

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

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
28. Juni 2012 (28.06.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/084114 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*H01L 51/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/005916
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
24. November 2011 (24.11.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2010 055 901.6  
23. Dezember 2010 (23.12.2010) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **PAN, Junyou** [CN/DE];  
Hansaallee 130, 60320 Frankfurt am Main (DE).  
**SCHULTE, Niels** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 69, 65779  
Kelkheim (DE). **KAISER, Joachim** [DE/DE];  
Bismarckstrasse 70, 64293 Darmstadt (DE).  
**BUCHHOLZ, Herwig** [DE/DE]; Dielmannstrasse 33,  
60599 Frankfurt am Main (DE). **HEUN, Susanne**  
[DE/DE]; An der Wilhelmshöhe 5, 65812 Bad Soden  
(DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) **Bezeichnung :** ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a mixture containing two different compounds A and B, each of which comprises emitter units, at least one of said compounds being a polymer. The invention further relates to a non-conjugated polymer or dendrimer comprising two covalently bound emitting units as building blocks of the polymer, to the use of the mixture, the polymer, or the dendrimer in electronic devices, to electronic devices containing the mixture, the polymer, or the dendrimer, and to a formulation containing the mixture, the polymer, or the dendrimer in a solvent.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung enthaltend zwei verschiedene Verbindungen A und B, die jeweils Emittereinheiten umfassen, wobei mindestens eine der Verbindungen ein Polymer ist. Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein nicht- konjugiertes Polymer oder Dendrimer, das zwei emittierende Einheiten kovalent gebunden als Bausteine des Polymers umfasst, die Verwendung der Mischung, des Polymers oder Dendrimers in elektronischen Vorrichtungen, elektronische Vorrichtungen enthaltend die Mischung, das Polymer oder Dendrimer, sowie eine Formulierung enthaltend die Mischung, das Polymer oder Dendrimer in einem Lösungsmittel.



WO 2012/084114 A1

## Organische Elektrolumineszenzvorrichtung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung enthaltend zwei verschiedene Verbindungen A und B, die jeweils Emittereinheiten umfassen, wobei mindestens eine der Verbindungen ein Polymer ist. Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein nicht-konjugiertes Polymer oder Dendrimer, das zwei emittierende Einheiten kovalent gebunden als Bausteine des Polymers umfasst, die Verwendung der Mischung, des Polymers oder Dendrimers in elektronischen Vorrichtungen, elektronische Vorrichtungen enthaltend die Mischung, das Polymer oder Dendrimer, sowie eine Formulierung enthaltend die Mischung, das Polymer oder Dendrimer in einem Lösungsmittel.

Elektronische Vorrichtungen, welche organische, metallorganische und/oder polymere Halbleiter enthalten, werden immer häufiger in kommerziellen Produkten verwendet oder stehen kurz vor der Markteinführung. Als Beispiele seien hier Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylamin-Basis) in Kopiergeräten und organische oder polymere Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs) in Anzeige- und Displayvorrichtungen oder organische Photorezeptoren in Kopierern genannt. Auch organische Solarzellen (O-SC), organische Feldeffekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnschicht-Transistoren (O-TFT), organische Schaltelemente (O-IC), organische optische Verstärker oder organische Laserdioden (O-Laser) sind in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstand und können in der Zukunft große Bedeutung erlangen.

Viele dieser elektronischen bzw. opto-elektronischen Vorrichtungen weisen unabhängig von dem jeweiligen Verwendungszweck folgenden allgemeinen Schichtaufbau auf, der für die jeweilige Anwendung angepasst werden kann:

- (1) Substrat,
- (2) Elektrode, häufig metallisch oder anorganisch, aber auch aus organischen bzw. polymeren leitfähigen Materialien;
- (3) Ladungsinjektionsschicht bzw. Zwischenschicht zum Ausgleich von Unebenheiten der Elektrode ("planarisation

- 2 -

- layer"), häufig aus einem leitfähigen, dotierten Polymer,
- (4) Organische Halbleiter,
  - (5) evtl. eine weitere Ladungstransport- bzw. Ladungsinjektions- bzw. Ladungsblockierschicht,
  - (6) Gegenelektrode, Materialien wie unter (2) genannt,
  - 5 (7) Verkapselung.

Die obige Anordnung stellt den allgemeinen Aufbau einer opto-elektro-  
nischen Vorrichtung dar, wobei verschiedene Schichten zusammengefasst  
werden können, so dass im einfachsten Fall eine Anordnung aus zwei  
10 Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, resul-  
tiert. Die organische Schicht erfüllt in diesem Fall alle Funktionen, ein-  
schließlich der Emission von Licht. Ein derartiges System ist beispiels-  
weise in der WO 90/13148 A1 auf der Basis von Poly-(p-phenylenen)  
beschrieben.

15 Ein Problem, das sich in einem derartigen "Dreischichtsystem" ergibt, ist  
jedoch die fehlende Möglichkeit, die einzelnen Bestandteile in unter-  
schiedlichen Schichten bezüglich ihrer Eigenschaften zu optimieren, wie  
es beispielsweise bei SMOLEDs ("small-molecule OLEDs") durch einen  
20 mehrschichtigen Aufbau einfach gelöst ist. Eine "small molecule OLED"  
besteht beispielsweise aus einer oder mehreren organischen Lochinjek-  
tionsschichten, Lochtransportschichten, Emissionsschichten, Elektronen-  
transportschichten und Elektroneninjectionsschichten sowie einer Anode  
und einer Kathode, wobei sich das ganze System gewöhnlich auf einem  
25 Glassubstrat befindet. Ein Vorteil einer solchen Mehrlagenstruktur besteht  
darin, dass verschiedene Funktionen der Ladungsinjektion, des Ladungs-  
transports und der Emission in die verschiedenen Schichten aufgeteilt und  
somit die Eigenschaften der jeweiligen Schichten separat modifiziert  
werden können.

30 Das Aufbringen der Schichten in SMOLED-Vorrichtungen erfolgt gewöhn-  
lich durch Aufdampfen in einer Vakuumkammer. Dieses Verfahren ist  
jedoch aufwändig und somit teuer und insbesondere für große Moleküle,  
wie beispielsweise Polymere, aber auch für viele kleine Moleküle, die sich  
35 unter den Aufdampfbedingungen häufig zersetzen, ungeeignet.

Vorteilhaft ist deshalb die Aufbringung von Schichten aus Lösung, wobei sowohl kleine Moleküle, als auch Oligomere oder Polymere aus Lösung prozessiert werden können.

5 Im letzten Jahrzehnt kam es zu einer großen Leistungssteigerung hinsichtlich der Phosphoreszenz in SMOLEDs seit dem ersten Bericht von Forrest in Nature (London) (1998), 395, P151. Insbesondere ist der sogenannte „Double Doping“-Ansatz ein vielversprechender Weg, um die Gesamtleistung des roten phosphoreszierenden OLEDs zu verbessern. So  
10 berichten z.B. Stephen R. Forrest et al. in J.Appl.Phys. (02), 92, p87. von einem effizienten Polymer (PHOLED), in dem Poly (9-vinylcarbazol) (PVK) als Host-Verbindung mit einem oder mehreren phosphoreszierenden cyclometallierten Ir (III)-Komplexen dotiert ist.

15 In US 2002125818 ist bereits ein Elektronen- oder Loch-transportierender Host offengelegt, der mit zwei verschiedenen phosphoreszierenden Verbindungen dotiert sind. US 20070247061A1 offenbart einen Host, der mit zwei phosphoreszierenden Verbindungen dotiert ist, wobei es  
20 mindestens eine Spannung gibt, bei der eine Leuchtdichte von mindestens  $10 \text{ cd/m}^2$  mit mindestens 95 Prozent Emissionseffizienz aus dem OLED aus der zweiten Verbindung produziert wird.

Die meisten der Offenbarungen in Bezug auf das sogenannte „Double Doping“ basieren entweder auf aufdampfbareren SMOLEDs oder aus Lösung prozessierten PVK (Polyvinylcarbazol), wobei mindestens drei Komponenten in der emittierenden Schicht enthalten sind (die zwei miteinander wechselwirkenden Emittierverbindungen und ein Matrixmaterial (Host)). Die hier auftretenden Probleme sind einerseits die relativ kurze Lebensdauer von Vorrichtungen, in denen PVK verwendet wird, und andererseits die  
30 Tatsache, dass beim Einsatz von drei Komponenten oder dem Einsatz eines Gemisches zur gewünschten lösungsbasierenden Massenproduktion eine Phasentrennung der Komponenten stattfindet, die den gewünschten Energietransfer (nach Förster oder Dexter) verschlechtert.

35

Ein weiteres großes Problem bei lösungsbasierten SMOLEDs ist die Filmbildung. Häufig sind die verwendeten Materialien sehr gut löslich in einem Lösungsmittel und können beispielsweise durch Tintenstrahldruck auf das Substrat aufgebracht werden. Viele Materialien zeigen hierbei jedoch keine guten Filmbildungseigenschaften, verursacht durch die hohe Beweglichkeit der kleinen Moleküle im Lösungsmittel.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb in der Bereitstellung einer neuen Mischung und eines neuen Polymers oder Dendrimers, beide enthaltend zwei Emittermoleküle, die in der Lage sind auf effiziente Weise einen Energietransfer zu gewährleisten, und damit die Emissionseffizienz zu erhöhen, und dabei auch eine bessere Löslichkeit der Komponenten für einen lösungsprozessierten Herstellungsprozess und bessere Filmbildungseigenschaften zu erhalten.

Unter dem Begriff „Energietransfer“ versteht man in der vorliegenden Erfindung einen physikalischen Prozess, bei dem Energie eines angeregten Farbstoffs (Donor) strahlungsfrei auf einen zweiten Farbstoff (Akzeptor) übertragen wird, wie beispielsweise nach Förster (siehe T. Förster, "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz", Ann. Physic. (1948), 437, 55) oder Dexter (siehe D. L. Dexter, J. Chem. Phys., (1953) 21, 836).

Die genannte Aufgabe konnte durch die Bereitstellung einer Mischung, die folgendes enthält, gelöst werden:

- (a) eine Verbindung A, die mindestens eine phosphoreszierende Emittereinheit umfasst, oder aus der mindestens einen phosphoreszierenden Einheit besteht, und
- (b) eine Verbindung B, die mindestens eine emittierende Einheit umfasst, oder aus der emittierenden Einheit besteht,

wobei wenigstens eine der zwei Verbindungen A und B ein Polymer oder Dendrimer ist.

- 5 -

Vorzugsweise weisen die Verbindungen A und B unterschiedliche Emissionsbanden auf.

5 Unter einer emittierenden Einheit versteht man in der vorliegenden Erfindung entweder eine fluoreszierende Emittereinheit oder eine phosphoreszierende Emittereinheit.

10 Eine fluoreszierende Emittereinheit im Sinne dieser Erfindung ist allgemein betrachtet eine Einheit, welche Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, aus einem angeregten Singulett-Zustand emittiert.

15 Unter einer phosphoreszierenden Emittereinheit wird allgemein eine Einheit verstanden, die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt, also ein Spinzustand  $> 1$ , wie beispielsweise aus einem angeregten Triplett-Zustand (Triplett-Emitter), aus einem MLCT-Mischzustand oder einem Quintett-Zustand (Quintett-Emitter). Als phosphoreszierende Emittereinheiten eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahlen  $> 38$  und  $< 84$ , besonders bevorzugt  $> 56$  und  $< 80$  enthalten.

20 Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-Emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten. Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/7065, WO 01/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244 entnommen werden.

25 Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind.

30 In der vorliegenden Anmeldung sind unter dem Begriff Polymer sowohl polymere Verbindungen als auch oligomere Verbindungen zu verstehen. Die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen weisen vorzugsweise 10 bis 10000, besonders bevorzugt 20 bis 5000 und insbesondere 50 bis

2000 Wiederholungseinheiten auf. Die erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen weisen vorzugsweise 3 bis 9 Struktureinheiten auf. Der Verzweigungs-Faktor der Polymere liegt dabei zwischen 0 (lineares Polymer, ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer).

5

Unter dem Begriff "Dendrimer" soll in der vorliegenden Anmeldung eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum als auch die Monomere beliebige verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen. "Dendrimer" soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies z.B. von M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) beschrieben ist.

10

15

In der vorliegenden Erfindung kann entweder die phosphoreszierende Emittereinheit der Verbindung A oder die Emittereinheit der Verbindung B als Donor, und die jeweils andere Einheit als Akzeptor im Sinne des genannten Energietransfers dienen. Die Emittereinheit, die bei kürzerer Wellenlänge emittiert, wird erfindungsgemäß als Donor, und die Emittereinheit, die bei längerer Wellenlänge emittiert, als Akzeptor bezeichnet.

20

Vorzugsweise umfasst das Polymer oder Dendrimer der erfindungsgemäßen Mischung mindestens eine Wiederholungseinheit, die ausgewählt ist aus der Gruppe der Hostmaterialien.

25

Unter einer Wiederholungseinheit wird in der vorliegenden Anmeldung eine Einheit im Polymer verstanden, die aus einem Monomer stammt, welches für die Polymerisation zum Polymer eingesetzt wurde.

30

Unter Hostmaterialien versteht man in der vorliegenden Erfindung Materialien, die in einer Emissionsschicht einer elektronischen Vorrichtung als Matrixmaterial für einen Dotanden dienen, der vorzugsweise dann eine der Verbindungen A oder B ist, die nicht das genannte Polymer darstellt.

35

Geeignete Matrixmaterialien in elektronischen Vorrichtungen sind dem Fachmann bekannt und können im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Diese liegen in der vorliegenden Erfindung in Form einer Wiederholungseinheit vor, d.h. alle Verbindungen, die sich als  
5 Matrixmaterial eignen, sind bivalente Verbindungen, die zwei Bindungen zu jeweils einer weiteren Wiederholungseinheit des Polymers aufweisen. Entweder sind zwei Wasserstoffatome dieser Verbindungen nicht vorhanden und an diesen Stelle finden die Bindungen zu den weiteren Wiederholungseinheiten statt (Matrixverbindung ist Teil des Polymergrundgerüsts), oder ein Wasserstoffatom dieser Verbindungen ist nicht vorhanden und an dieser Stelle sitzt im zur Polymerisation eingesetzten Monomer ein Rest, der eine Vinylgruppe umfasst, so dass das Polymer ein Polyvinylpolymer ist (Matrixverbindung in der Seitenkette des Polymers). Im ersten Fall findet die Polymerisation vorzugsweise durch Suzuki-Kopplung,  
10 Buchwald-Kopplung, Yamamoto-Kopplung statt, im zweiten Falle vorzugsweise durch säure- oder Radikal-induzierte Kettenreaktion der Vinyleinheiten.

Als geeignete Matrixmaterialien in elektronischen Vorrichtungen für das in  
20 der erfindungsgemäßen Mischung vorliegende Polymer eignen sich bspw. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), Carbazolderivate (z. B. gemäß WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851), Azacarbazole (z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160), Ketone (z. B. gemäß WO 2004/093207  
25 oder gemäß DE 102008033943), Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone (z. B. gemäß WO 2005/003253), Oligophenylene, aromatische Amine (z. B. gemäß US 2005/0069729), bipolare Matrixmaterialien (z. B. gemäß WO 2007/137725), Silane (z. B. gemäß WO 2005/111172), 9,9-Diarylfluorenderivate (z. B. gemäß DE 102008017591), Azaborole oder  
30 Boronester (z. B. gemäß WO 2006/117052), Triazin-Derivate (z. B. gemäß DE 102008036982), Indolocarbazolderivate (z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746), Indenocarbazolderivate (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102009023155.2 und DE 102009031021.5), Diazaphosholderivate (z. B. gemäß der nicht offen  
35 gelegten Anmeldung DE 102009022858.6), Triazol-Derivate, Oxazole und

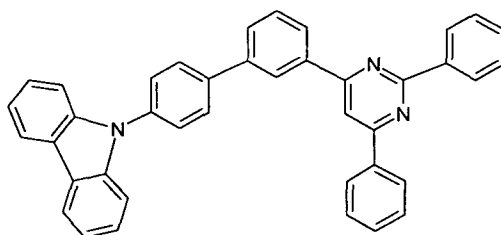


- 8 -

Oxazol-Derivate, Imidazol-Derivate, Polyarylalkan-Derivate, Pyrazolin-Derivate, Pyrazolon-Derivate, Distyrylpyrazin-Derivate, Thiopyrandioxid-Derivate, Phenylendiamin-Derivate, tertiäre aromatische Amine, Styrylamine, Amino-substituierte Chalcon-Derivate, Indole, Hydrazon-Derivate, Stilben-Derivate, Silazan-Derivate, aromatische Dimethylen-Verbindungen, Carbodiimid-Derivate, Metallkomplexe von 8-Hydroxychinolin-Derivaten wie z.B. AlQ<sub>3</sub>, die 8-Hydroxychinolin-Komplexe können auch Triarylaminophenol-Liganden enthalten (US 2007/0134514 A1), Metallkomplex-Polysilan-Verbindungen sowie Thiophen-, Benzothiophen- und Dibenzothiophen-Derivate.

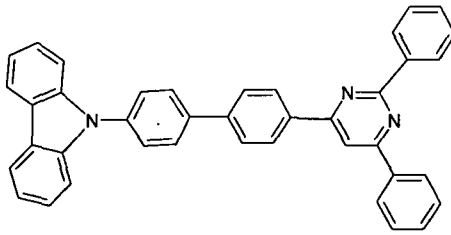
Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Polymer der erfindungsgemäßen Mischung zwei oder mehrere der oben genannten Matrixmaterialien als Wiederholungseinheiten umfasst, insbesondere Wiederholungseinheiten aus einem elektronentransportierenden Material und einem Lochtransportierenden Material, wie sie weiter unten beschrieben sind.

Beispiele für bevorzugte Carbazolderivate sind mCP (= 1,3-N,N-dicarbazol-benzol (= 9,9'-(1,3-Phenylen)bis-9H-carbazol), Formel (116), US 2005/0249976), CDBP (= 9,9'-(2,2'-Dimethyl[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis-9H-carbazol), 1,3-Bis(N,N'-dicarbazol)benzol (= 1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzol), 3,5-Di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl sowie die weiteren, unten abgebildeten Verbindungen mit den Formeln (1) bis (5) (s. auch US 2007/0128467, US 2007/0128467).



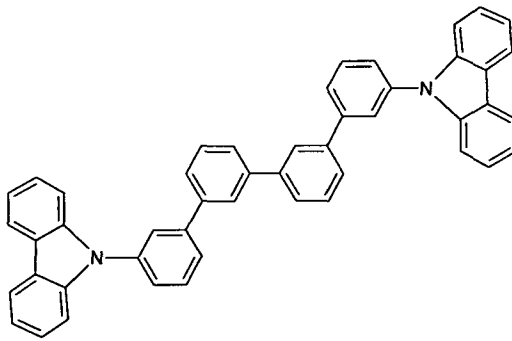
Formel (1)

35



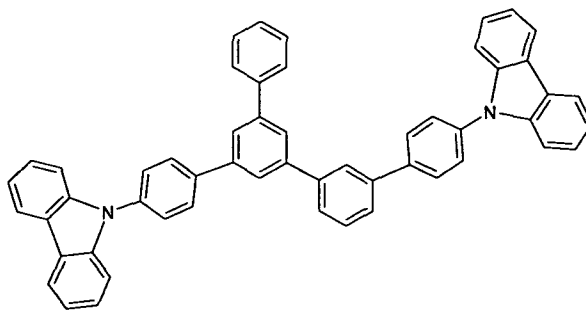
5

Formel (2)



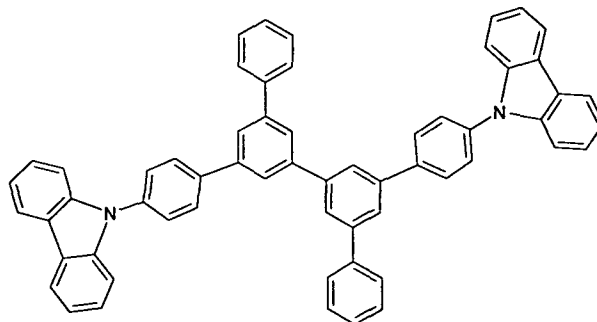
10

Formel (3)



20

Formel (4)



25

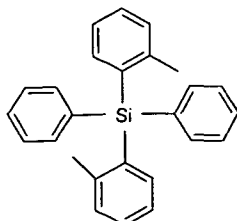
30

Formel (5)

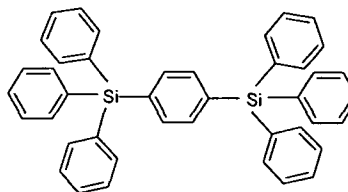
Weitere bevorzugte Matrixmaterialien im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Si-Tetraaryle wie sie bspw. in US 004/209115, US 2004/0209116  
 35 US 2007/0087219, US 2007/0087219 und H. Gilman, E.A. Zuech,

Chemistry&Industry (London, United Kingdom), 1960, 120 offenbart sind, besonders bevorzugt hierbei sind die Verbindungen der Formeln (6) bis (13).

5

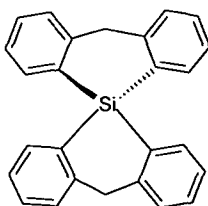


Formel (6)

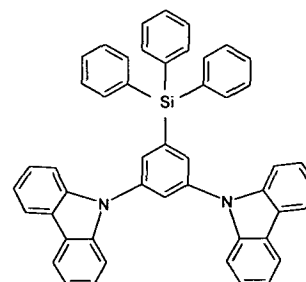


Formel (7)

10

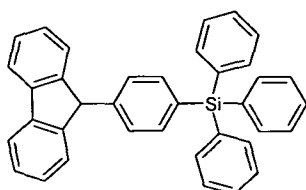


Formel (8)

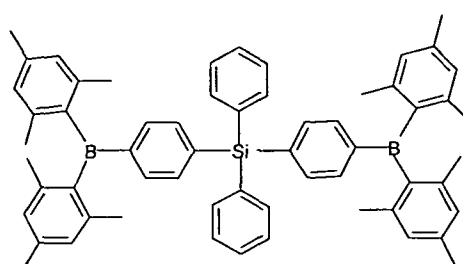


Formel (9)

15

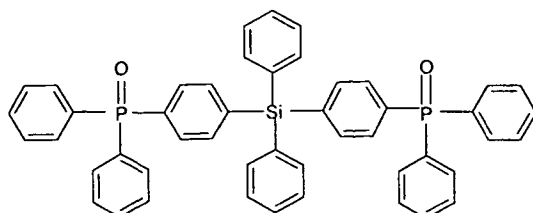


Formel (10)



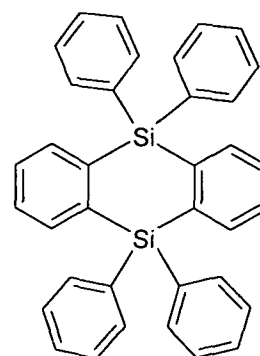
Formel (11)

20



Formel (12)

30



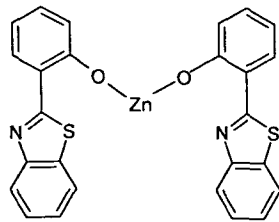
Formel (13)

35

- 11 -

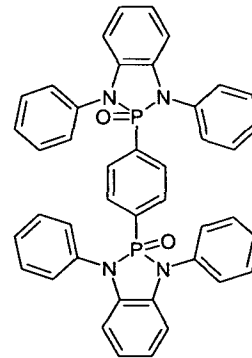
Besonders bevorzugte Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden sind Verbindungen in EP 652273, DE 102009022858.6, DE 102009023155.2, WO 2007/063754 und WO 2008/056746, insbesondere die Verbindungen der Formeln (14) bis (17).

5



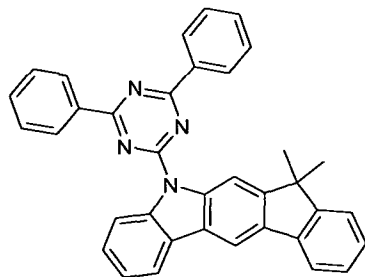
Formel (14)

10



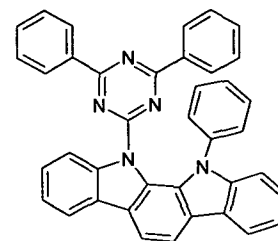
Formel (15)

15



Formel (16)

20



Formel (17)

25

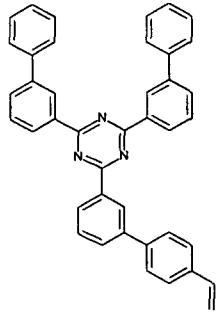
Da wie oben genannt die Matrixmaterialien als Wiederholungseinheiten im Polymer der erfindungsgemäßen Mischung vorliegen, sind die genannten Verbindungen bivalente Einheiten, bei denen zwei Wasserstoffatome nicht vorhanden und an diesen Stellen jeweils Bindungen zu den weiteren Wiederholungseinheiten des Polymers vorhanden sind.

30

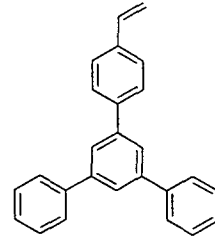
Des weiteren ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass für die Polymerisation zu dem Polymer der erfindungsgemäßen Mischung folgende Vinylgruppenhaltigen Monomere eingesetzt werden:

35

5

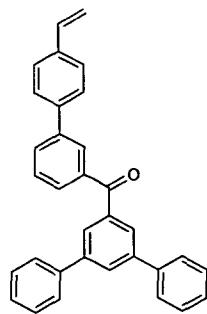


Formel (18)

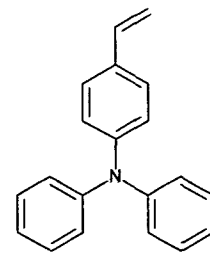


Formel (19)

10



Formel (20)

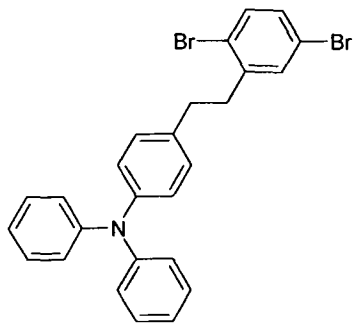


Formel (21)

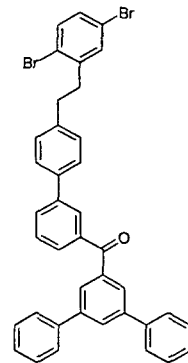
15

Des weiteren ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass für die Polymerisation nach Suzuki zu dem Polymer der erfindungsgemäßen Mischung folgende Monomere eingesetzt werden:

20



Formel (22)

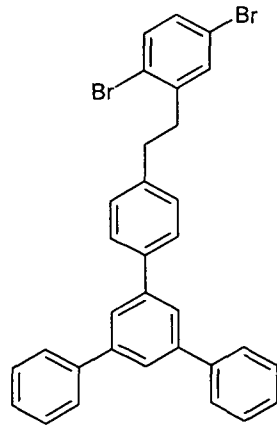


Formel (23)

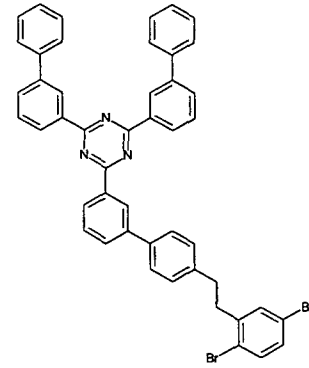
30

35

5

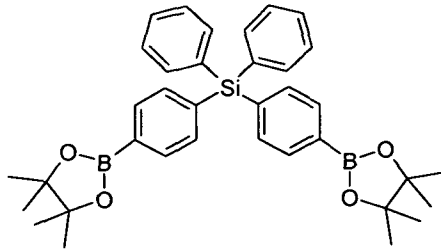


Formel (24)

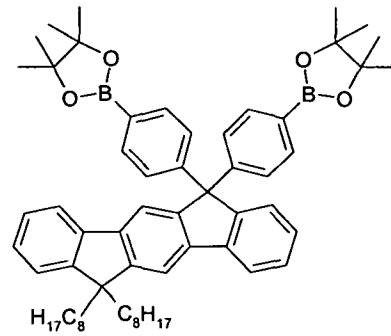


Formel (25)

10

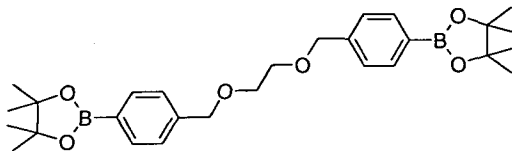


Formel (26)



Formel (27)

20



Formel (28)

25

30

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine emittierende Einheit der Verbindung B der erfindungsgemäßen Mischung eine fluoreszierende Emittereinheit. Die fluoreszierende Emittereinheit umfasst die folgenden Verbindungen: monocyclische aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylen-derivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenylene-, 1,4-Naphthylene-, 1,4- oder 9,10-Anthrylene-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenylene-, 3,9- oder 3,10-Perylene-, 4,4'-Biphenylene-, 4,4''-Terphenylene-, 4,4'-Bi-1,1'-

naphthyliden-, 4,4'-Tolanylen-, 4,4'-Stilbenylen-, 4,4''-Bisstyrylarylen-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenyl)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylen-derivaten, die vorzugsweise substituiert sind, oder vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die vorzugsweise substituiert sind.

Des Weiteren ist es bevorzugt, dass die fluoreszierende Emittereinheit aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Arylaminen, Indenofluorenaminen, Indenofluorendiaminen und deren Derivaten besteht.

Im Prinzip kann jede organische fluoreszierende Emitterverbindung erfindungsgemäß als emittierende Einheit der Verbindung B eingesetzt werden, die dem Fachmann auf dem Gebiet von organischen lichtemittierenden Dioden oder organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen bekannt ist.

Die fluoreszierende Emittereinheit wird vorzugsweise unter den folgenden ausgewählt: Styrylamine-Derivate, Indenofluoren-Derivate, polyaromatische Verbindungen, Anthracen-Derivate, Tetracen-Derivate, Xanthen-Derivate, Perylen-Derivate, Phenylen-Derivate, Fluoren-Derivate, Arylpyren-Derivate, Arylvinyliden-Derivate, Rubren-Derivate, Coumarin-Derivate, Rhodamin-Derivate, Quinacridon-Derivate, Dicyanomethylenpyran-Derivate, Thiopyran, Polymethin-Derivate, Pyrylium und Thiapyrylium Salze, Periflanthen-Derivate, Indenoperylen-Derivate, Bis(azinyl)iminboron-Verbindungen, Bis(azinyl)methin-Verbindungen, Carbostyryl-Verbindungen, Monostyrylamine, Distyrylamine, Tristyrylamine, Tetrastyrylamine, Styrylphosphine, Styrylether, Arylamine, Indenofluorenamine und Indenofluorendiamine, Benzoindenofluorenamine, Benzoindenofluorendiamine, Dibenzoidenofluorenamine, Dibenzoidenofluorendiamine, substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine, Distyrylbenzol und Distyrylbiphenyl-Derivate, Triarylamine, Naphthalen-Derivate, Anthracen-Derivate, Tetracen-Derivate, Fluoren-Derivate, Periflanthen-Derivate, Indenoperylen-Derivate, Phenanthren-Derivate, Perylen-Derivate, Pyren-

Derivate, Chrysen-Derivate, Decacyclen-Derivate, Coronen-Derivate, Tetraphenylcyclopentadien-Derivate, Pentaphenylcyclopentadien-Derivate, Fluoren-Derivate, Spirofluoren-Derivate, Pyran-Derivate, Oxazon-Derivate, Benzoxazol-Derivate, Benzothiazol-Derivate, Benzimidazol-Derivate, Pyrazin-Derivate, Zimtsäureester, Diketopyrrolopyrrol-Derivate, und  
5 Acridon-Derivate.

