



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1680456 B

(45) 授权公告日 2010.04.07

(21) 申请号 200510067640.5

(22) 申请日 2005.04.01

(30) 优先权数据

10/814748 2004.04.01 US

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 K · E · 利茨 J · J · 香

C · M · A · 赫勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘元金 段晓玲

(51) Int. Cl.

C08G 61/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1441826 A, 2003.09.10, 说明书全文.

WO 03016430 A1, 2003.02.27, 说明书全文.

WO 0228983 A1, 2002.04.11, 说明书全文.

WO 99/54385 A1, 1999.10.28, 说明书全文.

JP 特开 2002-216965 A, 2002.08.02, 说明书全文.

CN 1366516 A, 2002.08.28, 说明书全文.

审查员 袁海宾

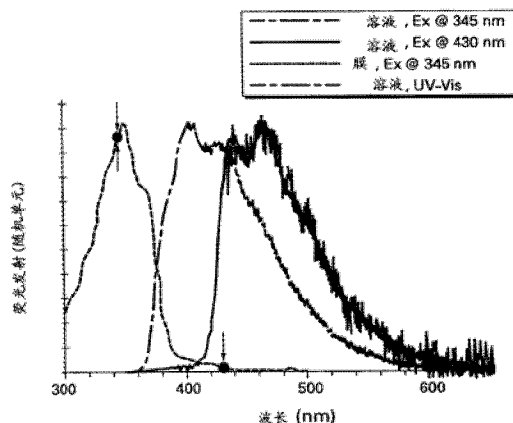
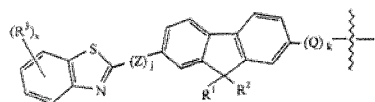
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

(54) 发明名称

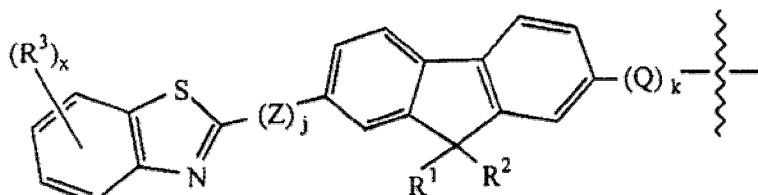
电活性聚合物、由此制备的器件和方法

(57) 摘要

本发明公开了包含下式的 2-(7- 苯并噻唑基-9, 9- 双取代苄) 结构单元的聚合物, 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为烷基、芳烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R})_3$ 基, 其中 R 为烷基; R^3 为选自供电子取代基和吸电子取代基的基团; x 值为零至芳香环上可取代的氢的数目; Z 和 Q 各自独立地为与苄基团和苯并噻唑基团共轭的基团; 并且参数 j 和 k 各自独立地为 0-2。本发明还公开了包含该聚合物的电活性器件、制备该聚合物的方法, 以及用于制备该聚合物的单体。



1. 一种包含下式的 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苊) 结构单元的聚合物



其中 R^1 和 R^2 各自独立地为烷基、芳烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R})_3$ 基团，其中 R 为烷基； R^3 选自供电子取代基和吸电子取代基； x 值为零至芳环上可取代的氢的数目； Z 和 Q 各自独立地为与苊基团和苯并噻唑基团共轭的基团；并且参数 j 和 k 各自独立地为 0-2。

2. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于， j 或 k ，或 j 和 k 两者都为 1，并且 Z 或 Q ，或 Z 和 Q 两者都为选自苯基、取代的苯基、乙烯基、取代的乙烯基和苊基的基团。

3. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于， R^1 和 R^2 各自独立地选自下列一组基团：苯基、三烷基甲硅烷基、叔丁基和任选被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基的基团取代的 C_6 - C_{32} 烷基。

4. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于， R^1 和 R^2 各自独立地选自下列一组基团：二甲基己基和乙基己基。

5. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于， x 、 j 和 k 为零，并且 R^1 和 R^2 相同。

6. 根据权利要求 5 的聚合物，其特征在于， R^1 和 R^2 选自下列一组基团：苯基、三烷基甲硅烷基、叔丁基和任选被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基的基团取代的 C_6 - C_{32} 烷基的基团。

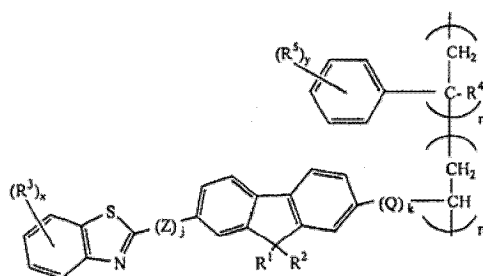
7. 根据权利要求 3 或 6 的聚合物，其中所述三烷基甲硅烷基是三甲基甲硅烷基。

8. 根据权利要求 3 或 6 的聚合物，其中所述任选被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基的基团取代的 C_6 - C_{32} 烷基是正辛基。

9. 根据权利要求 5 的聚合物，其特征在于， R^1 和 R^2 选自下列一组基团：二甲基己基和乙基己基。

10. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于，该聚合物进一步包含源自至少一种烯基芳族化合物的结构单元，或源自至少一种选自 (甲基) 丙烯酸 C_1 - C_{12} 烷基酯单体的单烯键式不饱和 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的结构单元，或源自至少一种烯基芳族化合物和至少一种选自 (甲基) 丙烯酸 C_1 - C_{12} 烷基酯单体的单烯键式不饱和 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的混合物的结构单元。

11. 根据权利要求 10 的聚合物，其特征在于，该聚合物具有如下结构式



其中 R^4 为氢或烷基，并且 R^5 选自供电子取代基和吸电子取代基； y 值为由零至可取代的氢的数目；并且以共聚合物总重量计， m 和 n 是使源自烯基芳族化合物的共聚物部

分量在 0.5wt.% 至 85wt.% 范围内。

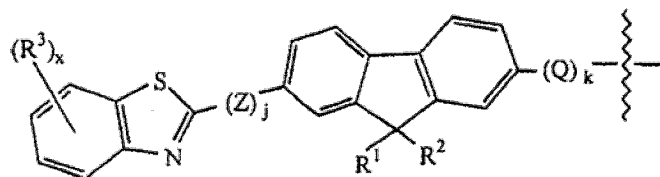
12. 一种包含权利要求 1-11 任一项的聚合物的电话性器件。

13. 根据权利要求 12 的电话性器件, 其特征在于, 该器件为光电器件或化学或生物化学传感器。

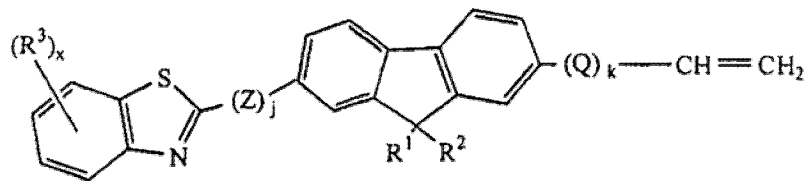
14. 根据权利要求 12 的电话性器件, 其特征在于, 该器件为电致发光器件、光电导体或光电探测器。

