

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103003973 A
(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201180035071. X (51) Int. Cl.
H01L 51/00 (2006. 01)
(22) 申请日 2011. 06. 28
(30) 优先权数据
102010027320. 1 2010. 07. 16 DE
(85) PCT申请进入国家阶段日
2013. 01. 16
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2011/003166 2011. 06. 28
(87) PCT申请的公布数据
W02012/007102 DE 2012. 01. 19
(71) 申请人 默克专利有限公司
地址 德国达姆施塔特
(72) 发明人 尼尔斯·舒尔特 奥雷莉·吕德曼
潘君友 勒内·彼得·朔伊里奇
托马斯·埃伯利 阿尔内·比辛
菲利普·施特塞尔
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 郭国清 穆德骏

权利要求书 5 页 说明书 30 页 附图 1 页

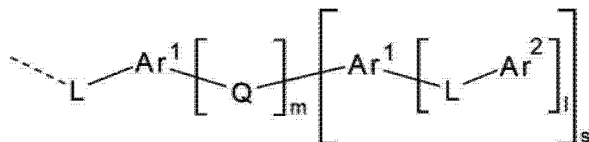
(54) 发明名称
用于有机电致发光器件的聚合材料

(57) 摘要

本发明涉及在侧链中具有电子传输、空穴传输和 / 或发光单元的聚合材料。本发明还涉及制备这些聚合物的方法, 涉及这些聚合物在电致发光器件中的用途, 并且涉及包含这些聚合物的电致发光器件。

3 nm / 150 nm	阴极	Ba/Al
80 nm	EML	P1至P11 + E1
20 nm	IL	HIL-012
80 nm	缓冲层	PEDOT
	ITO	

1. 一种聚合物,其在侧链中包含至少一种以下通式 (I) 的结构单元,



通式 (I)

其中的虚线代表与聚合物骨架的连接,并且使用的其它符号和标记具有以下的含义:

L 在每次出现时相同或不同地是共价单键,或具有 1 至 20 个 C 原子的直链亚烷基基团,或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的亚烷基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^1 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $\text{C} \equiv \text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替,而且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替,优选共价单键;

Ar^1 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

Ar^2 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

Q 是二价单元,该二价单元是 1, 3, 5- 亚三嗪基基团或 $-\text{X}(=\text{O})-$ 基团;

m 是 1、2 或 3, 优选 1;

l 是 0、1、2 或 3;

s 在 $\text{Q}=-\text{X}(=\text{O})-$ 的情况下是 1, 并且在 $\text{Q}=1, 3, 5\text{-亚三嗪基基团}$ 的情况下是 1 或 2;

R^1 在每次出现时相同或不同地是 D、F、Cl、Br、I、 $\text{N}(\text{Ar}^3)_2$ 、CN、 NO_2 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}^3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar}^3)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{Ar}^3$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{Ar}^3$ 、 $-\text{CR}^2=\text{CR}^2(\text{Ar}^3)$ 、甲苯磺酸基, 三氟甲磺酸基, OSO_2R^2 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $\text{C} \equiv \text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替, 而且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或这些体系的组合; 其中两个或更多个相邻的取代基 R^1 也可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

X 选自 C、 $\text{P}(\text{Ar}^4)$ 、S 和 SO , 优选 C 或 $\text{P}(\text{Ph})$;

R^2 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代; 其中两个或更多个取代基 R^2 也可经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

R^3 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替; 其中两个或更多个取代基 R^3 还可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

Ar^3 和 Ar^4 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R^3 取代;

Z 代表二价基团 $-(CR^4)_q-$;

q 等于 1、2、3、4 或 5 ;

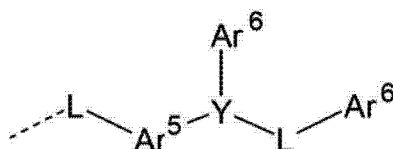
R^4 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团,或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物,其特征在于 Ar^1 选自亚苯基、亚联苯基、亚苄基、亚呋唑基、亚菲基、亚二氢菲基、亚螺二苄基、亚吡啶基、亚呋喃基、亚萘基、亚蒽基、亚芘基、亚二氢芘基、亚蒾基、亚茱萸基、亚并四苯基、亚并五苯基和亚苯并茱萸基,它们中的每一个可被一个或多个基团 R^1 取代。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物,其特征在于 Ar^2 选自苯基、联苯基、苄基、呋唑基、菲基、二氢菲基、螺二苄基、吡啶基、呋喃基、萘基、蒽基、芘基、二氢芘基、蒾基、茱萸基、并四苯基、并五苯基和苯并茱萸基,它们中的每一个可被一个或多个基团 R^1 取代。

4. 根据权利要求 1 至 3 中的一项或多项所述的聚合物,其特征在于除含有通式 (I) 结构单元的所述侧链之外,其还包含至少一种含有另外结构单元的另外的侧链。

5. 根据权利要求 4 所述的聚合物,其特征在于所述另外的结构单元是以下通式 (II) 的单元



通式 (II)

其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接,并且所述符号 L 具有与前述权利要求中相同的含义,并且使用的其它符号具有以下的含义:

Y 是选自 N、B、Si (Ar^4)、Si R^5 、Ge (Ar^4)、Ge R^5 、P 和 As 的三价单元;

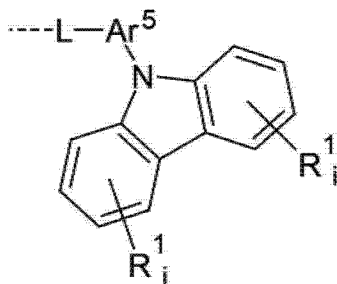
Ar^5 是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

Ar^6 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

R^5 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar^3)₂, CN, NO₂, Si(R^2)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, $-CR^2=CR^2(Ar^3)$, 甲苯磺酸基, 三氟甲磺酸基, OSO₂R², 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^2 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、Si(R^2)₂、Ge(R^2)₂、Sn(R^2)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR² 代替,而且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 代替,或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代,或这些体系的组合;其中两个或更多个相邻的取代基 R^5 也可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

其中 R^1 、 R^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Z 具有与前述权利要求中定义的相同的含义。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的聚合物,其特征在于另外的结构单元是以下通式 (III) 的单元



通式 (III)

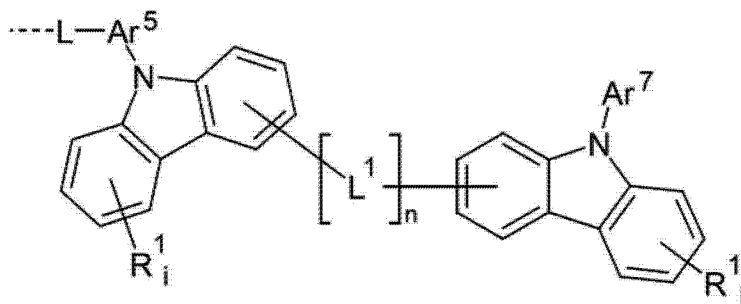
其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接,

终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述基团 R^1 可以位于咔唑的 1 至 8 位中的每一个上,

所述符号 L 、 R^1 和 Ar^5 具有与前述权利要求中相同的含义,并且

所述标记 i 等于 0、1、2、3 或 4。

7. 根据权利要求 4 至 6 中的一项或多项所述的聚合物,其特征在于另外的结构单元是以下通式 (IV) 的单元



通式 (IV)

其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接,

终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述符号 R^1 和 L^1 可以位于咔唑的相应 1 至 8 位中的每一个上,

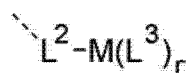
所述符号 L 、 R^1 和 Ar^5 和标记 i 具有与前述权利要求中相同的含义,并且使用的其它符号和标记具有以下的含义:

L^1 在每次出现时相同或不同地是共价单键,或具有 1 至 20 个 C 原子的直链亚烷基基团,或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的亚烷基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^1 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替;

n 等于 0、1、2 或 3,条件是,如果 $n > 1$,则最多一个 L^1 可以是芳族或杂芳族环系;

Ar^7 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代。

8. 根据权利要求 4 至 7 中的一项或多项所述的聚合物,其特征在于另外的结构单元是以下通式 (V) 的单元



通式 (V)

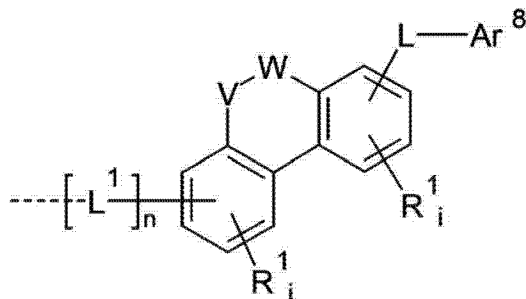
其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接,并且使用的符号和标记具有以下含义:

L^2 和 L^3 彼此独立地在每次出现时相同或不同地是单或多齿配体;

M 是过渡金属、主族金属、镧系元素或锕系元素;

r 取决于所述配体 L^2 和 L^3 的齿合度和所述金属 M 的配位数而等于 0、1、2、3、4、5、6 或 7。

9. 根据权利要求 4 至 8 中的一项或多项所述的聚合物,其特征在于另外的结构单元是以下通式 (VII) 的单元



通式 (VII)

其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接,

终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述符号 R^1 、L 和 L^1 可以位于所述芳族环的每一个空位上,所述符号 R^1 、L 和 L^1 和所述标记 i 和 n 具有与前述权利要求中相同的含义,并且使用的其它符号具有以下含义:

V 和 W 彼此独立地选自 $C(Ar^3)_2$ 、 $C(R^5)_2$ 、 $Si(Ar^3)_2$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $Ge(Ar^3)_2$ 、 $Ge(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、O、S、Se、 $N(Ar^4)$ 、 $N(R^5)$ 、 $P(Ar^4)$ 、 $P(R^5)$ 、 $P=O(Ar^3)$ 、 $P=O(R^5)$ 、B 和 $(R^5)_2CO$;

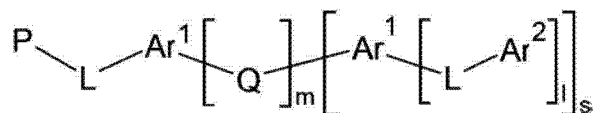
Ar^8 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

其中所述符号 R^5 、 Ar^3 和 Ar^4 具有与前述权利要求中所限定的相同的含义。

10. 一种混合物,其包含一种或多种根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的聚合物,以及另外的聚合、低聚、树枝状或低分子量的物质。

11. 一种制剂,其在一种或多种溶剂中包含一种或多种根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的聚合物,或在一种或多种溶剂中包含根据权利要求 10 所述的混合物。

12. 以下通式 (Ia) 的化合物



通式 (Ia)

其中使用的符号和标记具有与前述权利要求中相同的含义,并且所述符号 P 是可聚合的基团。

13. 一种组合物,其包含根据权利要求 12 所述的化合物。

14. 根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的聚合物、根据权利要求 10 所述的混合物、根据权利要求 11 所述的制剂、根据权利要求 12 所述的化合物或根据权利要求 13 所述的组合物,在电子器件中的用途,优选在有机电致发光器件中的用途。

15. 一种有机电子器件,特征在于其包含根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的聚

合物。

16. 根据权利要求 15 所述的有机电子器件,其特征在于它是有机或聚合物有机电致发光器件(OLED、PLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机太阳能电池(O-SC)、有机激光二极管(O-laser)、有机光伏(OPV)元件或器件或有机光感受器(OPC),优选聚合物有机电致发光器件(PLED)。

用于有机电致发光器件的聚合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及在侧链中具有电子传输、空穴传输和 / 或发光单元的聚合材料。本发明还涉及用于制备这些聚合物的方法, 涉及这些聚合物在电致发光器件中的用途, 并且涉及包含这些聚合物的电致发光器件。

背景技术

[0002] 例如在 US4539507、US5151629、EP0676461 和 W098/27136 中, 描述了其中将有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构。然而, 仍希望进一步的改进。因此, 特别是在有机电致发光器件的寿命、效率和工作电压方面, 仍需要改进。此外, 对于所述化合物必要的是具有高的热稳定性和高的玻璃化转变温度。

[0003] 特别是在基质材料的情况下, 仍希望性能的改进, 因为所述基质材料的性能特别是还对有机电致发光器件的上述性能具有重大影响。特别是, 在同时导致良好效率、长寿命和低工作电压的基质材料的情况下, 需要改进。所述基质材料的性能特别是通常还限制所述有机电致发光器件的寿命、效率和工作电压。

[0004] 在此处希望可利用特别是导致更好地将电子注入发光层中的基质材料, 因为更富电子的发光层导致更好的效率。另外, 更好的注入能够降低工作电压。因此需要进一步改进所述基质材料。

