

(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
8. November 2012 (08.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/149992 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

F25D 27/00 (2006.01) *A23L 3/26* (2006.01)
A23B 4/015 (2006.01) *A23L 3/005* (2006.01)
A23B 5/015 (2006.01) *A23L 3/28* (2006.01)
A23B 7/015 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/001509

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. April 2012 (05.04.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11003647.2 4. Mai 2011 (04.05.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EBERLE, Thomas** [DE/DE]; Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE).
BUCHHOLZ, Herwig [DE/DE]; Dielmannstrasse 33, 60599 Frankfurt am Main (DE). **PAN, Junyou** [CN/DE]; Hansaallee 130, 60320 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: DEVICE FOR PRESERVING FRESH GOODS

(54) Bezeichnung : VORRICHTUNG ZUR AUFBEWAHRUNG VON FRISCHWAREN

(57) Abstract: The invention relates to a device for preserving fresh goods, wherein the interior of the device can be irradiated with light. The invention further relates to the use of an organic electroluminescence device for irradiating fresh goods.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Aufbewahrung Frischwaren, wobei der Innenraum der Vorrichtung mit Licht bestrahlt werden kann. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zur Bestrahlung von Frischwaren.



WO 2012/149992 A1

Vorrichtung zur Aufbewahrung von Frischwaren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung zur Aufbewahrung von Frischwaren, wobei der Innenraum der Vorrichtung mit Licht bestrahlt werden kann. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die
5 Verwendung einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zur Bestrahlung von Frischwaren.

Die Aufbewahrung und Konservierung von Frischwaren, insbesondere bei längerer Lagerung und beim Transport, stellt eine technisch noch nicht
10 zufriedenstellend gelöste Aufgabe dar. Die im Stand der Technik bekannten Vorrichtungen sind zwar in der Lage, Frischwaren durch Kühlung, Begasung mit Schutzgas oder Ausschluss von Luft über längere Zeit zu konservieren, jedoch sind dazu ein hoher Energieaufwand und/oder eine aufwändige und dadurch teure und potentiell
15 störungsanfällige apparative Ausstattung erforderlich.

Verzichtet man auf die oben genannten Techniken zur Konservierung und/oder Frischhaltung, so treten bei Frischwaren innerhalb kürzester Zeit biologische Abbauprozesse, bedingt durch Keimbildung und -vermehrung
20 sowie Besiedelung mit Schimmelpilzen auf. Haben diese Abbauprozesse ein bestimmtes Stadium erreicht, so ist die Frischware für menschlichen Gebrauch und/oder als Tierfutter nicht mehr geeignet und muss vernichtet werden. Der auf diese Weise eintretende Wertverlust kann in kürzester Zeit beträchtliche Ausmaße annehmen und stellt für den Landwirt,
25 Lebensmittelproduzenten, Futtermittelproduzenten bzw. Nahrungsmittelanbieter ein erstzunehmendes betriebliches Risiko dar.

Auch im gastronomischen Bereich, insbesondere in Großküchen von Gaststätten, Kantinen und Schnellrestaurants, ist die oben genannte
30 Problematik von hoher Relevanz.

Es besteht daher Bedarf an Verfahren und Vorrichtungen zur Konservierung von Lebensmitteln, welche hoch effizient wirken und gleichzeitig einen geringen Energie- und/oder apparativen Aufwand
35 erfordern.

- 2 -

Unter dem Begriff Frischwaren werden im Rahmen der vorliegenden
Anmeldung alle Arten von verderblichen Waren zum Gebrauch oder
Verzehr durch Menschen oder Tiere verstanden. Insbesondere werden
unter Frischwaren Produkte pflanzlichen oder tierischen Ursprungs wie
5 beispielsweise Obst, Gemüse, Getreide, Fleisch, Fisch oder Milch
verstanden. Weiterhin werden unter dem Begriff Frischwaren Trinkwasser,
verderbliche Getränke sowie weiterverarbeitete pflanzliche oder tierische
Produkte, wie zum Beispiel Pflanzenfette und -öle, Butter und andere
Milchprodukte verstanden. Weiterhin werden unter dem Begriff
10 Frischwaren auch zubereitete verderbliche Gerichte, wie zum Beispiel
Desserts, Eierspeisen, Suppen und Ähnliches verstanden.