15. 根据权利要求 12 的电话性器件, 其特征在于, 该器件为 LED 或 OLED。

16. 一种制备包含下式的 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苊) 结构单元的聚合物的方法,



其中 R^1 和 R^2 各自独立地为烷基、芳烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R})_3$ 基团, 其中 R 为烷基; R^3 选自供电子取代基和吸电子取代基; x 值为零至芳环上可取代的氢的数目; Z 和 Q 各自独立地为与苊基团和苯并噻唑基团共轭的基团; 并且参数 j 和 k 各自独立地为 0-2; 其中该方法包含使下式单体



或上述单体与烯基单体的混合物聚合的步骤; 其中所述烯基单体的含量为单体总重量的 0.5wt.% 至 85wt.%。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述烯基单体是单烯键式不饱和 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体, 所述 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体选自 (甲基) 丙烯酸 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基酯单体。

电活性聚合物、由此制备的器件和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电活性聚合物和包含该聚合物的电活性器件。在优选的实施方式中，本发明涉及包含侧链 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元的聚合物和制备该聚合物的方法。

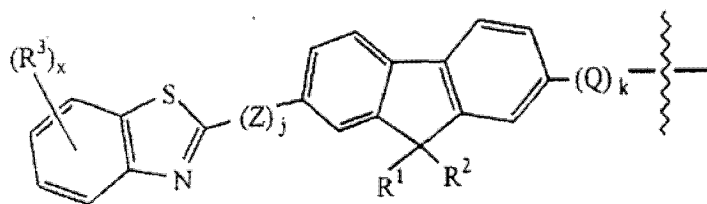
背景技术

[0002] 美国专利 No.6,312,839 公开了包含侧链 9, 9- 双取代苄结构单元的电活性化合物。然而这些电活性化合物是低分子量的非聚合物，因此需要带有 9, 9- 双取代苄侧链的共轭聚合骨架。因此，目前仍需要开发聚合的电活性材料，尤其是用于电活性器件的电活性材料。

发明内容

[0003] 本发明者发现了可用于如电活性器件应用的新聚合物。一种实施方式中，本发明涉及一种包含下式的 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元的聚合物：

[0004]



[0005] 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为烷基、芳烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R})_3$ 基团，其中 R 为烷基； R^3 选自供电子取代基和吸电子取代基；x 值为零至芳环上可取代的氢的数目；Z 和 Q 各自独立地为与苄基团和苯并噻唑基团共轭的基团；并且参数 j 和 k 各自独立地为 0-2。在另一个实施方式中，本发明涉及一种用于制备该聚合物的方法。又在另一个实施方式中，本发明涉及一种制备该聚合物的单体。又在另一个实施方式中，本发明涉及包含该聚合物的电活性器件。

[0006] 根据下面的说明和所附的权利要求，本发明的多种其它特征、方式和优点将变得更加显而易见。

附图说明

[0007] 附图 1 显示 PVFB 的膜和氯仿溶液光学性能。

[0008] 附图 2 显示 PVFBS-2 的膜和氯仿溶液光学性能，该 PVFBS-2 包含源自苯乙烯的约 50% 结构单元。

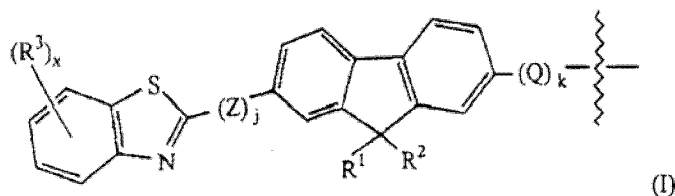
[0009] 附图 3 显示用实施例 14 至 17 的发射层制备的器件的标准化的电致发光光谱。

具体实施方式

[0010] 在下面的说明书和权利要求书中, 将涉及到的大量术语具有如下定义。单数形式的“一种”、“一个”和“该”包括复数对象, 除非本文中另有清楚说明。“任选的”或“任选地”指随后描述的结果或情况会或不会发生, 并且该描述包括事情发生的例子和该事情不会发生的例子。本文中所采用的术语“电活性”指 (1) 能传递、阻塞或储存电荷 (正电荷或负电荷)、(2) 发光的, 典型地尽管不是必需的荧光, 和 / 或 (3) 用于光诱导电荷产生的材料。“电活性器件”是包含电活性材料的器件。本文所使用的术语“聚合物”可指基本上源于单一单体的均聚物或源于至少两种单体的共聚物, 或即有均聚物又有共聚物。

[0011] 适用于本发明电活性器件的聚合物包括如下所示的式 (I) 的 2-(7-苯并噻唑基-9,9-双取代苊) 结构单元:

[0012]



[0013] 其中 R^3 为选自供电子取代基和吸电子取代基的基团; x 值为零至芳环上可取代的氢的数目; Z 和 Q 各自独立地为与苊基团和苯并噻唑基团共轭的基团; 并且参数 j 和 k 各自独立地为 0-2。在一个优选的实施方式中 x 为零。在另一个优选实施方式中, x 至少为 1 并且 R^3 为烷基; 烷氧基; 腈; 卤素, 氯, 溴, 氟; 或硝基。在一个优选的实施方式中, j 或 k , 或 j 和 k 都为 1, 并且 Z 或 Q , 或 Z 和 Q 均为选自苯基、取代的苯基、乙烯基、取代的乙烯基、苊基等的基团。应理解为当 j 和 k 均大于零时, 那么 Z 和 Q 可以相同或不同。在另一个优选的实施方式中, j 和 k 均为零。本领域技术人员将认识到插入间隔基如 Z 和 Q 可用于改变相应聚合物的发射波长。式 (I) 结构中, 芳环上未取代部分可以包含氢、氘或氢和氘的混合物。在一个优选的实施方式中, 芳环上未取代部分包含氢。

[0014] R^1 和 R^2 取代基可相同或不同。在一些优选的实施方式中, R^1 和 R^2 取代基各自独立地为烷基、芳烷基、芳基或 $-\text{Si}(\text{R})_3$ 基, 其中 R 为烷基。

[0015] 用于本发明各实施方式中的术语“烷基”意指含有碳原子和氢原子的直链烷基、支链烷基、芳烷基、环烷基、双环烷基、三环烷基和多环烷基, 并且除碳和氢外任选包含例如选自元素周期表 15、16 和 17 族的原子。烷基上取代基的示范性实例包括, 但不限于醚、酯和卤素。烷基可以是饱和或不饱和的, 并且可以包含例如乙烯基或烯丙基。优选的实施方式中烷基是饱和的。术语“烷基”也包括烷氧基的烷基部分和甲硅烷基即 $-\text{Si}(\text{R})_3$ 的烷基部分。在各种实施方式中, 正和支链烷基是包含 1 至约 32 个碳原子的烷基, 并且包括如非限制实施例所述的 C_1 - C_{32} 烷基 (任选被一个或多个选自 C_1 - C_{32} 烷基、 C_3 - C_{15} 环烷基或芳基的基团取代的); 和任选被一个或多个选自 C_1 - C_{32} 烷基的基团取代的 C_3 - C_{15} 环烷基。一些优选的示范性实例包含甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基。一些环烷基和双环烷基的非限制实例包括环丁基、环戊基、环己基、甲基环己基、环庚

