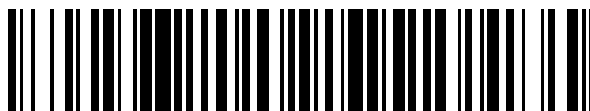


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 240**

51 Int. Cl.:

**C09K 11/06** (2006.01)

**C08G 61/12** (2006.01)

**H01L 51/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2010 E 10773131 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2483367**

54 Título: **Derivados de tiofeno electroluminiscentes**

30 Prioridad:

**30.09.2009 GB 0917087**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.01.2016**

73 Titular/es:

**LOMOX LIMITED (100.0%)  
Bank House, Market Square  
Congleton, Cheshire CW12 1ET, GB**

72 Inventor/es:

**KOCH, GENE KARL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 556 240 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Derivados de tiofeno electroluminiscentes

Esta invención se refiere a materiales electroluminiscentes.

Se sabe que algunos mesógenos reactivos (materiales cristalinos líquidos capaces de estar químicamente reticulados en una matriz de polímero) de la fórmula general:

6 B-S-A-S-B

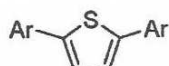
12 donde A representa un núcleo molecular aromático lineal, S representa unidades separadoras flexibles y B representa grupos de reticulación tales como grupos metacrilato, pueden ser útiles en la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos. Esto es particularmente el caso si B representa grupos fotoreticulables, puesto que entonces los materiales funcionan básicamente como fotorresistentes, lo cual quiere decir que, las capas finas de estos materiales pueden ser modeladas en estructuras electrónicas útiles mediante exposición modelada a la luz, particularmente a luz UV. El documento GB 2456298 fue publicado el 15 de Julio de 2009 y describe compuestos de la estructura B-S-A-S-B, conteniendo fluorenos que están sustituidos en la posición 9.

Además, si el núcleo aromático lineal A es luminiscente en la naturaleza, estos materiales mesógenos reactivos pueden ser modelados en las capas activas emisoras de luz en dispositivos electroluminiscentes tales como diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs, del Inglés "Organic Light Emitting Diodes") y láseres de diodo orgánicos.

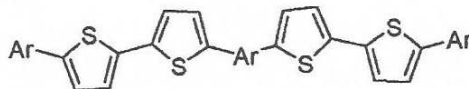
18 Un aspecto importante en el desarrollo de los materiales mesógenos reactivos para aplicaciones en pantallas es que todos los materiales que emiten rojo, verde y azul necesitan ser desarrollados para permitir la fabricación de pantallas de matriz de puntos a todo color que consisten en píxeles que por turnos consisten en tríadas de elementos electrónicamente direccionables de rojo, verde y azul.

24 Los materiales de la fórmula B-S-A-S-B en los que el núcleo molecular es completamente carbocíclico en la naturaleza emiten luz en la parte del violeta al azul del espectro del visible debido a la comparativamente baja polarizabilidad de los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono en estos materiales. Para producir materiales con emisión de luz a mayor longitud de onda es necesario introducir unidades funcionales auxocrómicas más polarizables en la cadena principal del núcleo molecular lineal. Se ha encontrado que los anillos de tiofeno son particularmente útiles para este propósito puesto que el propio tiofeno es un material altamente estable debido a su alto grado de aromaticidad y también puesto que el átomo de azufre imparte sustancialmente mayor polarizabilidad eléctrica.

Añadir un único diradical tiofeno en la cadena principal molecular, por ejemplo



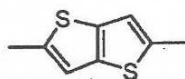
(donde los dos sustituyentes Ar representan el resto del núcleo molecular) mueve la longitud de onda de luminiscencia en la dirección del rojo, pero no lo suficientemente para convertir un emisor de azul en uno de verde. En una invención de la técnica anterior se encontró que añadir dos pares de anillos de tiofeno a la cadena principal molecular, por ejemplo



36 mueve la emisión luminiscente del azul al verde. El documento JP 2005206750 fue publicado el 4 de Agosto de 2005 y se titula "Organic semiconductive material, organic transistor, field-effect transistor, switching element, and five-membered heterocyclic compound".

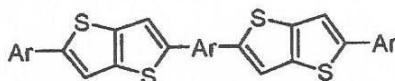
42 Un problema con este enfoque es que hay libre rotación sobre los enlaces sencillos entre los anillos de tiofeno que causan que la molécula emisora sea menos rígida y en forma de barra. Esto desestabiliza la fase cristalina líquida de los materiales. También, esta misma libertad rotacional tiende a favorecer la formación de fases sólidas vítreas más que cristalinas. Los materiales vítreos son muchos más difíciles de ultrapurificar para las aplicaciones electrónicas que los materiales con fases sólidas cristalinas.

Un intento de la técnica anterior de resolver este problema fue fundir dos anillos de tiofeno juntos para formar la estructura en anillo de tieno[3,2-b]tiofeno.

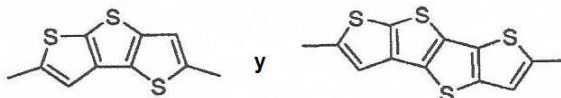


6 El documento JP 2009 124064 fue publicado el 4 de Junio de 2009 y se titula "Organic semiconductor thin film, organic thin film transistor and method of manufacturing organic thin film transistor". El documento EP 1 394 188 A1 fue publicado el 3 de Marzo de 2004 y se titula "Polymer compound and polymer light-emitting device using the same". El documento US 2008/248220 fue publicado el 9 de Octubre de 2008 y se titula "Light-emitting material and light-emitting device using the same".

Si dos de estas unidades están incluidas en la cadena principal molecular:



12 se mejoran la estabilidad de la fase cristalina líquida y la cristalinidad de la fase sólida. Además, debido a que se han eliminado los enlaces sencillos de la cadena principal molecular, se aumenta la eficacia luminiscente de los materiales. Otra ventaja de este enfoque es que hay el potencial para mover mucho más hacia el rojo la longitud de onda de emisión mediante la fusión de aún más anillos de tiofeno sobre la estructura en anillo de tieno[3,2-b]tiofeno produciendo, por ejemplo:



18 Sin embargo, cuando estos materiales primero fueron producidos en la bibliografía se encontró que los dos ejemplos mostrados anteriormente ambos se descomponen al calentarse. Esto arroja serias dudas sobre la estabilidad de los materiales basados en tienotiofeno en aplicaciones electrónicas.

La presente invención proporciona compuestos OLED de acuerdo con la reivindicación 1.

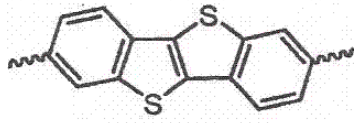
Descritos en la presente memoria son los compuestos OLED de la estructura general:



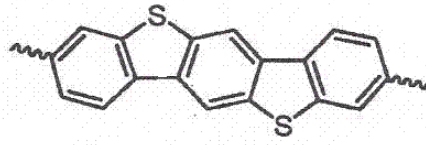
en donde el núcleo molecular A en forma de barra comprende la estructura:



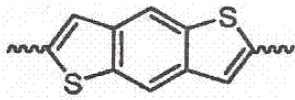
T puede ser elegido entre los siguientes diradicales:



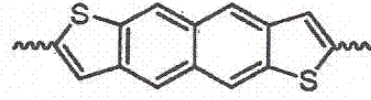
Estructura 3



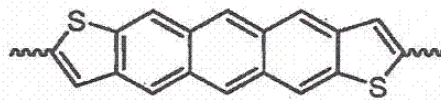
Estructura 4



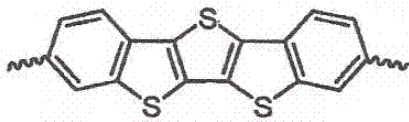
Estructura 5



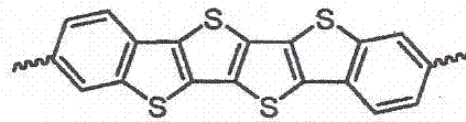
Estructura 6



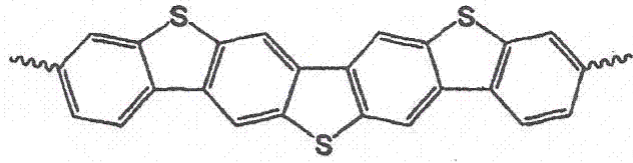
Estructura 7



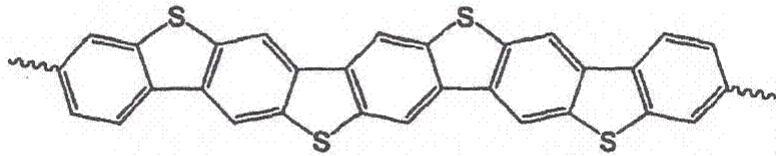
Estructura 8



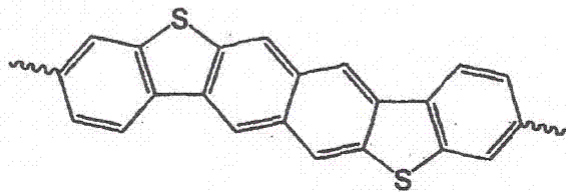
Estructura 9



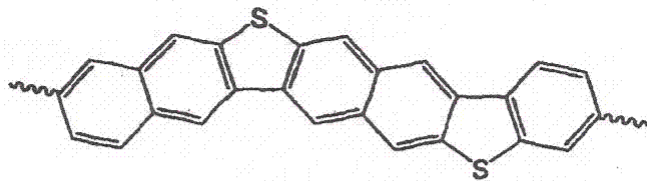
Estructura 10



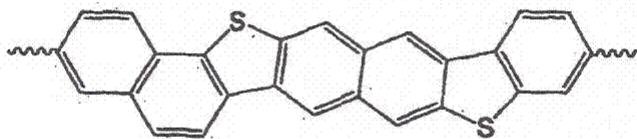
Estructura 11



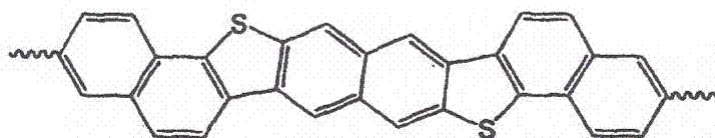
Estructura 12



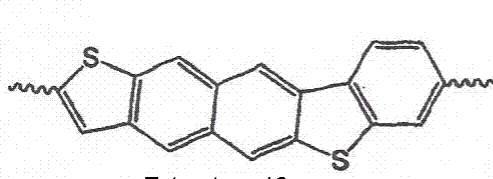
Estructura 13



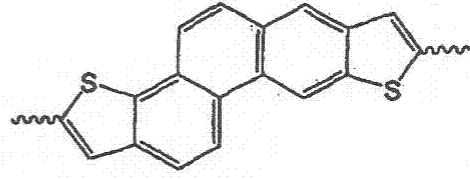
Estructura 14



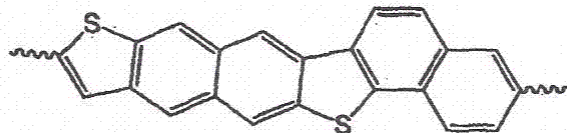
Estructura 15



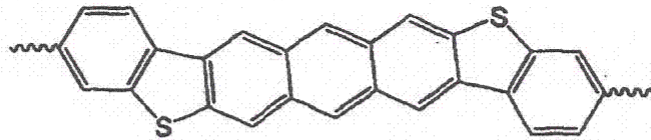
Estructura 16



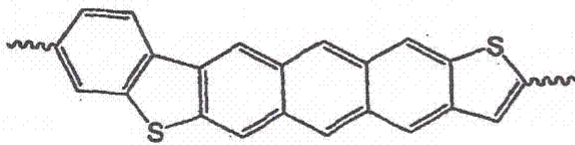
Estructura 17



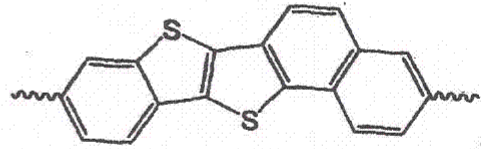
Estructura 18



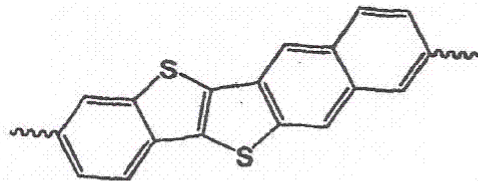
Estructura 19



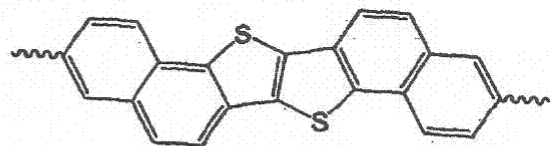
Estructura 20



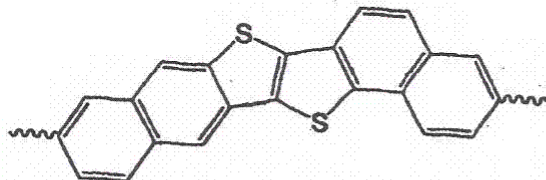
Estructura 21



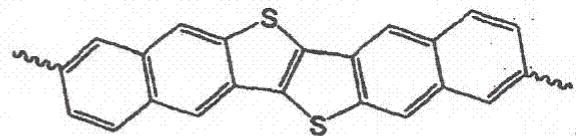
Estructura 22



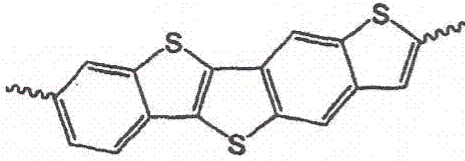
Estructura 23



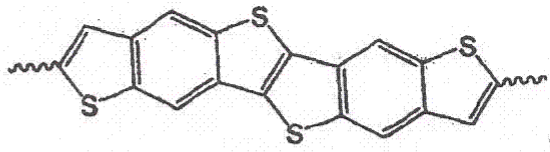
Estructura 24



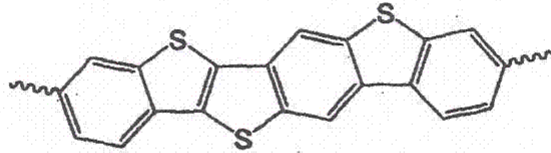
Estructura 25



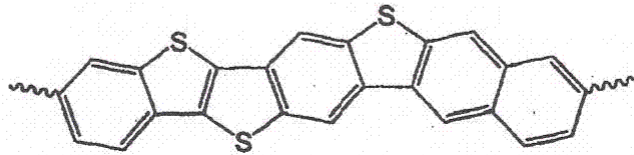
Estructura 26



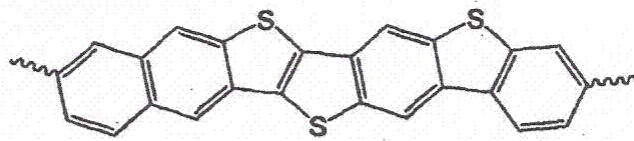
Estructura 27



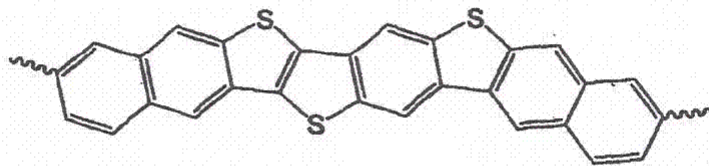
Estructura 28



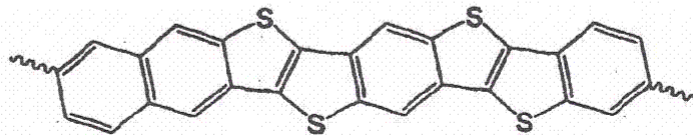
Estructura 29



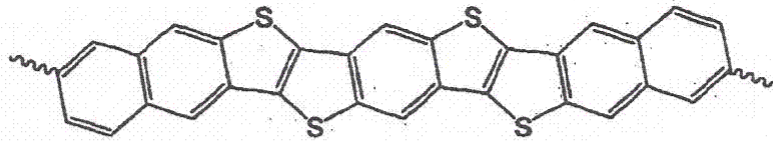
Estructura 30