[0005] 使用三 (8- 羟基喹啉) 铝 (AlQ_3) 作为电子导体的电致发光器件已经已知一段时间了, 并早在 1993 年就公开在 US4, 539, 507 中。从那时以来, AlQ_3 已通常被用作电子传输材料, 但具有许多缺点: 它不能在不留残余物的情况下通过气相沉积进行施加, 因为它在升华温度下部分分解, 这特别是对于生产设备而言代表了主要的问题。这产生的结果是必须反复地清洁或更换气相沉积源。此外, AlQ_3 的分解产物进入 OLED, 其中它们会引起寿命的缩短和量子效率和功率效率的降低。另外, AlQ_3 具有低的电子迁移率, 这导致较高的电压, 并因此导致较低的功率效率。为防止在显示器中短路, 希望增加层厚度。由于电荷载流子迁移率低并且结果电压增加, 增加层厚度对于 AlQ_3 是不可能的。其它电子导体的电荷载流子迁移率 (US4, 539, 507) 同样太低以致于无法以其形成厚层, 其中 OLED 的寿命甚至比在使用 AlQ_3 的情况下更差。特别是在蓝色 OLED 情况下由于重吸收和弱再发光可导致色偏的 AlQ_3 固有颜色 (在固态下为黄色), 也证明是不利的。在此处仅在效率相当大地降低和对色彩定位产生相当大不良影响 (即, CIE 彩色坐标的改变) 的情况下, 才能够制造蓝色 OLED。

[0006] 因此, 仍旧需要如下的基质材料, 其在有机电致发光器件中导致好的效率, 并且同时导致长寿命。

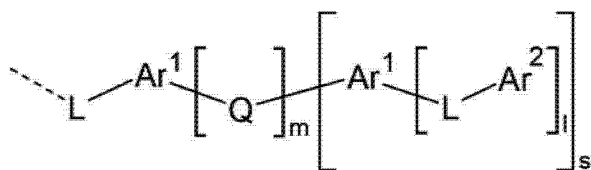
发明内容

[0007] 令人惊讶地, 现在已经发现, 本发明的基质材料与现有技术已知的材料相比在有机电致发光器件中具有重大的改进。在本发明材料的情况下, 可以同时获得高效率和长寿命, 这对于现有技术的材料是不可能的。另外, 已经发现还能够显著地降低工作电压, 这导

致更高的功率效率。

[0008] 因此,本发明涉及在侧链中包含至少一种以下通式 (I) 结构单元的聚合物,

[0009]



[0010] 通式 (I)

[0011] 其中的虚线代表与聚合物骨架的连接,并且使用的其它符号和标记具有以下的含义:

[0012] L 在每次出现时相同或不同地是共价单键,或具有 1 至 20 个 C 原子的直链亚烷基基团,或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的亚烷基基团,所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^1 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替,并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替;

[0013] Ar^1 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0014] Ar^2 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0015] Q 是二价单元,该二价单元是 1, 3, 5- 亚三嗪基基团或 $-\text{X}(=\text{O})-$ 基团;

[0016] m 是 1、2 或者 3;

[0017] l 是 0、1、2 或 3;

[0018] s 在 $\text{Q}=-\text{X}(=\text{O})-$ 的情况下是 1, 并且在 $\text{Q}=1, 3, 5\text{- 亚三嗪基基团}$ 的情况下是 1 或 2, 优选 2;

[0019] R^1 在每次出现时相同或不同地是 D, F, Cl, Br, I, $\text{N}(\text{Ar}^3)_2$, CN, NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}^3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar}^3)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{Ar}^3$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{Ar}^3$, $-\text{CR}^2=\text{CR}^2(\text{Ar}^3)$, 甲苯磺酸基, 三氟甲磺酸基, OSO_2R^2 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或这些体系的组合; 其中两个或更多个相邻的取代基 R^1 还可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0020] X 选自 C、 $\text{P}(\text{Ar}^4)$ 、S 和 SO;

[0021] R^2 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代; 其中两个或更多个取代基 R^2 也可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0022] R^3 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团, 或具有 3

至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替; 其中两个或更多个取代基 R^3 也可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0023] Ar^3 和 Ar^4 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R^3 取代;

[0024] Z 代表二价基团 $-(\text{CR}^4)_q-$;

[0025] q 等于 1、2、3、4 或 5, 优选 1、2、3 或 4, 特别优选 1、2 或 3, 并且特别是 1 或 2;

[0026] R^4 在每次出现时相同或不同地是具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基基团, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 NH、O 或 S 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F 代替。

[0027] 所述通式 (I) 结构单元优选为电子传输单元。

[0028] 在本申请中, 术语聚合物不仅被认为是指聚合物、低聚物, 而且被认为是指树枝状大分子。本发明的聚合物优选具有 10 至 10000 个, 特别优选 20 至 5000 个并且特别是 50 至 2000 个结构单元。本发明的低聚物优选具有 3 至 9 个结构单元。在此处所述聚合物的支化因子在 0 (线性聚合物, 没有支化点) 和 1 (完全支化的树枝状大分子) 之间。

[0029] 术语“树枝状大分子”在本申请中旨在被认为是指从多官能的中心(核)构建的高度支化的化合物, 支化单体以规则结构与所述中心键合, 因此获得了树枝状的结构。此处所述中心和所述单体两者都可采取任何希望的支化结构, 所述中心和所述单体两者都由纯有机单元以及有机金属化合物或配位化合物组成。在此处“树枝状大分子”通常旨在被理解为如例如 M. Fischer 和 F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) 中所描述的。

[0030] 有机电致发光器件被认为是指包括阳极、阴极和至少一个发光层的器件, 所述发光层布置在所述阳极和所述阴极之间, 其中至少一个在所述阳极和所述阴极之间的层包含至少一种有机化合物或有机金属化合物。在此处所述发光层优选包含至少一种本发明的在侧链中包含至少一种通式 (I) 结构单元的聚合物, 或者作为基质材料, 或者如果所述聚合物还具有发光单元则作为发光材料。有机电致发光器件不必必须仅包括由有机材料或有机金属材料构成的层。因此, 一个或多个层还可以包含无机材料或完全由无机材料构成。

[0031] 在本发明意义上的荧光化合物是在室温下显示从激发单重态发光的化合物。为了本发明的目的, 不包含重原子即没有原子序数大于 36 的原子的所有发光化合物, 特别是旨在被认为是指荧光化合物。

[0032] 在本发明意义上的磷光化合物是在室温下显示如下发光的化合物, 即, 从相对高自旋多重度即自旋态 > 1 的激发态发光, 特别是从激发三重态发光。为了本发明的目的, 包含重原子优选原子序数大于 36 的原子的所有发光化合物, 特别优选铱和铂化合物, 特别是旨在被认为是指磷光化合物。

[0033] 为了本申请的目的, 直链、支链或环状的烷基基团被认为是指优选具有 1 至 40 个 C 原子, 特别优选具有 1 至 20 个 C 原子, 或具有 3 至 40 个 C 原子, 特别是 3 至 20 个 C 原子的烷基、烯基和炔基基团。环状的烷基基团能够是单环、双环或多环的烷基基团。单个 $-\text{CH}-$ 或 $-\text{CH}_2-$ 基团可被 N、NH、O 或 S 代替。优选如下基团: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、叔戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2, 2, 2-三氟乙基、

乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基和辛炔基。

[0034] 烷氧基基团或硫代烷基基团被认为是指经由 O 或 S 原子键合的如上定义的烷基基团。

[0035] 优选的烷氧基基团是甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基和 2-甲基丁氧基。

[0036] 在本发明中的亚烷基基团被认为是指其中两个氢基团不存在并且已经被其它键代替的如上定义的烷基基团。

[0037] 在本申请意义上的单环或多环的芳族环系, 优选被认为是指具有 6 至 60 个 C 原子, 特别优选 6 至 30 个 C 原子, 特别是 6 至 12 个 C 原子的芳族环系。在本申请意义上的芳族环系被认为是指不必仅包含芳族基的体系, 而是其中多个芳族基团还可以被短的非芳族单元(< 非 H 原子的 10%, 优选 < 非 H 原子的 5%) 例如 sp^3 -杂化的 C、O、N 等或 CO 基团所间断。这些芳族环系可以是单环的或多环的, 即, 它们可以包含一个环(例如苯基)或两个或更多个环, 其还可以是稠合的(例如萘基)或共价键合的(例如联苯基), 或包含有稠合的和连接的环的组合。

[0038] 优选的芳族环系例如是苯、联苯、三联苯、萘、蒽、联萘、菲、苯并蒽、二氢菲、芘、二氢芘、蒹、芘、并四苯、并五苯、苯并芘、苐、螺二苐和茚。

[0039] 在本发明意义上的单环或多环的杂芳族环系优选被认为是指具有 5 至 40 个环原子, 特别优选 5 至 30 个环原子, 尤其 5 至 14 个环原子的杂芳族环系。该杂芳族环系包含至少一个选自 N、O 和 S 的杂原子(其余原子是碳)。另外该杂芳族环系旨在被认为是指不必只包含芳族或杂芳族基团的体系, 而是其中多个芳族或杂芳族基团还可以被短的非芳族单元(< 非 H 原子的 10%, 优选 < 非 H 原子的 5%) 例如 sp^3 -杂化的 C、O、N 等或 CO 基团所间断。这些杂芳族环系可以是单环的或多环的, 即, 它们可包含一个环(例如吡啶基)或者两个或更多个环, 其还可以是稠合的或共价键合的, 或包含有稠合的和连接的环的组合。

[0040] 优选的杂芳族环系例如是 5 元环, 例如吡咯、吡唑、咪唑、1, 2, 3-三唑、1, 2, 4-三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、异噁唑、1, 2-噻唑、1, 3-噻唑、1, 2, 3-噁二唑、1, 2, 4-噁二唑、1, 2, 5-噁二唑、1, 3, 4-噁二唑、1, 2, 3-噻二唑、1, 2, 4-噻二唑、1, 2, 5-噻二唑、1, 3, 4-噻二唑, 6 元环, 例如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1, 3, 5-三嗪、1, 2, 4-三嗪、1, 2, 3-三嗪、1, 2, 4, 5-四嗪、1, 2, 3, 4-四嗪、1, 2, 3, 5-四嗪, 或稠合的基团, 例如吡啶、异吡啶、吡嗪、吡唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并-5, 6-喹啉、苯并-6, 7-喹啉、苯并-7, 8-喹啉、苯并异喹啉、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹啉、吩噻、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲啶、菲咯啉、噻吩并 [2, 3b] 噻吩、噻吩并 [3, 2b] 噻吩、二噻吩并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并噻二唑并噻吩, 或这些基团的组合。特别优选咪唑、苯并咪唑和吡啶。

[0041] 二价单环或多环的芳族或杂芳族环系被认为是指其中一个氢基团不存在并已经被其它键代替的如上所述的单环或多环的芳族或杂芳族环系。

[0042] 具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团被认为是指经由 O 原子载带如以上所述具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系的基团。

[0043] 在本发明另外的实施方式中,在所述通式 (I) 结构单元中的 L 优选为共价单键。

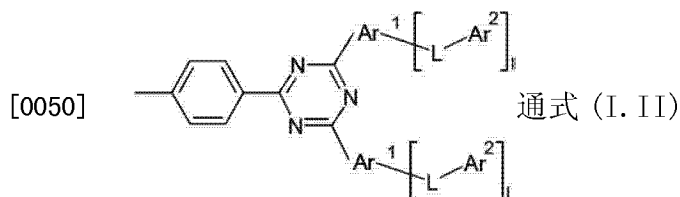
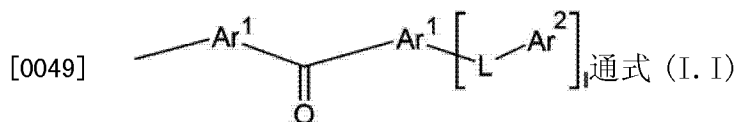
[0044] 在本发明另外的实施方式中,在通式 (I) 结构单元中的 Ar^1 优选选自亚苯基、亚联苯基、亚芴基、亚呋喃基、亚菲基、亚二氢菲基、亚螺二芴基、亚吡啶基、亚呋喃基、亚萘基、亚蒽基、亚茈基、亚二氢茈基、亚蒽基、亚茈基、亚并四苯基、亚并五苯基和亚苯并茈基,它们中的每一个可被一个或多个基团 R^1 取代。在通式 (I) 结构单元中的 Ar^1 特别优选是苯基、联苯基、芴基、呋喃和螺二芴。

[0045] 本发明同样包括如下的实施方式:其中在通式 (I) 结构单元中的 Ar^2 优选选自苯基、联苯基、芴基、呋喃基、菲基、二氢菲基、螺二芴基、吡啶基、呋喃基、萘基、蒽基、茈基、二氢茈基、蒽基、茈基、并四苯基、并五苯基和苯并茈基,它们中的每一个可被一个或多个基团 R^1 取代。在通式 (I) 结构单元中的 Ar^2 特别优选苯基、联苯基、芴基、呋喃和螺二芴。

