

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juni 2008 (19.06.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/071376 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 211/54 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
G03C 1/73 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(74) Anwalt: NENNING, Peter; Riesaer Strasse 164, 04319
Leipzig (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/010762

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Dezember 2007 (11.12.2007)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 059 215.8

13. Dezember 2006 (13.12.2006) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

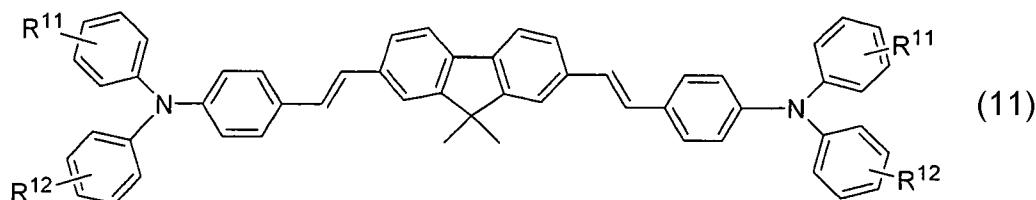
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: ARYLAMINE-SUBSTITUTED DIVINYL FLUORENES AND THEIR USE FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC APPLICATIONS, AND FOR OLEDs (ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES)

(54) Bezeichnung: ARYLAMINSUBSTITUIERTE DIVINYLFLUORENE UND IHRE NUTZUNG FÜR ELEKTROFOTOGRAFISCHE ANWENDUNGEN UND FÜR OLEDs (ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES)



WO 2008/071376 A1

(57) Abstract: The invention relates to arylamine-substituted divinyl fluorenes. The invention is based on the object of providing photoconductors having good durability, high sensitivity, and low residual potential. The task is to detect new perforated conductors, which can be used in electrophotography, for copying, and in the OLED field. The task is solved by the production of the title compounds, particularly of the formula (11).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft arylaminsubstituierte Divinylfluorene. Die Erfindung hat das Ziel, Fotoleiter mit guter Haltbarkeit, hoher Empfindlichkeit und geringem Restpotential anzugeben. Es ist die Aufgabe gestellt, neue Lochleiter aufzufinden, die in der Elektrofotografie, im Kopierwesen und im OLED-Bereich eingesetzt werden können. Die Aufgabe wird gelöst durch die Herstellung der Titelverbindungen, insbesondere der Formel (11).

Arylaminsubstituierte Divinylfluorene und ihre Nutzung für elektrofotografische Anwendungen und für OLEDs (Organic Light Emitting Devices)

Die Erfindung betrifft neue Arylaminderivate des Divinylfluorens sowie ihre Nutzung für elektrofotografische Anwendungen und für organische Leuchtdioden sowie für neue Materialien und Wirkstoffe.

Der Einsatz von Triarylaminen in der Elektrofotografie ist hinlänglich bekannt. Weiterhin wurde festgestellt, dass triarylaminlderivatisierte Lochleiter (Defektelektronenleiter) mit verlängertem π -Konjugationssystem, welches durch den Einbau von Vinyl-, Butadienyl- und Styrylgruppen erhalten wird, gegenüber denjenigen ohne Verlängerung oft eine wesentlich höhere Löcherbeweglichkeit besitzen (EP795791 Mitsubishi Chemical). Die Erhöhung der Löcherbeweglichkeit in Ladungstransportmaterialien ist von grundlegender Bedeutung für die Erhöhung der Effizienz der Elektrofotografie in Laserdruckern- und Kopierern sowie der Elektrolumineszens in OLEDs.

Es ist festgestellt worden, dass eine geringe Löcherbeweglichkeit in der Ladungstransportschicht die Empfindlichkeit der bildgebenden Einheit von Laser-drucker- und Kopierer herabsetzt und das Restpotential anhebt (DE19829055). Durch den Abfall der Empfindlichkeit und den Anstieg des Restpotentials wird eine verringerte Druckdichte erzielt. Es ist auch bekannt, dass die Löcherbeweglichkeit in der Ladungstransportschicht herabgesetzt ist, wenn die Konzentration des Ladungstransportmittels im Bindematerial, welches üblicherweise ein Polycarbonat ist, verringert wird. Um dies zu umgehen, wird die Konzentration an Ladungstransportmaterial erhöht, was jedoch eine schnellere Abnutzung der Ladungstransportschicht bewirkt. Es wurde festgestellt, dass die angegebenen Schwierigkeiten überwunden werden können, wenn man ein Bindemittelharz mit hohem Molekulargewicht verwendet. Hochmolekulare Harze besitzen jedoch in den meisten Lösungsmitteln eine begrenzte Löslichkeit, was Defekte wie Wolkenbildung im fotoleitenden Film nach sich zieht, wenn dieser durch die Tauchmethode gebildet wird. Dies setzt die Produktivität des Fotoleiters beträchtlich herab.

Es ist daher naheliegend, Lochleitermaterialien mit wesentlich höherer Defektelektronenbeweglichkeit als die der Standardlochleiter wie beispielsweise TPD (N,N'-Diphenyl-N,N'-di-m-tolyl-benzidin) oder N,N'-Diphenyl-N,N'-di-naphth-1-yl-benzidin

(α -NPD) zu verwenden. Damit kann die Konzentration an Ladungstransport-material herabgesetzt und somit die Stabilität der Lochtransportschicht erhöht werden. Von Vorteil ist auch, dass durch Einsatz von Lochleitern mit hoher Beweglichkeit die Druckgeschwindigkeit erhöht wird.

Für eine effiziente Elektrolumineszenz in Heterostruktur-OLEDs sind ausbalancierte Loch- und Elektronenstromdichten in den jeweiligen Ladungstransportmaterialien erforderlich. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit die Quantenausbeute der Elektrolumineszenz könnten beträchtlich erhöht werden, wenn die Defektelektronenbeweglichkeit in der Lochtransportschicht mit der Elektronenbeweglichkeit in der Elektronentransportschicht einhergeht. Der Einbau zusätzlicher Vinyl-, Butadienyl- und Styrylgruppen in die Grundstruktur der Lochleiter sollte eine Feinabstimmung der Löcherbeweglichkeiten und somit eine optimale Anpassung an die Elektronenbeweglichkeiten bewirken.

9,9-Dialkyl-N,N,N',N'-tetraryl-9H-fluoren-2,7-diamine, in denen die Triarylamingruppe Teil des Fluorengrundgerüsts ist und die über raumgreifende, sterisch anspruchsvolle Substituenten zur Erzielung einer hohen Glasübergangstemperatur verfügen, werden in US 2005/0067951A1 (Richter, Lischewski, Sensient) beansprucht. Diese eignen sich als Lochleitermaterialien für die Elektrofotografie und für OLED-Anwendungen. Neue Divinylfluorenverbindungen, welche als optische Aufheller, Sensibilisatoren für lichtempfindliche Materialien oder Ausgangsstoffe für polymere Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung finden, werden in US2006/0022193A1 beansprucht. Gegenstand dieser Patentschrift ist auch die Synthese von Divinylfluorenverbindungen. Ausgehend von Fluoren wird mittels Alkylbromid und Natriumhydrid eine Dialkylierung des C-9-Atoms vorgenommen. Daran schließt sich die Umsetzung mit Paraformaldehyd und Bromwasserstoff in Essigsäure zum entsprechenden 2,7-Bis(bromomethyl)-9,9-dialkylfluoren an. Dieses wird mittels Triethylphosphit zum 2,7-Bis(diethylphosphonatomethyl)-9,9-dialkylfluoren umgesetzt. In einer anschließenden Wittig-Horner-Olefinierung werden diese mit einem Aldehyd oder Keton in Gegenwart einer Base zu den entsprechenden 9,9-Dialkyl-2,7-divinyl-9H-fluorenen umgesetzt.