Blaue fluoreszierende Emittereinheiten können vorzugsweise polyaromatische Verbindungen sein, wie beispielsweise 9,10-Di(2-naphthylanthracen) und andere Anthracen-Derivate, Derivate von Tetracen,  
10 Xanthen, Perylen, wie beispielsweise 2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene, Phenylen, z.B. 4,4'-(Bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl, Fluoren, Arylpyrene (US 2006/0222886), Arylvinylene (US 5121029, US 5130603), Derivate von Rubren, Coumarin, Rhodamin, Quinacridon, wie beispielsweise N,N'-Dimethylquinacridon (DMQA), Dicyanomethylene-  
15 pyran, wie beispielsweise 4-(Dicyanoethylen)-6-(4-dimethylaminostyryl-2-methyl)-4H-pyran (DCM), Thiopyrane, Polymethin, Pyrylium and Thiapyrylium Salze, Periflanthen, Indenoperylen, Bis(azinyl)iminboron-Verbindungen (US 2007/0092753 A1), Bis(azinyl)methen-Verbindungen und Carbostyryl-Verbindungen.

20 Weiterhin bevorzugte blaue fluoreszierende Emittereinheiten können solche sein, die in C.H. Chen et al.: "Recent developments in organic electroluminescent materials" Macromol. Symp. 125, (1997), 1-48 und "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and  
25 devices" Mat. Sci. and Eng. R, 39 (2002), 143-222 beschrieben werden.

Ein Monostyrylamin ist hierbei eine Verbindung, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und wenigstens ein, vorzugsweise aromatisches, Amin enthält. Ein Distyrylamin ist vorzugsweise eine Verbindung,  
30 die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und wenigstens ein, vorzugsweise aromatisches, Amin enthält. Ein Tristyrylamin ist vorzugsweise eine Verbindung, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und wenigstens ein, vorzugsweise aromatisches, Amin enthält. Ein Tetrastyrylamin ist vorzugsweise eine  
35 Verbindung, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und

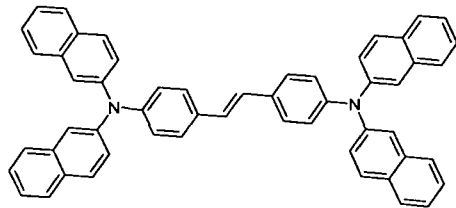


wenigstens ein, vorzugsweise aromatisches, Amin enthält. Die erfindungsgemäß einsetzbaren entsprechenden Phosphine and Ethers werden analog zu den Aminen definiert. Für den Zweck dieser Erfindung bedeutet Arylamin oder aromatisches Amin eine Verbindung, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme enthält, die direkt an ein Stickstoffatom gebunden sind. Wenigstens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme kann ein kondensierter Ring sein. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracen-Amine, aromatische Anthracen-Diamine, aromatische Pyren-Amine, aromatische Pyren-Diamine, aromatische Chrysen-Amine und aromatische Chrysen-Diamine. Ein aromatisches Anthracen-Amin kann eine Verbindung sein, in der eine Diarylamingruppe direkt an eine Anthracengruppe, vorzugsweise in der Position 9, gebunden ist. Ein aromatisches Anthracen-Diamin kann eine Verbindung sein, in der zwei Diarylamingruppen direkt an eine Anthracengruppe, vorzugsweise in den Positionen 9 und 10 gebunden sind. Aromatische Pyren-Amine, Pyren-Diamine, Chrysen-Amine und Chrysen-Diamine werden analog dazu definiert, worin die Diarylamingruppen am Pyren vorzugsweise in der Position 1 oder in den Positionen 1 und 6 gebunden sind.

Weiterhin bevorzugte fluoreszierende Emittereinheiten sind Indenofluoren-Amine und Indenofluoren-Diamine, z.B. gemäß WO 2006/122630, Benzoindenofluoren-Amine und Benzoindenofluoren-Diamine, z.B. gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoidenofluoren-Amine und Dibenzoidenofluoren-Diamine, z.B. gemäß WO 2007/140847.

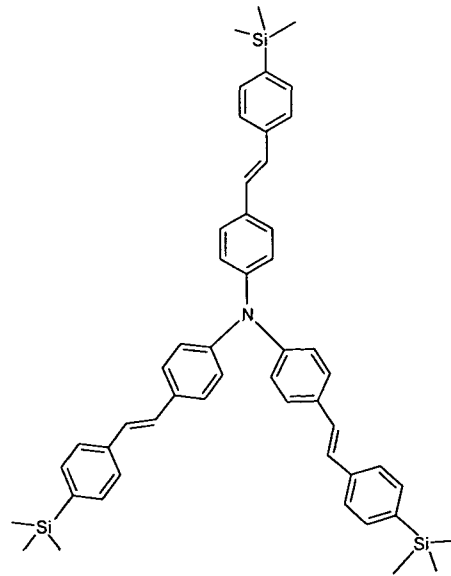
Beispiele für weitere erfindungsgemäß einsetzbare fluoreszierende Emittereinheiten aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristyrylbenzen-Amine oder solche, die in WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 and WO 2007/115610 beschrieben sind. Distyrylbenzen- und Distyrylbiphenyl-Derivate werden in US 5121029 beschrieben. Weitere Styrylamine können in US 2007/0122656 A1 gefunden werden. Besonders bevorzugte Styrylamine und Triarylamine sind die Verbindungen der Formeln 53 to 58 und solche, die in US 7250532 B2, DE 102005058557 A1, CN 1583691 A, JP 08053397 A, US 6251531 B1, und US 2006/210830 A offenbart sind.

5



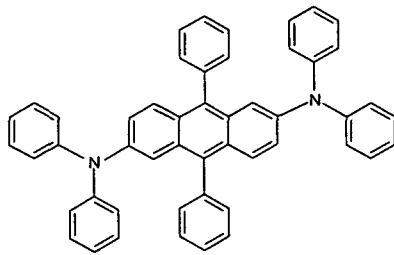
Formel (29)

10



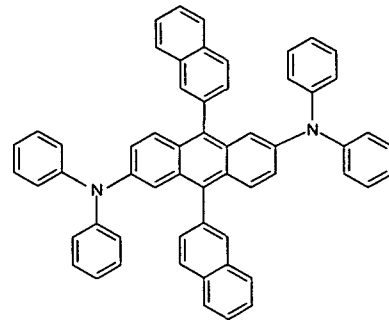
Formel (30)

15



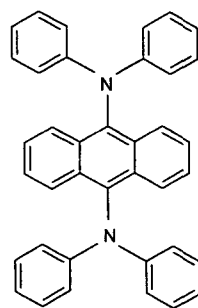
Formel (31)

20



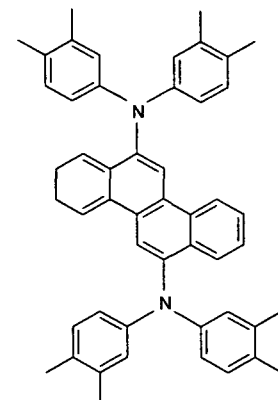
Formel (32)

25



Formel (33)

30



Formel (34)

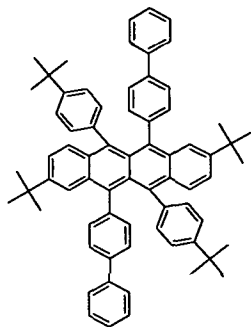
35

Weiterhin bevorzugte fluoreszierende Emittereinheiten können aus der Gruppe der Triarylamine, wie in EP 1957606 A1 und US 2008/0113101 A1 offenbart, entnommen werden.

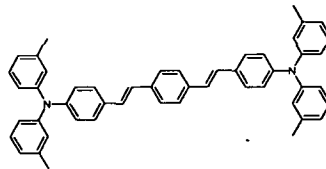
Weiterhin bevorzugte fluoreszierende Emittereinheiten können aus den Derivaten des Naphthalens, Anthracens, Tetracens, Fluorens, Periflanthens, Indenoperylens, Phenanthrens, Perylens (US 2007/0252517 A1), Pyrens, Chrysens, Decacyclens, Coronens, Tetraphenylcyclopentadiens, Pentaphenylcyclopentadiens, Fluorens, Spirofluorens, Rubrens, Coumarins (US 4769292, US 6020078, US 2007/0252517 A1), Pyrans, Oxazons, Benzoxazols, Benzothiazols, Benzimidazols, Pyrazins, Zimtsäureestern, Diketopyrrolopyrrols, Acridons und Quinacridons (US 2007/0252517 A1) ausgewählt werden.

Unter den Anthracen-Verbindungen sind die 9,10-substituierten Anthracene, wie z.B. das 9,10-Diphenylanthracen und 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen, bevorzugt. Auch 1,4-Bis(9'-ethynylanthracenyl)benzol kann als fluoreszierende Emitterverbindung bevorzugt sein.

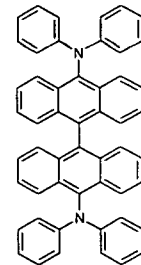
Geeignete fluoreszierende Emitter-Einheiten sind weiterhin die in der folgenden Tabelle abgebildeten Strukturen, sowie die in JP 06/001973, WO 2004/047499, WO 2006/098080, WO 2007/065678, US 2005/0260442 und WO 2004/092111 offenbarten Strukturen:



Formel (35)



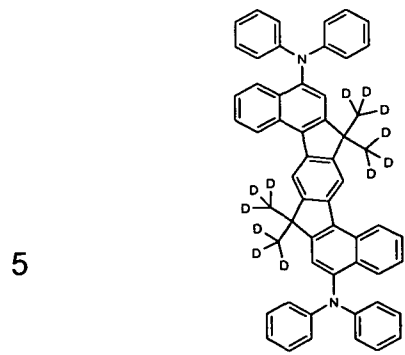
Formel (36)



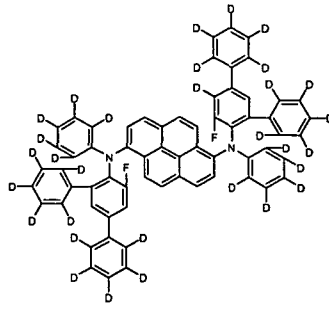
Formel (37)

30

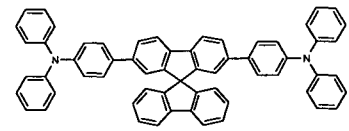
35



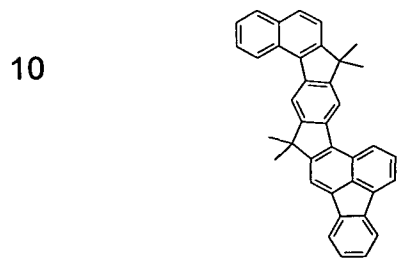
Formel (38)



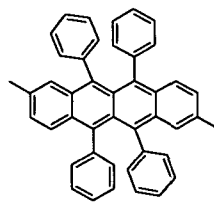
Formel (39)



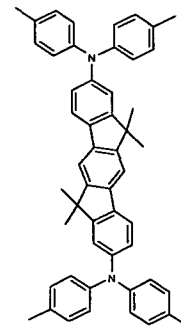
Formel (40)



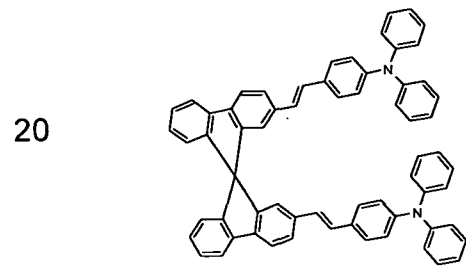
Formel (41)



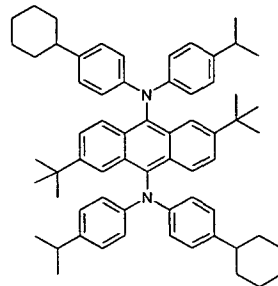
Formel (42)



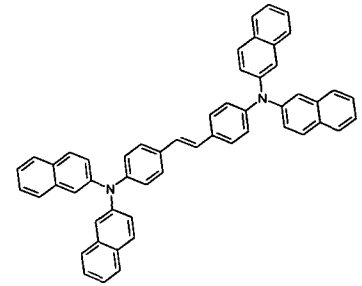
Formel (43)



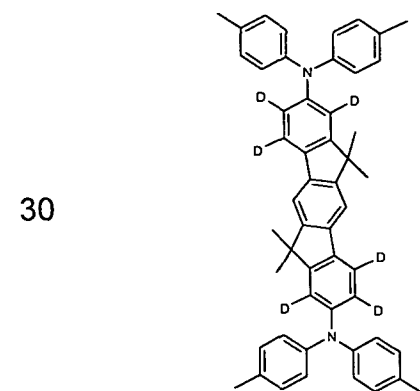
Formel (44)



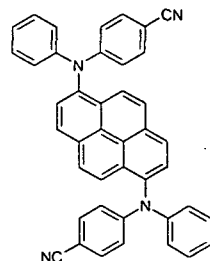
Formel (45)



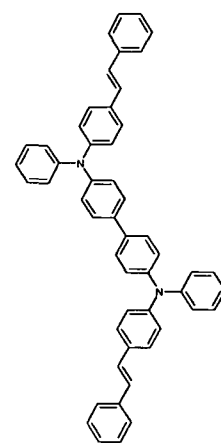
Formel (46)



Formel (47)

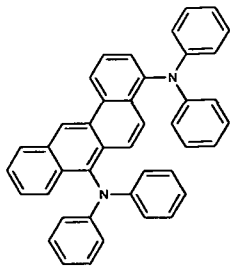


Formel (48)

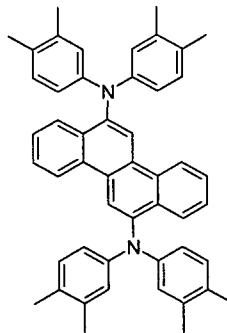


Formel (49)

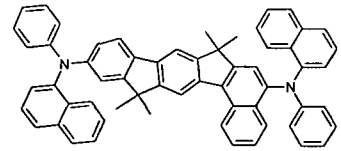
5



Formel (50)

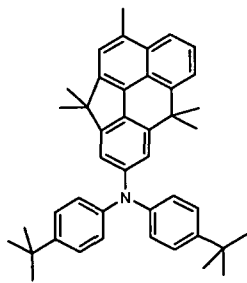


Formel (51)

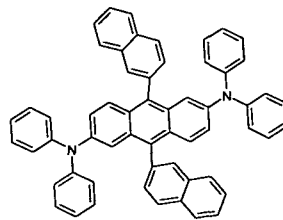


Formel (52)

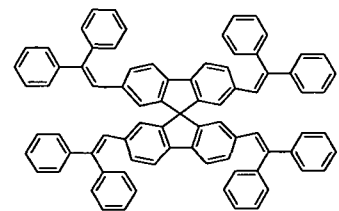
10



Formel (53)

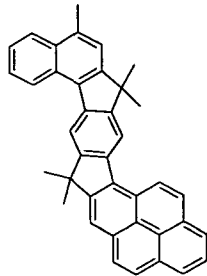


Formel (54)

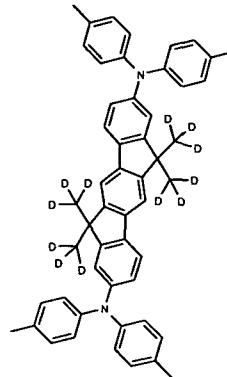


Formel (55)

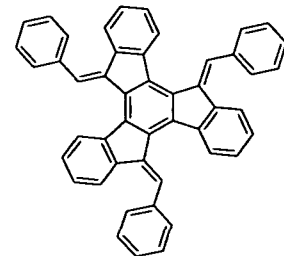
15



Formel (56)



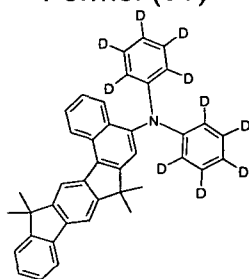
Formel (57)



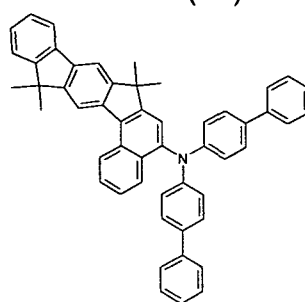
Formel (58)

20

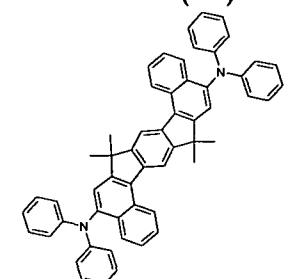
25



Formel (59)



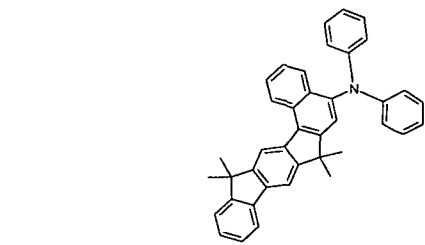
Formel (60)



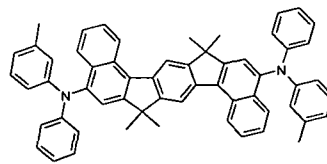
Formel (61)

30

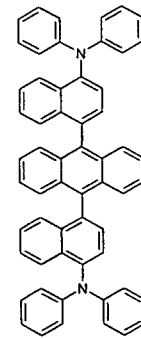
35



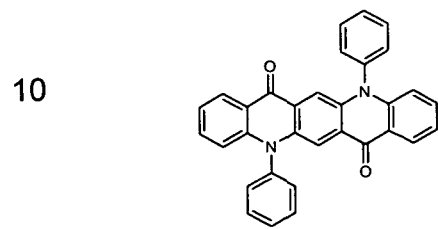
Formel (62)



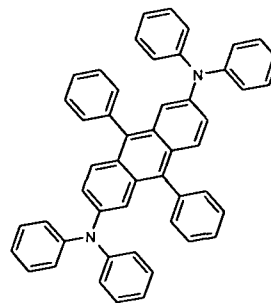
Formel (63)



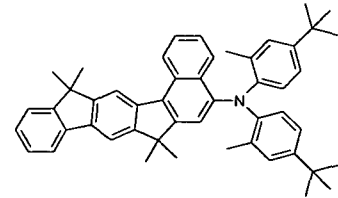
Formel (64)



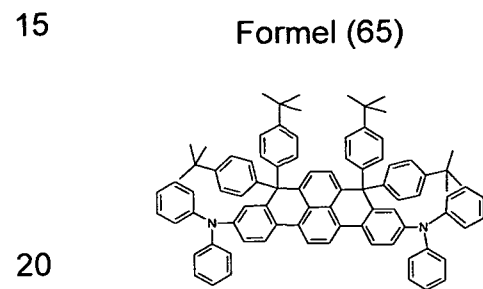
Formel (65)



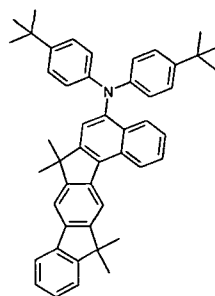
Formel (66)



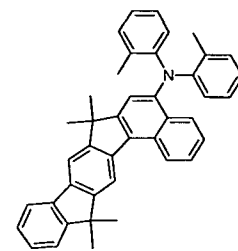
Formel (67)



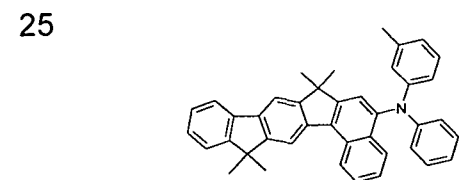
Formel (68)



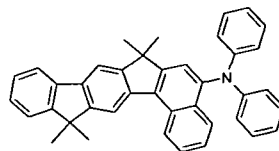
Formel (69)



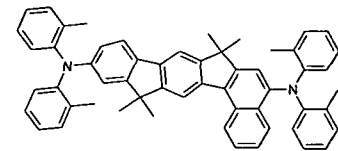
Formel (70)



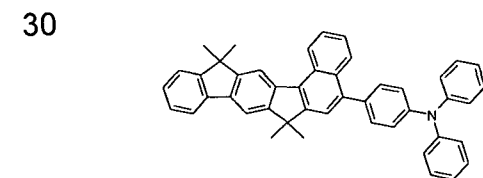
Formel (71)



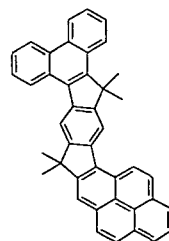
Formel (72)



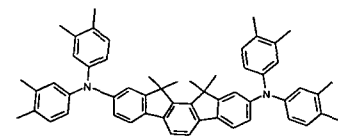
Formel (73)



Formel (74)



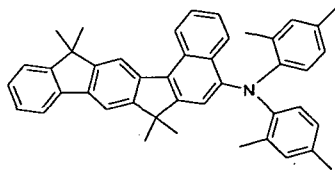
Formel (75)



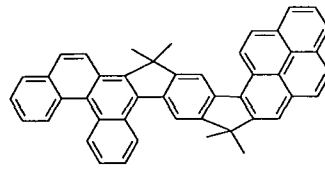
Formel (76)

30

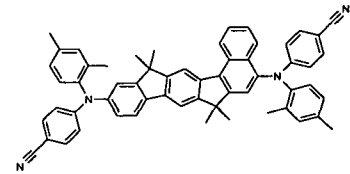
35



Formel (77)

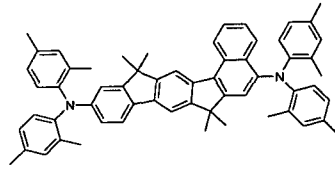


Formel (78)

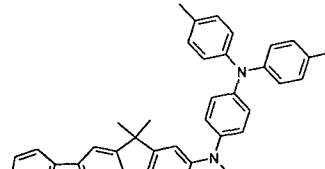


Formel (79)

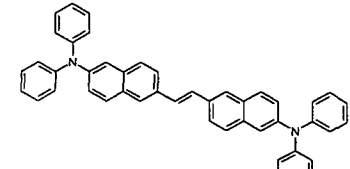
5



Formel (80)



Formel (81)



Formel (82)

10

Ist die Verbindung B ein Polymer oder Dendrimer, dann kann die fluoreszierende Emittereinheit im Hauptgerüst oder in der Seitenkette des Polymers vorliegen. Liegt sie als Bestandteil des Hauptgerüsts vor, dann sind zwei Wasserstoffatome der in dieser Anmeldung genannten fluoreszierenden Emittereinheiten/verbindungen nicht vorhanden, und an diesen Stellen finden die Bindungen zu den weiteren Wiederholungseinheiten des Polymers statt. Liegt sie in der Seitenkette vor, so ist ein Wasserstoffatom der Einheit/Verbindung nicht vorhanden, und die Einheit/Verbindung bindet über diese Stelle ans Polymer.

15

20

Ist die Verbindung B kein Polymer, dann besteht sie vorzugsweise aus einer der in dieser Anmeldung genannten fluoreszierenden Emittereinheiten/verbindungen.

25

In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine emittierende Einheit der Verbindung B der erfindungsgemäßen Mischung eine phosphoreszierende Emittereinheit. Vorzugsweise ist die phosphoreszierende Emittereinheit der Verbindung B eine Einheit, die eine Metall-Ligand-Koordinationsverbindung (Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheit) umfasst oder aus dieser besteht.

30

Das Metall der Metall-Ligand-Koordinationsverbindung ist vorzugsweise ein Übergangsmetall, ein Hauptgruppenmetall, ein Lanthanoid oder ein

35

Actinoid. Wenn das Metall ein Hauptgruppenmetall ist, dann ist es bevorzugt ein Metall der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe, insbesondere Zinn. Ist das Metall ein Übergangsmetall, dann ist es vorzugsweise Ir, Ru, Os, Pt, Zn, Mo, W, Rh oder Pd. Als Lanthanoid ist Eu bevorzugt.

5

Bevorzugt sind Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen, in denen das Metall ein Übergangsmetall ist, insbesondere ein tetrakoordiniertes, ein pentakoordiniertes oder ein hexakoordiniertes Übergangsmetall, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chrom, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold, insbesondere Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Platin, Kupfer und Gold. Ganz besonders bevorzugt sind Iridium und Platin. Die Metalle können dabei in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen. Bevorzugt sind dabei die oben genannten Metalle in den Oxidationsstufen Cr(0), Cr(II), Cr(III), Cr(IV), Cr(VI), Mo(0), Mo(II), Mo(III), Mo(IV), Mo(VI), W(0), W(II), W(III), W(IV), W(VI), Re(I), Re(II), Re(III), Re(IV), Ru(II), Ru(III), Os(II), Os(III), Os(IV), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ir(IV), Ni(0), Ni(II), Ni(IV), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Ag(I), Ag(II), Au(I), Au(III) und Au(V); ganz besonders bevorzugt sind Mo(0), W(0), Re(I), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III), Pt(II) und Cu(I), insbesondere Ir(III) und Pt(II).

10

15

20

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall ein tetrakoordiniertes Metall mit ein, zwei, drei oder vier Liganden. Auf diese Weise können die Liganden mono-, bi-, tri- oder tetradentate Liganden sein. Ist das Metall mit einem Liganden koordiniert, so ist es ein tetradentater Ligand. Ist das Metall mit zwei Liganden koordiniert, so sind entweder beide Liganden bidentate Liganden, oder einer ist ein tridentater Ligand und einer ein monodentater Ligand. Ist das Metall mit drei Liganden koordiniert, so ist ein Ligand ein bidentater und zwei sind ein monodentater Ligand. Ist das Metall mit vier Liganden koordiniert, so sind alle Liganden monodentat.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall ein hexakoordiniertes Metall mit ein, zwei, drei, vier, fünf bzw. sechs



- 24 -

Liganden. Auf diese Weise können die Liganden mono-, bi-, tri-, tetra-, penta oder hexadentate Liganden sein. Ist das Metall mit einem Liganden koordiniert, so ist es ein hexadentater Ligand. Ist das Metall mit zwei Liganden koordiniert, so sind entweder beide tridentate Liganden oder einer ein bidentater und einer ein tetradentater Ligand oder einer ein monodentater und einer ein pentadentater Ligand. Ist das Metall mit drei Liganden koordiniert, so sind entweder alle drei Liganden bidentate Liganden oder einer ein tridentater Ligand, einer ein bidentater und einer ein monodentater Ligand oder einer ein tetradentater Ligand und zwei monodentate Liganden. Ist das Metall mit vier Liganden koordiniert, so ist ein Ligand ein tridentater und drei sind ein monodentater Ligand oder zwei sind bidentate und zwei monodentate Liganden. Ist das Metall mit fünf Liganden koordiniert, so ist einer ein bidentater Ligand und vier sind monodentate Liganden. Ist das Metall mit sechs Liganden koordiniert, so sind alle Liganden monodentat.

Die Liganden der Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen sind bevorzugt neutrale, monoanionische, dianionische oder trianionische Liganden, besonders bevorzugt neutrale oder monoanionische Liganden. Wie erwähnt, können sie monodentat, bidentat, tridentat, tetradentat penta- dentat oder hexadentat sein, sind jedoch bevorzugt bidentat, weisen also bevorzugt zwei Koordinationsstellen auf. Des Weiteren ist es erfindungs- gemäß bevorzugt, wenn mindestens ein Ligand ein bidentater Ligand ist.

Bevorzugte neutrale, monodentate Liganden sind ausgewählt aus Stickstoffmonoxid, Alkylcyaniden, wie z. B. Acetonitril, Arylcyaniden, wie z. B. Benzonitril, Alkylisocyaniden, wie z. B. Methylisonitril, Arylisocyaniden, wie z. B. Benzoisonitril, Aminen, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphinen, insbesondere Halogenphosphine, Trialkylphosphine, Triarylphosphine oder Alkylarylphosphine, wie z. B. Trifluor- phosphin, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tri-*tert*-butyl- phosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphiten, wie z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsinen, wie z. B. Trifluor- arsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibinen, wie z. B. Trifluorstibin, Trimethyl- stibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(penta-

fluorphenyl)stibin, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Pyrimidin, Triazin, und Carbenen, insbesondere Arduengo-Carbenen.

5 Bevorzugte monoanionische, monodentate Liganden sind ausgewählt aus Hydrid, Deuterid, Alkylacetyliden, wie z. B. Methyl-C $\equiv$ C $^-$ , tert-Butyl-C $\equiv$ C $^-$ , Arylacetyliden, wie z. B. Phenyl-C $\equiv$ C $^-$ , Cyanid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, aliphatischen oder aromatischen Alkoholaten, wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, aliphatischen oder aromatischen Thioalkoholaten, wie z. B. 10 Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amiden, wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Morpholid, Carboxylaten, wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat, Arylgruppen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, und anionischen, stickstoffhaltigen Heterocyclen, wie Pyrrolid, Imidazolid, 15 Pyrazolid. Dabei sind die Alkylgruppen in diesen Gruppen bevorzugt C $_1$ -C $_{20}$ -Alkylgruppen, besonders bevorzugt C $_1$ -C $_{10}$ -Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt C $_1$ -C $_4$ -Alkylgruppen. Unter einer Arylgruppe werden auch Heteroarylgruppen verstanden. Diese Gruppen sind wie weiter unten definiert.

20 Bevorzugte di- bzw. trianionische Liganden sind Carbide, welche zu einer Koordination der Form R-C $\equiv$ M führen, Nitrene, welche zu einer Koordination der Form R-N=M führen, wobei R allgemein für einen Substituenten steht, und N $^{3-}$ .

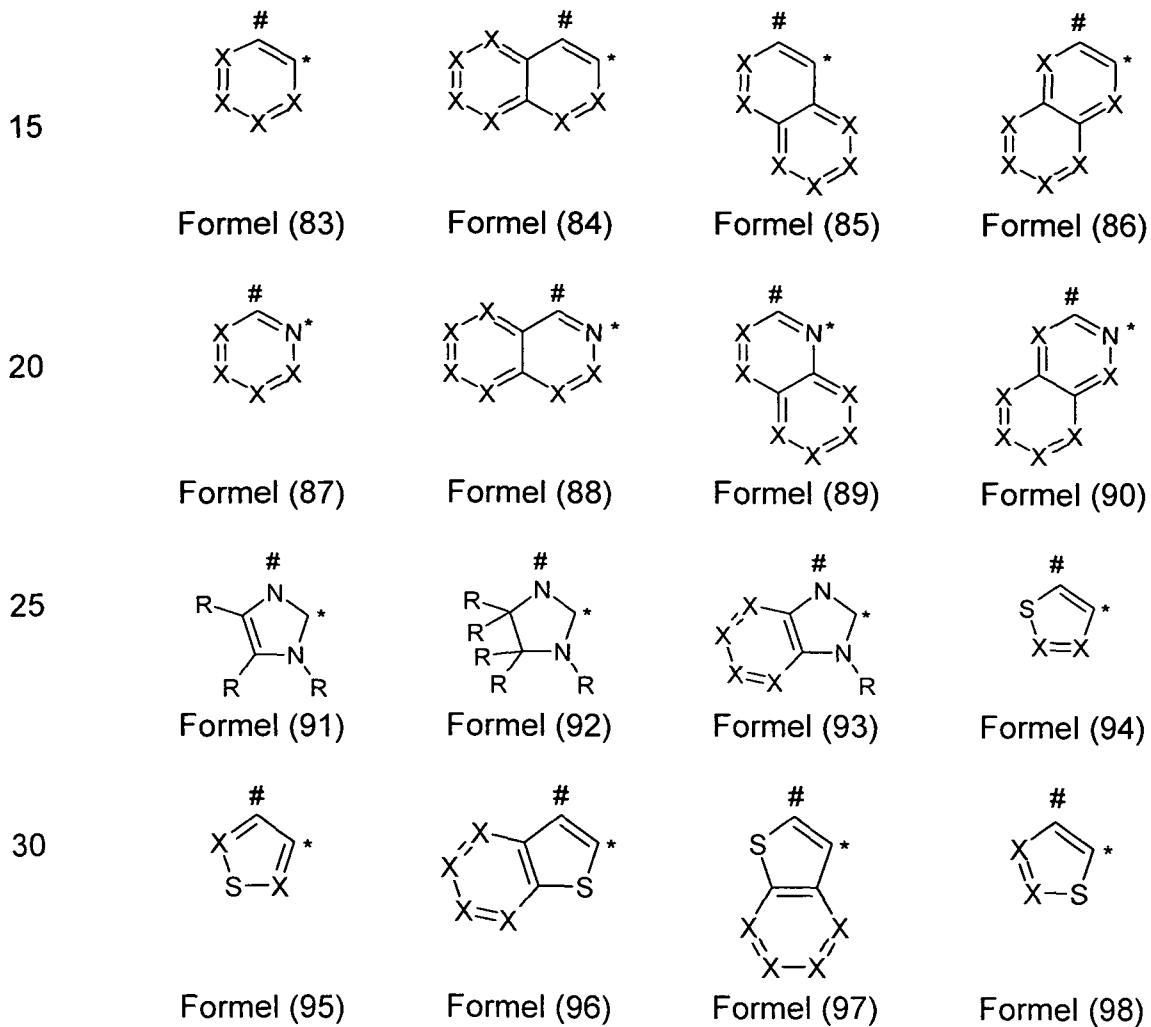
25 Bevorzugte neutrale oder mono- oder dianionische, bidentate oder höherdentate Liganden sind ausgewählt aus Diaminen, wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis- oder trans-Diaminocyclohexan, cis- oder trans- 30 N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Iminen, wie z. B. 2[1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(*iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2[1-(*Tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diminen, wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 35

2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocyclen enthaltend zwei Stickstoffatome, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphinen, wie z. B. Bis(diphenylphosphino)methan, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(diphenylphosphino)butan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)methan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonaten abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzoylmethan, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonaten abgeleitet von 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate, abgeleitet von Amino-carbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylaminoalanin, Salicyliminaten abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholaten abgeleitet von Dialkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol und Dithiolaten abgeleitet von Dithiolen, wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol.