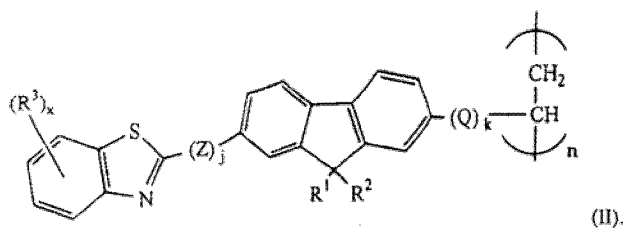
基、双环庚基和三环癸烷基。

[0016] 各种实施方式中芳烷基是包含 7 至约 14 个碳原子的芳烷基；其包括但不限于苄基、苯丁基、苯丙基和苯乙基。本发明多种实施方式中使用的术语“芳基”意指包含 6 至 20 个环碳原子的取代的或未取代的芳基。一些非限制性实例中这些芳基包括任选被一个或多个选自 C_1 - C_{32} 烷基、 C_3 - C_{15} 环烷基或芳基的基团取代的 C_6 - C_{20} 芳基。一些优选的示范性实例中，芳基包括取代的或未取代的苯基、联苯基、甲苯甲酰基、萘基和联萘基。

[0017] 在其它优选的实施方式中， R^1 和 R^2 取代基各自独立地为选自下组的基团：叔丁基、二甲基己基、乙基己基、正辛基、 C_6 - C_{32} 烷基（任选被一个或多个 C_1 - C_6 烷基取代）、苯基、以及带有包含 1-10 个碳原子的烷基的三烷基甲硅烷基，如三甲基甲硅烷基。在另一个优选的实施方式中， R^1 和 R^2 取代基不同。在另一个优选的实施方式中， R^1 和 R^2 取代基相同。在另一个优选的实施方式中， R^1 和 R^2 取代基都不是氢。

[0018] 在一个实施方式中，含有 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元的聚合物包含以侧链悬挂于主聚合物链存在的具有所述结构单元的均聚物。在该优选的实施方式中，聚合物骨架是非共轭的。这类均聚物的示范性实例包括，但不限于式 (II) 的化合物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 、 Z 、 Q 、 j 和 k 的定义如上所述：

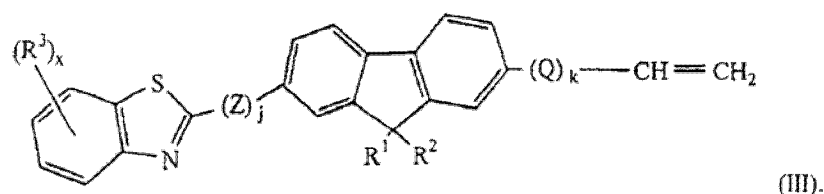
[0019]



[0020] 倘若将包含所述均聚物的层可用于掺入电活性器件，则该均聚物的分子量不是至关重要的。在一些实施方式中，在氯仿中采用凝胶渗透色谱进行测定，与聚苯乙烯标准相比，其中一个实施方案 n 值为提供重均分子量范围为约 4,000 至约 200,000 的均聚物的值；在另一个实施方式中，重均分子量范围为约 10,000 至约 200,000；在另一个实施方式中，重均分子量范围为约 20,000 至约 120,000；在另一个实施方式中，重均分子量范围为约 50,000 至约 120,000；另一个实施方式中，重均分子量范围为约 50,000 至约 100,000；以及另一个实施方式中，重均分子量范围为约 60,000 至约 80,000。在其它优选实施方式中，在氯仿中采用凝胶渗透色谱进行测定，与聚苯乙烯标准相比，一个实施方案是 n 值为提供分子量范围为约 4,000 至约 30,000 的均聚物的值；在另一个实施方式中，分子量范围为约 5,000 至约 25,000；以及在另一个实施方式中，分子量范围为约 6,000 至约 12,000。在又一个优选实施方式中，在氯仿中采用凝胶渗透色谱进行测定，与聚苯乙烯标准相比， n 值为提供分子量范围为约 20,000 至约 26,000 的均聚物的值。

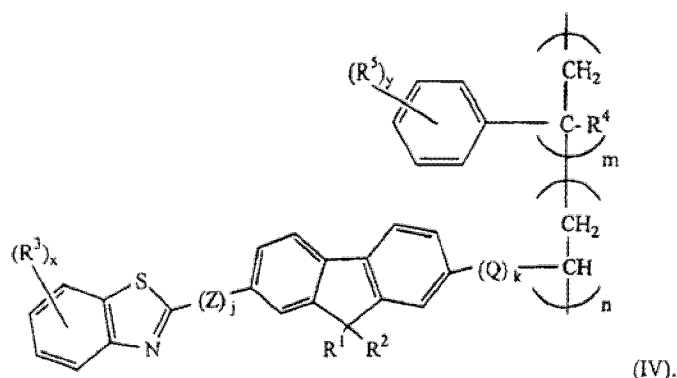
[0021] 式 (II) 的均聚物可以由例如式 (III) 的单体（其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 、 Z 、 Q 、 j 和 k 的定义如上所述）聚合作用获得：

[0022]



[0023] 在另一个实施方式中，含有 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元的聚合物包含以侧链悬挂于主聚合物链存在的具有所述结构单元的共聚物。在该优选的实施方式中，聚合物骨架是非共轭的。这类共聚物的示范性实例包括，但不限于那些包含源自烯基芳族化合物的结构单元的共聚物，例如式 (IV) 化合物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 、 Z 、 Q 、 j 和 k 的定义如上所述：

[0024]



[0025] 式 (IV) 中， R^4 为氢或烷基，并且 R^5 为选自供电子取代基和吸电子取代基的基团； y 值为由零至可取代的氢的数目。在优选的实施方式中， y 为零。在另一个优选的实施方式中， y 至少为 1 并且 R^5 为烷基；烷氧基；卤素，氯，溴，氟；腈或硝基。如式 (IV) 中所描述的共聚物可通过对聚合单体进行共聚作用获得，例如包含 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元的乙烯基单体如式 (III) 化合物与至少一种烯基芳族化合物进行共聚。在优选的实施方式中，烯基芳族化合物包含苯乙烯和具有一个或多个烷基、烷氧基、羟基或卤取代基连于芳环的取代的苯乙烯，包括但不限于： α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、 α -甲基乙基苯、乙基二甲苯、三甲基苯乙烯、3, 5-二乙基苯乙烯、4-正丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、2-叔丁基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、芳环上具有 1 至 5 个卤素取代基的苯乙烯、氯苯乙烯、 α -氯苯乙烯、二氯苯乙烯、四氯苯乙烯、溴苯乙烯、 α -溴苯乙烯、二溴苯乙烯、对羟基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙烯基取代的稠合芳环结构例如乙烯萘、乙烯蒽等，以及烯基芳族化合物的混合物。