In DE 102005036696 wurden bereits Carbaldehyd- und acrylaldehydsubstituierte Arylamine und deren Acetale, als Vorstufen insbesondere für elektrofotografische

Anwendungen und für OLEDs sowie für neue Materialien und Wirkstoffe vorgeschlagen.

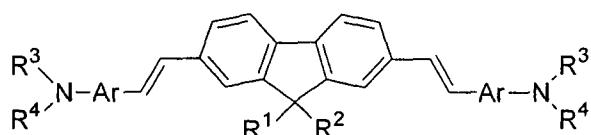
Ziel der Erfindung ist ein abnutzungsbeständiger Fotoleiter mit ausgezeichneter Haltbarkeit, hoher Empfindlichkeit und geringem Restpotential

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Verbindungen herzustellen und ihren Einsatz als Lochleiter mit wesentlich verbesserten Lochleiterbeweglichkeiten vorzuschlagen. Diese Verbindungen sollen als Stoffe neu sein oder – sofern bekannt – für die vorgesehene Aufgabenstellung bisher nicht in Erwägung gezogen worden sein.

Der Erfindung liegt die wissenschaftliche Idee zugrunde, durch Einfügen von Gruppen mit gut polarisierbaren π -Elektronen - wie Vinyl-Gruppen - in Arylaminostrukturen, die in direkter Konjugation mit einem Fluorenmolekül stehen, neue potentielle Lochleiter zu schaffen mit hohen Lochleiterbeweglichkeiten und Eignung für elektrofotografische Applikationen.

Als geeignete Kandidaten erweisen sich hierbei Triarylaminlderivate des Divinylfluorens.

Die vorliegende Erfindung beansprucht als Stoffe Verbindungen der Formel 1 sowie deren Anwendung in der Elektrofotografie, in OLEDs sowie für neue Wirkstoffe und Materialien.



1

Dabei gelten folgende Festlegungen:

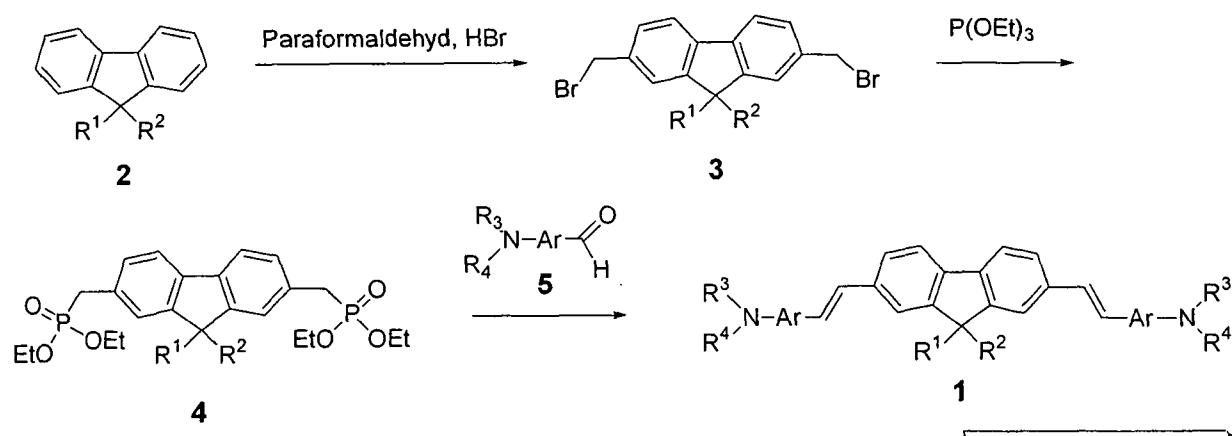
Die Gruppe Ar in der allgemeinen chemischen Formel 1 stellt eine homoaromatische oder heteroaromatische Gruppe dar, die ggf. benzoanneliert sein kann, beispielsweise Phenyl-, Naphthylen-, Thienylen-, Furylen- oder Anthracenylen-Einheiten, ggf.

substituiert durch Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppen, Biphenylen-Einheiten gemäß Formel 6, Fluorenylen-, Dibenzofuranylen-, Dibenzothiophenylen-, Carbazolylen- oder Dibenzosilolylen-Einheiten gemäß Formel 7, wobei die Einheit A aus folgenden Strukturen ausgewählt ist.

R^1 und R^2 sind unabhängig voneinander eine verzweigte oder lineare Alkylgruppe (C_1 bis C_{20} Alkylgruppe), eine verzweigte oder linear ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, eine Cycloalkylgruppe (z.B. Cyclohexylgruppe) oder eine Arylgruppe (z.B. Phenyl-, Alkylphenyl-, Naphthyl-, Alkylnaphthyl-, Biphenylyl, Alkylbiphenylyl-, Stilbenyl- oder Tolanylgruppe), eine verzweigte oder lineare Alkoxygruppe.

R^3 und R^4 sind unabhängig voneinander Phenyl, Alkylphenyl, insbesondere Methylphenyl, Biphenylyl, Alkylbiphenyl, Naphthyl, Alkylnaphthyl, Phenanthrenyl, Alkylphenanthrenyl, Anthracenyl, Alkylanthracenyl, Fluorenyl, Alkylfluorenyl, Triaryl-methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl.

Die Verbindungen können gemäß Formelschema 1 synthetisiert werden.

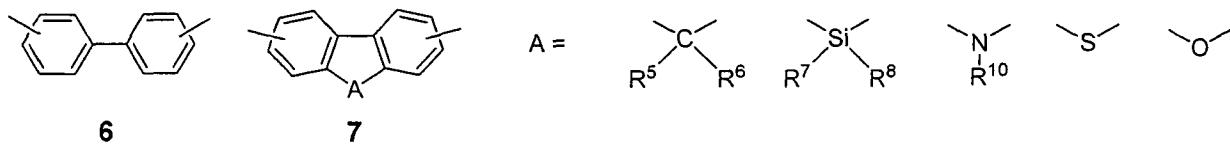


9,9-Dialkylfluoren **2** wird 2,7-bishalomethyliert unter Verwendung von Paraformaldehyd und HBr. Das Zwischenprodukt **3** wird im zweiten Schritt mit Triethylphosphit zum entsprechenden 2,7-Bis(dialkylphosphonatomethyl)-9,9-dialkylfluoren **4** umgesetzt, welches im dritten Schritt durch Umsetzung mit einem aromatischen Aldehyd das gewünschte 2,7-Divinylfluoren **1** liefert. Diese Umsetzungen erfolgen analog der Vorschrift in US2006/0022193A1. Damit kann kein Verfahrensschutz für die Synthe-

se von Divinylfluorenens erhoben werden. Es wird jedoch Stoffschatz für die auf diesem Wege zugänglichen Triarylaminlderivate des 2,7-Divinyl-9H-fluorens **1** erhoben, welche in US2006/0022193A1 nicht beansprucht werden. Für die dort beschriebenen Umsetzungen nach Wittig-Horner werden keine unterschiedlich substituierten Diarylaminobenzaldehyde **5**, insbesondere verschieden substituierte Diphenylaminobenzaldehyde, beansprucht.

