

(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
17. April 2014 (17.04.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/056573 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09K 11/06 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/002806
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
18. September 2013 (18.09.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
12007076.8 12. Oktober 2012 (12.10.2012) EP
- (71) **Anmelder:** **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder:** **PAN, Junyou**; Hansaallee 130, 60320 Frankfurt
am Main (DE). **ENGEL, Martin**; Tulpenweg 6, 64291
Darmstadt (DE). **KOENEN, Nils**; Heidelberger Strasse 30
B, 64285 Darmstadt (DE). **LUDEMANN, Aurélie**;
Lersnerstrasse 24, 60322 Frankfurt am Main (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, 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,
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)



WO 2014/056573 A2

(54) **Title:** EMITTER AND HOSTS WITH AROMATIC UNITS

(54) **Bezeichnung :** EMITTER UND HOSTS MIT AROMATISCHEN EINHEITEN

(57) **Abstract:** The invention concerns polymers, electroluminescence devices, compositions and their use.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere, Elektrolumineszenzvorrichtungen, Zusammensetzungen sowie deren Verwendung.

Emitter und Hosts mit Aromatischen Einheiten

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend aromatische, nicht kondensierte Emittiermaterialien sowie deren Verwendung.

5

Der Aufbau organischer lichtemittierender Dioden (OLEDs), eine organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei neben fluoreszierenden Emittieren zunehmend metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6). OLEDs stellen eine sehr vielversprechende Technologie für Bildschirm- und Beleuchtungsanwendungen dar. Dazu sind OLEDs erforderlich, die im sichtbaren Bereich des Spektrums Licht emittieren, also typischerweise rotes, grünes und blaues Licht.

10

15

20

25

30

Weiterhin gibt es viele Anwendungen, die Licht bzw. Strahlung mit noch kürzeren Wellenlängen erfordern. So sind, z. B., im Bereich Life Science und Medizin 280 bis 400 nm für Cell Imaging oder für Biosensoren notwendig. Weiterhin werden in der Elektronikindustrie 300 bis 400 nm für Solid-State Lighting und 300 bis 365 nm, beispielsweise, für die Aushärtung von Polymeren und Druck-Tinte benötigt. Von großer Bedeutung sind auch phototherapeutische Anwendungen im medizinischen oder kosmetischen Bereich. Mittels Phototherapie können viele unerwünschte Hautveränderungen und Hautkrankheiten behandelt werden. Oftmals werden hierfür Wellenlängen im Bereich der ultravioletten (UV) Strahlung benötigt. Ein Beispiel hierfür ist die Behandlung der Haut psoriatischer Patienten, wofür typischerweise eine Strahlungsquelle eingesetzt wird, die UV-Strahlung einer Wellenlänge von 311 nm emittiert.

35

Quecksilber-, Deuterium-, Excimer- und Xenon-Lampen sind typische, konventionelle UV-Strahlungsquellen. Allerdings sind sie unhandlich und einige enthalten giftige Stoffe, die Verschmutzungen verursachen und Gesundheitsgefährdungen darstellen können. Die konventionellen Lampen

- 2 -

haben daher Nachteile bezüglich Sicherheit, Anwendbarkeit, Handhabbarkeit und Portabilität, was wiederum zu begrenzten Anwendungsmöglichkeiten führt. Daneben sind auch UV-LEDs kommerziell erhältlich. Allerdings befinden sich die meisten dieser LEDs entweder im Forschungsstadium, emittieren nur Strahlung mit einer Wellenlänge größer 365 nm oder sind sehr teuer. LEDs haben zudem den Nachteil, dass es sich um Punktstrahler handelt, die relativ dicke und steife Vorrichtungen erfordern. Eine andere Klasse von Strahlungsquellen bzw. Lichtquellen sind die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (z.B. OLEDs oder OLECs-organische lichtemittierende elektrochemische Zellen). Bei ihnen handelt es sich im Gegensatz zu den anderen Licht- und Strahlungsquellen um Flächenstrahler. Weiterhin gestatten die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen die Herstellung flexibler Geräte, wie Displays, Beleuchtungs- und Bestrahlungsvorrichtungen. Diese Vorrichtungen sind auch wegen ihrer Effizienz und des einfachen und platzsparenden Aufbaus für viele Anwendungen besonders gut geeignet.

Allerdings ist bisher nur sehr wenig über organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt, die Strahlung im UV-Bereich emittieren. Die Emission der meisten organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist meist auf Wellenlängen größer als 350 nm begrenzt. Zudem sind die Leistungsdaten dieser Vorrichtungen sehr schlecht.

Chao et al. berichten (Adv.Mater. 17[8], 992-996. 2005.) von UV OLEDs basierend auf Fluoren Polymeren mit einer Elektrolumineszenz-Emissionswellenlänge größer als 360 nm;

Wong et al. berichten (Org.Lett. 7[23], 5131-5134. 2005) von UV OLEDs basierend auf Spiro-Bifluoren Polymeren mit einer Elektrolumineszenz-Emissionswellenlänge bei 360 nm oder größer;

Zhou et al. berichten (Macromolecules 2007, 40 (9), 3015-3020) von UV OLEDs mit emittierenden Polymeren basierend auf Fluoren und Tetraphenylsilan Derivaten mit einer Elektrolumineszenz-Emissionswellenlänge bei 350 nm;

- 3 -

Shinar et al. berichten (Applied Surface Science 2007, 254 (3), 749-756) von UV OLEDs unter Verwendung von Bu-PBD als Emitter mit einer Elektrolumineszenz-Emissionswellenlänge von 350 nm.

5 Burrows berichtet (Applied Physics Letters 2006, 88 (18), 183503) von einer OLED enthaltend 4,4'-Bis (diphenylphosphinoxid) biphenyl als Emitter. Die Vorrichtung emittiert bei 337 nm.

10 Sharma et al., berichtet (Applied Physics Letters 2006, 88 (14), 143511-143513) von einer UV OLED, die bei 357 nm emittiert. Der verwendete Emitter basiert auf Polysilan.

15 Es besteht daher ein sehr großer Bedarf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen zu entwickeln, die Strahlung im UV Bereich, insbesondere im unteren UV-A Bereich (315 bis 380 nm) sowie im UV-B Bereich (280 bis 315 nm) emittieren. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Bereitstellung geeigneter organischer Emittermaterialien sowie die Bereitstellung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Emitter dar.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Beseitigung der genannten Nachteile des Standes der Technik durch Bereitstellung organischer elektrolumineszierender Vorrichtungen mit möglichst guten physikalischen Eigenschaften, die eine Emission im UV-Bereich zeigen.

25 Überraschend wurde gefunden, dass bestimmte, unten näher beschriebene Verbindungen diese Aufgaben lösen und zu organischen Elektrolumineszenzvorrichtung mit unerwartet guten Eigenschaften führen. Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche derartige Verbindungen enthalten sind daher Gegenstand der vorliegenden
30 Erfindung.

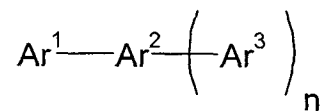
35 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrolumineszenzvorrichtung, vorzugsweise eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, die Strahlung einer Wellenlänge von kleiner oder gleich 350 nm emittiert und bevorzugt UV-B Strahlung emittiert, d.h., Strahlung mit einer Wellenlänge

- 4 -

im Bereich von 280 bis 315 nm. Die Vorrichtung enthält wenigstens zwei Elektroden und wenigstens eine emittierende Schicht, wobei die emittierende Schicht wenigstens eine Verbindung der unten genannten allgemeinen Formel (1) enthält.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft daher eine Elektrolumineszenz-vorrichtung enthaltend mindestens zwei Elektroden und wenigstens eine emittierende Schicht zwischen den Elektroden, die wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) enthält

10



Formel (1)

15 wobei die Vorrichtung Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 nm und 380 nm emittiert

und wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20 Ar^1 , Ar^2 und Ar^3

sind gleich oder verschieden fünf- oder sechsgliedrige aromatische und/oder heteroaromatische Ringe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 , die unabhängig voneinander sein können, substituiert sein können;

25

n

ist 0 oder 1;

R^1

30

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, $\text{N}(\text{R}^2)_2$, CN, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, $\text{P}(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte

35

- 5 -

CH₂-Gruppen, durch Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², SO, SO₂, NR², O, S oder CONR², die nicht direkt an Ring nach Formel (I) gebunden ist durch R²C=CR², C≡C oder P(=O)(R²) ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, der jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen, dabei können zwei oder mehrere Substituenten R¹ auch miteinander ein nicht aromatisches Ringsystem bilden;

R²

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, N(R³)₂, CN, Si(R³)₃, B(OR³)₂, C(=O)R³, P(=O)(R³)₂, S(=O)R³, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R³ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R³C=CR³, C≡C, Si(R³)₂, Ge(R³)₂, Sn(R³)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR³, P(=O)(R³), SO, SO₂, NR³, O, S oder CONR³ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, der jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R² miteinander ein nicht aromatisches Ringsystem bilden;

R³

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder

- 6 -

mehrere Substituenten R^3 auch miteinander ein nicht aromatisches mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.

5 mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) keine kondensierte aromatische oder kondensierte heteroaromatische Ringsysteme enthält, und mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) keine konjugierte Teilstruktur enthält, in der mehr als 18 konjugierte $\pi(\text{Pi})$ -Elektronen vorliegen.

10 Die Gruppen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 sind beliebige aromatische und/oder heteroaromatische Ringe mit 5 oder 6 Ringatomen.

15 Es ist bevorzugt, wenn die Gruppen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 in der Verbindung der allgemeinen Formel (1) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Verbindung der allgemeinen Formel (2) sind, wobei die Bindung zwischen Ar^1 und Ar^2 sowie zwischen Ar^2 und Ar^3 an jeder beliebigen Stelle der Verbindung der Formel (2) erfolgen kann;



20 Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

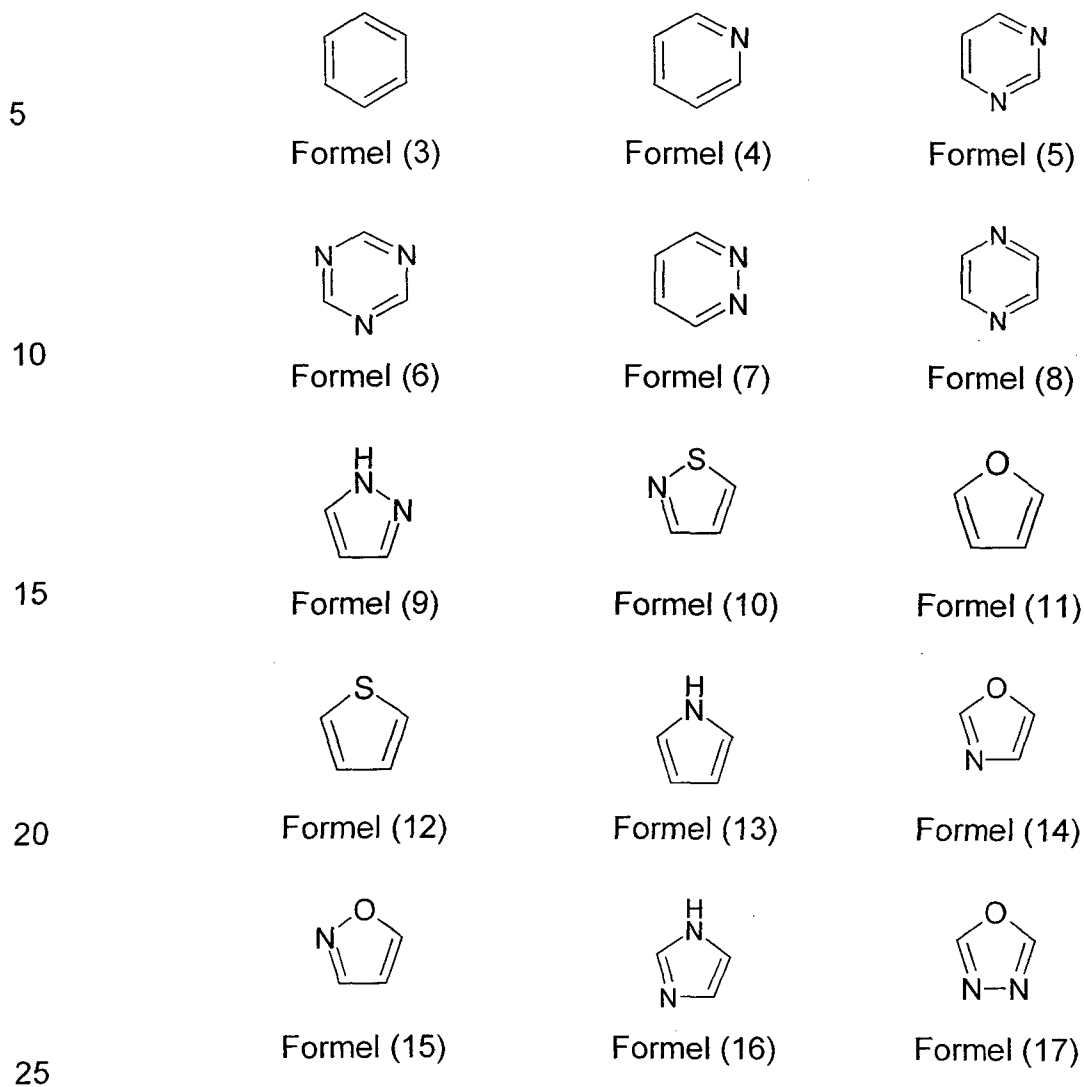
25 X
Ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N;

30 Q
ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $\text{X}=\text{X}$, NR^1 , O, S, Se, bevorzugt, $\text{X}=\text{X}$, NR^1 und S und ganz bevorzugt $\text{X}=\text{X}$ und NR^1 .

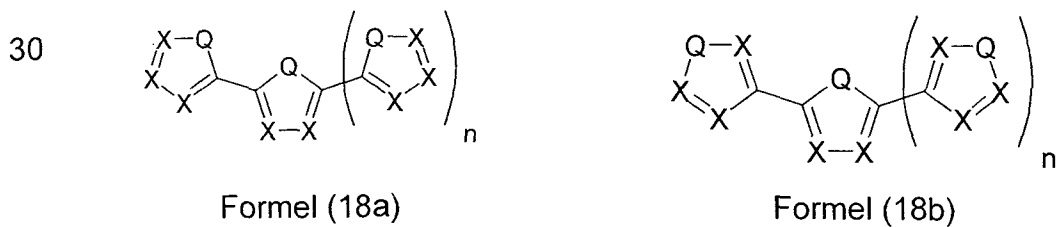
35 Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Gruppen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 in der Verbindung der Formel (1) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine der folgenden Gruppen sind, wobei die Bindung zwischen den Gruppen an jeder beliebigen und chemisch möglichen Stelle erfolgen kann, und wobei die Gruppen mit einem oder mehreren voneinander unabhängigen Resten

- 7 -

R¹ substituiert sein können, wobei die Reste R¹ wie oben angegeben definiert sind.



Bevorzugt enthält die Elektrolumineszenzvorrichtung wenigstens eine Verbindung der Formel (18a) oder (18b) in der emittierenden Schicht



35 wobei obige Definitionen für die Symbole und den Index gelten.

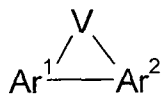
- 8 -

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (1) sind vorzugsweise fluoreszierende Emitter, d.h., die Verbindungen emittieren Strahlung aus einem elektronisch angeregten Singulett-Zustand.

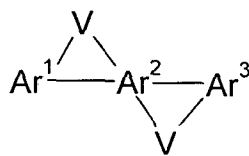
5 Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Verbindung der Formel (1) in der Elektrolumineszenzvorrichtung keine kondensierten Ringe enthält.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die genannte Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend die Verbindung der allgemeinen Formel (1) in der emittierenden Schicht, wobei zwischen Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 wenigstens eine nichtaromatische Verbrückung vorkommt, vorzugsweise entsprechend den nachfolgenden allgemeinen Formeln (19) bis (26)

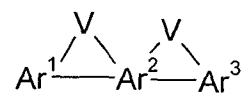
15



Formel (19)

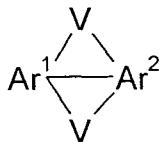


Formel (20)

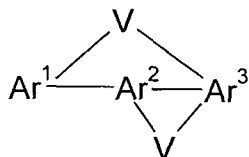


Formel (21)

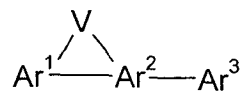
20



Formel (22)

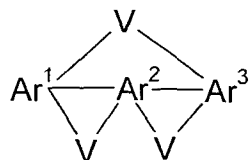


Formel (23)

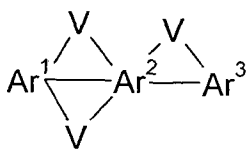


Formel (24)

25



Formel (25)



Formel (26)

30

wobei für Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 die obigen Definitionen gelten und wobei V gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ist und für eine nichtaromatische Verbrückung der Aromaten Ar^1 bis Ar^3 steht und O, S, Se, N, Si, B, P und/oder wenigstens eine $C(R^2)_2$ Gruppe enthält.

35

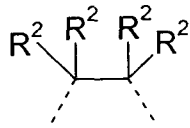
Verbrückte Strukturen haben den Vorteil, dass die Effizienz und Stabilität der erfindungsgemäßen Vorrichtungen weiter gesteigert werden. In Hinblick auf die gewünschte UV-Emission ist jedoch zu beachten, dass die in den Verbindungen gemäß Formel (1) enthaltenen konjugierten Pi-Systeme, wie weiter oben angeben, ausreichend klein gehalten wird.

5

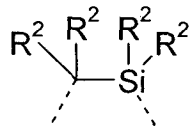
In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die nichtaromatische Verbrückung durch V, wobei V gleich $C(R^2)_2$ oder $Si(R^2)_2$ ist.

Weitere ganz bevorzugte Ausführungsformen für V sind in der folgenden Übersicht zusammengefasst.

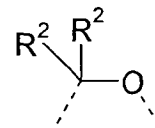
10



Formel (27)

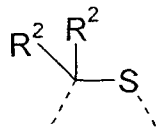


Formel (28)

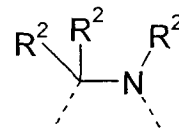


Formel (29)

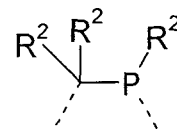
15



Formel (30)

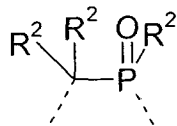


Formel (31)

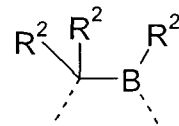


Formel (32)

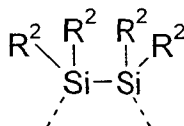
20



Formel (33)

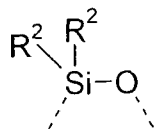


Formel (34)

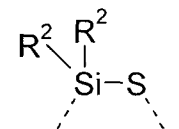


Formel (35)

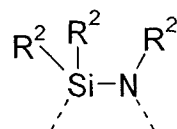
25



Formel (36)

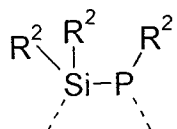


Formel (37)

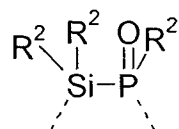


Formel (38)

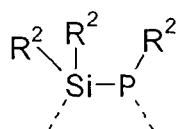
30



Formel (39)

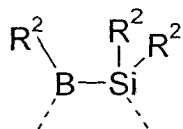


Formel (40)

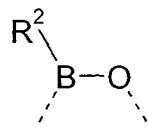


Formel (41)

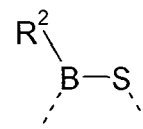
35



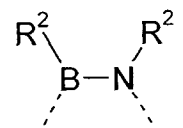
Formel (42)



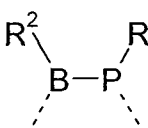
Formel (43)



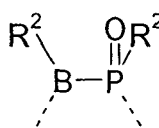
Formel (44)



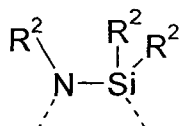
Formel (45)



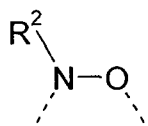
Formel (46)



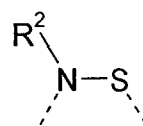
Formel (47)



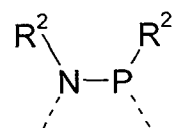
Formel (48)



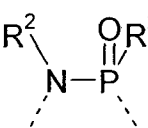
Formel (49)



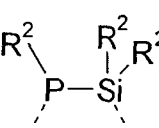
Formel (50)



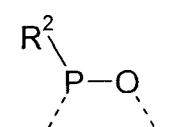
Formel (51)



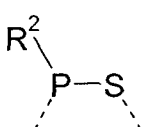
Formel (52)



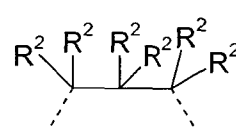
Formel (53)



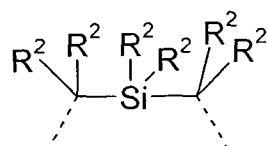
Formel (54)



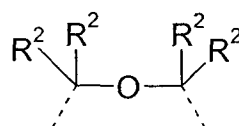
Formel (55)



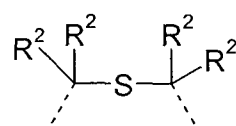
Formel (56)



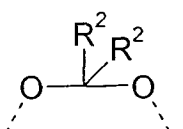
Formel (57)



Formel (58)



Formel (59)



Formel (60)

5

10

15

20

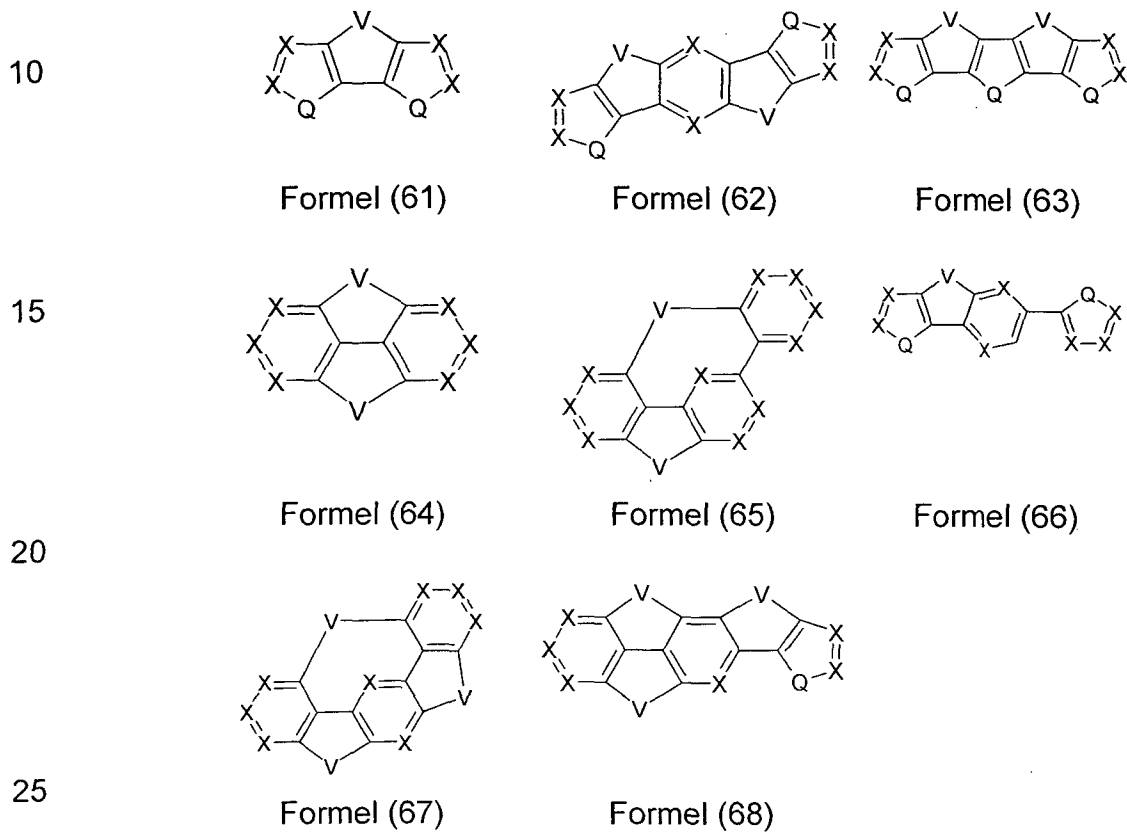
25

30

35

wobei die Reste R^2 wie oben angegeben definiert sind und wobei die gestrichelten Linien die Bindungen zu den Gruppen Ar^1 , Ar^2 oder Ar^3 kennzeichnen.

5 In einer ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend die Verbindung in der emittierenden Schicht ausgewählt aus den Verbindungen mit den Formeln (61) bis (68)

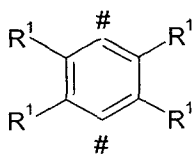


wobei X, Q und V wie oben angegeben definiert sind.

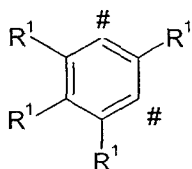
30 Ganz besonders bevorzugt ist, dass Q gleich $X=X$ ist.

Es ist weiterhin ganz besonders bevorzugt, wenn $X = CR^1$ ist.

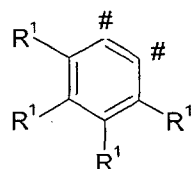
35 Insbesondere bevorzugt ist, wenn Ar^2 in der Verbindung der Formel (1) ausgewählt ist aus den Formeln (69) bis (86)



Formel (69)

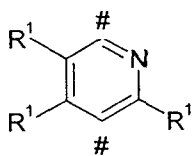


Formel (70)

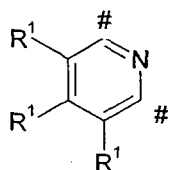


Formel (71)

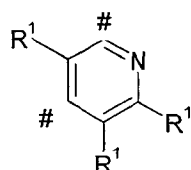
5



Formel (72)

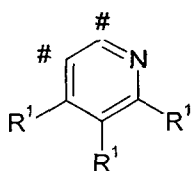


Formel (73)

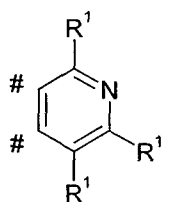


Formel (74)

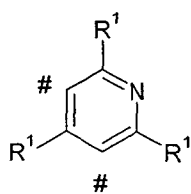
10



Formel (75)

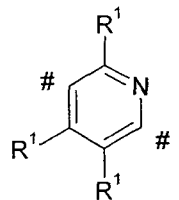


Formel (76)

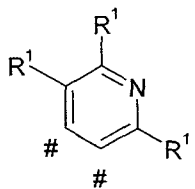


Formel (77)

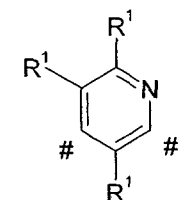
15



Formel (78)

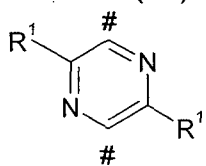


Formel (79)

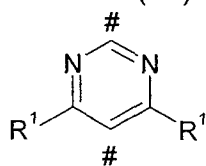


Formel (80)

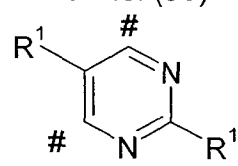
20



Formel (81)

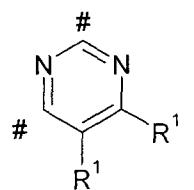


Formel (82)

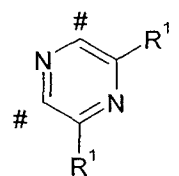


Formel (83)

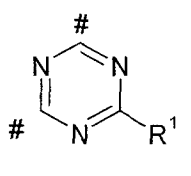
25



Formel (84)



Formel (85)



Formel (86)

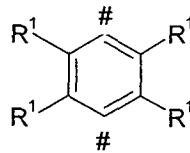
30

35

- 13 -

wobei # für die Verknüpfungspositionen zu Ar¹ und Ar³ steht und wobei für den Fall n = 0 gilt, dass eine der beiden mit # gekennzeichneten C-Atome mit dem Rest R¹ substituiert ist.