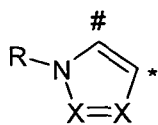
Bevorzugte tridentate Liganden sind Borate stickstoffhaltiger Heterocyclen, wie z. B. Tetrakis(1-imidazolyl)borat und Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

Bevorzugt sind weiterhin bidentate monoanionische Liganden, welche mit dem Metall einen cyclometallierten Fünfring oder Sechsring mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, insbesondere einen cyclometallierten Fünfring. Dies sind insbesondere Liganden, wie sie allgemein im Gebiet der phosphoreszierenden Metallkomplexe für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden, also Liganden vom Typ Phenylpyridin, Naphthylpyridin, Phenylchinolin, Phenylisochinolin, etc., welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein können. Dem Fachmann auf dem Gebiet der phosphores-

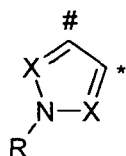
5 zierenden Elektrolumineszenzvorrichtungen ist eine Vielzahl derartiger Liganden bekannt, und er kann weitere derartige Liganden als Ligand für die Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen auswählen. Generell eignet sich dafür besonders die Kombination aus zwei Gruppen, wie sie durch die folgenden Formeln (83) bis (110) dargestellt sind, wobei eine Gruppe über ein neutrales Stickstoffatom oder ein Carbenatom bindet und die andere Gruppe über ein negativ geladenes Kohlenstoffatom oder ein negativ geladenes Stickstoffatom bindet. Der Ligand kann dann aus den Gruppen der Formeln (83) bis (110) gebildet werden, indem diese Gruppen jeweils an der durch # gekennzeichneten Position aneinander binden. Die Position, an der die Gruppen an das Metall koordinieren, sind durch \* gekennzeichnet.



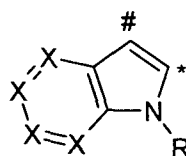
- 28 -



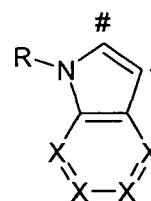
Formel (99)



Formel (100)

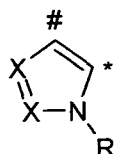


Formel (101)

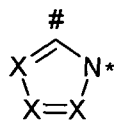


Formel (102)

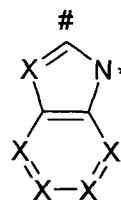
5



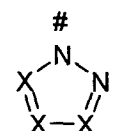
Formel (103)



Formel (104)

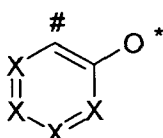


Formel (105)

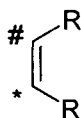


Formel (106)

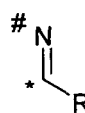
10



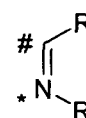
Formel (107)



Formel (108)



Formel (109)



Formel (110)

15

Dabei steht das Symbol R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für einen der folgenden Reste: Alkyl, Cycloalkyl, Alkylsilyl, Arylsilyl, Alkoxyalkyl, Arylalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylensulfon, Alkylensulfonoxid, wobei die Alkylengruppe jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atome aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl oder Cycloalkyl, wobei ein oder mehrere CH<sub>2</sub> durch ein Heteroatom, wie NH, O oder S ersetzt sein können, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen ersetzt sein können. X steht für N oder CH. Besonders bevorzugt stehen maximal drei Symbole X in jeder Gruppe für N, besonders bevorzugt stehen maximal zwei Symbole X in jeder Gruppe für N, ganz besonders bevorzugt steht maximal ein Symbol X in jeder Gruppe für N. Insbesondere bevorzugt stehen alle Symbole X für CH.

20

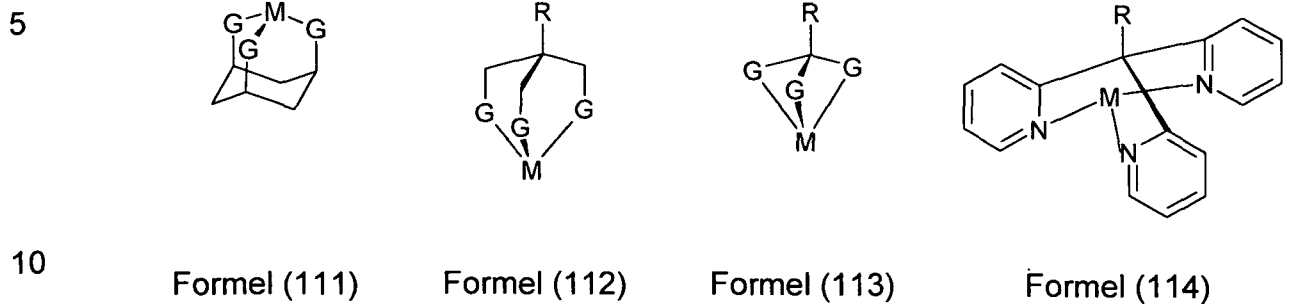
25

30

Ebenfalls bevorzugte Liganden sind  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl,  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl,  $\eta^6$ -Benzol oder  $\eta^7$ -Cycloheptatrienyl, welche jeweils durch einen oder mehrere Reste R, die die zuvor angegebene Bedeutung haben können, substituiert sein können.

35

Ebenfalls bevorzugte Liganden sind 1,3,5-cis-Cyclohexanderivate, insbesondere der Formel (111), 1,1,1-Tri(methylen)methanderivate, insbesondere der Formel (112) und 1,1,1-trisubstituierte Methane, insbesondere der Formel (113) und (114),

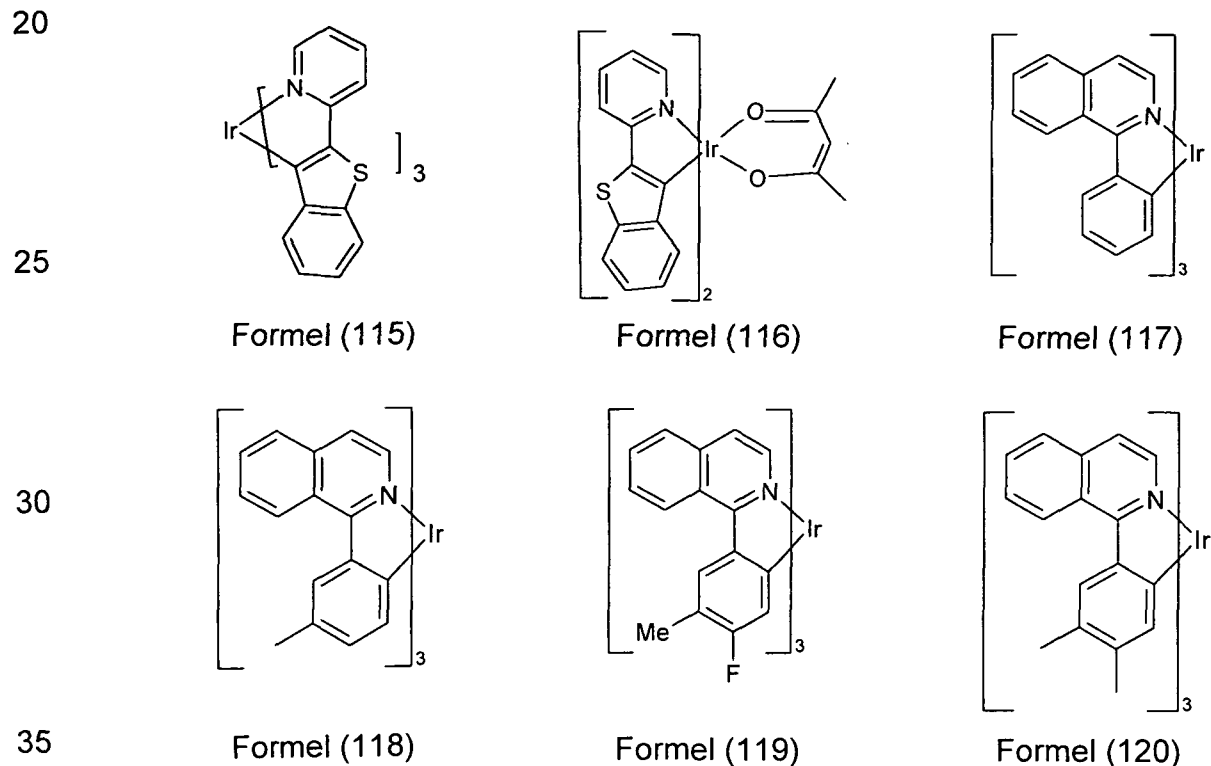


wobei in den Formeln jeweils die Koordination an das Metall M dargestellt ist, R die oben genannte Bedeutung hat und G, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für  $O^-$ ,  $S^-$ ,  $COO^-$ ,  $P(R)_2$  oder  $N(R)_2$  steht, worin R die gleiche Bedeutung wie oben angegeben hat.

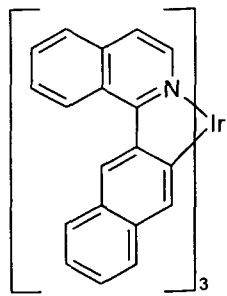
15

Beispiele für bevorzugte phosphoreszierende Emittereinheiten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

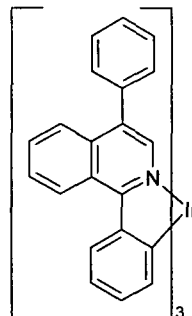
20



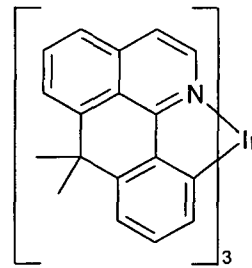
5



Formel (121)

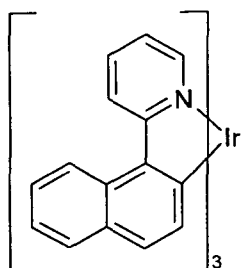


Formel (122)

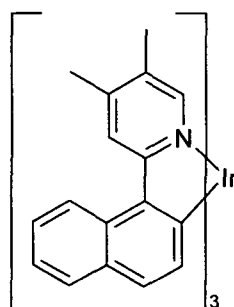


Formel (123)

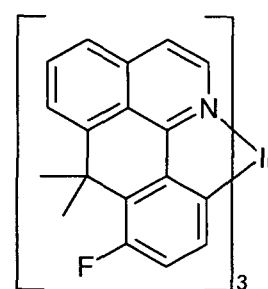
10



Formel (124)

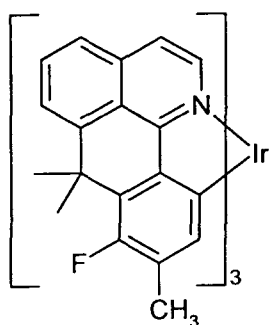


Formel (125)

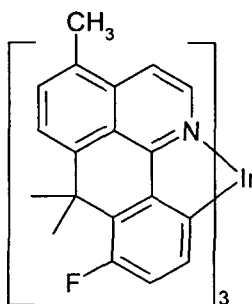


Formel (126)

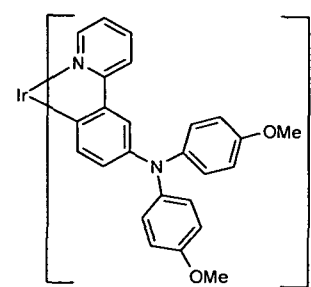
15



Formel (127)

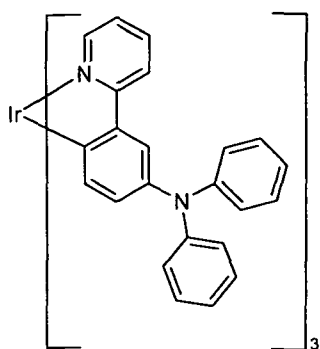


Formel (128)

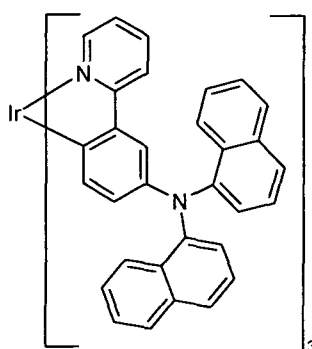


Formel (129)

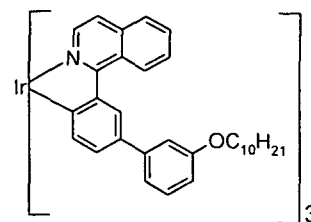
25



Formel (130)

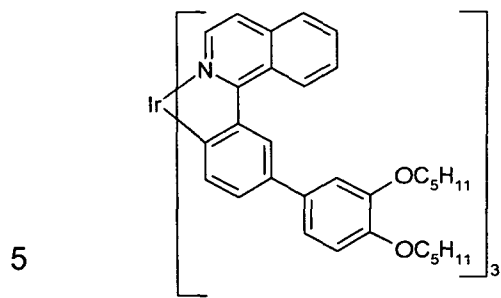


Formel (131)

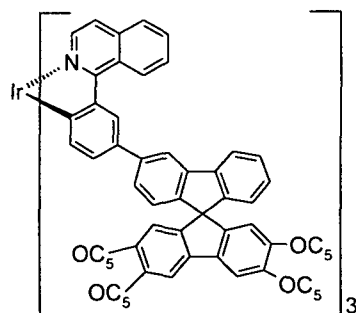


Formel (132)

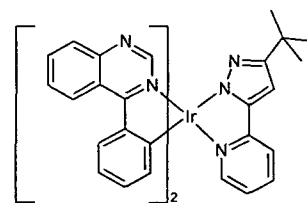
35



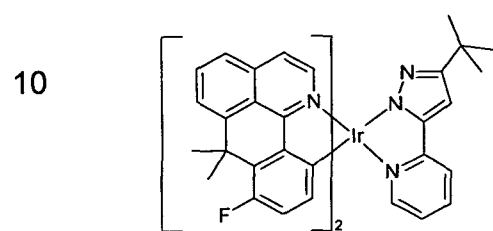
Formel (133)



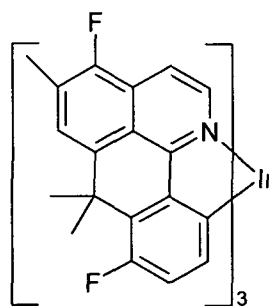
Formel (134)



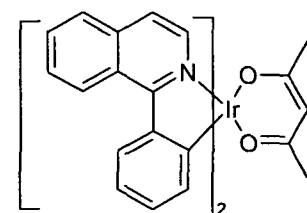
Formel (135)



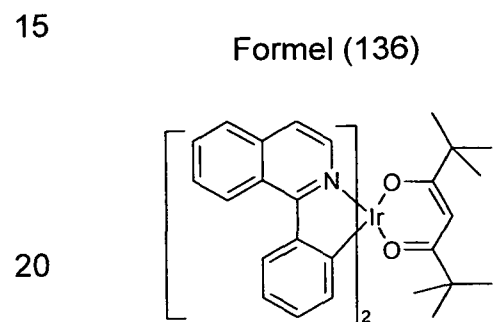
Formel (136)



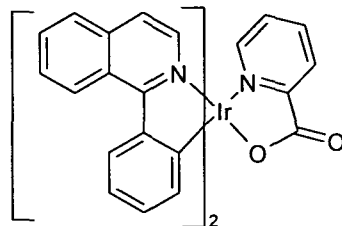
Formel (137)



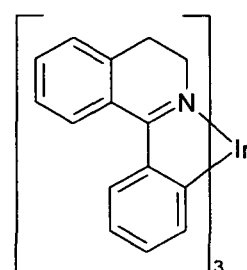
Formel (138)



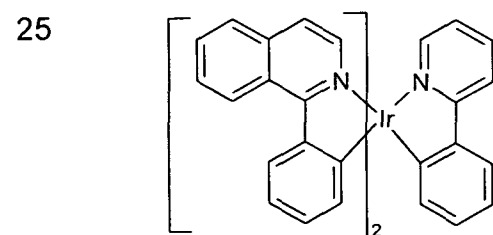
Formel (139)



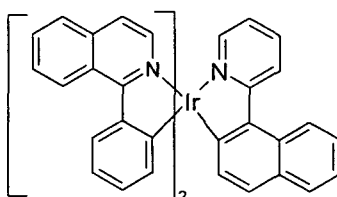
Formel (140)



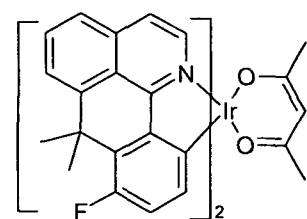
(Formel 141)



Formel (142)

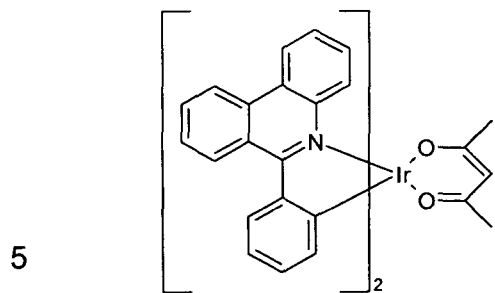


Formel (143)

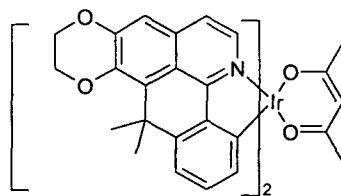


Formel (144)

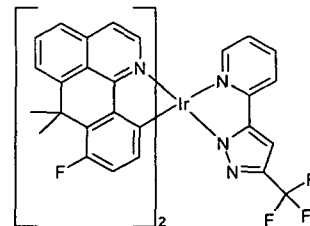




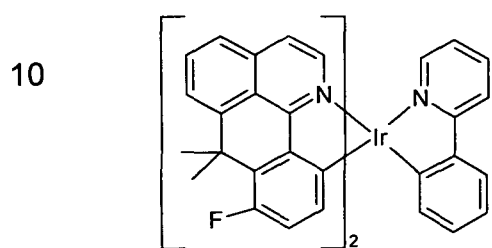
Formel (145)



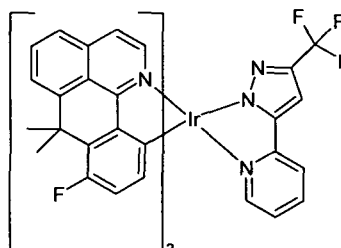
Formel (146)



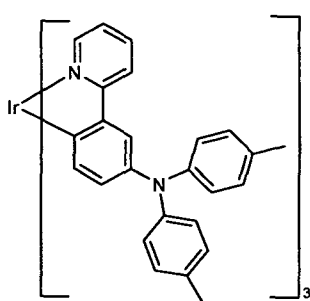
Formel (147)



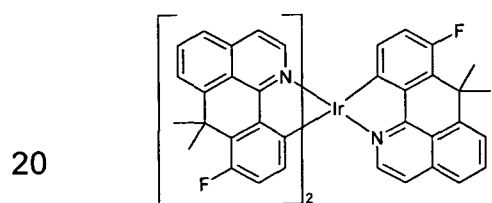
Formel (148)



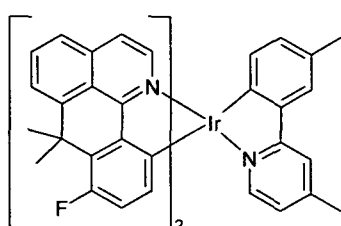
Formel (149)



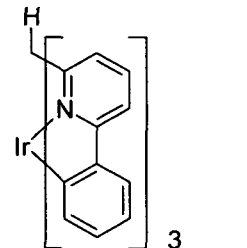
Formel (150)



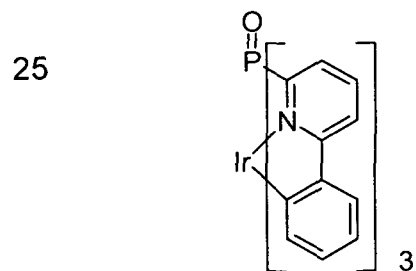
Formel (151)



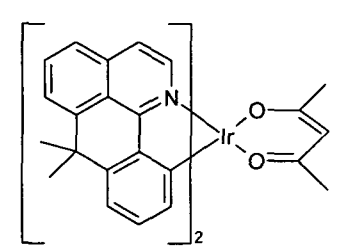
Formel (152)



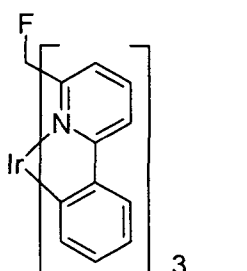
Formel (153)



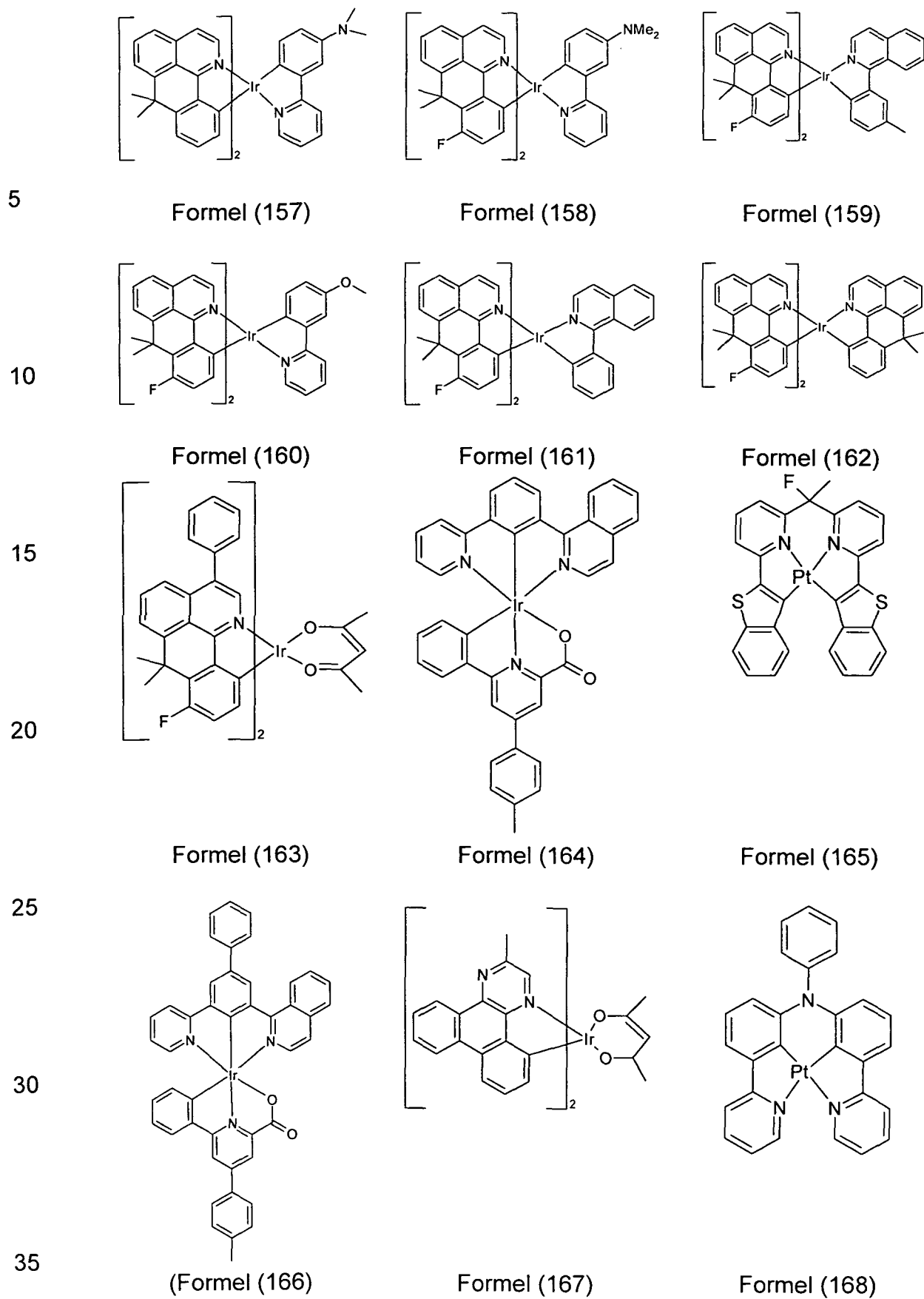
Formel (154)



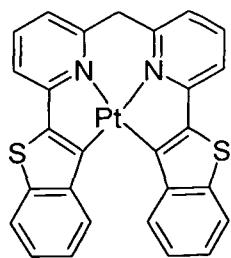
Formel (155)



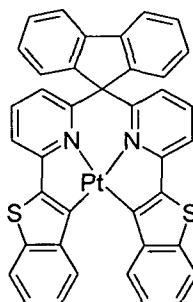
Formel (156)



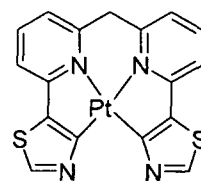
5



(Formel (169))

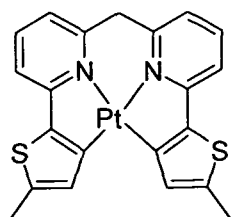


Formel (170)

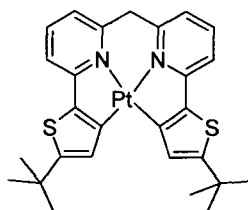


Formel (171)

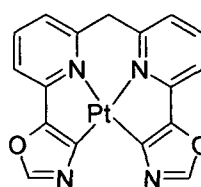
10



Formel (172)

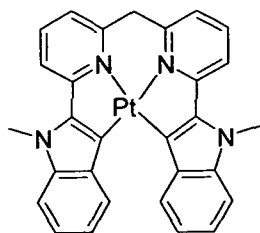


Formel (173)

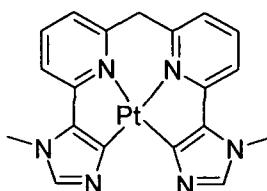


Formel (174)

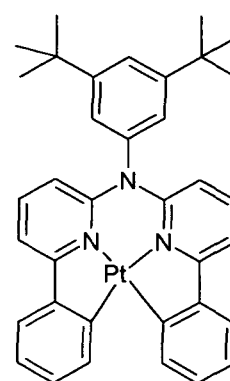
15



Formel (175)

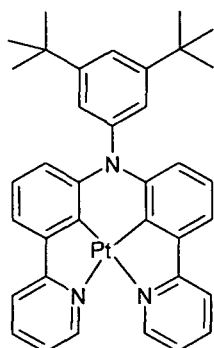


Formel (176)

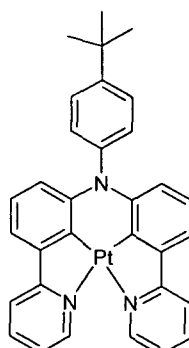


Formel (177)

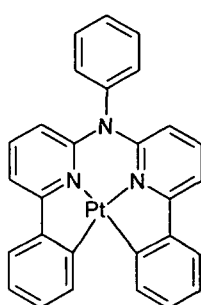
25



Formel (178)



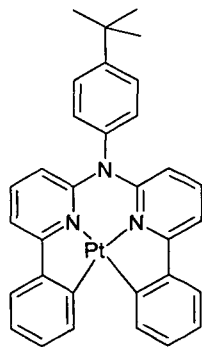
Formel (179)



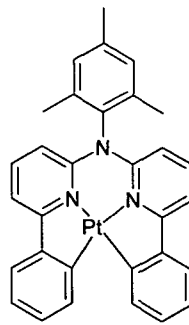
Formel (180)

35

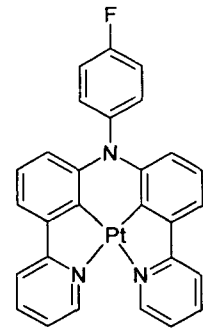
5



Formel (181)

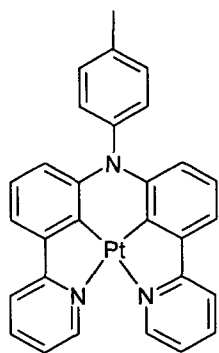


Formel (182)

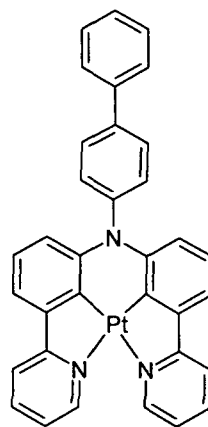


Formel (183)

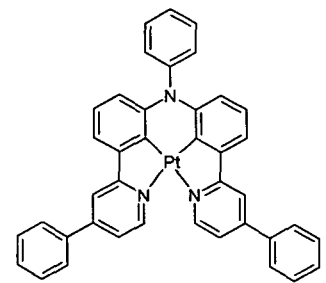
10



Formel (184)



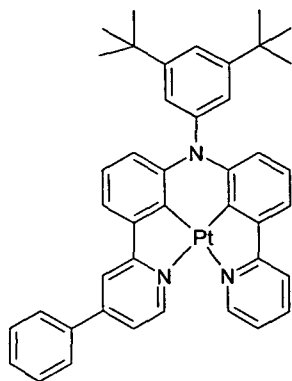
Formel (185)



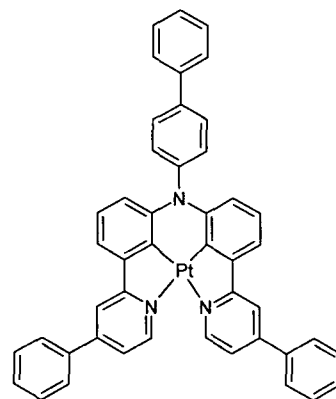
Formel (186)

15

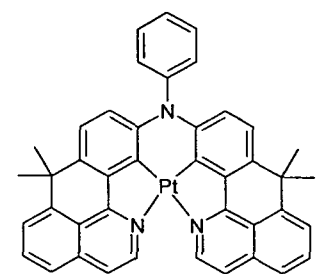
20



Formel (187)



Formel (188)

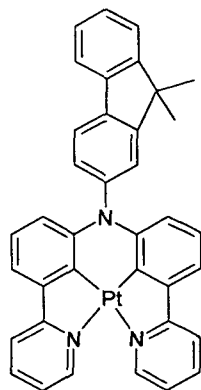


Formel (189)

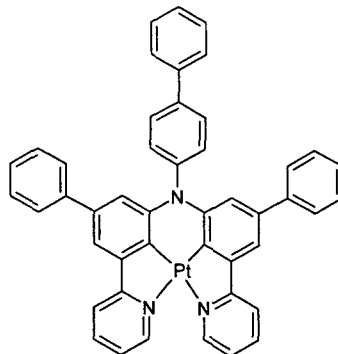
30

35

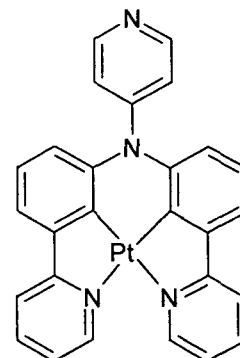
5



Formel (190)

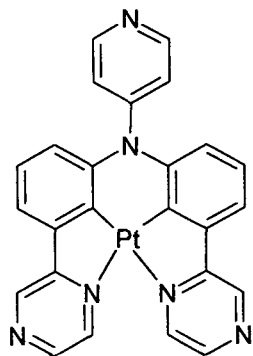


Formel (191)