[0026] 在其它实施方式中，具有 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元的、以侧链悬挂于主聚合物链的共聚物的示范性实例包括，但不限于那些包含源自至少一个选自 (甲基) 丙烯酸 (C_1 - C_{12}) 烷基酯单体和包含至少一个所述单体的混合物的单烯键式不饱和 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体结构单元的共聚物。本文中所使用的术语“单烯键式不饱和”指每分子具有一个烯键式不饱和位置，并且术语“(甲基) 丙烯酸酯单体”一并指丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体。用于本文中的术语“(C_x - C_y)”，当用于优选单元例如化合物或化学取代基时，指每单元具有碳原子的量为从“ x ”个碳原子至“ y ”个碳原子。例如，“(C_1 - C_{12}) 烷基”指每个基团具有 1 至 12 个碳原子的烷基。适宜的 (甲基) 丙烯

酸 (C_1 - C_{12}) 烷基酯单体包括, 但不限于丙烯酸 (C_1 - C_{12}) 烷基酯单体, 其示范性实例包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯和丙烯酸 2- 乙基己酯; 以及其甲基丙烯酸 (C_1 - C_{12}) 烷基酯类似物, 其示范性实例包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯和甲基丙烯酸癸酯。 在本发明优选的实施方式中, 共聚物包含源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元。

[0027] 在一个实施方式中, 本发明的共聚物中源自烯基芳族化合物或源自单烯键式不饱和 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的共聚物部分的量基于共聚物总量的范围介于约 0.5wt.% 至约 85wt.% 之间; 在另一个实施方式中, 介于约 0.5wt.% 至约 75wt.% 之间; 在另一个实施方式中, 介于约 10wt.% 至约 55wt.% 之间; 在另一个实施方式中, 介于约 10wt.% 至约 55wt.% 之间; 在另一个实施方式中, 介于约 20wt.% 至约 55wt.% 之间; 在另一个实施方式中, 介于约 30wt.% 至约 55wt.% 之间; 在另一个实施方式中, 介于约 40wt.% 至约 55wt.% 之间。在优选的实施方式中, 式 (IV) 中的 n 和 m 值是使源自烯基芳族化合物的共聚物部分量在上述范围内。在另一个优选的实施方式中, 式 (IV) 中的 n 和 m 值是源自烯基芳族化合物的共聚物部分量基于共聚物总重量介于约 45wt.% 至约 55wt.% 的范围。

[0028] 在其它实施方式中, 具有以侧链悬挂于主聚合物链存在的 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元的共聚物的实例包括, 但不限于包含源自至少一种烯基芳族化合物和至少一种选自 (甲基) 丙烯酸 (C_1 - C_{12}) 烷基酯单体的单烯键式不饱和 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的混合物的结构单元的那些共聚物。在这些实施方式中, 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元以低于约 50wt.% 的量典型地存在于共聚物中; 并且源自烯基芳族化合物的结构单元与源自单烯键式不饱和 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体的结构单元的 wt./wt. 的比值范围介于 10 : 90 和 90 : 10 之间。包含 2-(7- 苯并噻唑基 -9, 9- 双取代苄) 结构单元的共聚物可以是无规共聚物或是嵌段共聚物。在优选的实施方式中, 适宜的共聚物具有无规结构。

[0029] 倘若包含所述共聚物的层可用于掺入电活性器件, 则该共聚物的分子量不是至关重要的。在一些实施方式中, 在氯仿中采用凝胶渗透色谱进行测定, 与聚苯乙烯标准相比, n 和 m 值为提供重均分子量范围为约 4,000 至约 200,000 的共聚物的值; 在另一个实施方式中, 重均分子量范围为约 10,000 至约 200,000; 在另一个实施方式中, 重均分子量范围为约 20,000 至约 120,000; 在另一个实施方式中, 重均分子量范围为约 50,000 至约 120,000; 在另一个实施方式中, 重均分子量范围为约 50,000 至约 100,000; 在另一个实施方式中, 重均分子量范围为约 60,000 至约 80,000。

[0030] 本发明的聚合物可用于电活性器件。在一个实施方式中, 所述的聚合物可用于电活性器件的发射层。在该实施方式中, 电活性器件典型地包含: (a) 阳极; (b) 阴极; 和 (c) 包含本发明聚合物的发光材料层。在一些特定的实施方式中, 电活性器件典型地包含: (i) 基片 (substrate); (ii) 在基片上形成的阳极; (iii) 任选在阳极上形成导电聚合物层或空穴传递 (hole transporter) 材料层; (iv) 包含本发明聚合物的发光材料层; (v) 任选的含有空穴阻挡 (holeblocking) 材料的层; (vi) 任选的电子传递材料层; 和 (vii) 阴极。在该实施方式中, 聚合物存在于发射层, 电活性器件典型地发射波长为约 400nm 至约 650nm、或波长为约 400nm 至约 550nm、或波长为 400nm 至约 500nm 的光。

[0031] 在另一个实施方式中, 所述的聚合物可用于电活性器件的空穴阻挡层。在该实

施方式中,电话性器件典型地包含:(a)阳极;(b)阴极;和(c)包含本发明聚合物的空穴阻挡层。在一些特定的实施方式中,电话性器件典型地包含:(i)基片;(ii)基片上形成的阳极;(iii)在阳极上形成的导电聚合物层或空穴传递材料层;(iv)在空穴传递材料层上形成的发光材料层;(v)含本发明聚合物的空穴阻挡材料层;(vi)在发光材料层形成的电子传递材料层;和(vii)在电子传递材料层上形成的阴极。

[0032] 包含本发明 7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二烷基苄结构单元的聚合物可用于有利地使用发射层或空穴阻挡层的任何电话性器件中。在一些实施方式中,该聚合物可用于电致发光的器件、LED、OLED、光电器件、光电导体、光电探测器、或化学或生物化学传感器中。电致发光器件用作例如自身照明显示元件,如控制电灯(control lamps)、字母数字显示(alphanumeric displays)、信号、或用于光电连接器以及类似应用。

[0033] 用于电话性器件的适宜阴极材料通常包含具有低功函数值的材料,以致于相对较低的电压引起从阴极发射电子。阴极材料的示范性实例通常包含 K、Li、Na、Rb、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr 或它们的混合物。其它的阴极材料的示范性实施包含碱金属氟化物、或碱土金属氟化物、或氟化物混合物。其它阴极材料的示范性实例可包括金属如金、铟、锰、锡、铅、铝、银、镁或它们的合金;优选镁/银、镁/铟、钙/铝或锂/铝合金。可选的是,阴极可由两层制得以提高电子注入。示范性实例包括,但不限于, LiF 或 NaF 作为内层,随后是铝或银作为外层;或钙作为内层,随后是铝或银作为外层。用于电话性器件的适宜阳极材料典型地包含具有高功函数值的材料。阳极材料的示范性实例包括,但不限于铟锡氧化物(ITO)、氧化锡、氧化铟、氧化锌、铟锌氧化物、镍、金及其混合物。