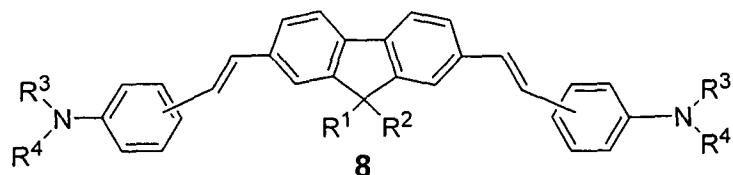
Dabei gilt für die Aldehyde des Triarylamins **5**:

Die Gruppe Ar in der allgemeinen chemischen Formel **5** stellt eine homoaromatische oder heteroaromatische Gruppe dar, die ggf. benzoanneliert sein kann, beispielsweise Phenyl-, Naphthylen-, Thienylen-, Furylen- oder Anthracenylen-Einheiten, ggf. substituiert durch Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppen, Biphenylen-Einheiten gemäß Formel **6**, Fluorenylen-, Dibenzofuranylen-, Dibenzothiophenylen-, Carbazolylen- oder Dibenzosilolylen-Einheiten gemäß Formel **7**, wobei die Einheit A aus folgenden Strukturen ausgewählt ist.



R^3 und R^4 sind unabhängig voneinander Phenyl, Alkylphenyl, insbesondere Methylphenyl, Biphenylyl, Alkylbiphenyl, Naphthyl, Alkylnaphthyl, Phenanthrenyl, Alkylphenanthrenyl, Anthracenyl, Alkylanthracenyl, Fluorenyl, Alkylfluorenyl, Triaryl-methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl.

In einer ersten Ausführungsform sind Verbindungen der Formel **8** beansprucht:

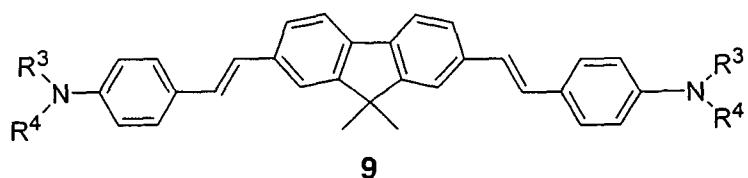


Dabei gilt:

R¹ und R² sind unabhängig voneinander eine verzweigte oder lineare Alkylgruppe (C₁ bis C₂₀ Alkylgruppe), eine verzweigte oder linear ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, eine Cycloalkylgruppe (z.B. Cyclohexylgruppe) oder eine Arylgruppe (z.B. Phenyl-, Alkylphenyl-, Naphthyl-, Alkylnaphthyl-, Biphenylyl, Alkylbiphenylyl-, Stilbenyl- oder Tolanylgruppe), eine verzweigte oder lineare Alkoxygruppe.

R³ und R⁴ sind unabhängig voneinander Phenyl, Alkylphenyl, insbesondere Methylphenyl, Biphenylyl, Alkylbiphenyl, Naphthyl, Alkylnaphthyl, Phenanthrenyl, Alkylphenanthrenyl, Anthracenyl, Alkylanthracenyl, Fluorenyl, Alkylfluorenyl, Triaryl-methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl.

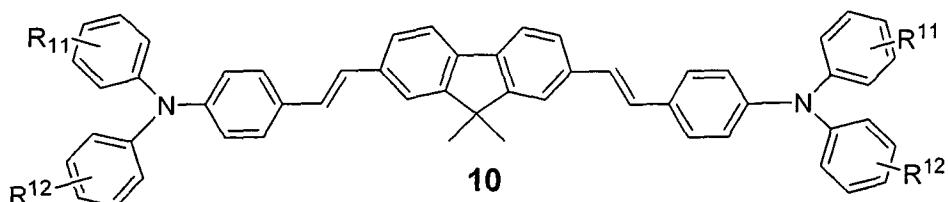
In einer ersten bevorzugten Ausführungsform sind Verbindungen der Formel 9 beansprucht:



Dabei gilt:

R³ und R⁴ sind unabhängig voneinander Phenyl, Alkylphenyl, insbesondere Methylphenyl, Biphenylyl, Alkylbiphenyl, Naphthyl, Alkylnaphthyl, Phenanthrenyl, Alkylphenanthrenyl, Anthracenyl, Alkylanthracenyl, Fluorenyl, Alkylfluorenyl, Triaryl-methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl.

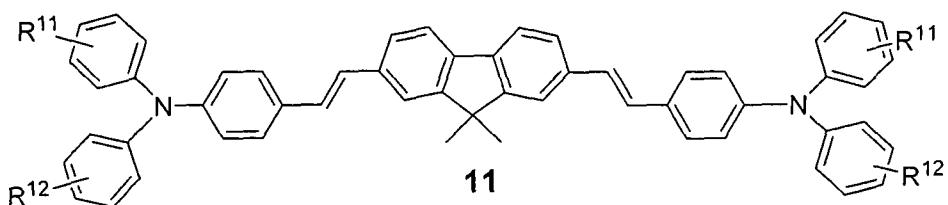
Bevorzugter sind Verbindungen der Formel 10:



R¹¹ und R¹² sind unabhängig voneinander H, eine verzweigte oder lineare Alkylgruppe (C₁ bis C₂₀ Alkylgruppe), eine verzweigte oder linear ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, eine Cycloalkylgruppe (z.B. Cyclohexylgruppe) oder eine Arylgruppe

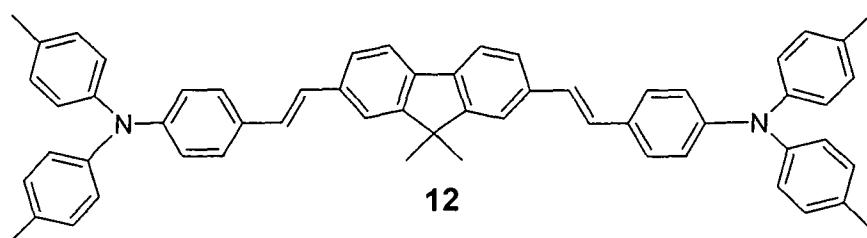
(z.B. Phenyl-, Alkylphenyl-, Naphthyl-, Alkynaphthyl-, Biphenylyl, Alkylbiphenylyl-, Stilbenyl- oder Tolanylgruppe), eine verzweigte oder lineare Alkoxygruppe.

Noch bevorzugter sind Verbindungen der Formel 11, wobei gilt:



R¹¹ und R¹² sind unabhängig voneinander H oder eine Methylgruppe, die sich in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung zur Aminogruppe befinden kann.

Am meisten bevorzugt ist die Verbindung der Formel 12, in der R¹¹ und R¹² jeweils eine Methylgruppe in *para*-Stellung zur Aminogruppe darstellt.



Die Erfindung soll an Beispielen erläutert werden.