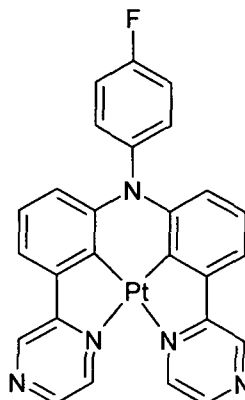


Formel (192)

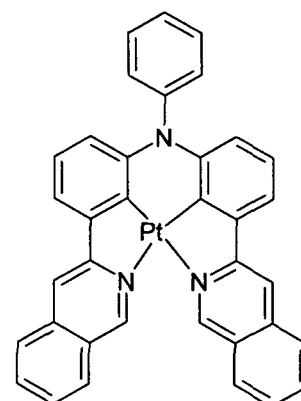
10



Formel (193)

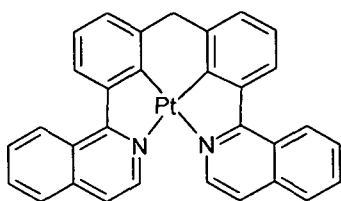


Formel (194)

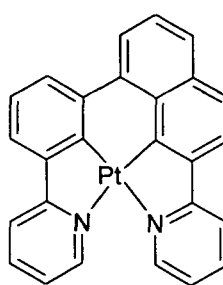


Formel (195)

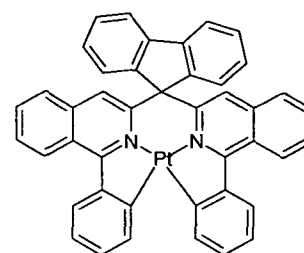
20



Formel (196)



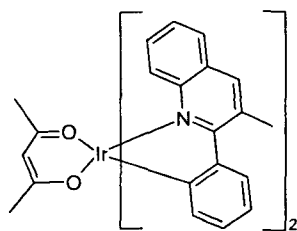
Formel (197)



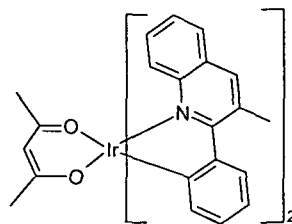
Formel (198)

25

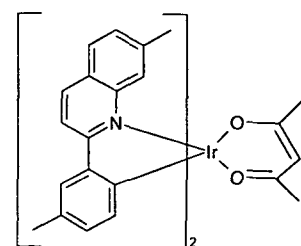
30



Formel (199)



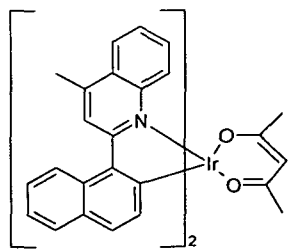
Formel (200)



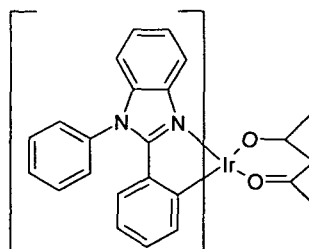
Formel (201)

35

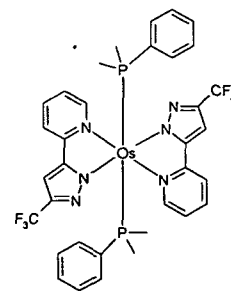
5



Formel (202)

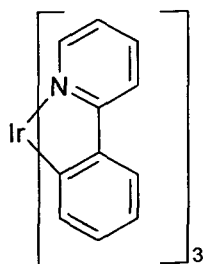


Formel (203)

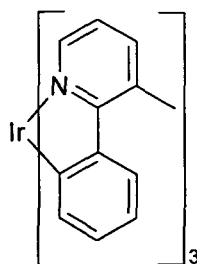


Formel (204)

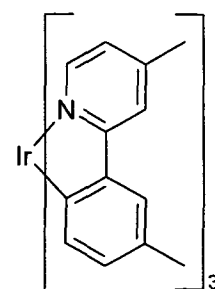
10



Formel (205)

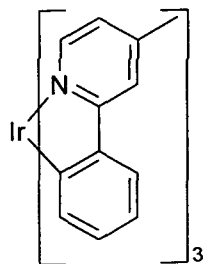


Formel (206)

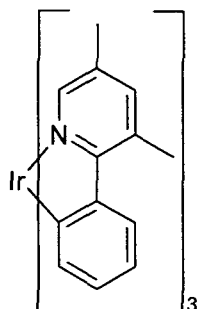


Formel (207)

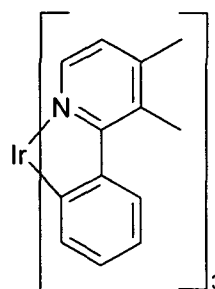
15



Formel (208)

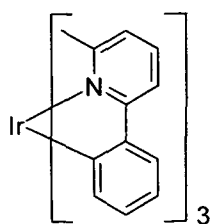


Formel (209)

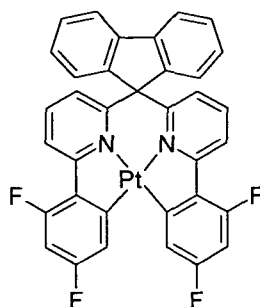


Formel (210)

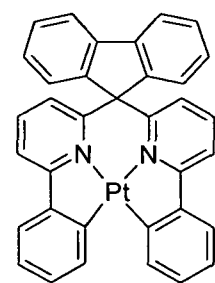
25



Formel (211)



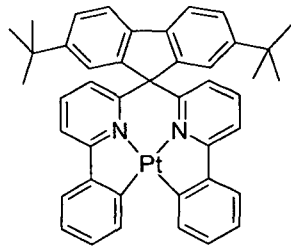
Formel (212)



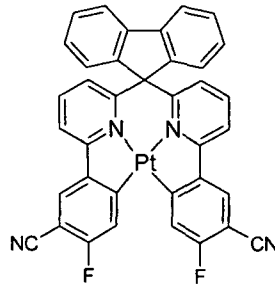
Formel (213)

35

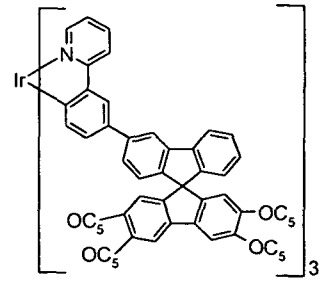
5



Formel (214)

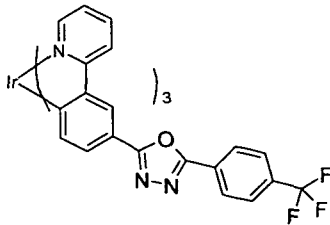


Formel (215)

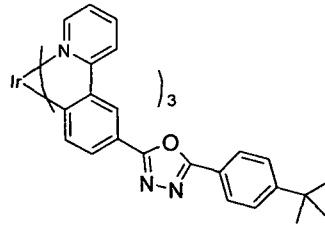


Formel (216)

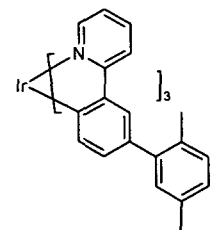
10



Formel (217)

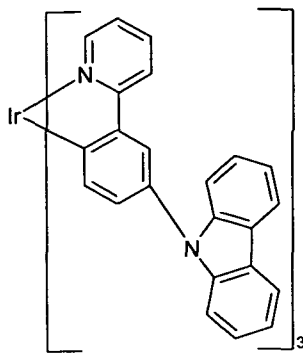


Formel (218)

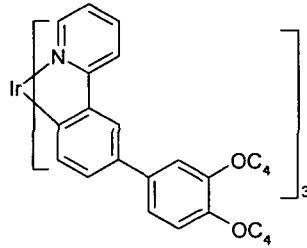


Formel (219)

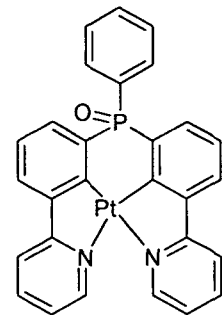
15



Formel (220)



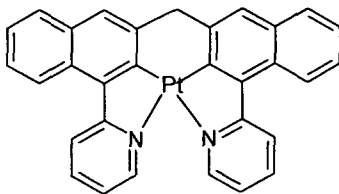
Formel (221)



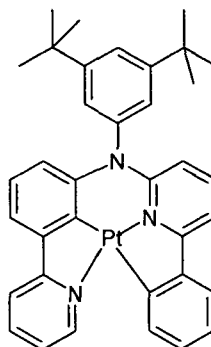
Formel (222)

20

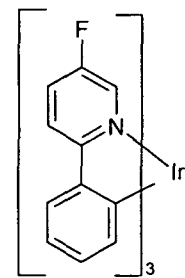
25



Formel (223)



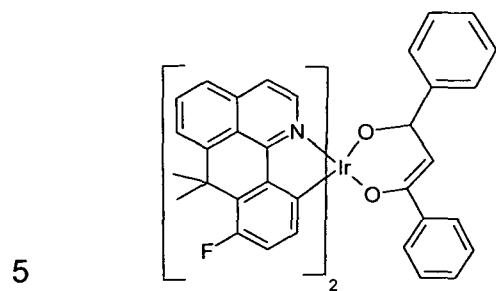
Formel (224)



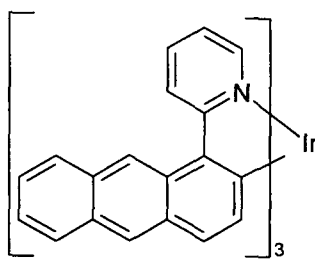
Formel (225)

30

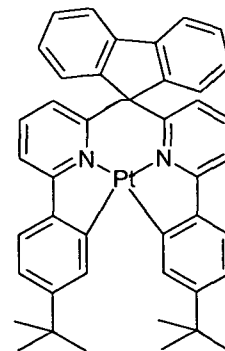
35



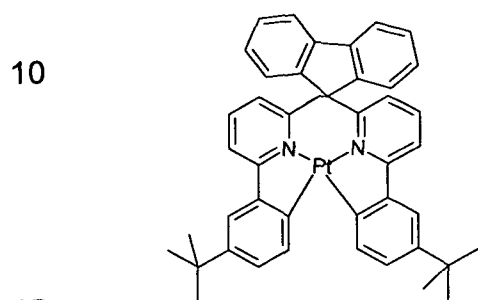
Formel (226)



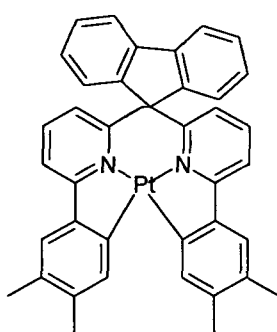
Formel (227)



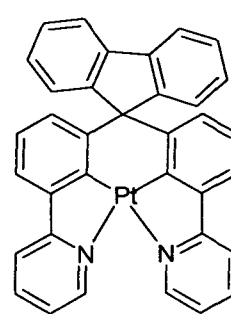
Formel (228)



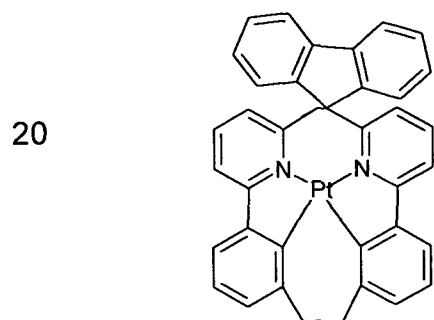
Formel (229)



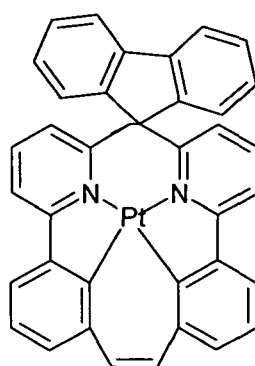
Formel (230)



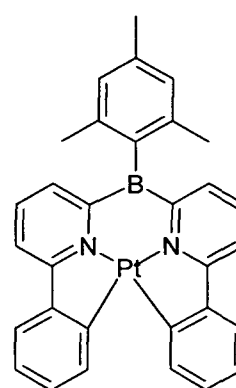
Formel (231)



Formel (232)



Formel (233)



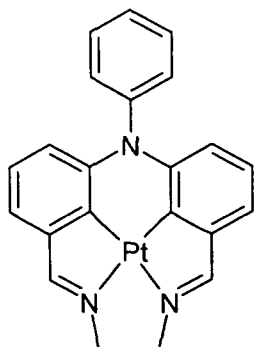
Formel (234)

30

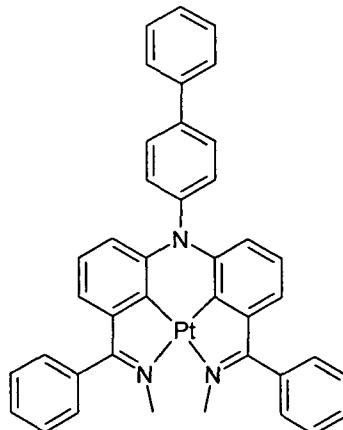
35



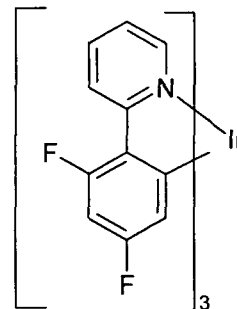
5



Formel (235)

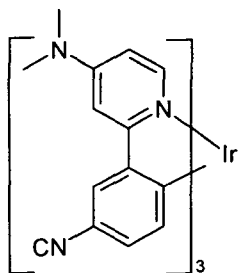


Formel (236)

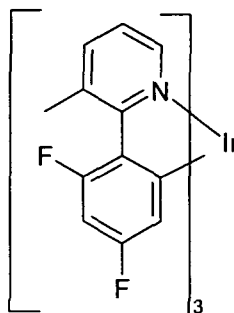


Formel (237)

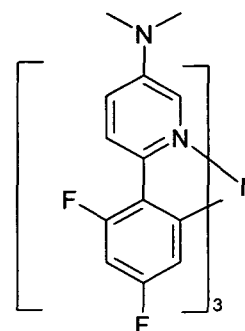
10



Formel (238)



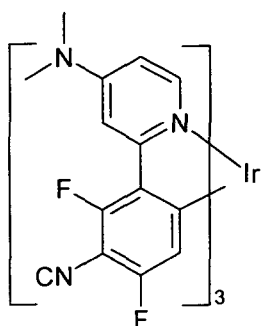
Formel (239)



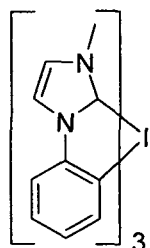
Formel (240)

15

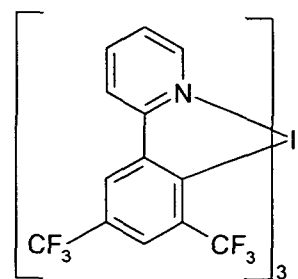
20



Formel (241)



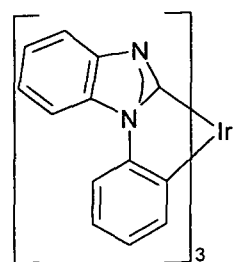
Formel (242)



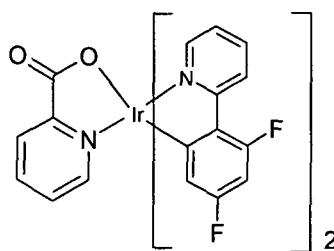
Formel (243)

25

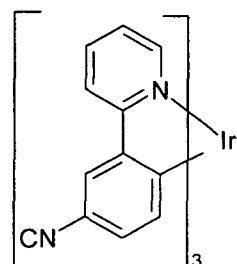
30



Formel (244)

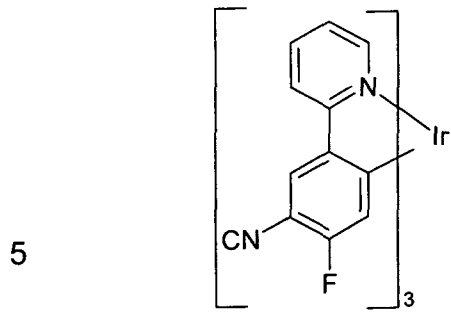


Formel (245)

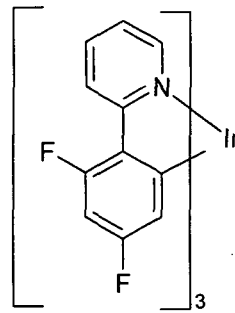


Formel (246)

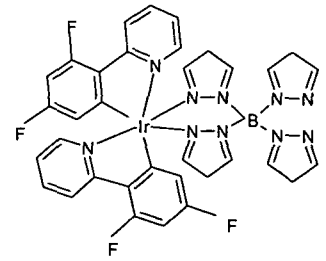
35



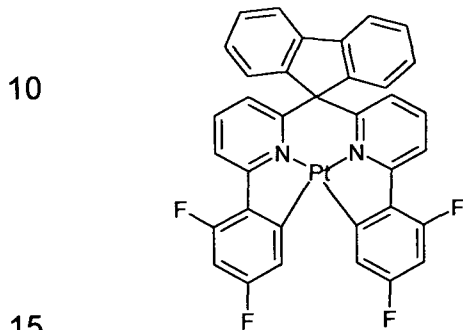
Formel (247)



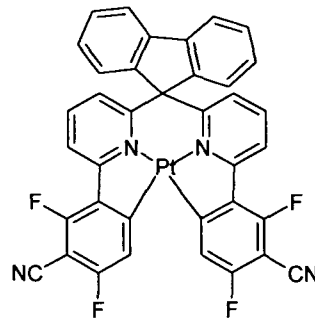
Formel (248)



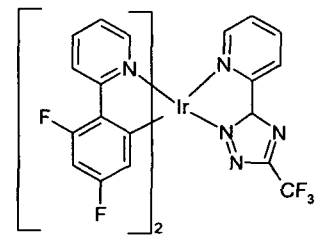
Formel (249)



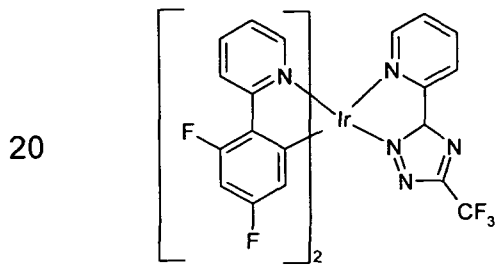
Formel (250)



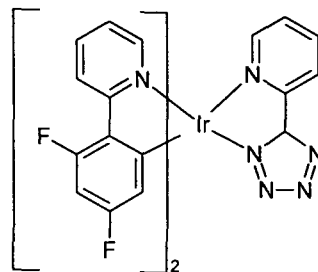
Formel (251)



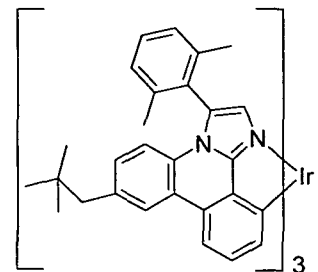
Formel (252)



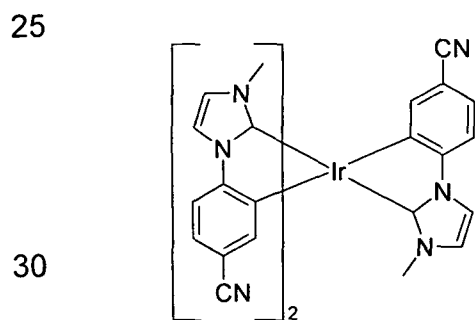
Formel (253)



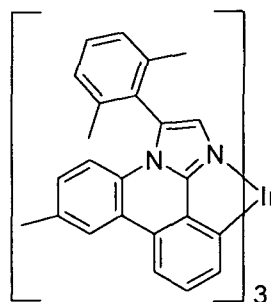
Formel (254)



Formel (255)



Formel (256)



Formel (257)

35 Ist die Verbindung B ein Polymer oder Dendrimer, dann kann die phosphoreszierende Emittereinheit im Hauptgerüst, in der Seitenkette oder

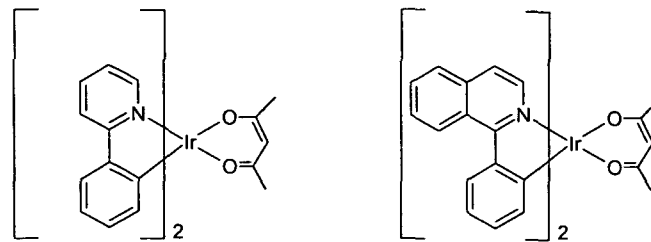
- 42 -

am Ende des Polymers vorliegen. Liegt sie als Bestandteil des Hauptgerüsts vor, dann sind zwei Wasserstoffatome der in dieser Anmeldung genannten phosphoreszierenden Emittereinheiten/-verbindungen nicht vorhanden, und an diesen Stellen finden die Bindungen zu den weiteren Wiederholungseinheiten des Polymers statt. Liegt sie in der Seitenkette oder endständig vor, so ist ein Wasserstoffatom der Einheit/Verbindung nicht vorhanden, und die Einheit/Verbindung bindet über diese Stelle ans Polymer.

Ist die Verbindung B kein Polymer, dann besteht sie vorzugsweise aus einer der in dieser Anmeldung genannten phosphoreszierenden Emittereinheiten/-verbindungen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die zwei folgenden phosphoreszierenden Emitterverbindungen (258) und (259):

15



20

Formel (258)

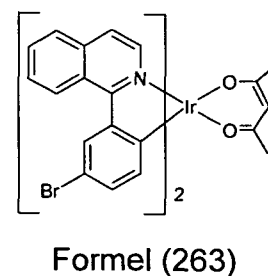
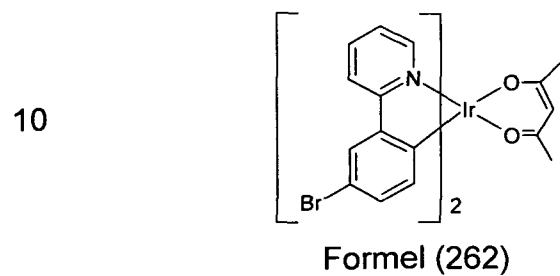
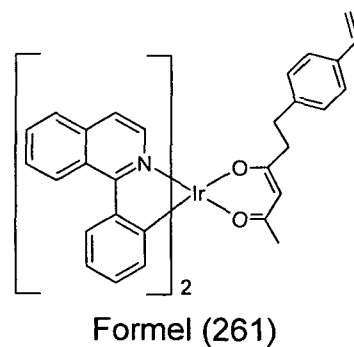
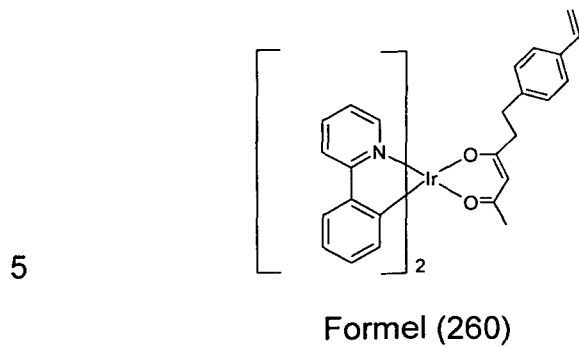
Formel (259)

Werden die Verbindung (258) oder (259) in das Polymer in der Seitenkette, in der Hauptkette oder endständig eingebunden geschieht dies vorzugsweise durch Kettenpolymerisation von Vinylgruppen oder durch Suzuki-Kopplung. Im ersten Fall werden als Monomer vorzugsweise die Verbindungen (260) und (261), und im zweiten Fall die Verbindungen (262) und (263) verwendet:

30

35

- 43 -



- 15 Ebenso wie die emittierende Einheit der Verbindung B kann auch die phosphoreszierende Einheit der Verbindung A eine Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheit sein, wie oben genauer beschrieben. Alle Definitionen und bevorzugten Ausführungsformen der Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheit der Verbindung B gelten auch für die
- 20 Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheit der Verbindung A. Sind beide Emittereinheiten, also die der Verbindung A und der Verbindung B, Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheiten, so können diese gleiche oder verschiedene Zentralmetalle aufweisen. Sind beide Zentralmetalle das gleiche Element, so werden die Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften maßgeblich durch den Einfluss der Liganden bestimmt, die dann
- 25 in aller Regel bei beiden Zentralmetallen nicht identisch sind, zumindest bezüglich der gesamten Koordinationssphäre, also auch bzgl. Tautomerie bei gleichen Liganden.
- 30 In der erfindungsgemäßen Mischung kann eine der Verbindungen A oder B ein Polymer oder Dendrimer und die andere eine Verbindung mit einem Molekulargewicht von kleiner oder gleich 4000 g/mol, stärker bevorzugt kleiner oder gleich 3500 g/mol und am stärksten bevorzugt kleiner oder gleich 3000 g/mol sein. Dabei ist in einer bevorzugten Möglichkeit die
- 35 Verbindung A eine Verbindung mit dem genannten niedrigen Molekular-

gewicht und die Verbindung B ein Polymer oder Dendrimer. In einer weiteren bevorzugten Möglichkeit ist die Verbindung B eine Verbindung mit dem genannten niedrigen Molekulargewicht und die Verbindung A ein Polymer oder Dendrimer.

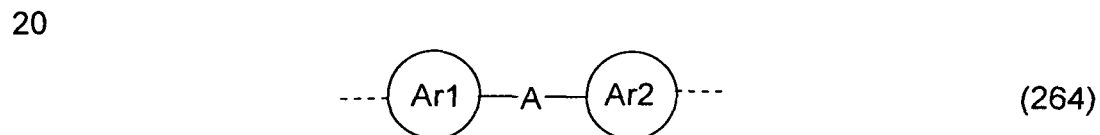
- 5 Ist die Verbindung B und/oder A ein Polymer, so umfasst dieses ein Hauptkettengerüst. Dieses Hauptkettengerüst kann aus Wiederholungseinheiten zusammengesetzt sein, die keine Seitenketten haben. Ebenso kann das Polymer aber auch eine oder mehrere Seitenketten enthalten, die gleich oder verschieden voneinander sein können. In diesem Fall kann
- 10 das Polymer ein Homopolymer aus gleichen Wiederholungseinheiten sein, die die gleichen Seitenketten aufweisen, es kann aber auch ein Copolymer aus zwei oder mehreren verschiedenen Wiederholungseinheiten sein, bei denen das Hauptkettengerüst gleich sein kann, aber die Seitenketten verschieden. Es können aber auch die Wiederholungseinheiten
- 15 hinsichtlich des Hauptkettengerüsts verschieden sein, und sich die Seitenketten gleichen, oder verschieden sein. Vorzugsweise ist das Copolymer ein statistisches Copolymer aus zwei oder drei verschiedenen Wiederholungseinheiten.
- 20 Das Polymer kann ein konjugiertes oder nicht-konjugiertes Polymer sein. Unter einem konjugierten Polymer versteht man ein Polymer bei dem alle Atome einiger aneinandergrenzender Wiederholungseinheiten (teilweise konjugiertes Polymer) oder alle Atome der Hauptkette (vollständig konjugiertes Polymer) zueinander in Konjugation stehen. Unter einem nicht-
- 25 konjugierten Polymer versteht man ein Polymer, bei dem die Konjugation der Hauptkette vorzugsweise innerhalb einer Wiederholungseinheit unterbrochen ist, oder die einzelnen Wiederholungseinheiten hinsichtlich der verknüpfenden Atome nicht miteinander in Konjugation stehen. Dies wird vorzugsweise durch eine sogenannte konjugationsunterbrechende Einheit
- 30 erreicht. Unter einer konjugationsunterbrechenden Einheit wird eine Einheit verstanden, die die Konjugation stört bzw. vorzugsweise unterbricht, d.h. eine mögliche Konjugation innerhalb des Hauptkettengerüsts des Polymers wird gestört bzw. vorzugsweise unterbrochen. Unter Konjugation versteht man in der Chemie die Überlappung eines  $\pi$ -Orbitals
- 35 ( $\pi=PI$ ) mit einem p-Orbital eines  $sp^2$ -hybridisierten (Kohlenstoff-)Atoms

- 45 -

oder weiteren  $\pi$ -Orbitalen. Im Gegensatz dazu versteht man im Sinne dieser Anmeldung unter einer konjugationsunterbrechenden Einheit eine Einheit, die eine solche Überlappung stört bzw. vorzugsweise völlig unterbindet. Dies kann beispielsweise durch eine Einheit erfolgen, bei der die Konjugation durch mindestens ein  $sp^3$ -hybridisiertes Atom, bevorzugt Kohlenstoff, gestört wird. Ebenso kann die Konjugation durch ein nicht  $sp^3$ -hybridisiertes Atom gestört sein, beispielsweise durch N, P oder Si. Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, dass das Polymer ein nicht-konjugiertes Polymer ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer ein Polymer, das in der Hauptkette eine funktionelle Gruppe, sowie Host- bzw. Matrixmaterial-Einheiten und die emittierende Einheit enthält, und das in der Hauptkette nicht konjugiert ist, worin das Polymer wenigstens eine konjugationsunterbrechende Einheit aufweist. Die Konjugationsunterbrechung bringt den Vorteil mit sich, dass das Polymer ein hohes Triplett-Niveau aufweist.

Bevorzugte Wiederholungseinheiten, die zu einem nicht-konjugierten Polymer führen, sind Einheiten wie der allgemeinen Formel (264)



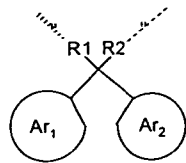
worin A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem Alkylen, Cycloalkylen, Alkylsilylen, Silylen, Arylsilylen, Alkylalkoxyalkylen, Arylalkoxyalkylen, Alkylthioalkylen, Sulfon, Alkylensulfon, Sulfoxid, Alkylensulfoxid, wobei die Alkylengruppe jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atomen aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl, Heteroalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl ersetzt sein können.

Besonders bevorzugt bedeutet A ein lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxyalkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

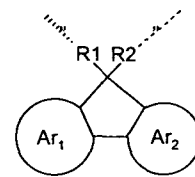
35

Weiter bevorzugt entsprechen Wiederholungseinheiten, die zu einem nicht-konjugierten Polymer führen, den allgemeinen Formeln (265) bis (279),

5

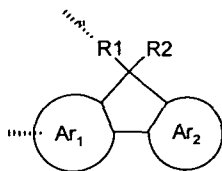


Formel (265)

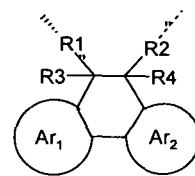


Formel (266)

10

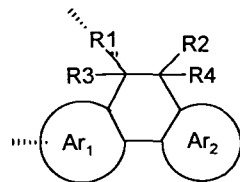


Formel (267)

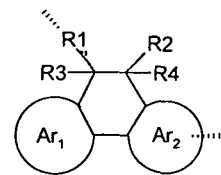


Formel (268)

15

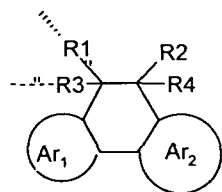


Formel (269)

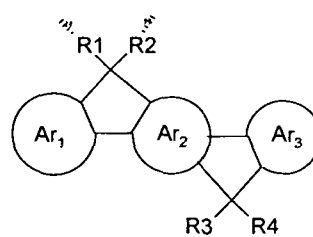


Formel (270)

20



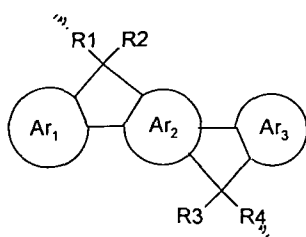
Formel (271)



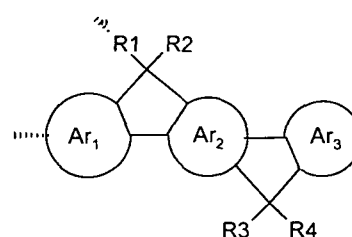
Formel (272)

25

30



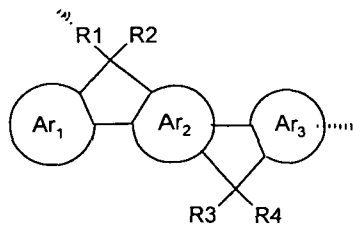
Formel (273)



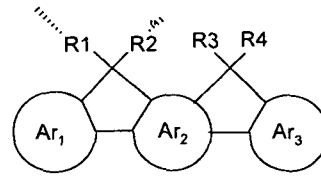
Formel (274)

35

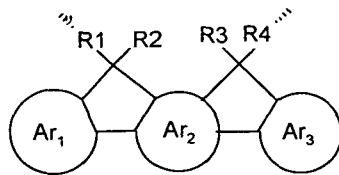
- 47 -



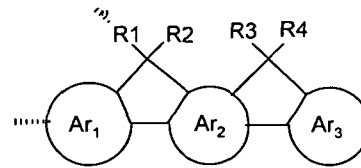
Formel (275)



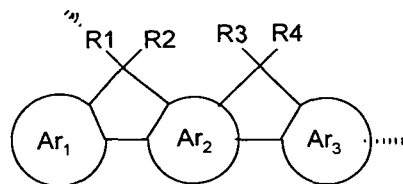
Formel (276)



Formel (277)



Formel (278)



Formel (279)

20 wobei  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  und  $Ar_3$  jeweils unabhängig voneinander eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 60 Ringatomen bedeuten,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , und  $R_4$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl(en), Cycloalkyl(en), Alkylsilyl(en), Silyl(en), Arylsilyl(en), Alkylalkoxyalkyl(en), Arylalkoxyalkyl(en), Alkylthioalkyl(en), Phosphin, Phosphinoxid, Sulfon, Alkylensulfon, Sulfonoxid, Alkylensulfonoxid bedeuten, wobei die Alkyl(en)gruppe

25 jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atome aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl, Heteroalkyl, Cycloalkyl, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe ersetzt sein können.