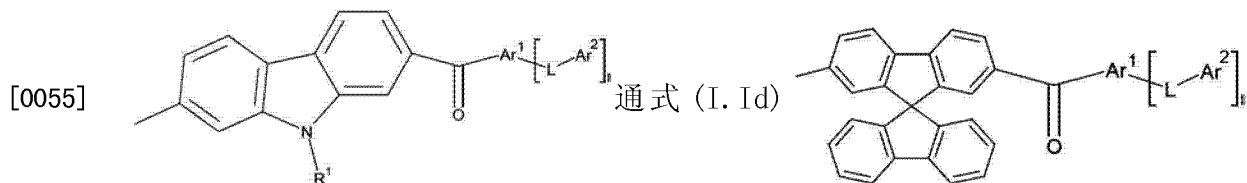
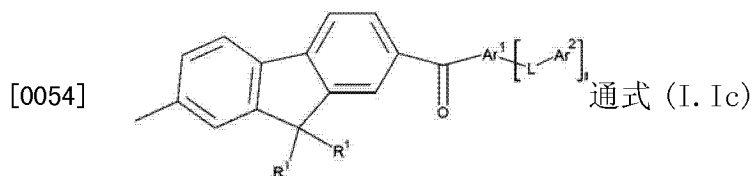
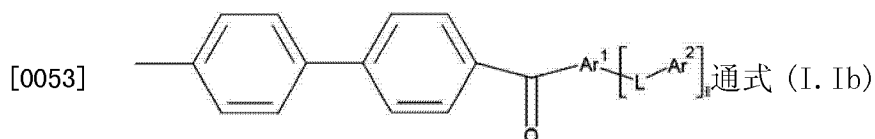
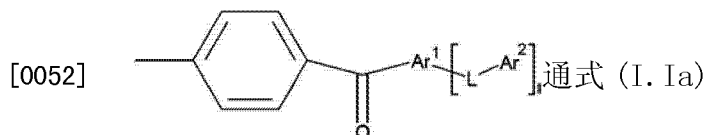
[0046] 在本发明另外的实施方式中,在通式 (I) 结构单元中的 m 优选等于 1。

[0047] 在另外优选的实施方式中,在通式 (I) 结构单元中的 X 同样等于 C 或 P(Ph) (Ph=苯基),特别优选 C。

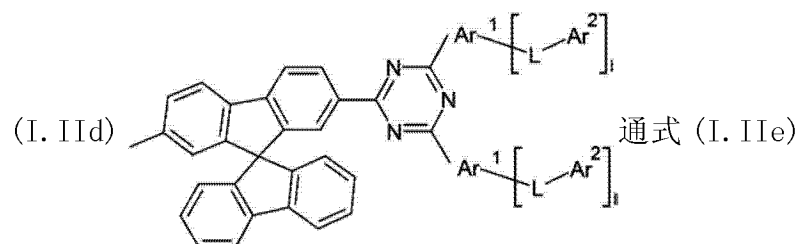
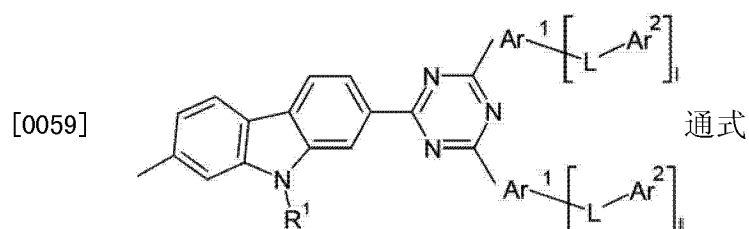
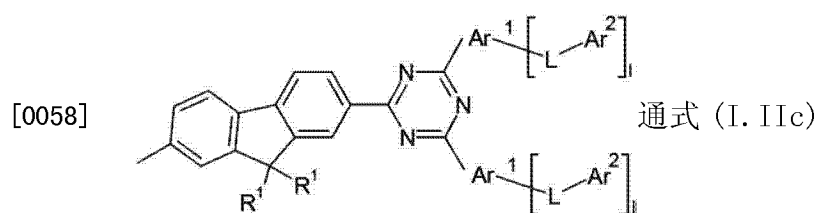
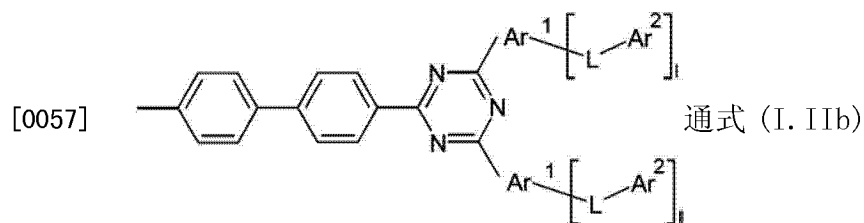
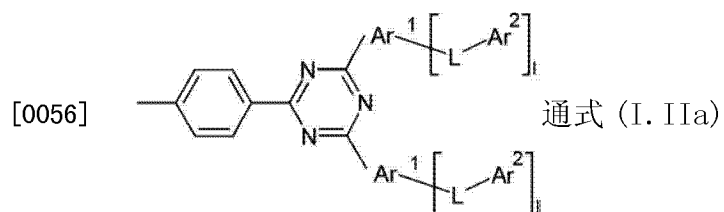
[0048] 将优选的通式 (I) 结构单元描绘如下:



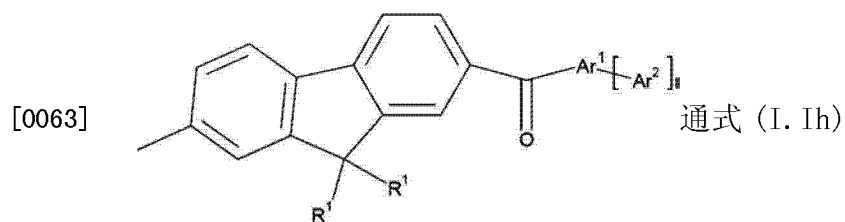
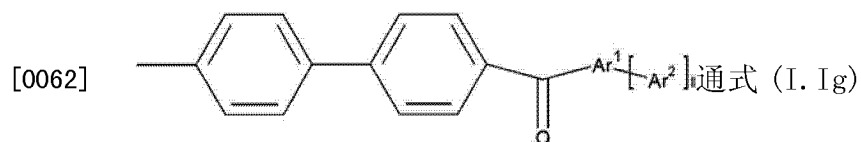
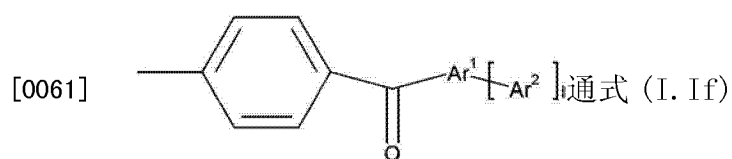
[0051] 以下描绘特别优选的通式 (I) 结构单元:



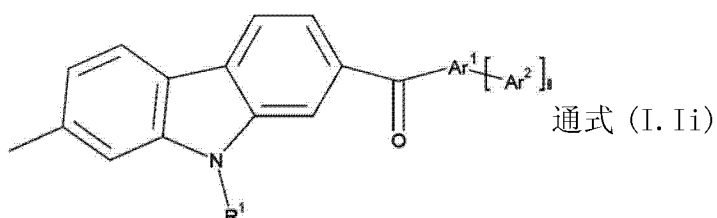
通式 (I. Ie)



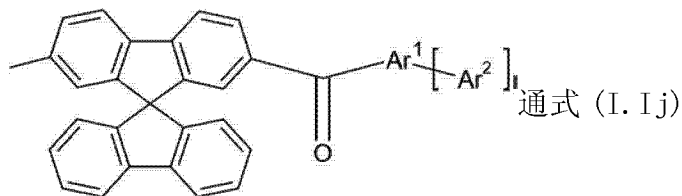
[0060] 以下描绘尤其优选的通式 (I) 结构单元：



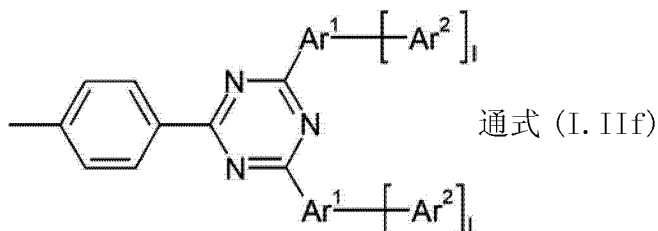
[0064]



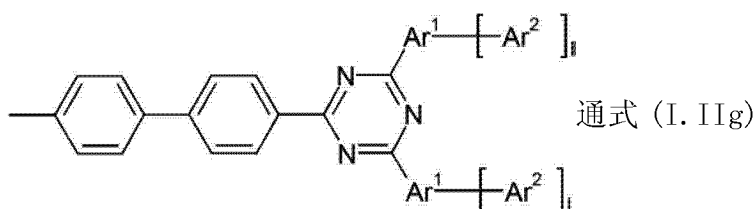
[0065]



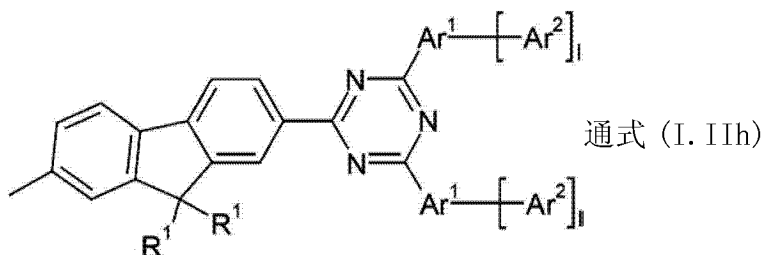
[0066]



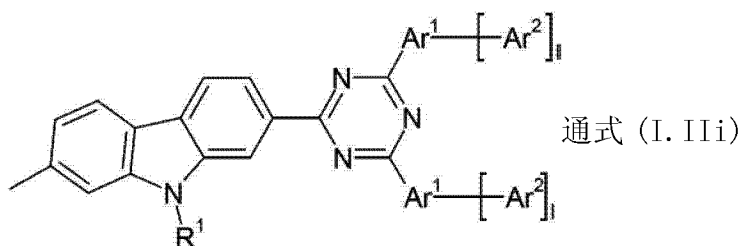
[0067]



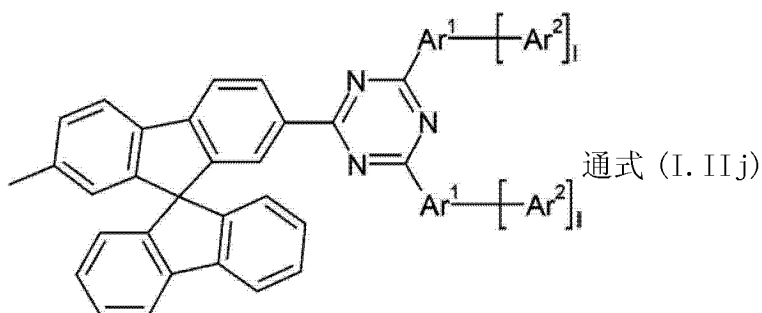
[0068]



[0069]



[0070]



[0071] 在以上所描绘优选的、特别优选的和尤其优选的结构单元中,除基团 Ar^1 和 Ar^2 之外,其它的芳族和杂芳族环系也可以被一个或多个基团 R^1 取代。

[0072] 除含有通式 (I) 结构单元的侧链之外,本发明的聚合物可以包含一种或多种含有

至少一种另外的结构单元的另外的侧链。

[0073] 为了本发明的目的,还可想到的是,除通式 (I) 的结构单元之外,本发明的聚合物还包含多种含有多种另外的结构单元的另外的侧链。这种(这些)另外的结构单元优选选自电子传输单元、空穴传输单元、电荷中性单元和发光单元。

[0074] 在本发明另外的实施方式中,本发明聚合物除一种或多种通式 I 结构单元之外优选还包含至少一种不同于通式 I 结构单元的另外的结构单元。这些尤其是如在 W002/077060A1 和 W02005/014689A2 中所公开并大量列出的那些结构单元。通过参考的方式将这些认为是本发明的一部分。所述另外的结构单元可来源于例如以下类别:

[0075] 第 1 组:影响所述聚合物的空穴注入和 / 或空穴传输性能的单元;

[0076] 第 2 组:影响所述聚合物的电子注入和 / 或电子传输性能的单元;

[0077] 第 3 组:具有来自第 1 组和第 2 组的单个单元组合的单元;

[0078] 第 4 组:将发光特性改性到可获得电致磷光而不是电致荧光的程度的单元;

[0079] 第 5 组:改进从所谓单重态到三重态的跃迁的单元;

[0080] 第 6 组:影响所生成聚合物的发光颜色的单元;

[0081] 第 7 组:通常被用作骨架的单元;

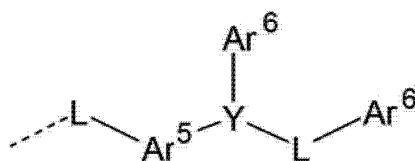
[0082] 第 8 组:影响所生成聚合物的膜形态和 / 或流变性质的单元。

[0083] 本发明优选的聚合物是其中至少一种结构单元具有电荷传输性能的那些聚合物,即,其包含来自第 1 组和 / 或第 2 组的单元的聚合物。

[0084] 来自第 1 组的具有空穴注入和 / 或空穴传输性能的结构单元例如是三芳基胺、联苯胺、四芳基对苯二胺、三芳基膦、吩噻嗪、吩𫁁嗪、二氢吩噻嗪、噻蒽、二苯并对二𫁁英、吩𫁁噻、呋唑、萘、噻吩、吡咯和呋喃的衍生物,和另外的具有高 HOMO (HOMO= 最高占有分子轨道) 的含 O-、S- 或 N- 的杂环化合物。这些芳基胺和杂环化合物优选导致聚合物的 HOMO 高于 -5.8eV (相对于真空能级),特别优选高于 -5.5eV。