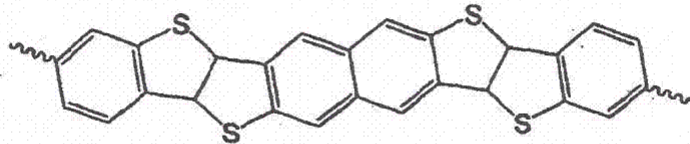
Estructura 31



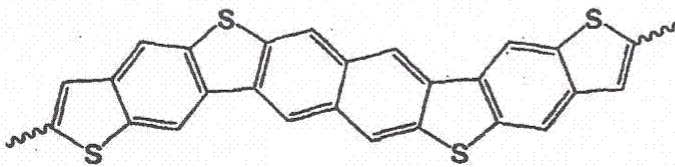
Estructura 32



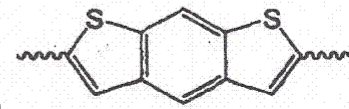
Estructura 33



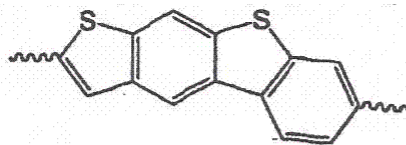
Estructura 34



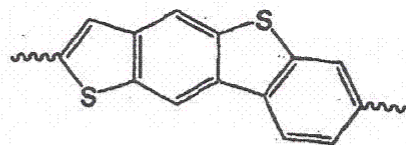
Estructura 35



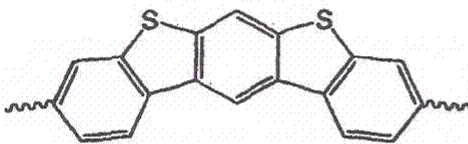
Estructura 36



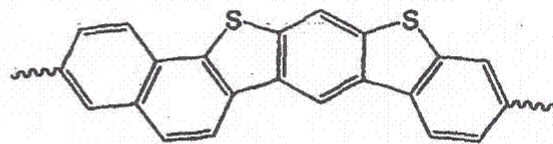
Estructura 37



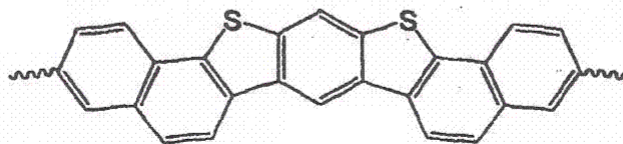
Estructura 38



Estructura 39

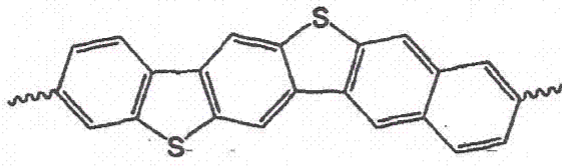


Estructura 40

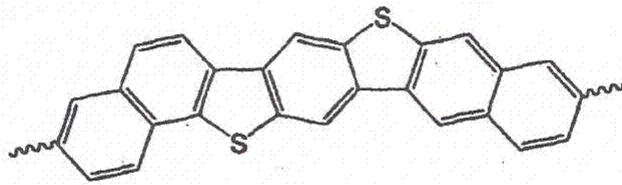


Estructura 41

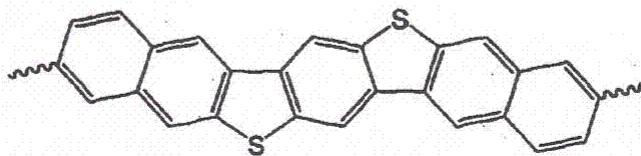




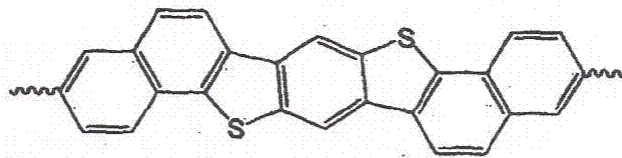
Estructura 42



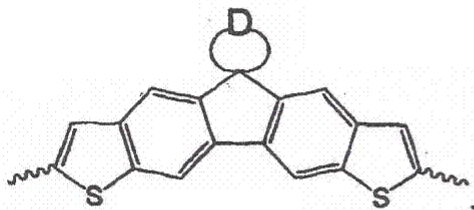
Estructura 43



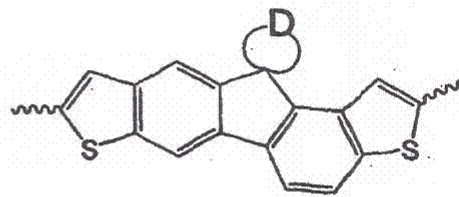
Estructura 44



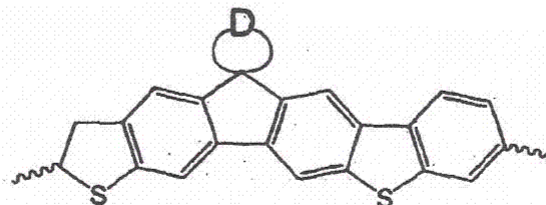
Estructura 45



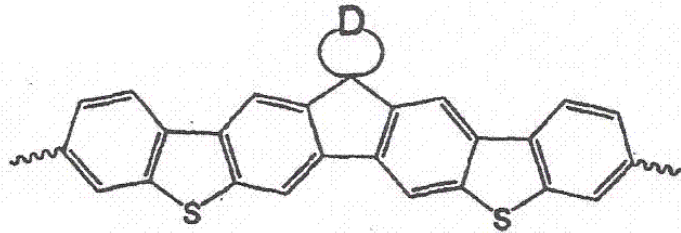
Estructura 46



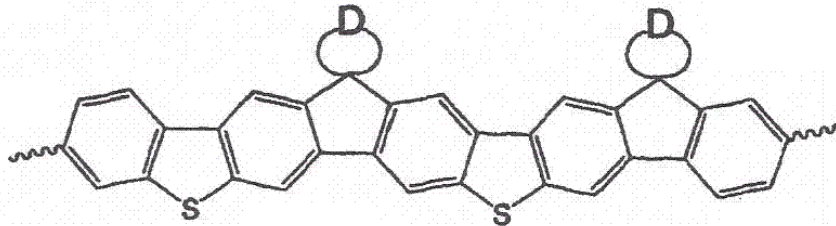
Estructura 47



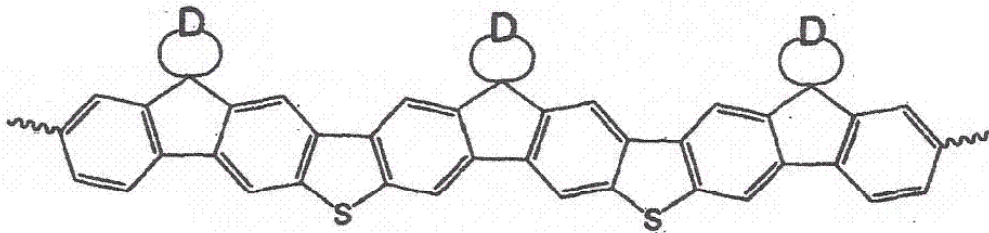
Estructura 48



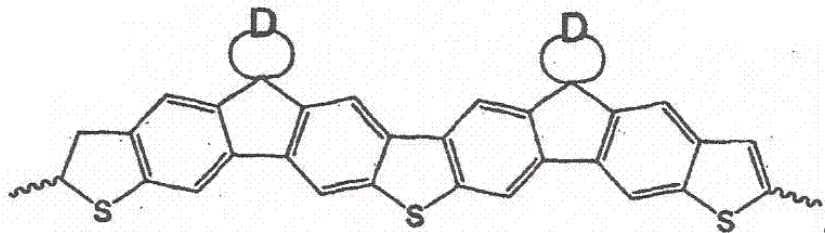
Estructura 49



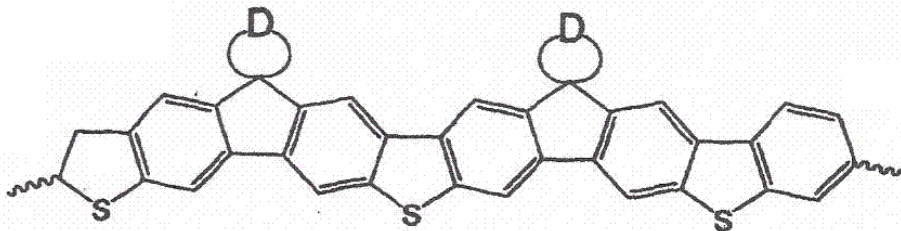
Estructura 50



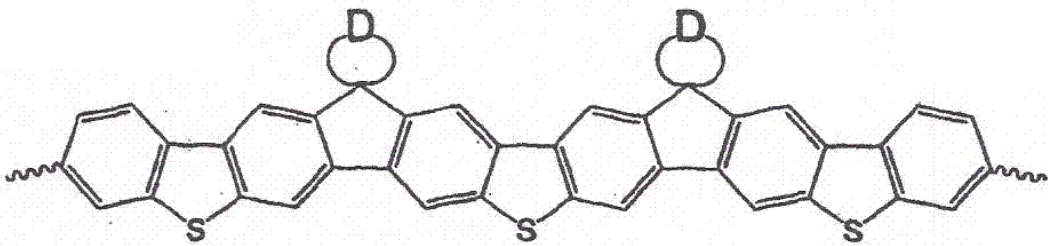
Estructura 51



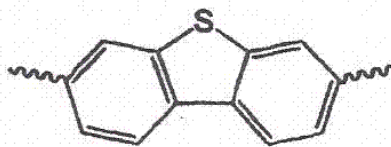
Estructura 52



Estructura 53

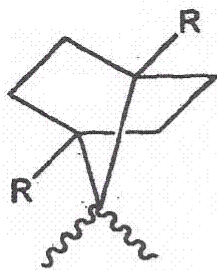


Estructura 54

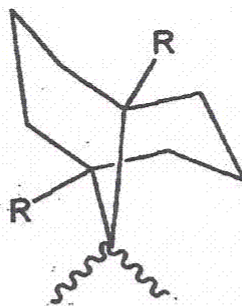


Estructura 55

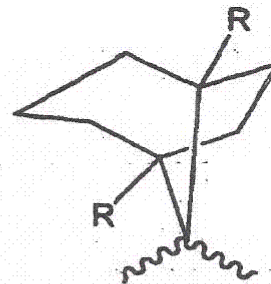
en donde el sustituyente  $\text{D}$  puede ser seleccionado independientemente para cada ocurrencia de esta estructura entre uno de los siguientes grupos espiro o bicicloespiro:



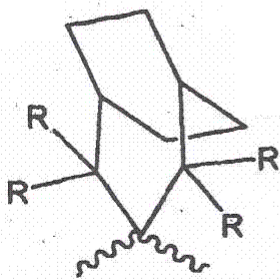
Estructura 56



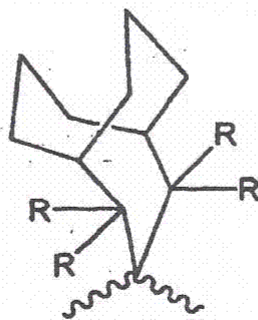
Estructura 57



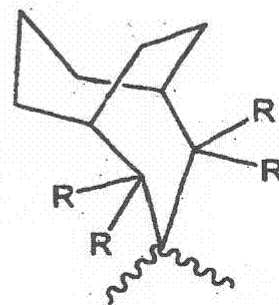
Estructura 58



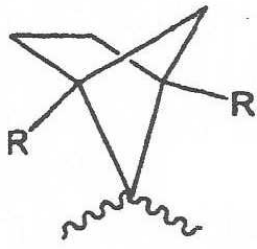
Estructura 59



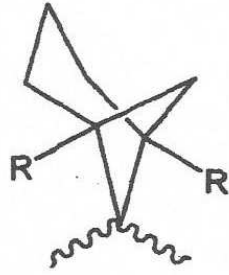
Estructura 60



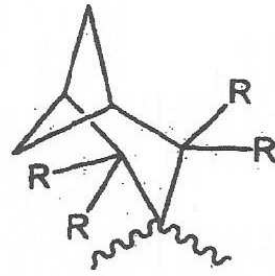
Estructura 61



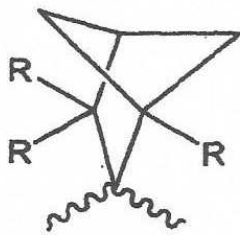
Estructura 62



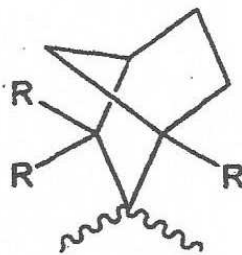
Estructura 63



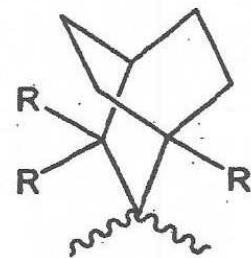
Estructura 64



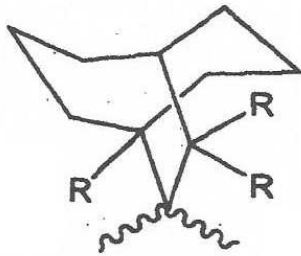
Estructura 65



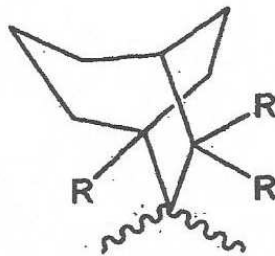
Estructura 66



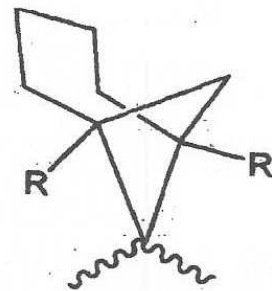
Estructura 67



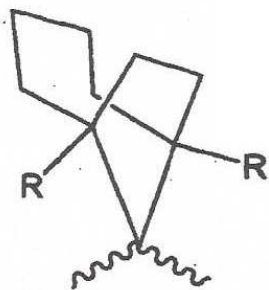
Estructura 68



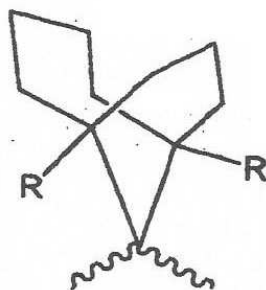
Estructura 69



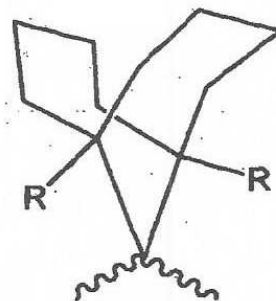
Estructura 70



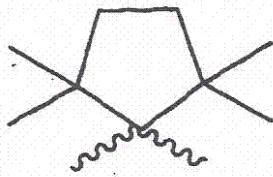
Estructura 71



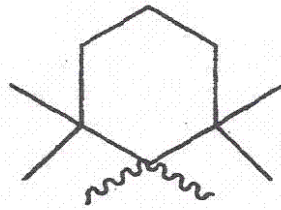
Estructura 72



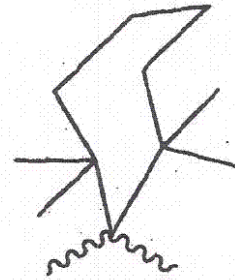
Estructura 73



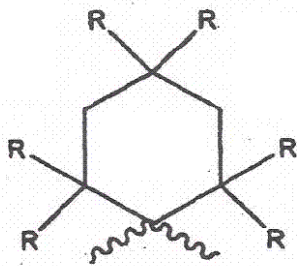
Estructura 74



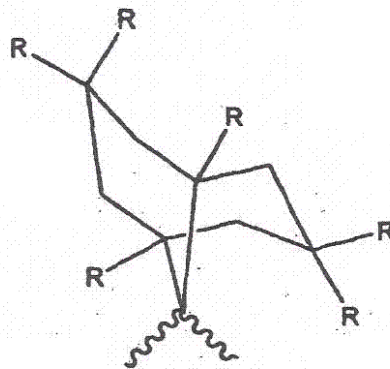
Estructura 75



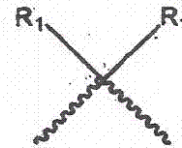
Estructura 76



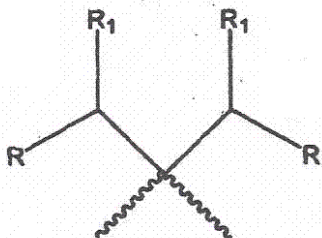
Estructura 77



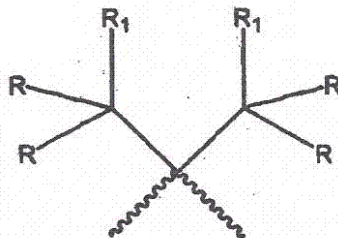
Estructura 78



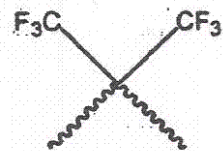
Estructura 79



Estructura 80

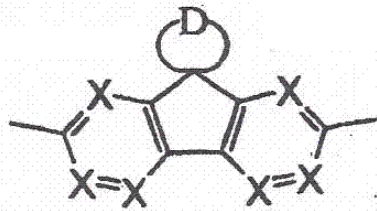


Estructura 81

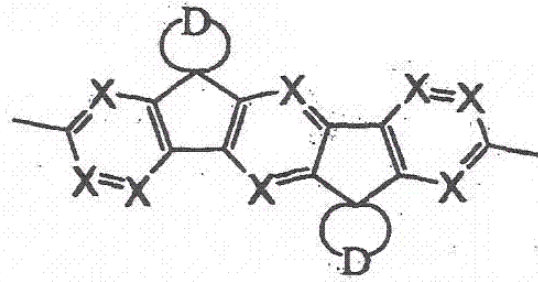


Estructura 82

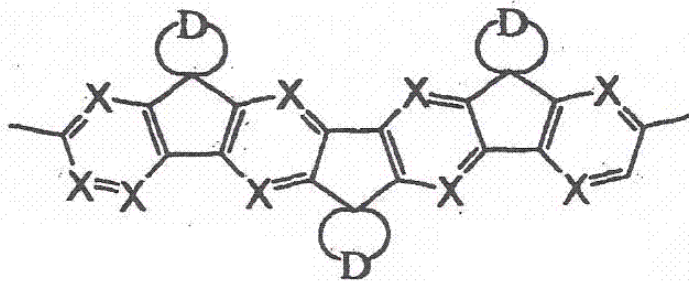
En estos sustituyentes espirobiciclo y espiro R es un grupo alquilo y puede ser elegido entre metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-amilo, 3-amilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-3-amilo, 3-etil-3-amilo, o neo-pentilo y R<sub>1</sub> independientemente en cada ocurrencia puede comprender cadena ramificada, lineal, o grupos alquilo cíclicos con 3 a 12 átomos de carbono, los cuales están no sustituidos, o mono- o poli-sustituidos con F, Cl, Br, I o CN o en donde uno o más grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes están reemplazados por -O-, -S-, -NH-, -NR-, -SiRR-, -CO-, COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH-, -C≡C- de modo que los átomos O y S no están directamente enlazados a otros átomos O o S. Los átomos de hidrógeno en las estructuras 56 a 82 pueden estar independientemente sustituidos con átomos de flúor. Ar en cada ocurrencia en la estructura 2 puede comprender un diradical aromático, un diradical heteroaromático, un enlace sencillo, o más de uno de los anteriores concatenados juntos en una cadena sustancialmente lineal. Para bajar el punto de fusión, para aumentar la estabilidad de la fase cristalina líquida, y para mejorar la solubilidad del disolvente de los materiales inventivos se prefiere que al menos un Ar sea elegido entre los siguiente diradicales:



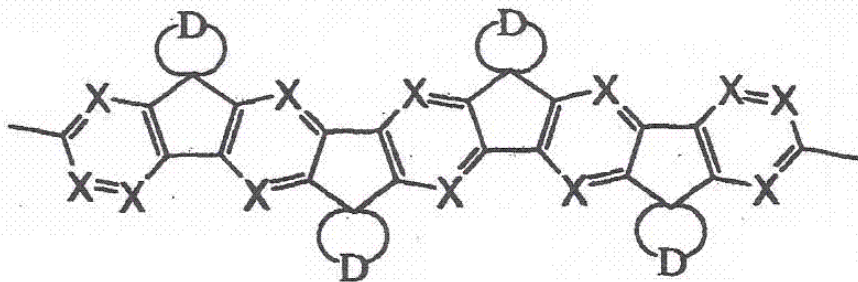
Estructura 83



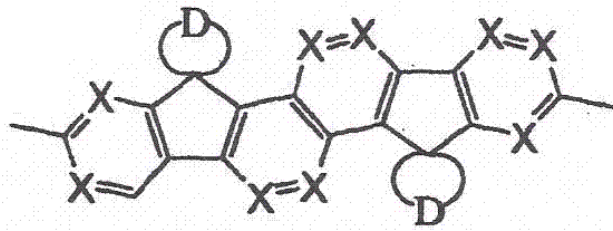
Estructura 84



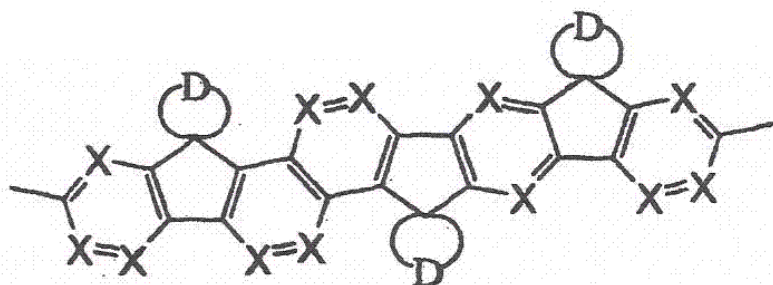
Estructura 85



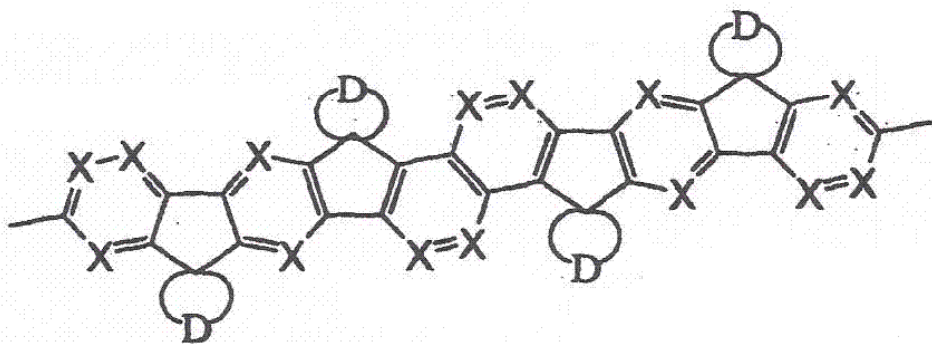
Estructura 86



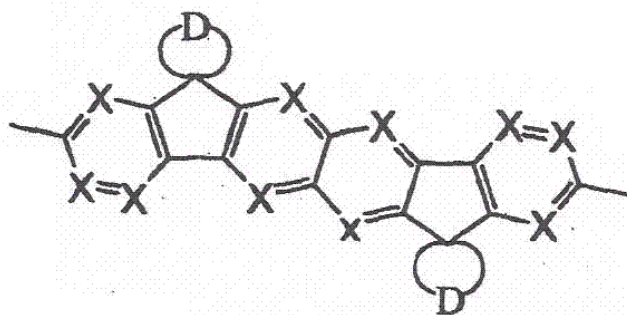
Estructura 87



Estructura 88

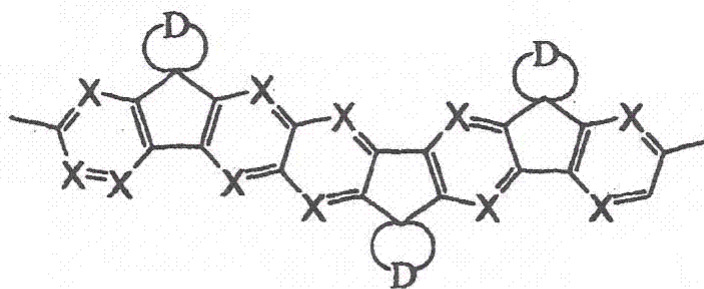


Estructura 89

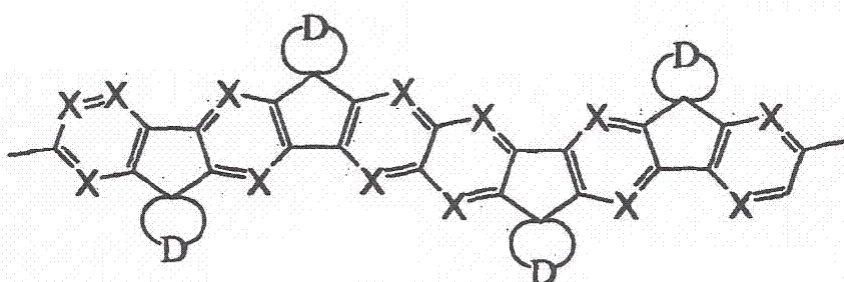


Estructura 90

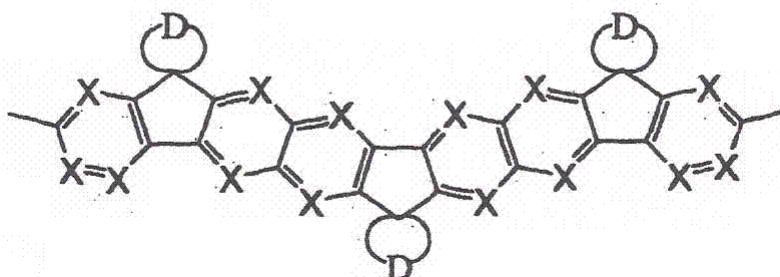




Estructura 91



Estructura 92



Estructura 93

en donde X en cada ocurrencia puede ser elegido entre  $-CH-$  o  $-N-$ , y en donde el sustituyente  $\text{D}$  puede ser independientemente seleccionado para cada ocurrencia de esta estructura entre una de las estructuras 56 a 82 con R y R<sub>1</sub> teniendo los mismos significados que anteriormente.

- Lo más preferido es que  $\text{D}$  se seleccione entre las estructuras 56 a 78. Ar también puede comprender uno de un 1,4-fenileno, un bifenil-4,4'-diil, un terfen-4,4''-diil, un naftaleno-1,4-diil, un tiofeno-2,5-diil, un pirimidina-2,5-diil, un perileno-3,10-diil, un pireno-2,7-diil, un 2,2'-ditiofen-5,5'-diil, un oxazol-2,5-diil, un tieno[3,2-b]tiofeno-2,5-diil, un ditiemo[3,2-b:2',3'-d]tiofeno-2,6-diil, un tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-diil, un oxazolo[5,4-d]oxazol-2,5-diil, un tiazolo[5,4-d]oxazol-2,5-diil, un tiazolo[4,5-d]tiazol-2,5-diil, un oxazolo[4,5-d]oxazol-2,5-diil, un tiazolo[4,5-d]oxazol-2,5-diil, 2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil, o un diradical imidazol[4,5-d]imidazol-2,5-diil o un enlace sencillo. Las unidades Ar y T del núcleo molecular A pueden estar concatenadas juntas de una manera sustancialmente lineal.
- 6 S en la estructura 1 puede representar un separador flexible que comprende una cadena de átomos en enlace sencillo. La cadena puede comprender una cadena de alquilo. La cadena de alquilo puede contener uno o más heteroátomos.

B puede representar un grupo químico de reticulación, el cual puede ser un grupo metacrilato, un grupo 1,4-pentadien-3-il, un grupo etacrilato, un grupo viniloxi, un grupo alquilviniloxi, un grupo etilmaleato, un grupo etilfumarato, un grupo N-maleimido, un grupo vinilmaleato, un grupo vinilfumarato o un grupo N-(2-viniloximaleimido).