Unter Schimmelpilzen werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung
alle Arten von Pilzen verstanden, welche in Form von Filamenten
15 wachsen, insbesondere solche Pilze, welche mangelhaft konservierte
Lebensmittel befallen. Nochmals insbesondere werden darunter Pilze
verstanden, welche Mycotoxine bilden.

Weiterhin von Bedeutung bei der Aufbewahrung von Frischwaren ist die
20 Tatsache, dass bestimmte Schimmelpilzarten, welche mangelhaft
konservierte Frischwaren besiedeln, toxische Substanzen absondern.
Diese toxischen Substanzen werden zusammenfassend als Mycotoxine
bezeichnet. Einige Mycotoxine, wie beispielsweise Aflatoxin B1 und die
Mutterkornalkaloide, wirken auf den Menschen in geringer Dosis hoch
25 giftig. Die Problematik der Mycotoxinbildung auf verschimmelten
Lebensmitteln wird dadurch noch verschärft, dass viele Mycotoxine
biologisch nur langsam abbaubar sind und auch durch Erhitzen nicht
zerstört werden.

30 Es besteht daher Bedarf an Verfahren und Vorrichtungen, welche die
Schimmelpilzbildung auf Frischwaren verhindern oder verzögern.
Weiterhin besteht Bedarf an Verfahren oder Vorrichtungen, welche die
Bildung von Mycotoxinen durch Schimmelpilze verhindern oder
herabsetzen. Die Verringerung der Mycotoxinbildung kann prinzipiell
35 einerseits über eine allgemeine Verringerung der Menge an Mycotoxin

- 3 -

bildenden Schimmelpilzen erreicht werden, was zur Folge hat, dass weniger Mycotoxin gebildet wird (indirekte Verringerung der Mycotoxinbildung), andererseits über eine Inhibition der Mycotoxinbildung bei den vorhandenen Schimmelpilzen (direkte Verringerung der Mycotoxinbildung).

5

In diesem Zusammenhang wurde in einer wissenschaftlichen Grundlagenarbeit (P. Häggblom et al., Appl. Environ. Microbiol. 1979, 1074-1077) gefunden, dass Blaulicht die Bildung der Mycotoxine Alternariol und Alternariol-Methylether durch den Schimmelpilz *A. alternata* signifikant verringert. Eine allgemeine Herabsetzung des Schimmelpilzwachstums wurde dabei jedoch nicht beobachtet.

10

Im Stand der Technik sind Vorrichtungen und Verfahren zur Lagerung von Frischwaren bekannt, in denen die Haltbarkeit der Frischwaren durch Bestrahlung mit Licht erhöht wird. Beispielsweise wird in GB 2437171 A ein Verfahren zur Konservierung von Frischwaren offenbart, bei dem die Waren mit sichtbarem Licht bestrahlt werden. Zur Bestrahlung werden Punktlichtquellen, wahlweise in Kombination mit Reflektoren, offenbart. Es wird weiterhin angegeben, dass durch Bestrahlung gemäß dem Verfahren der Anmeldung die Gesamt-Keimzahl (total viability count) um eine oder sogar mehrere Größenordnungen reduziert werden kann. Spezielle Apparaturen zur Ausführung des Verfahrens der GB 2437171 A werden in GB 2444082 A und GB 2402037 A offenbart.

15

20

Weiterhin wird in JP 2009000054 A eine Vorrichtung zur Aufbewahrung von Getreide beschrieben, bei der durch Bestrahlung mit Licht das Verderben des Getreides verhindert wird. Durch Verwendung von diffusen Reflektoren an den Innenseiten der Vorrichtung wird mit einer einzigen Punktlichtquelle erreicht, dass das im Innenraum angeordnete Getreide von allen Seiten beleuchtet wird.