[0085] 在本发明聚合物中可以为侧链形式的来自第 1 组的结构单元,是以下通式 (II) 的单元,

[0086]



[0087] 通式 (II)

[0088] 其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接,并且所述符号 L 具有与通式 (I) 有关的相同的含义,并且使用的其它符号具有以下含义:

[0089] Y 是选自 N、B、Si (Ar⁴)、SiR⁵、Ge (Ar⁴)、GeR⁵、P 和 As 的三价单元;

[0090] Ar⁵ 是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价单环或多环的芳族或杂芳族环系,该环系可被一个或多个基团 R¹ 取代;

[0091] Ar⁶ 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,该环系可被一个或多个基团 R¹ 取代;

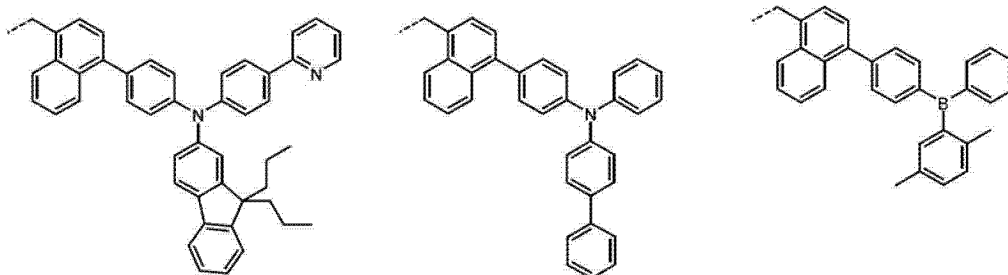
[0092] R⁵ 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, Cl, Br, I, N(Ar³)₂, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, C(=O)Ar³, P(=O)(Ar³)₂, S(=O)Ar³, S(=O)₂Ar³, -CR²=CR²(Ar³), 甲苯磺酸基, 三氟甲磺

酸基, OSO_2R^2 , 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团, 所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 该基团可被一个或多个基团 R^2 取代, 或这些体系的组合; 其中两个或多更个相邻的取代基 R^5 还可以经由共价单键或二价基团 Z 彼此连接;

[0093] 其中 R^1 、 R^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Z 具有与通式 (I) 有关的如上定义的相同的含义。

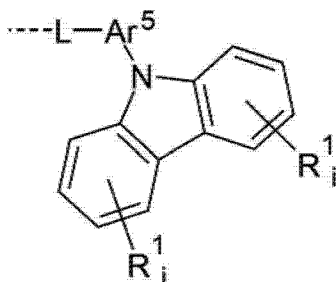
[0094] 通式 (II) 的结构单元的例子如下:

[0095]



[0096] 在本发明聚合物中可为侧链形式的来自第 1 组的另外的结构单元, 是以下通式 (III) 的单元

[0097]



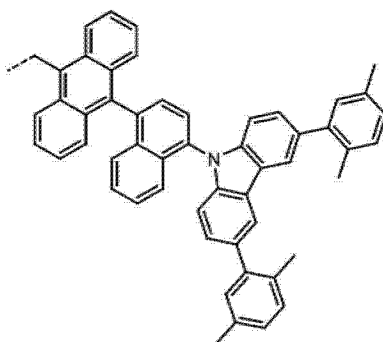
[0098] 通式 (III)

[0099] 其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接, 终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述基团 R^1 可以位于咔唑的 1 至 8 位中的每一个上,

[0100] 所述符号 L、 R^1 和 Ar^5 具有与通式 (I) 有关的相同的含义, 并且所述标记 i 等于 0、1、2、3 或 4。

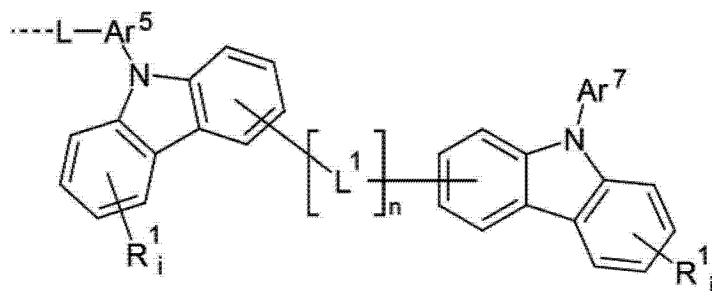
[0101] 通式 (III) 的结构单元的例子如下:

[0102]



[0103] 在本发明聚合物中可为侧链形式的来自第 1 组的另外的结构单元, 是以下通式 (IV) 的单元

[0104]



[0105] 通式 (IV)

[0106] 其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接, 终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述符号 R^1 和 L^1 可以位于咪唑相应的 1 至 8 位中的每一个上,

[0107] 所述符号 L 、 R^1 和 Ar^5 和标记 i 具有与通式 (I) 或 (III) 有关的相同的含义, 并且使用的其它符号和标记具有以下的含义:

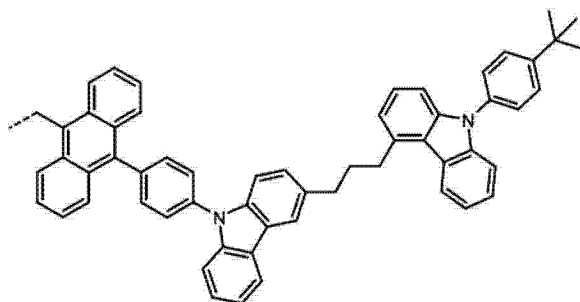
[0108] L^1 在每次出现时相同或不同地是共价单键, 或具有 1 至 20 个 C 原子的直链亚烷基基团, 或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的亚烷基基团, 所述基团中的每一个可被一个或多个基团 R^1 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 代替, 并且其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替;

[0109] n 等于 0、1、2 或 3, 条件是, 如果 $n>1$, 则最多一个 L^1 可以是芳族或杂芳族环系;

[0110] Ar^7 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系, 该环系可被一个或多个基团 R^1 取代。

[0111] 通式 (IV) 的结构单元的例子如下:

[0112]



[0113] 来自第 2 组的具有电子注入和 / 或电子传输性能的结构单元例如是吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噻二唑、喹啉、喹喔啉、苝、苯并苝、芘、花、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦和吩嗪衍生物, 还有三芳基硼烷和另外的具有低 LUMO (LUMO = 最低未占分子轨道) 的包含 O-、S- 或 N- 的杂环化合物。在所述聚合物中这些单元优选导致低于 -2.5 eV (相对真空能级), 特别优选低于 -2.7 eV 的 LUMO。

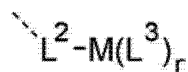
[0114] 优选本发明聚合物包含来自第 3 组的单元, 其中增加空穴迁移率的结构和增加电子迁移率的结构 (即, 来自第 1 组和第 2 组的单元) 彼此直接键合, 或包含不仅增加空穴迁移率而且增加电子迁移率的结构。这些单元中的一些可用作发光体并使发光颜色改变为绿

色、黄色或红色。因此,它们适合用于例如从最初发蓝色光的聚合物产生其它的发光颜色。

[0115] 来自第 4 组的结构单元是甚至在室温下也能够以高效率从三重态发光的那些结构单元,即,其显示电致磷光而不是电致荧光,这通常引起能量效率的增加。适合于该目的的首选是包含原子序数大于 36 的重原子的化合物。优选满足上述条件的包含 d 或 f 过渡金属的化合物。在此处特别优选包含第 8 至 10 族元素(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)的相应的结构单元。在此处用于本发明聚合物的适合的结构单元例如是如在例如 W002/068435A1、W002/081488A1、EP1239526A2 和 W02004/026886A2 中描述的多种络合物。相应的单体描述于 W002/068435A1 和 W02005/042548A1 中。

[0116] 在本发明聚合物中可以为侧链形式的来自第 4 组的结构单元是以下通式(V)的单元

[0117]



[0118] 通式(V)

[0119] 其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接,并且使用的符号和标记具有以下含义:

[0120] L^2 和 L^3 彼此独立地在每次出现时相同或不同地是单齿或多齿配体;

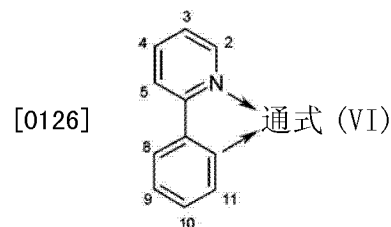
[0121] M 优选为过渡金属、主族金属、镧系元素或锕系元素;

[0122] r 取决于所述配体 L^2 和 L^3 的齿合度和所述金属 M 的配位数而等于 0、1、2、3、4、5、6 或 7。

[0123] 单齿或多齿配体被认为是指能够与金属形成一个或多个配位键的化合物。所述配体优选与中心的金属形成有机金属化合物单元。所述有机金属化合物单元优选是有机金属配位化合物。有机金属配位化合物被认为是指在化合物中心具有被作为配体的有机化合物环绕的金属原子或金属离子的化合物。有机金属配位化合物另外的特征在于所述配体的碳原子经由配位键与中心的金属键合。

[0124] 另外优选所述有机配体是螯合配体。螯合配体被认为是指二齿或多齿的配体,其能够相应地经由两个或更多个原子与中心的金属键合。

[0125] 所述配体 L^2 和 L^3 优选为包含由以下通式(VI)表示的单元(以下被称为配体单元)的有机配体:



[0127] 其中远离箭头指向的原子与所述金属原子配位,并且数字 2 至 5 和 8 至 11 仅仅代表编号以区别 C 原子。所述通式(VI)的有机配体单元,在 2、3、4、5、8、9、10 和 11 位不是具有氢,而是彼此独立地具有选自 C_{1-6} -烷基、 C_{6-20} -芳基、5 至 14 元杂芳基的取代基和其它取代基。

[0128] 此处使用的表述“ C_{1-6} -烷基”表示具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链的烷基基团。这种碳原子的例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基(1-甲基丙基)、叔

丁基、异戊基、正戊基、叔戊基(1,1-二甲基丙基)、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基(新戊基)、1-乙基丙基、2-甲基丁基、正己基、异己基、1,2-二甲基丁基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基等,其中甲基和乙基是优选的。

[0129] 表述“C₆₋₂₀-芳基”表示具有6至20个碳原子的芳族环系。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳族或杂芳族基团的体系,而是其中多个芳族或杂芳族基团还可被短的非芳族单元(<非H的原子的10%,优选<非H的原子的5%)例如sp³-杂化的C、O、N等所间断。

[0130] 芳族基团可以是单环的或多环的,即它们可以包含一个环(例如苯基)或者两个或更多个环,它们还可以是稠合的(例如萘基)或共价连接的(例如联苯基),或包含稠合的和连接的环的组合。优选完全共轭的芳族基团。

[0131] 优选的芳族环系例如是苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽、联萘基、菲、二氢菲、芘、二氢芘、蒹、芘、并四苯、苯并芘、芴、茛、茛并芴和螺二芴。

[0132] “5至14元杂芳基”被认为是指其中一个或多个碳原子已经被N、O或S代替的芳族基团。其例子包括以下基团:5元环,例如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、异噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑,6元环,例如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪,或稠合的基团,例如吲哚、异吲哚、吲嗪、吲唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并异喹啉、吡啶、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹啉、吩嗪、二氮杂萘、氮杂呋唑、苯并呋喃、菲啶、菲咯啉、噻吩并[2,3b]噻吩、噻吩并[3,2b]噻吩、二噻吩并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩和苯并噻二唑并噻吩或这些基团的组合。所述杂芳基基团也可以被烷基、烷氧基、硫代烷基、氟、氟代烷基或另外的芳基或杂芳基基团取代。

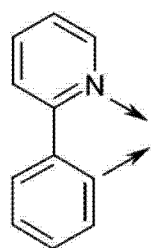
[0133] 在通式(I)配体单元上的其它可能的取代基优选选自甲硅烷基、磺基、磺酰基、甲酰基、胺基、亚胺基、氰基、巯基、硝基、卤素、羟基或这些基团的组合。优选的取代基例如是溶解度促进基团,例如烷基或烷氧基,拉电子基团,例如氟、硝基或氰基,或用于提高聚合物的玻璃化转变温度(T_g)的取代基。特别优选的取代基例如是F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)N(R)₂, -C(=O)R, -C(=O)R和-N(R)₂,其中R是氢、烷基或芳基,任选取代的甲硅烷基,具有4至40个优选6至20个C原子的芳基,和具有1至22个C原子的直链或支链的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其中一个或多个H原子可以任选被F或Cl代替。

[0134] 此外,对于在通式(I)配体单元的苯基环或吡啶基环上的两个相邻碳原子,优选经由-CH=CH-CH=CH-基团桥接,其中在苯基环的情况下形成萘基单元,并且在吡啶基环的情况下形成氮杂萘基单元。这些又可以载带经由两个相邻碳原子桥接的另外的-CH=CH-CH=CH-基团。在另外优选实施方式中,在5和8位的碳原子经由-CH=CH-基团