Beispiel 1:

2,7-Bis(bromomethyl)-9,9-dimethylfluorene 3:

In einem 250 ml Sulfierkolben mit Innenthermometer wurden feinpulverisiertes 9,9-Dimethylfluoren (Sensient, 20,0 g, 102,9 mmol) und Paraformaldehyd (15,0 g, 500 mmol) vorgelegt. Dann wurden 100 ml 33%-ige HBr in Eisessig und ein Magnetrührstab zugegeben. Der Kolben wurde mit Stopfen verschlossen und für 30 h bei 45 °C gerührt. Der gebildete weiße Feststoff wurde abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser (2 x 25 ml) und eiskaltem Methanol (2 x 20 ml) gewaschen. Schließlich wurde aus Eisessig umkristallisiert. Nach dem Erkalten wurde über Nacht stehengelassen, abgesaugt und nochmals mit eiskaltem Methanol (2 x 20 ml) gewaschen. Nach

dem Stehen über Nacht bei Raumtemperatur und 8 Stunden Aufenthalt im Trockenschrank bei 70 °C wurden 25,02 g (65,8 mmol, 64 %) eines weißen Feststoffes erhalten (DC: Cyclohexan : Dichlormethan = 5 : 1, R_f = 0,45).

Beispiel 2:

2,7-Bis(diethoxyphosphinylmethyl)-9,9-dimethylfluorene 4:

2,7-Bis(bromomethyl)-9,9-dimethylfluorene (25,00 g, 66 mmol) und 25 ml Triethylphosphit (150 mmol) werden in einen 100 ml Dreihalskolben mit Kreuzrührstab, Argon-Einlaß, Innenthermometer und Destillationsbrücke mit Vigreuxkolonne unter Argonspülung eingegeben. Es wird das unterstehende Ölbad vorsichtig auf 120-125°C erwärmt. Bei 65-70°C setzte Gasentwicklung ein und es bildete sich ein klares, rührbares Gemisch. Unter leichtem Argonstrom wurde das Ethylbromid bei 75-80°C abdestilliert. Nach der Destillation der Hauptmenge Ethylbromid wurde noch eine Stunde auf 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 100°C Ölbadtemperatur und unter fortlaufendem Rühren wurde der Argonstrom abgestellt und eine Membranpumpe angeschlossen, um überschüssiges Triethylphosphit zu entfernen. Dazu wurde die Ölbadtemperatur auf 150-160°C erhöht. Nachdem kein Triethylphosphit mehr überdestilliert, wurde die Ölpumpe entfernt und erneut Argon überspült. Nach Abkühlen auf 70°C wurde in eine Kristallisierschale gegossen. Es bildete sich eine zähe, sirupöse, klare Flüssigkeit (31,2 g, 63,1 mmol, 95,6 %). Da nach mehrstündigem Stehen und Reiben mit dem Glasstab sowie Animpfen keine Kristallisation eintrat, wurde dieses Rohprodukt für die nachfolgende Umsetzung eingesetzt.

Beispiel 3:

2,7-Bis-(4-di-p-tolylaminophenylethenyl)-9,9-dimethyl-9H-fluorene (MH15) 1:

In einem 1l-Zweihalskolben, der mit Magnetrührkern, Gaseinleitungsrohr und Trockenrohr versehen ist, werden nacheinander 2,7-Bis(diethoxyphosphinylmethyl)-9,9-dimethylfluorene (31,2 g, 63,1 mmol) und Dimethylformamid (431 ml) vorgelegt und unter strömenden Argon 10 Minuten gerührt. Unter fortgesetztem Rühren und Argonspülung wurde der Aldehyd (Sensient, 38,1 g, 126,3 mmol) zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung wurde von außen mit Eis gekühlt und dann portionsweise *tert*-BuOK (16,94 g, 151,0 mmol) zugegeben. Unter fortlaufender Argonspülung wurde unter

Eiskühlung 45 Minuten und danach bei Raumtemperatur für 20 Stunden weiter gerührt. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst dunkelrotbraun, später grün und bildet mit der Zeit eine Suspension. Die Zielverbindung wurde dann mit dem dreifachen Volumen Methanol (1100 ml) ausgefällt. Dabei wurde für eine Stunde unter Eiskühlung gerührt. Es wird über eine große Fritte abgesaugt, dreimal mit je 150 ml Methanol gewaschen und über Nacht im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet. Es wurden 44,2 g (56 mmol) (89%) eines gelben Feststoffes (Rohprodukt) erhalten, welches dann einer Säulen-Chromatographie unterzogen wurde. Dazu wurde eine Chromatographiesäule 100 cm x 12 cm der Firma Neubert sowie Kieselgel 60 (0,063 -0,2 mm) der Firma Merck verwendet. Als Eluent diente ein Gemisch aus Cyclohexan und Toluol (2:1). Zur Füllung der Säule wurden ca. 4 kg Kieselgel mit 9 Liter Eluentgemisch in mehreren Portionen angemaischt. Danach wurde eine Schicht Seesand (2 cm) vorsichtig aufgetragen. In der Zwischenzeit wurde das Rohprodukt in 1,5 Liter Toluol gelöst und mit 300 g Kieselgel vermischt. Es wurde bis zur Trockene am Rotationsverdampfer einrotiert und das Feststoff-Kieselgel-Gemisch vorsichtig über der Sandschicht positioniert. Danach wurde weiteres Eluentgemisch (Cyclohexan : Toluol = 2 : 1) zugesetzt und schließlich noch eine zweite Sandschicht (2 cm) aufgetragen. Die Säule wurde vorsichtig mit weiterem Eluent aufgefüllt. Die Laufzeit der Säule betrug 4 Stunden und es wurden 22 Liter Cyclohexan sowie 11 Liter Toluol verbraucht. Es wurden Fraktionen von jeweils 1 Liter abgenommen. Das Zielprodukt hatte einen R_f -Wert von 0,89. Es wurden nur die Fraktionen gesammelt, die bei der Dünnschichtchromatographie einen deutlich gelben Fleck zeigten. Die Vorlauffraktionen mit leicht bräunlichem Spot, welcher dem Hauptspot unmittelbar überlagert war, wurden verworfen. Abtrennen des Lösungsmittels lieferte 37,4 g eines gelben Feststoffes, welcher im Anschluß für 12 Stunden bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet wurde. Schließlich wurden 36,4 g (73%) eines gelben, kristallinen Feststoffes erhalten (Schmelzpunkt 242-245 °C).

Beispiel 4:**Löslichkeitsuntersuchungen und Reinigung:**

Verbindung 12 erfüllt das von der Industrie vorgegebene Löslichkeitskriterium von 1 g Substanz/6 ml Methylenechlorid oder THF. Von dieser Verbindung wurde eine Maßstabsvergrößerung auf 35 g durchgeführt. Die Verbindung wurde durch konventionel-

le Reinigungsverfahren wie z. B. Umkristallisation oder Säulenchromatographie auf eine HPLC-Reinheit von >99,5 % gebracht.