5 Noch mehr bevorzugt ist, wenn Ar² in der Verbindung der Formel (1) gleich der Formel (87) ist



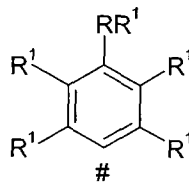
10

Formel (87)

wobei für die mit # gekennzeichneten Positionen obige Ausführungen gelten.

15

Weiterhin bevorzugt sind die Gruppen Ar¹ und Ar³, die gleich oder verschieden voneinander sind können, gleich einer Verbindung der allgemeinen Formel (88)



20

Formel (88)

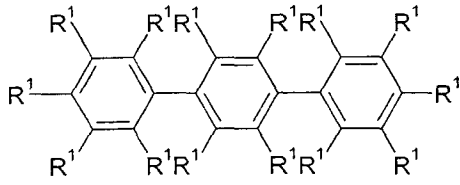
25

wobei RR¹ entweder gleich R¹ oder aber gleich H, F, Cl, eine linear oder verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, wobei die Gruppen unsubstituiert sein können oder mit CF₃, Halogen, CN einfach substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen substituiert sein können durch -O-, -S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -OC-O- oder -O-CO- und zwar in der Art, dass die O-Atome nicht direkt miteinander verbunden sind.

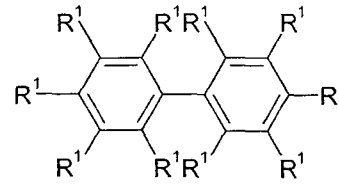
30

In einer weiterhin insbesondere bevorzugten Ausführungsform hat die Verbindung in der emittierenden Schicht eine der folgende allgemeinen Formeln (89-1) bis (89-6)

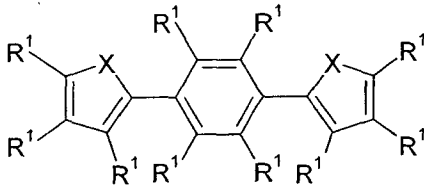
35



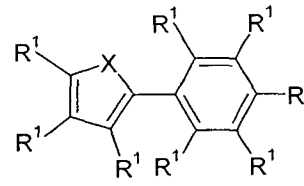
Formel (89-1)



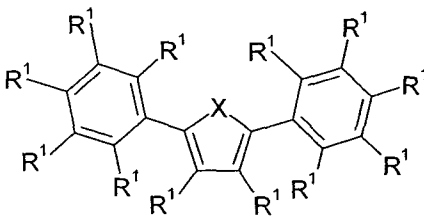
Formel (89-2)



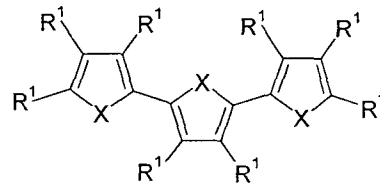
Formel (89-3)



Formel (89-4)



Formel (89-5)



Formel (89-6)

20 wobei bevorzugt maximal 6 der Reste R^1 ungleich H sind und wobei die obigen Definitionen für die Reste R^1 gelten.

Ganz besonders bevorzugt als Emitter in der Emissionsschicht sind hierbei die Verbindungen der allgemeinen Formeln (89-1) und/oder (89-2).

25 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform ist R^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, F, CN, CF_3 , CHF_2 und einer Alkyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxygruppe mit 1 bis 15 C-Atomen.

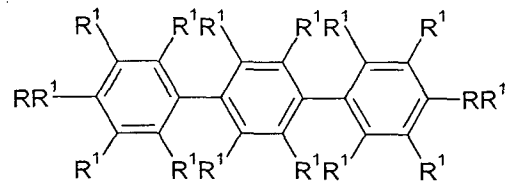
30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist mehr als ein Rest R^1 in den oben genannten Formeln, die R^1 enthalten, gleich F, ganz bevorzugt sind mehr als 2 der Reste R^1 gleich F und ganz besonders bevorzugt sind mehr als 3 Reste R^1 gleich F.

35

- 15 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Verbindung in der emittierenden Schicht ausgewählt aus der Verbindung der Formel (89-1a)

5



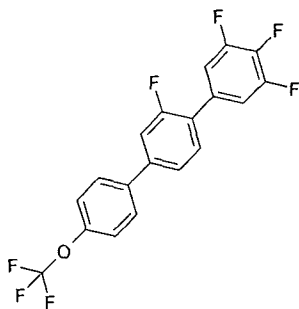
Formel (89-1a)

10

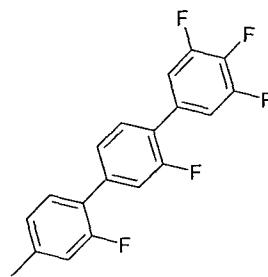
wobei bevorzugt maximal 4 der Reste R^1 ungleich H sind und RR^1 wie oben angegeben definiert ist.

Beispiele für bevorzugte Verbindungen gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die Emitter-Verbindungen der folgenden Strukturen.

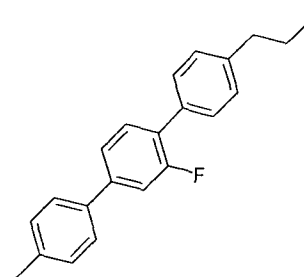
15



Formel (90)

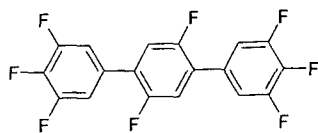


Formel (91)

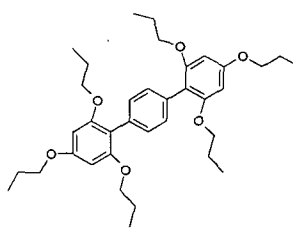


Formel (92)

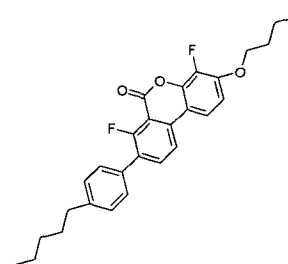
20



Formel (93)



Formel (94)

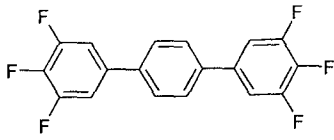


Formel (95)

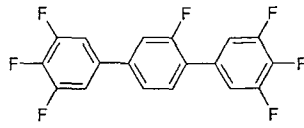
25

30

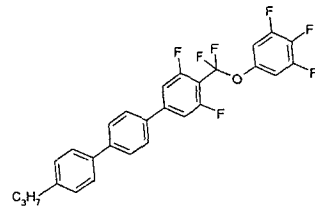
35



Formel (96)

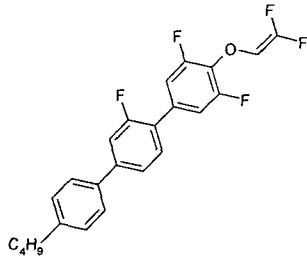


Formel (97)

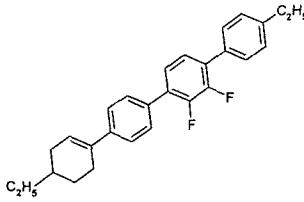


Formel (98)

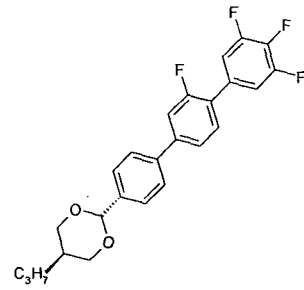
5



Formel (99)

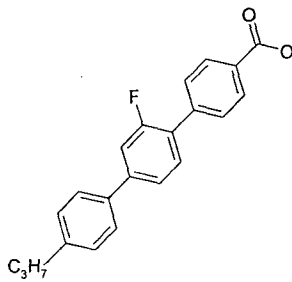


Formel (100)

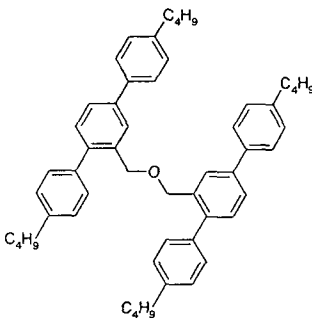


Formel (101)

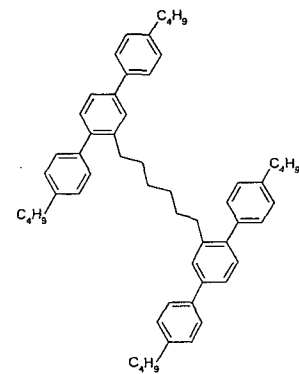
10



Formel (102)



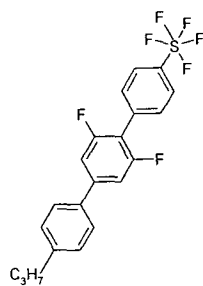
Formel (102a)



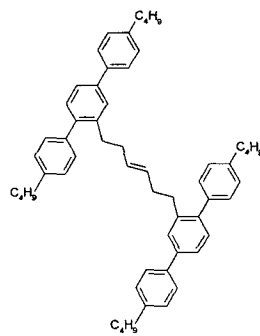
Formel (103)

15

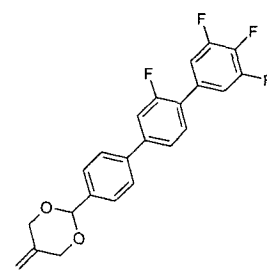
20



Formel (104)



Formel (105)

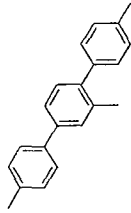


Formel (106)

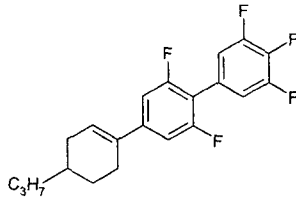
25

30

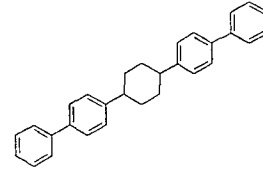
35



Formel (107)

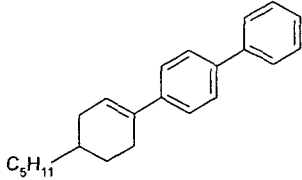


Formel (108)

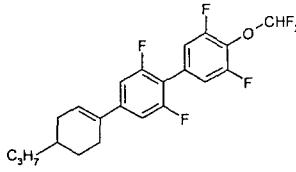


Formel (109)

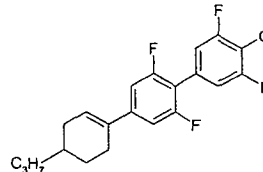
5



Formel (110)

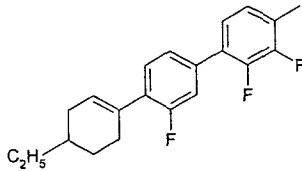


Formel (111)

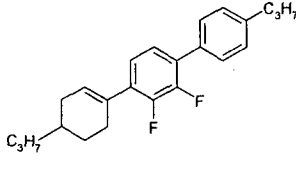


Formel (112)

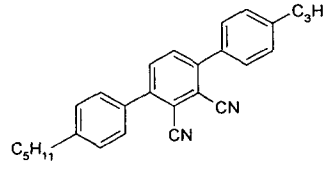
10



Formel (113)

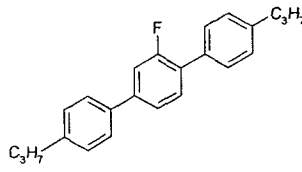


Formel (114)

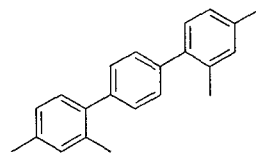


Formel (115)

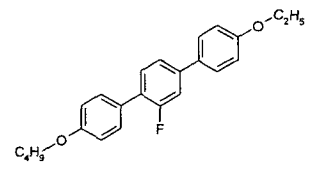
15



Formel (116)

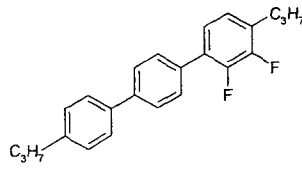


Formel (117)

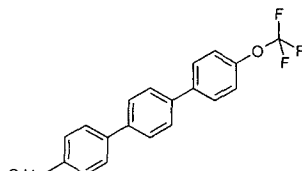


Formel (118)

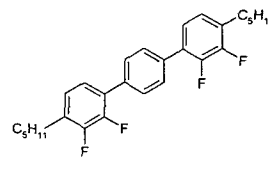
20



Formel (119)

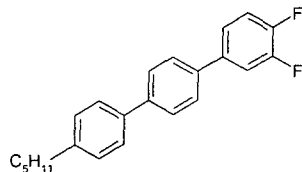


Formel (120)

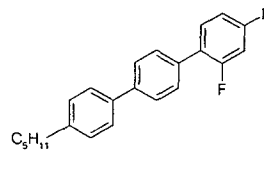


Formel (121)

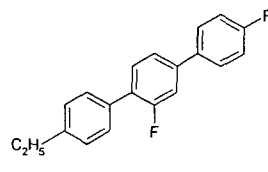
25



Formel (122)



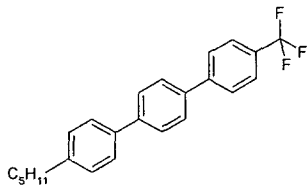
Formel (123)



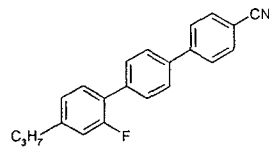
Formel (124)

30

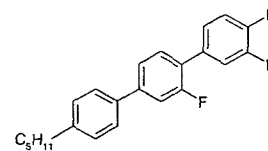
35



Formel (125)

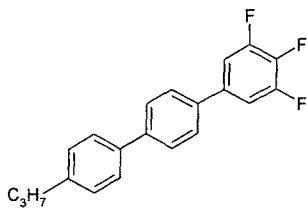


Formel (126)

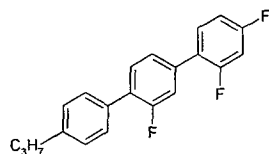


Formel (127)

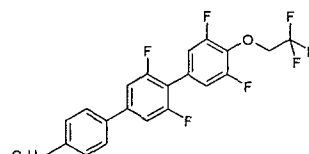
5



Formel (128)

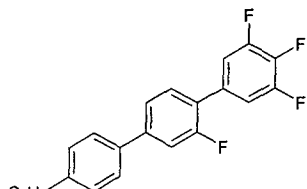


Formel (129)

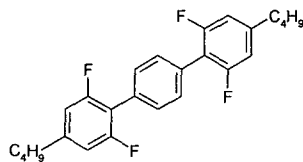


Formel (130)

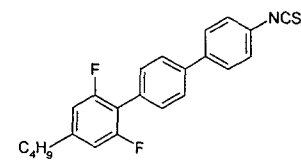
10



Formel (131)

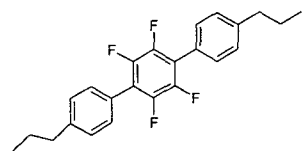


Formel (132)

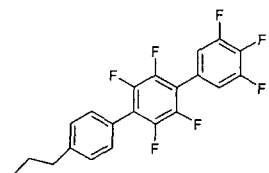


Formel (133)

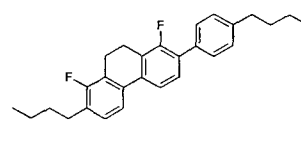
15



Formel (134)

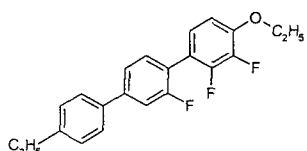


Formel (135)

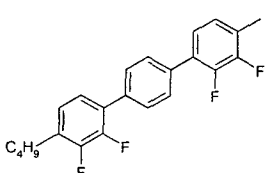


Formel (136)

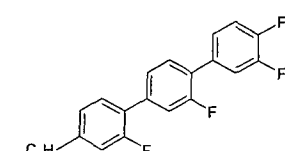
20



Formel (137)

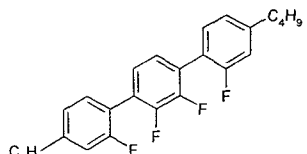


Formel (138)

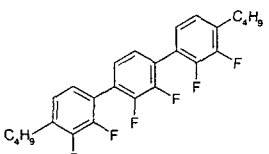


Formel (139)

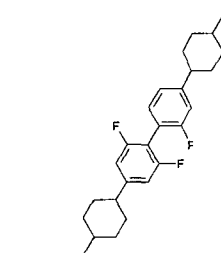
25



Formel (140)



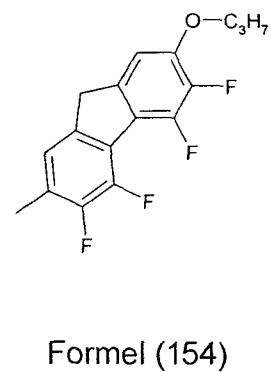
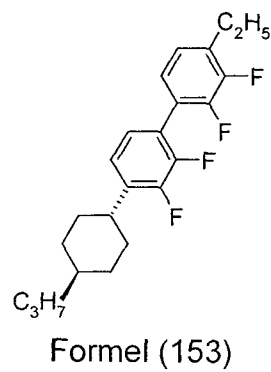
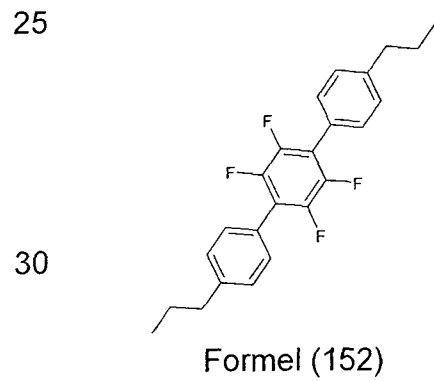
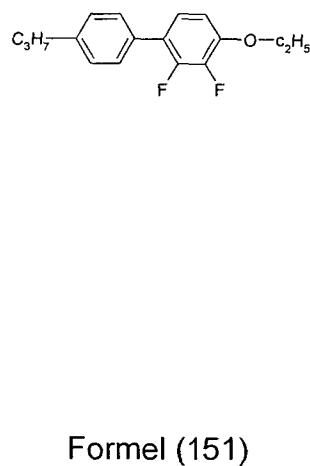
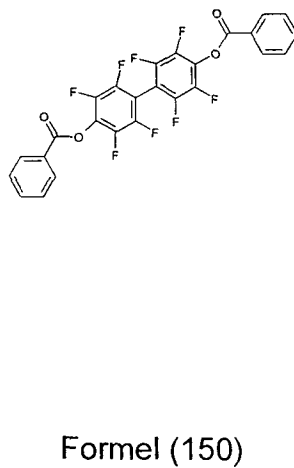
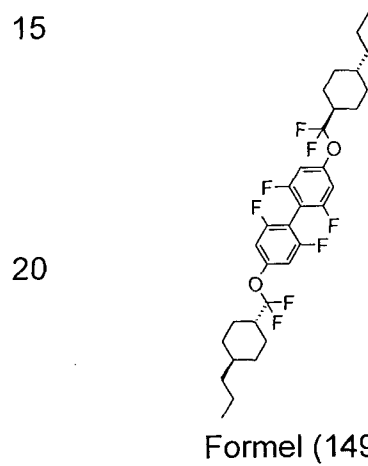
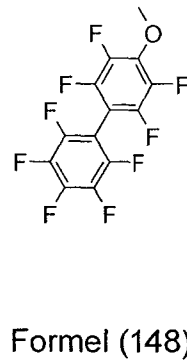
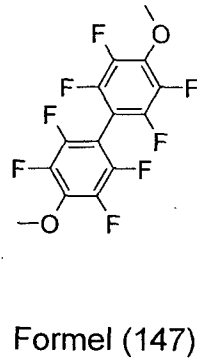
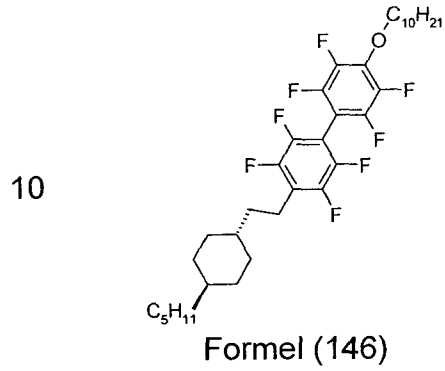
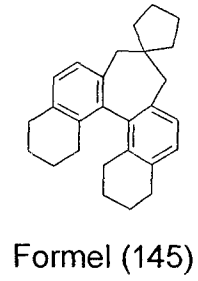
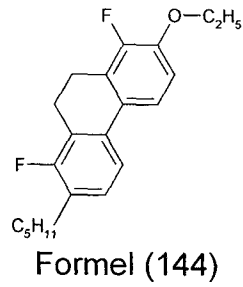
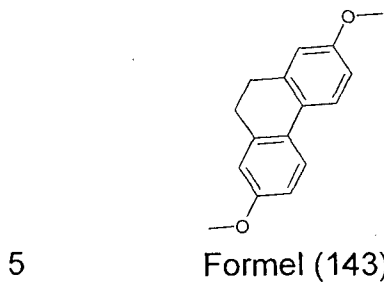
Formel (141)

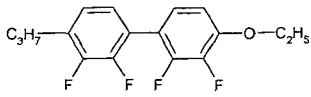


Formel (142)

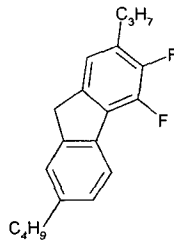
30

35

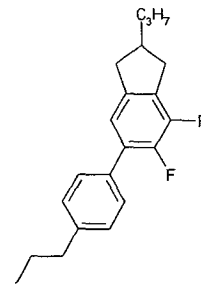




Formel (155)

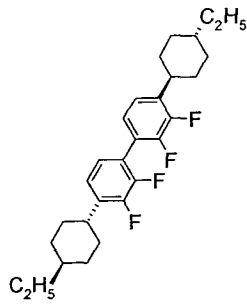


Formel (156)

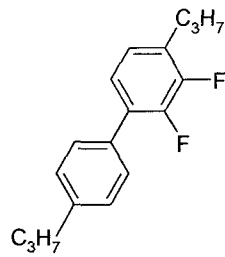


Formel (157)

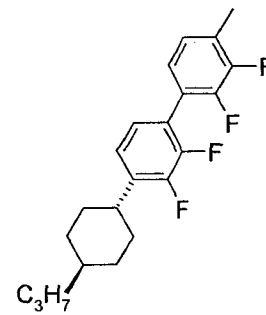
5



Formel (158)

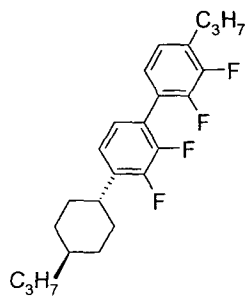


Formel (159)

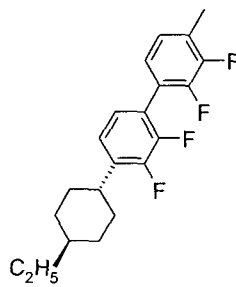


Formel (160)

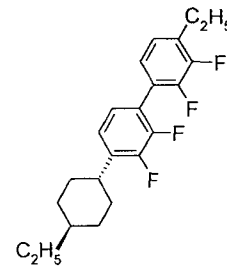
10



Formel (161)

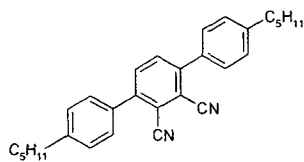


Formel (162)

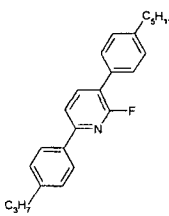


Formel (163)

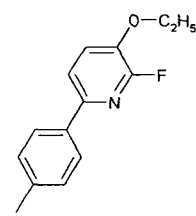
20



Formel (164)



Formel (165)



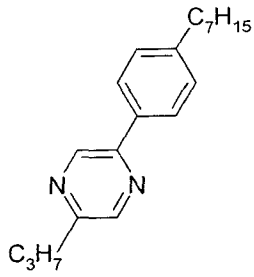
Formel (166)

25

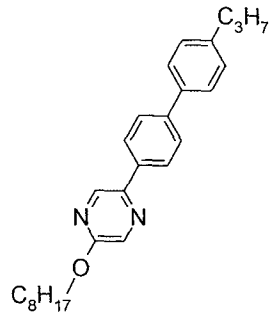
30

35

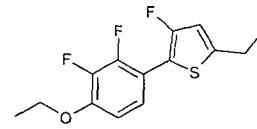
5



Formel (167)

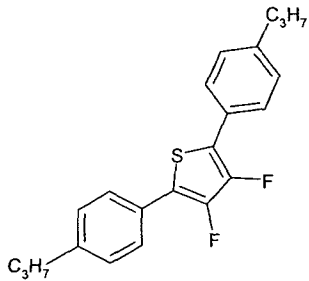


Formel (168)

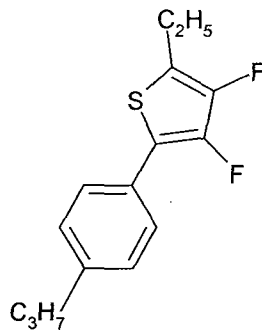


Formel (169)

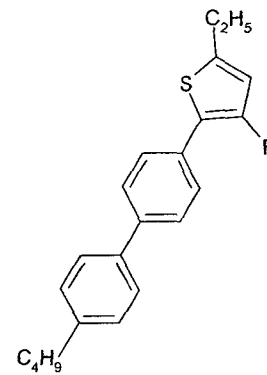
10



Formel (170)

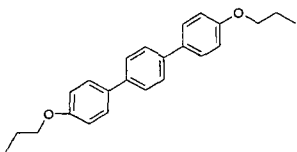


Formel (171)

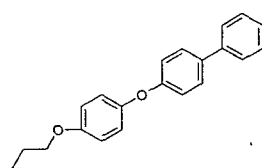


Formel (172)

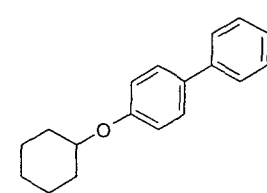
15



Formel (173)