25

30

Es stellt jedoch einen Nachteil der genannten, im Stand der Technik bekannten Vorrichtungen dar, dass diese das Vorhandensein von Spiegeln und Reflektoren im Innenraum erfordern. Alternativ können gemäß dem Stand der Technik gemäß den oben genannten

35

- 4 -

GB 2437171 A, GB 2444082 A und GB 2402037 A auch eine Vielzahl von Lichtquellen statt einiger weniger oder einer einzigen Lichtquelle im Innenraum angebracht werden. Dies wäre jedoch mit sehr hohem Aufwand und Kosten verbunden und daher unwirtschaftlich.

5 Es liegt daher die technische Aufgabe vor, die oben genannten Nachteile zu vermeiden.

Weiterhin liegt die technische Aufgabe vor, eine wirtschaftliche und kostengünstige Ausführungsform zur Beleuchtung des Innenraums von
10 Vorrichtungen zur Aufbewahrung von Frischwaren zu realisieren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun gefunden, dass durch Verwendung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zur Bestrahlung des Innenraums der Vorrichtungen die genannte technische
15 Aufgabe auf einfache und effiziente Weise gelöst werden kann.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist, dass größere zusammenhängende Flächen damit bedeckt werden können.
20

Weiterhin können die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen in Faserform vorliegen (Fiber-OLEDs oder Fiber-OLECs, vgl. Ausführungen in späteren Abschnitten), wodurch beispielsweise in Behältnissen mit dichter Packung des Lagerguts eine weitgehend gleichmäßige Bestrahlung
25 aller Teile des Lagerguts erreicht werden kann. Solche Fälle können unter anderem bei Behältnissen mit kleinteiligen Frischwaren, wie beispielsweise Früchten, Getreidekörnern u. ä. auftreten, welche bei Bestrahlung mit einer einzigen, das Lagergut nicht durchdringenden Lichtquelle, nicht gleichmäßig beleuchtet werden können.

30 Die gefundene technische Lösung ist weiterhin energieeffizient und vermeidet eine unerwünschte Aufheizung des Innenraums der Vorrichtung, wie sie mit konventionellen Leuchtmitteln, wie zum Beispiel Glühlampen oder Halogenleuchten, erfolgt.
35

- 5 -

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Vorrichtung zur Aufbewahrung von Frischwaren, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthält, welche den Innenraum der Vorrichtung mit Licht ausgewählt aus UV-A-Licht, VIS-Licht und NIR-Licht bestrahlen.

5

Unter einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens zwei Elektroden sowie eine oder mehrere zwischen den Elektroden angeordnete organische Schichten enthält. Unter einer organischen Schicht wird dabei eine Schicht enthaltend beliebige organische Verbindungen verstanden, bevorzugt aromatische organische Verbindungen und/oder Metallkomplexe. Bei Anlegen einer Spannung an den Elektroden der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung erfolgt Lumineszenz ausgehend von einer oder mehreren Verbindungen der organischen Schicht.

10
15

Insbesondere wird unter einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche ausgewählt ist aus organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Transistoren (OLEETs) und organischen Laserdioden (O-Lasern). Für bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann es bevorzugt sein, dass die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen in Faserform vorliegen. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang organische lichtemittierende Dioden in Faserform (Fiber-OLEDs) und organische lichtemittierende elektrochemische Zellen in Faserform (Fiber-OLECs).

20

25

Für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung wird unter den Begriffen UV-A-Licht, VIS-Licht und NIR-Licht gemäß einer üblichen Definition verstanden, dass UV-A-Licht elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge von 320 bis 380 nm darstellt, VIS-Licht elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge von 380 bis 780 nm darstellt und NIR-Licht

30
35

- 6 -

elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge von 780 bis 3000 nm darstellt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann ein beliebiges Behältnis zur Aufbewahrung von Frischwaren darstellen. Bevorzugt ist die Vorrichtung
5 dicht verschließbar, beispielsweise über eine Klappe oder Tür, welche zur Befüllung der Vorrichtung und zur Entnahme von Lagergut geöffnet werden kann, im ständigen Betrieb der Vorrichtung jedoch geschlossen ist.