Beispiel 5:

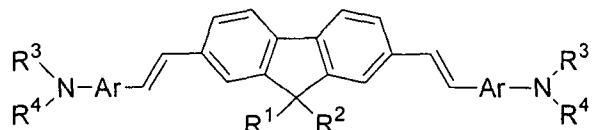
Herstellung der Lochleiterschichten und Elektrophotographische Testungen

Die elektrofotografischen Eigenschaften des hergestellten Lochleiters wurden in einem Doppelschichtsystem durch den Kooperationspartner bestimmt. Dazu wurde eine aluminisierte Polyesterunterlage mit einer Dispersion von Y-Titanylphtalocyanin in Polycarbonat/Methylenchlorid beschichtet. Die auf diese Weise nach dem Trocknen erzeugte Ladungserzeugungsschicht wurde mit einer Lösung des entsprechenden Lochleiters in Polycarbonat/Methylenchlorid beschichtet und nach dem Trocknen vermessen.

Zur Bestimmung der elektrophotographischen Kenndaten wurde die zu testende Schichtenfolge im Dunkeln mit einem Korotrondraht negativ aufgeladen (U_0). Nach einer definierten Zeit wird das Device mit einer definierten Lichtmenge belichtet. Der Spannungsabfall bis zur Belichtung wird als Dunkelabfall (U_D) bezeichnet. Die Elektrophotographische Empfindlichkeit ergibt sich aus der Halbwertzeit des Entladungszyklus multipliziert mit der eingestrahlten Lichtintensität. Eine typische Entladungskurve ist in Abbildung 1 dargestellt. Für eine kommerzielle Nutzung muss mit der verwendeten Schichtenfolge eine elektrophotographische Empfindlichkeit von mindestens $0,5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ erreicht werden.

Patentansprüche

1. Arylaminsubstituierte Divinylfluorene der allgemeinen Formel 1



1

in welcher die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

Ar eine homoaromatische oder heteroaromatische Gruppe, ggf. benzoanneliert, Phenyl-, Naphthyl-, Thienyl-, Furyl- oder Anthracenylen, ggf. substituiert durch Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppen, Biphenyl-, Fluorenyl-, Dibenzofuranyl-, Dibenzothiophenylen-, Carbazol-, oder Dibenzosiloloylen-Einheiten

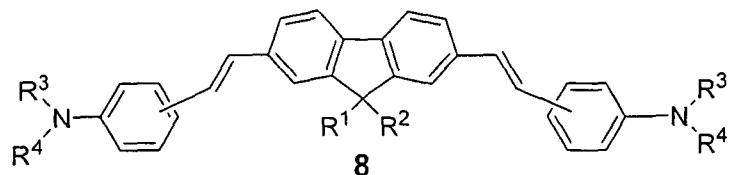
R¹ und R² sind unabhängig voneinander

eine verzweigte oder lineare Alkylgruppe (C₁ bis C₂₀ Alkylgruppe), eine verzweigte oder linear ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, eine Cycloalkylgruppe wie eine Cyclohexylgruppe oder eine Arylgruppe wie Phenyl-, Alkylphenyl-, Naphthyl-, Alkynaphthyl-, Biphenyl-, Alkylbiphenyl-, Stilbenyl- oder Tolanylgruppe, eine verzweigte oder lineare Alkoxygruppe,

R³ und R⁴ sind unabhängig voneinander

Phenyl, Alkylphenyl wie Methylphenyl, Biphenyl, Alkylbiphenyl, Naphthyl, Alkynaphthyl, Phenanthrenyl, Alkylphenanthrenyl, Anthracenyl, Alkylanthracenyl, Fluorenyl, Alkylfluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl.

2. Verbindungen der Formel 8



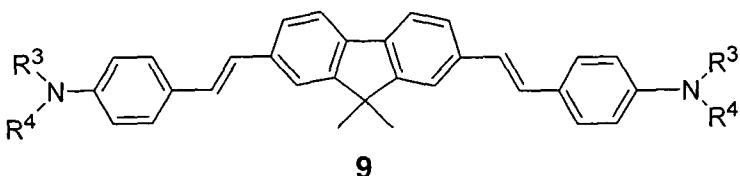
R^1 und R^2 sind unabhängig voneinander

- eine verzweigte oder lineare Alkylgruppe C₁ bis C₂₀
- eine verzweigte oder linear ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe,
- eine Cycloalkylgruppe wie eine Cyclohexylgruppe oder
- eine Arylgruppe wie Phenyl-, Alkylphenyl-, Naphthyl-, Alkylnaphthyl-, Biphenylyl, Alkylbiphenylyl-, Stilbenyl- oder Tolanylgruppe,
- eine verzweigte oder lineare Alkoxygruppe.

R^3 und R^4 sind unabhängig voneinander

- Phenyl, Alkylphenyl, insbesondere Methylphenyl, Biphenylyl, Alkylbiphenyl, Naphthyl, Alkylnaphthyl, Phenanthrenyl, Alkylphenanthrenyl, Anthracenyl, Alkylanthracenyl, Fluorenyl, Alkylfluorenyl, Triaryl methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl.

3. Verbindungen der Formel 9

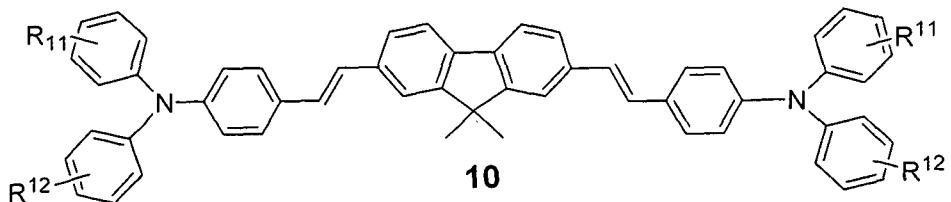


wobei für die Substituenten gilt:

R^3 und R^4 sind unabhängig voneinander

- Phenyl, Alkylphenyl, insbesondere Methylphenyl, Biphenylyl, Alkylbiphenyl, Naphthyl, Alkylnaphthyl, Phenanthrenyl, Alkylphenanthrenyl, Anthracenyl, Alkylanthracenyl, Fluorenyl, Alkylfluorenyl, Triaryl methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl.

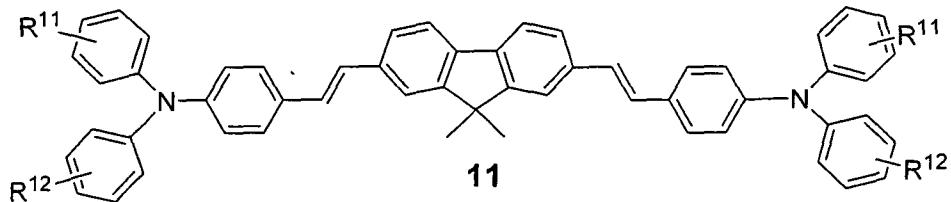
4. Verbindungen der Formel 10



R^{11} und R^{12} sind unabhängig voneinander

H, eine verzweigte oder lineare Alkylgruppe C₁ bis C₂₀, eine verzweigte oder linear ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, eine Cycloalkylgruppe wie Cyclohexylgruppe oder eine Arylgruppe wie Phenyl-, Alkylphenyl-, Naphthyl-, Alkynaphthyl-, Biphenyl-, Alkylbiphenyl-, Stilbenyl- oder Tolanylgruppe, eine verzweigte oder lineare Alkoxygruppe.