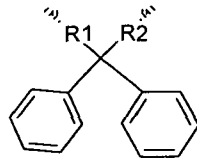
30 Die Substituenten  $R_1$  bis  $R_4$  können am jeweiligen  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  oder  $Ar_3$  entweder benachbart sein oder es können ein oder mehrere Ringatome dazwischen liegen. Die Atome, an denen die Substituenten  $R_1$  bis  $R_4$  gebunden sind, sind Ringatome der aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe.

35



Bevorzugt sind insbesondere die folgenden Wiederholungseinheiten:

5

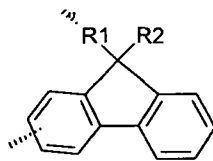


Formel (280)

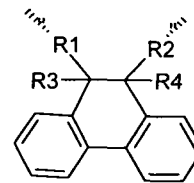


Formel (281)

10

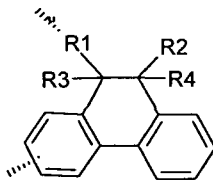


Formel (282)

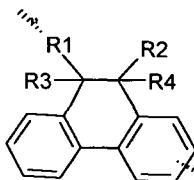


Formel (283)

15



Formel (284)

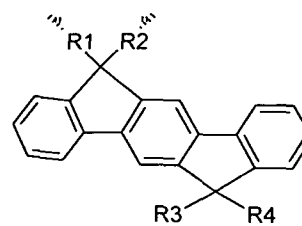


Formel (285)

20

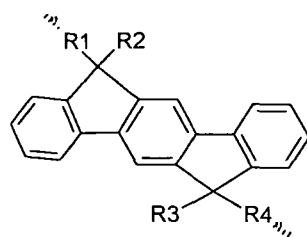


Formel (286)

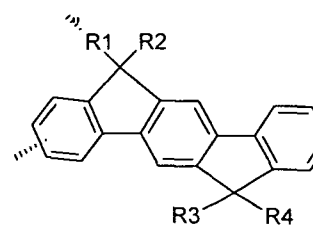


Formel (287)

25

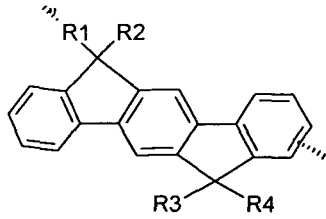


Formel (288)

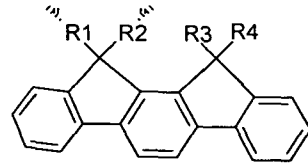


Formel (289)

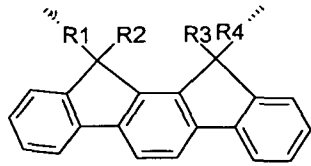
35



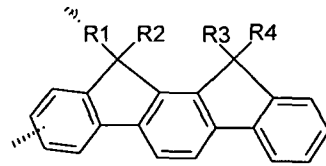
Formel (290)



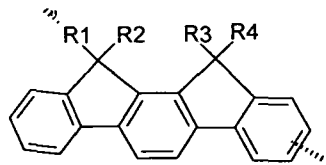
Formel (291)



Formel (292)



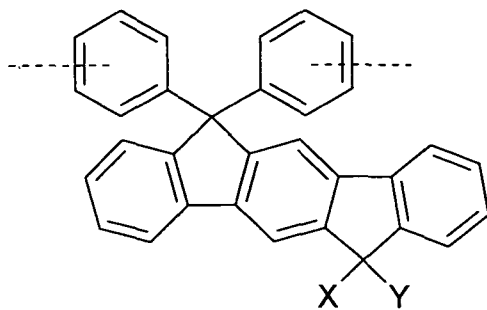
Formel (293)



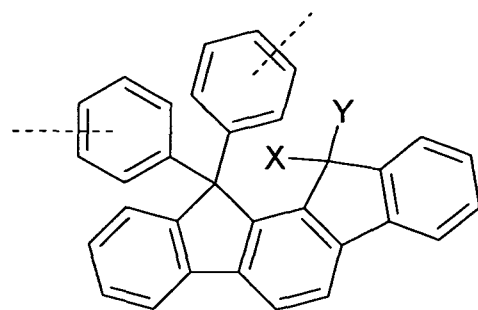
Formel (294)

wobei die Symbole und Indices die bei den Strukturen (265) bis (279) angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind insbesondere die folgenden Wiederholungseinheiten, wie beispielsweise in DE 102009023156 offenbart:



Formel (295)



Formel (296)

In den Formeln (295) und (296) sind X und Y jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus H, F, einer Alkylgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoff-

- 50 -

atomen, einer Alkenylgruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, einer Alkynylgruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Ringatomen und einem substituierten oder unsubstituierten heteroaromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 25 Ringatomen.

5

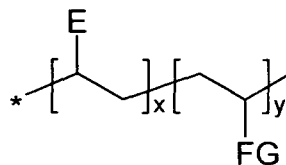
In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer ein Polymer (hiernach Seitenketten-Polymer), das in der Seitenkette die emittierende Einheit, sowie Host- bzw. Matrixmaterial-Einheiten sowie optional weitere emittierende Einheiten, Ladungstransport-Einheiten und Elektronentransport-Einheiten enthält, wie sie weiter unten beschrieben sind. Das Seitenketten Polymer bringt den Vorteil mit sich, dass das Polymer ein hohes Triplett-Niveau aufweist, was insbesondere für phosphoreszierende OLEDs vorteilhaft ist.

10

15

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht das Seitenketten-Polymer der folgenden Formel (297):

20



Formel (297)

25

worin E die emittierende Einheit, FG eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus einer Host- bzw. Matrixmaterial-Einheit, einer weiteren emittierenden Einheit, einer Ladungstransport-Einheit und einer Elektronentransport-Einheit, x größer als null und x+y gleich 1 ist. Die Gruppen FG können in den verschiedenen Wiederholungseinheiten der Formel (297) im Polymer unterschiedliche Bedeutungen aufweisen. Besonders bevorzugt ist, wenn alle zuvor genannten funktionellen Gruppen im Polymer vorhanden sind.

30

Wie bereits erwähnt können solche Seitenketten-Polymere im Allgemeinen durch radikalische Copolymerisation von Vinyl-Verbindungen realisiert werden. Bevorzugt umfasst das Polymer mindestens eine phosphoreszierende Emittereinheit und mindestens eine Ladungstransport-Einheit in den Seitenketten, wie offenbart in US 7250226 B2. Weitere Beispiele für

35

solche phosphoreszierenden Seitenketten-Polymere sind beispielsweise in der JP 2007/211243 A2, JP 2007/197574 A2, US 7250226B2, JP 2007/059939A offenbart.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform, kann das Polymer auch ein Seitenketten-Polymer mit einer fluoreszierenden Emittereinheit sein. Besonderes bevorzugt ist die fluoreszierende Emittereinheit ausgewählt aus Antracenen, Benzantracenen und deren Derivaten, wie in JP 2005/108556, JP 2005/285661 JP 2003/338375 etc. offengelegt.
- 10 Die Verbindung B ist vorzugsweise ein Polymer oder Dendrimer, bei dem die emittierende Einheit entweder innerhalb einer Wiederholungseinheit im Hauptkettengerüst oder innerhalb einer der Seitenketten vorliegt. Besonders bevorzugt ist, dass die emittierende Einheit in der Seitenkette des Polymers vorliegt, bzw. die emittierende Einheit selbst die Seitenkette
- 15 darstellt. In diesem Fall ist es besonders bevorzugt, dass die emittierende Einheit eine Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheit ist. Ebenso ist es bevorzugt, dass die emittierende Einheit der Verbindung B nicht in Konjugation mit der Wiederholungseinheit des Hauptkettengerüsts, an das sie bindet, steht, d.h. zwischen der emittierenden Einheit und dem Haupt-
- 20 kettengerüst befindet sich eine konjugationsunterbrechende Einheit.

Ebenso wie die Verbindung B ein Polymer oder Dendrimer sein kann, kann auch die Verbindung A ein Dendrimer oder Polymer sein. Alle zuvor

25 erwähnten allgemeinen Definitionen für Polymere und die Definitionen für die Polymere und Dendrimere für die Verbindung B gelten ebenso für die Polymere und Dendrimere der Verbindung A. Die bevorzugten Ausführungsformen für das Polymer oder Dendrimer der Verbindung B gelten ebenso für das Polymer oder Dendrimer der Verbindung A, mit der

30 Maßgabe, dass Beispiele für Einheiten, die fluoreszierende Emittereinheiten umfassen, ausgeschlossen sind.

So ist es bevorzugt, dass das Polymer der Verbindung A eine Hauptkette mit einer oder mehrerer Seitenketten daran umfasst. Diese steht vorzugs-

35 weise nicht in Konjugation mit dem Hautkettengerüst.

Besonders bevorzugt ist es, dass das Polymer der Verbindung A in einer Seitenkette eine Ladungstransporteinheit, wie sie weiter unten beschrieben sind, aufweist. Dies kann eine weitere Seitenkette sein, wenn die emittierende Einheit ebenso in der oder als Seitenkette vorliegt. Es kann aber auch die emittierende Einheit in einer oder als eine

5 Wiederholungseinheit im Hauptkettengerüst des Polymers vorliegen, so dass das Polymer nicht die emittierende Einheit in der Seitenkette, sondern die Ladungstransporteinheit in der Seitenkette umfasst. Die Ladungstransporteinheit ist vorzugsweise eine Lochtransporteinheit oder eine Elektronentransporteinheit. Sie kann aber auch eine Lochinjektions-

10 bzw. Elektroneninjektionseinheit sein. Besonders bevorzugt ist es, dass das Polymer der Verbindung A mindestens zwei (verschiedene) Ladungstransporteinheiten in den Seitenketten aufweist. Dabei ist es bevorzugt, dass eine Ladungstransporteinheit eine Lochtransporteinheit und die andere Ladungstransporteinheit eine Elektronentransporteinheit

15 ist. Die beide Ladungstransporteinheiten können dabei an verschiedenen Seitenketten hängen, sie können aber auch miteinander verknüpft gemeinsam in einer Seitenkette vorkommen, bzw. diese bilden.

Wiederholungseinheiten, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind oder umfassen beispielsweise Triarylamin-,

20 Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzopara-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO

25 (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO in der Host-Verbindung von mehr als -5,8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5,5 eV.

Wiederholungseinheiten, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-,

30 Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere

35 O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO =

niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Einheiten in der Host-Verbindung zu einem LUMO von weniger als -1,5 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2,0 eV.

5 Das Polymer der Verbindung B und/oder der Verbindung A ist vorzugsweise ein ladungsneutrales Polymer. Somit ist es auch bevorzugt, dass, wenn die Emittereinheiten der Verbindungen A und B als Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheiten vorliegen, diese neutrale Koordinationsverbindungen sind, d.h. die Wertigkeit der Zentralmetalle und die Wertigkeit der Liganden wird so gewählt, dass sich die Ladung innerhalb  
10 einer jeden Koordinationsverbindung ausgleicht.

In der erfindungsgemäßen Mischung können auch beide Verbindungen A und B jeweils ein Polymer oder Dendrimer sein.

15 Es ist zudem erfindungsgemäß bevorzugt, dass das Hauptkettengerüst des Polymers der Verbindung A Wiederholungseinheiten mit einem Triplett-Niveau mit einer höheren Energie aufweist, als Triplett-Niveaus der phosphoreszierenden Emittereinheit der Verbindung A und der Emittereinheit der Verbindung B.

20 Ist die Verbindung B ein Polymer, so ist es ebenso bevorzugt, dass das Hauptkettengerüst des Polymers der Verbindung B Wiederholungseinheiten mit einem Triplett-Niveau mit einer höheren Energie aufweist, als Triplett-Niveaus der phosphoreszierenden Emittereinheit der Verbindung A und der Emittereinheit der Verbindung B.  
25

Zudem ist es erfindungsgemäß bevorzugt dass in der erfindungsgemäßen Mischung das Maximum der Emissionsbande der Verbindung B bei einer kürzeren Wellenlänge als das Maximum der Emissionsbande der  
30 Verbindung A liegt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um die Maxima der Emissionsbanden der emittierenden Einheit der Verbindung B und der phosphoreszierenden Einheit der Verbindung A.

Weiterhin ist bevorzugt, dass das Maximum der Emissionsbande der  
35 Verbindung A bei einer kürzeren Wellenlänge als das Maximum der

- 54 -

Emissionsbande der Verbindung B liegt. Hierbei meint man vorzugsweise die Maxima der emittierenden Einheit, bzw. der phosphoreszierenden Einheit.

5 Außerdem ist es auch erfindungsgemäß bevorzugt, dass in der erfindungsgemäßen Mischung die Emissionsbande der Verbindung A in einem Wellenlängenbereich liegt, der mit dem Wellenlängenbereich der Absorptionsbande der Verbindung B überlappt.

10 Das Maximum der Emissionsbande der Verbindung A kann im Wellenlängenbereich von blauem Licht und das Maximum der Emissionsbande der Verbindung B im Wellenlängenbereich von grünem oder rotem Licht liegen. Alternativ kann das Maximum der Emissionsbande der Verbindung A im Wellenlängenbereich von grünem Licht und das Maximum der Emissionsbande der Verbindung B im Wellenlängenbereich von rotem  
15 Licht liegen.

Vorzugsweise kann die erfindungsgemäße Mischung neben den Verbindungen A und B noch mindestens eine weitere organische funktionelle Verbindung enthalten. Diese sind ausgewählt aus Lochtransportmaterialien (HTM), Lochinjektionsmaterialien (HIM), Elektronentransportmaterialien (ETM) und Elektroneninjektionsmaterialien (EIM).  
20

Als Lochtransportmaterialien und Lochinjektionsmaterialien für beispielsweise lochtransportierende Schichten sind die folgenden  
25 geeignet: Phenylendiamin-Derivate (US 3615404), Arylamin-Derivate (US 3567450), Amino-substituierte Chalcon-Derivate (US 3526501), Styrylanthracen-Derivate (JP-A-56-46234), Polyzyklische aromatische Verbindungen (EP 1009041), Polyarylalkan-Derivate (US 3615402), Fluorenon-Derivate (JP-A-54-110837), Hydrazon-Derivate (US 3717462),  
30 Acylhydrazone, Stilben-Derivate (JP-A-61-210363), Silazan-Derivate (US 4950950), Polysilane (JP-A-2-204996), Anilin-Copolymere (JP-A-2-282263), Thiophen-Oligomere (JP Heisei 1 (1989) 211399), Polythiophene, Poly(N-vinylcarbazol) (PVK), Polypyrrole, Polyaniline und andere elektrisch leitende Macromoleküle, sowie weitere Copolymere wie  
35 z.B. PEDOT/PSS (= eine wässrige Dispersion von Poly(3,4-ethylen-

dioxythiophen) mit Polystyrolsulfonat (PSS)), Plasma-abgeschiedene Fluorkohlenstoff-Polymere (US 6127004, US 6208075, US 6208077), Porphyrin-Verbindungen (JP-A-63-2956965, US 4720432), aromatische Dimethyliden-Typ-Verbindungen, Carbazol-Verbindungen wie z.B. CDBP, CBP, mCP, aromatische tertiäre Amin- und Styrylamin-Verbindungen (US 4127412) wie z. B. Triphenylamine vom Benzidin-Typ, Triphenylamine vom Styrylamin-Typ, Triphenylamine vom Diamin-Typ. Auch Arylamin-Dendrimere können verwendet werden (JP Heisei 8 (1996) 193191), monomere Triarylamine (US 3180730), Triarylamine mit einem oder mehreren Vinylradikalen und/oder mindestens einer funktionellen Gruppe mit aktivem Wasserstoff (US 3567450 und US 3658520) oder Tetraaryldiamine (die zwei Tertiäramineinheiten sind über eine Arylgruppe verbunden). Es können auch noch mehr Triarylamino-Gruppen im Molekül vorhanden sein. Auch Phthalocyanin-Derivate, Naphthalocyanin-Derivate, Butadien-Derivate oder Chinolinderivate wie z.B. Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]quinoxalinhexacarbonitril sind geeignet.

Ebenso können als HTM oder HIM anorganische Verbindungen wie p-Typ Si und p-Typ SiC verwendet werden oder anorganische Oxide wie z.B. Vanadiumoxid ( $VO_x$ ), Molybdänoxid ( $MoO_x$ ) oder Nickeloxid ( $NiO_x$ ).

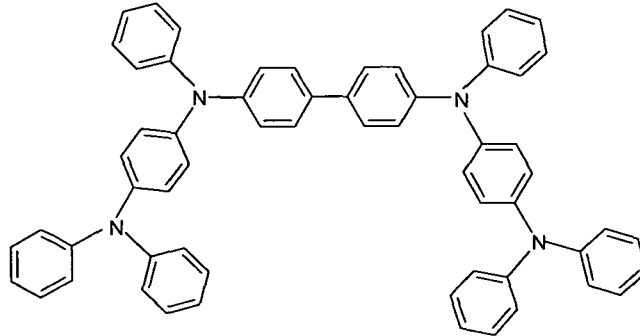
Bevorzugt sind als HTM oder HIM aromatische tertiäre Amine mit mindestens zwei Tertiäramin-Einheiten (US 2008/0102311 A1, US 4720432 und US 5061569), wie z.B. NPD ( $\alpha$ -NPD = 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl) (US 5061569), TPD 232 (= N,N'-Bis-(N,N'-diphenyl-4-aminophenyl)-N,N-diphenyl-4,4'-diamino-1,1'-biphenyl) oder MTDATA (MTDATA oder m-MTDATA = 4, 4', 4''-Tris[3-methylphenyl]phenylamino]triphenylamin) (JP-A-4-308688), TBDB (= N,N,N',N'-Tetra(4-biphenyl)diaminobiphenylen), TAPC (= 1,1-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexan), TAPPP (= 1,1-Bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-3-phenylpropan), BDTAPVB (= 1,4-Bis[2-[4-[N,N-di(p-tolyl)amino]phenyl]vinyl]benzol), TTB (= N,N,N',N'-Tetra-p-tolyl-4,4'-diaminobiphenyl), TPD (= 4,4'-Bis[N-3-methylphenyl]-N-phenylamino]biphenyl), N,N,N',N'-Tetraphenyl-4,4'''-diamino-1,1',4',1'',4'',1'''-quaterphenyl, ebenso tertiäre Amine mit Carbazol-Einheiten wie z.B. TCTA (= 4-(9H-Carbazol-9-yl)-N,N-bis[4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl]benzolamin). Ebenfalls bevorzugt sind Hexaaza-



Triphenylen-Verbindungen gemäß US 2007/0092755 A1 sowie Phthalocyanin-Derivate (z.B. H<sub>2</sub>Pc, CuPc (= Kupfer-Phthalocyanin), CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl<sub>2</sub>SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc).

5

10



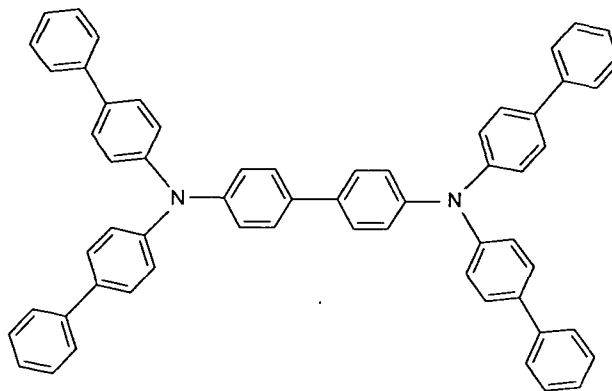
Formel (298) – TPD 232

15

Besonders bevorzugt sind folgende Triarylamin-Verbindungen, die auch substituiert sein können (nachstehend ist jeweils die Quelle angegeben, in der die Verbindungen veröffentlicht sind):

20

25

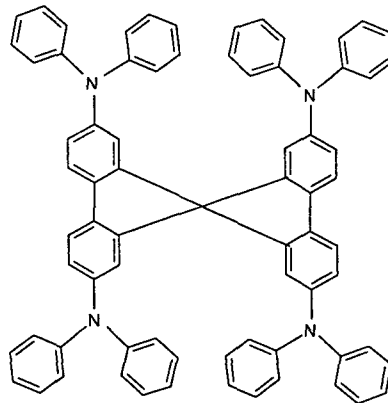


Formel (299) – TBDB: EP 1162193 B1 und EP 650955 B1

30

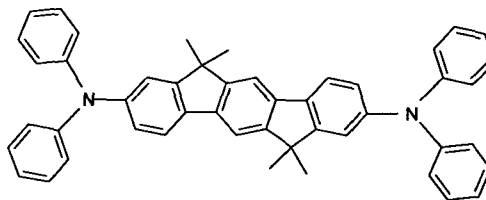
35

5



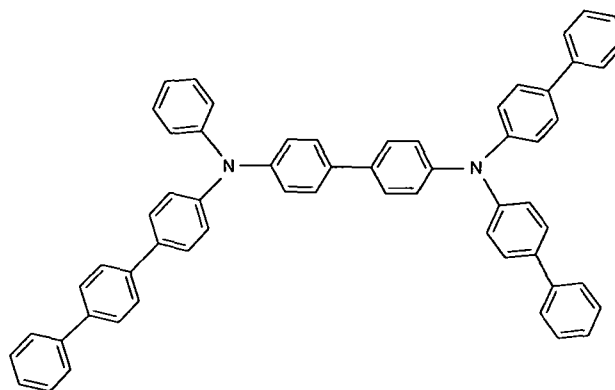
Formel (300) – Synth.Metals 1997, 91(1-3), 209 und DE 19646119 A1

10



Formel (301) – WO 2006/122630 A1 und EP 1860097 A1

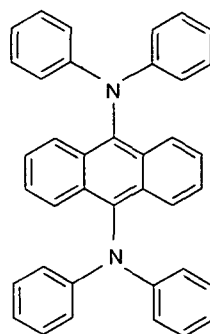
15



Formel (302) - EP 1834945 A1

25

30

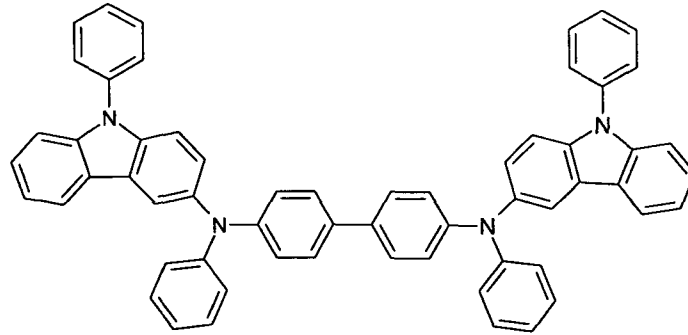


Formel (303) – JP 08053397 A und US 6251531 B1

35

- 58 -

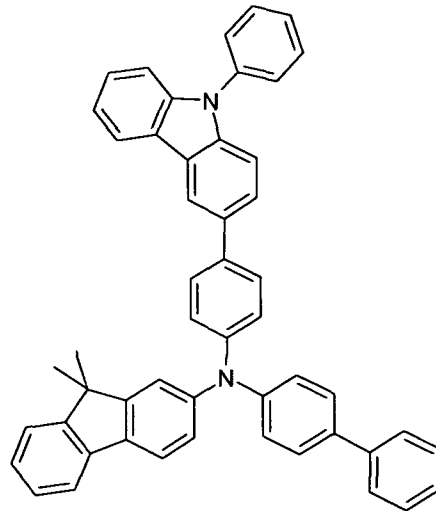
5



Formel (304) – EP 1661888

10

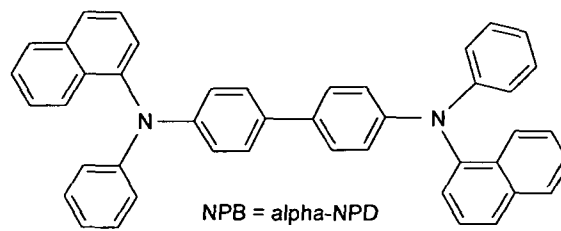
15



20

Formel (305) – US 2005/0221124, WO 09/041635

25

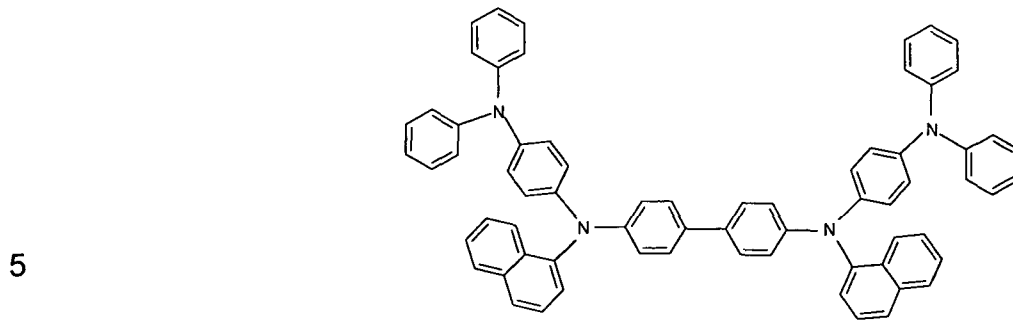


Formel (306) - NPB = 4,4'-Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl

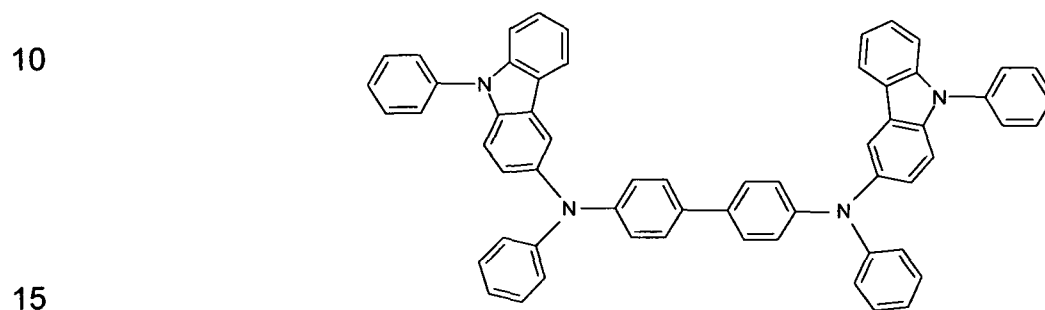
30

35

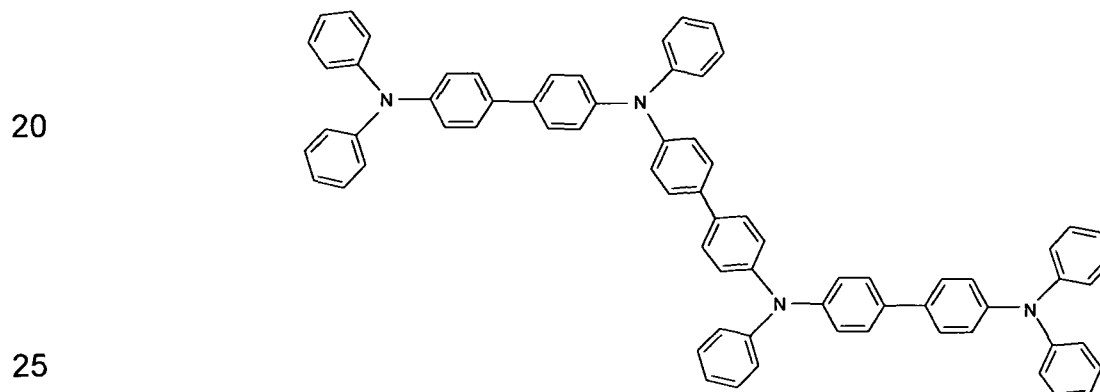
- 59 -



Formel (307) – US 7399537 B2, US 2006/0061265 A1



Formel (308) – EP 1661888 B1



Formel (309) – JP 08292586 A

30 Weitere Lochtransportierende Materialien als Lochinjektionsmaterialien sind beschrieben in EP 0891121 A1 und EP 1029909 A1, Injektionsschichten allgemein in US 09/931948.

Lochtransportierende Schichten können als Reinmaterial vorliegen oder gedopt sein. Doping kann die Leitfähigkeit verbessern. Beispiele für intrinsische Materialien sind reines  $\alpha$ -NPB und TPD. Ein Beispiel für eine

35

- 60 -

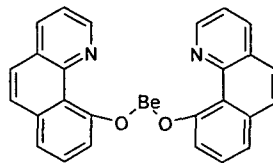
gedopte Schicht ist m-MTDATA gedopt mit F<sub>4</sub>-TCNQ, gemäß US 2003-0230980.

Lochtransportierende Schichten können vernetzt sein, z.B. N<sup>4</sup>,N<sup>4'</sup>-Di-(naphthalin-1-yl)-N<sup>4</sup>,N<sup>4'</sup>-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamin hat eine niedrige Temperatur für die Vernetzungsreaktion. Als Dotant können auch Fullerenderivate eingesetzt werden, z.B. {6}-1-(3-(Methoxycarbonyl)-propyl)-{5}-1-phenyl-[6,6]-C61 gemäß US 2008/0054783 A1. Weitere Fullerenderivate sind beschrieben in Wang et.al., *Applied Physics Lett.* 80(20), (2002), 3847-3849.

10

Geeignete Verbindungen als ETM oder EIM für vorzugsweise elektronen-transportierende und elektroneninjizierende Schichten sind Metallchelate von 8-Hydroxychinolin (z.B. LiQ, AlQ<sub>3</sub>, GaQ<sub>3</sub>, MgQ<sub>2</sub>, ZnQ<sub>2</sub>, InQ<sub>3</sub>, ZrQ<sub>4</sub>), BAIQ, Ga-Oxinoid-Komplexe, 4-Azaphenanthren-5-ol-Be-Komplexe (US 5529853 A),

15

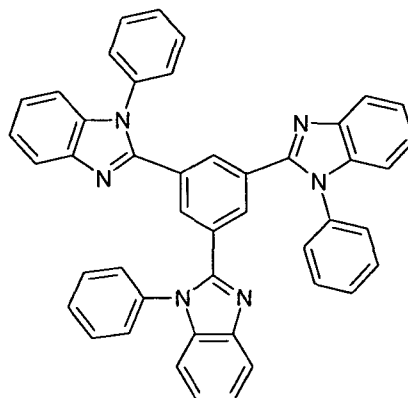


20

Formel (310)

Butadienderivate (US 4356429), Heterozyklische optische Aufheller (US 4539507), Benzimidazol-Derivate (US 2007/0273272 A1), wie z.B. TPBI (US 5766779),

25



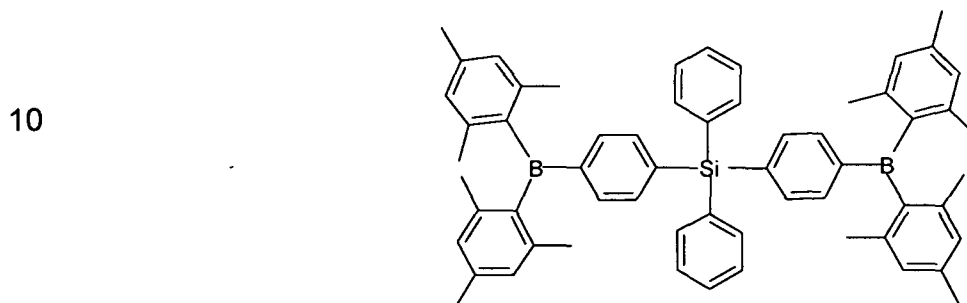
30

Formel (311) – TPBI (2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)tris(1-phenyl-1H-benzimidazole))

35

- 61 -

1,3,5-Triazine, z. B. Spirobifluoren-Triazin-Derivate (z. B. gemäß der nicht  
 offen gelegten Anmeldung DE 102008064200.2) Pyrene, Anthracene,  
 Tetracene, Fluorene, Spirofluorene, Dendrimere, Tetracene (z.B. Rubren-  
 Derivate), 1,10-Phenanthrolin-Derivate (JP 2003-115387, JP 2004-  
 311184, JP-2001-267080, WO 2002-043449), Sila-Cyclopentadien-  
 5 Derivate (EP 1480280, EP 1478032, EP 1469533), Boran-Derivate wie  
 z.B. Triarylboranderivate mit Si



15 Formel (312) – US 2007/0087219 A1

Pyridin-Derivate (JP 2004-200162), Phenanthroline, vor allem 1,10-  
 Phenanthrolinderivate, wie z.B. BCP und Bphen, auch mehrere über  
 Biphenyl oder andere aromatische Gruppen verbundene Phenanthroline  
 20 (US 2007/0252517 A1) oder mit Anthracen verbundene Phenanthroline  
 (US 2007/0122656 A1).