Bevorzugte Ausführungsformen solcher Vorrichtungen stellen Truhen,
10 Kisten, Lagerschränke, insbesondere Kühlschränke, tragbare Boxen, insbesondere Kühlboxen und Frischeboxen dar. Von der Erfindung sind jedoch auch große Behältnisse wie beispielweise Futtermittelsilos und Getreidesilos umfasst. Weiterhin umfasst sind Verpackungen, welche mehrfach verwendbar sind oder auch Wegwerfverpackungen darstellen
15 können, wie beispielsweise Butterdosen oder Verpackungen für Frischkäse, Aufschnitt und andere leicht verderbliche Frischwaren.

Bevorzugt sind Vorrichtungen mit einem Innenraumvolumen von weniger als 1000 L, besonders bevorzugt weniger als 500 L, ganz besonders
20 bevorzugt weniger als 300 L. Weiterhin bevorzugt sind Vorrichtungen mit einem Innenraumvolumen von mehr als 100 mL, besonders bevorzugt mehr als 500 mL. Nochmals weiterhin bevorzugt sind Vorrichtungen mit einem Innenraumvolumen von 100 mL bis 100 L, besonders bevorzugt 500 mL bis 50 L.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Vorrichtung kühlbar. Dies kann mittels direktem Stromanschluss oder über Akku- oder Batteriebetrieb erreicht werden. Weiterhin kann die Vorrichtung, insbesondere wenn sie für mobilen Betrieb konstruiert wurde, statt mittels
30 aktiver Kühlung passiv gekühlt werden, beispielsweise durch das Einbringen von Kühlakkus. Die Vorrichtung ist bei Betrieb unter Kühlung bevorzugt wärmeisoliert ausgeführt. Dem Fachmann sind in dieser Beziehung eine Vielzahl von möglichen Varianten zur Wärmeisolierung
35 bekannt.

- 7 -

Bevorzugt wird die Vorrichtung bei einer Temperatur ihres Innenraums von höher als $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt höher als $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ganz besonders bevorzugt höher als $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, betrieben.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Vorrichtung bei einer Temperatur zwischen $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt zwischen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben.

10 Frischwaren, welche in der Vorrichtung gelagert werden können, sind allgemein alle, welche oben unter der Definition von Frischwaren im Rahmen der vorliegenden Anmeldung angegeben sind. Bevorzugte Frischwaren sind Milch, beliebige Milchprodukte wie Käse, Frischkäse, Yoghurt und Sahne, Fleisch in roher und verarbeiteter Form, Fisch in roher und verarbeiteter Form, Meeresfrüchte in roher und verarbeiteter Form, pflanzliche Produkte wie Obst und Gemüse sowie verderbliche Getränke
15 und zubereitete verderbliche Gerichte, wie beispielsweise Desserts, Eierspeisen und Suppen. Pflanzliche Produkte umfassen Gemüse, wie beispielsweise Tomaten, Salat, Gurken, Kartoffeln und Zwiebeln, sowie Obst, wie beispielsweise Bananen, Kiwis, Orangen, Äpfel, Pflaumen, aber auch pflanzliche Öle sowie Produkte wie Getreidekörner, Maiskörner und
20 andere essbare Pflanzenteile. Bevorzugte Frischwaren zur Lagerung in der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind leicht verderbliche Waren, welche typischerweise eine Haltbarkeit von weniger als 10 Tagen bei Zimmertemperatur aufweisen und weiterhin typischerweise unter Kühlung aufbewahrt werden, wie beispielsweise Milchprodukte, stark
25 wasserhaltiges Gemüse wie zum Beispiel Tomaten und frischer Salat, rohes Fleisch und verarbeitete Fleischprodukte, roher Fisch und verarbeitete Fischprodukte sowie zubereitete verderbliche Gerichte und Fertigspeisen.