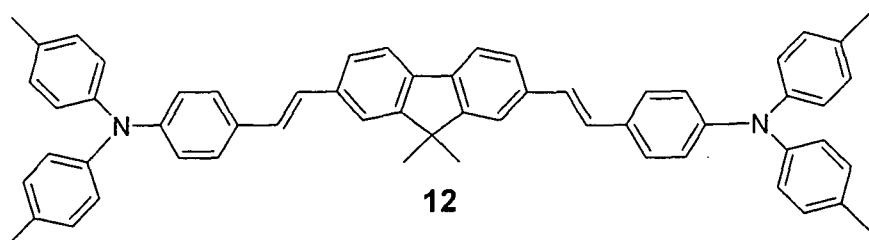
5. Verbindungen der Formel 11



R^{11} und R^{12} sind unabhängig voneinander

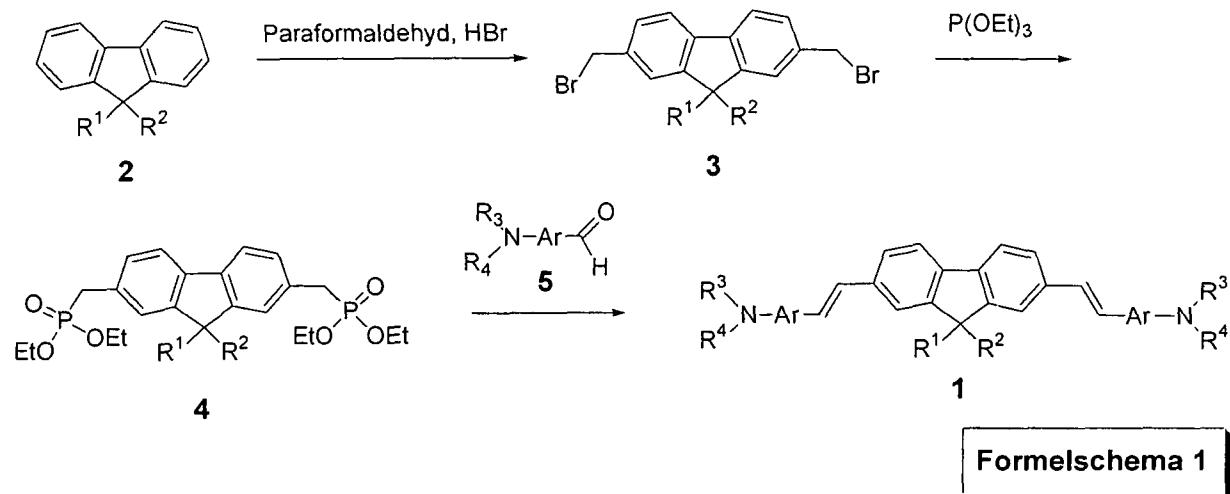
H oder eine Methylgruppe, die sich in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung zur Aminogruppe befinden kann.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, beschrieben durch Formel 12



in der R^{11} und R^{12} jeweils eine Methylgruppe in *para*-Stellung zur Aminogruppe darstellt

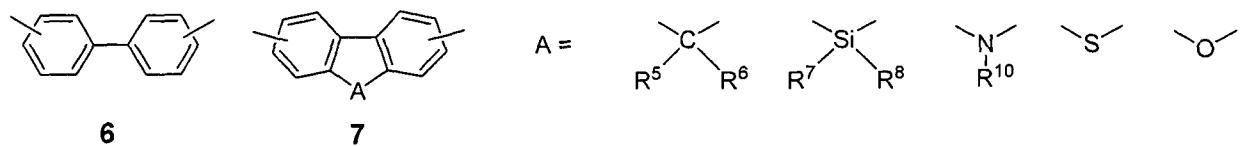
7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass entsprechend dem Formelschema 1



9,9-Dialkylfluoren **2** 2,7-bishalomethyliert unter Verwendung von Paraformaldehyd und HBr, das Zwischenprodukt **3** im zweiten Schritt mit Triethylphosphit zum entsprechenden 2,7-Bis(dialkylphosphonatomethyl)-9,9-dialkylfluoren **4** umgesetzt wird, welches im dritten Schritt durch Umsetzung mit einem aromatischen Aldehyd das gewünschte 2,7-Divinylfluoren **1** liefert.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatischer Aldehyd unterschiedlich substituierte Diarylaminobenzaldehyde **5**, insbesondere verschiedene substituierte Diphenylaminobenzaldehyde, eingesetzt werden, wobei in der Formel bedeuten:

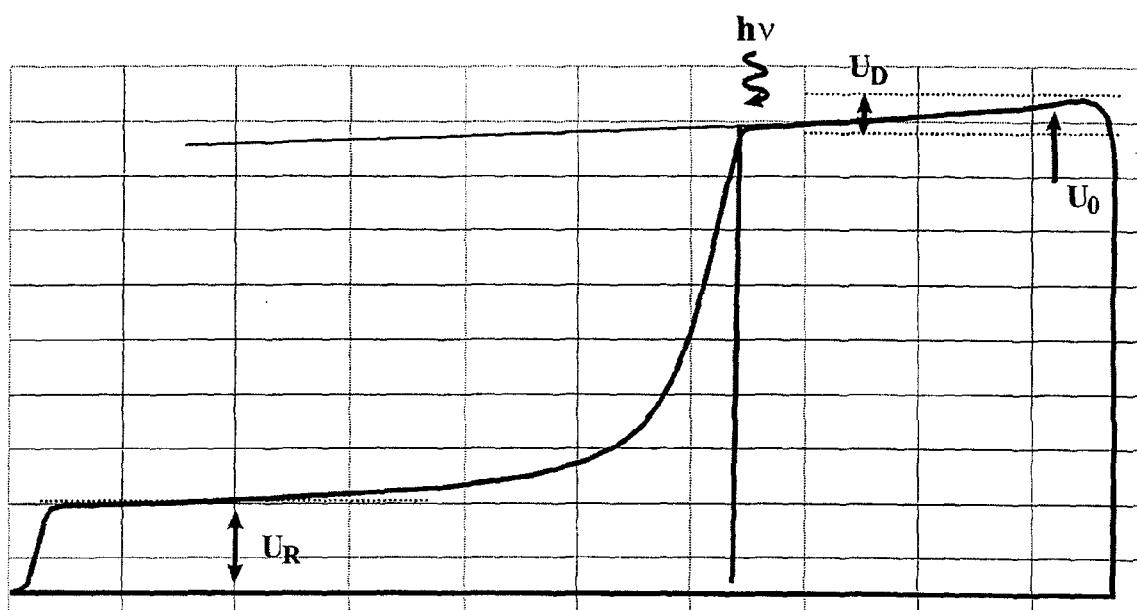
Ar eine homoaromatische oder heteroaromatische Gruppe, ggf. benzoanneliert wie Phenyl-, Naphthylen-, Thienylen-, Furylen- oder Anthracenylen, ggf. substituiert durch Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppen, Biphenylen-Einheiten wobei die Einheit A aus folgenden Strukturen ausgewählt ist



und R³ und R⁴ unabhängig voneinander

Phenyl, Alkylphenyl, insbesondere Methylphenyl, Biphenylyl, Alkylbiphenyl, Naphthyl, Alkylnaphthyl, Phenanthrenyl, Alkylphenanthrenyl, Anthracenyl, Alkylanthracenyl, Fluorenlyl, Alkylfluorenlyl, Triarylalkyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl sind

