 m, n 为无规共聚的两个结构单元的单元数, $m:n=1:1\sim 100$, M 表示 B、P、Si、Ti 或 Al, 式(1)的 M_1 表示三价金属元素, 式(2)的 M_2 表示二价金属元素, 式(3)的 M_3 表示一价金属元素。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征是式(1)的 M_1 表示金属 Al, 式(2)的 M_2 表示金属 Zn, 式(3)的 M_3 表示金属 Li。

3. 权利要求 1 的化合物的制备方法, 其特征是包括以下的步骤:

将用式(4)、式(5)或式(6)表示的 8-羟基喹啉金属配合物的乙烯基单体, 用式(7)表示的有机硅乙烯基单体, 催化剂和引发剂加入有机溶剂, 或在偶联剂存在下, $30\sim 100^\circ\text{C}$ 进行聚合凝胶反应, 然后在 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 干燥, 得到产物,



式(7)

其中式(4), 式(5)和式(6)中的 R 表示可聚合的含 3~18 个碳原子的不饱和酸类、酯类或其衍生物、不饱和酰胺类或其衍生物, 式(4)中的 M_1 表示三价金属元素, 式(5)中的 M_2 表示二价金属元素, 式(6)中的 M_3 表示一价金属元素, 式(7)中的 R_1 表示氢原子或含 1~10 个碳原子的烃基, R_2 表示含 1~10 个碳原子的羟基, X 为可进行水解反应并生成 Si-OH 的基团。

4. 根据权利要求 3 所述的化合物的制备方法, 其特征是式(4)中的 M_1 表示金属 Al, 式(5)中的 M_2 表示金属 Zn, 式(6)中的 M_3 表示金属 Li, 所述的 X 为烷氧基、酰氧基或卤素。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的化合物的制备方法, 其特征是反应物的用量是, 按摩尔份数计, 8-羟基喹啉金属配合物的乙烯基单体 1 份, 偶联剂 0~100 份, 有机硅乙烯基单体 1~100 份, 催化剂 1~100 份, 引发剂 0.1~10 份, 所述的偶联剂是硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、双金属偶联剂、磷酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂、铬络合物, 所述的催化剂是水、无机酸、无机碱、有机酸、有机碱中的一种或一种以上的混合物, 所述的引发剂是偶氮类、过氧化物或苯偶酰缩酮, 所述的有机溶剂是乙醇、四氢呋喃、丙酮、乙腈、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺或六甲基邻酰三胺中的一种或一种以上的混合物, 聚合凝胶反应时间是 1~20 小时, 干燥时间是 7~42 天。

6. 根据权利要求 3 或 4 所述的化合物的制备方法, 其特征是所述的偶联剂是四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、酰氧基硅烷类、酮肟基硅烷类、氨基硅烷类、酰胺基硅烷类、异丙烯氧基类、钛酸四异丙酯、正钛酸四丁酯、焦磷酸型单烷氧基钛酸酯类、四异丙醇钛、三异丙醇铝、铝钛复合偶联剂、锆铝体系偶联剂, 所述的无机酸催化剂是氯化氢、硝酸、硫酸, 所述的无机碱是氢氧化钠, 所述的有机酸催化剂是醋酸, 所述有机碱是对二苯酚、六次甲基四

胺、乙二胺或二月桂酸二丁基锡，所述的偶氮类引发剂是偶氮二异丁腈，所述的过氧化物引发剂是过氧化苯甲酰。

含有 8-羟基喹啉金属配合物的高聚物分子杂化发光材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种发光材料，具体来说是涉及一种含有 8-羟基喹啉金属配合物的高聚物分子杂化发光材料及其制备方法。