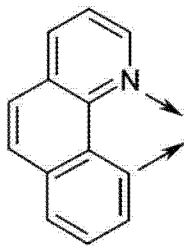
桥接。另外的在所述配体单元的苯基单元之间的桥连基可以是二价 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 单元,其优选以形成另外 6 元环的方式连接。

[0135] 所述通式 (VI) 配体的优选的例子是以下的化合物 (VI-1) 至 (VI-10) :

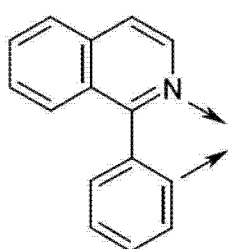
[0136]



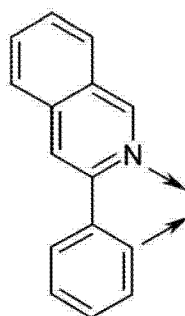
(VI-1)



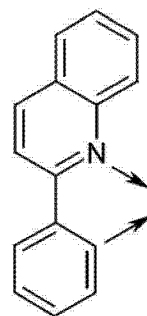
(VI-2)



(VI-3)

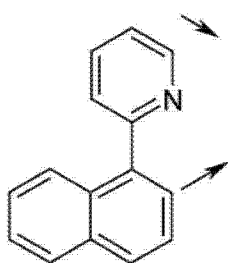


(VI-4)

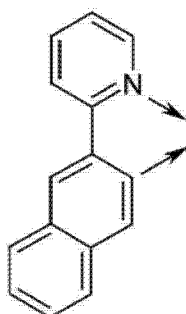


(VI-5)

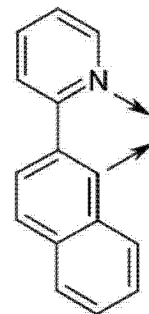
[0137]



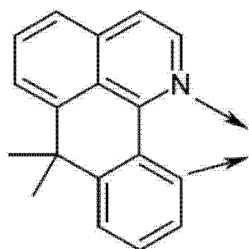
(VI-6)



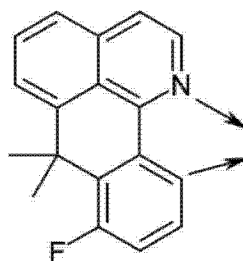
(VI-7)



(VI-8)



(VI-9)



(VI-10)

[0138] 在本发明意义上特别优选化合物 (VI-1)、(VI-3) 和 (VI-10)。

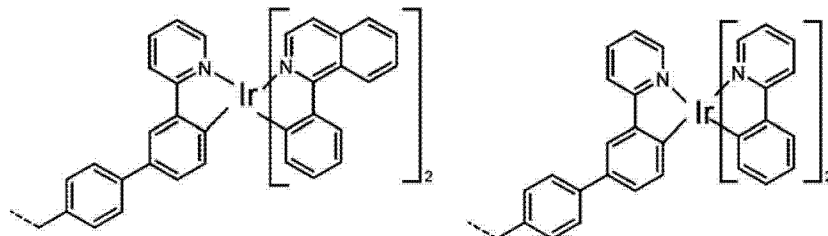
[0139] 此外,所述配体 L^2 优选经由在 2-、3-、4-、5-、8-、9-、10- 或 11- 位的 C 原子与所述聚合物骨架键合。所述配体特别优选经由 9 或 11 位,特别是经由 9 位与所述聚合物骨架键

于 Ir 优选通过三个通式 (VI) 配体单元以如上指出的方式进行配位。

[0148] 因此,如果所述金属的配位数是 4 并且所述配体 L^2 和 L^3 各自是二齿的,则 r 优选为 1,如果所述金属的配位数是 6 并且所述配体 L^2 和 L^3 各自是二齿的,则 r 优选为 2。

[0149] 通式 (V) 的结构单元的例子如下:

[0150]



[0151] 来自第 5 组的结构单元是改进从单重态到三重态的跃迁的那些结构单元,它们用于支持来自第 4 组的结构要素,改进这些结构要素的磷光性能。适合于该目的的特别是如在例如 W02004/070772A2 和 W02004/113468A1 中所描述的咪唑和桥接咪唑二聚体单元。也适合于该目的的是如在例如 W02005/040302A1 中所描述的酮、氧化膦、亚砷、砷、硅烷衍生物和类似的化合物。

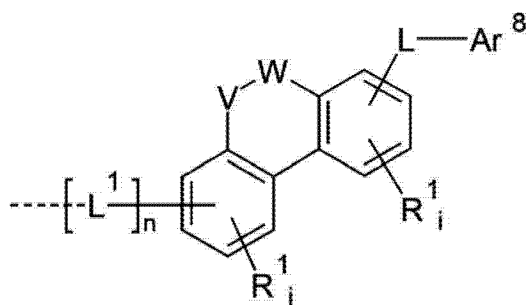
[0152] 除上述的那些结构单元之外,来自第 6 组的结构单元是具有至少一个不归入上述组的另外的芳族结构或另一共轭结构的那些结构单元,即,它们仅对电荷载流子迁移率有很小的影响,不是有机金属络合物或不影响单重态 - 三重态的跃迁。该类型的结构单元可影响所生成聚合物的发光颜色。取决于所述单元,因此它们也可用作发光体。在此处优选具有 6 至 40 个 C 原子的芳族结构,以及二苯乙炔、芪或二苯乙烯基亚芳基衍生物,它们中的每一个可被一个或多个基团 R 取代。在此处特别优选并入 1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,4-或 9,10-亚蒽基、1,6-,2,7-或 4,9-亚芘基、3,9-或 3,10-亚芘基、4,4'-亚联苯基、4,4''-亚三联苯基、4,4'-双-1,1'-亚萘基、4,4'-亚二苯乙炔基、4,4'-亚芪基、4,4''-二苯乙烯基亚芳基、苯并噻二唑和相应的氧衍生物、喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、二氢吩噻、双(苯硫基)亚芳基、低聚亚苯基硫醚、吩噻、红荧烯、并五苯或芘衍生物,它们优选是取代的,或优选是共轭的推拉体系(被推电子取代基和拉电子取代基取代的体系)或诸如方酸菁或喹吖酮的体系,其优选是取代的。

[0153] 来自第 7 组的结构单元是包含具有 6 至 40 个 C 原子的芳族结构的单元,其通常用作聚合物骨架。这些结构单元例如是 4,5-二氢芘衍生物、4,5,9,10-四氢芘衍生物、茚衍生物、9,9'-螺二茚衍生物、菲衍生物、9,10-二氢菲衍生物、5,7-二氢二苯并氧杂环庚三烯衍生物和顺式和反式茚并茚衍生物。

[0154] 来自第 8 组的结构单元是影响所述聚合物的膜形态和 / 或流变性质的那些结构单元,例如硅氧烷、长烷基链或氟化的基团,而且特别是刚性的或挠性的单元,例如形成液晶的单元或可交联的基团。

[0155] 在本发明聚合物中可以为侧链形式的另外的结构单元是以下通式 (VII) 的单元

[0156]



[0157] 同时 (VII)

[0158] 其中的虚线代表与所述聚合物骨架的连接,终止于所述芳族环中心的非特定的键旨在表示所述符号 R^1 和 L^1 可以各自位于所述芳族环的每个空位上,所述符号 R^1 、 L 和 L^1 和所述标记 i 和 n 具有与通式 (I) 或 (III) 有关的相同的含义,并且使用的其它符号具有以下含义:

[0159] V 和 W 彼此独立地选自 $C(Ar^3)_2$ 、 $C(R^5)_2$ 、 $Si(Ar^3)_2$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $Ge(Ar^3)_2$ 、 $Ge(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 O 、 S 、 Se 、 $N(Ar^4)$ 、 $N(R^5)$ 、 $P(Ar^4)$ 、 $P(R^5)$ 、 $P=O(Ar^3)$ 、 $P=O(R^5)$ 、 B 和 $(R^5)_2CO$;

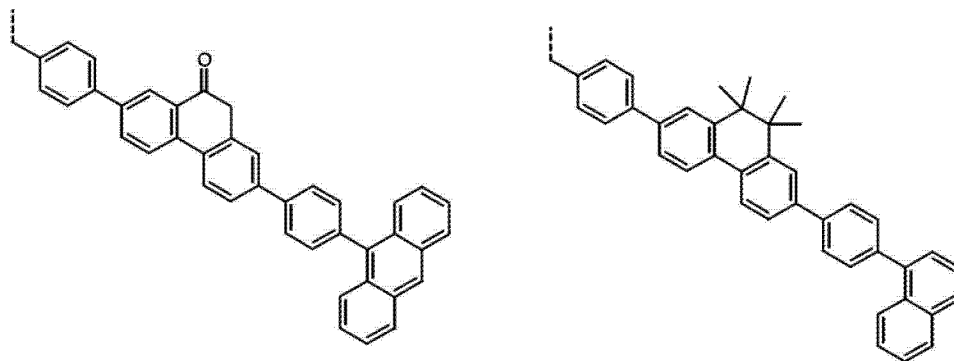
[0160] Ar^8 是具有 5 至 60 个芳族环原子的单环或多环的芳族或杂芳族环系,该环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0161] 其中所述符号 R^5 、 Ar^3 和 Ar^4 具有如上所定义的相同的含义。

[0162] 在所述通式 (VII) 结构单元中取决于基团 V 和 W 的含义,所述结构单元可以是来自第 1、2、5、6 或 8 组的结构单元。

[0163] 通式 (VII) 的结构单元的例子如下:

[0164]



[0165] 优选如下的本发明聚合物,其除通式 (I) 结构单元之外,同时另外包含选自第 1 组至第 8 组的一种或多种单元。同样优选同时存在多于一种来自一组的另外的结构单元。

[0166] 在此处优选如下的本发明聚合物,其除至少一种通式 (I) 结构单元之外,还包含来自第 7 组的单元,特别优选基于聚合物中结构单元总数的至少 50 摩尔 % 的这些单元。

[0167] 同样优选本发明聚合物包含改进电荷传输或电荷注入的单元,即,来自第 1 组和 / 或第 2 组的单元;基于其上悬挂官能侧链的全部重复单元,特别优选这些单元的比例为 0.5 至 30 摩尔 %;基于其上悬挂官能侧链的全部重复单元,非常特别优选这些单元的比例为 1 至 10 摩尔 %。重复单元包括通过单体聚合引入所述聚合物中的所有原子。

[0168] 此外特别优选本发明的聚合物包含来自第 7 组的结构单元和来自第 1 组和 / 或第 2 组的单元,特别是至少 50 摩尔 % 的来自第 7 组的单元和 0.5 至 30 摩尔 % 的来自第 1 组和 / 或第 2 组的单元。

[0169] 本发明的聚合物或者是均聚物或者是共聚物。本发明的聚合物可以是直链的或支链的。除一种或多种通式 (I) 的结构单元之外, 本发明的共聚物可能具有一种或多种来自上述第 1 组至第 8 组的结构。

[0170] 本发明的共聚物可以具有无规的、交替的或嵌段状的结构, 或还可以具有交替方式的多个的这些结构。本发明的共聚物特别优选具有无规的或嵌段状的结构。该共聚物特别优选为无规的或嵌段状共聚物。可获得具有嵌段状结构的共聚物的方法和哪些另外的结构要素特别优选用于该目的详细地描述于例如 W02005/014688A2 中。这以参考方式被引入本申请。在这一点上同样应该再一次强调, 所述聚合物也可以具有树枝状结构。

[0171] 对于本发明的聚合物, 另外优选不作为纯物质使用, 而是作为和另外任何希望类型的聚合、低聚、树枝状或低分子量物质的混合物(掺合物)来使用。这些例如可以改进电子性能或本身发光。上文中和下文中, 包含至少一种本发明聚合组分的混合物被称为“混合物”或“掺合物”。

[0172] 因此, 本发明还涉及包含一种或多种本发明聚合物和一种或多种另外的聚合、低聚、树枝状或低分子量物质的聚合物混合物(掺合物)。

[0173] 在本发明混合物中优选的低分子量物质是发光化合物。所述发光化合物优选为以下通式 (VIII) 的化合物

[0174] $M(L^3)_k$

[0175] 通式 (VIII)

[0176] 其中 M 和 L^3 具有与上文通式 (V) 有关的相同的含义, 并且, 取决于所述配体 L^3 的齿合度和所述金属 M 的配位数, k 等于 1、2、3、4、5、6、7 或 8。

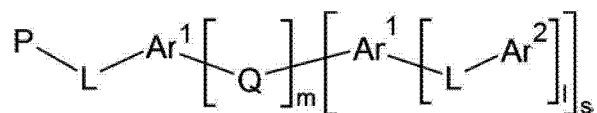
[0177] 本发明还涉及在一种或多种溶剂中包含一种或多种本发明聚合物或混合物的溶液和制剂。制备这种溶液的方法对于本领域普通技术人员而言是已知的, 并且例如描述在 W002/072714A1、W003/019694A2 和其中引用的文献中。