9. Verwendung von Verbindungen der Ansprüche 1 bis 6 in der Elektrofotografie.
10. Verwendung von Verbindungen der Ansprüche 1 bis 6 im Laserdruck
11. Verwendung von Verbindungen der Ansprüche 1 bis 6 in Kopiersystemen.
12. Verwendung von Verbindungen der Ansprüche 1 bis 6 in OLEDs.



$$U_D = 55 \text{ V / 3s}$$

$$U_O = -880 \text{ V}$$

$$U_R = 160 \text{ V}$$

$$E_{0,5} = 0.182 \text{ } \mu\text{Jcm}^{-2}$$

Abb. 1: Elektrophotographische Entladungskurve

U_0 : anliegende Spannung nach dem Aufladen des Zweischichtsystems im Dunkeln

U_D : Spannungsabfall des aufgeladenen Zweischichtsystems im Dunkeln

U_R : anliegende Spannung nach Belichtung des Zweischichtsystems

$E_{0,5}$: elektrofotografische Empfindlichkeit im Wendepunkt der Entladungskurve bei Belichtung des Zweischichtsystems (550 nm)

LL	Polymer	U_0 [V]	U_D [V/3s]	U_R [V]	$E_{0,5}$ [μJcm^{-2}]
MH15		-780	47	5	0,117
MH15		-740	40	22	0,12
MH15		-800	58	10	0,12
MH15		-820	47	10	0,126
MH15		-770	58	<10	0,123
MH15		-820	50	<10	0,125

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/010762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV.	C07C211/54	C09K11/06	G03C1/73	H01L51/50	H05B33/12
	H01L51/00				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C09K G03C H01L H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>MIKROYANNIDIS, JOHN A. ET AL: "Synthesis and Photophysical Characteristics of 2,7-Fluorenevinylene- Based Trimers and Their Electroluminescence" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B , 110(41), 20317-20326 CODEN: JPCBFK; ISSN: 1520-6106, 2006, - 16 September 2006 (2006-09-16) XP002473077 * Seite 20318, Formel TPA, Seite 20324, EL Device Properties *</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report
18 März 2008	02/04/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Nemes, Csaba A.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2007/010762

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KAY, KWANG-YOL ET AL: "Electroluminescent Properties of Novel Fluorene Derivatives with Aromatic Amine Moieties" XP002473090 retrieved from STN Database accession no. 2006:88283 abstract & MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS , 444, 121-128 CODEN: MCLCD8; ISSN: 1542-1406, 2006, -----	1-12
X	PAN, MICHAEL ET AL: "A new approach to design light emitting devices using electroactive dyes" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS , 734(POLYMER/METAL INTERFACES AND DEFECT MEDIATED PHENOMENA IN ORDERED POLYMERS), 273-278 CODEN: MRSPDH; ISSN: 0272-9172, 2002, XP002473078 * Seite B9.24.2, Formel PRL-803, Experimental, Seite B9.24.3, Results and Discussion *	1-12
X	PATRA, AMITAVA ET AL: "Electroluminescence Properties of Systematically Derivatized Organic Chromophores Containing Electron Donor and Acceptor Groups" CHEMISTRY OF MATERIALS , 14(10), 4044-4048 CODEN: CMATEX; ISSN: 0897-4756, 2002, XP002473079 * Seite 4045, Formel PRL-803, Seite 4046, Results and Discussion *	1-12
X	KIM, OH-KIL ET AL: "New class of light-emitting polymers/oligomers" PROCEEDINGS OF SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING , 3955(LIQUID CRYSTAL MATERIALS, DEVICES, AND FLAT PANEL DISPLAYS), 134-140 CODEN: PSISDG; ISSN: 0277-786X, 2000, XP002473080 * Seite 136, Formel 5, Seite 137, Photo- and Electroluminescence *	1-12
X	PARK, SANG HU ET AL: "Fabrication of a bunch of sub-30-nm nanofibers inside microchannels using photopolymerization via a long exposure technique" APPLIED PHYSICS LETTERS , 89(17), 173133/1-173133/3 CODEN: APPLAB; ISSN: 0003-6951, 2006, XP002473081 * Seite 173133-2, Formel BOPF-TP *	1,2 -----

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2007/010762

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUO, ZHIYONG ET AL: "New fluorophores based on trifluorenylamine with very large intrinsic three-photon absorption cross sections" ORGANIC LETTERS , 7(22), 4807-4810 CODEN: ORLEF7; ISSN: 1523-7060, 2005, XP002473082 * Seite 4809, Formel TFA03 *	1
X	BELFIELD, KEVIN D. ET AL: "New highly efficient two-photon fluorescent dyes" PROCEEDINGS OF SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING , 5351(ORGANIC PHOTONIC MATERIALS AND DEVICES VI), 173-180 CODEN: PSISDG; ISSN: 0277-786X, 2004, XP002473083 * Seite 175, Formel 4 *	1,2
X	KAUFFMAN, JOEL M. ET AL: "Diaryl amino groups as photostable auxofluors in 2-benzoxazolylfluorene, 2,5-diphenyloxazoles, 1,3,5-hexatrienes, 1,4-distyrylbenzenes, and 2,7-distyrylfluorenes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , 68(3), 839-853 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 2003, XP002473084 * Seite 846, Formeln 40d, 40e *	1,2
X	SU, YI ZHEN ET AL: "Amorphous 2,3-Substituted Thiophenes: Potential Electroluminescent Materials" CHEMISTRY OF MATERIALS , 14(4), 1884-1890 CODEN: CMATEX; ISSN: 0897-4756, 2002, XP002473085 * Seite 1886, Formel 9 *	1
X	KIM, O.-K. ET AL: "Oligothiophene as photonic/electronic property modulator" OPTICAL MATERIALS (AMSTERDAM, NETHERLANDS) , 21(1-3), 559-564 CODEN: OMATET; ISSN: 0925-3467, 2003, XP002473086 * Seite 561, Formeln 201, 301 *	1
A	LEE, KWANG-SUP ET AL: "Optical power limiting properties of two-photon absorbing fluorene and dithienothiophene-based chromophores" PROCEEDINGS OF SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING , 4991(ORGANIC PHOTONIC MATERIALS AND DEVICES V), 175-182 CODEN: PSISDG; ISSN: 0277-786X, 2003, XP002473087 the whole document	1-12

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/010762

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIAO, LIANG ET AL: "Efficient blue-green-emitting poly[(5-diphenylamino-1, 3-phenylenevinylene)-alt-(2,5-dihexyloxy-1, 4-phenylenevinylene)] derivatives: synthesis and optical properties" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, 44(7), 2307-2315 CODEN: JPACEC; ISSN: 0887-624X, 2006, XP002473088 the whole document	1-12
A	SU, HUEI-JEN ET AL: "Color tuning of a light-emitting polymer: polyfluorene-containing pendant amino-substituted distyrylarylene units" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 15(7), 1209-1216 CODEN: AFMDC6; ISSN: 1616-301X, 2005, XP002473089 the whole document	1-12
A	US 2003/091859 A1 (CHO HYUN-NAM [KR] ET AL) 15 May 2003 (2003-05-15) the whole document	1-12
A	WO 99/53242 A (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]) 21 October 1999 (1999-10-21) the whole document	1-12
A	US 2005/067951 A1 (RICHTER ANDREAS M [DE] ET AL) 31 March 2005 (2005-03-31) the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/010762