背景技术

随着信息时代的到来，新型、高效、轻质的有机电致发光平面显示器(OLEDs) 越来越受到人们的广泛关注，并成为近年来国内外的一个研究热点。对这种大面积显示的，具有主动发光、轻、薄、对比度好、无角度依赖性、能耗低等显著特点的有机电致发光器件，人们对其发光材料提出了近乎苛刻的要求。其中经历了无机场致发光粉、液晶高分子、有机小分子（包括金属配合物和有机化合物）电致发光材料、共轭聚合物、搀杂金属有机配合物的聚合物等几个研究阶段。然而有机小分子电致发光材料，在器件制备和工作中存在结晶现象，使电致发光器件的寿命降低，同时有机小分子 EL 材料的制备器件的方式主要靠真空蒸镀，制备工艺复杂，生产成本大；共轭聚合物的制备工艺复杂，溶解性能差，加工困难；搀杂金属有机配合物的聚合物容易发生相分离，分散不均匀，材料性能下降，荧光强度降低，荧光寿命下降；高分子金属配合物发光材料，目前的合成方法主要存在交联、溶解性差、成膜性差等缺点，不能满足制备性能优良的电致发光器件。

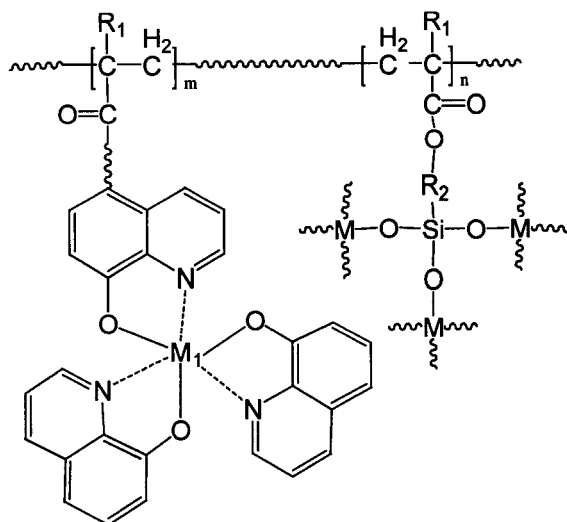
有机/无机杂化材料是近 20 年迅速发展起来的新的研究领域，它将高分子科学中的加聚、缩聚，金属有机或元素有机反应，无机化学中的溶胶—凝胶反应、无机化学反应，以及介观物理等巧妙地配合，研制出高聚物 and 无机物独自不具备或达不到的高性能或特殊功能材料。这些材料既具备高分子材料的良好加工、使用性能，又具备无机材料的光、电、磁等新型功能特性。加工性能好、易成膜、发光强度高的有机/无机分子杂化发光材料开始成为研究热点。

发明内容

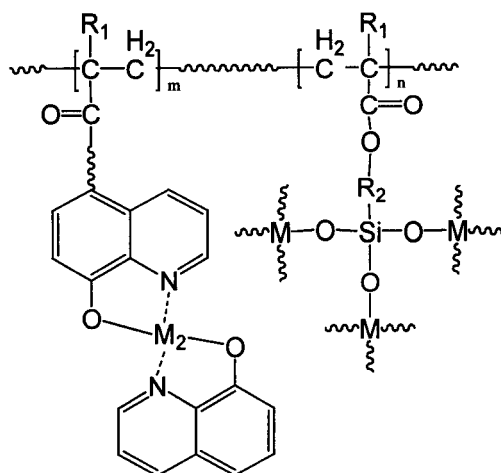
本发明的目的是开发出一种具有良好稳定性、成膜性及发光性能的杂化发光材料。本发明的另一目的是开发出这种发光材料的制备方法。

本发明通过将 8-羟基喹啉金属配合物的乙烯基单体，有机硅乙烯单体，催化剂和引发剂加入溶胶体系中，或再有偶联剂存在下，同时进行无机相水解缩合反应和有机共聚反应，制得分子杂化发光材料，这种发光材料不但稳定性好、成膜性好，而且发光效率高，便于加工制备大面积的显示器件，从而实现了本发明的目的。

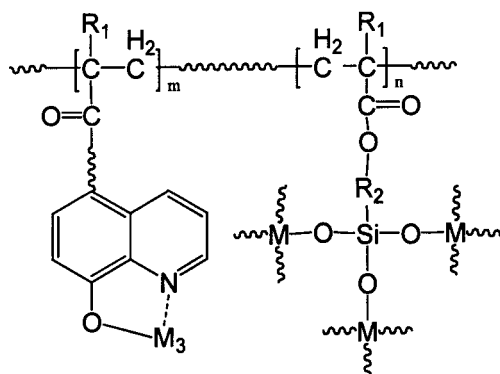
本发明的 8-羟基喹啉金属配合物高聚物分子杂化发光材料，其特征是结构由通式（1）、通式（2）或通式（3）表示：