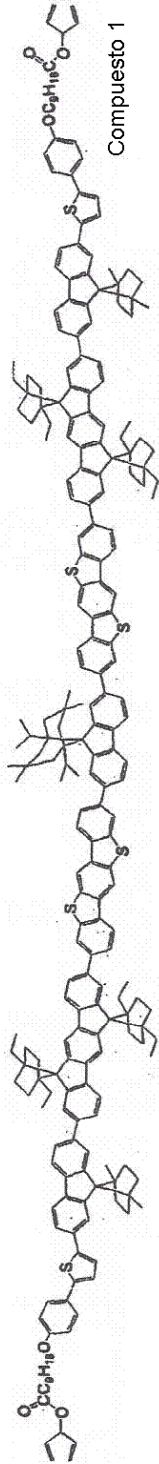


## ES 2 556 240 T3

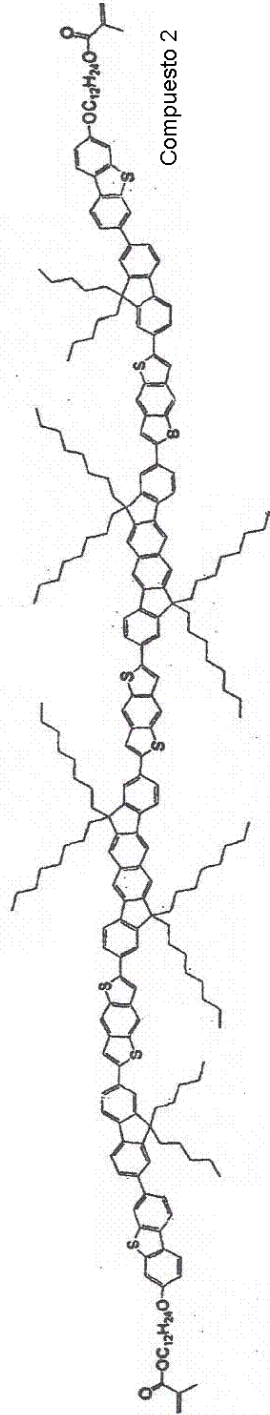
En la estructura 2 el valor de  $p$  es de 1 a 5. En la estructura uno de los valores de  $n$  y  $m$  están independientemente seleccionados entre 1 a 3 y se mantiene la naturaleza sustancialmente lineal de la molécula.

6 Cuando, en los sistemas T de anillo aromático condensado, los anillos de tiofeno están fusionados con uno o más anillos de benceno adyacentes, la presencia de los anillos de benceno aumenta la estabilidad química de estos sistemas de anillo condensados a la misma vez que están presentes los dos o más anillos de tiofeno que se requieren para mover apropiadamente hacia el rojo la longitud de onda de la salida de luz luminiscente.

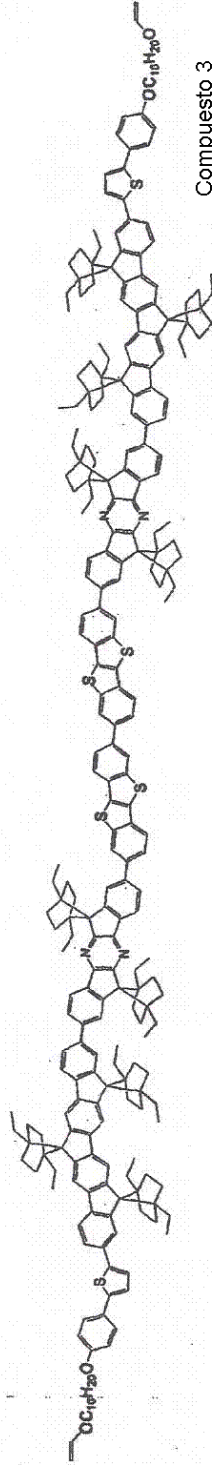
Las estructuras ejemplos de estos materiales descritos en la presente memoria son:



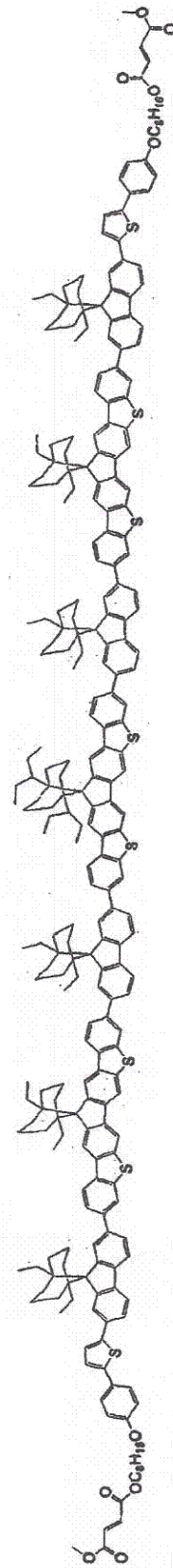
Compuesto 1



Compuesto 2



Compuesto 3



Compuesto 4

REIVINDICACIONES

1. Compuestos OLED de la estructura general:



Estructura 1

6 en donde:

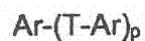
A representa un núcleo molecular aromático lineal;

S representa una unidad separadora flexible que comprende una cadena de alquilo, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos;

B representa un grupo de reticulación; y

n y m independientemente se seleccionan entre 1 a 3;

12 caracterizados por que el núcleo molecular en forma de barra A comprende la estructura:

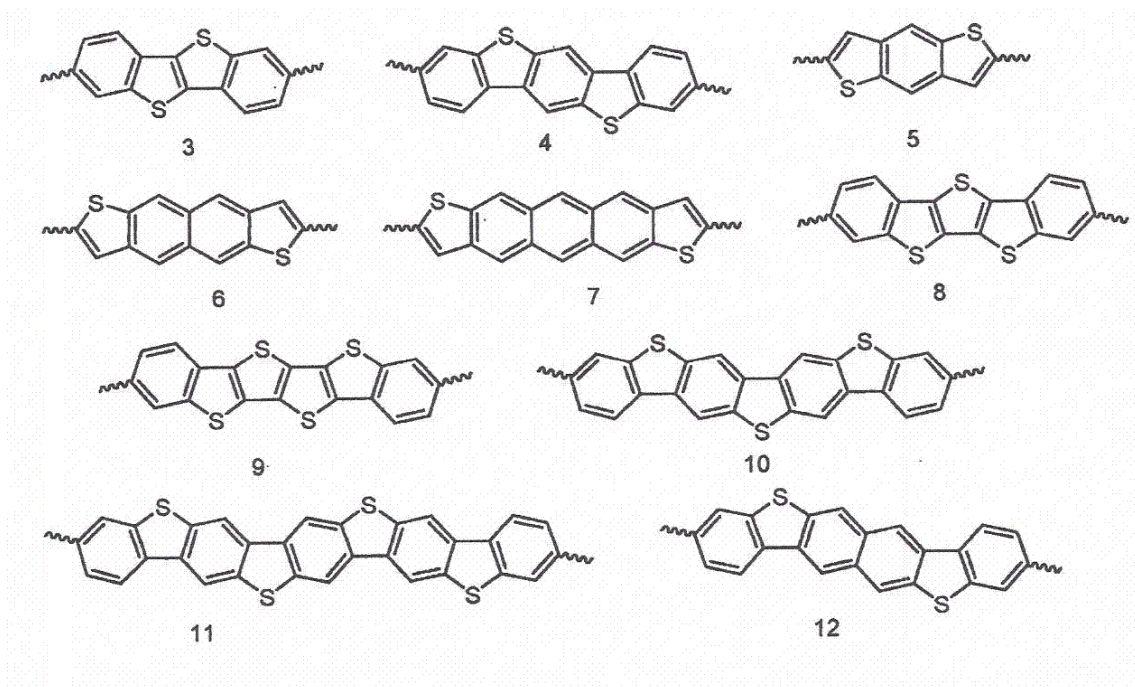


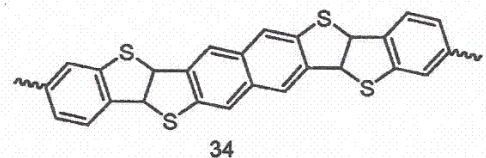
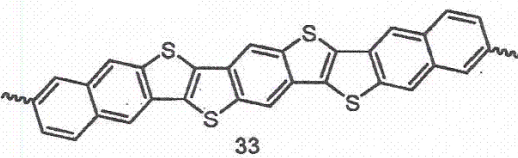
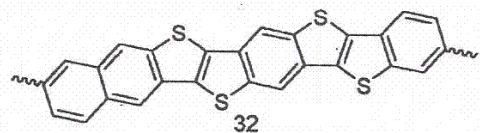
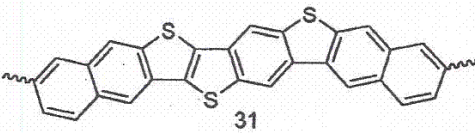
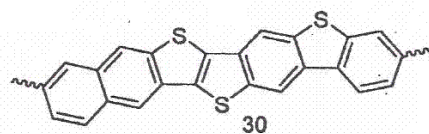
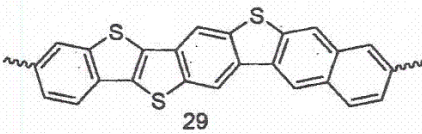
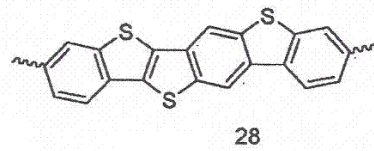
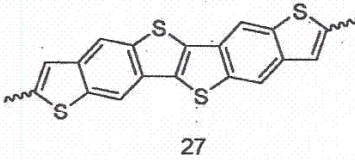
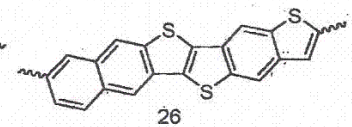
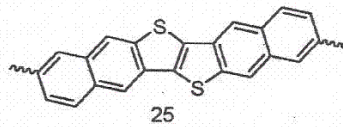
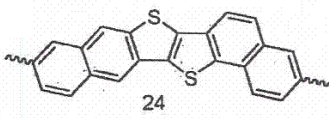
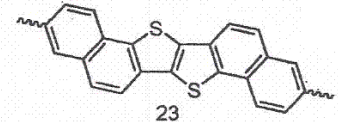
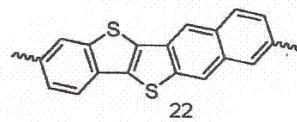
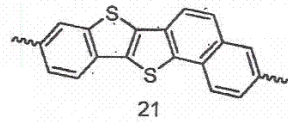
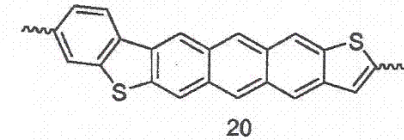
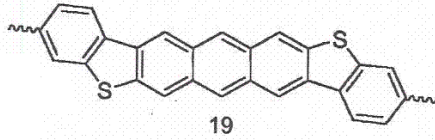
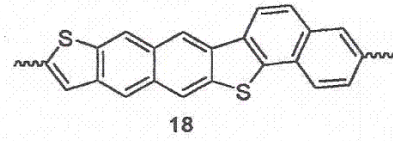
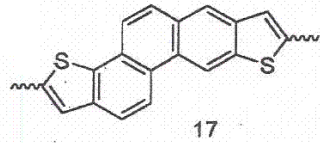
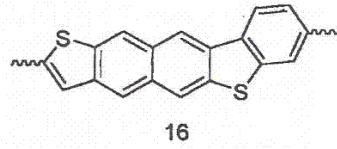
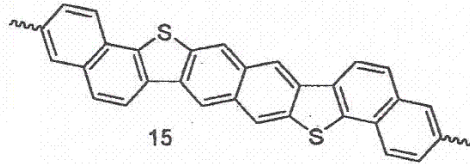
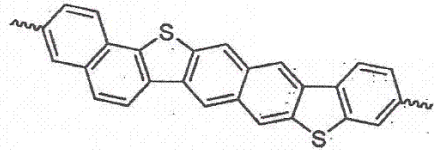
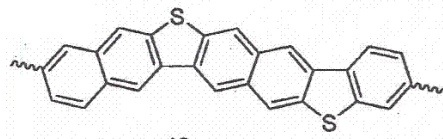
Estructura 2

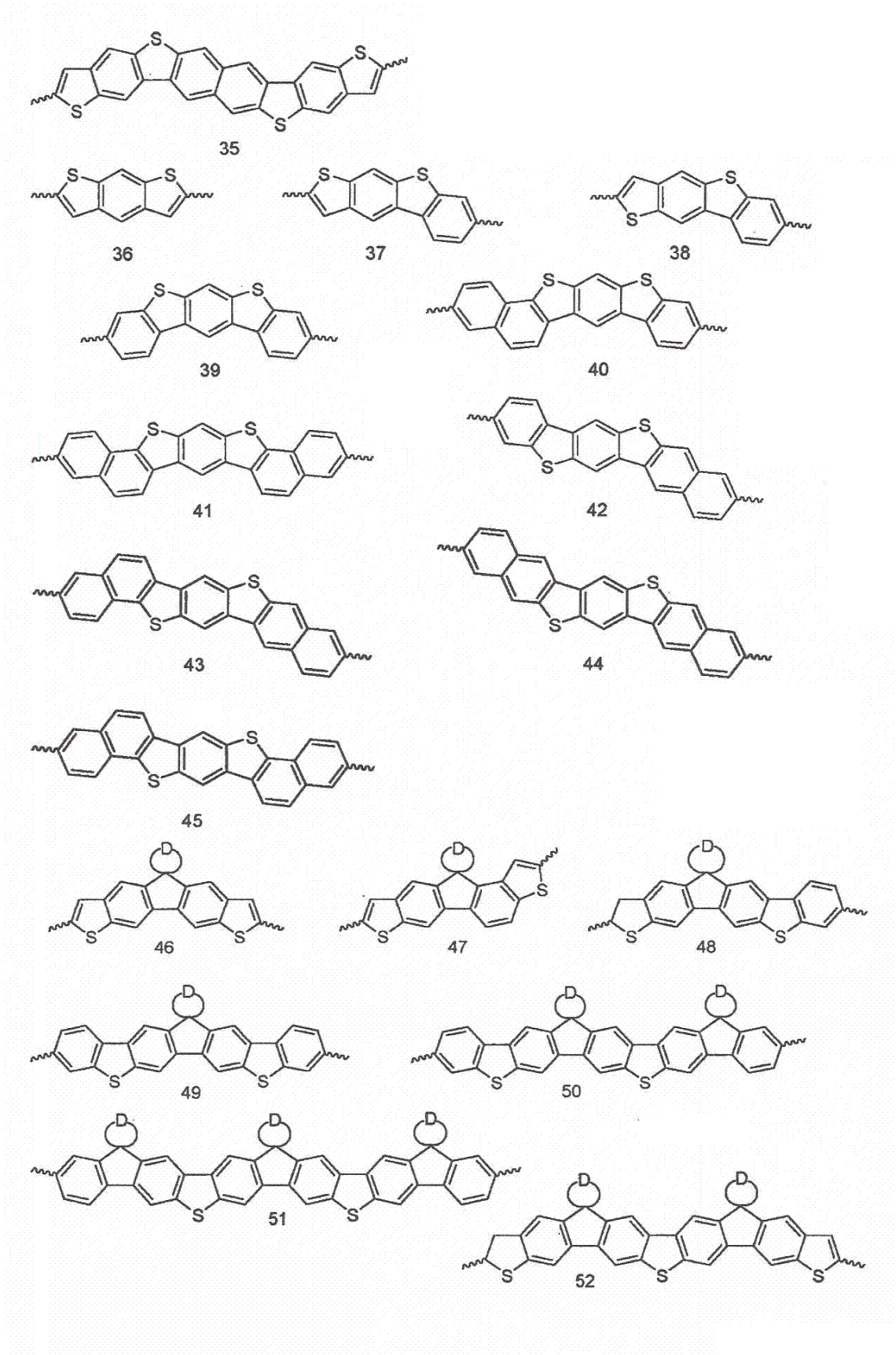
en donde:

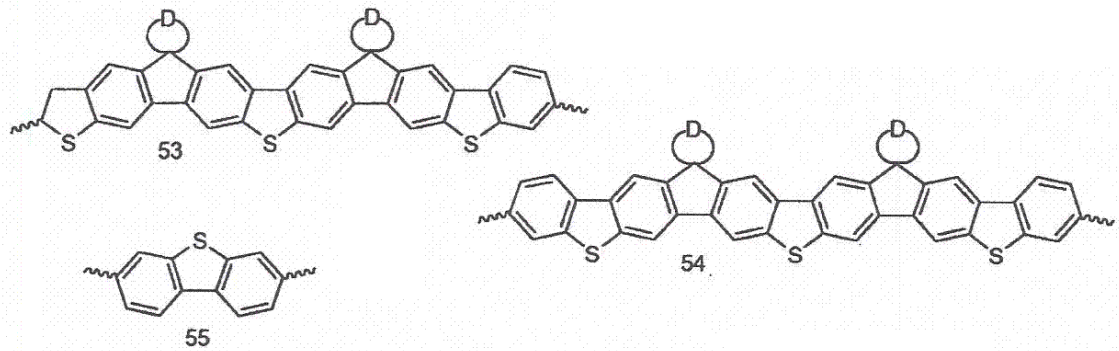
p es de 1 a 5;

18 Ar es un diradical aromático, un diradical heteroaromático, un enlace sencillo, o más de uno de los anteriores concatenados juntos en una cadena sustancialmente lineal, y T comprende un diradical seleccionado entre:

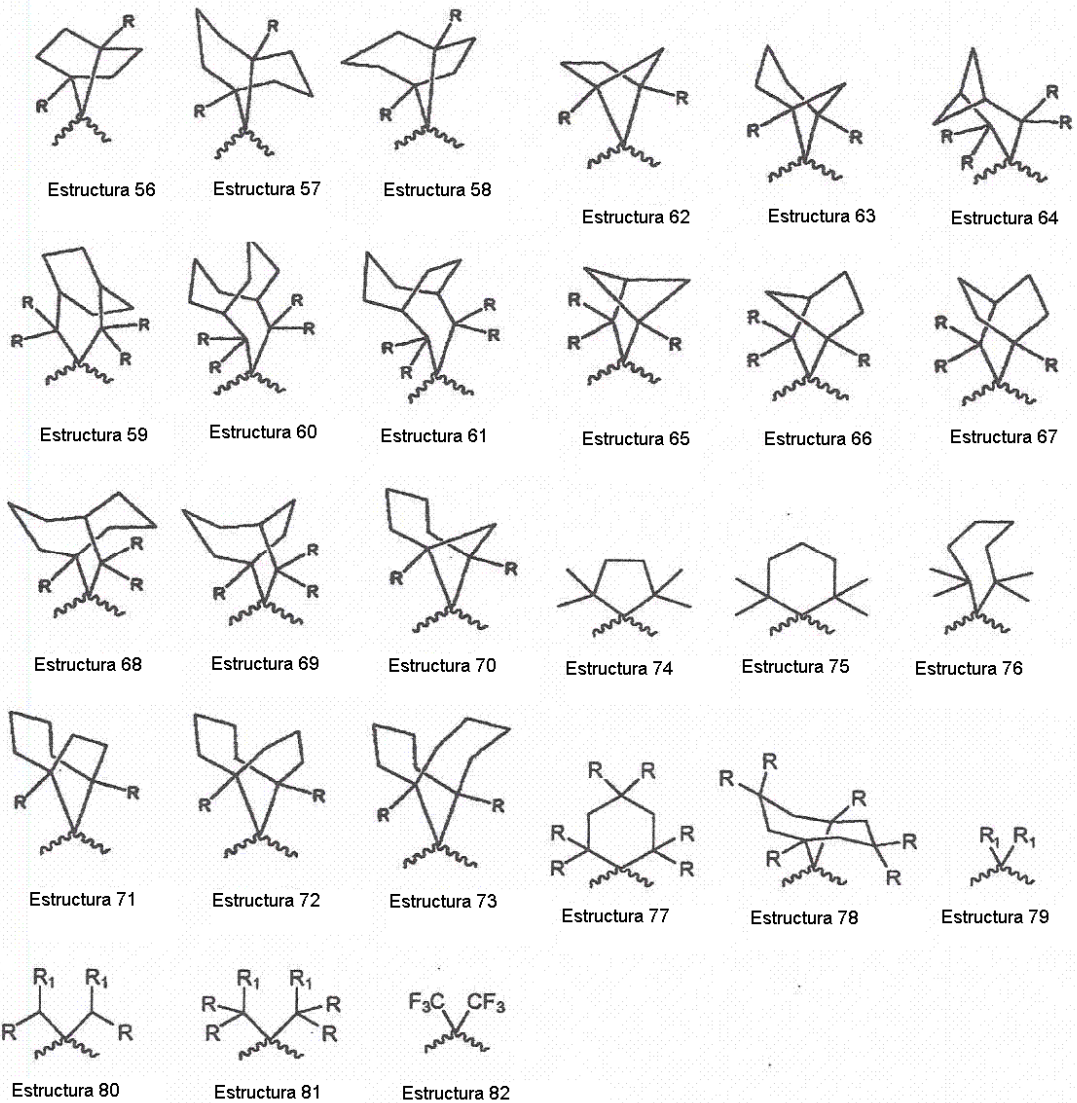








en donde el sustituyente  $\text{D}$  en cada ocurrencia se selecciona independientemente entre:

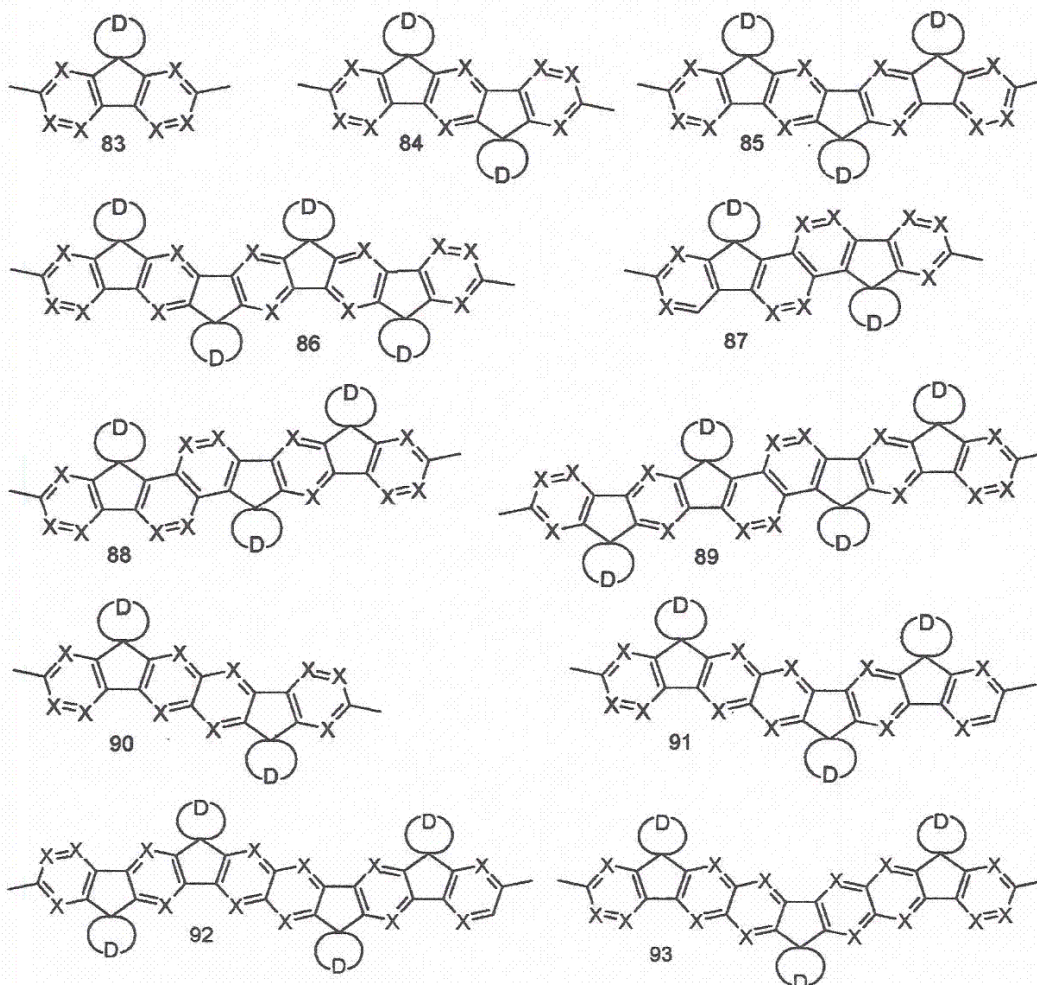


R comprende un grupo alquilo; y

$R_1$  independientemente en cada ocurrencia comprende una cadena ramificada, lineal, o grupo alquilo cíclico con 3 a 12 átomos de carbono, los cuales están no sustituidos, o mono- o poli-sustituidos con F, Cl, Br, I o CN;

en donde al menos un Ar se selecciona entre el grupo que comprende:





en donde  $\textcircled{D}$  en cada ocurrencia se selecciona independientemente entre las estructuras 56 a 82, y X en cada ocurrencia comprende -CH- o -N-.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el grupo alquilo R comprende un grupo metilo, un etilo, un propilo, un butilo, un isopropilo, un sec-butilo, un isobutilo, un terc-butilo, un 2-amilo, un 3-amilo, un 2-metil-2-butilo, un 3-metil-3-amilo, un 3-etil-3-amilo, o un neo-pentilo.
3. Un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en donde el grupo T comprende una cualquiera de las estructuras 3 a 45.
4. Un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en donde el grupo T comprende la estructura 55.
5. Un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en donde el grupo T comprende una cualquiera de las estructuras 46 a 54.
6. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el grupo espiro o bicicloespiro comprende una cualquiera de las estructuras 56 a 78.
7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el grupo B de reticulación comprende un grupo metacrilato, un grupo 1,4-pentadien-3-il, un grupo etacrilato, un grupo viniloxi, un grupo alquilviniloxi, un grupo etilmaleato, un grupo etilfumarato, un grupo N-maleimido, un grupo vinilmaleato, un grupo vinilfumarato, o un grupo N-(2-viniloximaleimido).
8. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde los grupos Ar no seleccionados entre las estructuras 83 a 93 comprenden un 1,4-fenileno, un bifenil-4,4'-diil, un terfen-4,4''-diil, un naftaleno-1,4-diil, un tiofeno-2,5-diil, un pirimidina-2,5-diil, un perileno-3,10-diil, un pireno-2,7-diil, un 2,2'-ditiofen-5,5'-diil, un oxazol-2,5-diil, un tieno[3,2-b]tiofeno-2,5-diil, un ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno-2,6-diil, un tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-diil, un oxazolo[5,4-d]oxazol-2,5-diil, un tiazolo[5,4-d]oxazol-2,5-diil, un tiazolo[4,5-d]tiazol-2,5-diil, un oxazolo[4,5-d]oxazol-2,5-diil, un tiazolo[4,5-d]oxazol-2,5-diil, un 2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil, o un diradical imidazol[4,5-d]imidazol-2,5-diil o un enlace sencillo.