[0178] 可使用这些溶液以制备薄的聚合物层, 例如通过区域涂覆方法(例如旋涂)或通过印刷方法(例如喷墨印刷)。适合的并且优选的溶剂例如是甲苯、苯甲醚、二甲苯、苯甲酸甲酯、二甲基苯甲醚、均三甲基苯、1, 2, 3, 4- 四氢化萘、邻二甲氧基苯和四氢呋喃, 和其混合物。

[0179] 本发明另外涉及用于制备本发明聚合物的方法, 其特征在于所述聚合物通过阳离子型或阴离子型、开环、自由基或催化聚合来进行制备。在此处可彼此连接以下通式 (Ia) 至 (VIa) 的单体以形成均聚物或形成共聚物。

[0180] 因此本发明还涉及以下通式 (Ia) 的化合物

[0181]



[0182] 通式 (Ia)

[0183] 其中使用的符号和标记具有与通式 (I) 有关的相同的含义, 并且所述符号 P 是可聚合的基团。

[0184] 所述可聚合的基团优选为已经与另外的可聚合基团通过离子型、开环、自由基和/或催化聚合起反应以形成聚合物的基团。

[0185] 所述可聚合基团优选包含共价双键或环氧乙烷环。在此处可使用如下的可聚合基团：

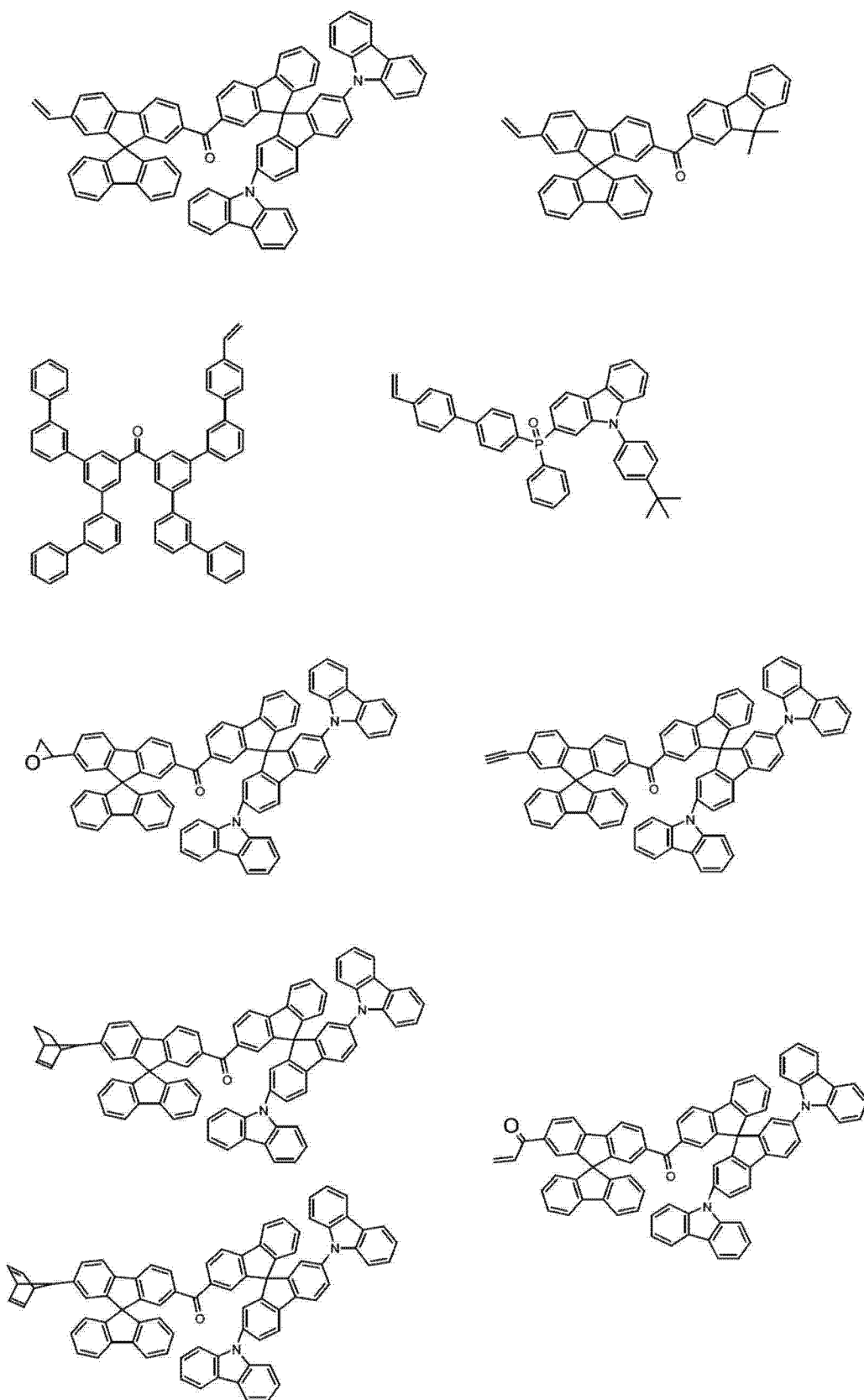
[0186]



[0187] 其中的虚线代表与所述符号 L 的连接。

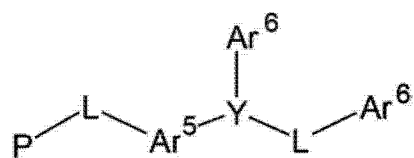
[0188] 根据本发明优选的通式 (Ia) 化合物是如下的化合物：

[0189]



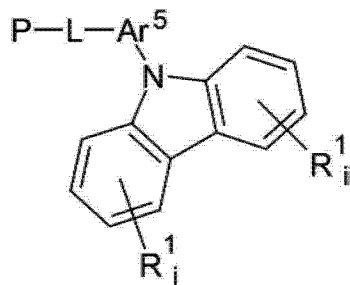
[0190] 本发明还涉及包含通式 (Ia) 化合物的组合物。除通式 (Ia) 的化合物之外,本发明的组合物也可以包含一种或多种另外的可聚合化合物。在此处所述的一种或多种另外的可聚合化合物优选选自以下化合物:

[0191]



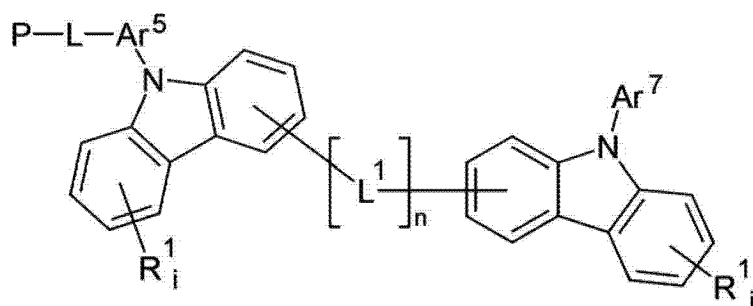
[0192] 通式 (IIa)

[0193]



[0194] 通式 (IIIa)

[0195]

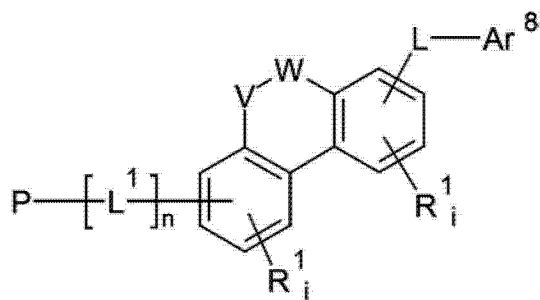


[0196] 通式 (IVa)

[0197] $P-L^2-M(L^3)_r$

[0198] 通式 (Va),

[0199]

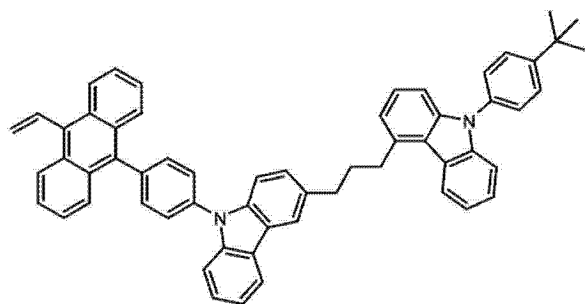
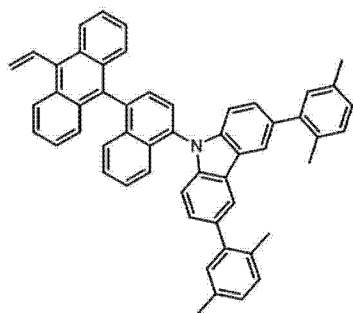
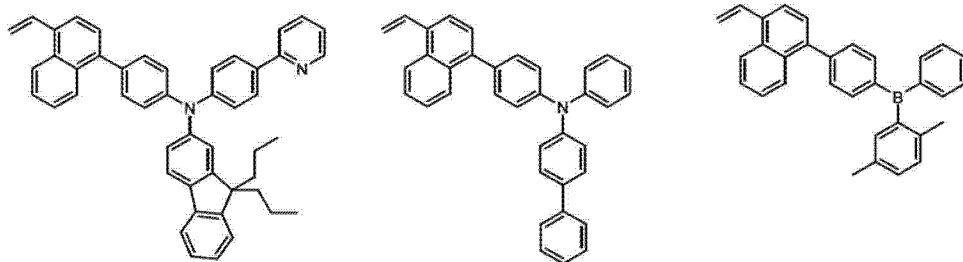


[0200] 通式 (VIIa)

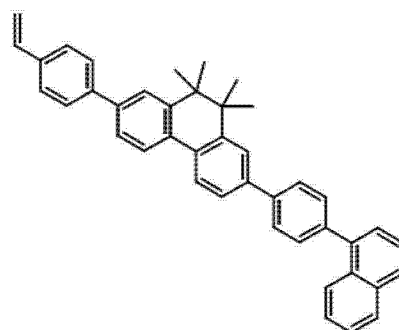
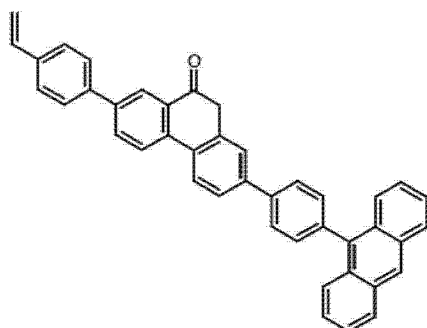
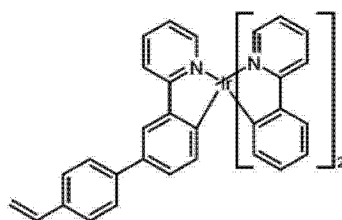
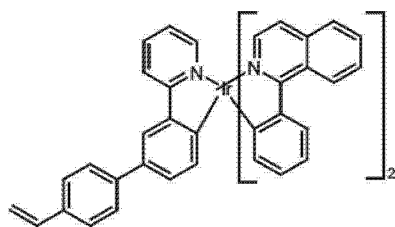
[0201] 其中使用的符号和标记具有与上文定义的相同的含义。

[0202] 优选的通式 (IIa) 至 (VIa) 化合物是如下的化合物：

[0203]



[0204]



[0205] 根据本发明的组合物可以优选还包含溶剂或溶剂混合物。

[0206] 所述组合物还可以包含另外的助剂,例如稳定剂、支撑成膜的物质、敏化剂等。

[0207] 本发明的组合物可用于制备聚合物。优选通过阳离子型、阴离子型、自由基、开环或配位聚合来制备所述聚合物。

[0208] 所述聚合物又可以溶解在溶剂或溶剂混合物中,生成适于制备电子器件的制剂。

[0209] 因此,本发明还涉及在一种或多种溶剂中包含如上定义的本发明聚合物的制剂。可制备这种制剂的方法对于本领域普通技术人员而言是已知的,并且例如描述在 W002/072714、W003/019694 和其中引用的文献中。

[0210] 所述制剂还可以包含另外的组分,例如,另外的功能组分(电荷传输或电荷注入单元、发光体单元等)和改进成膜性、用于改进电荷载流子注入或传导或用于阻挡单个电荷载流子的组分。

[0211] 本发明的聚合物在从溶液中施加至基底之后显示出优异的成膜性能。

[0212] 在此处所述聚合物优选作为层进行施加,其中所述聚合物相应地作为层存在于电子器件中。此处,所述层可以是空穴传输层、空穴注入层、空穴阻挡层、发光体层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层和 / 或中间层。所述层优选是发光体层。在所述层中,相应的功能单元可以与聚合物键合,或者,所述功能单元可以与所述聚合物作为混合物存在于制剂中,以致在施加所述制剂并除去所述溶剂之后,它们分布在所述层中,但没有与聚合物共价键合。所述层特别优选为包含本发明聚合物作为基质材料或作为发光材料的发光体层。在前一种情况下,所述层还包含至少一种除所述基质材料之外的发光材料。

[0213] 本发明还涉及包含如上定义的聚合物的电子器件。如上文所称的,对于所述聚合物优选在所述电子器件中存在层中。相应地,所述层可以是空穴传输层、空穴注入层、空穴阻挡层、发光体层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层和 / 或中间层,优选发光体层。