式 (1)



式 (2)



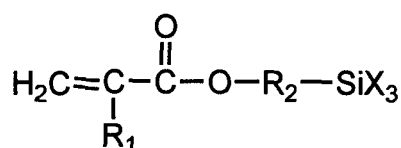
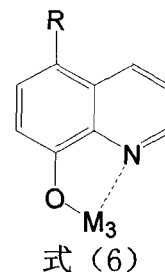
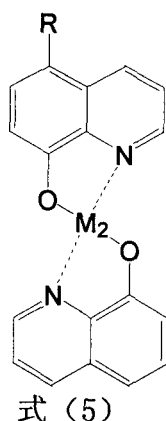
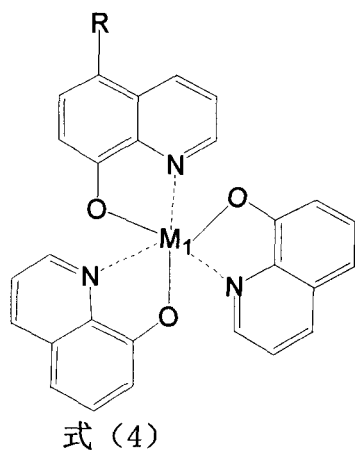
式 (3)

其中 R_1 表示氢原子或含 1~10 个碳原子的烃基, R_2 表示含 1~10 个碳原子的烃基, 其中 m, n 为无规共聚的两个结构单元的单元数, $m:n=1:1\sim 100$, M 表示 B、P、Si、Ti 或 Al 等, 式

(1) 的 M_1 表示三价金属元素, 最好是金属 Al, 式 (2) 的 M_2 表示二价金属元素, 最好是金属 Zn; 式 (3) 的 M_3 表示一价金属元素, 最好是金属 Li。

本发明的 8-羟基喹啉金属配合物高聚物分子杂化发光材料的制备方法, 其特征是包括以下的步骤:

将用式(4)、式(5)或式(6)表示的 8-羟基喹啉金属配合物的乙烯基单体, 用式(7)表示的有机硅乙烯基单体, 催化剂和引发剂加入有机溶剂, 或再有偶联剂存在的条件下, $30\sim 100^\circ\text{C}$ 进行聚合凝胶反应, 然后在 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 干燥, 得到产物,



式(7)

其中式(4)，式(5)和式(6)中的R表示可聚合的含3~18个碳原子的不饱和酸类、酯类或其衍生物或不饱和酰胺类或其衍生物等，式(4)中的M₁表示三价金属元素，最好是金属Al，式(5)中的M₂表示二价金属元素，最好是金属Zn，式(6)中的M₃表示一价金属元素，最好是金属Li；式(7)中的R₁表示氢原子或含1~10个碳原子的烷基，R₂表示含1~10个碳原子的羟基，X为可进行水解反应并生成Si-OH的基团，如烷氧基、酰氧基或卤素等。

本发明的制备方法的优选条件是：

反应物的用量是，按摩尔份数计，8-羟基喹啉金属配合物的乙烯基单体1份，偶联剂0~100份，有机硅乙烯基单体1~100份，催化剂1~100份，引发剂0.1~10份，所述的8-羟基喹啉金属配合物的乙烯基单体可以参考中国专利200410027056.2，所述的有机硅乙烯基单体和其它原料可以从市场买到，所述的偶联剂可以是硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、双金属偶联剂、磷酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂、铬络合物、四异丙醇钛等，所述的硅烷偶联剂可以是四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、酰氧基硅烷类、酮肟基硅烷类、氨基硅烷类、酰胺基硅烷类或异丙烯氧基类等，所述的钛酸酯偶联剂可以是钛酸四异丙酯、正钛酸四丁酯或焦磷酸型单烷氧基钛酸酯类等，所述的铝酸酯偶联剂可以是三异丙醇铝等，所述的双金属偶联剂可以是铝钛复合偶联剂或锆铝体系偶联剂等，所述的催化剂可以是水、无机酸、无机碱、有机酸、有机碱中的一种或一种以上的混合物，所述的无机酸可以是氯化氢、硝酸、硫酸，所述的无机碱是氢氧化钠等，所述的有机酸可以是醋酸，所述有机碱是对二苯酚、六次甲基四胺、乙二胺或二月桂酸二丁基锡等，所述的引发剂可以是偶氮类、过氧化物或苯偶酰缩