[0034] 包含本发明聚合物的层可通过任何适宜的常规技术使用,例如旋转铸造、喷涂、浸涂、拉杆涂覆、照相凹版式涂覆、丝网印制法、空气刮刀涂覆、逆转辊涂布、真空喷涂法、化学处理等。就便利地获得薄层来说,所述层通常以稀释溶液的方式使用,在涂覆沉积后采用常规技术如真空、加热等方法除去溶剂。在另一个实施方式中,利用常规技术例如,但不限于压模法和挤出成膜法,可将包含本发明聚合物的层形成膜。利用常规技术,但不限于如层压成型,所述膜可用于制造电话性器件。在一些实施方式中,电话性器件的两个或多个层可以不同的步骤加以制备,并且在最终电话性器件配前相结合。

[0035] 无需更多的详细描述,相信本领域技术人员利用本文的描述能最大程度地利用本发明。下面的实施例将为本领域技术人员在实践中提供更多的引导。所提供的实施例仅代表有助于教导本发明应用的工作。因此,这些实施例不意欲以任何方式限制本发明,如所附权利要求书所定义的。

[0036] 在下面的实施例中,缩写“PVFB”指聚(乙烯基苄苯并噻唑)均聚物。缩写“PVFBS”指聚(乙烯基苄苯并噻唑-共-苯乙烯)共聚物。

[0037] 实施例 1

[0038] 合成 2- 溴 -7- 甲酰基 -9, 9- 二辛基苄:在连续的氮通入下,于负 78℃下,将丁基锂(71 毫升(mL), 0.116 摩尔)逐滴加至经机械搅拌的 2, 7- 二溴 -9, 9- 二辛基苄(50.33 克(g), 0.0918 摩尔)的四氢呋喃(200mL)溶液中。加入完成后(约 45 分钟),再对反应物搅拌 30 分钟。随后在负 78℃下借助于注射器快速加入二甲基甲酰胺(10.62mL, 0.1539

摩尔), 并且同时在 4 小时内热至室温, 反应持续进行。将烧瓶中的反应物浓缩以进行干燥。将黄色油状残余物溶解于 130mL 己烷和二甲苯的混合物 (10 : 3) 中, 并且用 5mL 20% 盐酸溶液进行淬火。从水馏分进行分离后, 用碳酸氢钠 (10g) 对有机层进行中和, 过滤, 硫酸镁 (10g) 干燥, 并且用活性炭 (10g) 进行脱色。对最终溶液进行过滤并且浓缩, 获得具有微淡绿色的无色固体。采用在甲醇中悬浮除去该微淡绿色。获得 37.87g (83% 产率) 的无色微晶固体, 熔点 = 48°C - 50°C。经 ¹H 核磁共振光谱 (NMR) 测定与所需产物一致。

[0039] 实施例 2

[0040] 合成 2- 溴 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴: 在氮通入下, 于 198°C 下, 将实施例 1 的化合物 (30.00g, 0.0603 摩尔) 和 2- 氨基硫代苯酚 (8.6806g, 0.0693 摩尔) 混合物的二甲亚砜溶液 (80ml) 加热 1 小时。随后采用注入 100mL 冷去离子水对反应物进行淬火。从淡黄色油状物中轻轻倒出水层, 并且用 25mL 戊烷萃取两次。合并具有油状残余物的有机层, 并且用 20mL 20% 的乙酸进行淬火。对层进行分离并且用 25mL 戊烷对酸性溶液萃取两次。合并有机馏分并且用 100mL 饱和碳酸氢钠溶液洗涤两次进行中和。碱性溶液用 25mL 戊烷萃取两次。合并有机馏分并且用硫酸镁干燥, 用活性炭脱色以除去淡黄色溶液。真空浓缩获得 29.68g 回收黄色油状物。通过采用二甲苯和环己烷的混合物 (4 : 1) 洗脱的柱层析 (氧化铝, 1500g) 对产物进行纯化, 并且从冷甲醇中进行重结晶。无色结晶状固体的产量为 18.0g (53% 产率), 熔点为 79°C - 81°C。

[0041] 实施例 3

[0042] 合成 2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴 (式 III): 在氮气氛围, 于 90°C 下, 在 30mL 密封瓶中将实施例 2 的化合物 (5.00g, 0.0083 摩尔)、氟化铯 (2.66g, 0.0175 摩尔)、三 (二亚苄基丙酮) 二钯 (0.0380g, 0.041 毫摩尔)、三 - 叔 - 丁基膦 (2.50g, 0.123 毫摩尔, 以 10% 的己烷溶液加入) 和三丁基 (乙烯基) 锡烷 (2.767g, 0.0087 摩尔) 的混合物在四甘醇二甲醚 (6g) 和甲苯 (7mL) 中加热 14 小时。将含有青绿色沉淀的反应物冷却至室温。用 20mL 二乙醚萃取烧瓶中的物质。将白色固体残余物过滤以除去鲜橙色有机溶液。干燥有机层并且用 2.0g 活性炭和 2.0 g 4Å 分子筛进行脱色。浓缩淡橙色溶液并且将残余油状物逐滴加至干乙腈中获得 4.0g 嫩黄固体。随后将嫩黄色固体用 10mL 二乙醚萃取两次, 获得不溶性白色固体。采用旋转蒸发浓缩醚萃取物, 获得 2.8g (61% 产率) 的黄色微晶产物。采用 ¹H 和 ¹³C NMR 对黄色固体进行分析表明合成物的纯度大于 95%。

[0043] 实施例 4

[0044] 合成聚 (2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴): 在氮气下, 将 2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴 (0.2g) 与 2.8 毫克 (mg) 过氧化苯甲酰在 1mL 脱气苯中混合, 并且于 66°C 下将混合物加热过夜。通过将反应混合物注入甲醇中使得聚合物沉淀, 过滤并且于 50°C 真空烘箱中干燥 24 小时。采用凝胶渗透色谱测定, 与聚苯乙烯标准相比, 该聚合物重均分子量 (Mw) 为 8,600, 数均分子量 (Mn) 为 5,100, 多分散性指数为 1.68。该聚合物的特点在于在乙腈中采用循环伏安法, 具有四 - 正 - 丁基四氟硼酸盐作为电解液, 利用玻璃态碳工作电极和铂对电极。

[0045] 实施例 5

[0046] 合成聚 (苯乙烯 - 共 -2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴): 在氮气下, 将

2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴 (0.25g) 与 0.75g 苯乙烯和 3mg 2, 2' - 偶氮二异丁腈 (AIBN) 在 3mL 的脱气苯中混合, 并且于 70°C 下将混合物加热过夜。 通过将反应混合物注入甲醇中使得共聚物沉淀, 过滤并且于 50°C 下在真空烘箱中干燥 24 小时。 采用凝胶渗透色谱测定, 与聚苯乙烯标准相比, 该共聚物 Mw 为 96,600 并且 Mn 为 65,500, 多分散性指数为 1.47。