[0214] 所述器件还可以包括从小分子构建的层(SMOLED)。这些可通过在高真空中蒸发小分子而产生。

[0215] 另外可以优选所述聚合物不作为纯物质来使用,而是作为与另外任何希望类型的聚合、低聚、树枝状或低分子量物质的混合物(掺合物)来使用。这些例如可以改进电子性能或本身发光。所述掺合物还可以包含另外的组分,例如另外的功能组分(电荷传输或电荷注入单元、发光体单元等)和改进成膜性的组分或用于改进电荷载流子注入或传导或用于阻挡单个电荷载流子的组分。因此,这种掺合物也是本发明的一部分。

[0216] 所述有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,它还可以包括其它的层,例如在每种情况下,一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层和 / 或电荷产生层(IDMC2003, 台湾; Session210LED(5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)。在两个发光层之间同样可以引入具有例如激子阻挡功能的中间层。然而,应该指出,这些层的每一个不必必须存在。这些层可以包含如上定义的本发明聚合物。也可以将多个 OLED 一个布置在另一个上,能够在光输出效率方面实现进一步的提高。

[0217] 为了本发明的目的,选择所述电极(阴极、阳极)以使得它们的电势尽可能接近地对应于相邻有机层的电势以确保尽可能最有效的电子或空穴注入。

[0218] 所述阴极优选包含具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含多种金属,例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等)。在多层结构情况下,除所述金属之外,还可以使用具有相对高逸出功的其它金属,例如 Ag,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如 Ca/Ag 或 Ba/Ag。还可以优选在所述金属阴极和所述

有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于该目的的例如是碱金属或碱土金属氟化物,但也可以是相应的氧化物(例如 LiF 、 Li_2O 、 BaF_2 、 MgO 、 NaF 等)。该层的厚度优选为 1 至 10nm。

[0219] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。所述阳极优选具有相对于真空高于 4.5eV 的电势。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如 Ag、Pt 或者 Au。另一方面,也可以优选金属 / 金属氧化物电极(例如 Al/Ni/NiO_x 、 Al/PtO_x)。对于一些应用,所述电极中的至少一个必须是透明的,以能够使有机材料辐射(O-SC)或耦合输出光(OLED/PLED, O-Laser)。优选的结构使用透明阳极。在此处优选的阳极材料是导电的混合的金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。还优选导电的掺杂的有机材料,特别是导电的掺杂的聚合物。

[0220] 取决于应用,所述器件以本身已知的方式被相应地结构化、提供以电接触并且最后被密封,因为该类型器件的寿命在水和 / 或空气存在下急剧地缩短。

[0221] 在本发明的优选实施方式中,将本发明聚合物在发光层中用作发光化合物。在此处,所述有机电致发光器件可以包括一个发光层或可以包括多个发光层,其中至少一个发光层包含至少一种如上定义的本发明聚合物。如果存在多个发光层,则优选这些发光层具有总计多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值,总体上得到白色发光,即,将能够发荧光或发磷光的多种发光化合物用于该发光层中。特别优选三层体系,其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于该基本结构,例如见 W005/011013)。

[0222] 如果将本发明聚合物在发光层中用作发光化合物,则它们优选与一种或多种基质材料组合使用。基于作为整体的包含发光体聚合物和基质材料的混合物,本发明聚合物和所述基质材料的混合物包含 1 至 99 重量%、优选 2 至 90 重量%、特别优选 3 至 40 重量%、尤其 5 至 15 重量%的本发明聚合物。相应地,基于作为整体的包含发光体聚合物和基质材料的混合物,所述混合物包含 99 至 1 重量%、优选 98 至 10 重量%、特别优选 97 至 60 重量%、特别是 95 至 85 重量%的基质材料。

[0223] 优选的基质材料是 CBP (N,N-二咔唑基联苯)、咔唑衍生物(例如根据 W005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381 的)、氮杂咔唑(例如根据 EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160 的)、酮(例如根据 W004/093207 的)、氧化膦、亚砷和砷(例如根据 W005/003253 的)、低聚亚苯基、芳族胺(例如根据 US2005/0069729 的)、双极性基质材料(例如根据 W007/137725 的)或硅烷(例如根据 W005/111172 的)。

[0224] 还优选其中借助于升华方法使用小分子涂覆一个或多个层的有机电致发光器件。此处,在真空升华设备中在低于 10^{-5} 毫巴,优选低于 10^{-6} 毫巴,特别优选低于 10^{-7} 毫巴的压力下通过气相沉积施加所述材料。

[0225] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征借助于 OVPD (有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层。在此处在 10^{-5} 毫巴和 1 巴之间的压力下施加所述材料。

[0226] 还优选如下的有机电致发光器件,其特征在于,从溶液中例如通过旋涂,或者借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷或平版印刷,但是特别优选 LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来制造一个或多个层。对于该目的,可溶的化合物是必要的,如果需要则通过适当的取代获得这种化合物。

具体实施方式

[0227] 下文参考实施例更详细地解释本发明,然而,这不应该被认为是对本发明范围的限制。

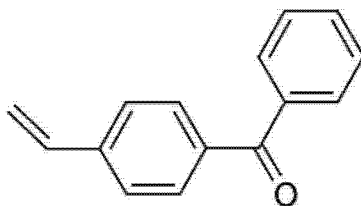
[0228] 实施例

[0229] A) 所述单体的制备

[0230] 实施例 1:

[0231] 苯基 4- 乙烯基苯基酮 (M1)

[0232]



[0233] 在已经通过加热干燥的烧瓶中将 8.88g 镁悬浮在 150ml 干燥 THF 中,并且加入少量氯苯乙烯和 2.6ml 二氯乙烷,并且温热所述混合物。反应一开始就以使氯苯乙烯温和地沸腾的速度逐滴地加入剩余的氯苯乙烯 (46.4g)。随后将所述混合物在回流下加热 30 分钟直到镁完全溶解。然后在 15 分钟的过程中在回流下逐滴地加入在 60ml 干燥 THF 中的 34.2g 苄腈,并且将所述混合物在沸腾下加热另外的 15 分钟。

[0234] 首先引入含有 30ml 浓硫酸的 200ml 冰水,在搅拌下加入所述批料,并且将该混合物搅拌另外 10 分钟。随后使用乙酸乙酯将所述反应混合物转移入分液漏斗中,并用庚烷稀释直到相分离。分离所述相,用 1/1 的乙酸乙酯 / 己烷提取所述水相一次,合并所述有机相并用饱和 NaHCO_3 溶液和水洗涤,使用硫酸镁干燥,过滤,并且在真空下洗提去所述溶剂。

[0235] 从己烷中重结晶所述残余物 (熔点: 49°C)。

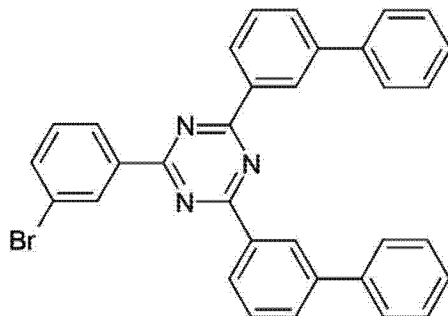
[0236] 获得 62.5g 的白色固体。

[0237] 实施例 2:

[0238] 第 1 步:

[0239] 2,4- 双联苯 -3- 基 -6-(3- 溴苯基) -1,3,5- 三嗪

[0240]



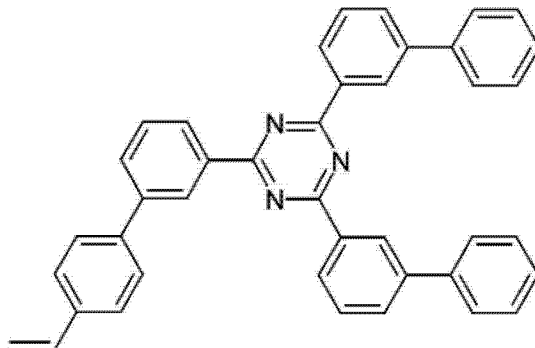
[0241] 在 100°C 下将 171g 联苯 -3- 腈 [24973-50-0] 缓慢加入到 60ml 3- 溴苯甲酰氯 [1711-09-7]、10ml 亚硫酸酐和 60.6g 氯化铝在 800ml 二氯苯中的悬浮液中。略微升高温度,所述反应溶液变为橙色。在 115°C 下搅拌反应,直到混浊消失。将所述反应冷却到 100°C ,加入氯化铝,并且将所述混合物在 100°C 下搅拌 20 小时。将所述溶液冷却到室温并将其倒

入 3L 甲醇中,搅拌另外的 1 小时,并且用抽吸过滤出生成的沉淀物。在热乙醇中洗涤获得的沉淀物,用抽吸过滤出该沉淀物,并在真空下进行干燥,得到 92g 白色固体。

[0242] 第 2 步:

[0243] 2,4-双联苯-3-基-6-(4'-乙烯基联苯-3-基)-1,3,5-三嗪(M2)

[0244]



[0245] 将 50g 2,4-双联苯-3-基-6-(3-溴苯基)-1,3,5-三嗪和 13.8g 苯乙烯硼酸 [2156-04-9] 溶解在 300ml 甲苯中,并且加入 100ml 2M 的碳酸钠溶液。将所述反应混合物小心地脱气,加入 200mg 四三苯基膦钯,并且将所述混合物在回流下加热 20 小时。将所述溶液冷却到室温。使相分离。用甲苯提取该水相三次,随后用水将合并的有机相洗涤两次,使用硫酸镁干燥,过滤,并且在真空下洗提去所述溶剂。

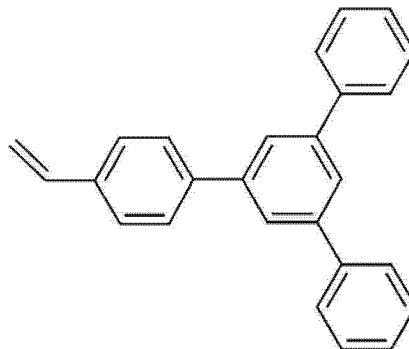
[0246] 从异丙醇中重结晶所述残余物。

[0247] 获得 18.8g (36%) 纯度为 99.7% 的白色固体。

[0248] 实施例 3 (共聚单体的制备):

[0249] 5'-对-乙烯基苯基-1,1',3'5''-三联苯(M3)

[0250]



[0251] 将 35g 5'-溴代三联苯 [103069-20-8] 和 16.7g 苯乙烯硼酸 [2156-04-9] 溶解在 300ml 甲苯中,并且加入 100ml 2M 的碳酸钠溶液。将所述反应混合物小心地脱气,加入 200mg 四三苯基膦钯,并且将所述混合物在回流下加热 20 小时。将所述溶液冷却到室温。使相分离。用甲苯将水相提取三次,随后用水将合并的有机相洗涤两次,使用硫酸镁干燥,过滤,并且在真空下洗提去所述的溶剂。

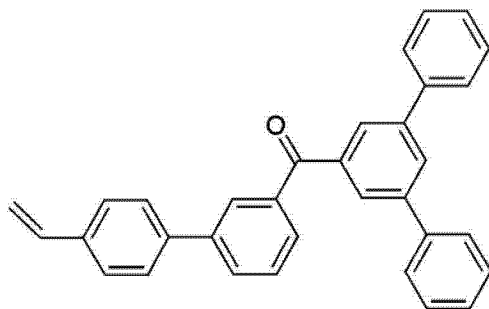
[0252] 从异丙醇中重结晶所述残余物。

[0253] 获得 14g (37%) 纯度为 99.5% 的白色固体。

[0254] 实施例 4:

[0255] [1,1';3',1''] 三联苯-5'-基-(4'-乙烯基联苯-3-基)酮(M4)

[0256]



[0257] 将 25g (3-溴苯基)-[1,1';3',1''] 三联苯-5'-基甲酮和 8g 苯乙烯硼酸 [2156-04-9] 溶解在 300ml 的甲苯中,并且加入 100ml 2M 的碳酸钠溶液。将所述反应混合物小心地脱气,加入 200mg 四三苯基磷钯,并且将所述混合物在回流下加热 20 小时。将所述溶液冷却到室温。发生相分离。用甲苯将水相提取三次,随后用水将合并的有机相洗涤两次,使用硫酸镁干燥,过滤,并且在真空下洗提去所述溶剂。

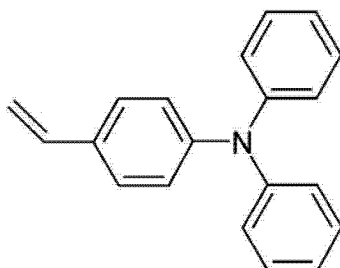
[0258] 从 1:1 的庚烷 / 乙腈中重结晶所述残余物。

[0259] 获得 12g (45%) 纯度为 99.9% 的白色固体。

[0260] 实施例 5 (共聚单体的制备):

[0261] 二苯基 (4-乙烯基苯基) 胺 (M5)

[0262]



[0263] 在保护气体下将 19g 甲基溴化磷悬浮在干燥的 THF 中,并且在 0℃ 下分份加入 6g 叔丁醇钾。即刻发生变为橙色的颜色变化。在 0℃ 下将 14g N,N-二苯基-对氨基苯甲醛加入到该反应溶液中。将所述混合物温热到室温,并搅拌另外的 20 小时。在真空下洗提去所述溶剂,将所述残余物溶解在二氯甲烷中,并且用水提取所述溶液,使用硫酸镁干燥,过滤,并且在真空下洗提去所述溶剂。