酮等,所述的偶氮类引发剂可以是偶氮二异丁腈等,所述的过氧化物引发剂可以是过氧化苯甲酰等,所述的有机溶剂可以是乙醇、四氢呋喃、丙酮、乙腈、二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺或六甲基邻酰三胺等中的一种或一种以上的混合物,所述的制备方法是溶胶-凝胶和自由基共聚相结合的方法,杂化体系在 30~100°C 下聚合凝胶反应 1-20 小时,干燥时间可以是 7~42 天。

本发明的含有 8-羟基喹啉金属配合物的高聚物分子杂化发光材料可用作电致发光平面显示器件。

由于本发明在温和的条件下将 8-羟基喹啉金属配合单元以共价键结合的方式引入到能形成无机网络的有机硅上,在保持材料透明性和机械性能的同时,通过调节含有 8-羟基喹啉金属配合物的烯类单体与有机硅乙烯基单体、偶联剂的比例可得到含有较高 8-羟基喹啉金属配合物单元的聚合物,并增强发光的效率和稳定性,使该发光材料既具有金属有机配合物良好的场致发光特性,又兼具有机和无机材料优异的性能。通过红外光谱、¹H-NMR,元素分析,证明这种材料中金属配合物存在并且确定了无机组分的相对含量,并且高聚物链段和无机相间确实存在共价键,通过扫描电镜表征材料的结构与形态,发现有机组份和无机组份间分布均匀,未出现相分离,并出现了相互贯穿,证明有机组份与无机组份间完全以化学键(共价键)结合,此结果与红外谱图分析结果(Si-O-Si 的伸缩振动峰在 1078cm⁻¹附近)一致;通过差热分析对材料的热力学性能进行表征,证明该材料具有优异的热力学性能(热分解温度>380°C);对这种发光材料的光电性能进行了测试:紫外吸收光谱(8-羟基喹啉铝的聚合物杂化材料 UV/vis $\lambda_{\max}$ =270 nm, 392nm; 8-羟基喹啉锌的聚合物杂化材料 UV/vis $\lambda_{\max}$ =385 nm; 8-羟基喹啉锂的聚合物杂化材料 UV/vis $\lambda_{\max}$ =360 nm;)、荧光光谱(8-羟基喹啉铝的聚合物杂化材料 fluore $\lambda_{\max}$ =535 nm; 8-羟基喹啉锌的聚合物杂化材料 fluore $\lambda_{\max}$ =550 nm; 8-羟基喹啉锂的聚合物杂化材料 fluore $\lambda_{\max}$ ≈490 nm),证明交联聚合物和相应 8-羟基喹啉金属配合物有相同的发光峰,引入的聚合物链段以及不同的取代基,并没有影响发光波长的改变,说明采用溶胶-凝胶和自由基共聚相结合方法可以获得性能优越的用于制作电致发光器件的发光材料。

本发明的发光材料稳定性好、成膜性好、发光效率高、合成工艺简单、成本低廉,对于减少自然资源的消耗,缓解原材料的短缺状况,发展下一代性能优越的平面显示器件具有重要意义。

具体实施方式

以下实施例是对本发明的进一步说明,不是对本发明的限制。

实施例 1:

取 6.01g (0.01mol)含有 8-羟基喹啉铝配合物的烯类单体, 24.8g (0.1mol) γ - (甲基丙

烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,不加任何硅烷偶联剂,5%的稀盐酸 4mL (0.005mol), 1.0g (0.007mol)六次甲基四胺,偶氮二异丁腈(AIBN) 0.2g (0.0012mol),分别加入到 150mL (1.86mol)四氢呋喃中,在 80℃下搅拌溶液 6 小时,然后室温下干燥 10 天,得到黄绿色的分子杂化发光材料。

实施例 2:

取 0.495g (0.001mol)含有 8-羟基喹啉锌配合物的烯类单体, 12.4g (0.05mol) γ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,不加任何硅烷偶联剂, 3.0mL 0.3mol/L 的稀醋酸溶液, 0.8g (0.0058mol)六次甲基四胺,偶氮二异丁腈(AIBN) 0.1g (0.0006mol),分别加入到 100mL (1.24mol)四氢呋喃中,在 100℃下搅拌溶液 2 小时,然后室温下干燥 42 天,得到黄色的分子杂化发光材料。

实施例 3:

取 0.601g (0.001mol)含有 8-羟基喹啉铝配合物的烯类单体, 9.5g (0.001mol) γ - (甲基丙烯酰氧)丙基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷,加入 7.55g (0.05mol)四甲氧基硅烷, 2.0g (0.11mol)水, 0.2g (0.00032mol)二月桂酸二丁基锡,苯偶酰缩酮 0.0036g (0.00002mol),分别加入到 60mL (0.74mol)四氢呋喃中,在 30℃下搅拌溶液 6 小时,在紫外灯下照射 30S,然后室温下干燥 10 天,得到黄绿色的分子杂化发光材料。

实施例 4:

取 2.93g (0.01mol)含有 8-羟基喹啉锂配合物的烯类单体, 12.4g (0.05mol) γ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,加入 5.0g (0.024mol)四乙氧基硅烷, 5%的氢氧化钠 2mL (0.0025mol), 0.2g (0.00032mol)二月桂酸二丁基锡,过氧化苯甲酰(BPO) 0.242g (0.0001mol),分别加入到 100mL (1.24mol)四氢呋喃中,在 70℃下搅拌溶液 8 小时,然后 80℃下干燥 10 天,得到黄白色的分子杂化发光材料。

实施例 5:

取 0.495g (0.001mol)含有 8-羟基喹啉锌配合物的烯类单体, 4.96g (0.005mol) γ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,加入 6.0g (0.021mol)四异丙醇钛, 3.0mL 0.3mol/L 的稀醋酸溶液, 0.8g (0.0058mol)六次甲基四胺,偶氮二异丁腈(AIBN) 0.1g (0.0006mol),分别加入到 100mL 四氢呋喃中,在 80℃下搅拌溶液 20 小时,然后室温下干燥 7 天,得到黄色的分子杂化发光材料。

实施例 6:

取 2.93g (0.01mol)含有 8-羟基喹啉锂配合物的烯类单体, 24.8g (0.1mol) γ - (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,不加任何硅烷偶联剂, 5%的氢氧化钠 4mL, 0.4g (0.00064mol)二月桂酸二丁基锡,过氧化苯甲酰(BPO) 0.484g (0.0002mol),分别加入到 150mL (1.86mol)四氢呋喃中,在 70℃下搅拌溶液 8 小时,然后 20℃下干燥 10 天,得到黄白色的分子杂化发光材料。

专利名称(译)	含有8-羟基喹啉金属配合物的高聚物分子杂化发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN1818011A	公开(公告)日	2006-08-16
申请号	CN200610034394.8	申请日	2006-03-17
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院广州化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院广州化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院广州化学研究所		
[标]发明人	梅群波 吕满庚 董碧海 梁利岩		
发明人	梅群波 吕满庚 董碧海 梁利岩		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	潘伟健		
其他公开文献	CN100448905C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及通式(1)、(2)或(3)表示的8-羟基喹啉金属配合物高聚物分子杂化发光材料及其制备方法,其中R₁表示氢原子或含1~10个碳原子的烷基, R₂表示含1~10个碳原子的烷基,其中m, n为无规共聚的两个结构单元的单元数(m:n=1:1~100), M表示B、P、Si、Ti或Al等, 式(1)的M₁表示三价金属元素, 式(2)的M₂表示二价金属元素, 式(3)的M₃表示一价金属元素。将8-羟基喹啉金属配合物的乙烯基单体, 有机硅乙烯单体, 催化剂和引发剂加入溶胶体系中, 或再有偶联剂存在下, 同时进行无机相水解缩合反应和有机共聚反应, 制得该化合物。这种发光材料不但稳定性好、成膜性好、发光效率高、合成工艺简单, 可用作性能优越的电致发光平面显示器件。