[0047] 实施例 6

[0048] 合成聚 (苯乙烯 - 共 -2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴): 在氮气下, 将 2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴 (0.5g) 与 0.5g 苯乙烯和 4.5mg AIBN 在 3mL 脱气苯中混合, 并且于 70°C 下将混合物加热过夜。 通过将反应混合物注入甲醇中使得共聚物沉淀, 过滤并且于 50°C 下在真空烘箱中干燥 24 小时。 采用凝胶渗透色谱测定, 与聚苯乙烯标准相比, 该共聚物 Mw 为 70,100 并且 Mn 为 37,000, 多分散性指数为 1.89。

[0049] 实施例 7

[0050] 合成聚 (苯乙烯 - 共 -2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 9, 9- 二辛基芴): 在氮气下, 将 2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴 (0.75g) 与 0.25g 苯乙烯和 6mg AIBN 在 3mL 的脱气苯中混合, 并且于 70°C 下将混合物加热过夜。 通过将反应混合物注入甲醇中使得共聚物沉淀, 过滤并且于 50°C 下在真空烘箱中干燥 24 小时。 采用凝胶渗透色谱测定, 与聚苯乙烯标准相比, 该共聚物 Mw 为 34,500。

[0051] 附图 1 显示氯仿溶液中的 UV- 可见吸收光谱, 以及均聚物、PVFB 在氯仿溶液和固态下的光致发光光谱。 在溶液中观察到具有 λ (lambda) 最大值为约 410nm 的强蓝色发射于 345nm 处激发。 在 430nm 处激发产生在 441 和 467nm 处具有 λ 最大发射的弱荧光蓝色成分。 相同的材料作为膜在石英上于 345nm 处激发产生在 441 和 467nm 处具有 λ 最大发射的强蓝荧光, 其被溶液的激发值覆盖的很好。

[0052] 附图 2 阐明在氯仿溶液中于 410nm 激发的共聚物 (包含源自 50wt.% 苯乙烯的结构单元) 的吸收和光致发光光谱。 该附图显示了共聚物发射蓝区光谱。

[0053] 实施例 8-11

[0054] 利用类似于实施例 4、5 和 6 所描述的方法制备 PVFB 和 PVFBS 实例。 尤其是, 制备包含源自 75wt.% 苯乙烯 (PVFBS-1)、50wt.% 苯乙烯 (PVFBS-2) 和 25wt.% 苯乙烯 (PVFBS-3) 结构单元的共聚物。 表 1 显示这些实例的物理性能。 λ (绝对值) 指于氯仿溶液中测得的在紫外光区域吸收的最大值。 λ (PL) 指在氯仿溶液中测得的光致发光最大值。 HOMO 和 LUMO 值的测定是在玻璃态碳电极上的聚合物薄膜上, 于乙腈 / 四丁基铵氟硼酸盐溶液中, 利用铂对电极和银 / 银硝酸盐参比电极 (含水二茂铁 / 二茂铁鎓 (ferrocenium) 外标, 4.8eV) 通过循环伏安测量法测得的。 荧光量子产率是借助乙酸乙酯中的香豆素 540 作为基准在氯仿溶液中测得的。 相对于聚苯乙烯标准, 在氯仿中测定重均分子量值。

[0055] 表 1

[0056]

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
聚合物	PVFB	PVFBS-1	PVFBS-2	PVFBS-3

	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
Lambda(abs), nm	362	422	422	422
Lambda(PL), nm	403	435	436	433
HOMO, eV	6.02	5.9	5.95	5.9
LUMO, eV	3.08	2.63	2.72	2.72
Egap, eV	2.94	3.27	3.23	3.18
量子产率%	59	97	97	97
Mw	23,800	114,600	99,600	156,600
PDI	2.01	2.3	2.79	5.1

[0057] 如表 1 所示, 所有的聚合物都显示了有效的蓝荧光。观察到均聚物和共聚物间的不同之处是相对的量子有效性。作为少量苯乙烯产生的红移在共聚物中也存在。光学和电学性质表明这些聚合物是用于制造具有约 5.9 至 6.0eV 的 HOMO' s 的蓝光发射器件的优良待选物。

[0058] 实施例 12

[0059] 合成聚(甲基丙烯酸甲酯 - 共 -2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴): 在氮气氛围中, 由 AIBN(40mg, 0.24 毫摩尔) 引发, 于 72°C 下, 将甲基丙烯酸甲酯(2.0mL, 18.7 毫摩尔) 与 2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 9, 9- 二辛基芴(100mg, 0.18 毫摩尔) 在含有 12mL 苯的隔板密封的浆液瓶中共聚合 18 小时, 同时避免光照射。将浆液瓶的粘性物质逐滴加至搅拌中的甲醇溶液中, 产生绒毛状的、淡绿色固体状的沉淀。过滤收集该固体, 并且进行真空干燥获得 1.48g 产物。在手动 UV 灯激发下观察到该产物发射蓝色荧光。采用循环伏安法测定自旋 (spun onto) 至工作电极上的共聚物膜的 HOMO 和 LUMO 水平来进行比较, 结果表明即使具有低测定电流的 2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴均聚物也具有良好的结果。

[0060] 实施例 13

[0061] 合成聚(苯乙烯 - 共 - 甲基丙烯酸甲酯 - 共 -2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴): 在氮气氛围下, 以 wt./wt./wt. 比为 75 : 25 : 25 将苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和 2- 乙烯基 -7- 苯并噻唑基 -9, 9- 二辛基芴在含有溶解反应物溶剂的隔板密封的浆液瓶中进行共聚合。反应混合物在引发剂存在下加热, 任选避免光照射。产物采用反溶剂沉淀方法进行分离并且采用过滤进行收集, 真空干燥。获得所需的三元共聚物。

[0062] 实施例 14-17

[0063] 为测定电致发光的性能, 制造通常结构是 ITO/PEDT:PSS/X/NaF/Al 的器件。由

涂膜的辅助装置 (Colorado Concept Coatings LLC) 所获得的玻璃上的铟 - 锡 - 氧化物 (ITO) 膜, 并且采用照相平版法形成图案。在将 ITO 进行溶剂清洁后并进行 10 分钟的 UV/ 臭氧处理, 将聚 (3, 4- 亚乙二氧基噻吩) / 聚 (苯乙烯磺酸酯)(PEDT:PSS)(Baytron P VP CH 8000) 的导电聚合物从水分散液向 ITO 膜上进行离心铸塑 (spun-cast), 并且随后将组件于约 175℃ 下烘至少 15 分钟。将实施例 8-11 的聚合物 (标记为 X) 以浓度为约 2wt.% 溶解于有机溶剂 (如间二甲苯) 中, 并且随后离心铸塑形成在 PEDT:PSS 层上发射层厚度约 60nm 的膜。随后将该器件移进位于里面充满氩手套式操作箱的真空沉积室, 其中在约 2×10^{-6} 托的基本压力下, 通过遮光板沉积的氟化钠 (NaF) 膜厚度为 4nm, 铝 (Al) 膜厚度为约 100nm。对于仅有空穴 (hole-only) 的器件来说, 代替 NaF/Al 顶电极的是沉积了薄层金。该器件用防护玻璃罩密封并且用 UV- 硫化胶粘剂进行边密封。