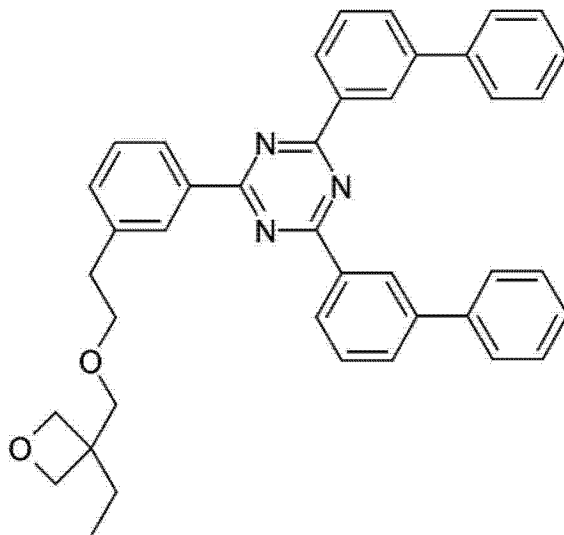
[0264] 使用硅胶对获得黄色油进行色谱分离。

[0265] 获得 12g (86%) 纯度为 99.5% 的白色固体。

[0266] 实施例 6:

[0267] 2,4-双联苯-3-基-6-{3-[2-(3-乙基氧杂环丁-3-基甲氧基)乙基]苯基}-1,3,5-三嗪 (M6)

[0268]



[0269] 在室温下在保护气体下将 13.1g 3-乙基-3-乙烯基氧甲基氧杂环丁烷和 11.3g 9-BBN 二聚体(9-硼杂二环(3.3.1)壬烷二聚体)溶解在 200ml 甲苯中,并且搅拌 20 小时。在该反应期间,9-BBN 的悬浮液缓慢溶解。随后将 50g 2,4-双联苯-3-基-6-(3-溴苯基)-1,3,5-三嗪和 50ml 1M 的 NaOH 溶液加入到所述反应溶液中。将所述反应混合物小心地脱气,加入 200mg 四三苯基膦钯,并且将所述混合物在回流下加热 20 小时。将所述溶液冷却到室温。使发生相分离。用甲苯将水相提取三次,随后用水将合并的有机相洗涤两次,使用硫酸镁干燥,过滤,并且在真空下洗提去所述溶剂。

[0270] 从 3:1 的乙醇/甲苯中重结晶所述残余物。

[0271] 获得 54g (97%) 纯度为 99.8% 的白色固体。

[0272] B) 所述聚合物的制备和表征

[0273] 在 80℃ 下在保护气体下以 1mol/L 的浓度将在表 1 中所示出组成中的单体溶解在 20ml 甲苯中。随后加入 64mg AIBN,并且将所述混合物在 80℃ 下搅拌另外的 2 小时。将所述反应溶液冷却到室温,并且通过在 100ml 甲醇中沉淀获得所述聚合物(利用滴管缓慢地加入)。用抽吸过滤出白色沉淀物,随后将其再次溶解在甲苯中,在甲醇中再沉淀,并且用抽吸过滤出。在真空干燥箱中干燥所述聚合物。

[0274] 表 1:

[0275] 根据本发明的聚合物 P1 至 P11 的组成

[0276]

聚合物	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]	M4 [%]	M5 [%]	M6 [%]
P1	100					
P2	80				20	
P3				100		
P4			50	50		
P5			44	44	12	

P6		50	50			
P7		80			20	
P8		50	40		10	
P9		60	25		15	
P10		100				
P11						100

[0277] 所获得聚合物的分子量 M_n 和 M_w , 和多分散度 D 与实现的产率一起显示于下表 2 中。此处借助于凝胶渗透色谱法确定所述分子量。

[0278] 表 2:

[0279] 本发明聚合物 P1 至 P11 的分子量、多分散度和产率

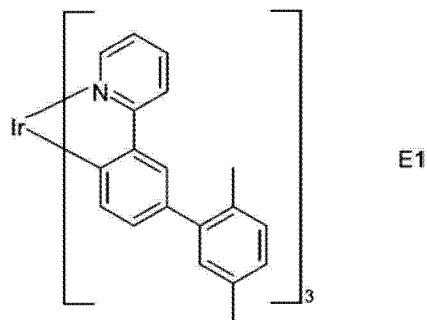
[0280]

聚合物	M_w [gmol^{-1}]	M_n [gmol^{-1}]	D	产率
P1	47,000	15,400	3.05	48%
P2	133,000	49,300	2.70	61%
P3	125,000	82,700	1.51	58%
P4	123,000	71,200	1.73	58%
P5	66,200	28,600	2.31	53%
P6	76,800	39,300	2.95	55%
P7	153,000	88,300	1.73	63%
P8	105,200	62,700	1.68	55%
P9	121,500	68,800	1.77	64%
P10	165,200	87,700	1.88	47%
P11	203,400	123,600	1.64	43%

[0281] C) 制造 PLED

[0282] 聚合物有机发光二极管 (PLED) 的制造已经在文献中 (例如在 W02004/037887A2 中) 描述多次。为了通过举例的方式说明本发明, 通过旋涂使用表 2 的聚合物 P1 至 P11 来制造 PLED (具有不同比例的所述单体)。为获得发绿色光的三重态发光, 以基于发光体和基质的总重量的 20 重量 % 的浓度将三重态发光体 E1 加入到所述溶液中。

[0283]



[0284] 典型的器件具有在附图 1 中所描绘的结构。

[0285] 为此目的,使用来自 Technoprint 的基底(钠钙玻璃),在其上施加 ITO 结构(氧化铟锡,透明的导电的阳极)。

[0286] 在洁净室中用去离子水和洗涤剂(Deconex15PF)清洁所述基底,然后通过 UV/ 臭氧等离子体处理进行活化。同样在洁净室中,然后通过旋涂施加 80nm 的 PEDOT (PEDOT 是聚噻吩衍生物(Baytron P VAI4083sp.),来自 H. C. Starck, Goslar,其作为水分散体而提供)层作为缓冲层。所需要的转速取决于稀释度和特定的旋转涂布机的几何结构(对于 80nm 典型的转速:4500 转/分)。为从该层中除去残留的水,通过在加热板上在 180°C 下将所述基底加热 10 分钟来干燥。然后,在惰性气体气氛下(氮或氩),从甲苯溶液(中间层的浓度为 5g/L,对于聚合物 P1 至 P11 在每种情况下为 8g/L,因此 E1 的为 0.42g/L)中首先施加 20nm 的中间层(通常为空穴占优势的聚合物,此处为 Merck 的 HIL-012),然后施加 80nm 的聚合物层。通过在 180°C 下加热至少 10 分钟干燥所述的两层。然后通过气相沉积施加 Ba/Al 阴极(ALDRICH 的高纯度金属,特别是 99.99% 的钡(订货号码 474711);特别是 Lesker 的蒸气沉积设备,典型的真空度为 5×10^{-6} 毫巴)。为保护阴极,特别是保护阴极免受空气和大气水分的影响,最后封装该器件,然后表征。

[0287] 为此目的,将所述器件夹在专门制造的用于基底尺寸并配备有弹簧接触的夹持器中。可将具有眼睛响应滤光片的光二极管直接地放置在测量夹持器上以排除来自外部光线的影响。典型的测量装置描绘在附图 2 中。

[0288] 通常将电压以 0.2V 的步长从 0 增加到最大值 20V,然后再降低。对于每一测量点,通过光二极管测定通过器件的电流和获得的光电流。以这种方法,获得试验器件的 IVL 数据。重要的特征量是测得的最大效率(以 cd/A 表示的“eff”)和 100cd/m² 需要的电压 U₁₀₀。

[0289] 另外,为了了解试验器件的颜色和确切的电致发光光谱,在第一次测量之后再次施加 100cd/m² 需要的电压,并且用光谱测量头替换所述光二极管。这通过光学纤维与光谱仪(Ocean Optics)连接。从测得的光谱中可获得彩色坐标(CIE:国际照明委员会,1931 标准观察者)。

[0290] 表 3:

[0291] 用于本发明聚合物的器件结果

[0292]

聚合物	CIE[x:y]	在 1000 cd/m ² 的 电压[V]	Eff.[cd/A]	EQE[%]
P1	0.35:0.59	6.2	16.7	4.5
P2	0.35:0.59	4.8	19.2	5.3
P3	0.35:0.59	5.8	31.4	9.6
P4	0.35:0.59	5.7	37.2	12.2
P5	0.35:0.59	5.5	39.1	13.6
P6	0.35:0.59	5.9	38.7	12.8
P7	0.35:0.59	4.5	42.3	15.9
P8	0.35:0.59	4.6	44.1	16.7
P9	0.32:0.64	4.6	43.8	16.4
P10	0.35:0.59	4.5	33.3	9.5
P11	0.33:0.61	4.5	38.6	11.0

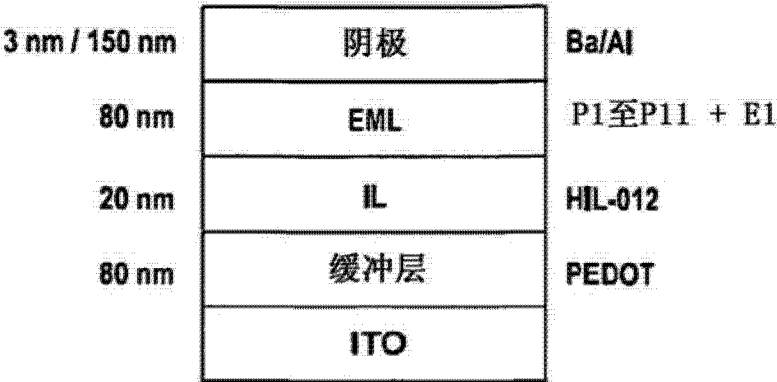


图 1

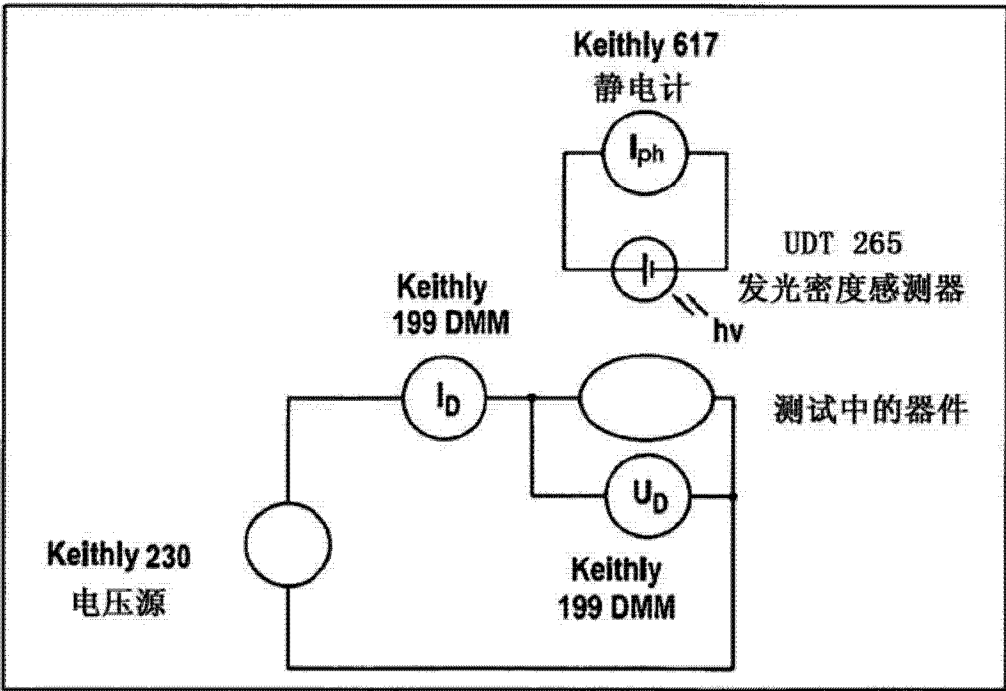


图 2

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的聚合材料		
公开(公告)号	CN103003973A	公开(公告)日	2013-03-27
申请号	CN201180035071.X	申请日	2011-06-28
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	尼尔斯舒尔特 奥雷莉吕德曼 潘君友 勒内彼得朔伊里奇 托马斯埃伯利 阿尔内比辛 菲利普施特塞尔		
发明人	尼尔斯·舒尔特 奥雷莉·吕德曼 潘君友 勒内·彼得·朔伊里奇 托马斯·埃伯利 阿尔内·比辛 菲利普·施特塞尔		
IPC分类号	H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/0085 H01L51/0035 H01L51/004 C08J2300/206 Y02E10/549 H01L51/5016		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102010027320 2010-07-16 DE		
其他公开文献	CN103003973B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及在侧链中具有电子传输、空穴传输和/或发光单元的聚合材料。本发明还涉及制备这些聚合物的方法，涉及这些聚合物在电致发光器件中的用途，并且涉及包含这些聚合物的电致发光器件。