Formel (313) – Bathocuproin

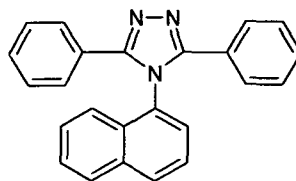


35 Formel (314) – Bphen

- 62 -

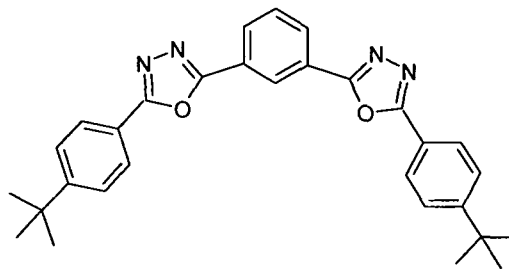
Ebenfalls geeignet als ETM oder EIM sind heterozyklische organische Verbindungen wie z.B. Thiopyrandioxide, Oxazole, Triazole, Imidazole oder Oxadiazole. Für Beispiele für die Verwendung von Fünfringen mit N wie z.B. Oxazole, Thiazole, Oxadiazole, Thiadiazole, Triazole u.a. kann die US 2008/0102311 A1 herangezogen werden. Bevorzugte Verbindungen sind folgenden (nachstehend ist die Quelle der Veröffentlichung genannt):

Triazole, z.B.

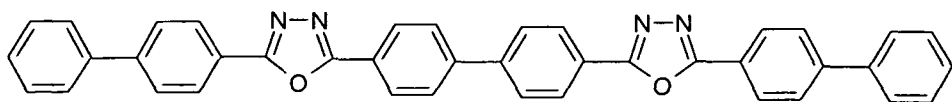


Formel (315) – Y.A. Levin, M.S. Skorobogatova, Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 1967 (2), 339-341.

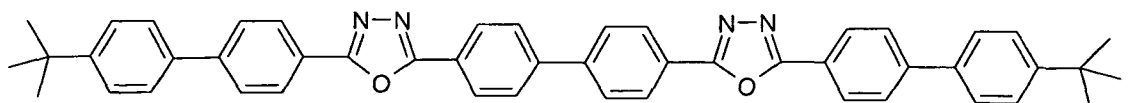
1,3,4-Oxadiazole, z.B.



Formel (316) – OXD-7

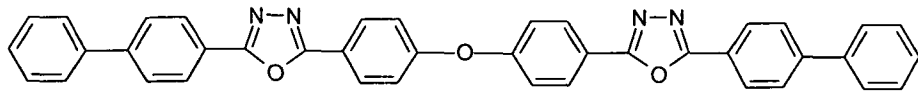


Formel (317) – US 2007/0273272 A



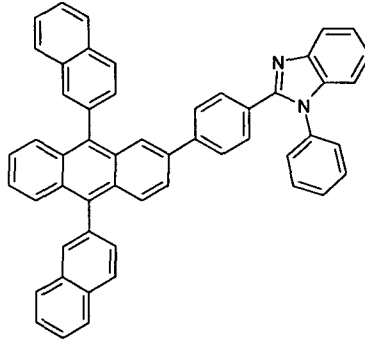
Formel (318) – US 2007/0273272 A1

- 63 -



Formel (319) – US 2007/0273272 A1

5



10

Formel (320) – US 6878469 B2

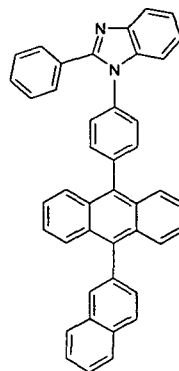
15

Auch organische Verbindungen wie Derivate von Fluorenon, Fluorenylidenmethan, Perylentetrakohlensäure, Anthrachinondimethan, Diphenochinon, Anthron und Anthrachinon-diethylendiamin können als ETM oder EIM eingesetzt werden.

20

Bevorzugt als ETM oder EIM sind 2,9,10-substituierte Anthracene (mit 1- oder 2-Naphthyl und 4- oder 3-Biphenyl) oder Moleküle, die zwei Anthraceneinheiten enthalten (US2008/0193796 A1). Sehr vorteilhaft ist auch die Verbindung von 9,10-substituierten Anthracen-Einheiten mit Benzimidazol-Derivaten.

25



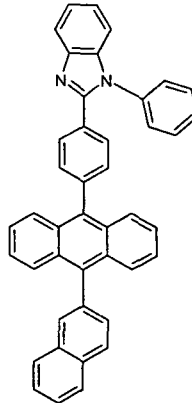
30

Formel (321) – US 2006/147747 A

35



- 64 -



5

Formel (322) – EP 1551206 A1

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein nicht-konjugiertes Polymer oder Dendrimer umfassend eine phosphoreszierende Emittereinheit A1 und eine emittierende Einheit B1.

15

Die emittierende Einheit B1 kann eine phosphoreszierende oder fluoreszierende Emittereinheit sein, ist jedoch bevorzugt eine phosphoreszierende Emittereinheit.

20

Geeignete phosphoreszierende und fluoreszierende Emittereinheiten wurden bereits oben in Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Mischung beschrieben. Alle bevorzugten Ausführungsformen hinsichtlich der phosphoreszierenden und fluoreszierenden Emittereinheiten in der erfindungsgemäßen Mischung treffen auch für die bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen nicht-konjugierten Polymers oder Dendrimers zu. Hierbei entspricht im übertragenen Sinne die Emittereinheit A1 der oben genannten Emittereinheit in der Verbindung A und die Emittereinheit B1 der oben genannten emittierenden Einheit in der Verbindung B.

25

30

Alle Merkmale des oben genannten Polymers in Verbindung mit der Verbindung B der erfindungsgemäßen Mischung, dessen Herstellungsverfahren und darin optional enthaltenen Einheiten gelten auch für das erfindungsgemäße nicht-konjugierte Polymer oder Dendrimer, mit der Maßgabe, dass das nicht-konjugierte erfindungsgemäße Polymer immer ein nicht-konjugiertes Polymer ist und neben der einen emittierenden Einheit B1 noch die phosphoreszierende Einheit A1 aufweist.

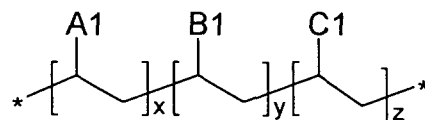
35

Es ist zudem bevorzugt, dass in dem erfindungsgemäßen nicht-konjugierten Polymer oder Dendrimer die Einheiten A1 und B1 nicht miteinander in Konjugation stehen, d.h. das Polymer weist mindestens eine konjugationsunterbrechende Einheit zwischen diesen Einheiten auf. Unter einer konjugationsunterbrechenden Einheit versteht man vorzugsweise eine Einheit wie sie weiter oben beschrieben ist. Besonders bevorzugte konjugationsunterbrechenden Einheiten sind die der Formel (265) bis (279), sowie deren bevorzugte Formen wie sie weiter oben genannt sind.

In dem erfindungsgemäßen nicht-konjugierten Polymer oder Dendrimer können die Einheiten A1 und B1 als Wiederholungseinheit in der Hauptkette des Polymers oder auch angeknüpft als Seitenketten vorliegen. Das Polymer oder Dendrimer kann zudem weitere funktionelle Gruppen als Wiederholungseinheiten in der Hauptkette oder in der Seitenkette enthalten, wie sie weiter unten angeführt sind.

In allen genannten Ausführungsformen ist das erfindungsgemäße nicht-konjugierte Polymer oder Dendrimer vorzugsweise eines, worin sowohl die phosphoreszierende Emittereinheit A1 als auch die emittierende Einheit B1 eine Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheit ist. Die Definition und bevorzugte Ausführungsformen und Beispiele für die Metall-Ligand-Koordinationsverbindungseinheit sind weiter oben angegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht das nicht-konjugierte Polymer einem Polymer der folgenden Formel (323):



30

Formel (323)

In Formel (323) weisen die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen auf:

35

C1 ist vorzugsweise ein Rest, der aus den Einheiten ausgewählt ist, die aus Lochtransportmaterialien, Elektronentransportmaterialien und Matrixmaterialien besteht, besonders bevorzugt den Matrixmaterialien wie sie oben beschrieben sind; die genannten Lochtransportmaterialien und Elektronentransportmaterialien sind wie oben und weiter unten beschrieben;

5

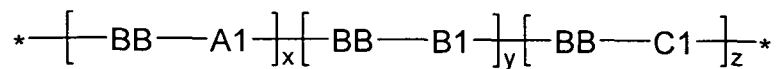
A1 und B1 weisen die zuvor definierten Bedeutungen auf, mit der Maßgabe, dass die oben genannten emittierenden Einheiten/Verbindungen an einer Stelle kein Wasserstoffatom tragen und an dieser Stelle an das Polymerhauptkettengerüst gebunden sind; und dass

10

x, y, z Molprozente (mol-%) der jeweiligen Einheit sind, wobei  $x + y + z = 1$  mit wobei  $x > 0$ ,  $y > 0$ , und  $z \geq 0$ , bevorzugt  $z > 0$ , gilt.

15

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform entspricht das nicht-konjugierte Polymer einem Polymer der folgenden Formel (324):



20

Formel (324)

In Formel (324) weisen die verwendeten Symbole und Indices die folgende Bedeutung auf:

25

BB, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, stellt eine Hauptkettengerüsteinheit des Polymers dar, die für die Konjugationsunterbrechung des Polymers sorgt; BB ist also vorzugsweise eine konjugationsunterbrechende Einheit wie sie oben beschrieben sind; und

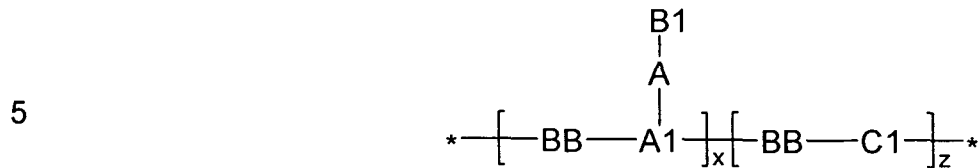
30

A1, B1, C1, x, y und z weisen die gleichen Bedeutungen auf wie für Formel (323) definiert, mit der Maßgabe, dass die oben genannten emittierenden Einheiten/Verbindungen an zwei Stelle keine Wasserstoffatome tragen und an diesen Stellen zu BB gebunden sind.

35

- 67 -

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform entspricht das nicht-konjugierte Polymer einem Polymer der folgenden Formel (325):



Formel (325)

10 Die verwendeten Symbole und Indices in Formel (325) weisen die folgenden Bedeutungen auf:

15 A ist eine Konjugationsunterbrechende Einheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem Alkylen, Cycloalkylen, Alkylsilylen, Silylen, Arylsilylen, Alkylalkoxyalkylen, Arylalkoxyalkylen, Alkylthioalkylen, Sulfon, Alkylensulfon, Sulfonoxid, Alkylensulfonoxid, wobei die Alkylengruppe jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atomen aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl, Heteroalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl ersetzt sein können;

20 BB, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, stellt eine Hauptkettengerüsteinheit des Polymers dar, die für die Konjugationsunterbrechung des Polymers sorgt;

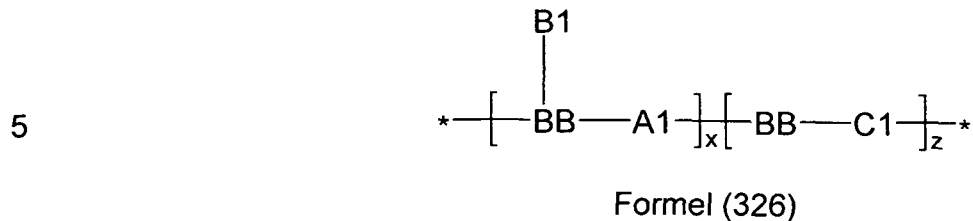
25 A1, B1 und C1 weisen die gleichen Bedeutungen auf wie für Formel (323) definiert, mit der Maßgabe, dass die oben genannten emittierenden Einheiten/Verbindungen im Falle von B1 an einer Stelle kein Wasserstoffatom tragen und an dieser Stelle an A gebunden sind und die oben genannten emittierenden Einheiten/Verbindungen im Falle von A1 an drei Stellen  
30 keine Wasserstoffatome tragen und an diesen Stellen zu BB und A gebunden sind; und

x, z sind Molprozent (mol-%) der jeweiligen Einheit,  $x + z = 1$ , wobei  $x > 0$ , und  $z \geq 0$ , bevorzugt  $z > 0$ , gilt.

35

- 68 -

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform entspricht das nicht-konjugierte Polymer einem Polymer der folgenden Formel (326):



10 Die verwendeten Symbole und Indices in Formel (326) weisen die folgenden Bedeutungen auf:

BB stellt eine Hauptkettengerüsteinheit des Polymers dar, die für die Konjugationsunterbrechung des Polymers sorgt;

15 A1, B1 und C1 weisen die gleichen Bedeutungen auf wie für Formel (323) definiert, mit der Maßgabe, dass die oben genannten emittierenden Einheiten/Verbindungen im Falle von B1 an einer Stelle kein Wasserstoffatom tragen und an dieser Stelle an BB gebunden sind und die oben genannten emittierenden Einheiten/Verbindungen im Falle von A1 an zwei Stellen  
20 keine Wasserstoffatome tragen und an diesen Stellen zu BB gebunden sind; und

x, z sind Molprozent (mol-%) der jeweiligen Einheit,  $x + z = 1$ , wobei  $x > 0$ , und  $z \geq 0$ , bevorzugt  $z > 0$ , gilt.

25 Die Bindung zweier emittierender Einheiten, durch A wie in Formel (325) und durch BB wie in Formel (326), in einem Polymer hat gegenüber einer Mischung von Emitterverbindungen und Host den Vorteil, dass die beiden Emittereinheiten nicht statistisch verteilt sind, und somit der notwendige geringe Abstand der beiden Emittermoleküle voneinander (Donor und  
30 Akzeptor) im vollen Umfang gewährleistet ist.

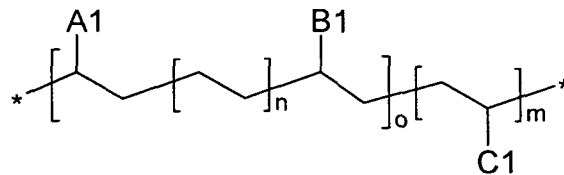
Die folgenden Copolymere sind gemäß dieser Erfindung ganz besonders bevorzugt:

35

- 69 -

Ein Block-Copolymer gemäß Formel (323) enthält vorzugsweise zwei Blöcke gemäß der allgemeinen Formel (327):

5



Formel (327)

10

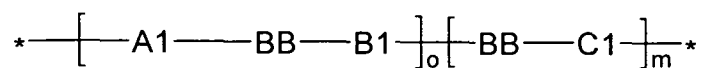
Dabei weisen die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen auf:

15

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, vorzugsweise gleich, und vorzugsweise gleich 0, 1, 2 oder 3; o und m sind die Wiederholungszahlen den Einheiten, von größer oder gleich 3, vorzugsweise größer oder gleich 10, besonders bevorzugt von größer oder gleich 20. Die übrigen verwendeten Symbole weisen die gleiche Bedeutung wie oben definiert auf.

20

Ein Block-Copolymer gemäß Formel (324) enthält vorzugsweise zwei Blöcke gemäß der allgemeinen Formel (328):



25

Formel (328)

Dabei weisen die in Formel (328) verwendeten Symbole und Indices die gleichen Bedeutungen auf wie oben definiert.

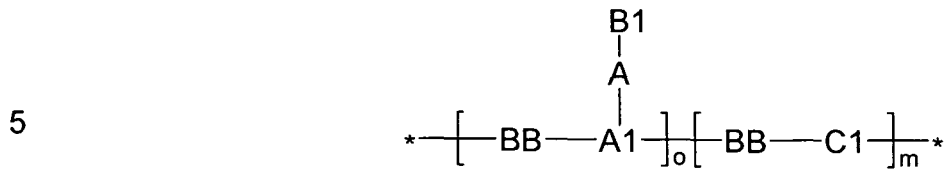
30

Vorzugsweise werden für die Einheit BB solche Einheiten verwendet, wie sie weiter oben in Verbindung mit den Matrixmaterialien für die Polymere der erfindungsgemäßen Mischung angeführt sind, mit der Maßgabe, dass sie mindestens eine konjugationsunterbrechende Einheit, wie beispielsweise ein  $sp^3$ -Atom, aufweist.

35

- 70 -

Ein Block-Copolymer gemäß Formel (325) enthält vorzugsweise zwei Blöcke gemäß der allgemeinen Formel (329):



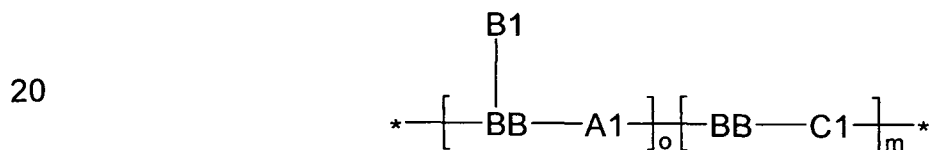
Formel (329)

10 Dabei weisen die in Formel (329) verwendeten Symbole und Indices die gleichen Bedeutungen auf, wie oben definiert. Vorzugsweise werden für die Einheit BB solche Einheiten verwendet, wie sie in Verbindungen mit den Matrixmaterialien für die Polymere der erfindungsgemäßen Mischung angeführt sind, mit der Maßgabe, dass sie mindestens eine konjugations-

15

unterbrechende Einheit, wie beispielsweise ein  $sp^3$ -Atom, aufweisen.

Ein Block-Copolymer gemäß Formel (326) enthält vorzugsweise zwei Blöcke gemäß der allgemeinen Formel (330):



Formel (330)

25 Dabei weisen die in der Formel (330) verwendeten Symbole und Indices die gleichen Bedeutungen auf wie oben definiert. Vorzugsweise werden für die Einheit BB solche Einheiten verwendet, wie sie in Verbindung mit den Matrixmaterialien für die Polymere der erfindungsgemäßen Mischung angeführt sind, mit der Maßgabe, dass sie mindestens eine konjugations-

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Block-Copolymer enthaltend zwei Blöcke (Block1 und Block2), wobei Block1 mindesten eine Wiederholungseinheit aufweist, die eine funktionelle Gruppe enthält, die aus HTM, HIM, ETM, EIM, Host, Phosphorescent

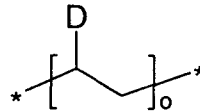
35

- 71 -

Emitter oder fluorescent Emitter ausgewählt werden kann; und Block2 eine Ion-Transport Eigenschaft hat.

Vorzugesweise ist darin Block1 gemäß der generellen Formel (331) aufgebaut:

5



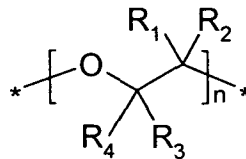
Formel (331)

10 wobei D eine funktionelle Gruppe ist, vorzugsweise ausgewählt, aus HTM, HIM, ETM, EIM, Host, Phosphorescent Emitter oder fluorescent Emitter,; und o ist die Wiederholungszahlen der Einheit, und eine natürliche Zahl von größer oder gleich 3, vorzugsweise größer oder gleich 10, besonders bevorzugt größer oder gleich 20;

15

Vorzugesweise hat der Block2 eine Li-Ion Transport Eigenschaft. In eine bevorzugte Einführungsform für Block2 ist ein Block der generellen Formel (332):

20



Formel (332)

25

Solche Polymere PEO Blöcke enthaltend, können in Li-Salz-enthaltende OLEC verwendet werden. Die einen erfindungsgemäßen PEO Block Copolymer enthaltende OLEC -, hat folgende Vorteile gegenüber einer konventionellen OLEC, worin außer einer emissiven Verbindung und Li-Salz noch ein zusätzlicher Li-Ion Leiter, wie z.Bsp. Polyethylene Oxid enthalten ist.

30

Polyethylenoxid hat einen sehr niedrig Tg, was zu erheblich Einschränkung bei Prozessierung führen kann; Durch Verwendung der erfindungsgemäß PEO Block-Copolymere kann man diese Probleme lösen. Bei den in konventionellen OLECs verwendeten 3 Komponenten, gibt es sehr oft

35



Phasenseparationen beim Drucken oder Coaten. Durch die Verwendung der erfindungsgemäß PEO Block-Copolymere kann man diese Probleme minimieren.

5 Die Bindungen, die in allen in dieser Anmeldung dargestellten allgemeinen Formeln für Polymere mit Stern gekennzeichnet sind, stellen Bindungen zu weiteren Wiederholungseinheiten oder zu Endgruppen des Polymers dar.

10 Unter einer „C<sub>1-40</sub>-Alkylgruppe“ bzw. „C<sub>1-20</sub>-Alkylgruppe“ bzw. „C<sub>1-10</sub>-Alkylgruppe“ bzw. „C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe“ werden in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen verstanden. Die linearen Alkylgruppen haben vorzugsweise 1 bis 40, 1 bis 20, 1 bis 10 bzw. 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Die verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen haben vorzugsweise 3 bis 40, 3 bis 20, 3 bis 10 bzw. 3 oder 4 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 1 bis 4, bzw. 3 oder 6 Kohlenstoffatomen. Ein oder mehrere Wasserstoffatome an diesen Alkylgruppen können durch ein Fluoratom ersetzt sein. Außerdem können ein oder mehrere der CH<sub>2</sub>-Gruppen dieser Einheiten durch NR, O oder S ersetzt sein (R ist dabei ein Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H und C<sub>1-6</sub>-Alkyl besteht). Wenn eine oder mehrere der CH<sub>2</sub>-Gruppen durch NR, O oder S ersetzt ist, ist es besonders bevorzugt, dass nur eine dieser Gruppen ersetzt ist; besonders bevorzugt durch ein O-Atom. Beispiele solcher Verbindungen schließen die folgenden ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, 25 Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

30 Unter einer „C<sub>2-40</sub>-Alkenylgruppe“ versteht man eine lineare Alkenylgruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkenylgruppe mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen. Es ist stärker bevorzugt eine Gruppe mit 2 bzw. 3 bis 20, noch stärker bevorzugt eine Gruppe mit 2 bzw. 3 bis 10 und am stärksten bevorzugt eine Gruppe mit 2 bzw. 3 bis 6 Kohlenstoffatomen. Ein oder mehrere Wasserstoffatome können durch ein Fluoratom ersetzt sein. Außerdem können ein oder mehrere der CH<sub>2</sub>-Gruppen dieser Einheiten durch NR, O oder S ersetzt sein (R ist dabei ein 35

Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H und C<sub>1-6</sub>-Alkyl besteht). Wenn eine oder mehrere der CH<sub>2</sub>-Gruppen durch NR, O oder S ersetzt ist, ist es besonders bevorzugt, dass nur eine dieser Gruppen ersetzt ist. Beispielfhaft können hierfür Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl genannt werden.

Unter einer „C<sub>2-40</sub>-Alkynylgruppe“ versteht man eine lineare oder verzweigte Alkynylgruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. Stärker bevorzugt weist die Alkynylgruppe 2 bis 20, noch stärker bevorzugt 2 bis 10 und am stärksten bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Ein oder mehrere Wasserstoffatome können durch ein Fluoratom ersetzt sein. Außerdem können ein oder mehrere der CH<sub>2</sub>-Gruppen dieser Einheiten durch NR, O oder S ersetzt sein (R ist dabei ein Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H und C<sub>1-6</sub>-Alkyl besteht). Wenn eine oder mehrere der CH<sub>2</sub>-Gruppen durch NR, O oder S ersetzt ist, ist es besonders bevorzugt, dass nur eine dieser Gruppen ersetzt ist. Beispielfhaft können hierfür Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl und Octinyl genannt werden.

Ein mono- oder polycyclischer aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest enthält vorzugsweise 5 bis 40, stärker bevorzugt 5 bis 20, am bevorzugtesten 5 oder 6 aromatische Ringatome. Ist die Einheit eine aromatische Einheit, so enthält sie vorzugsweise 6 bis 40, stärker bevorzugt 6 bis 20, am bevorzugtesten 6 Kohlenstoffatome als Ringatome. Ist die Einheit eine heteroaromatische Einheit enthält sie 5 bis 40, stärker bevorzugt 5 bis 10, am bevorzugtesten 5 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom ist. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer aromatischen bzw. heteroaromatischen Einheit entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Benzothiophen, Benzofuran und Indol etc., verstanden.

Erfindungsgemäße Beispiele für die aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffreste sind demgemäß: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzanthracen, Perylen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzo-

5 thiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol,

10 Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Benzocarbolin,

15 Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

20

Unter einem mono- oder polycyclischen aromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 60 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 30, besonders bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische durch eine kurze nicht-

25 aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise  $sp^3$ -

30 hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. Diese aromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z.B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z.B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften

35 Ringen beinhalten.

Bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z.B. Phenyl, Biphenyl, Triphenyl, Naphthyl, Anthracyl, Binaphthyl, Phenanthryl, Dihydrophenanthryl, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Fluoren und Inden.

5

Unter einem mono- oder polycyclischen heteroaromatischen Ringsystem versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, bevorzugt 5 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 14 Ringatomen. Das heteroaromatische Ringsystem enthält mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S (verbleibenden Atome sind Kohlenstoff). Unter einem heteroaromatischen Ringsystem soll zudem ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise  $sp^3$ -hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. Diese heteroaromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z.B. Pyridyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können, oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

10

15

20

25

30

35

Bevorzugte heteroaromatische Ringsysteme sind z.B. 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin,

Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzo-  
isochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzo-  
pyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-  
carbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen,  
Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzo-  
5 thiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen.  
Besonders bevorzugt sind Imidazol, Benzimidazol und Pyridin.

10 Unter dem Begriff „Aryl“ oder „Arylgruppe“ versteht man ein mono- oder  
polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, wie  
vorstehend definiert.

15 Unter „Cycloalkyl“ versteht man in der vorliegenden Erfindung eine wie  
oben definierte cyclische Alkylgruppe mit vorzugsweise 3 bis 8, stärker  
bevorzugt 5 bis 8 und am stärksten bevorzugt 5 oder 6  
Kohlenstoffatomen.

Unter dem Begriff „Alkylsilyl“ versteht man Mono-(C<sub>1-12</sub>-alkyl)-silylgruppen,  
Di-(C<sub>1-12</sub>-alkyl)-silylgruppen und Tri-(C<sub>1-12</sub>-alkyl)-silylgruppen.

20 Unter einer „Mono-(C<sub>1-12</sub>-alkyl)-silylgruppe“ versteht man in der vorliegen-  
den Erfindung eine (SiH<sub>2</sub>)-Gruppe, die mit einer linearen oder verzweigten  
Alkylgruppe (wie oben definiert) mit 1 bzw. 3 bis 12 Kohlenstoffatomen,  
stärker bevorzugt 1 bzw. 3 bis 6 Kohlenstoffatomen verknüpft ist. Unter  
einer „Di-(C<sub>1-12</sub>-alkyl)-silylgruppe“ versteht man in der vorliegenden  
25 Erfindung eine (SiH)-Einheit, die mit zwei bei jedem Auftreten gleich oder  
verschiedenen linearen oder verzweigten Alkylgruppen (wie oben definiert)  
mit 1 bzw. 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt 1 bzw. 3 bis 6  
Kohlenstoffatomen verknüpft ist. Unter einer „Tri-(C<sub>1-12</sub>-alkyl)-silylgruppe“  
30 versteht man in der vorliegenden Erfindung eine (Si)-Einheit, die mit drei  
bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen linearen oder verzweigten  
Alkylgruppen (wie oben definiert) mit 1 bzw. 3 bis 12 Kohlenstoffatomen,  
stärker bevorzugt 1 bzw. 3 bis 6 Kohlenstoffatomen verknüpft ist. Die oben  
in Verbindung mit „C<sub>1-40</sub>-Alkylgruppe“ angegebenen Beispiele gelten auch für  
35 die hier vorhandenen Alkylgruppen, sofern sie die entsprechende Anzahl  
an Kohlenstoffatomen aufweisen.

Unter „Silyl“ versteht man in der vorliegenden Verbindung eine Silylgruppe mit 1 bzw. 3 bis 5 Siliciumatomen, die linear oder verzweigt ist. Beispiele hierfür sind Monosilyl, Disilyl, Trisilyl, Tetrasilyl und Pentasilyl.

5 Unter „Arylsilyl“ versteht man in der vorliegenden Erfindung eine Si<sub>1</sub>-Silylgruppe, die mit einem, zwei oder drei mono- oder polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen substituiert ist.

10 Unter „Alkoxyalkyl“ versteht man in der vorliegenden Erfindung eine monovalente Ethereinheit mit zwei linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bzw. 3 bis 12, stärker bevorzugt 1 bzw. 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die über ein Sauerstoffatom gebunden sind. Die oben in Verbindung mit der Definition von „C<sub>1-40</sub>-alkyl“ angegebenen Beispiele gelten auch hier für die  
15 vorhandenen Alkylgruppen, sofern sie die entsprechende Atomanzahl aufweisen.

Unter „Arylalkoxyalkyl“ versteht man in der vorliegenden Erfindung eine monovalente Einheit wie vorstehend für „Alkoxyalkyl“ definiert, wobei eine  
20 Alkylgruppe mit einem Aryl substituiert ist, das ein mono- oder polycyclisches aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen wie vorstehend definiert darstellt.

25 Unter „Alkylthioalkyl“ versteht man in der vorliegenden Erfindung eine monovalente Thioethereinheit mit zwei linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bzw. 3 bis 12, stärker bevorzugt 1 bzw. 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die über ein Schwefelatom gebunden sind. Die oben in Verbindung mit der Definition von „C<sub>1-40</sub>-alkyl“ angegebenen Beispiele gelten auch hier für die vorhandenen Alkylgruppen, sofern sie die entsprechende  
30 Atomanzahl aufweisen.

Unter „Alkylsulfon“ wird in der vorliegenden Erfindung eine Einheit S(=O)<sub>2</sub>- verstanden, die mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert ist. Die oben in Verbindung mit der  
35 Definition von „C<sub>1-40</sub>-alkyl“ angegebenen Beispiele gelten auch hier für die

- 78 -

vorhandenen Alkylgruppen, sofern sie die entsprechende Atomanzahl aufweisen.

5 Unter „C<sub>1-12</sub>-Alkylsulfoxid“ wird in der vorliegenden Erfindung eine Einheit -S(=O)- verstanden, die mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert ist. Die oben in Verbindung mit der Definition von „C<sub>1-40</sub>-alkyl“ angegebenen Beispiele gelten auch hier für die vorhandenen Alkylgruppen, sofern sie die entsprechende Atomanzahl aufweisen.