[0064] 利用标准的测量规约, 用 Keithley sourcemeter 和经校准的光电二极管的比较电压分别测定该器件的电流和光亮度。该器件的主要性能列于表 2 中。第 3 栏和第 4 栏分别表示仅有空穴的结构在 5 伏 (V) 的电流密度和电流密度为 1 毫安 (mA)/ 平方厘米 (cm^2) 的电压。其它栏的特性涉及双极器件。接通电压定义为达到 1 坎德拉光亮度 / 平方米 (cd/m^2) 的电压, 以及列出了在 8 伏的功率效率瓦特 / 瓦特 (W/W)。电致发光谱是通过流明 / 瓦特弧度 (lm/Wrad) 和 CIE x 和 y 坐标来描述的。该器件所达到的光亮度高至约 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 。

[0065] 该仅有空穴的器件显示了相对高的电阻。可预期介于 PEDT:PSS(功函数约 5.1eV) 和 PVFB(HOMO 约 60eV) 间的大空穴注入屏 (hole-injection barrier) 约为 1 电子伏 (eV)。具有苯乙烯的共聚物的传导性更强。尽管本发明决不依靠任何操作理论, 但该更高的传导性可与 HOMO 值中的小变化、或与空穴迁移率 (hole mobility) 的变化、或与 PEDT 界面上的偶极层形成变化相关。在该共聚物中, PVFB 与苯乙烯摩尔比约为 2 的 PVFBS2 在溶液中具有相当高的光致发光量子效率, 以及最佳的空穴传送 (hole transport) 和电致发光 (EL) 效率。高至 0.2% 的功率效率类似于由商购可得的聚合物所获得的具有类似能量级的测试器件, 如聚 (9, 9- 二辛基芴基 -2.7- 二基) 和聚 (9, 9- 二己基芴基 -2.7- 二基)。通过在 PEDT:PSS 和这些材料间插入空穴传送层 (hole-transport layer), 或通过将小百分比 (如 10-25%) 的良好的空穴传送材料相混合形成发射层可预期显著提高效率。所有的器件显示了传导的退化和不知由来的 EL 强度, 但是很可能是形成了除沉淀之外的杂质, 所述杂质是在不特别纯的工艺中形成的。

[0066] 表 2

[0067]

实施 例 #	X 聚合物	5 伏时的仅有 空穴 mA/cm^2	lmA/cm^2 时的 仅有空穴伏	接通 电压	8 伏时的 W/W	lm/Wrad	CIE _x	CIE _y
14	PVFB	0004	8	72	0.1%	204	0.172	0.22
15	PVFBS-1	0.08	6.2	56	0.14%	233	0.172	0.269
16	PVFBS-2	0.33	5.5	4.8	0.2%	230	0.169	0.267
17	PVFBS-3	0.02	75	7	0.03%	244	0.186	0.288

[0068] 附图 3 显示用实施例 14-17 发射层所制备器件的标准化电致发光光谱。所有实例中，发射层约为 60nm 厚。与含均聚物的器件的光谱相比，含共聚物的器件的光谱显示少量红移和更清楚的电子振动级数。

[0069] 尽管本发明以典型的实施方式进行了说明和描述，但是本发明不限于所述的具体细节，可以以任何方式对本发明进行各种改进和替换，而不背离本发明的实质。同样的，对于本领域技术人员来说可以仅仅利用常规试验对本发明的作进一步改进和同等代替，并且确信这类改进和同等代替是在如下面的权利要求所定义的本发明的实质和范围内。本文引用的所有的专利和出版物都并入本文以做参考。