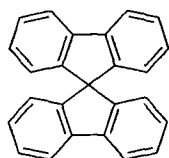


Formel (174)

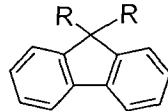


Formel (175)

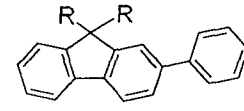
20



Formel (176)

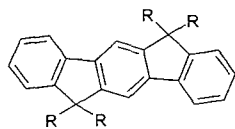


Formel (177)

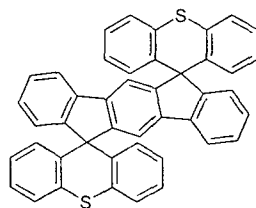


Formel (178)

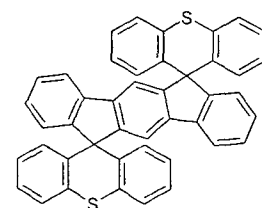
25



Formel (179)



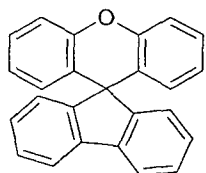
Formel (180)



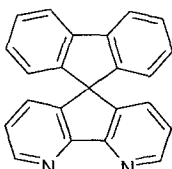
Formel (181)

30

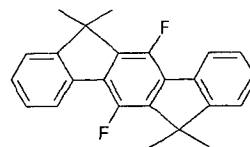
35



Formel (182)

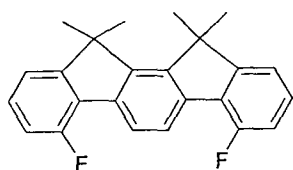


Formel (183)

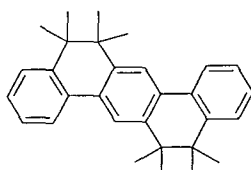


Formel (184)

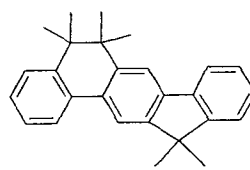
5



Formel (185)

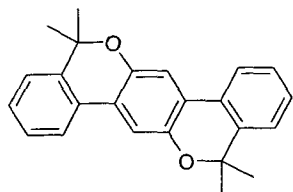


Formel (186)

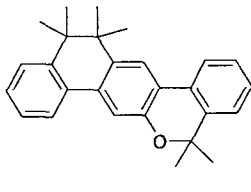


Formel (187)

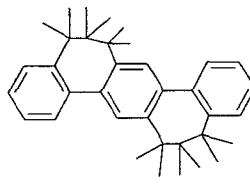
10



Formel (188)

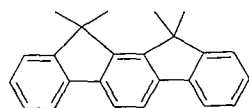


Formel (189)

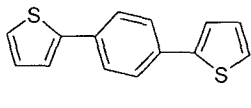


Formel (190)

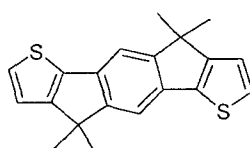
15



Formel (191)

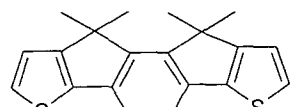


Formel (192)

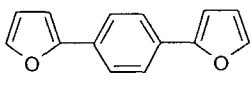


Formel (193)

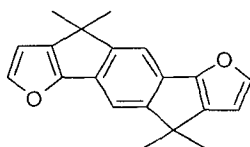
20



Formel (194)

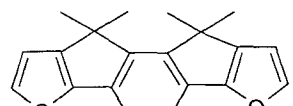


Formel (195)

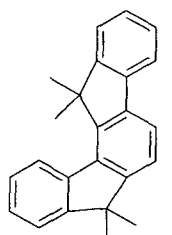


Formel (196)

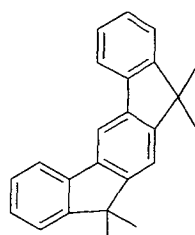
25



Formel (197)



Formel (198)

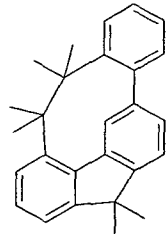


Formel (199)

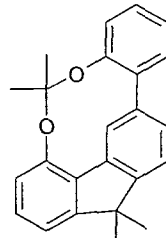
30

35

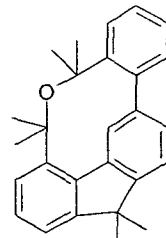
- 23 -



Formel (200)



Formel (201)



Formel (202)

5

wobei R wie R¹ definiert ist.

10

In einer Ausführungsform enthält die emittierende Schicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung einen Emitter gemäß Formel (1) und wenigstens ein Host Material. Dabei hat das Host Material eine größere Bandlücke (= Abstand zwischen Valenzband (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) und Leitungsband (HOMO- highest occupied molecular orbital)) oder einen höheren angeregten elektronischen Zustand. Das Host Material weist folglich ein höheres S₁- oder T₁-Niveau auf, bevorzugt ist das S₁-Niveau des Host Materials höher als das des Emitters. Hierbei ist S₁ das erste elektronisch angeregte Singulett-Niveau. T₁ ist das erste elektronisch angeregte Triplett-Niveau.

15

20

Bevorzugt enthält die emittierende Schicht einen Emitter gemäß Formel (1) oder (18), wobei n gleich 1 ist, oder einen Emitter der Formeln (19) bis (26).

25

Die oben genannten Materialien können als Emitter in der Emissionsschicht eingesetzt werden. Die Materialien gemäß Formel (1) können aber auch als Hostmaterialien eingesetzt werden. Die Host-Verbindung gemäß Formel (1) kann entweder mit wenigstens einem beliebigen Dotanden (Emitter) oder mit wenigstens einem Emitter gemäß Formel (1) dotiert sein. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch eine Elektrolumineszenzvorrichtung, die dadurch charakterisiert ist, dass die Emissionsschicht wenigstens eine Verbindungen gemäß Formel (1) als Hostmaterial in der Emissionsschicht aufweist.

30

35

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch eine Elektrolumineszenzvorrichtung, die dadurch charakterisiert ist, dass die Emissionsschicht

- 24 -

wenigstens eine Verbindung gemäß Formel (1) als Hostmaterial sowie wenigstens eine Verbindung gemäß Formel (1) als Emitter in der Emissionsschicht enthält.

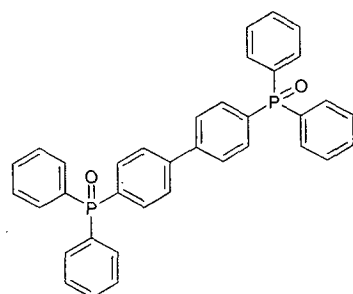
5 Weiterhin bevorzugt enthält die emittierende Schicht ein Hostmaterial nach Formel (1) oder (18), wobei n gleich 0 ist.

10 In einer ganz bevorzugten Ausführungsform enthält die emittierende Schicht einen Emitter gemäß Formel (1) oder (18), wobei n gleich 1 ist, oder Formel (19) bis (26), sowie wenigstens eine Host-Verbindung gemäß Formel (1) oder (18), wobei n gleich 0 ist.

Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Polystyrol oder von Derivaten von Polystyrol als Host Material.

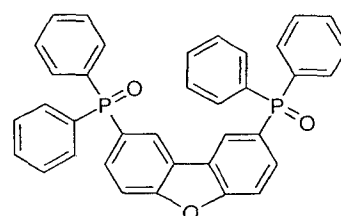
15 In einer weiteren Ausführungsform enthält die emittierende Schicht wenigstens einen weiteren UV-Emitter und/oder wenigstens ein weiteres Host Material.

20 Geeignete Materialien für den emittierende Schicht, entweder als Emitter oder als Host, sind in der folgenden Tabelle mit den entsprechenden Referenzen exemplarisch zusammengestellt.



Formel (203)

30 Burrows et al., Appl. Phys. Lett., 88,
183503, 2006

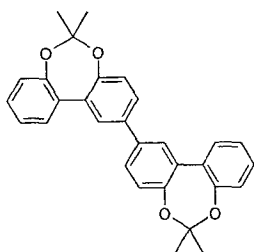


Formel (204)

35 Vecchi et al., Organic Letters, 8,
4211, 2006

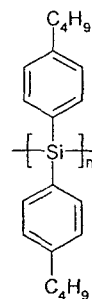
35

5



Formel (205)

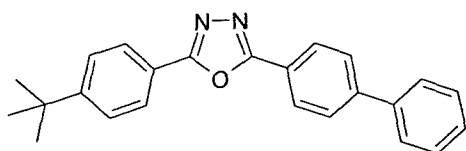
Zhang et al., J. Phys. Chem. B, 108,
9571, 2004



Formel (206)

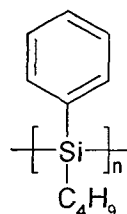
Hoshino et al., J. Appl. Phys., 88,
2892, 2000

10



Formel (207)

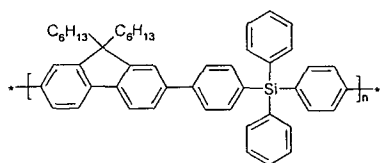
Zou et al., Appl. Phys. Lett., 79,
2282, 2001



Formel (208)

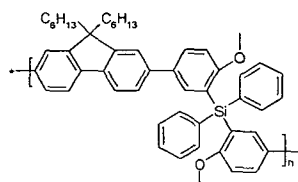
Sharma et al., Appl. Phys. Lett.,
88, 143511, 2006

15



Formel (209)

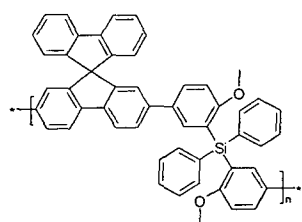
Zhou et al., Macromolecules, 40,
3015, 2007



Formel (210)

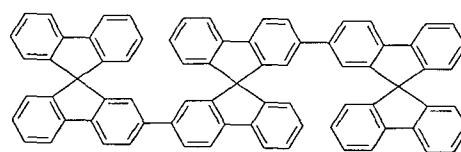
Zhou et al., Macromolecules, 40,
3015, 2007

25



Formel (211)

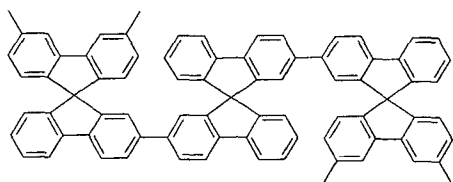
Zhou et al., Macromolecules, 40,
3015, 2007



Formel (212)

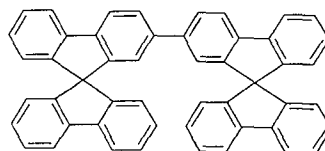
Wong et al., Organic Letters, 7,
5131, 2005

35



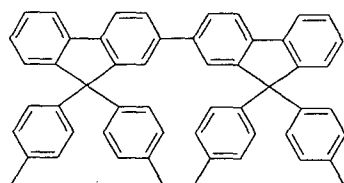
Formel (213)

Wong et al., Organic Letters, 7, 5131, 2005



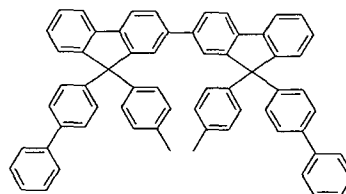
Formel (214)

Chao et al., Adv. Mater., 17, 992, 2005



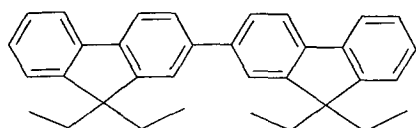
Formel (215)

Chao et al., Adv. Mater., 17, 992, 2005



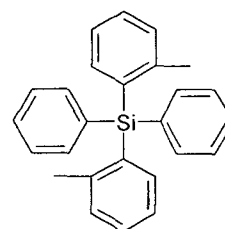
Formel (216)

Chao et al., Adv. Mater., 17, 992, 2005



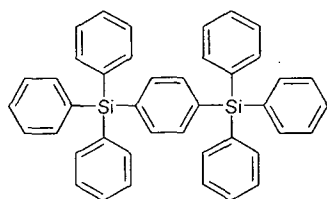
Formel (217)

Chao et al., Adv. Mater., 17, 992, 2005



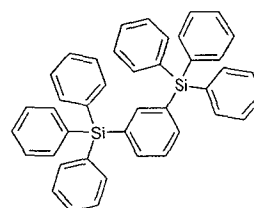
Formel (218)

Ren et al., Chem. Mater., 16, 4743, 2004



Formel (219)

Ren et al., Chem. Mater., 16, 4743, 2004



Formel (220)

Ren et al., Chem. Mater., 16, 4743, 2004

5

10

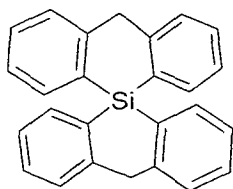
15

20

25

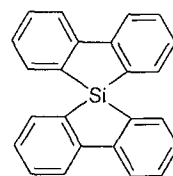
30

35



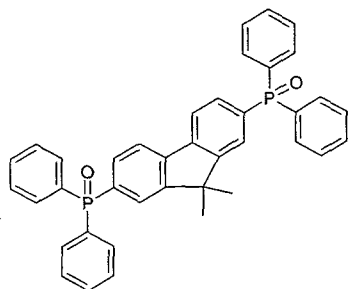
Formel (221)

Ren et al., Chem. Mater., 16, 4743, 2004



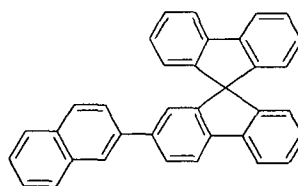
Formel (222)

Ren et al., Chem. Mater., 16, 4743, 2004



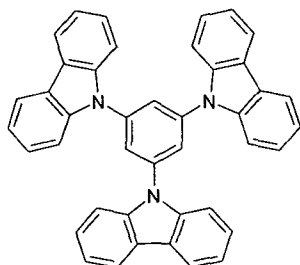
Formel (223)

Padmaperuma et al., Chem. Mater., 18, 2389, 2006



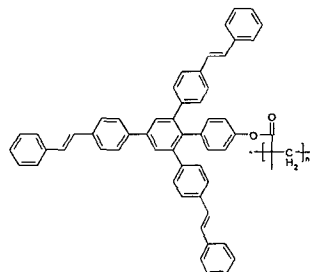
Formel (224)

Etori et al., Jpn. J. Appl. Phys., 46, 5071, 2007



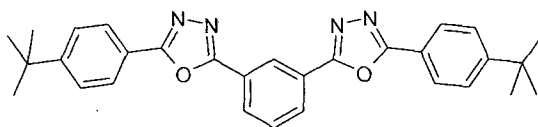
Formel (225)

Etori et al., Jpn. J. Appl. Phys., 46, 5071, 2007



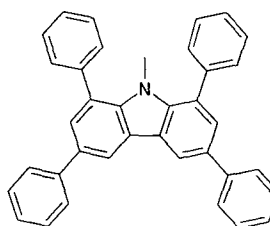
Formel (226)

Spiliopoulos et al., Macromolecules, 35, 7254, 2002



Formel (227)

Ichikawa et al., Thin Solid Films, 515, 3932, 2007



Formel (228)

Niu et al., RSC Adv., 1, 415, 2011

5

10

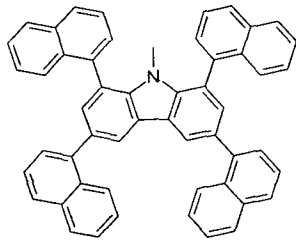
15

20

25

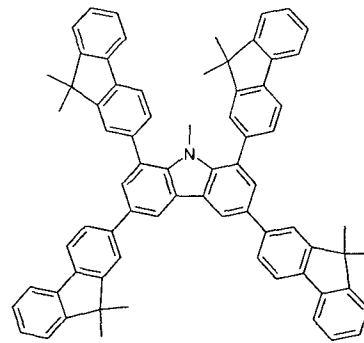
30

35



Formel (229)

Niu et al., RSC Adv., 1, 415, 2011



Formel (230)

Niu et al., RSC Adv., 1, 415, 2011

Die Leistungsdaten der erfindungsgemäßen Vorrichtungen können auf unterschiedliche Weise weiter verbessert werden.

Wie bereits erwähnt, wird in der Emissionsschicht organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen neben dem Emittor oder den Emittoren meist wenigstens ein Host Material verwendet. Bei Verwendung eines Mixed Host Systems in der erfindungsgemäßen Vorrichtung lassen sich aber besonders gute Ergebnisse erzielen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in der Emissionsschicht der erfindungsgemäßen Vorrichtung ein Mixed-Host verwendet. Hierdurch lassen sich die Strahlungsintensitäten der Vorrichtungen signifikant erhöhen und die Betriebsspannungen deutlich verringern. Mixed-Host bedeutet, dass der Host aus mindestens 2 unterschiedlichen Verbindungen besteht. Vorzugsweise enthält der Mixed-Host mindestens eine Verbindung nach Formel (1). Zudem enthält der Mixed-Host eine weitere, beliebige Host Verbindung. Der Fachmann kann hierbei ohne Schwierigkeiten auf eine Vielzahl im Stand der Technik bekannter Host-Verbindungen zurückgreifen. In einer ganz bevorzugten Ausführungsform enthält der Mixed-Host mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1), wobei n gleich 0 ist, oder mindestens eine Verbindung der Formeln (19) oder (22).

In einer weiteren Ausführungsform werden weitere Schichten zwischen die emittierende Schicht und eine der beiden Elektroden eingeführt.

- 29 -

Es ist vorteilhaft, wenn wenigstens eine Sperrschicht zwischen EML und einer der Elektroden verwendet wird. Hierdurch können insbesondere die Betriebsspannung reduziert und die absoluten Strahlungsintensitäten erhöht werden. Geeignete Sperrschichten können Exzitonen, Elektronen oder Löcher blockieren.

5

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung, wie hierin offenbart, die eine weitere Schicht zwischen der emittierenden Schicht und einer der zwei Elektroden enthält, dadurch charakterisiert, dass die zusätzliche Schicht ein Exzitonen-blockierendes Material (Sperrmaterial) mit einer Bandlücke von 3.4 eV oder höher, bevorzugt von 3.6 eV oder höher, ganz bevorzugt von 3.8 eV oder höher und ganz besonders bevorzugt von 4.0 eV oder höher enthält.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung, wie hierin offenbart, die eine weitere Schicht zwischen der emittierenden Schicht und einer der zwei Elektroden enthält, dadurch charakterisiert, dass die zusätzliche Schicht ein Loch-blockierendes Material (Sperrmaterial) mit einem HOMO von niedriger als -5.9 eV, bevorzugt niedriger als -6.0 eV, ganz bevorzugt niedriger als -6.2 eV und ganz besonders bevorzugt niedriger als -6.3 eV, enthält.

15

20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung, wie hierin offenbart, die eine weitere Schicht zwischen der emittierenden Schicht und einer der zwei Elektroden enthält, dadurch charakterisiert, dass die zusätzliche Schicht ein Elektronen-blockierendes Material (Sperrmaterial) mit einem LUMO von höher als -2.2 eV, vorzugsweise höher als -2.1 eV enthält.

25

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Sperrschicht, die sowohl Exzitonen als auch Löcher blockiert.

30

In einer weiteren ganz bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Sperrschicht, die sowohl Exzitonen als auch Elektronen blockiert.

35

- 30 -

Als Sperrmaterial in der Sperrschicht können alle Materialien eingesetzt werden, die die oben genannten Kriterien erfüllen. Dazu gehören auch die Verbindungen der allgemeinen Formel (1). Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend
5 mindestens zwei Elektroden, wenigstens eine emittierende Schicht zwischen den Elektroden, und wenigstens eine Sperrschicht zwischen den emittierende Schicht und eine der beide Elektroden, die wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) enthält, wobei $n = 0$ ist,

10 mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) keine kondensierten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme enthält und mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) keine konjugierte Teilstruktur enthält, in der mehr als 16, bevorzugt mehr als 14 und ganz bevorzugt mehr als 12 konjugierte $\pi(\text{Pi})$ -Elektronen enthält.

15 Vorzugsweise ist das Sperrmaterial eine Verbindung der allgemeinen Formeln (19) oder (22).

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform wird die Sperrschicht durch Vernetzung einer oder mehrerer Verbindungen enthaltend wenigstens 2
20 oder mehr vernetzbare Gruppe (hiernach Precursor), gebildet. Insbesondere bevorzugt ist eine Sperrschicht, die durch Precursor der Verbindung gemäß Formel (1) gebildet wird, wobei $n = 0$ gilt, oder Formel (19) oder Formel (22), die weiterhin wenigstens 2 oder mehr vernetzbare Gruppe enthalten.

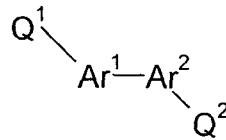
25 Eine vernetzbare Gruppe ist eine Gruppe umfassend ein vernetzbares Reagenz, was zu einer Vernetzungsreaktion mit Hilfe von Wärme, Strahlung oder beidem führt. Die Strahlungsquelle kann ein Elektronenstrahl und UV-Strahlung sein. Die bevorzugte UV-Strahlungsquelle emittiert Strahlung einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm, ganz bevorzugt
30 ist eine Strahlung von 300 bis 400 nm. Geeignete Quellen für UV-Strahlung sind, beispielsweise, Quecksilber UV Fluoreszenz-Lampen, UV-LEDs und UV-Laserdioden.

35

- 31 -

Geeignete vernetzbare Gruppen sind beispielsweise die Acrylat-Gruppe (z.B. Scheler et al., In Macromol. Symp. 254, 203-209 (2007)), die Vinyl- oder Styrolgruppe (z.B. WO 2006/043087) und die Oxetangruppe (z.B. Mueller et al., In Nature 421, 829-833 (2003)).

5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Precursor Verbindung für die Sperrschicht eine Verbindung der allgemeinen Formel (231).

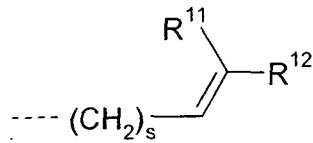


10

Formel (231)

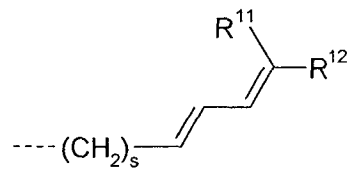
wobei Ar^1 und Ar^2 wie oben definiert sind, und Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander jeweils eine vernetzbare Gruppe ist, welche vorzugsweise aus den folgenden Formel (232) bis (255) ausgewählt wird:

15

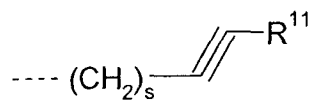


20

Formel (232)

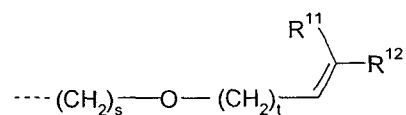


Formel (233)

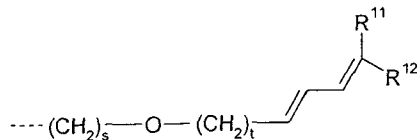


25

Formel (234)

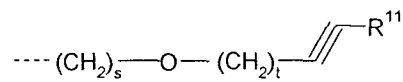


Formel (235)



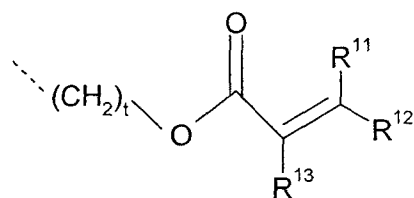
30

Formel (236)

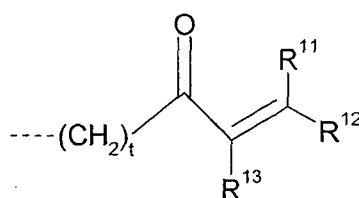


Formel (237)

35

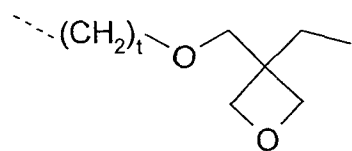


Formel (238)

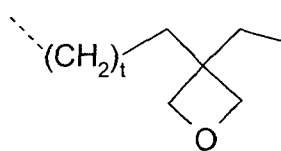


Formel (239)

5

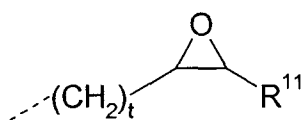


Formel (240)

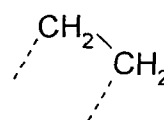


Formel (241)

10

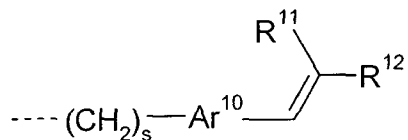


Formel (242)

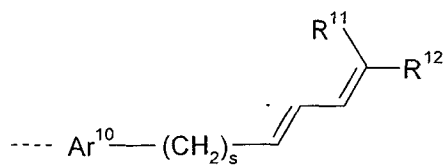


Formel (243)

15

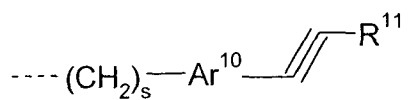


Formel (244)

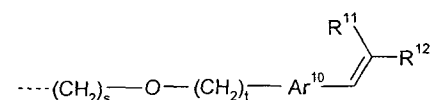


Formel (245)

20

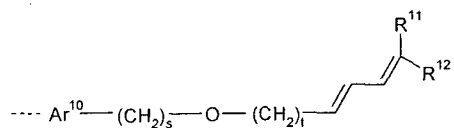


Formel (246)

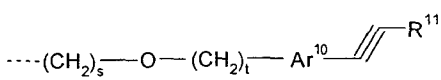


Formel (247)

25



Formel (248)

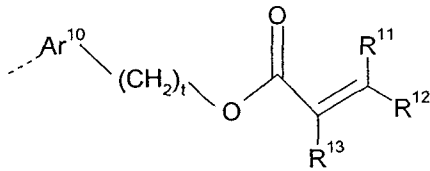


Formel (249)

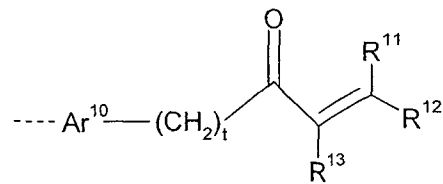
30

35

- 33 -

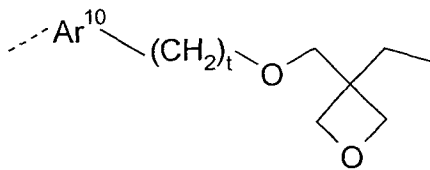


Formel (250)

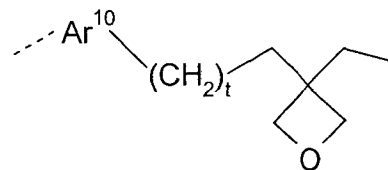


Formel (251)

5

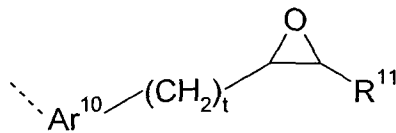


Formel (252)

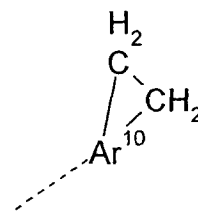


Formel (253)

10



Formel (254)



Formel (255)

15

20

wobei

die Reste R^{11} , R^{12} und R^{13} bei jedem Auftreten, gleich oder verschieden, H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen sind;

25

Ar^{10} in den Formeln (244) bis (255) ist ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder hetero-aromatisches Ringsystem mit 5 oder 6 Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann, wobei R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, in dem auch ein oder mehrere H Atome durch F ersetzt sein können; wobei zwei oder mehrere Substituenten R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können;

30

35

s ist eine ganze Zahl von 0 bis 8;

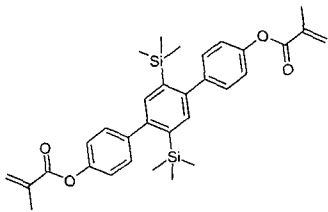
- 34 -

t ist eine ganze Zahl von 1 bis 8;

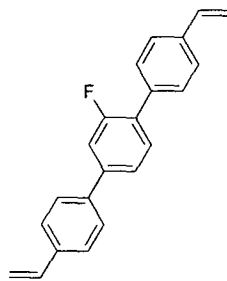
und wobei die gestrichelte Bindung die Anknüpfung der vernetzbaren Gruppe an eines der mono- oder polycyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme Ar^1 oder Ar^2 in Formel (231) darstellen.