10 Alle in dieser Erfindung dargestellten Polymere oder Dendrimere können neben den erfindungsgemäßen Wiederholungseinheiten weitere Struktureinheiten als Wiederholungseinheiten im Hauptkettengerüst oder als Seitenkette enthalten, ausgewählt aus der nachfolgenden Gruppe 1 bis 8. Dies sind u. a. solche, wie sie in der WO 02/077060 A1 und in der  
15 WO 2005/014689 A2 offenbart und umfangreich aufgelistet sind. Diese werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

- 20 Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften der Polymere erhöhen;
- Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften der Polymere erhöhen;
- 25 Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
- Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit  
30 verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;
- Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom so genannten Singulett- zum Triplettzustand verbessern;

35

- 79 -

- Gruppe 6: Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;
- Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden;
- 5 Gruppe 8: Einheiten, welche die filmmorphologischen und/oder die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Polymere beeinflussen.
- 10 Bevorzugte erfindungsgemäße Host-Verbindungen sind solche, bei denen mindestens eine Struktureinheit Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten.
- 15 Struktureinheiten aus der Gruppe 1, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese
- 20 Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO in der Host-Verbindung von mehr als -5,8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5,5 eV.
- 25 Struktureinheiten aus der Gruppe 2, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und
- 30 weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Einheiten in der Host-Verbindung zu einem LUMO von weniger als -1,5 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2,0 eV.
- 35



- 80 -

Es kann bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Host-Verbindungen Einheiten aus der Gruppe 3 enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen (also Einheiten aus Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind, oder Strukturen enthalten sind, die sowohl die Lochmobilität als auch die

5 Elektronenmobilität erhöhen. Einige dieser Einheiten können als Emitter dienen und verschieben die Emissionsfarbe ins Grüne, Gelbe oder Rote. Ihre Verwendung eignet sich also beispielsweise für die Erzeugung anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

10 Struktureinheiten gemäß der Gruppe 4 sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer

15 Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Host-Verbindungen

20 kommen hier z.B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z.B. in der WO 02/068435 A1, der WO 02/081488 A1, der EP 1239526 A2 und der WO 2004/026886 A2 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO 2005/042548 A1

25 beschrieben.

Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen

30 insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z.B. in der WO 2004/070772 A2 und der WO 2004/113468 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z.B. in der WO 2005/040302 A1 beschrieben werden.

35

Struktureinheiten der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fallen, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nur wenig beeinflussen, die keine metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die Emissionsfarbe beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylen-derivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl-, 4,4''-Bisstyrylarylen-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenyl)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylen-derivaten, die vorzugsweise substituiert sind, oder vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptor-substituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die vorzugsweise substituiert sind.

Struktureinheiten der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies sind beispielsweise 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spirobifluorenderivate, Phenanthrenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzooxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate.

Struktureinheiten der Gruppe 8 sind solche, die die filmmorphologischen und/oder die rheologischen Eigenschaften der Host-Verbindungen beeinflussen, wie z.B. Siloxane, lange Alkylketten oder fluorierte Gruppen, aber auch besonders steife oder flexible Einheiten, wie z.B. flüssigkristallbildende Einheiten oder vernetzbare Gruppen.

5 Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere oder Dendrimere oder Polymere oder Dendrimere der erfindungsgemäßen Mischungen, die ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 8 enthalten, die von den bevorzugten Struktureinheiten verschieden sind. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

10 Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere oder Polymere oder Dendrimere der erfindungsgemäßen Mischungen, die Einheiten aus der Gruppe 7 enthalten, besonders bevorzugt mindestens 50 mol% dieser Einheiten, bezogen auf die Gesamtzahl der Struktureinheiten des Polymers oder Dendrimers.

15 Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Polymere oder die Polymere oder Dendrimere der erfindungsgemäßen Mischungen, Einheiten enthalten, die den Ladungstransport oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 0,5 bis 30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 10 mol% dieser Einheiten.

20 Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfindungsgemäßen Polymere oder die Polymere oder Dendrimere der erfindungsgemäßen Mischungen, Struktureinheiten aus der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten, insbesondere mindestens 50 mol% Einheiten aus der Gruppe 7 und 0,5 bis 30 mol% Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2.

30 Um die oben genannten Struktureinheiten polymerisieren zu können, weisen diese bevorzugt Abgangsgruppen auf, die einer Kupplungsreaktion, vorzugsweise einer metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion, zugänglich sind. Die mit den Abgangsgruppen funktionalisierten Verbindungen stellen die Basis für eine Polymerisation dar. So können Bromderivate durch Suzuki-Kupplung mit Arylboronsäuren oder Arylboronsäurederivaten oder mit Organozinnverbindungen gemäß Stille zu den entsprechenden Polymeren oder Dendrimern umgesetzt werden.

35

Diese Verfahren sind im Stand der Technik bekannt. So handelt es sich bei der Suzuki-Kupplung beispielsweise um eine Kreuzkupplungsreaktion zur Bildung von Diphenylderivaten oder Vinylaromaten, wobei vorzugsweise Arylboronsäuren mit Halogenaromaten unter katalytischer Verwendung von vorzugsweise Palladiumphosphankomplexen umgesetzt werden.

5 Die Reaktivität der Aromaten steigt dabei von Brom über Trifluormethansulfonsäureester bis zum Jod, wobei mittlerweile selbst schwach reaktive Chloraromaten mit Palladium-Phosphan Katalysatoren umgesetzt werden können. Analog verläuft die Kreuzkupplungsreaktion gemäß Stille, wobei

10 anstatt von Bororganen auf Organozinnverbindungen zurückgegriffen wird, die jedoch aufgrund ihrer hohen Toxizität nicht so sehr bevorzugt sind.

Im Sinne der Erfindung sind insbesondere solche Struktureinheiten bevorzugt, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Boronsäure, Boronsäureester, Tosylat oder Triflat substituiert sind. Diese

15 können auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere, Oligomere oder auch als Kern von Dendrimeren Verwendung finden. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die

20 Boronsäurefunktionalität.

Eine weitere Möglichkeit der Polymersynthese besteht darin, Vinylgruppenhaltige oder Alkenylgruppenhaltige Monomere durch Säure-induzierte, Basen-induzierte oder Radikalketten-Polymerisation herzustellen.

25

Weitere mögliche Polymerisationsverfahren für Monomere sind bspw. offenbart in WO 2010/136111, WO 2010/136110, DE 102010027320.1 und DE 102010006377.0.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Multilayer-Struktur, die eine Schicht, die eine erfindungsgemäße Mischung oder ein erfindungsgemäßes Polymer oder Dendrimer enthält, umfasst.

35 Unter einer Multilayer-Struktur versteht man in der vorliegenden Erfindung eine Mehrschicht-Struktur aus zwei oder mehr Schichten, die nach-

einander vorzugsweise auf einen Glasträger aufgebracht werden. Die Schichten können einzelne erfindungsgemäße Verbindungen enthalten. Es ist bevorzugt, dass die Schichten weitere Verbindungen bzw. Polymere oder Dendrimere mit unterschiedlichen Eigenschaften umfassen.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung oder eine erfindungsgemäßes Polymer oder Dendrimer und mindestens ein Lösungsmittel. Als Lösungsmittel können  
10 alle denkbaren eingesetzt werden, die in der Lage sind die erfindungsgemäßen Verbindungen zu lösen oder mit ihnen eine Suspension zu bilden. Folgende Lösungsmittel sind hierbei erfindungsgemäß bevorzugt: Dichlormethan, Trichlormethan, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Anisol, Morpholin, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan,  
15 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Ethylacetat, n-Butylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetralin, Decalin, Indan und/oder Mischungen davon.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Mischung oder des erfindungsgemäßen Polymers oder Dendrimers in der Lösung ist vorzugsweise 0,1  
20 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Optional umfasst die Lösung auch einen oder mehrere Bindemittel um die rheologischen Eigenschaften der Lösung entsprechend einzustellen, wie beispielsweise in der WO 2005/055248 A1  
25 beschrieben.

Nach dem angemessenen Vermischen und Altern der Lösungen werden diese in eine der folgenden Kategorien eingeteilt: „Vollständige“ Lösung,  
30 „grenzwertige“ Lösung oder unlöslich. Die Grenzlinie zwischen diesen Kategorien wird anhand der Löslichkeitsparameter gezogen. Die entsprechenden Werte können aus der Literatur entnommen werden, wie beispielsweise aus „Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr. und Lowe, J. W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No. 496, 296 (1966)“.

35

Lösungsmittelmischungen können auch verwendet werden und werden so identifiziert, wie in „Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, S. 9 bis 10, 1986“ beschrieben werden. Solche Verfahren können zu einer Mischung von sogenannten „nicht“-Lösungsmitteln führen, die die Zusammensetzung lösen, obwohl es wünschenswert ist, wenigstens ein wirkliches Lösungsmittel in der Mischung zu haben.

Eine weitere bevorzugte Form der Formulierung ist eine Emulsion, und stärker bevorzugt eine Miniemulsion, die insbesondere als Heterophasensysteme hergestellt werden, in denen stabile Nanotröpfchen einer ersten Phase in einer zweiten kontinuierlichen Phase dispergiert werden.

Sowohl eine Miniemulsion, worin die kontinuierliche Phase eine polare Phase ist, als auch eine inverse Miniemulsion, worin die kontinuierliche Phase eine nicht polare Phase ist, können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die bevorzugte Form ist eine Miniemulsion. Um die kinetische Stabilität der Emulsion zu erhöhen, können auch Tenside beigemischt werden. Die Wahl der Lösungsmittel für zweiphasige Systeme, der Tenside und der Verarbeitung zu einer stabilen Miniemulsion sollten für einen Fachmann auf diesem Gebiet auf Basis seines Fachwissens oder durch zahlreiche Veröffentlichungen bekannt sein, wie zum Beispiel ein umfassender Artikel von Landfester in Annu. Rev, Mater. Res. (06), 36, S. 231.

Zur Verwendung von sogenannten Dünnschichten in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen kann die erfindungsgemäße Mischung, das erfindungsgemäße Polymer oder Dendrimer oder eine Formulierung derer durch ein entsprechend geeignetes Verfahren abgeschieden werden. Flüssigbeschichtung von Vorrichtungen, wie zum Beispiel von OLEDs, ist wünschenswerter als Vakuumabscheidungstechniken. Abscheidungsverfahren aus Lösung sind besonders bevorzugt. Bevorzugte Abscheidungstechniken schließen, ohne die Erfindung entsprechend einzuschränken, Tauchbeschichtung, Spincoating, Tintenstrahl-Druck, „Letter-press“-Druck, „Screenprinting“, „Doctor Blaid“-Beschichten, „Rollerprinting“, „Reverse-Rollerprinting“, Offset-Lithographie,

flexographisches Drucken, „Webprinting“, Sprühbeschichten, Pinselbeschichten oder „Padprinting“ und „Slot-die coating“ ein. Tintenstrahldruck ist besonders bevorzugt und es ermöglicht die Herstellung von hochauflösenden Displays.

5 Die erfindungsgemäßen Lösungen können auf vorgefertigte Vorrichtungssubstrate mithilfe von Tintenstrahldruck oder durch Mikroverabreichung aufgebracht werden. Bevorzugt werden hierzu industrielle piezoelektrische Druckköpfe, wie von Aprion, Hitachi-Koki, Inkjet Technology, On Target  
10 Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar verwendet werden, um die organischen Halbleiterschichten auf ein Substrat aufzubringen. Zusätzlich können auch halbindustrielle Druckköpfe, wie solche von Brother, Epson, Konika, Seiko Instruments, Toshiba TEC oder eindüsige Mikroverabreichungsgeräten, wie sie zum Beispiel von Mikrodrops und Mikrofab hergestellt werden, verwendet werden.

15

Damit die erfindungsgemäße Verbindung durch Tintenstrahl-Druck oder Mikroverabreichung aufgebracht werden kann, sollte sie zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Die Lösungsmittel müssen die oben genannten Anforderungen erfüllen und dürfen nicht irgendwelche  
20 nachteiligen Wirkungen auf den ausgewählten Druckkopf haben.

20

Zusätzlich sollten die Lösungsmittel einen Siedepunkt von über 100°C, vorzugsweise über 140°C und stärker bevorzugt über 150°C haben, um Verarbeitungsprobleme zu vermeiden, die durch das Austrocknen der Lösung im Inneren des Druckkopfes hervorgerufen werden. Neben den

25

oben genannten Lösungsmitteln sind auch die folgenden Lösungsmittel geeignet: Substituierte und nicht substituierte Xylolderivate, Di-C<sub>1-2</sub>- Alkylformamide, substituierte und nicht substituierte Anisole und andere Phenoetherderivate, substituierte Heterozyklen, wie substituierte Pyridine, Pyrapsine, Pyrimidine, Pyrrolidinone, substituierte und nicht substituierte  
30 N, N-Di-C<sub>1-2</sub>-Alkylaniline und andere fluorierte oder chlorierte Aromaten.

30

Ein bevorzugtes Lösungsmittel für die Ablagerung der erfindungsgemäßen Mischung oder des erfindungsgemäßen Polymers durch Tintenstrahl-Druck umfasst ein Benzolderivat, das einen durch einen oder mehrere  
35 Substituenten substituierten Benzolring aufweist, worin die Gesamtzahl der

35

Kohlenstoffatome des einen oder der mehreren Substituenten wenigstens drei ist. So kann zum Beispiel das Benzolderivat mit einer Propylgruppe oder drei Methylgruppen substituiert sein, wobei in jedem Fall die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome wenigstens drei sein muss. Ein solches Lösungsmittel ermöglicht die Bildung einer Tintenstrahl-  
5 Flüssigkeit, die das Lösungsmittel mit der erfindungsgemäßen Mischung oder des erfindungsgemäßen Polymers oder Dendrimers umfasst, und vermindert oder verhindert das Verkleben der Düsen und die Trennung der Komponenten während dem Aufsprühen. Das/die Lösungsmittel kann/können (ein) solche(s) sein, das/die aus der folgenden Beispielsliste  
10 ausgewählt wird/werden: Dodecylbenzol, 1-Methyl-4-tert-butylbenzol, Terpeneollimonen, Isodurol, Terpinolen, Cymol und Dethylbenzol. Das Lösungsmittel kann auch eine Lösungsmittelmischung aus zwei oder mehr Lösungsmittel sein, wobei jedes der Lösungsmittel vorzugsweise einen Siedepunkt von größer 100 °C, stärker bevorzugt größer 140 °C aufweist.  
15 Solche Lösungsmittel fördern die Filmbildung der abgelagerten Schicht und vermindern Schichtfehler.

Die Tintenstrahl-Flüssigkeit, (das heißt eine Mischung vorzugsweise aus Lösungsmittel(n), Bindemittel und der erfindungsgemäßen Verbindung)  
20 weist vorzugsweise eine Viskosität bei 20°C von 1 bis 100 mPa·s, stärker bevorzugt 1 bis 50 mPa·s und am stärksten bevorzugt 1 bis 30 mPa·s auf.

Die/das erfindungsgemäße Mischung, Polymer oder Dendrimer oder Formulierung kann zusätzlich ein oder mehrere weitere Komponenten wie  
25 zum Beispiel oberflächenaktive Substanzen, Gleitmittel, Benetzungsmittel, Dispergiermittel, wasserabweisende Mittel, Haftmittel, Fließverbesserer, Antischäumungsmittel, Luftabscheidungsmittel, Verdünnungsmittel, die reaktive oder nicht reaktive Substanzen sein können, Hilfsmittel, Farbmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Sensibilisatoren, Stabilisatoren oder  
30 Inhibitoren umfassen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben genannten erfindungsgemäßen Mischungen, Polymere oder Dendrimere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung. Die erfindungsgemäßen  
35 Mischungen, Polymere oder Dendrimere sind dabei bevorzugt als oder in



- 88 -

einer elektrolumineszierende(n) Schicht ausgebildet. Eine Schicht wird vorzugsweise gebildet, indem eine erfindungsgemäße Formulierung auf einen Träger aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel entfernt wird.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend ein(e) erfindungsgemäße Mischung, Polymer, Dendrimer oder Formulierung.

10 Die elektronische Vorrichtung ist vorzugsweise eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend vorzugsweise eine Kathode, eine Anode und mindestens eine organische Schicht, wobei die organische Schicht die/das erfindungsgemäße Mischung, Polymer, Dendrimer oder Formulierung enthält.

15 Wie eben ausgeführt ist die organische Schicht, die die/das erfindungsgemäße Mischung, Polymer, Dendrimer oder Formulierung enthält, vorzugsweise die emittierende Schicht. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann darüber hinaus weitere Schichten enthalten, ausgewählt aus jeweils einer oder mehrerer Lochinjektionsschichten,  
20 Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Ladungserzeugungsschichten und/oder Schichten, welche organische oder anorganische P/N-Übergänge erzeugen. Die elektrolumineszierende Vorrichtung kann darüber hinaus weitere emittierende Schichten enthalten.  
25 Vorzugsweise sind zwischen zwei emittierenden Schichten sogenannte Interlayer eingebracht, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss.

30 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung weist vorzugsweise eine planare Form auf und/oder ist Faser-förmig.

35 Unter einer Faser im Sinne der vorliegenden Erfindung wird jede Form verstanden, in dem das Verhältnis zwischen Länge zu Durchmesser größer oder gleich 10:1, bevorzugt 100:1 ist, wobei es auf die Form des

Querschnitts entlang der Längsachse nicht ankommt. Der Querschnitt entlang der Längsachse kann demnach bspw. rund, oval, dreieckig, viereckig oder polygonal sein. Lichtemittierende Faser weisen bevorzugte Eigenschaften hinsichtlich ihrer Verwendung auf. So eignen sie sich u.a. für die Anwendung im Bereich der therapeutischen und/oder kosmetischen Phototherapie. Weitere Einzelheiten hierzu sind im Stand der Technik beschrieben (bspw. in US 6538375, US 2003/0099858, Brenndan O'Connor et al. (Adv. Mater. 2007, 19, 3897-3900 und der nicht offen-gelegte Patentanmeldung EP 10002558.4).

10 Wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mehrere emittierende Schichten enthält, wobei mindestens eine emittierende Schicht die/das erfindungsgemäße Mischung, Polymer oder Dendrimer aufweist, weisen diese mehreren Schichten bevorzugt insgesamt mehrere Emissions-  
15 maxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d.h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind drei Schichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen, für den prinzipiellen Aufbau siehe zum Beispiel  
20 WO 2005/011013.

Die verschiedenen Schichten können im Sinne der Erfindung unterschiedlich aufgetragen werden. Beispielsweise kann in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus  
25 Lösung sowie eine oder mehrere Schichten über ein Sublimationsverfahren aufgebracht werden. Dabei werden die Materialien in Vakuumsublimationsanlagen bei einem Druck  $< 10^{-5}$  mbar, bevorzugt  $< 10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt  $< 10^{-7}$  mbar aufgedampft. Ebenfalls ist es möglich, eine oder mehrere Schichten mit OVPD-(Organic Vapor Phase  
30 Deposition)-Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation aufzubringen. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP-(Organic Vapor Jet Printing)-Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z.B. M. S.  
35 Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

Besonders bevorzugt ist jedoch, dass eine oder mehrere Schichten in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung aus Lösung aufgebracht werden, beispielsweise durch Spin-Coating oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie zum Beispiel Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck. Besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), oder Inkjet-Druck (Tintenstrahldruck). Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne Probleme auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen angewandt werden.

Die Vorrichtung enthält gewöhnlich eine Kathode und eine Anode (Elektroden). Die Elektroden (Kathode, Anode) werden im Sinne dieser Erfindung so gewählt, dass ihr Austrittsarbeit möglichst gut mit dem Potential der angrenzenden organischen Schicht übereinstimmt, um eine möglichst effiziente Elektronen- bzw. Lochinjektion zu gewährleisten.

Als Kathode sind Metallkomplexe, Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Yb, Sm, etc.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide in Frage (z.B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 1 und 10 nm, mehr bevorzugt 2 – 8 nm.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise

Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektronen (z. B. Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink-Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

Die Vorrichtung wird in an sich bekannter Weise je nach Anwendung entsprechend strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen lichtemittierenden elektro-chemischen Zellen (OLECs), lichtemittierenden elektro-chemischen Transistoren, organischen Photorezeptoren, „organic plasmon diode“, „organic plasmon emitting device“ oder organischen Laserdioden (O-Laser). Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Es sei darauf hingewiesen, dass Variationen der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Ausführungsformen unter den Umfang dieser Erfindung fallen. Jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal kann, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird, durch alternative Merkmale, die demselben, einem äquivalenten oder einem ähnlichen Zweck dienen, ausgetauscht werden. Somit ist jedes in der vorliegenden Erfindung offenbarte Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als

Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

5 Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn dass sich bestimmte Merkmale und/oder Schritte gegenseitig ausschließen. Dies gilt insbesondere für bevorzugte Merkmale der vorliegenden Erfindung. Gleichermaßen können Merkmale nicht wesentlicher Kombinationen separat verwendet werden (und nicht in Kombination).

10 Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für diese Merkmale kann ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig  
15 beanspruchten Erfindung begehrt werden.

Die mit der vorliegenden Erfindung offengelegte Lehre zum technischen Handeln kann abstrahiert und mit anderen Beispielen kombiniert werden.

20 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

25

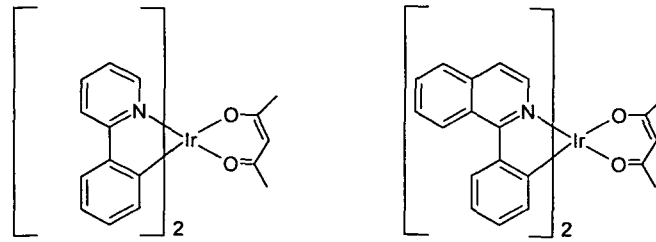
30

35

**Synthese- und Ausführungsbeispiele:**

Die folgenden Materialien wurden in dieser Erfindung verwendet:

5



10

E1

E2

15

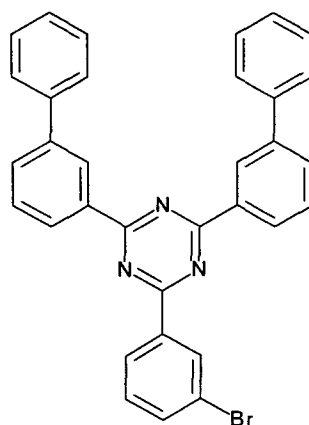
E1 ist ein grüner Triplett-Emitter, und wurde gemäß J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4304-4312 synthetisiert. E2 ist ein roter Triplett-Emitter, und wurde synthetisiert gemäß US 20030072964 A1.

Die Synthese von weiteren Verbindungen wird im Folgenden beschrieben:

20

**Beispiel 1****Synthese von 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-(3-bromo-phenyl)-[1,3,5]triazin**

25



30

35

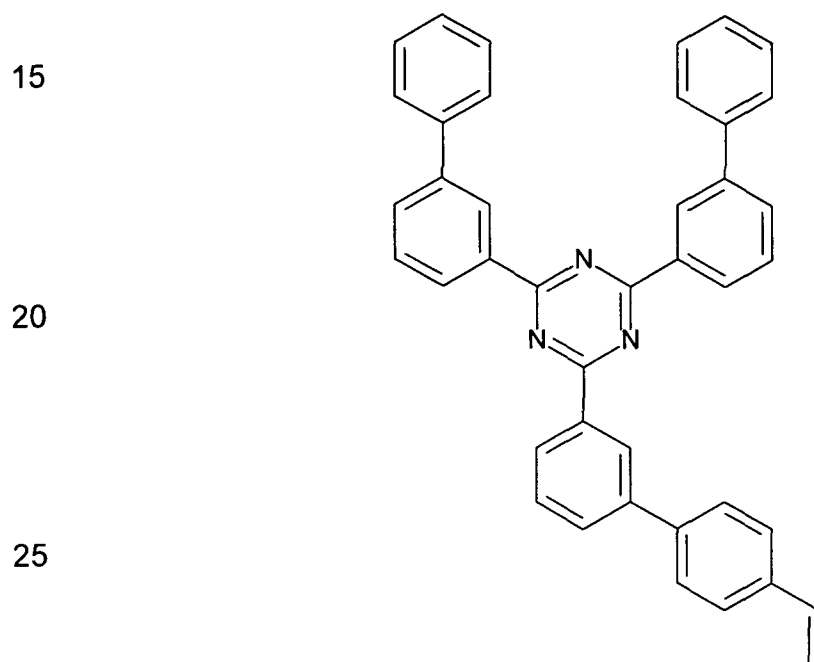
Zu einer Suspension von 60 ml (454 mmol) 3-Brombenzoylchlorid [1711-09-7], 10 ml (137 mmol) Thionylchlorid und 60.6 g (454 mmol) Aluminiumchlorid in 800 ml Dichlorbenzol werden bei 100°C langsam 171 g (954 mmol) Biphenyl-3-carbonitril [24973-50-0] zugefügt. Die

- 94 -

Temperatur steigt leicht an und die Reaktionslösung färbt sich orange. Die Reaktion wird solange bei 115°C gerührt bis die Trübung verschwunden ist. Die Reaktion wird auf 100°C abgekühlt und mit Aluminiumchlorid versetzt und für 20 h bei 100°C gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 3 Liter Methanol gegossen, für eine weitere  
5 Stunde gerührt und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Der so erhaltene Niederschlag wird in heißem Ethanol gewaschen, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 92 g (170 mmol) eines weißen Feststoffes.

## 10 Beispiel 2

### Synthese von 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-(4'-vinyl-biphenyl-3-yl)-[1,3,5]triazin (M1)



30 50 g (92.5 mmol) 2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-(3-bromo-phenyl)-[1,3,5]triazin und 13.8 g (93.2 mmol) Styrolboronsäure [2156-04-9] werden in 300 ml Toluol gelöst und mit 100 ml einer 2 M Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium versetzt und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Phasen  
35 getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert,

- 95 -

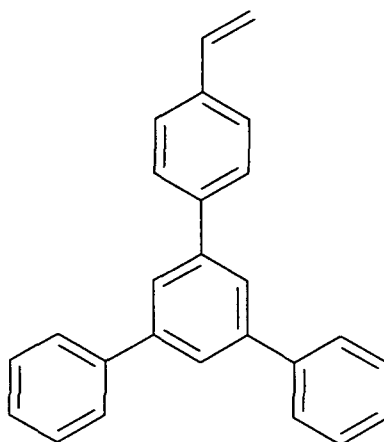
anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 18.8 g (33.3 mmol) (36%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99,7%.

5

**Beispiel 3****Synthese von 5'-p-Vinylphenyl-1,1',3',5''-terphenyl (M2)**

10

15



20

25

30

35 g (113 mmol) 5'-Bromterphenyl [103068-20-8] und 16.7 g (113 mmol) Styrolboronsäure [2156-04-9] werden in 300 ml Toluol gelöst und mit 100 ml einer 2 M Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium versetzt und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 14 g (42 mmol) (37%) eines weißen Feststoffes mit einer Reinheit von 99.5%.

35

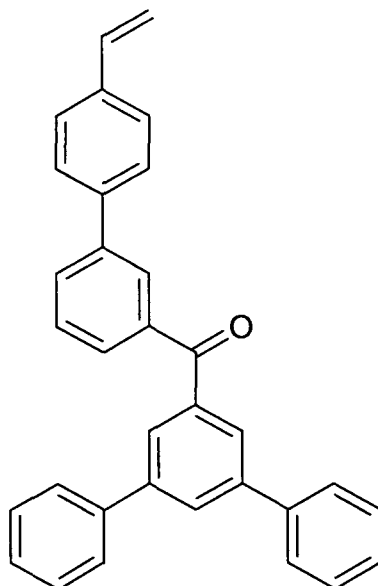


**Beispiel 4****Synthese von [1,1';3',1'']Terphenyl-5'-yl-(4'-vinyl-biphenyl-3-yl)-keton (M3)**

5

10

15



20

25

30

35

25 g (60.5 mmol) (3-Bromo-phenyl)-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-methanone und 9 g (60.5 mmol) Styrolboronsäure [2156-04-9] werden in 300 ml Toluol gelöst und mit 100 ml einer 2 M Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium versetzt und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Heptan / Acetonitril 1:1 umkristallisiert. Man erhält 12 g ( 27 mmol) (45%) eines weißen Feststoffes der Reinheit 99.9%.



**Synthese heteroleptischer Iridium-Komplexe M5/M6****Schritt 1:**

Ein Gemisch aus 10 mmol Natrium-bis-acetylacetonato-dichloro-iridat(III) [770720-50-8] und 24 mmol des Phenylpyridin bzw. Phenylisochinolin wird unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) in eine 50 ml Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur getempert, wobei das aufgeschmolzene Gemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt wird. Nach Erkalten (ACHTUNG: die Ampullen stehen meist unter Druck!) wird die Ampulle geöffnet, der Sinterkuchen wird mit 100 g Glaskugeln (3 mm Durchmesser) in 100 ml Dichlormethan 3 h gerührt und dabei mechanisch aufgeschlossen. Man dekantiert die feine Suspension von den Glaskugeln ab, saugt den Feststoff ab und trocknet diesen im Vakuum.

**Schritt 2:**

Das so erhaltene rohe Chloro-verbrückte Dimer der Formel  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$  wird in 300 ml Aceton suspendiert, die Suspension wird mit 4.4 g (20 mmol) Silber(I)trifluoracetat [2966-50-9] versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird vom Silberchlorid-Niederschlag abfiltriert (P4), das Filtrat wird mit 4.8 g (22 mmol) 6-(4-Vinylphenyl)-2,4-hexandion [59990-76-0], und 10 ml Triethylamin versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Acetons im Vakuum wird der Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgenommen und über eine ca. 10 cm lange Säule aus Alox (Alox, basisch, Aktivitätsstufe 1) filtriert. Nach Einengen des Filtrats wird der Rückstand so lange mit Dichlormethan an Alox (Alox, basisch, Aktivitätsstufe (1) chromatographiert, bis eine Reinheit > 99.5%, bevorzugt größer 99.9% (HPLC) erreicht ist.

**Beispiel 6**

**Allgemeine Polymerisationsvorschrift für die Styrylgruppe als polymerisierbare Gruppe.**

Die Monomere M1-M4 sowie Styrol (M5 und M6) werden in der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung in 20 ml Toluol in einer Konzentration von 1 mol/l unter Schutzgas bei 80°C gelöst. Anschließend werden 64 mg

- 99 -

AIBN zugegeben und weitere 2 h bei 80°C gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymer durch Fällung in 100 ml Methanol erhalten (langsam mit Pasteurpipette). Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und anschließend wiederum in Toluol gelöst und erneut in Methanol gefällt und abgesaugt. Das Polymer wird im Vakuumentrockenschrank (VTS) getrocknet.

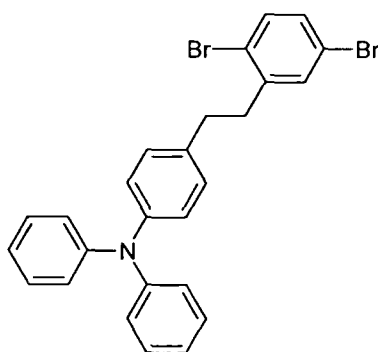
Die Molekulargewichte und Ausbeute der Polymere werden in Tabelle 2 aufgelistet, wobei P2-P4 und P6-P8 erfindungsgemäße Polymere, und P1 und P5 Vergleichspolymere sind.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Polymere in mol%

Polymer	M1	M2	M3	M4	M5	M6
P1	40	40	0	20	0	0
P2	40	35	0	20	5	0
P3	40	35	0	20	0	5
P4	35	35	0	20	5	5
P5	0	40	40	20	0	0
P6	0	35	40	20	5	0
P7	0	35	40	20	0	5
P8	0	35	35	20	5	5

Tabelle 2: Molekulargewichte und Ausbeute der Polymere

Polymer	Mn [g mol <sup>-1</sup> ]	Mw [g mol <sup>-1</sup> ]	PD	Ausbeute
P1	47.000	15.400	3.05	48%
P2	133.000	49.300	2.70	61%
P3	125.000	82.700	1.51	58%
P4	123.000	71.200	1.73	58%
P5	66.200	28.600	2.31	53%
P6	76.800	39.300	2.95	55%
P7	153.000	88.300	1.73	63%
P8	105.200	62.700	1.68	55%

**Beispiel 7****4-[2-(2,5-Dibromo-phenyl)-ethyl]-phenyl]-diphenyl-amin (S1)**

13.1 g (48 mmol) Diphenyl-(4-vinyl-phenyl)-amin und 12 g (25 mmol) 9-BBN-Dimer werden unter Schutzgas in 200 ml Toluol bei Raumtemperatur gelöst und für 20 h gerührt. Während der Reaktion löst sich die Suspension von 9-BBN langsam auf. Anschließend werden der

- 101 -

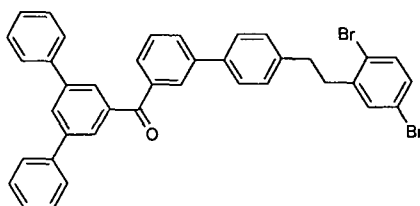
Reaktionslösung 17 g (48 mmol) 1,4-Dibromo-2-iodo-benzol [89284-52-6] und 50 ml einer 1 M NaOH Lösung zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium versetzt und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol/Toluol 3:1 umkristallisiert. Man erhält 23.6 g (46.6 mmol) (97%) eines weißen Feststoffes mit einer Reinheit von 99,8%.