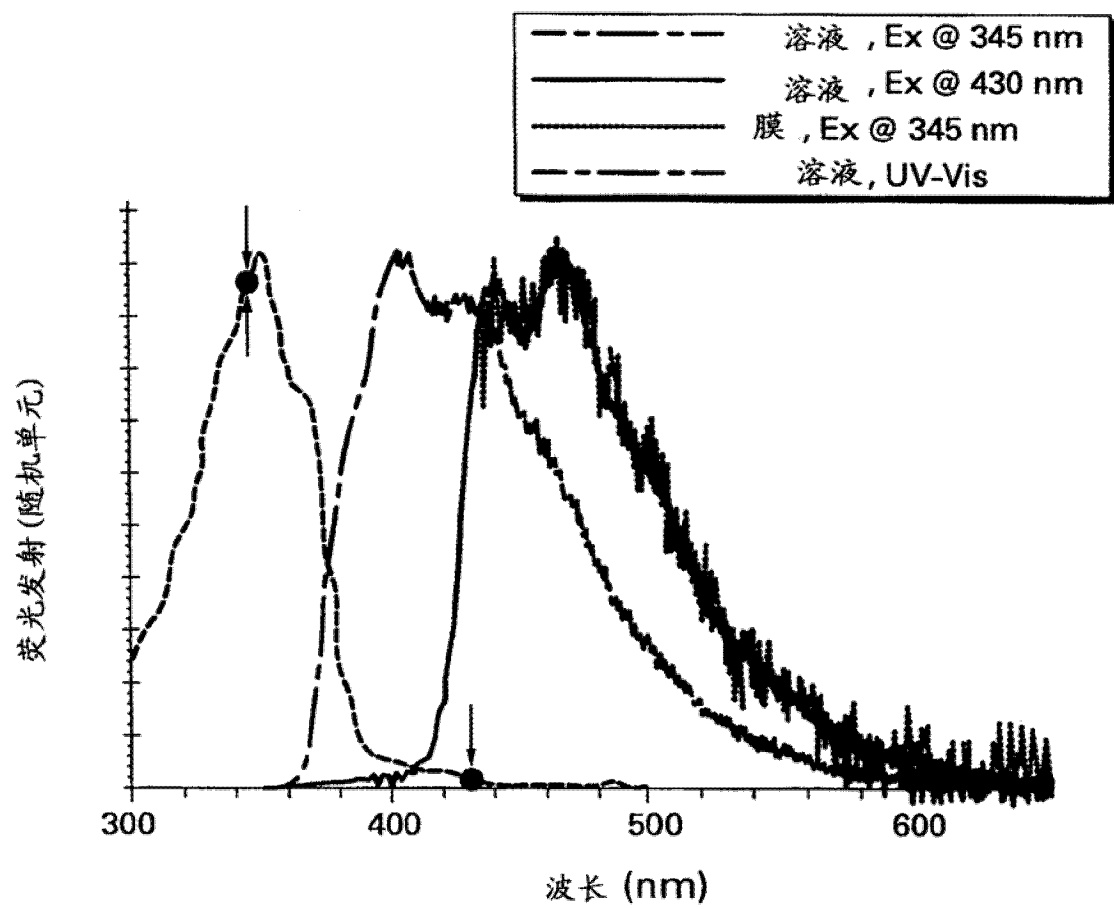


图 1

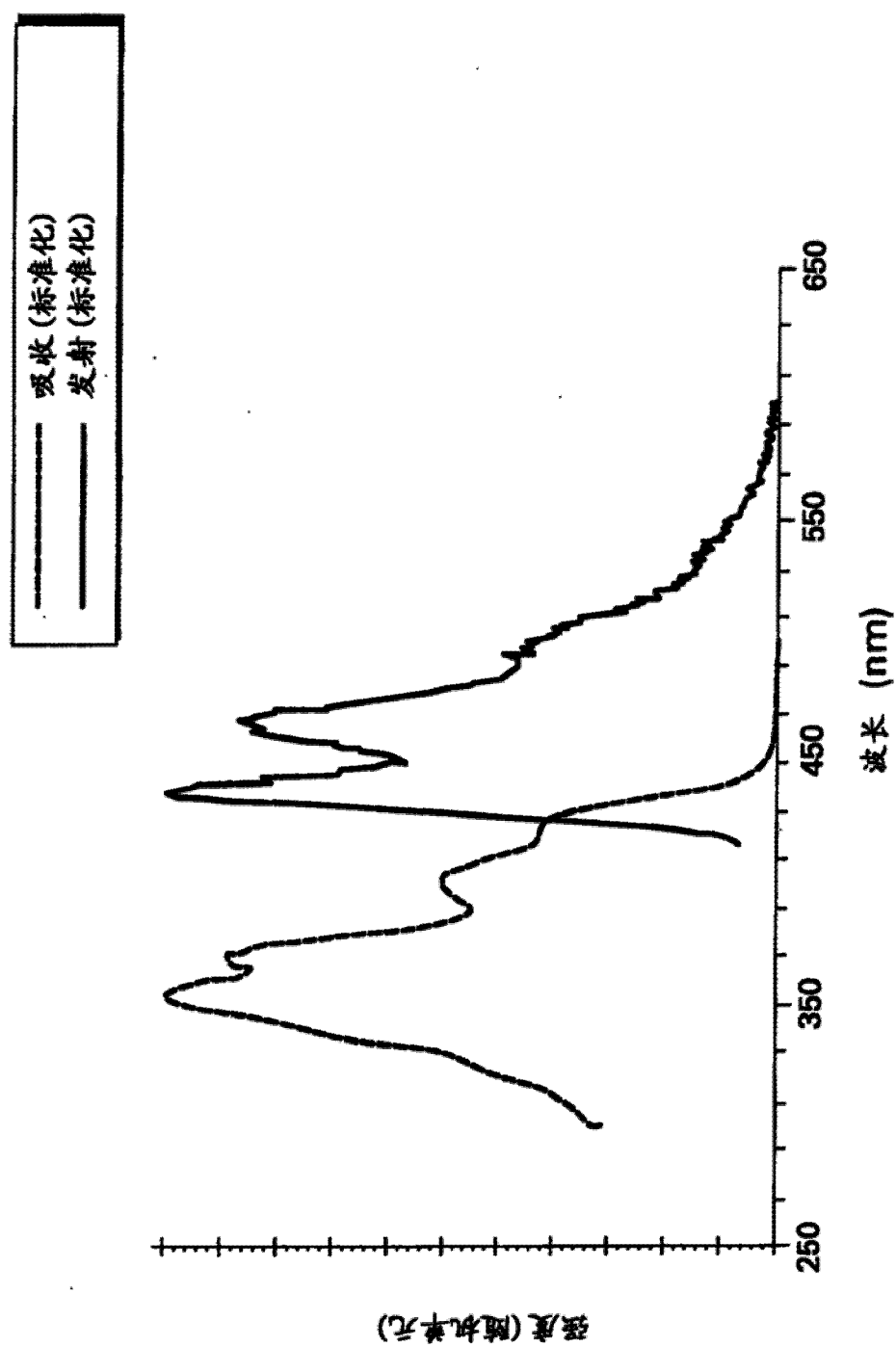


图 2

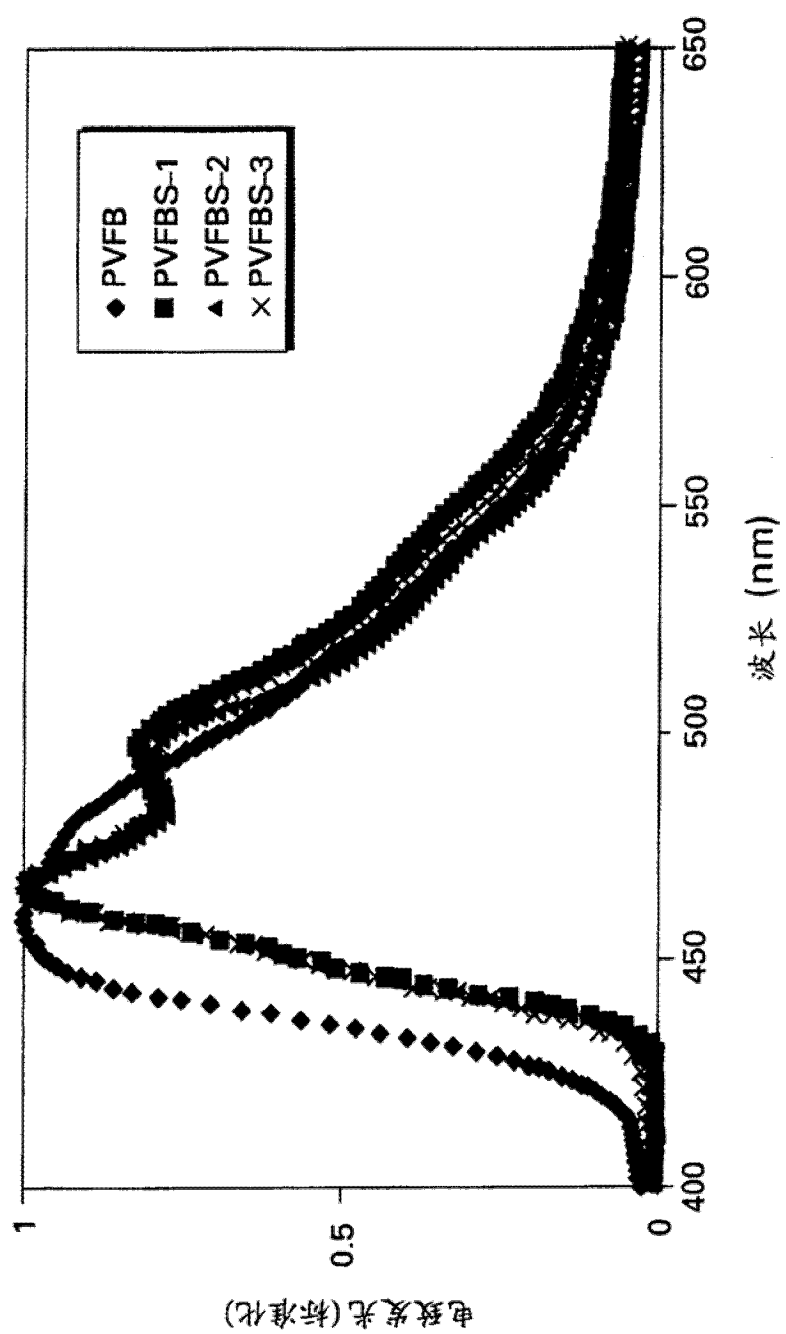


图 3