In der Gruppe der Formel (243) bedeuten die beiden gestrichelten Linien, dass Ar^1 und/oder Ar^2 in der Verbindung der Formel (231) in ortho-Position mit den beiden Kohlestoffatomen der Ethylengruppe verbunden sind, so dass ein viergliedriger Ring entsteht. Analog ist Ar^{10} in der Gruppe der Formel (255) mit den beiden Kohlenstoffatomen der Ethylengruppe in ortho-Position verbunden, so dass ein viergliedriger Ring entsteht.

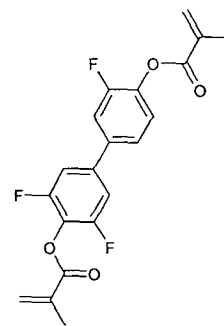
Beispiele für bevorzugte Precursor Verbindungen für die Sperrschicht gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen sind die Verbindungen der folgenden Strukturen.



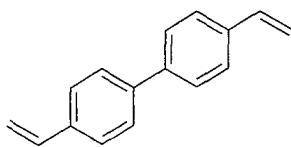
Formel (256)



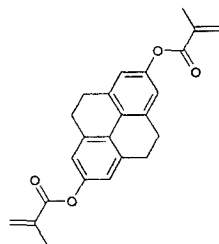
Formel (257)



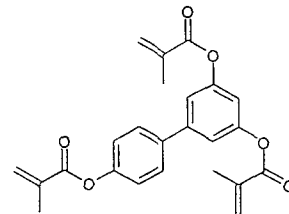
Formel (258)



Formel (259)



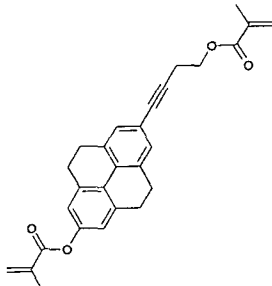
Formel (260)



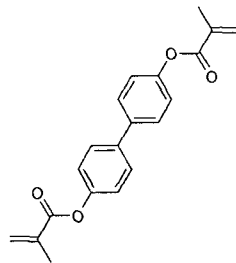
Formel (261)

35

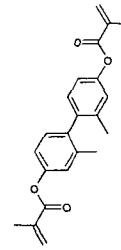
5



Formel (262)

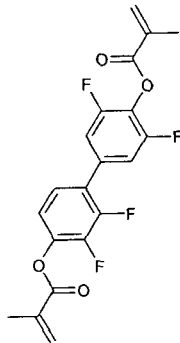


Formel (263)

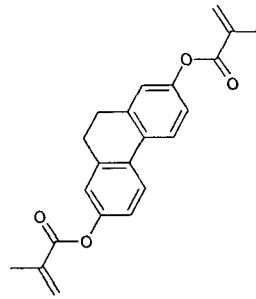


Formel (264)

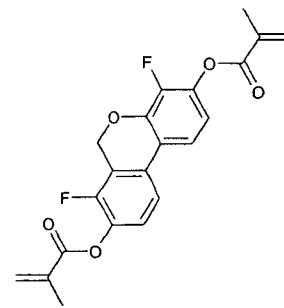
10



Formel (265)

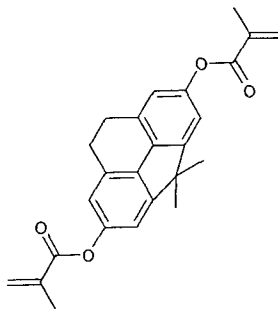


Formel (266)

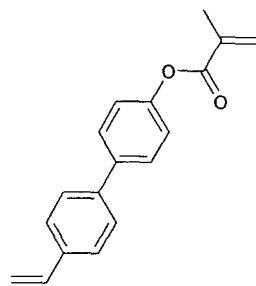


Formel (267)

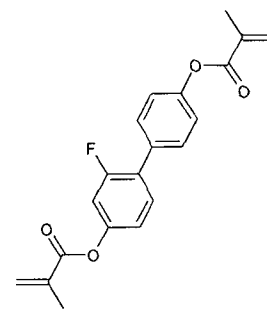
15



Formel (268)

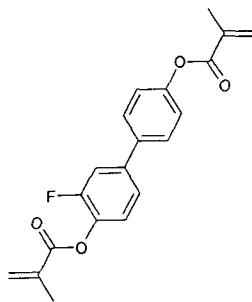


Formel (269)

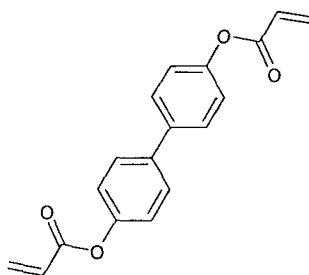


Formel (270)

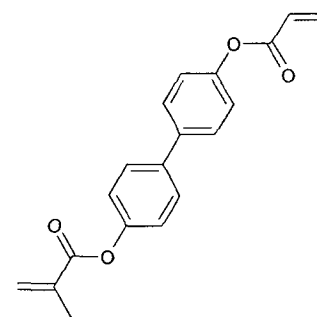
25



Formel (271)



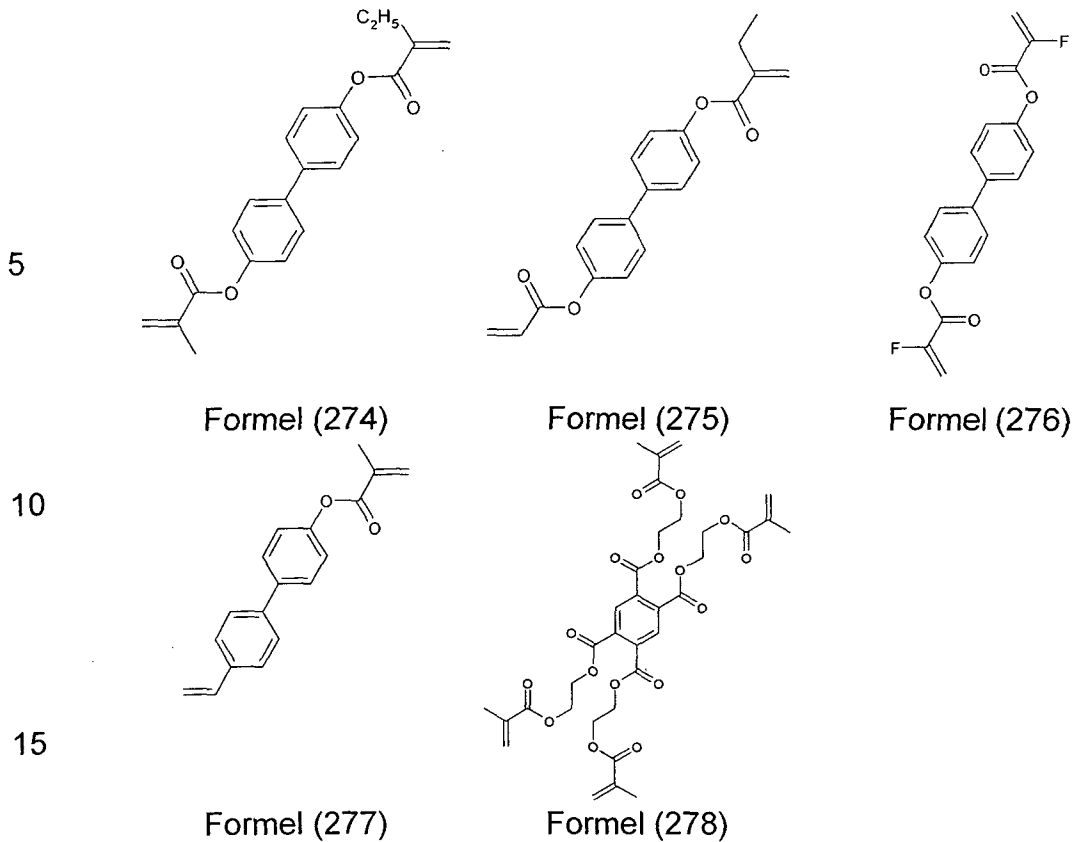
Formel (272)



Formel (273)

35

- 36 -



20 Verfahren zur Herstellung der genannten Precursor Verbindungen sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik gut bekannt (z.B. WO 2010/133278 und US 7807068).

25 Die Elektrolumineszenzvorrichtung kann jede Elektrolumineszenzvorrichtung sein. Der Fachmann kann hierbei ohne Schwierigkeiten aus einer großen Anzahl ihm bekannter Vorrichtungen auswählen. Bevorzugt handelt es sich bei der Elektrolumineszenzvorrichtung um eine organische lichtemittierende Diode (OLED), polymere lichtemittierende Diode (PLED), organische lichtemittierende elektrochemische Zelle (OLEC, LEC oder LEEC), einen organischen lichtemittierenden Transistor (O-LETs) und

30 einen organischen lichtemittierenden elektrochemischen Transistor. In einer ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung OLEDs oder PLEDs. In einer weiterhin ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung OLECs.

35 Die Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie

- 37 -

5 noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Exzitonenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine
10 exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Die Elektrolumineszenzvorrichtung kann eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten
15 enthalten, wobei bevorzugt ist, wenn sie eine emittierende Schicht enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung eine Lochinjektionsschicht, die auch
20 Pufferschicht (Buffer Layer) genannt wird. Die Austrittsarbeit der Lochinjektionsschicht ist größer als 5.0 eV, bevorzugt größer als 5.4 eV, ganz bevorzugt größer als 5.8 eV und ganz besonders bevorzugt größer als 6.0 eV. In einer weiteren Ausführungsform enthält die Lochinjektionsschicht leitfähige, konjugierte Polymere, wie zum Beispiele Polythiophen, Polyanilin und Polypyrrol und deren Derivate. Solche Polymere werden
25 teilweise auch kommerziell angeboten, wie beispielsweise CLEVIOS™ P VP Al 4083, CLEVIOS™ HIL 1.3, und CLEVIOS™ HIL 1.3N von Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG.

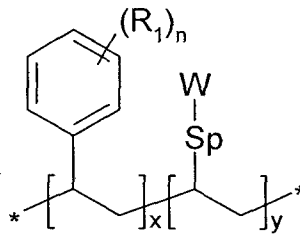
Die Verbindungen gemäß Formel (1) können auch in die Seitenkette von Polymeren eingebaut werden. Der Einbau der Verbindungen in die
30 Seitenkette von Polymeren hat verschiedene Vorteile, die im Folgenden aufgeführt werden.

- 1) Die Polymere weisen eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und somit auch eine verbesserte Prozessierbarkeit auf.
- 2) Die Polymere weisen verbesserte Schichtbildungseigenschaften auf.
- 3) Die Polymere haben höhere Glasübergangstemperaturen (T_g) im Vergleich zu kleinen Molekülen.
- 4) Die Polymere weisen ein breiteres Prozess-Fenster und verbesserte
35 Leistungsdaten auf.

- 38 -

Die Erfindung betrifft daher auch ein Polymer der allgemeinen Formel (279)

5



10

Formel (279)

wobei für die verwendeten Indizes und Symbole gilt:

Sp ist eine Einfachbindung oder ein nicht-konjugierter Spacer;

15

W ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Struktureinheit gemäß Formel (1), wobei die Bindung zwischen Sp und der Verbindung der Formel (1) an jeder beliebigen und chemisch mögliche Position erfolgen kann;

20

x ist eine Zahl zwischen 0 und 80 und steht für mol% der jeweiligen Einheit;

y ist eine Zahl von 2 bis 100 und steht für mol% der jeweiligen Einheit, wobei $x+y=100$ mol% gilt;

25

n ist eine ganze Zahl von 0 bis 5;

R^1 ist wie R^3 in Formel (1) definiert;

30

wobei das Polymer bevorzugt eine Photolumineszenz- und/oder Elektrolumineszenzemission im Wellenlängenbereich von 280 und 380 nm aufweist.

35

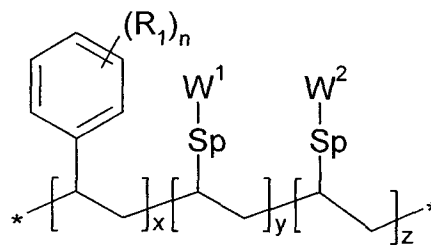
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung emittiert das erfindungsgemäße Polymer sowohl Strahlung im

- 39 -

Wellenlängenbereich von 280 bis 380 nm als auch Strahlung im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Spacer ein Kohlenstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei Alkyl- und Alkylalkoxyreste bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform hat das erfindungsgemäße Polymer die generelle Formel (280)



Formel (280)

wobei für die verwendeten Indizes und Symbole gilt:

x ist eine Zahl zwischen 0 und 80 mol%;

y ist eine Zahl von 19 bis 80 mol%;

z ist eine Zahl von 1 bis 20 mol%, wobei $x+y+z=100$ mol% gilt;

W^1 ist ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (19), (22), (61), (64), (89-2), (89-4);

W^2 ist ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (20), (21), (23), (24), (25), (26), (62), (63), (65), (66), (67), (68), (89-1), (89-3), (89-5) und (89-6);

und wobei die anderen Symbole und Indizes wie in Formel (279) angegeben definiert sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist Sp eine Einfachbindung. Ganz bevorzugt ist, wenn die aromatischen oder heteroaromatischen Ringe von

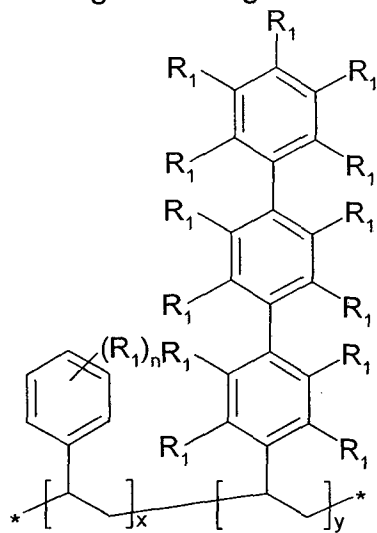
W, W¹ oder W² direkt an das Polymer-Rückgrat (Backbone) gebunden sind.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Polymer eine der folgenden allgemeinen Verbindungen.

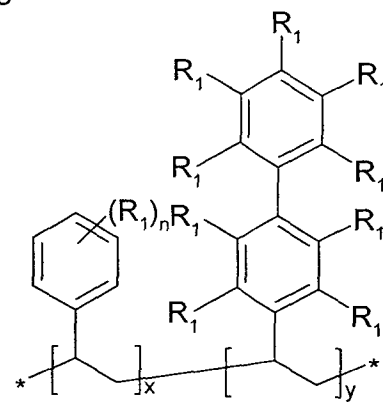
5

10

15



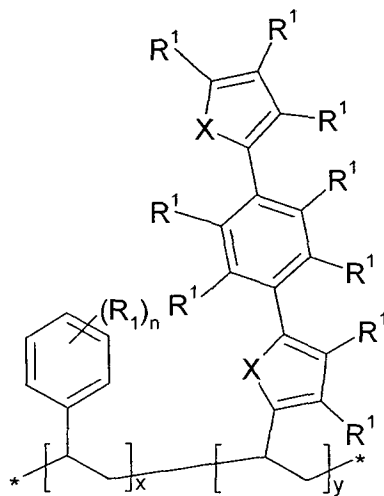
Formel (281)



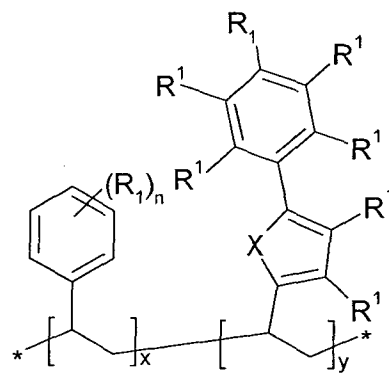
Formel (282)

20

25



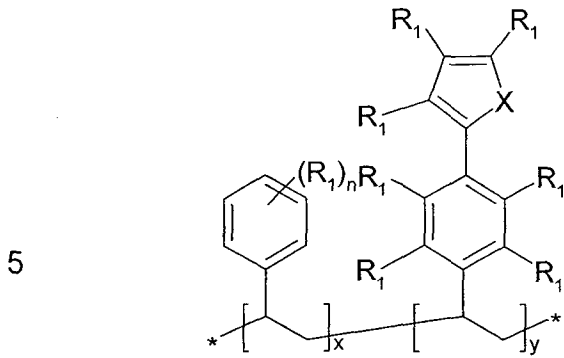
Formel (283)



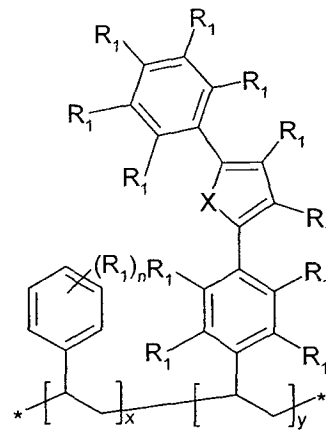
Formel (284)

30

35

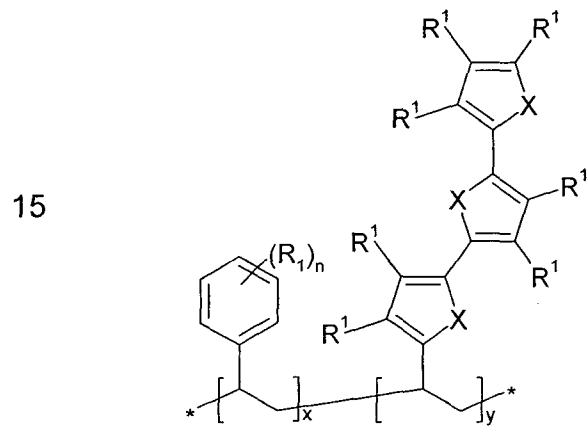


Formel (285)



Formel (286)

10



Formel (287)

20

wobei X und R¹ wie in Formel (89-1) bis (89-6) definiert sind und wobei die im Zusammenhang mit der Verbindung der Formel (1) aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen für R¹ auch bevorzugte Ausführungsformen für R¹ im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Polymer darstellen.

25

Folgende allgemeine Synthesevorschriften können zur Herstellung von Polymeren der Formel (279) verwendet werden:

30

Syntheseroute 1:

Radikalische Polymerisation für Polymere der Formeln (281) bis (287)

Die Monomere werden im gewünschten Verhältnis in einen Kolben eingewogen und sorgfältig inertisiert. Es werden 10 Äquivalente der Gesamt-

35

- 42 -

Monomer-Menge an Toluol zugegeben und die Lösung erneut inertisiert. In einem zweiten Kolben werden 0,01 Equivalente der Gesamt-Monomer-Menge AIBN eingewogen und in der zehnfachen Molmenge Toluol unter leichtem Erwärmen gelöst. Die Monomer-Lösung wird auf 70°C erhitzt und ein Prozent der Toluol-AIBN-Lösung wird per Spritze schnell zugefügt. Unter Lichtausschluss wird die Lösung für 72 Stunden bei 70°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 24 Stunden gerührt. Das Polymer wird zweimal aus Toluol in Ethanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum für 24 Stunden getrocknet.

Syntheseroute 2:

Anionische Polymerisation für Polymere der Formeln (281) bis (287)

In einen getrockneten Kolben werden 32 Equivalente der Gesamt-Monomer-Menge frisch getrocknetes und destilliertes Cyclohexan gegeben und mit 0,002 Equivalenzen der Gesamt-Monomer-Menge 2-Butyllithium in Hexan (1.4 M) versetzt. Die Lösung wird auf 45°C erwärmt und die Monomere im gewünschten Verhältnis schnell hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei der Temperatur zwischen 4 Minuten und 10 Stunden gerührt, danach in eine Lösung von entgastem Methanol getropft. Das Polymer wird zweimal aus Toluol in Ethanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum für 24 Stunden getrocknet.

Syntheseroute 3:

Kationische Polymerisation für Polymere der Formeln (281) bis (287)

In einem Kolben werden die Monomere, 1-Phenylethylchlorid (0,043Eq) und Dibutylether (0,34 Eq) vorgelegt und mit dem zehnfachen Volumen einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan und n-Hexan (55:45 v/v) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf -15°C abgekühlt und eine Lösung von Titan(IV)chlorid in 1,2-Dichlorethan (4 M, 0.172 Eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei der Temperatur zwischen 4 Minuten und 10

- 43 -

Stunden gerührt, danach in eine Lösung von entgastem Ethanol getropft. Der Feststoff wird mit 0,5 M Salpetersäure und deionisiertem Wasser mehrfach gewaschen. Das Polymer wird zweimal aus Toluol in Ethanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum für 24 Stunden getrocknet.

5

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Formulierung enthaltend wenigstens ein erfindungsgemäßes Polymer sowie wenigstens ein Lösungsmittel.

10

Die Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung enthaltend wenigstens ein erfindungsgemäßes Polymer sowie wenigstens ein organisches funktionelles Material oder einen organischen Halbleiter, wie weiter unten beschrieben wird.

15

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend wenigstens eines der erfindungsgemäßen Polymere. Die bevorzugten Elektrolumineszenzvorrichtungen sind dabei die oben beschriebenen Vorrichtungen, wobei auch hier die OLEDs/PLEDs und OLECs ganz besonders bevorzugt sind.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen enthaltend wenigstens eine der Verbindungen nach Formel (1) oder wenigstens ein Polymer der allgemeinen Formel (279) sowie wenigstens ein organisch funktionelles Material oder einen organischen Halbleiter ausgewählt aus der Gruppe der Emitter, Host Materialien, Matrix Materialien, Elektronentransportmaterialien (ETM), Elektroneninjektionsmaterialien (EIM), Lochtransportmaterialien (HTM), Lochinjektionsmaterialien (HIM), Elektronenblockiermaterialien (EBM), Lochblockiermaterialien (HBM), Exzitonblockiermaterialien (ExBM), wobei für die angegebenen Symbole und den Index n die Definitionen aus dem Anspruch 1 gelten. Die Emitter können dabei sowohl fluoreszierende als auch phosphoreszierende Emitter sein. Der Fachmann kann dabei ohne Schwierigkeiten aus einer Vielzahl bekannter organischer funktioneller Materialien mit den genannten Funktionen auswählen. Die Definitionen und Beispiele für unterschiedliche organische funktionelle Materialien kann man beispielsweise der Offenbarung von WO 2011/015265 entnommen werden.

35

Es ist bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung neben wenigstens einer Verbindung der Formel (1) oder wenigstens ein Polymer der Formel (279) als Emitter wenigstens ein Host Material als organisch funktionelles Material enthält.

5 Ganz bevorzugt enthält die Zusammensetzung neben der wenigstens einen Verbindung der Formel (1) oder neben dem wenigstens einen Polymer der Formel (279) als Emitter zwei Host Materialien. Ganz besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung genau eine Verbindung der Formel (1) oder genau ein Polymer der Formel (279) als Emitter und zwei Host Materialien. Weiterhin ganz besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung genau eine Verbindung der Formel (1) oder ein Polymer der Formel (279) als Emitter sowie genau ein Host Material.

15 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung neben wenigstens einer Verbindung der Formel (1) oder wenigstens einem Polymer der Formel (279) als Host wenigstens einen Emitter als organisch funktionelles Material. Ganz bevorzugt enthält die Zusammensetzung neben der wenigstens zwei Verbindung der Formel (1) oder neben den wenigstens zwei Polymeren der Formel (279) als Host einen Emitter. Ganz besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung genau eine Verbindung der Formel (1) oder genau ein Polymer der Formel (279) als Host und eine Emitter Material der Formel (1) oder der Formel (279). Weiterhin ganz besonders bevorzugt enthält die Zusammensetzung genau zwei Verbindungen der Formel (1) oder (279) als Mixed-Host sowie einen Emitter der Formel (1) oder (279).

Die Konzentration von Emitter(n) in der Zusammensetzung beträgt 2 bis 50 wt% (Gewichtsprozent), bevorzugt 5 bis 40 wt% und ganz bevorzugt 7 bis 30 wt%. Die Gesamtkonzentration des Hosts bzw. der Hostmaterialien beträgt 50 bis 98 wt%, bevorzugt 95 bis 60wt% und ganz bevorzugt 93 bis 70 wt%.

Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Eine oder mehrere der Schichten der Elektrolumineszenzvorrichtung können mit einem Sublimationsverfahren

aufgetragen werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

5 Ein bevorzugtes Verfahren zur Auftragung einer oder mehrere Schichten der Elektrolumineszenzvorrichtung ist das OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder ein Verfahren mit Hilfe einer Trägergas-sublimation. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das
10 OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301).

15 Eine oder mehrere der Schichten der Elektrolumineszenzvorrichtung können auch aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck, LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck) oder Nozzle Printing, aufgetragen werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Sub-
20 stitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich auch für die Auftragung von Schichten mit Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren.

Ebenso sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder
25 mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere andere Schichten im Vakuum aufgedampft werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtungen mittels Sublima-
30 tionsverfahren und/oder mittels Verfahren aus Lösung.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Formulierungen enthaltend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung sowie ein oder mehrere Lösungsmittel.

35

- 46 -

Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylole, Methylbenzoat, Dimethylanisole, Trimethylbenzole, Tetralin, Veratrole, Tetrahydrofuran, Chlorbenzol oder Dichlorbenzole sowie Gemische derselben.

5 Elektrolumineszierende Vorrichtungen, die blaues Licht und/oder UV Strahlung emittieren sind vielseitig einsetzbar. Anwendungen, die Licht bzw. Strahlung mit sehr kurzen Wellenlängen erfordern und somit Anwen-
10 dungsgebiete für die erfindungsgemäßen Vorrichtungen darstellen findet man, zum Beispiel, im Bereich Life Science und Medizin (z.B. für Cell Imaging) oder im Bereich der Biosensoren. Weiterhin finden die erfin-
15 dungsgemäßen Vorrichtungen in der Elektronikindustrie, dem Solid-State Lighting und für die Aushärtung von Polymeren und Druck-Tinte Anwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtungen in den genannten Bereichen.

Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen können auch zur Lichttherapie (Phototherapie) von Menschen und/oder Tieren eingesetzt werden. Ein
20 weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich daher auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur Behandlung, Prophylaxe und Diagnose von Erkrankungen mittel Phototherapie. Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung, der erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur Behandlung und
25 Prophylaxe kosmetischen Umstände mittel Phototherapie.

Phototherapie oder Lichttherapie findet in vielen medizinischen und/oder kosmetischen Bereichen Anwendung. Die erfindungsgemäßen
30 Vorrichtungen können daher zur Therapie und/oder Prophylaxe und/oder Diagnose von allen Erkrankungen und/oder in kosmetischen Anwendungen eingesetzt werden, für die der Fachmann die Anwendung von Phototherapie in Betracht zieht. Der Begriff Phototherapie beinhaltet dabei neben der Bestrahlung auch die photodynamischen Therapie (PDT) sowie das Konservieren, Desinfizieren und Sterilisieren im Allgemeinen. Behandelt werden können mittels Phototherapie oder Lichttherapie nicht
35 nur Menschen oder Tiere, sondern auch jegliche andere Art lebender oder

- 47 -

unbelebter Materie. Hierzu gehören, bspw., Pilze, Bakterien, Mikroben, Viren, Eukaryonten, Prokaryonten, Nahrungsmittel, Getränke, Wasser, Trinkwasser, Bestecke, medizinische Bestecke und Geräte sowie andere Vorrichtungen.

5 Der Begriff Phototherapie beinhaltet auch jede Art der Kombination von Lichttherapie und anderen Therapiearten, wie bspw. die Behandlung mit Wirkstoffen. Viele Lichttherapien haben zum Ziel, äußere Partien eines Objektes zu bestrahlen oder zu behandeln, so wie die Haut von Menschen
10 und Tieren, Wunden, Schleimhäute, Auge, Haare, Nägel, das Nagelbett, Zahnfleisch und die Zunge. Die erfindungsgemäße Behandlung oder Bestrahlung kann daneben auch innerhalb eines Objektes durchgeführt werden, um bspw. innere Organe (Herz, Lunge etc.) oder Blutgefäße oder die Brust zu behandeln.

15 Die erfindungsgemäßen therapeutischen und/oder kosmetischen Anwendungsgebiete sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Hauterkrankungen und Haut-assoziierten Erkrankungen oder Veränderungen bzw. Umstände wie bspw. Psoriasis, Hautalterung, Hautfaltenbildung, Hautverjüngung, vergrößerte Hautporen, Cellulite, ölige/fettige Haut,
20 Follikulitis, aktinische Keratose, precancerose aktinische Keratose, Hautläsionen, sonnengeschädigte und sonnengestresste Haut, Krähenfüße, Haut Ulkus, Akne, Akne rosacea, Narben durch Akne, Akne Bakterien, Photomodulierung fettiger/ölicher Talgdrüsen sowie deren umgebende Gewebe, Ikterus, Neugeborenenikterus, Vitiligo, Hautkrebs, Hauttumore,
25 Crigler Najjar, Dermatitis, atopische Dermatitis, diabetische Hautgeschwüre sowie Desensibilisierung der Haut.

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von Psoriasis, Akne, Cellulite, Hautfaltenbildung,
30 Hautalterung, Ikterus und Vitiligo.

Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Vorrichtungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Entzündungs-erkrankungen, rheumatoide Arthritis, Schmerztherapie, Behandlung von Wunden, neurologische
35 Erkrankungen und Umstände, Ödeme, Paget's Erkrankung, primäre und

5 metastasierende Tumoren, Bindegewebserkrankungen bzw. – Veränderungen des Kollagens, Fibroblasten und von Fibroblasten stammende Zellspiegel in Geweben von Säugetieren, Bestrahlung der Retina, neovasculare und hypertrophe Erkrankungen, allergische Reaktionen, Bestrahlung der Atemwege, Schwitzen, okulare neovaskuläre Erkrankungen, virale Infektionen besonders Infektionen durch Herpes Simplex oder HPV (Humane Papillomviren) zur Behandlung von Warzen und Genitalwarzen.

10 Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von rheumatoider Arthritis, viraler Infektionen, und Schmerzen.

15 Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Vorrichtungen sind ausgewählt aus der Winterdepression, Schlafkrankheit, Bestrahlung zur Verbesserung der Stimmung, Linderung von Schmerzen besonders Muskelschmerzen durch bspw. Verspannungen oder Gelenkschmerzen, Beseitigung der Steifheit von Gelenken und das Aufhellen der Zähne (Bleaching).

20 Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Vorrichtungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Desinfektionen. Mit den erfindungsgemäßen Vorrichtungen können jegliche Art von Objekten (unbelebte Materie) oder Subjekten (lebende Materie wie bspw. Mensch und Tier) zum Zweck der Desinfektion, Sterilisation oder Konservierung behandelt werden. Hierzu zählt, zum Beispiel, die Desinfektion von Wunden, die Reduktion von Bakterien, das Desinfizieren chirurgischer Instrumente oder anderer Gegenstände, das Desinfizieren oder Konservieren von Nahrungs- und Lebensmitteln, von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, Trinkwasser und andere Getränke, das Desinfizieren von Schleimhäuten und Zahnfleisch und Zähnen. Unter Desinfektion wird hierbei die Reduktion lebender mikrobiologischer Verursacher unerwünschter Effekte, wie Bakterien und Keime, verstanden.

35 Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen emittieren insbesondere im UV- und Blau- Bereich des Spektrums. Die genaue Wellenlänge zu größeren

- 49 -

Wellenlängen hin kann in Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung ohne Schwierigkeiten von dem Fachmann eingestellt werden.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Vorrichtung eine organische lichtemittierende Diode (OLED) oder eine organische lichtemittierende elektrochemische Zelle (OLEC), die zum Zwecke der Phototherapie eingesetzt werden. Sowohl die OLED als auch die OLEC können dabei einen planaren oder Fiber- bzw. Faser-artigen Aufbau mit beliebigem Querschnitt (z.B. rund, oval, 10 polygonal, quadratisch) mit einem ein- oder mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Diese OLECs und/oder OLEDs können in andere Vorrichtungen eingebaut werden, die weitere mechanische, adhäsive und/oder elektronische Bausteine (z.B. Batterie und/oder Steuerungseinheit zur Einstellung der Bestrahlungszeiten, -intensitäten und -wellenlängen) enthalten. Diese Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen OLECs und/oder OLEDs sind vorzugsweise ausgewählt aus der 15 Gruppe enthaltend Pflaster, Pads, Tapes, Bandagen, Manschetten, Decken, Hauben, Schlafsäcken, Textilien und Stents.

20 Die Verwendung von den genannten Vorrichtungen zu dem genannten therapeutischen und/oder kosmetischen Zweck ist besonders vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik, da mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtungen unter Verwendung der OLEDs und/oder OLECs homogene Bestrahlungen im energiereichen Blaubereich und/oder im UV Bereich geringerer Bestrahlungsintensitäten an nahezu jedem Ort und zu jeder 25 Tageszeit möglich sind. Die Bestrahlungen können stationär, ambulant und/oder selbst, d.h., ohne Ein- und/oder Anleitung durch medizinisches oder kosmetisches Fachpersonal durchgeführt werden. So können, bspw., Pflaster unter der Kleidung getragen werden, so dass eine Bestrahlung auch während der Arbeitszeit, in der Freizeit oder während des Schlafes 30 möglich ist. Auf aufwendige stationäre/ambulante Behandlungen kann in vielen Fällen verzichtet bzw. deren Häufigkeit reduziert werden. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen können zum Wiedergebrauch gedacht sein oder Wegwerfartikel darstellen, die nach ein-, zwei oder mehrmaligen Gebrauch entsorgt werden können. 35

- 50 -

5 Weitere Vorteile gegenüber dem Stand der Technik sind bspw. eine geringere Wärmeentwicklung und emotionale Aspekte. So werden Neugeborene, die aufgrund einer Gelbsucht (Ikterus) therapiert werden müssen typischerweise mit verbundenen Augen in einem Brutkasten, ohne körperlichen Kontakt zur den Eltern bestrahlt, was eine emotionale Stresssituation für Eltern und Neugeborene darstellt. Mit Hilfe einer erfindungsgemäßen Decke enthaltend die erfindungsgemäßen OLEDs und/oder OLECs kann der emotionale Stress signifikant vermindert werden. Zudem ist eine bessere Temperierung des Kindes durch eine verringerte Wärme-
10 produktion der erfindungsgemäßen Vorrichtungen gegenüber herkömmlicher Bestrahlungsgeräte möglich.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher insbesondere auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung in der Medizin zur Phototherapie.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung der Haut mittels Phototherapie.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Psoriasis mittels Phototherapie.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Ikterus mittels Phototherapie.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Neugeborenenikterus mittels Phototherapie.

30 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Akne mittels Phototherapie.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Entzündungen mittels Phototherapie.

35

- 51 -

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von atopischen Ekzemen mittels Phototherapie.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Verwendung zur Behandlung von Hautalterung mittels Phototherapie

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen in der Kosmetik zur Phototherapie.

10 Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen zur phototherapeutischen Reduktion und/oder zur phototherapeutischen Verhinderung der Bildung von Hautfalten sowie der Hautalterung.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Methode zur Behandlung der Haut durch Phototherapie unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung.

20 Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 39 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer
25 Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel
30 Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-
35 Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 1 bis 59 C-Atome und mindestens ein Heteroatom

im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit, wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verknüpft sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe unterbrochen sind. Weiterhin sollen Systeme, in denen mehrere Aryl- und/oder Heteroarylgruppen durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind, wie z. B. Biphenyl, Terphenyl oder Bipyridin, als aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem verstanden werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio,

Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R¹ oder einem Kohlenwasserstoffrest substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, 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, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, 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, Pheno-

thiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, 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.

Unter einer Aryloxygruppe gemäß der Definition der vorliegenden Erfindung wird eine Arylgruppe, wie oben definiert, verstanden, welche über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine analoge Definition gilt für Heteroaryloxygruppen.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 60 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, Si-, N- oder O-Atom, ein sp^2 -hybridisiertes C- oder N-Atom oder ein sp -hybridisiertes C-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarylamin, Diaryl-ether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Aryl- oder Heteroarylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl, Terphenyl oder Diphenyltriazin.

- 55 -

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 60
aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit Resten wie oben
definiert substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am
Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere
5 Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthra-
cen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen,
Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Bi-
phenylen, Terphenyl, Terphenylen, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren,
Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-
Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan,
10 Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen,
Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol,
Indolocarbazol, Indenocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin,
Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin,
Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol,
15 Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol,
Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol,
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-
20 Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin,
Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzo-
carbolin, 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-
25 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
oder Kombinationen dieser Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen
30 Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen
Alkylgruppe mit 3 bis 40 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe
mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen
durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert
sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl,
35 i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-

Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Tri-
5 fluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio,
10 i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen, Zusammensetzungen und
20 Formulierungen zeichnen sich durch folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aus:

1. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen emittieren im UV-A und UV-B Bereich.
25
2. Die für die bevorzugte Emission benötigten Emitterverbindungen sind leicht zugänglich.
3. Durch die Verwendung von Mixed Hosts kann die Betriebsspannung erniedrigt und die Strahlungsintensität erhöht werden.
30
4. Durch die Verwendung von Sperrschichten kann die Betriebsspannung deutlich erniedrigt und die Strahlungsintensität erhöht werden.
- 35 5. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen lassen sich leicht aus Lösungen prozessieren.

Diese oben genannten Vorteile gehen nicht mit einer Verschlechterung der weiteren elektronischen Eigenschaften einher.

5 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
10 Erfindung offenbarte Merkmal, sofern nichts anderes gesagt wurde, als Beispiel einer generischen Reihe oder als äquivalentes oder ähnliches Merkmal zu betrachten.

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

20 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
25 unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

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

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele und die Abbildungen 1 bis 20 näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

35 Kurzbeschreibung der Abbildungen:

Abbildungen 1 bis 16 zeigen die Elektrolumineszenz- (EL) sowie die entsprechenden Photolumineszenzspektren (PL) der OLEDs 1 bis 16.

Abbildung 17 zeigt die EL Spektren und Betriebsspannungen von OELD1 und OLED17 im Vergleich

5

Abbildung 18 zeigt Ergebnisse aus quantenchemische Berechnungen an BM1 und BM1b.Abb

Abbildung 19 zeigt die EL-Spektren und Betriebsspannungen von OLED17 (ohne Sperrschicht) und OLED18 (mit Sperrschicht)

10

Abbildung 20 zeigt das EL- und PL-Spektrum von OLED20.

Abbildung 21 zeigt die Absorptions- und Photolumineszenzspektren von Polymer P1.

15

Abbildung 22 zeigt das Elektrolumineszenzspektrum von OLED21.

Abbildung 23 zeigt das Elektrolumineszenzspektrum von OLED22.

20

25

30

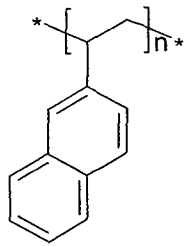
35

Beispiele

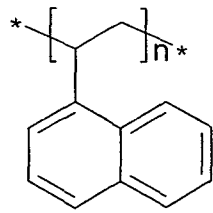
Beispiel 1

Materialien

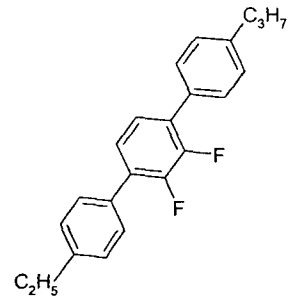
5



Ref1



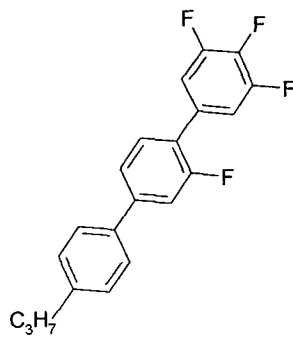
Ref2



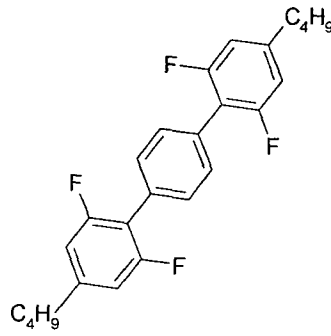
E1

10

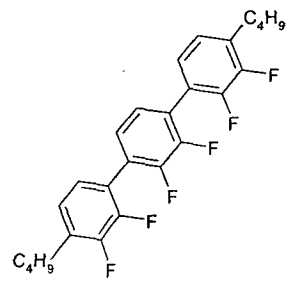
15



E2



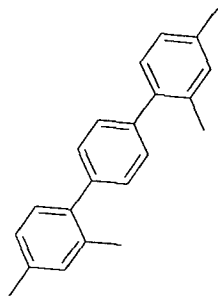
E3



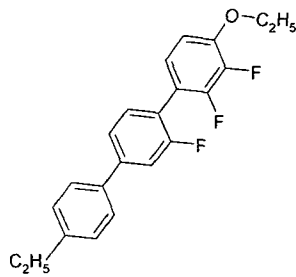
E4

20

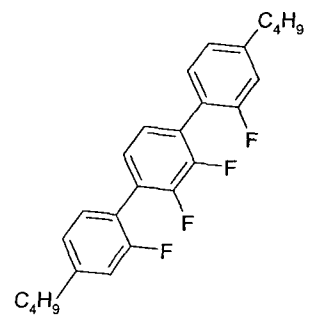
25



E6



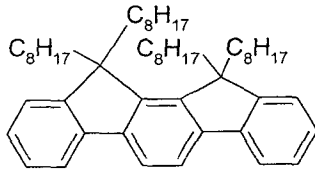
E7



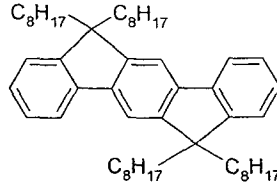
E8

30

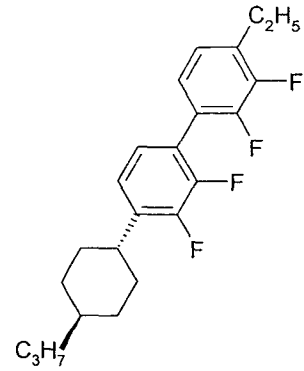
35



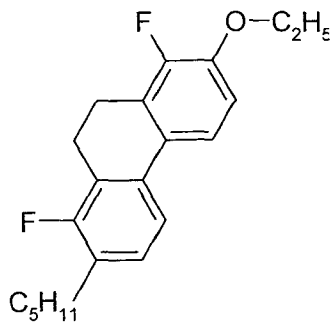
E9



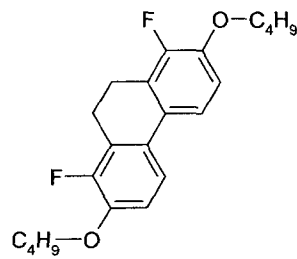
E10



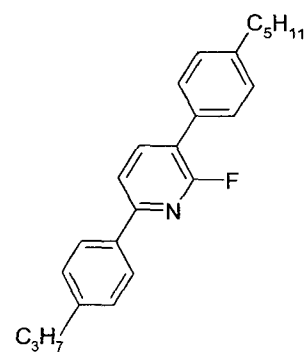
E11



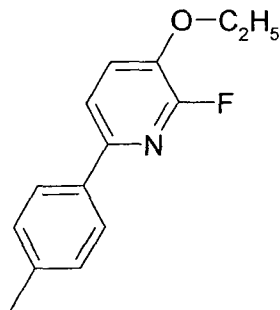
E12



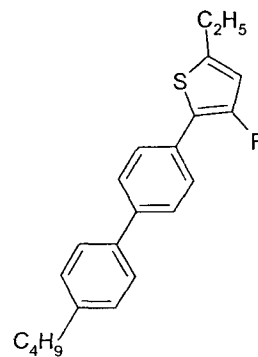
E13



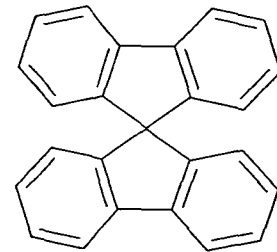
E14



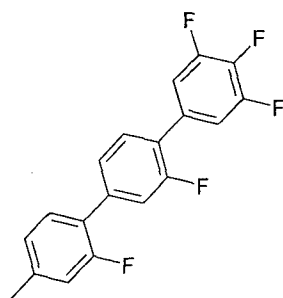
E15



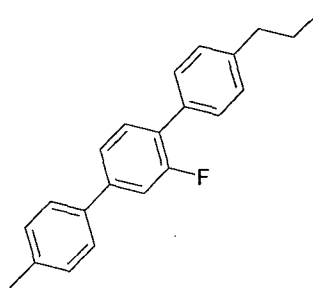
E16



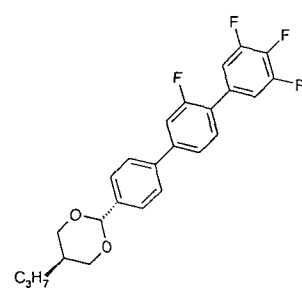
E17



E20



E21



E22

5

10

15

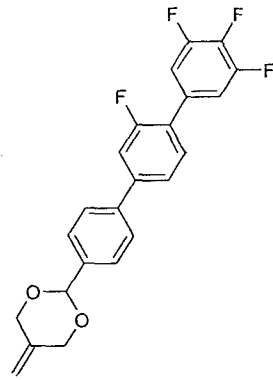
20

25

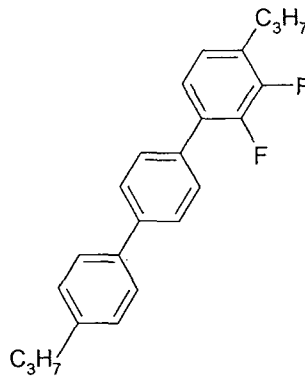
30

35

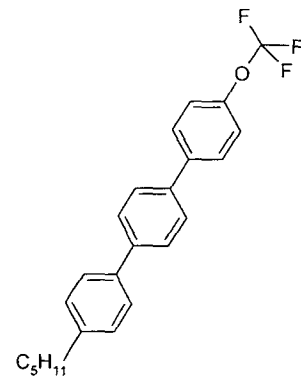
5



E23

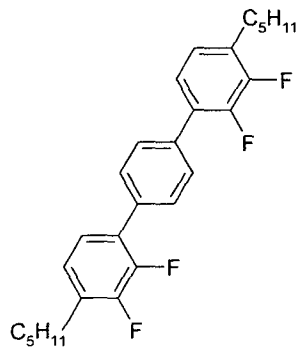


E24

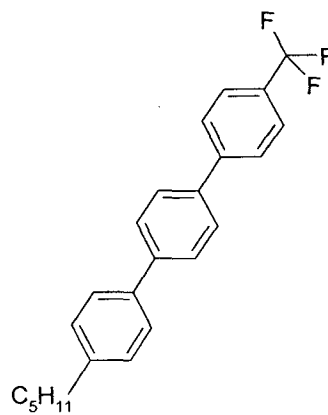


E25

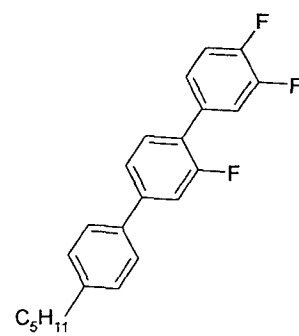
10



E26

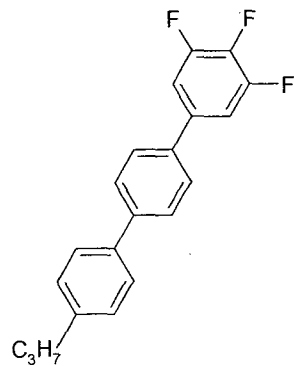


E27

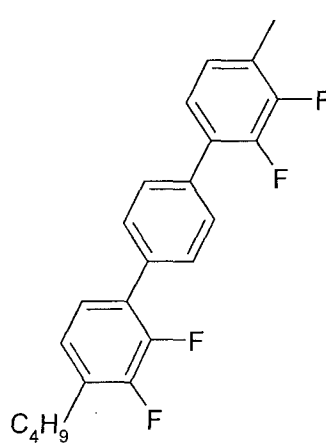


E28

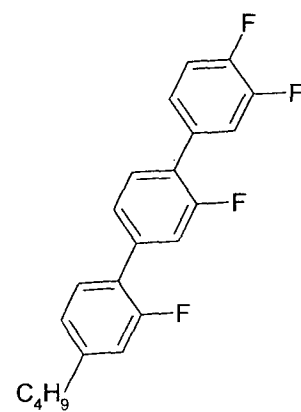
20



E29



E30

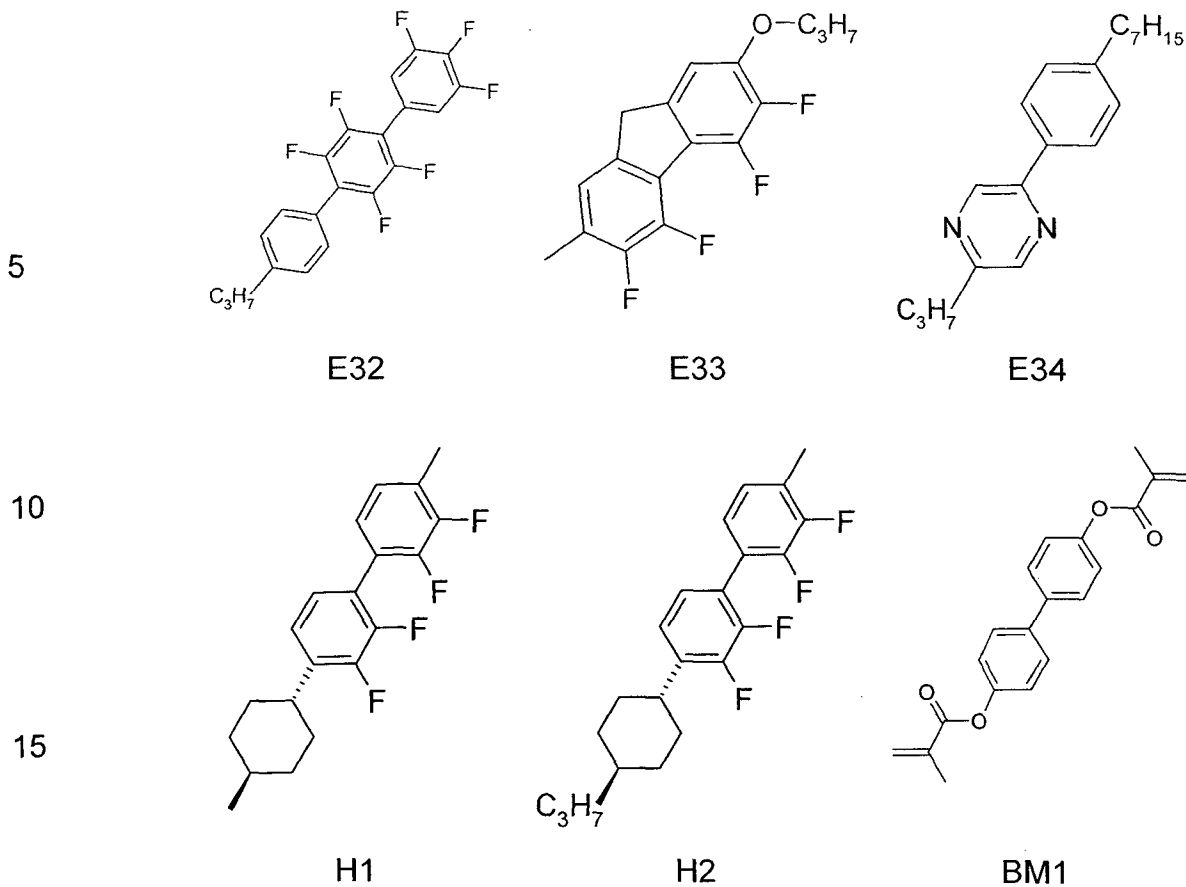


E31

30

35

- 62 -



E1 bis E34 sind Verbindungen gemäß Formel (1). Ref1 (Poly(2-vinylnaphthalene)) und Ref2 (Poly(1-vinylnaphthalene)) sind Referenzverbindungen und können von Sigma-Aldrich erworben werden. H1 und H2 sind Hostverbindungen. BM1 ist ein Sperrmaterial.

Zusätzlich wird Polystyrol (PS) von Fulka mit einem Molekulargewicht Mw von 200k Dalton verwendet.

Die Verbindungen E9, E10, E12, E13, E17, E33 und BM1 können gemäß den folgenden Offenlegungen hergestellt werden.