Die Nachfolgenden Monomere S2-S4 werden analog zur Synthese des Monomers S1 (4'-[(2,5-Dibromophenyl)-ethyl]-phenyl}-diphenyl-amin) aus ihren entsprechenden Vinylverbindung hergestellt.

### Beispiel 8

**4'-[2-(2,5-Dibromophenyl)-ethyl]-biphenyl-3-yl}-[1,1';3',1'']terphenyl-5'-yl-methanon (S2)**

20

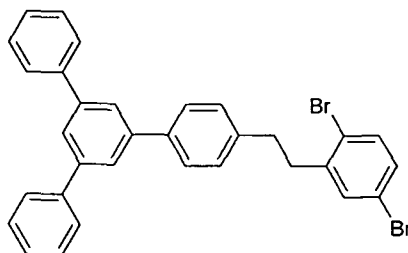


25

### Beispiel 9

**4-[2-(2,5-Dibromophenyl)-ethyl]-[5'-phenyl] [1,1';3',1'']terphenyl (S3)**

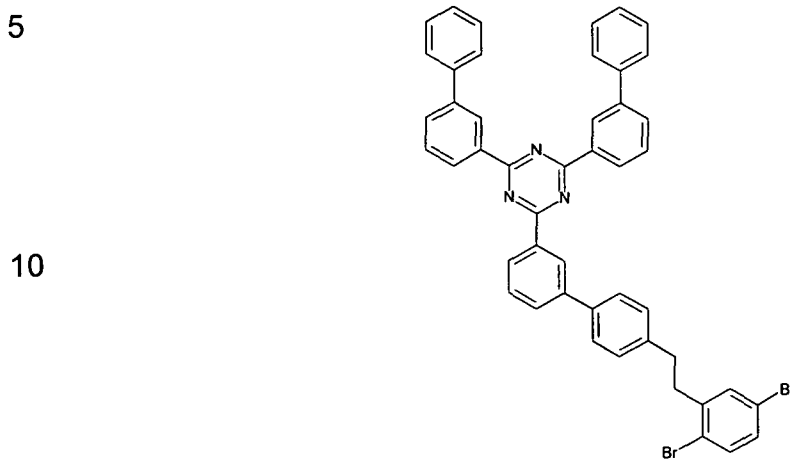
30



35

**Beispiel 10****2,4-Bis-biphenyl-3-yl-6-{4'-[2-(2,5-dibromo-phenyl)-ethyl]-biphenyl-3-yl}-[1,3,5]triazin (S4)**

5

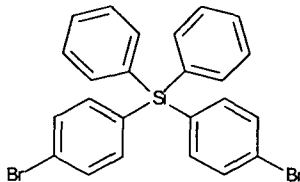


10

15

**Bis-(4-bromo-phenyl)-diphenyl-silan**

20



25

In einem ausgeheizten 1000 ml Vierhalskolben mit Innenthermometer, Rührkern, Argon-Überlagerung und Tropftrichter werden 33.9 g (144 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 300 ml absolutem THF gelöst und auf  $-75^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es werden 90 ml (144 mmol) n-Butyllithium (1.6 M in Hexanfraktion) innerhalb von 30 Minuten zugetropft, anschließend wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann werden bei  $-75^{\circ}\text{C}$  15.3 ml (18.3 g, 72 mmol) Diphenyldichlorsilan in 60 ml THF zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Lösemittel wird entfernt, der Rückstand in Dichlormethan suspendiert und filtriert. Das Lösemittel wird vom Filtrat entfernt, und das Produkt wird zweimal aus Butanol und zweimal aus

30

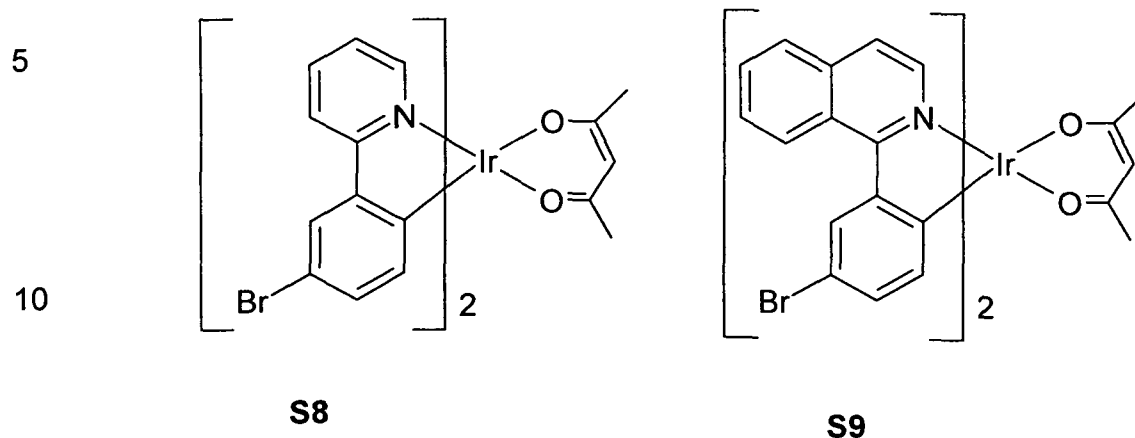
35





S5 und S6 werden gemäß DE 102009023154 hergestellt.

### Generelle Synthese für die bromierten Ir(acac)-Komplexe S8 und S9



15 Das Chloro-verbrückte Dimer der Formel  $[\text{Ir}(\text{L})_2\text{Cl}]_2$  (18 mmol) wird in 300 ml Aceton suspendiert, die Suspension wird mit 4.4 g (45 mmol) Acetylacetonat und 200 mg Natriumcarbonat versetzt und unter Inertgasatmosphäre für 12-15 h zum Rückfluss erhitzt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, und das Filtrat mit Wasser,

20 Heptan und Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wird so lange mit Dichlormethan an Alox (Alox, basisch, Aktivitätsstufe (1) chromatographiert, bis eine Reinheit > 99.5%, bevorzugt größer 99.9% (HPLC) erreicht ist.

#### 25 **Beispiel 12**

**Allgemeine Polymerisationsvorschrift für die Suzukipolymerisation der Monomere S1-S9 als polymerisierbare Gruppe.**

30 Die erfindungsgemäßen Polymere P10-P12 und P14-P20 sowie das Vergleichspolymer P9 und P13 werden unter Verwendung der folgenden Monomere (Prozentangaben = mol%) durch SUZUKI-Kupplung gemäß der WO 03/048225 A2 synthetisiert.

35

Tabelle 3 Zusammensetzung der Polymere in mol%

Polymer	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
P9	10	0	20	20	50	0	0	0	0
P10	10	0	15	20	50	0	0	5	0
P11	10	0	15	20	50	0	0	0	5
P12	10	0	15	15	50	0	0	5	5
P13	10	0	20	20	0	50	0	0	0
P14	10	0	15	20	0	50	0	5	0
P15	10	0	15	20	0	50	0	0	5
P16	10	0	15	15	0	50	0	5	5
P17	10	0	15	20	0	0	50	5	0
P18	10	0	15	20	0	0	50	0	5
P19	10	20	15	0	50	0	0	5	0
P20	10	20	15	0	50	0	0	0	5

**Beispiel 13****Herstellung OLEDs**

Die Herstellung einer organischen Leuchtdiode (OLED) ist in der Literatur bereits vielfach beschrieben (z.B. in der WO 2004/037887 A2). Um die vorliegende Erfindung beispielhaft zu erläutern, wird eine OLED enthaltend die Polymere P1 bis P20 aus Tabelle 1-3 durch Spincoating hergestellt.

Dazu werden Substrate der Firma Technoprint (Sodalimeglas) verwendet, auf welche die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) aufgebracht wird.

Die Substrate werden im Reinraum mit deionisiertem (DI) Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum als Pufferschicht eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spincoater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180°C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Danach werden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) zunächst 20 nm einer Interlayer (typischerweise ein lochdominiertes Polymer, hier HIL-012 von Merck) und dann 80 nm der emittierende Schichten (EML) aus Toluollösungen (Konzentration Interlayer 5 g/l) aufgebracht. Die EML Kompositionen in verschiedene OLEDs ist in Tabelle angegeben. Beide Schichten werden bei 180°C mindestens 10 Minuten ausgeheizt. Danach wird die Ba/Al-Kathode aufgedampft (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99,99% (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck  $5 \times 10^{-6}$  mbar). Um vor allem die Kathode vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert.

Tabelle 4: Die EML Kompositionen in verschiedenen OLEDs

Device	EML Kompositionen [wt%]	Lösungsmittel	Konzentration [g/l]
OLED1	90%P1:5%E1:5%E2	Toluol	10
OLED2	95%P2:5%E2	Toluol	10
OLED3	95%P3:5%E1	Toluol	10
OLED4	100%P4	Toluol	10
OLED5	90%P5:5%E1:5%E2	Toluol	10
OLED6	95%P6:5%E2	Toluol	10
OLED7	95%P7:5%E1	Toluol	10
OLED8	100%P8	Toluol	10
OLED9	90%P9:5%E1:5%E2	Toluol	10
OLED10	95%P10:5%E2	Toluol	10

- 107 -

	OLED11	95%P11:5%E1	Toluol	10
	OLED12	100%P12	Toluol	10
	OLED13	90%P13:5%E1:5%E2	Toluol	10
	OLED14	95%P14:5%E2	Toluol	10
5	OLED15	95%P15:5%E1	Toluol	10
	OLED16	100%P16	Toluol	10
	OLED17	95%P17:5%E2	Toluol	10
	OLED18	95%P18:5%E1	Toluol	10
	OLED19	95%P19:5%E2	Toluol	10
10	OLED20	95%P20:5%E1	Toluol	10

Dazu werden die Devices in für die Substratgröße eigens angefertigte Halter eingespannt und mittels Federkontakten kontaktiert. Eine Photodiode mit Augenverlaufsfiler kann direkt auf den Messhalter aufgesetzt werden, um Einflüsse von Fremdlicht auszuschließen.

Typischerweise werden die Spannungen von 0 bis max. 20 V in 0.2 V-Schritten erhöht und wieder erniedrigt. Für jeden Messpunkt wird der Strom durch die Vorrichtung sowie der erhaltene Photostrom von der Photodiode gemessen. Auf diese Art und Weise erhält man die IVL-Daten der Testvorrichtungen. Wichtige Kenngrößen sind die gemessene maximale Effizienz („Eff.“ in cd/A) und die für 100 cd/m<sup>2</sup> benötigte Spannung U<sub>100</sub>.

Um außerdem die Farbe und das genaue Elektrolumineszenzspektrum der Testdevices zu kennen, wird nach der ersten Messung nochmals die für 100 cd/m<sup>2</sup> benötigte Spannung angelegt und die Photodiode durch einen Spektrum-Messkopf ersetzt. Dieser ist durch eine Lichtleitfaser mit einem Spektrometer (Ocean Optics) verbunden. Aus dem gemessenen Spektrum können die Farbkoordinaten (CIE: Commission International de l'éclairage, Normalbetrachter von 1931) abgeleitet werden.

Tabelle 5: Device Ergebnisse der erfindungsgemäßen Vorrichtungen und deren Vergleich

- 108 -

	Device	CIE [x:y]	U [V] @ 100 nits	Max. Eff. [cd/A]	EQE [%]
	OLED1	0.68: 0.32	5.8	5.1	7.6%
5	OLED2	0.68: 0.32	5.4	7.2	10.7%
	OLED3	0.68: 0.31	5.5	6.6	9.1%
	OLED4	0.67: 0.32	5.2	8.5	9,8%
10	OLED5	0.68: 0.32	5.2	5.7	8.7%
	OLED6	0.68: 0.32	5.1	6.7	10.0%
	OLED7	0.67: 0.32	5.2	7.5	8.6%
15	OLED8	0.68: 0.31	4.9	6,6	9,3%
	OLED9	0.68: 0.32	5.8	5.4	8.3%
	OLED10	0.68: 0.32	5.5	8.6	9.7%
20	OLED11	0.68: 0.31	5.6	7.5	10.4%
	OLED12	0.67: 0.31	5.4	7,4	9,8%
	OLED13	0.68: 0.32	6.1	4.4	6.6%
25	OLED14	0.67: 0.32	5.6	7.4	8.5%
	OLED15	0.68: 0.33	5.7	6.8	11.6%
	OLED16	0.67: 0.33	5.4	9.6	10.7%
30	OLED17	0.68: 0.32	6.1	5.8	8.9%
	OLED18	0.67: 0.32	6.2	6.1	7.0%
	OLED19	0.68: 0.32	5.3	6.1	9.3%
35	OLED20	0.67: 0.31	5.1	7.1	9.4%

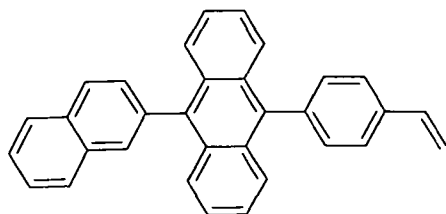
- 109 -

Wie man aus den Ergebnissen erkennen kann, stellen OLED2 und OLED3 gegenüber OLED1, und OLED4 und OLED6 gegenüber OLED5, OLED10 und OLED11 gegenüber OLED9, OLED14 und OLED15 gegenüber OLED13, eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Effizienz dar. Die  
5 OLED1, OLED5, OLED9 und OLED13 sind Vorrichtungen nach dem Stand der Technik, bei denen zwei separate Triplett-Emitter E1 und E2 gleichzeitig in die Matrix dotiert sind. Und OLED2, OLED3, OLED4, OLED6, OLED10, OLED11, OLED14, OLED15 und OLED17-20 sind erfindungsgemäße Vorrichtungen, bei denen mindestens einer der Emitter  
10 kovalent an die Matrix (Polymer) gebunden ist.

Die OLED4, OLED8, OLED12 und OLED16 sind ebenso erfindungsgemäße Vorrichtungen, bei denen zwei Emitter kovalent an die  
15 Matrix (Polymer) gebunden sind. Diese zeigen ebenfalls eine deutliche Verbesserung gegenüber OLEDs nach dem Stand der Technik hinsichtlich der Effizienz.

Ursächlich für den effizienten Energietransfer der erfindungsgemäßen  
20 OLEDs ist vermutlich die kovalente Bindung von emittierenden Einheiten in der Matrix. Auf der Grundlage der vorliegenden erfindungsgemäßen technischen Lehre können weitere Optimierungen mittels unterschiedlicher Möglichkeiten realisiert werden ohne dabei erfinderisch zu sein. So kann  
25 eine weitere Optimierung bspw. durch die Verwendung anderer ETM, und oder HTM, und /oder Emitter-Einheiten in den Matrizen erreicht werden.

**Beispiel 14: Synthese von 9-(4-Vinylphenyl)-10-(2'-Naphthyl)anthracen (M7)**



35

- 110 -

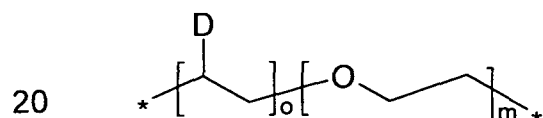
25 g (65.2 mmol) (9-Bromo-10-naphthylphenyl)anthracen [474688-73-8] und 9.7 g (60.5 mmol) Styrolboronsäure [2156-04-9] werden in 300 ml Toluol gelöst und mit 100 ml einer 2 M Natriumcarbonatlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird sorgfältig entgast und mit 200 mg Tetrakis-

5 triphenylphosphinpalladium versetzt und für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum

10 abgezogen. Der Rückstand wird aus Heptan / Acetonitril 1:1 umkristallisiert. Man erhält 11.1 g (27.4 mmol) (42%) eines blass grünen Feststoffes der Reinheit 99.9%.

15 **Beispiel 15: Allgemeine Polymerisationsvorschrift für die PS-PEO Block-Copolymere.**

Die PS-PEO Block-Copolymere gemäß der folgenden allgemeinen Formel



werden nach der folgenden allgemeinen Vorschriften synthetisiert, wobei D unterschiedliche funktionelle Gruppen sein können.

25 **Allgemeine Polymerisationsvorschrift**

Die Monomere M1-M4 und M7 werden in der in Tabelle 6 angegebenen Zusammensetzung in 20 ml Toluol in einer Konzentration von 1 mol/l unter Schutzgas bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend werden 5 mol/% sec Butyllithium (2 M in Hexan) zugegeben und für weitere 2 h bei Raum-

30 temperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit der in Tabelle 6 angegebenen Menge an Ethylenoxid zur Endgruppenfunktionalisierung versetzt. Die Polymerisation wird durch die Zugabe von Kaliumtert.-butanolat und 0.5 eq DMSO, in Bezug auf das eingesetzte Toluol, erneut gestartet. Die Polymerisation wird durch die Zugabe von 0.1 M

35 methanolischen HCl Lösung gestoppt. und das Polymer durch Fällung in

- 111 -

100 ml Methanol erhalten (langsam mit Pasteurpipette). Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und anschließend wiederum in Toluol gelöst und erneut in Methanol gefällt und abgesaugt. Das Polymer wird im VTS getrocknet.

- 5 Die Molekulargewichte und Ausbeute der Polymere werden in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 6: Zusammensetzung der Polymere in mol%

Polymer	M1	M2	M3	M4	M7	Ethylenoxid
P21	80					20
P22	40	40				20
P23			80			20
P24				80		20
P25					80	20

Tabelle 7: Molekulargewichte und Ausbeute der Polymere

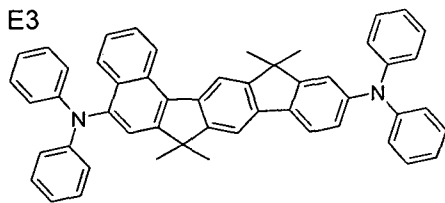
Polymer	Mn [g mol <sup>-1</sup> ]	Mw [g mol <sup>-1</sup> ]	PD	Ausbeute
P21	47.000	15.400	1.05	48%
P22	133.000	49.300	1.37	61%
P23	125.000	82.700	1.31	58%
P24	123.000	71.200	1.34	58%
P25	66.200	28.600	1.12	53%

**Beispiel 16: Formulierungen enthaltende PS-PEO Block-Copolymere und andere funktionelle Verbindungen.**

Lösungen, wie sie in Tabelle 8 zusammengefasst sind, werden wie folgt hergestellt, wobei LiTrf für Lithium trifluoromethane sulfonate (LiTf, 99.995% metal basis; Aldrich) steht, und E3 gemäß folgender Formula eine Singlett-Blau Emitter ist. E3 wird nach WO 2008/006449 synthetisiert.



- 112 -



5

Zunächst werden die Polymere und die Emitter nach der in Tabelle 8 angegebenen Zusammensetzung in Cyclohexanon in Konzentration von 10 mg/ml gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird filtriert unter Verwendung eines Filters Millipore Millex LS, Hydrophobic PTFE 5.0 µm. Die Lösungen sind die erste Master-Lösungen.

10

Die zweite Master-Lösung wird wie folgt hergestellt: Die LiTrf wird in Cyclohexanon in Konzentration von 5 mg/1ml gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird filtriert unter Verwendung eines Filters „Millipore Millex HV, 0.45 µm, PVDF“.

15

Lösungen OLEC1 bis 4 werden durch Mischen von der erste Master-Lösung und die zweite Master-Lösung in Volumen-Rate von 1: 0.066 hergestellt. Die Lösungen werden dann 3 h gerührt.

20

Lösungen OLEC1 bis 4 werden verwendet, um die emittierende Schicht von OLECs zu beschichten. Die entsprechende Feststoffzusammensetzung kann erhalten werden, indem das Lösemittel der Lösungen verdampft wird. Diese kann für die Herstellung weiterer Formulierungen verwendet werden.

25

Tabelle 8: Die EML Kompositionen in verschiedene OLECs

Device	EML Kompositionen [wt%]	Lösungsmittel	Konzentration [g/l]
OLEC1	P21:20%E1:2.5%LiTrf	Cyclohexanone	10
OLEC2	P22:20%E1:2.5%LiTrf	Cyclohexanone	10
OLEC3	P23:20%E1:2.5%LiTrf	Cyclohexanone	10
OLEC4	P25:7%E3:2.5%LiTrf	Cyclohexanone	10

30

35

**Beispiel 17: Herstellung OLECs.**

Die OLEC1-4 mit Schichtaufbau: ITO/PEDOT/Interlayer/EML/Kathode werden wie folgt gebaut. Bis auf den Interlayer ist die Herstellung identischen wie die der OLEDs, wie oben in Beispiel 13 beschrieben ist.

5

Die EML Kompositionen in verschiedene OLECs ist in Tabelle 8 angegeben. Die EML Schicht wird per Spin-Coating aufgebracht, und bei 50°C mindestens 30 Minuten ausgeheizt. Danach wird die 100 nm Al-Kathode aufgedampft (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99,99% (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Aufdampfdruck  $5 \times 10^{-6}$  mbar). Um vor allem die Kathode vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert.

10

15

Die OLEC1-4 werden charakterisiert, mit der Methode wie in Beispiele 13 beschrieben ist.

Tabelle 9: Device Ergebnisse der erfindungsgemäßen Vorrichtungen und deren Vergleich

20

Device	CIE [x:y]	U [V] @ 100 nits	Max. Eff. [cd/A]	EQE [%]
OLEC1	0.32: 0.63	3.2	12.97	3.6%
OLEC2	0.31: 0.63	3.4	10.01	2.8%
OLEC3	0.32: 0.62	3.1	15.16	4.3%
OLEC4	0.14: 0.18	3.7	2.34	1,9%

25

30

35

**Patentansprüche**

1. Mischung enthaltend
- 5 (c) eine Verbindung A, die mindestens eine phosphoreszierende  
Emittereinheit umfasst, und
- (d) eine Verbindung B, die mindestens eine emittierende Einheit  
umfasst,
- 10 wobei
- wenigstens eine der zwei Verbindungen A und B ein Polymer oder  
Dendrimer ist.
- 15 2. Mischung nach Anspruch 1, worin das Polymer oder Dendrimer  
mindestens eine Wiederholungseinheit umfasst, die ausgewählt ist  
aus der Gruppe der Hostmaterialien.
- 20 3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, worin die mindestens eine  
emittierende Einheit der Verbindung B eine fluoreszierende  
Emittereinheit ist.
- 25 4. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin  
die mindestens eine emittierende Einheit der Verbindung B eine  
phosphoreszierende Emittereinheit ist.
- 30 5. Mischung gemäß Anspruch 4, worin die phosphoreszierende  
Emittereinheit eine Einheit ist, die eine Metall-Ligand-  
Koordinationsverbindung umfasst.
- 35 6. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin  
eine der Verbindungen A und B ein Polymer oder Dendrimer und  
die andere eine Verbindung mit einem Molekulargewicht von  
kleiner oder gleich 4000 g/mol ist.

- 115 -

7. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Verbindung A und/oder die Verbindung B ein Polymer ist, das ein Hauptkettengerüst umfasst.
- 5 8. Mischung nach Anspruch 7, worin das Polymer eine Seitenkette aufweist.
9. Mischung nach Anspruch 7 oder 8, worin das Polymer ein konjugiertes oder nicht-konjugiertes Polymer ist.
- 10 10. Mischung nach Anspruch 9, worin die emittierende Einheit entweder als Wiederholungseinheit im Hauptkettengerüst oder in der Seitenkette vorliegt.
- 15 11. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, worin in einer Seitenkette eine Ladungstransporteinheit vorliegt.
12. Mischung nach Anspruch 11, worin die Ladungstransporteinheit eine Lochtransporteinheit oder eine Elektronentransporteinheit ist.
- 20 13. Mischung nach Anspruch 11 oder 12, worin in zwei Seitenketten Ladungstransporteinheiten vorliegen, wobei eine Ladungstransporteinheit eine Lochtransporteinheit und die andere Ladungstransporteinheit eine Elektronentransporteinheit ist.
- 25 14. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 13, worin das Hauptkettengerüst ein Triplett-Niveau mit einer höheren Energie aufweist, als Triplett-Niveaus der phosphoreszierenden Emittereinheit der Verbindung A und der Emittereinheit der Verbindung B.
- 30 15. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 und 7 bis 14, worin die Verbindungen A und B jeweils ein Polymer oder Dendrimer sind.

35

- 116 -

16. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, worin das Maximum der Emissionsbande einer der Verbindungen A und B bei einer kürzeren Wellenlänge als das Maximum der Emissionsbande der anderen Verbindung liegt.
- 5 17. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, worin die Emissionsbande der Verbindung A in einem Wellenlängenbereich liegt, der mit dem Wellenlängenbereich der Absorptionsbande der Verbindung B überlappt.
- 10 18. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, worin das Maximum der Emissionsbande der Verbindung A im Wellenlängenbereich von blauem Licht und das Maximum der Emissionsbande der Verbindung B im Wellenlängenbereich von grünem oder rotem Licht liegt.
- 15 19. Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, worin das Maximum der Emissionsbande der Verbindung A im Wellenlängenbereich von grünem Licht und das Maximum der Emissionsbande der Verbindung B im Wellenlängenbereich von rotem Licht liegt.
- 20 20. Polymer oder Dendrimer umfassend eine phosphoreszierende Emittereinheit A1 und eine emittierende Einheit B1, wobei die Einheiten A1 und B1 nicht miteinander in Konjugation stehen.
- 25 21. Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 20, worin die Einheit A1 eine Wiederholungseinheit im Hauptkettengerüst des Polymers ist und die Einheit B1 als Seitenkette an das Hauptkettengerüst gebunden ist.
- 30 22. Polymer oder Dendrimer nach Anspruch 20, worin die Einheiten A1 und B1 Wiederholungseinheiten im Hauptkettengerüst des Polymers sind.

35

- 117 -

23. Polymer oder Dendrimer nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 22, worin sowohl die phosphoreszierende Emittereinheit A1 als auch die emittierende Einheit B1 Metall-Ligand-Koordinationsverbindungs-Einheiten sind.
- 5 24. Verwendung einer Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 oder eines Polymers oder Dendrimers nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 23 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 10 25. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend eine Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 oder ein Polymer oder Dendrimer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 23, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen licht-emittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs),  
15 organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünn-film transistoren (O-TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (DSSCs), organischen optischen  
20 Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen Laser-dioden (O Laser) und „organic plasmon emitting devices“.
- 25 26. Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens eine Mischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 oder ein Polymer oder Dendrimer nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 23 und mindestens ein Lösungsmittel.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/005916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01L51/00  
ADD.  
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)  
H01L  
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/093033 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; SUMATION CO LTD [JP]; POUNDS THOMAS [GB];) 30 July 2009 (2009-07-30)	1-7,9,10,14-20,22-26
Y	pages 11-12,23	8,11-13,21
X	----- US 2006/093852 A1 (MARSITZKY DIRK [DE] ET AL) 4 May 2006 (2006-05-04) paragraphs [0090] - [0094], [0139] - [0142], [0178] ----- -/--	1-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  16 January 2012	Date of mailing of the international search report  25/01/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Wolfbauer, Georg
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/005916

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI J ET AL: "RED PHOSPHORESCENT POLYMER LIGHT-EMITTING DIODES BASED ON IRIIDIUM COMPLEX AND POLYÄ(9,9-DIOCTYLFLUORENE)-ALT-(PYRIDINE)Ü", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, JAPAN SOCIETY OF APPLIED PHYSICS, JP, vol. 45, no. 6A, 1 June 2006 (2006-06-01), pages 5232-5237, XP001502229, ISSN: 0021-4922, DOI: 10.1143/JJAP.45.5232 page 5233, columns 1-2 -----	1-26
X	US 2008/169756 A1 (SON JHUN-MO [KR] ET AL) 17 July 2008 (2008-07-17) Y the whole document -----	1-7,9, 10,14-26 8,11-13
Y	US 2003/091862 A1 (TOKITO SHIZUO [JP] ET AL) 15 May 2003 (2003-05-15) cited in the application the whole document -----	8,11-13, 21



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/005916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009093033	A1	30-07-2009	
		CN 101965751 A	02-02-2011
		DE 112009000181 T5	24-02-2011
		GB 2456788 A	29-07-2009
		JP 2011512424 A	21-04-2011
		KR 20100106592 A	01-10-2010
		TW 200940680 A	01-10-2009
		US 2010320454 A1	23-12-2010
		WO 2009093033 A1	30-07-2009
-----			
US 2006093852	A1	04-05-2006	
		AU 2003238177 A1	19-12-2003
		CN 1671819 A	21-09-2005
		EP 1513911 A1	16-03-2005
		HK 1083347 A1	08-08-2008
		JP 4417836 B2	17-02-2010
		JP 2005528508 A	22-09-2005
		JP 2010013662 A	21-01-2010
		TW I328603 B	11-08-2010
		US 2006093852 A1	04-05-2006
		WO 03102109 A1	11-12-2003
-----			
US 2008169756	A1	17-07-2008	
		CN 101225299 A	23-07-2008
		JP 2008195930 A	28-08-2008
		KR 20080067931 A	22-07-2008
		US 2008169756 A1	17-07-2008
-----			
US 2003091862	A1	15-05-2003	NONE
-----			



C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>LI J ET AL: "RED PHOSPHORESCENT POLYMER LIGHT-EMITTING DIODES BASED ON IRIIDIUM COMPLEX AND POLYÄ(9,9-DIOCTYLFLUORENE)-ALT-(PYRIDINE)Ü",            JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, JAPAN SOCIETY OF APPLIED PHYSICS, JP,            Bd. 45, Nr. 6A, 1. Juni 2006 (2006-06-01),            Seiten 5232-5237, XP001502229,            ISSN: 0021-4922, DOI: 10.1143/JJAP.45.5232            Seite 5233, Spalten 1-2</p>	1-26
X	<p>US 2008/169756 A1 (SON JHUN-MO [KR] ET AL)            17. Juli 2008 (2008-07-17)</p>	1-7,9, 10,14-26
Y	<p>das ganze Dokument</p>	8,11-13
Y	<p>US 2003/091862 A1 (TOKITO SHIZUO [JP] ET AL) 15. Mai 2003 (2003-05-15)            in der Anmeldung erwähnt            das ganze Dokument</p>	8,11-13, 21

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/005916

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009093033 A1	30-07-2009	CN 101965751 A	02-02-2011
		DE 112009000181 T5	24-02-2011
		GB 2456788 A	29-07-2009
		JP 2011512424 A	21-04-2011
		KR 20100106592 A	01-10-2010
		TW 200940680 A	01-10-2009
		US 2010320454 A1	23-12-2010
		WO 2009093033 A1	30-07-2009
US 2006093852 A1	04-05-2006	AU 2003238177 A1	19-12-2003
		CN 1671819 A	21-09-2005
		EP 1513911 A1	16-03-2005
		HK 1083347 A1	08-08-2008
		JP 4417836 B2	17-02-2010
		JP 2005528508 A	22-09-2005
		JP 2010013662 A	21-01-2010
		TW I328603 B	11-08-2010
		US 2006093852 A1	04-05-2006
		WO 03102109 A1	11-12-2003
US 2008169756 A1	17-07-2008	CN 101225299 A	23-07-2008
		JP 2008195930 A	28-08-2008
		KR 20080067931 A	22-07-2008
		US 2008169756 A1	17-07-2008
US 2003091862 A1	15-05-2003	KEINE	