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2003091859	A1	15-05-2003	JP KR	2003064003 A 20020088937 A		05-03-2003 29-11-2002
WO 9953242	A	21-10-1999	AU EP	3648899 A 1071909 A1		01-11-1999 31-01-2001
US 2005067951	A1	31-03-2005	CN WO DE EP JP	1602293 A 03064373 A1 10203328 A1 1470100 A1 2005516059 T		30-03-2005 07-08-2003 07-08-2003 27-10-2004 02-06-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/010762

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C211/54 C09K11/06 G03C1/73
H01L51/00

H01L51/50 H05B33/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C09K G03C H01L H05B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MIKROYANNIDIS, JOHN A. ET AL: "Synthesis and Photophysical Characteristics of 2,7-Fluorenevinylene- Based Trimers and Their Electroluminescence" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B , 110(41), 20317-20326 CODEN: JPCBFK; ISSN: 1520-6106, 2006, - 16. September 2006 (2006-09-16) XP002473077 * Seite 20318, Formel TPA, Seite 20324, EL Device Properties *	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
18. März 2008	02/04/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Nemes, Csaba A.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/010762

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KAY, KWANG-YOL ET AL: "Electroluminescent Properties of Novel Fluorene Derivatives with Aromatic Amine Moieties" XP002473090 gefunden im STN Database accession no. 2006:88283 Zusammenfassung & MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS , 444, 121-128 CODEN: MCLCD8; ISSN: 1542-1406, 2006,</p> <p>-----</p>	1-12
X	<p>PAN, MICHAEL ET AL: "A new approach to design light emitting devices using electroactive dyes" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS , 734(POLYMER/METAL INTERFACES AND DEFECT MEDIATED PHENOMENA IN ORDERED POLYMERS), 273-278 CODEN: MRSPDH; ISSN: 0272-9172, 2002, XP002473078 * Seite B9.24.2, Formel PRL-803, Experimental, Seite B9.24.3, Results and Discussion *</p> <p>-----</p>	1-12
X	<p>PATRA, AMITAVA ET AL: "Electroluminescence Properties of Systematically Derivatized Organic Chromophores Containing Electron Donor and Acceptor Groups" CHEMISTRY OF MATERIALS , 14(10), 4044-4048 CODEN: CMATEX; ISSN: 0897-4756, 2002, XP002473079 * Seite 4045, Formel PRL-803, Seite 4046, Results and Discussion *</p> <p>-----</p>	1-12
X	<p>KIM, OH-KIL ET AL: "New class of light-emitting polymers/oligomers" PROCEEDINGS OF SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING , 3955(LIQUID CRYSTAL MATERIALS, DEVICES, AND FLAT PANEL DISPLAYS), 134-140 CODEN: PSISDG; ISSN: 0277-786X, 2000, XP002473080 * Seite 136, Formel 5, Seite 137, Photo- and Electroluminescence *</p> <p>-----</p>	1-12
X	<p>PARK, SANG HU ET AL: "Fabrication of a bunch of sub-30-nm nanofibers inside microchannels using photopolymerization via a long exposure technique" APPLIED PHYSICS LETTERS , 89(17), 173133/1-173133/3 CODEN: APPLAB; ISSN: 0003-6951, 2006, XP002473081 * Seite 173133-2, Formel BOPF-TP *</p> <p>-----</p>	1,2
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/010762

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SUO, ZHIYONG ET AL: "New fluorophores based on trifluorenylamine with very large intrinsic three-photon absorption cross sections" ORGANIC LETTERS , 7(22), 4807-4810 CODEN: ORLEF7; ISSN: 1523-7060, 2005, XP002473082 * Seite 4809, Formel TFA03 *	1
X	BELFIELD, KEVIN D. ET AL: "New highly efficient two-photon fluorescent dyes" PROCEEDINGS OF SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING , 5351(ORGANIC PHOTONIC MATERIALS AND DEVICES VI), 173-180 CODEN: PSISDG; ISSN: 0277-786X, 2004, XP002473083 * Seite 175, Formel 4 *	1,2
X	KAUFFMAN, JOEL M. ET AL: "Diaryl amino groups as photostable auxofluors in 2-benzoxazolylfluorene, 2,5-diphenyloxazoles, 1,3,5-hexatrienes, 1,4-distyrylbenzenes, and 2,7-distyrylfluorenes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , 68(3), 839-853 CODEN: JOCEAH; ISSN: 0022-3263, 2003, XP002473084 * Seite 846, Formeln 40d, 40e *	1,2
X	SU, YI ZHEN ET AL: "Amorphous 2,3-Substituted Thiophenes: Potential Electroluminescent Materials" CHEMISTRY OF MATERIALS , 14(4), 1884-1890 CODEN: CMATEX; ISSN: 0897-4756, 2002, XP002473085 * Seite 1886, Formel 9 *	1
X	KIM, O.-K. ET AL: "Oligothiophene as photonic/electronic property modulator" OPTICAL MATERIALS (AMSTERDAM, NETHERLANDS) , 21(1-3), 559-564 CODEN: OMATET; ISSN: 0925-3467, 2003, XP002473086 * Seite 561, Formeln 201, 301 *	1
A	LEE, KWANG-SUP ET AL: "Optical power limiting properties of two-photon absorbing fluorene and dithienothiophene-based chromophores" PROCEEDINGS OF SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING , 4991(ORGANIC PHOTONIC MATERIALS AND DEVICES V), 175-182 CODEN: PSISDG; ISSN: 0277-786X, 2003, XP002473087 das ganze Dokument	1-12
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/010762

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LIAO, LIANG ET AL: "Efficient blue-green-emitting poly[(5-diphenylamino-1, 3-phenylenevinylene)-alt-(2,5-dihexyloxy-1, 4-phenylenevinylene)] derivatives: synthesis and optical properties" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, 44(7), 2307-2315 CODEN: JPACEC; ISSN: 0887-624X, 2006, XP002473088 das ganze Dokument	1-12
A	SU, HUEI-JEN ET AL: "Color tuning of a light-emitting polymer: polyfluorene-containing pendant amino-substituted distyrylarylene units" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 15(7), 1209-1216 CODEN: AFMDC6; ISSN: 1616-301X, 2005, XP002473089 das ganze Dokument	1-12
A	US 2003/091859 A1 (CHO HYUN-NAM [KR] ET AL) 15. Mai 2003 (2003-05-15) das ganze Dokument	1-12
A	WO 99/53242 A (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) das ganze Dokument	1-12
A	US 2005/067951 A1 (RICHTER ANDREAS M [DE] ET AL) 31. März 2005 (2005-03-31) das ganze Dokument	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/010762

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003091859	A1	15-05-2003	JP KR	2003064003 A 20020088937 A		05-03-2003 29-11-2002
WO 9953242	A	21-10-1999	AU EP	3648899 A 1071909 A1		01-11-1999 31-01-2001
US 2005067951	A1	31-03-2005	CN WO DE EP JP	1602293 A 03064373 A1 10203328 A1 1470100 A1 2005516059 T		30-03-2005 07-08-2003 07-08-2003 27-10-2004 02-06-2005