- 30
- E9 Setayesh et al., *Macromolecules*, 33, 2016 (2000) und
 WO 2004/041901
- E10 WO 2004/113412
- E12 DE 19549741
- E13 DE19549741
- 35
- E33 EP 1223209 , DE 10200040223914, US 7,297,379, EP 1223210

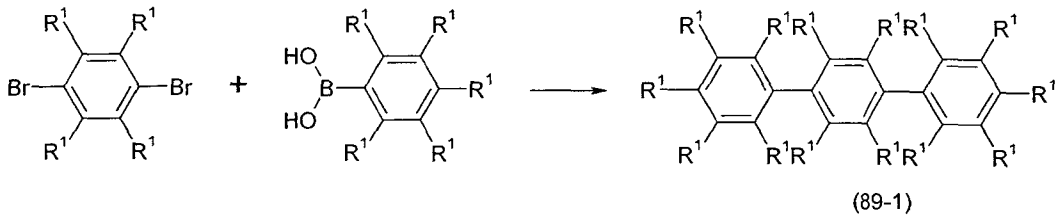
BM1 EP 2033707

Wesslau, Makromolekulare Chemie 93, 55(1966)

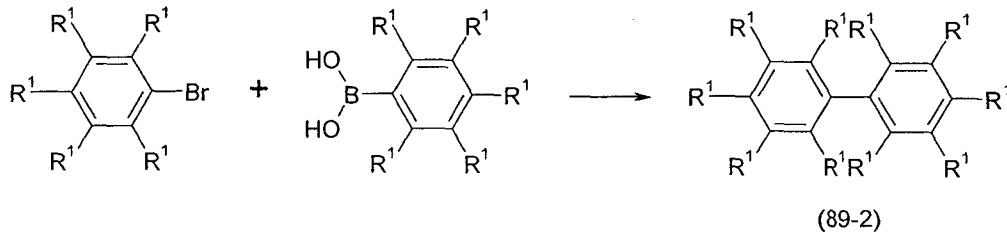
Die Synthese anderer Terphenyle oder Biphenyle sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik geläufig. Verbindungen gemäß Formel (89-1) bis (89-6) können, beispielsweise, durch Suzuki-Kupplung wie folgt synthetisiert werden:

5

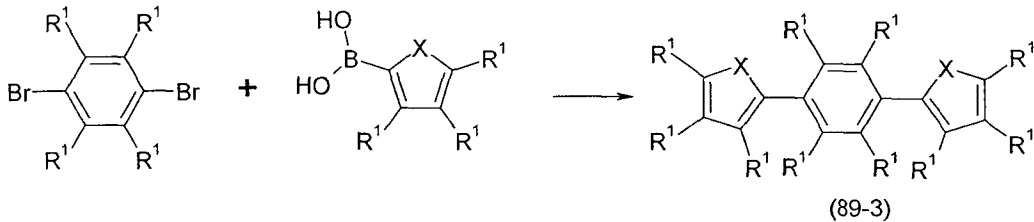
10



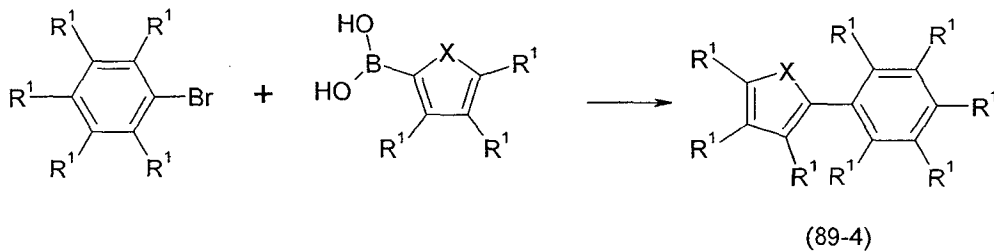
15



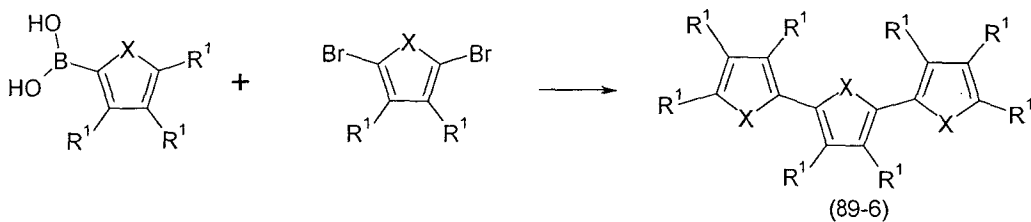
20



25



30



wobei R¹ und X die gleiche Bedeutung haben, wie oben angegeben wurde.

Die folgende Übersicht enthält weitere Vorschriften für die genannten Verbindungen.

35

	E1	EP 329752
	E2	EP 4419932 B1 oder WO 9103450 A1
	E17	EP 1053578
	E20	EP 440082
5	E24	EP 329752
	E25	DE 3878450 und EP 334911
	E28	JP H 06-264059 (A)
	E29	EP 441932
	E31	JP H 06-264059 (A)
10	H1	DE 19927627
	H2	DE 19927627

Beispiel 2

Quantenchemische Berechnungen

15

20

25

30

35

Die HOMO- (highest occupied molecular orbital) und LUMO-Lagen (lowest unoccupied molecular orbital) sowie das Triplett/Singulett Niveau und die Oszillatorstärke organischen Verbindungen werden über quantenchemische Rechnungen bestimmt. Hierzu wird das Programmpaket „Gaussian03W“ (Gaussian Inc.) verwendet. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird zunächst eine Geometrieoptimierung mittels der semiempirischen Methode „Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1“ (Charge 0/Spin Singlet) durchgeführt. Im Anschluss daran erfolgt auf Basis der optimierten Geometrie eine Energierechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91“ mit dem Basissatz „6-31G(d)“ verwendet (Charge 0/Spin Singlet). Die wichtigsten Ergebnisse sind HOMO / LUMO-Niveaus, Energien für die Triplett- und Singulett (S_1)-angeregten Zustände sowie die Oszillatorstärke (f). Die ersten angeregten Zustände (S_1 und T_1) sind dabei am wichtigsten. S_1 steht für das erste angeregte Singulett Niveau und T_1 steht für das erste angeregte Triplett-Niveau. Aus der Energierechnung erhält man das HOMO HEh bzw. LUMO LEh in Hartree-Einheiten. Daraus werden die HOMO- und LUMO-Werte in Elektronenvolt (eV) wie folgt bestimmt, wobei sich diese Beziehungen aus der Kalibrierung anhand von Cyclovoltammetriemessungen (CV) ergeben:

- 65 -

$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HEh} * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} * 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

5
10
15
20
25
30
35

Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als energetische Lage des HOMO-Niveaus bzw. des LUMO-Niveaus der Materialien anzusehen. Als Beispiel erhält man für die Verbindung Ref1 (Siehe auch Tabelle 1) aus der Rechnung ein HOMO von -0,21401 Hartrees und ein LUMO von -0,03463 Hartrees, was einem kalibrierten HOMO von -6,06 eV, einem kalibrierten LUMO von -2.19 eV.

Dem Fachmann ist bekannt, dass die quantenchemischen Berechnungen, wie hier beschrieben, sehr gut für die genannten Zwecke einsetzbar sind. Die Berechnungen liefern Ergebnisse, die sehr gut mit experimentell ermittelten Daten korrelieren.

Tabelle 1: Energieniveaus von Ref1, Ref2, E1-E34 und H1-H2

Material	HOMO [eV]	LUMO [eV]	S1 [eV]	f
Ref1	-6,06	-2,19	4,31	0,08
Ref2	-6,08	-2,13	4,24	0,03
E1	-6,15	-2,27	4,11	1,00
E2	-6,38	-2,49	4,20	0,90
E3	-6,21	-2,24	4,30	1,05
E4	-6,47	-2,48	4,04	0,93
E6	-6,01	-2,00	4,24	0,73
E7	-6,30	-2,25	4,26	0,82
E8	-6,48	-2,14	4,22	0,56
E9	-5,73	-2,32	3,91	0,74
E10	-5,73	-2,34	3,90	0,82
E11	-6,51	-2,20	4,24	0,35
E12	-6,04	-2,17	4,18	0,58
E13	-5,81	-2,05	4,17	0,65
E14	-6,17	-2,42	3,92	0,92
E15	-6,09	-2,12	4,42	0,35
E16	-5,73	-2,27	3,98	1,14
E17	-5,99	-2,11	4,06	0,05
E20	-6,46	-2,52	4,19	0,80
E21	-6,04	-2,21	4,20	1,00
E22	-6,47	-2,53	4,19	0,94

- 66 -

	E23	-6.49	-2.55	4.18	0.94
	E24	-6.09	-2.25	4.23	1.08
	E25	-6.15	-2.33	4.20	1.04
	E26	-6.25	-2.34	4.21	1.11
	E27	-6.27	-2.52	4.17	0.92
	E28	-6.26	-2.38	4.21	0.94
5	E29	-6.27	-2.42	4.20	0.93
	E30	-6.28	-2.35	4.21	1.00
	E31	-6.33	-2.41	4.20	0.88
	E32	-6.68	-2.68	3.82	0.61
	E33	-6.01	-2.18	4.14	0.23
	E34	-6.39	-2.49	3.88	0.30
10	H1	-6.51	-2.19	4.26	0.02
	H2	-6.51	-2.19	4.26	0.02

Beispiel 3**Lösungen und Zusammensetzungen**

15

Lösungen, wie sie in Tabelle 2 zusammengefasst sind, werden wie folgt hergestellt: Zunächst werden die Mischungen von Host und Emitter in 10 mL Toluol gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird unter Verwendung eines Filters Millipore Millex LS, Hydrophobic PTFE 5.0 µm filtriert.

20

Tabelle 2: Zusammensetzung der Lösungen

	Zusammensetzung	Verhältnis (bezogen auf Gewicht)	Konzentration	
25	Lösung-Ref1	Ref1	100%	16 mg/ml
	Lösung-Ref2	Ref2	100%	16 mg/ml
	Lösung x*	PS:Ex	70% : 30%	16 mg/ml

x ist 1, 2, 3, ... 34; PS steht für Polystyrol;

30

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

35

Beispiel 4**Herstellung der OLEDs**

5 OLED-Ref1, OLED-Ref2, OLED1 - OLED16 weisen die folgende Struktur auf: ITO/PEDOT/EML/Kathode, wobei EML für die Emissionsschicht und ITO für die Anode (Indium-Zinnoxid) steht.

10 Die OLEDs werden unter Verwendung der entsprechenden Lösungen, wie in Tabelle 2 zusammengefasst, gemäß der folgenden Vorschrift hergestellt:

1) Beschichtung von 80 nm PEDOT (Clevios™ P VP Al 4083) auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat durch Spin-Coating; Ausheizen für 10 min. bei 180°C.

15 2) Beschichtung einer 80 nm emittierenden Schicht durch Spin-Coating einer der Lösung gemäß Tabelle 2.

3) Ausheizen der Vorrichtung: 10 min bei 180°C für OLED-Ref1 und OLED-Ref2; für OLED1-16 30 min bei 50°C und dann 30 min unter Vakuum.

20 4) Aufdampfen einer Ba/Al-Kathode (3 nm / 150 nm).

5) Verkapselung der Vorrichtung.

Beispiel 5**Charakterisierung der OLEDs**

25 Von den so erhaltenen OLEDs werden zunächst Photolumineszenzspektren von der Emissionsschicht (EML) und anschließend Elektrolumineszenzspektren (EL) gemessen, weil das EL-Spektrum die wichtigsten Indizien für ein funktionierendes Elektrolumineszenzvorrichtung liefert.

30 Die EL-Spektren werden mittels Ocean Optics UBS2000 gemessen.

Die EL-Spektren von OLED1-16 sind in Abbildung 1-16 zusammengefasst. Für die OLEDs mit Ref1 und Ref2 als Emitter sind keine EL Spektren messbar, selbst wenn die Spannung auf bis zu 40 V erhöht wird. Die
35 OLEDs mit den erfindungsgemäßen Emittern E1 bis E16 zeigen aber ein

- 68 -

deutliches EL-Spektrum mit einem wesentlichen Anteil zwischen 280 bis 380 nm.

5 Es ist in der Tat sehr überraschend, dass die erfindungsgemäßen Emmitter in einer OLD mit dem angegebenen, einfachen Schichtaufbau und mit Polystyrol als Host in UV-Bereich emittiert haben. Es ist offensichtlich, dass der Fachmann auf der Grundlage der vorliegenden Erfindung und ohne erfinderisches Handeln weitere Optimierungen vornehmen kann.

10 Weitere erfindungsgemäße Verbesserungen werden in den folgenden Beispielen offenbart.

Beispiel 6

OLEDs mit Mixed Host

15 Durch die Verwendung eines Mixed-Hosts können die erfindungsgemäßen OLED-Vorrichtungen hinsichtlich absoluter Intensität und Betriebsspannung weiter verbessert werden. Hierzu wird OLED17 analog zu dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren hergestellt. Im Unterscheid zu
20 OLED1 wird für OLED17 nicht die Zusammensetzung PS(70 wt%):E1(30 wt%) für die EML, sondern die Zusammensetzung PS(30 wt%):E4(60 wt%):E1(10wt%) verwendet. Hier wird E1 als Emmitter und E4 als Host eingesetzt.

25 Abbildung 17 zeigt die EL Spektren und Betriebsspannungen von OELD1 und OLED17 im Vergleich, wobei die absoluten Intensitäten auf das Maximum von OLED17 normiert sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Verwendung eines Mixed-Hosts bestehend aus PS und E4 die Intensität von die UV OELD1 etwa um den Faktor 4 erhöht werden kann, wobei gleichzeitig die Betriebsspannung reduziert werden kann.

Beispiel 7

OLEDs mit Sperrschicht

35 Eine weitere Optimierung kann durch Verwendung einer Sperrschicht erhalten werden. Hierzu wird das Spermaterial BM1 eingesetzt. BM1 ist

ein reaktives Mesogen, das mit Hilfe von Ausheizen oder UV-Strahlung vernetzt werden und dadurch ein unlösliches Netzwerk bilden kann.

Zunächst werden quantenchemische Berechnungen an BM1 und BM1b (das ist die nach der Vernetzungsreaktion im Netzwerk effektive Komponente; Abbildung 18) durchgeführt. Das S_1 Niveau von BM1 liegt bei 3.6 eV und das von BM1b bei 4.29 eV. Die HOMOs und LUMOs von BM1 und BM1b sind in Abbildung 18 dargestellt. BM1b weist ein relativ hohes LUMO Niveau von -2.14 eV auf. Das Material eignet sich daher als Excitonen- und/oder als Elektronen-Blockiermaterial.

5

10

Zur Überprüfung dieser theoretischen Betrachtungen wird folgender Versuch durchgeführt.

- 1) 20 nm einer Schicht bestehend aus BM1 wird durch Spin-Coating aus einer Lösung von BM1 in Toluol mit einer Konzentration von 20 mg/ml auf ein Glas-Substrat aufgebracht;
- 2) die Schicht wird bei 180°C für 1 h in einer Glove-Box ausgeheizt;
- 3) die Schicht wird mit Toluol durch Spin-Coating gewaschen;
- 4) die Schichtdicke wird nochmals gemessen. Nach dem Waschen verbleibt eine etwa 15 nm dicke Schicht auf dem Substrat.

15

20

Anschließend wird OLED18 wie folgt hergestellt:

- 1) Auftragung einer Schicht von 80 nm PEDOT (Clevios™ P VP Al 4083) auf einem ITO-beschichteten Glassubstrat durch Spin-Coating, und Ausheizen für 10 min. bei 180°C;
- 2) Auftragung einer 20 nm Sperrschicht durch Spin-Coating einer Toluol Lösung von BM1 mit einer Konzentration von 20 g/ml;
- 3) Ausheizen der Sperrschicht: 60 min. bei 180°C;
- 4) Waschen der Sperrschicht mit Toluol durch Spin-Coating;
- 5) Auftragung einer 80 nm dünnen emittierenden Schicht durch Spin-Coating einer Toluol Lösung enthaltend eine Zusammensetzung (PS(30wt%):E4(60wt%):E1(10wt%)) mit einer Konzentration von 16 mg/ml;
- 6) Ausheizen der Vorrichtung: 30 min. bei 50 °C und anschließend 30 min. unter Vakuum;

25

30

35

- 70 -

- 7) Aufdampfen einer Ba/Al-Kathode (3 nm / 150 nm);
- 8) Verkapselung der Vorrichtung.

Abbildung 19 zeigt die EL Spektren und Betriebsspannungen von OLED17 (ohne Sperrschicht) und OLED18 (mit Sperrschicht), wobei die absoluten Intensitäten auf das Maximum von OLED18 normiert werden. Die Abbildung zeigt eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften von OLED18 gegenüber OLED17 hinsichtlich Intensität und Betriebsspannung.

10 **Beispiel 8**

OLEDs mit Pufferschicht mit einer hoch Austrittsarbeit

Basierend auf der technischen Lehre der vorliegenden Erfindung können auch OLEDs hergestellt werden, die UV-B Strahlung emittieren (OLED20).

- 15 Hierzu wird eine Pufferschicht mit einer höheren Austrittsarbeit verwendet (Information von Hersteller „Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG“, bzw. Siehe auch Youn et al., J. Electrochem. Soc. 158, J321 (2011).

20 Als Vergleich zu OLED20 wird OLED19 analog zu dem in Beispiel 4 beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei die EML die Zusammensetzung PS(70wt%):E17(30wt%) hat

OLED20 wird wie folgt hergestellt:

- 25 1) Auftragung von 80 nm CLEVIOS™ HIL 1.3 auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat durch Spin-Coating mit anschließendem Ausheizen für 10 min. bei 180°C;
- 2) Auftragung einer 80 nm Schicht als EML durch Spin-Coating einer Toluol Lösung enthaltend die Zusammensetzung
30 (PS(30wt%):H1(30wt%):H2(30wt%):E17(10wt%)) in einer Konzentration von 16 mg/ml;
- 3) Ausheizen der Vorrichtung: 30 min. bei 50°C und anschließend 30 min. unter Vakuum;
- 4) Aufdampfen einer Ba/Al-Kathode (3 nm / 150 nm).
- 35 5) Verkapselung der Vorrichtung.

- 71 -

In Vergleich zum Clevios™ P VP Al 4083 hat die CLEVIOS™ HIL 1.3 eine deutlich hohe Austrittsarbeit, sodass die Injektion von Löchern aus der Anode in die EML erleichtert werden kann.

5 Für die OLED19 mit PS als Host, ist das EL Spektrum nicht messbar, selbst bei einer angelegten Spannung von bis zu 40 V.

Abbildung 20 zeigt, dass OLED20 in UV-B Bereich bei einer niedrigen Betriebsspannung von 16 V emittiert. Das Emissionsmaximum liegt bei etwa 312 nm. Andere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, die UV-B Strahlung emittieren, sind nicht bekannt.

10

Beispiel 9

OLEDs mit Emittlern E18 bis E34

15 Für die Emittler E18-E34 können die PL-Spektren gemessen werden. Hierzu werden sie in einer dünnen Schicht auf Quarz-Glas gebracht, wobei die dünne Schicht durch Spin-Coating einer entsprechenden Lösung gemäß Tabelle 2 hergestellt wird. Alle PL-Spektren zeigen eine Emission

20 zwischen 280 und 380 nm. Auf der Grundlage der oben beschriebenen technischen Lehre kann Fachmann ohne erfinderisches Zutun Elektrolumineszenzvorrichtungen herstellen, die Strahlung im UV Bereich emittieren. Des Weiteren kann der Fachmann ohne Schwierigkeiten weitere Verbesserungen durch Routineexperimente an der erfindungsgemäßen technischen Lehre vornehmen. So kann er, beispielsweise, eine

25 andere Co-Matrix oder eine Exzitonen-Blockierschicht oder eine Anode oder ein Substrat mit verbesserter UV-Transparenz verwenden.

Beispiel 10

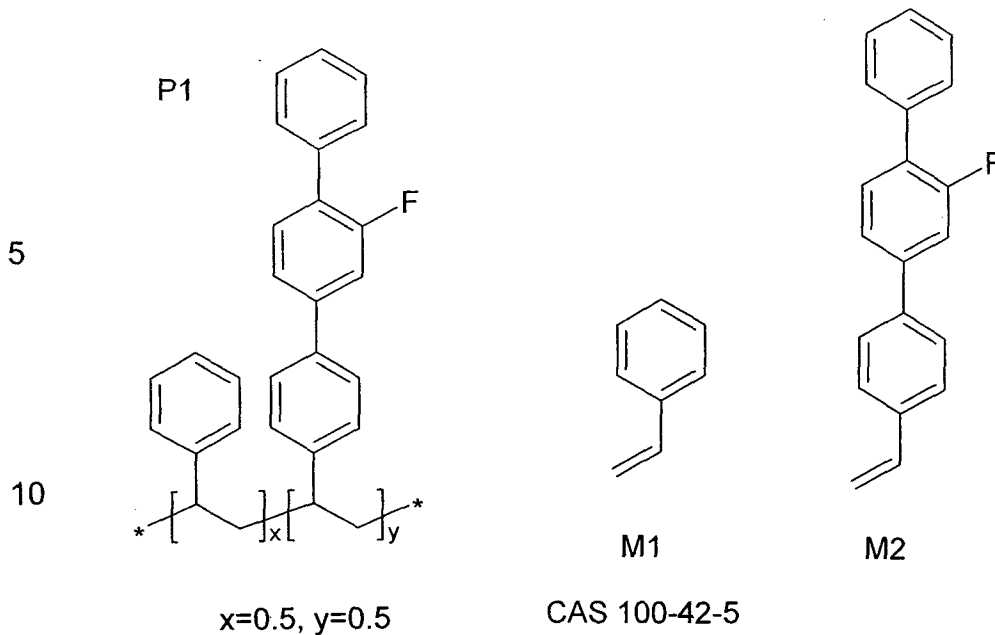
Synthese von Polymer P1

30

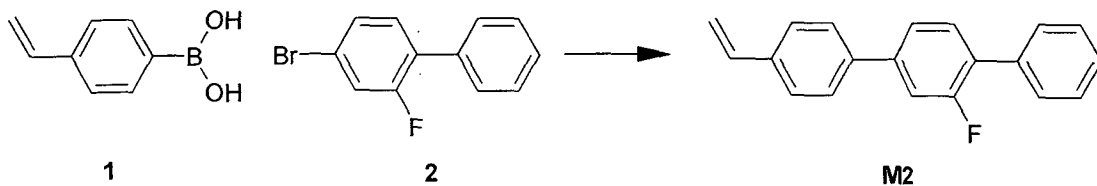
Das Polymer P1 wird aus den Monomereinheiten M1 und M2 hergestellt.

35

- 72 -

**Synthese von M2:**

15



20

In einen Kolben werden Verbindung **1** (7.0 g, 47.3 mmol) und Verbindung **2** (11.88 g, 47, 3 mmol) in 140 ml trockenem 1,4-Dioxan unter Rühren gelöst, dann $\text{PdCl}_2(\text{PCy})_3$ (1.711 g, 2.3 mmol) zugesetzt und das Reaktionsgefäß mit Argon gespült. Cäsiumfluorid (Aldrich 19,832-3(14.4 g, 94.7 mmol)) wird zugegeben und die Reaktionsmischung über 12 Stunden bei 100°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser und Dichlormethan versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan nachgewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl Lösung gewaschen, anschließend über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert.

25

30

Synthesis von P1:

35

0.597 g (2.175 mmol) 2'-Fluor-4''-vinyl-[1,1',4',1'']-terphenyl (M2) und 0.228 g (2.175 mmol) Styrol (M1) werden in einen getrockneten Kolben

- 73 -

überführt und inertisiert. Es werden 2.3 ml entgastes, trockenes Toluol hinzugegeben und die Lösung mehrfach inertisiert. In einem separaten Schlenkgefäß werden 0.7 mg (0.004 mmol) α,α' -Azobisisobutyronitril in 10 ml trockenem, entgastem Toluol gelöst und inertisiert. Die Monomerlösung wird auf 70°C erwärmt und 0.1 ml der AIBN-Lösung zur Reaktionslösung per Spritze zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 72 h bei 70°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird in entgastes Ethanol getropft und der entstehende Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird erneut in Toluol gelöst und in Ethanol ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum bei 40°C für 24h getrocknet.

GPC-Messung werden mit THF als Eluent und o-Dichlorbenzol als internem Standard (1.2 ml/l) gemessen. Die Konzentration des Analyten beträgt 1.000 g/l. Die Detektion erfolgte sowohl durch einen Dioden-Array-Detektor (250 nm), als auch durch einen Refractive-Index-Detektor.

GPC Daten:

Mn: 150.000 g/mol

Mw: 385.000 g/mol

PD: 2,6

Elementaranalyse:

C 88,0 % \pm 0,2 (88.63% berechnet)

Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren von Polymer P1 werden mittels einer 80 nm Schicht gemessen und in Abbildung 21 gezeigt. P1 zeigt eine Emission im UV Bereich (Peak um 350 nm) sowie einen weiteren Anteil im blauen Bereich des Spektrums.

Beispiel 11: OLEDs mit Polymer P1

OLED21 und OELD22 werden analog zu dem Verfahren in Beispiel 4 herstellt, wobei die EML für OLED21 aus 100% P1, und für OLED22 aus einer Mischung von 90% P1:10% E9 besteht. Beide EMLs werden für 10 min bei 180°C ausgeheizt..

- 74 -

Abbildung 22 zeigt das Elektrolumineszenzspektrum von OLED21.

Abbildung 23 zeigt das Elektrolumineszenzspektrum von OLED22.

In Vergleich zum OLEDs mit kleinen Molekülen zeigt die P1-enthaltende EML Zusammensetzungen von OLED21 und OLED22 eine verbesserte Löslichkeit und eine verbesserte Schichtbildungseigenschaft. Weiterhin sind die Leistungsdaten OLED21 und OLED22, insbesondere bezüglich Intensität, Betriebsspannung und Stabilität verbessert.

5

10

15

20

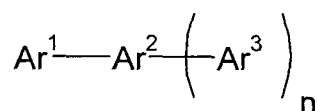
25

30

35

Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend wenigstens zwei Elektroden und dazwischen liegend wenigstens eine lichtemittierende Schicht, die wenigstens eine organische Verbindung enthält, dadurch charakterisiert, dass die Vorrichtung Strahlung einer Wellenlänge von 350 nm oder kleiner und vorzugsweise Strahlung einer Wellenlänge im UV-B Bereich des Spektrums emittiert.
2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch charakterisiert, dass die wenigstens eine organische Verbindung in der lichtemittierenden Schicht ausgewählt ist aus der Verbindung der allgemeinen Formel (1)



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Ar^1 , Ar^2 und Ar^3

sind gleich oder verschieden fünf- oder sechsgliedrige aromatische und/oder heteroaromatische Ringe, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 , die unabhängig voneinander sein können, substituiert sein können;

n

ist 0 oder 1;

R^1

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, $\text{N}(\text{R}^2)_2$, CN, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, $\text{P}(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder

- 76 -

mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen, durch $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$, die nicht direkt an Ring nach Formel (I) gebunden ist durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$ oder $P(=O)(R^2)$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, der jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen, dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^1 auch miteinander ein nicht aromatisches Ringsystem bilden;

 R^2

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F, Cl, $N(R^3)_2$, CN, $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, $C(=O)R^3$, $P(=O)(R^3)_2$, $S(=O)R^3$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine geradkettige Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy-, Alkylalkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $Ge(R^3)_2$, $Sn(R^3)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O , S oder $CONR^3$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatischer oder heteroaromatischer Ring mit 5 bis 18 aromatischen Ringatomen, der jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus zwei oder mehr dieser Gruppen; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Reste R^2 miteinander ein nicht aromatisches Ringsystem bilden;

 R^3

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, D, F oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, in dem auch ein oder

- 77 -

mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^3 auch miteinander ein nicht aromatisches mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden;

5 mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) keine kondensierte aromatische oder kondensierte heteroaromatische Ringsysteme enthält, und mit der Maßgabe, dass die Verbindung der Formel (1) keine konjugierte Teilstruktur enthält, in der mehr als 18 konjugierte $\pi(\text{Pi})$ -Elektronen vorliegen.

10

3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch charakterisiert, dass Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 die allgemeine Formel (2) haben

15



Formel (2)

wobei für X und Q gilt:

20

X

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^1 oder N;

Q

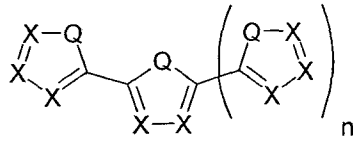
25

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $\text{X}=\text{X}$, NR^1 , O, S, Se, bevorzugt, $\text{X}=\text{X}$, NR^1 und S und ganz bevorzugt $\text{X}=\text{X}$.

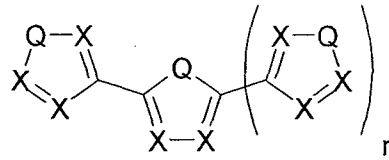
30

4. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch charakterisiert, dass die Verbindung in der emittierenden Schicht die allgemeine Formel (18a) oder (18b) hat, wobei für X und Q die Definitionen aus Anspruch 3 gelten und für n gleich 0 oder 1 ist

35



Formel (18a)

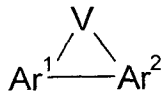


Formel (18b)

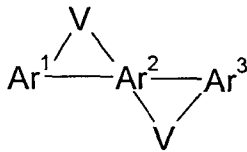
5

5. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch charakterisiert, dass die Verbindung in der emittierenden Schicht eine der Formeln (19) bis (26) hat

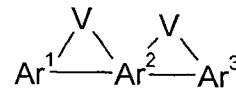
10



Formel (19)

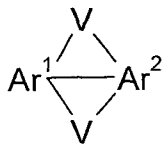


Formel (20)

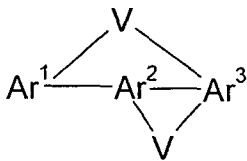


Formel (21)

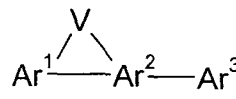
15



Formel (22)

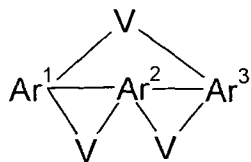


Formel (23)

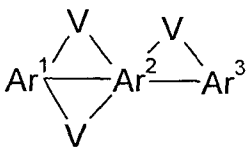


Formel (24)

20



Formel (25)



Formel (26)

25

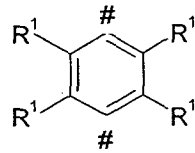
wobei für Ar¹, Ar² und Ar³ die obigen Definitionen gelten und wobei V gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ist und für eine nichtaromatische Verbrückung der Aromaten Ar¹ bis Ar³ steht und O, S, Se, N, Si, B, P und/oder wenigstens eine C(R²)₂ Gruppe enthält.

30

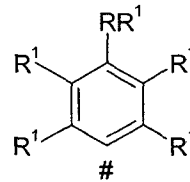
6. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch charakterisiert, dass die Verbindung in der lichtemittierenden Schicht keine kondensierten Ringe enthält.

35

7. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Q gleich X=X ist.
8. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Ar² gleich der Formel (87) ist und dass Ar¹ und Ar³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten der Formel (88) sind



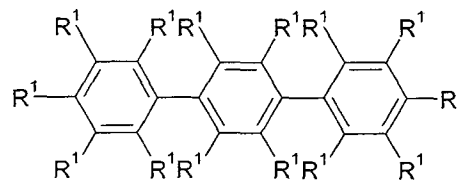
Formel (87)



Formel (88)

wobei RR¹ H, F, Cl, CN, eine Alkyl - oder Alkoxygruppe mit 1 bis 15 C-Atomen ist, wobei die Gruppen unsubstituiert sein können oder mit CF₃, Halogen, CN einfach substituiert sein können und wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen substituiert sein können durch -O-, -S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -OC-O- oder -O-CO- und zwar in der Art, dass die O-Atome nicht direkt miteinander verbunden sind.

9. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung in der emittierenden Schicht die allgemeine Formel (89-1) hat



Formel (89-1)

wobei bevorzugt maximal 4 der Reste R¹ ungleich H sind.

10. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung in der

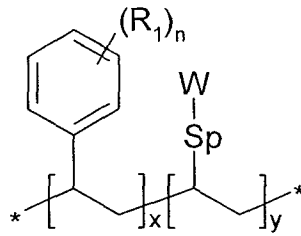
- 80 -

lichtemittierenden Schicht als Emitter und/oder als Host eingesetzt wird.

- 5 11. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch charakterisiert, dass die Vorrichtung eine oder mehrere zusätzliche Schichten zwischen den Elektroden enthält, wobei die weiteren Schichten bevorzugt ausgewählt sind aus:
- 10 a) einer Exzitonen-Blockierschicht ist, die ein Exzitonen-blockierendes Material (Sperrmaterial) mit einer Bandlücke von 3.6 eV oder höher, vorzugsweise von 3.8 eV oder höher enthält und/oder
- 15 b) einer Elektronenblockierschicht ist, die ein Elektron-blockierendes Material (Sperrmaterial) mit einem LUMO von höher als -2.2 eV, vorzugsweise höher als -2.1 eV enthält und/oder
- 20 c) einer Lochblockierschicht ist, die ein Loch-blockierendes Material (Sperrmaterial) mit einem HOMO von niedriger als -6.0 eV, vorzugsweise niedriger als -6.2 eV enthält.
- 25 12. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Vorrichtung um eine Vorrichtung aus der Gruppe bestehend aus den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), polymeren lichtemittierenden Dioden (PLEDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen lichtemittierenden Transistor (O-LETs) und organischen lichtemittierenden elektrochemischen Transistor handelt.
- 30 13. Polymer der allgemeinen Formel (279)

35

- 81 -



Formel (279)

wobei für die verwendeten Indizes und Symbole gilt:

Sp

ist eine Einfachbindung oder ein nicht-konjugierter Spacer;

W

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Struktureinheit gemäß Formel (1), wobei die Bindung zwischen Sp und der Verbindung der Formel (1) an jeder beliebigen und chemisch mögliche Position erfolgen kann;

x

ist eine Zahl zwischen 0 und 80 mol%;

y

ist eine Zahl von 2 bis 100 mol%, wobei $x+y=100$ mol% gilt;

n

ist eine ganze Zahl von 0 bis 5;

R¹

ist wie R³ in Anspruch 1 definiert.

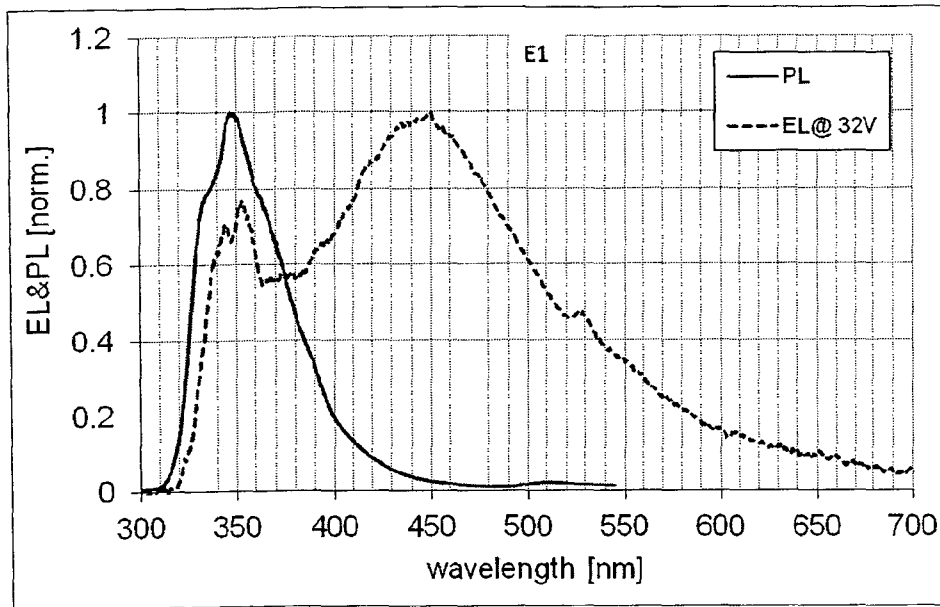
14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthaltend wenigstens ein Polymer gemäß Anspruch 13, wobei es sich bei der Vorrichtung bevorzugt um eine organische lichtemittierende Diode (OLEDs), eine polymere lichtemittierende Diode (PLEDs), eine organische lichtemittierende elektrochemische Zelle (OLECs), einen organischen

- 82 -

lichtemittierenden Transistor (O-LETs) und organischen lichtemittierenden elektrochemischen Transistor handelt

- 5
15. Zusammensetzung enthaltend wenigstens eine der Verbindungen nach Formel (1) oder wenigstens ein Polymer der Formel (279) sowie wenigstens ein organisch Material oder organischen Halbleiter ausgewählt aus der Gruppe der Emitter, Host Materialien, Matrix Materialien, Elektronentransportmaterialien (ETM), Elektroneninjektionsmaterialien (EIM), Lochtransportmaterialien (HTM), Lochinjektionsmaterialien (HIM), Elektronenblockiermaterialien (EBM), Lochblockiermaterialien (HBM) und Exzitonenblockiermaterialien (ExBM).
- 10
16. Formulierung enthaltend die Zusammensetzung nach Anspruch 15 und wenigstens ein Lösungsmittel.
- 15
17. Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 und 14 zur Verwendung in der Medizin zur Phototherapie.
- 20
18. Methode zur Behandlung der Haut durch Phototherapie unter Verwendung einer Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 und 14.
- 25
- 30
- 35

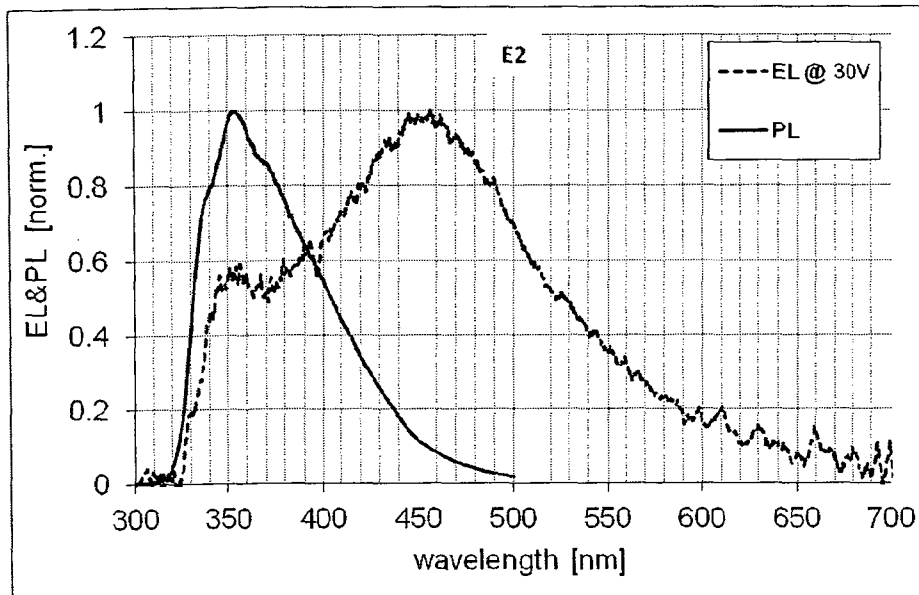
5



10

Abbildung 1

15



20

25

Abbildung 2

30

35

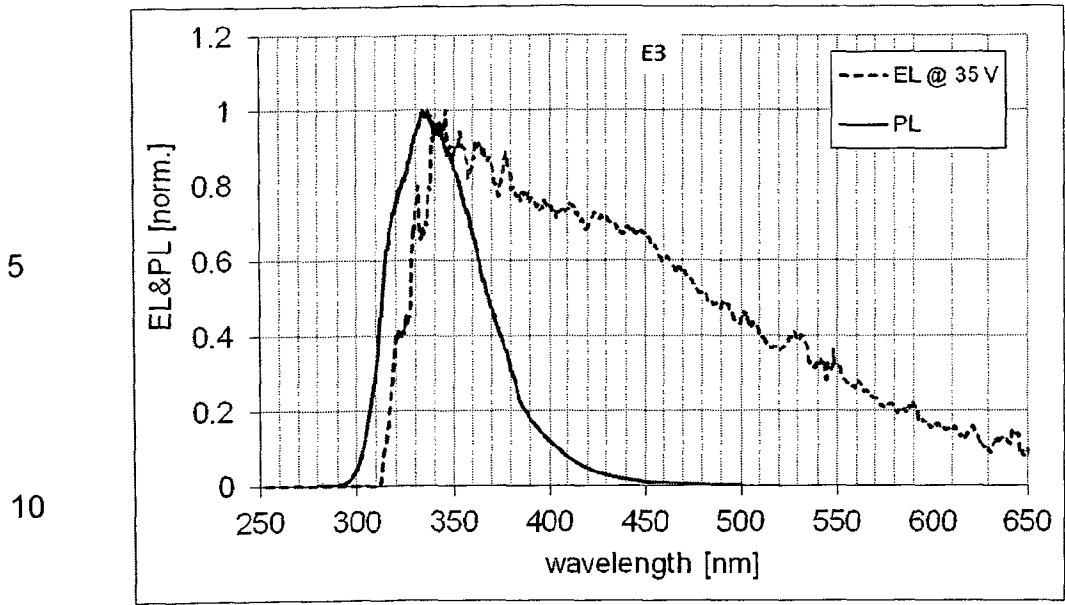


Abbildung 3

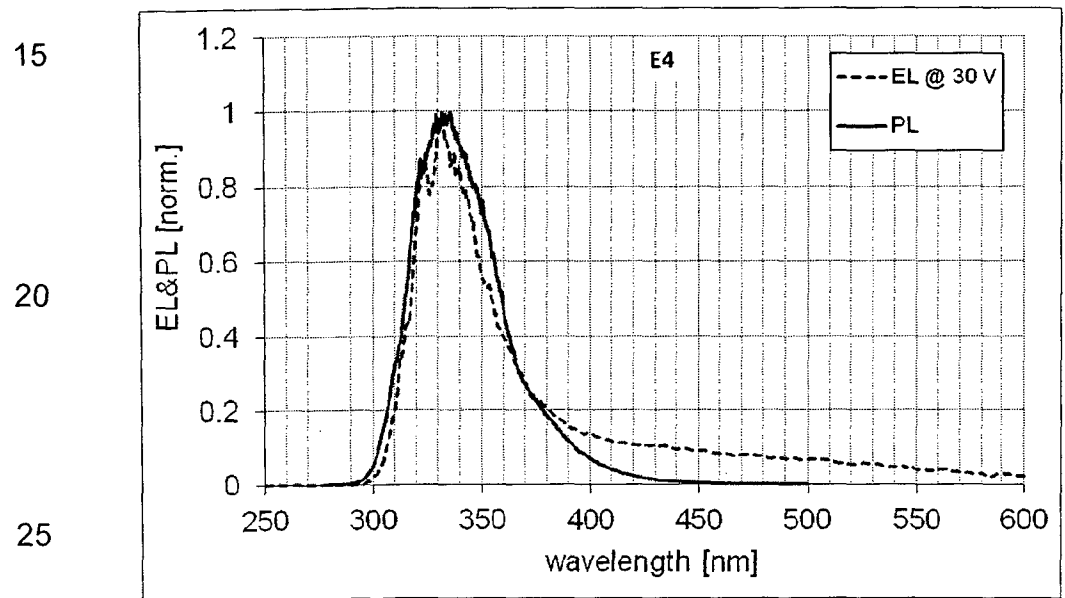


Abbildung 4

30

35

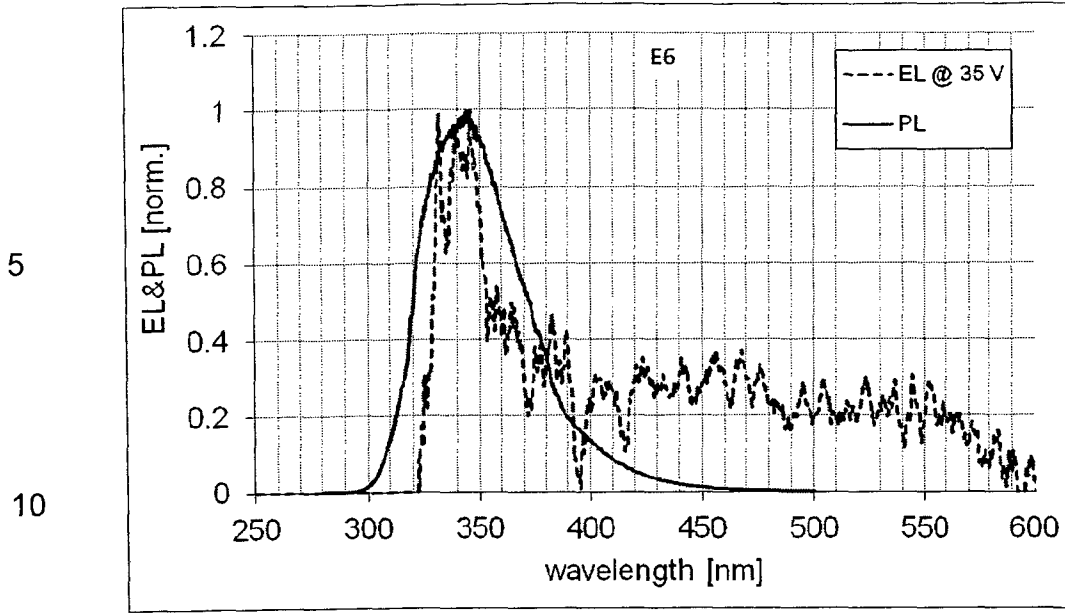


Abbildung 6

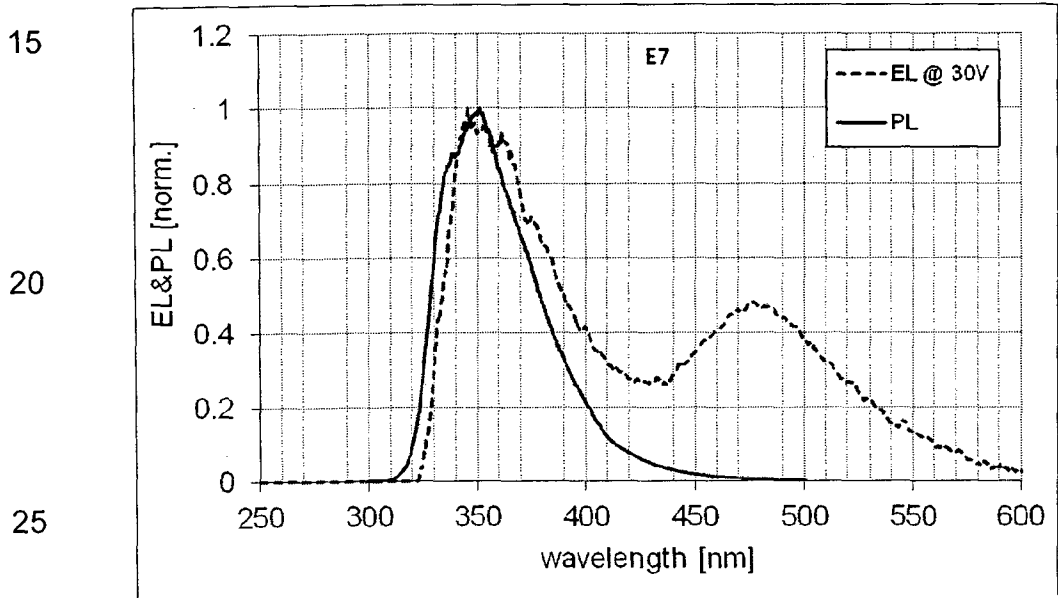


Abbildung 7

30

35

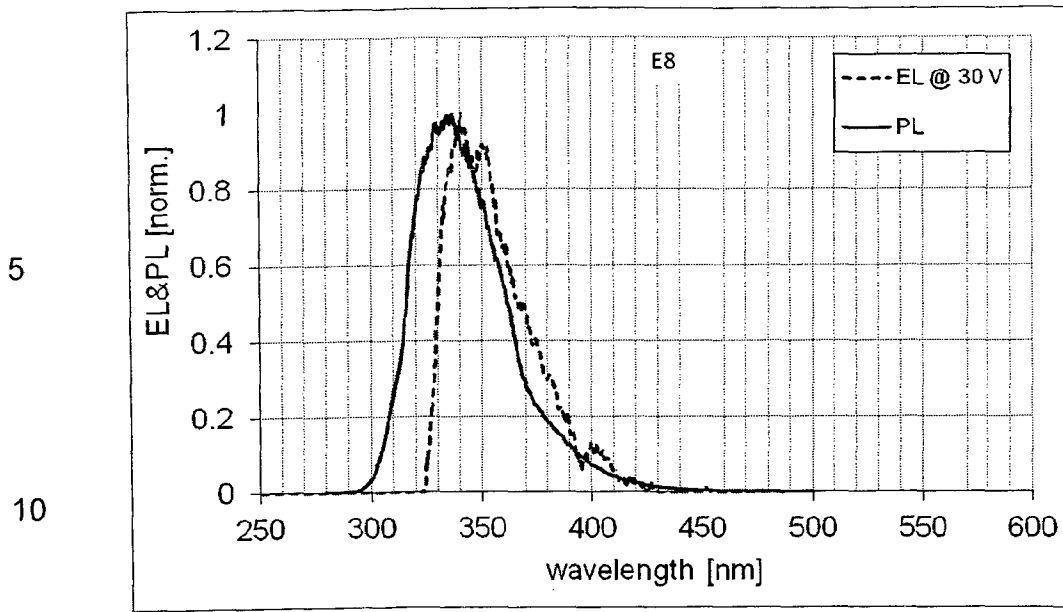


Abbildung 8

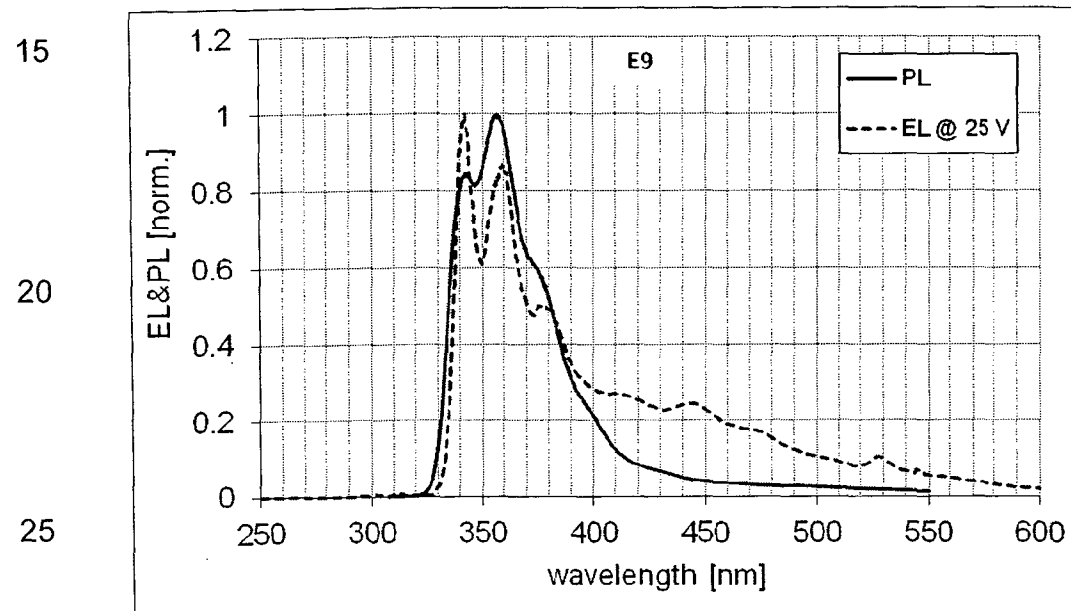


Abbildung 9

30

35

- 5/11-

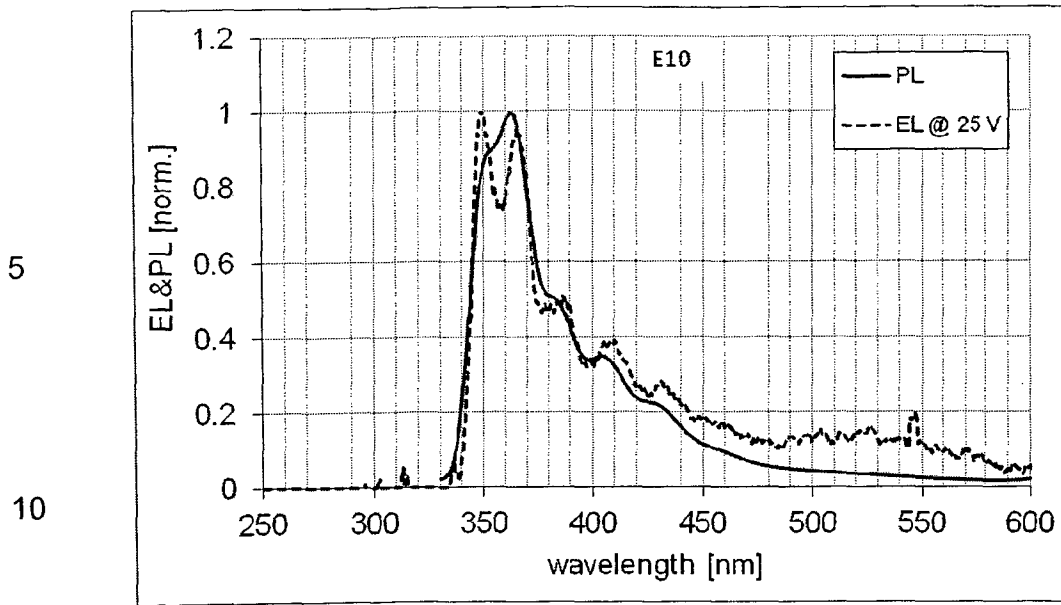


Abbildung 10

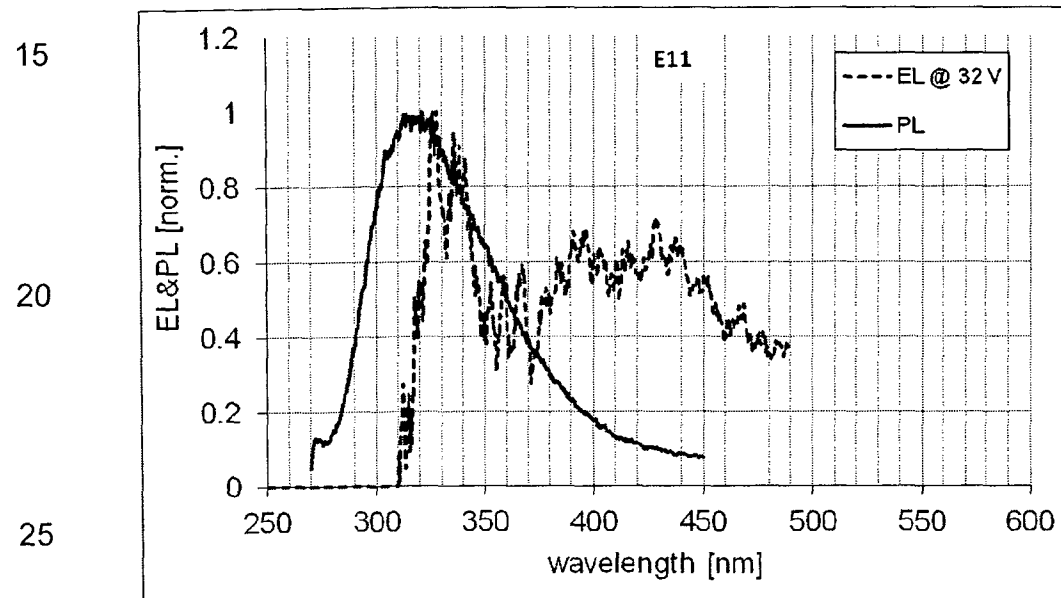


Abbildung 11

30

35

5
10

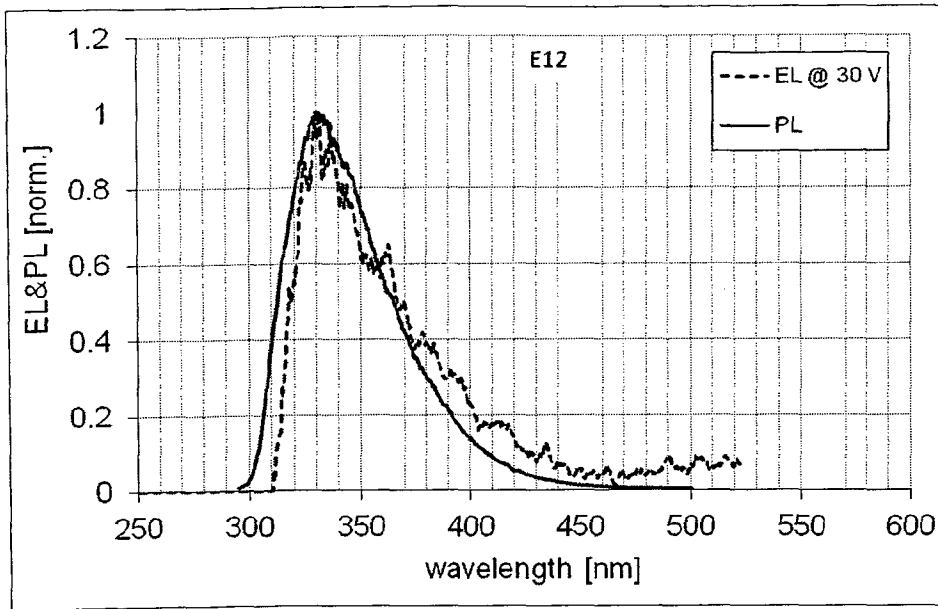


Abbildung 12

15
20
25

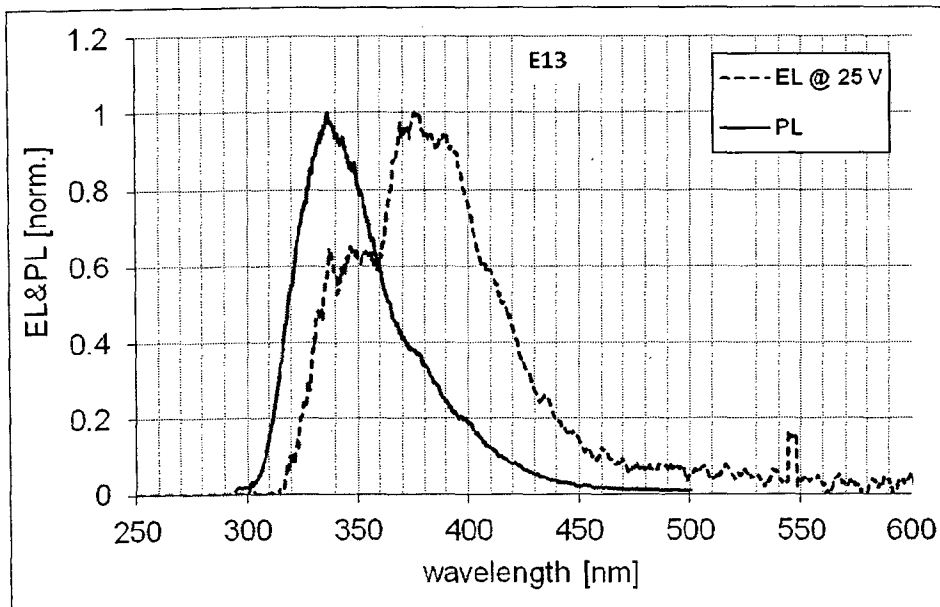


Abbildung 13

30

35

- 7/11-

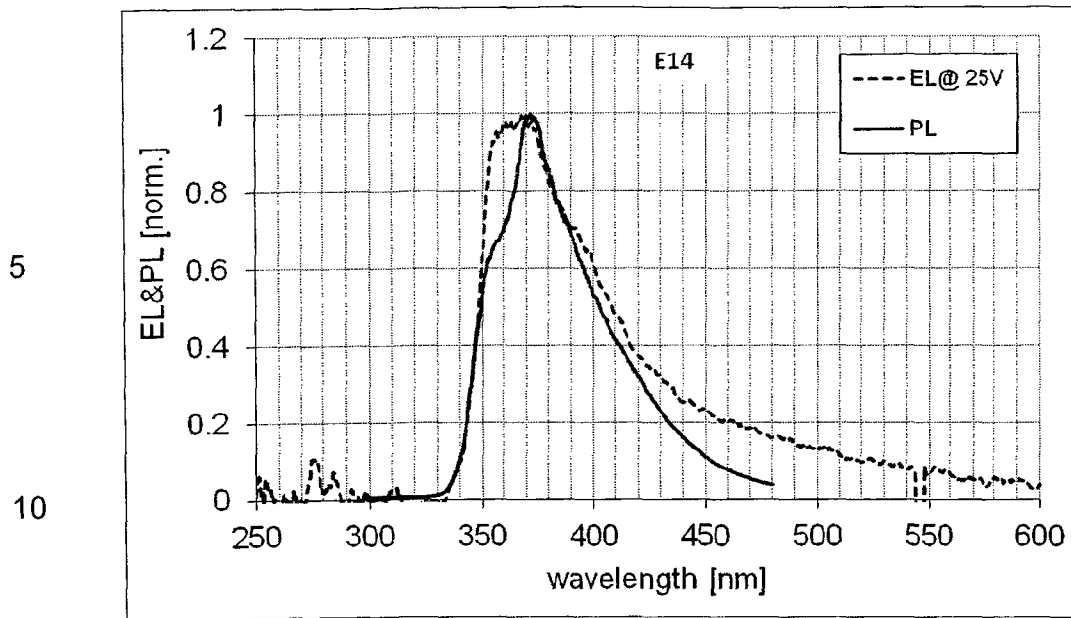


Abbildung 14

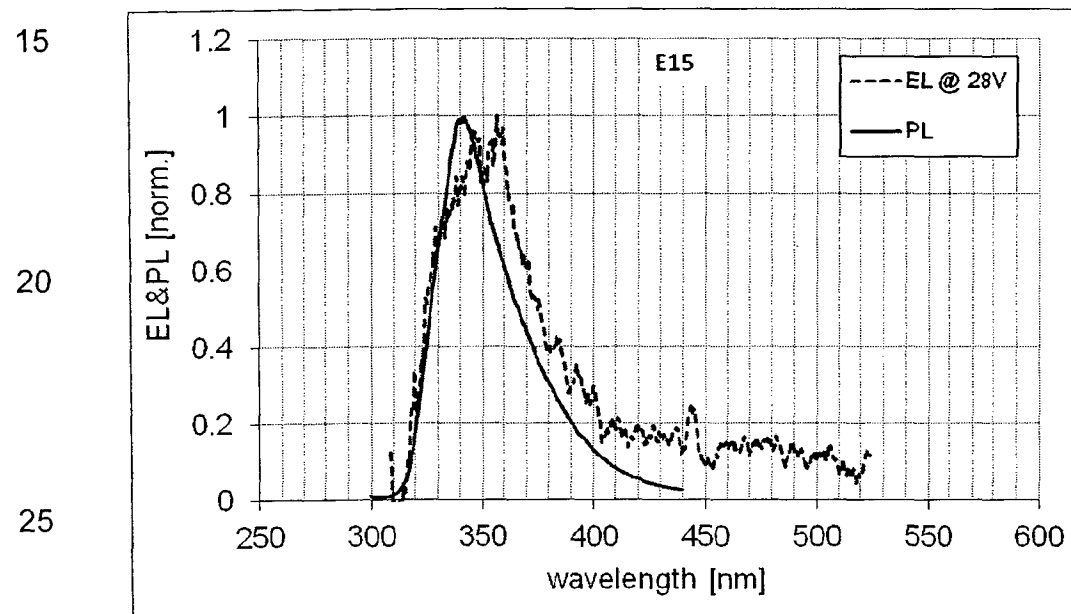


Abbildung 15

30

35

- 8/11-

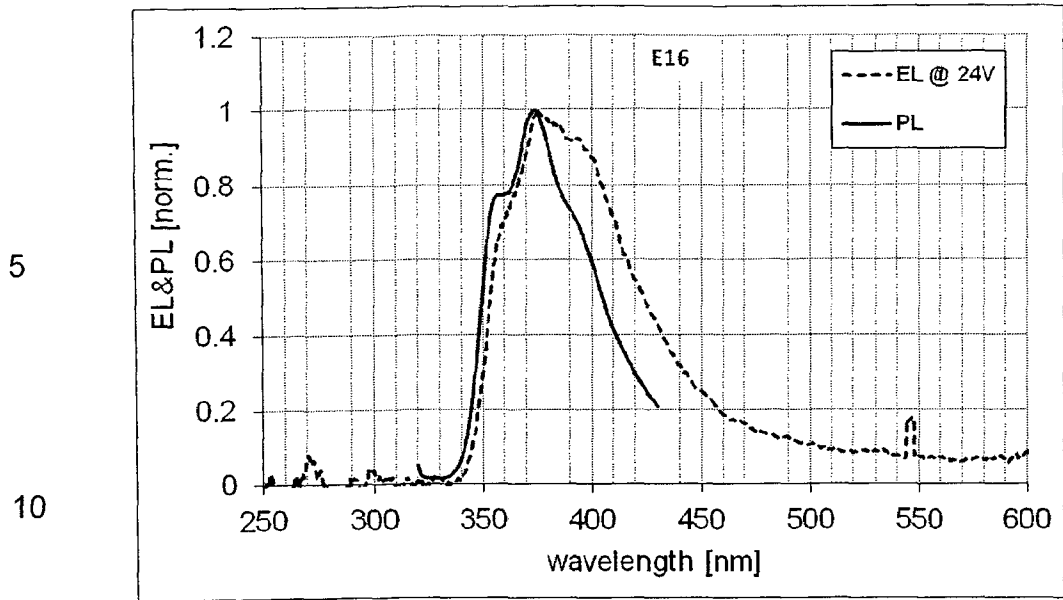


Abbildung 16

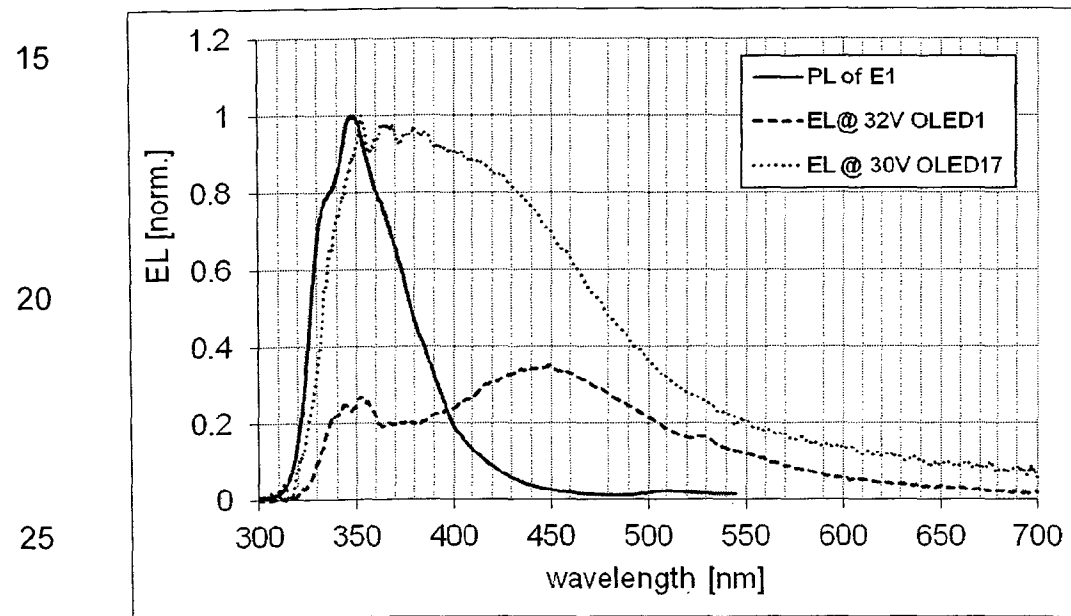


Abbildung 17

30

35

- 9/11-

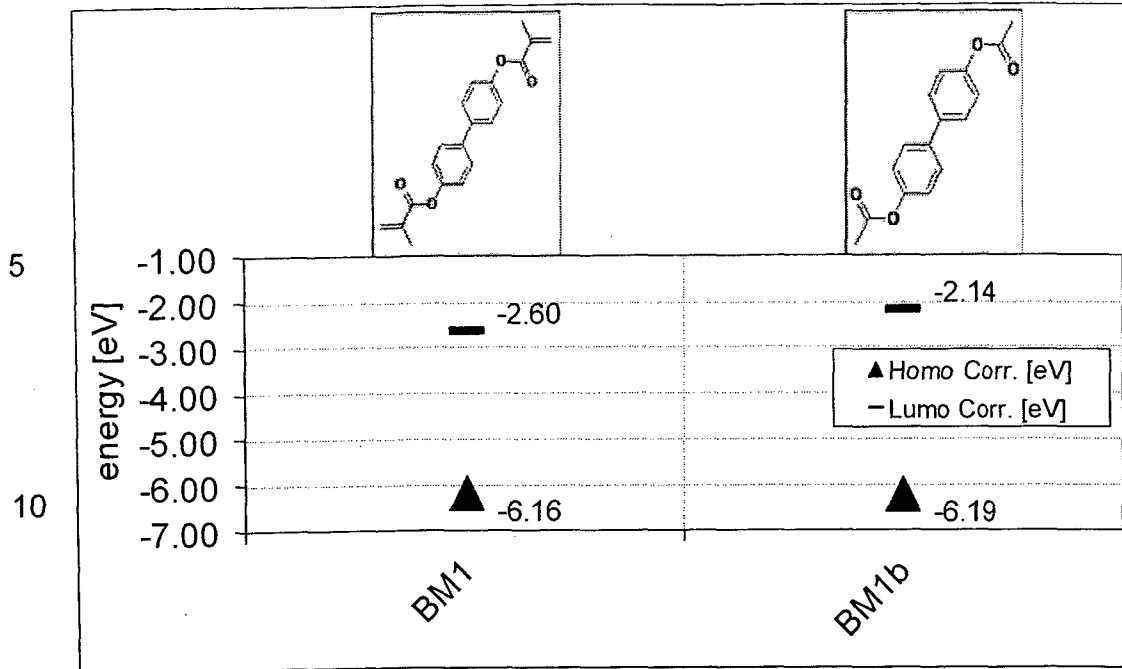


Abbildung 18

15

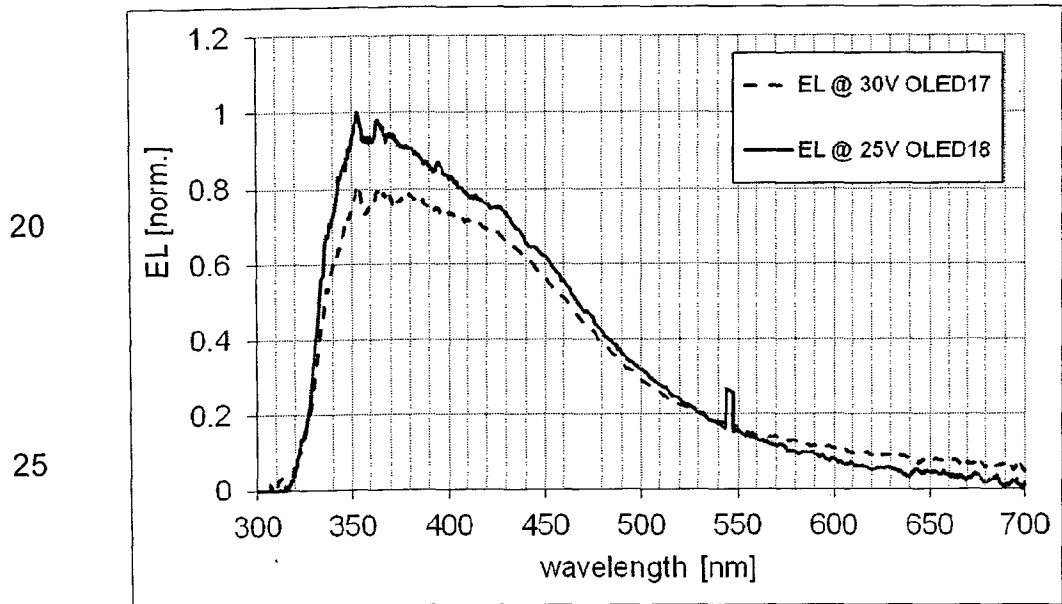


Abbildung 19

30

35

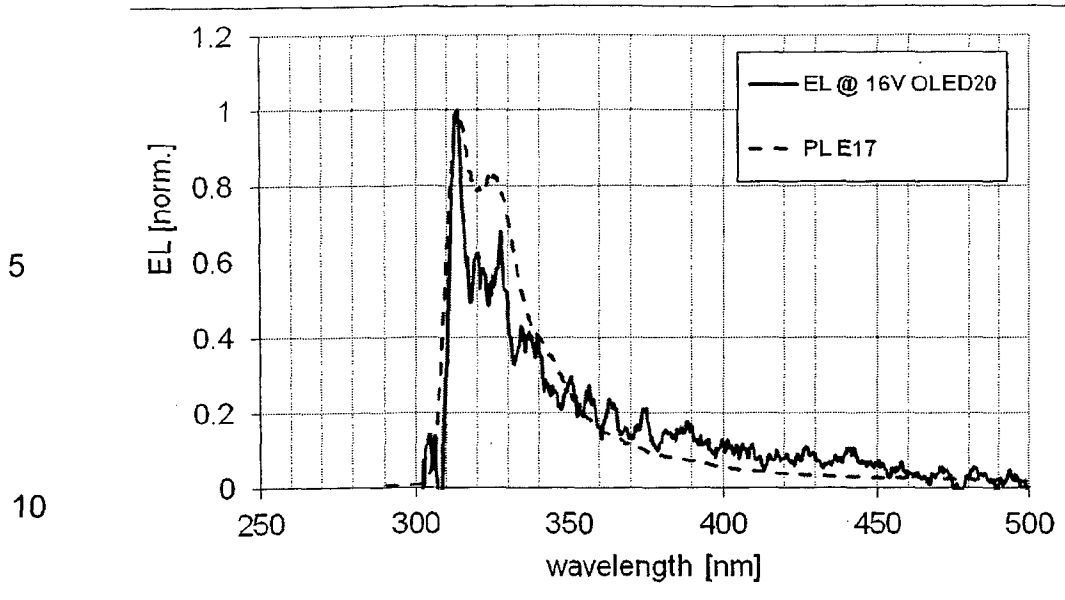


Abbildung 20

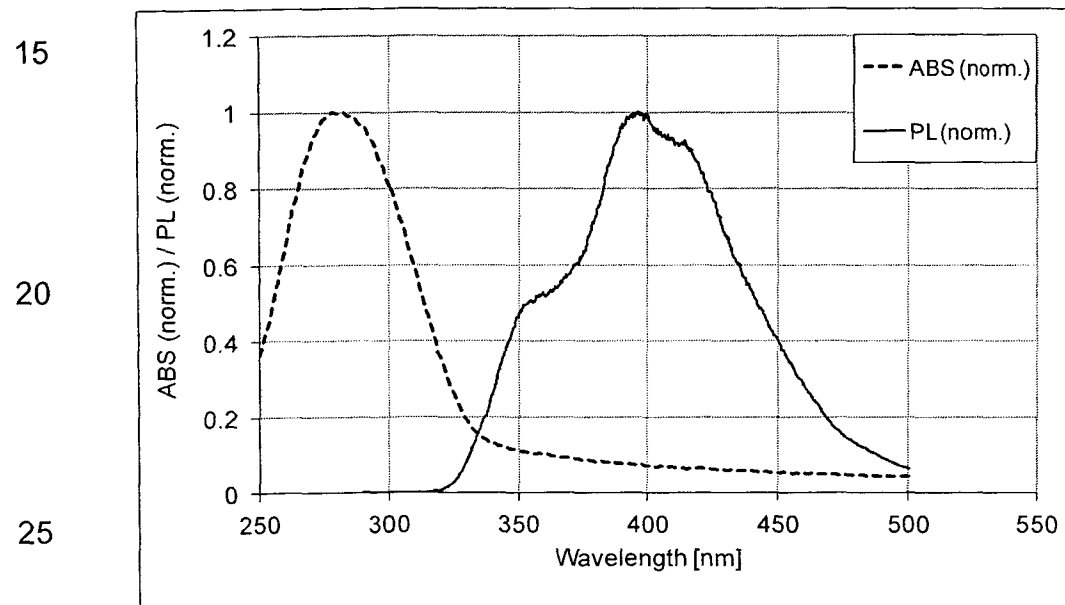


Abbildung 21

30

35

- 11/11-

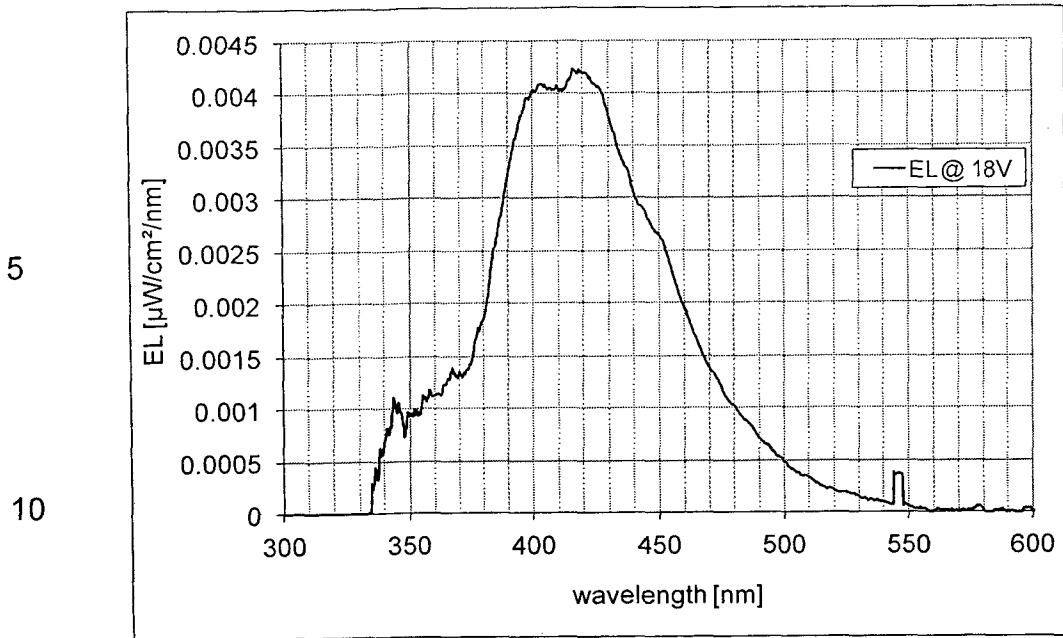


Abbildung 22

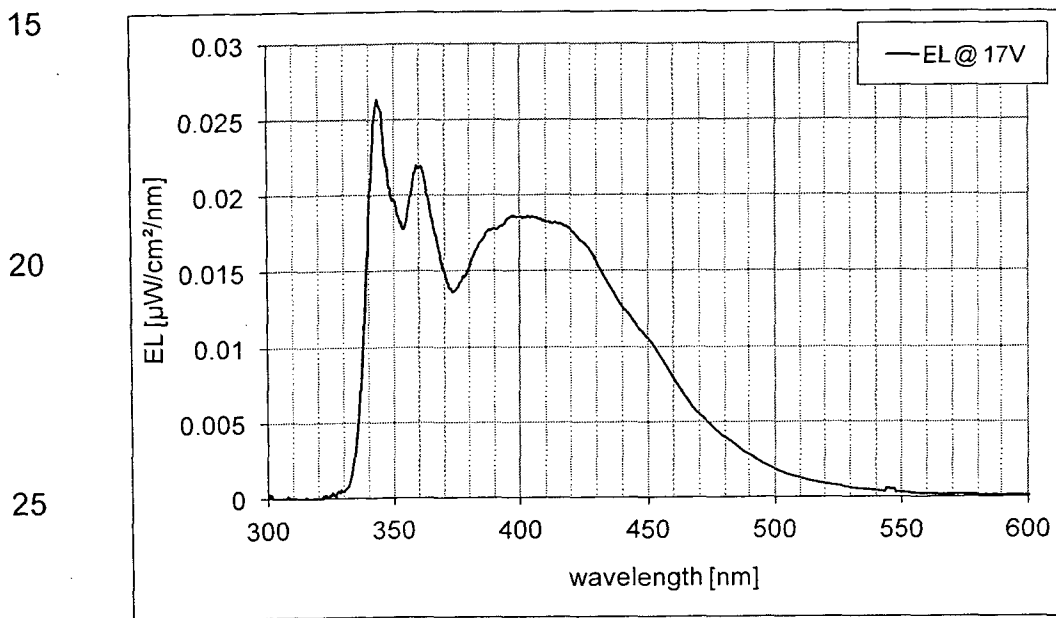


Abbildung 23

30

35