30 Weiterhin bevorzugt bedecken die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine Fläche von mindestens $1/20$ der Gesamtinnenfläche der Vorrichtung, besonders bevorzugt mindestens $1/10$ der Gesamtinnenfläche, ganz besonders bevorzugt mindestens $1/5$ der Gesamtinnenfläche, noch stärker bevorzugt mindestens $1/3$ der
35 Gesamtinnenfläche. Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen

- 8 -

können auch die gesamte Innenfläche der erfindungsgemäßen
Vorrichtung bedecken.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist jede der
organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche den Innenraum der
erfindungsgemäßen Vorrichtung beleuchten, als zusammenhängende
Flächenlichtquelle eine Ausdehnung von mindestens 5 cm^2 auf.
Besonders bevorzugt weist sie eine Ausdehnung von 10 cm^2 bis 500 cm^2 ,
noch stärker bevorzugt von 20 bis 100 cm^2 auf.

10 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist in einer bevorzugten
Ausführungsform an mindestens einer der Innenflächen der
erfindungsgemäßen Vorrichtung angebracht, besonders bevorzugt an zwei
Innenflächen, ganz besonders bevorzugt an zwei einander
gegenüberliegenden Innenflächen, wie beispielsweise linke und rechte
15 Seitenfläche einer quaderförmigen Vorrichtung oder innere Ober- und
Unterseite einer quaderförmigen Vorrichtung. Ist die erfindungsgemäße
Vorrichtung in Fächer oder Kompartimente unterteilt, so kann es bevorzugt
sein, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung in oder auf den
Kompartimentböden oder -deckeln angebracht ist.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform weist die organische
Elektrolumineszenzvorrichtung eine flächige Gestalt auf und stellt eine
Flächenlichtquelle dar. Sie kann jedoch auch, insbesondere wenn es sich
um eine Fiber-OLED oder eine Fiber-OLEC handelt, in Form von Fasern
25 vorliegen, welche in den Raum hineinragen und somit eine
dreidimensionale Ausdehnung aufweisen.

Es kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sein, wenn die
organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus vielen kleineren
30 Flächenlichtquellen aufgebaut ist, welche zusammen eine größere Fläche
bilden. Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist erfindungsgemäß
bevorzugt flexibel und biegsam und kann beispielsweise in Form einer
haltbaren Folie auf die Innenfläche der Vorrichtung aufgebracht werden.
Weist die Vorrichtung Oberflächen aus transparentem Material auf, kann
35 es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die organische

Elektrolumineszenzvorrichtung nicht auf der Oberfläche, sondern im Inneren des Materials, welche eine Innenfläche der Vorrichtung bildet, angebracht ist. Beispielsweise kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung in einer transparenten Tür oder Öffnung, einer transparenten Seitenfläche oder in einem transparenten Boden der Vorrichtung, insbesondere wenn die Vorrichtung mehrere Böden und/oder Fächer aufweist, angebracht sein. Weiterhin kann es bevorzugt sein, aus Design- oder anderen Gründen die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen in Form von Mustern, Figuren oder Schriftzügen in der erfindungsgemäßen Vorrichtung anzuordnen.

5

10

15

20

25

30

35

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen Licht im UV-A und VIS-Bereich des elektromagnetischen Spektrums emittieren. Besonders bevorzugt emittieren sie zum überwiegenden Teil Licht in einem Wellenlängenbereich von 320 bis 500 nm sowie von 600 bis 780 nm, ganz besonders bevorzugt emittieren sie zum überwiegenden Teil Licht in einem Wellenlängenbereich von 320 bis 500 nm. Weiterhin bevorzugt ist es, wenn die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen kombiniert blaues und rotes Licht emittieren. Nochmals weiterhin ist es bevorzugt, wenn die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen kombiniert UV-A-Licht und rotes Licht emittiert. Unter blauem Licht wird dabei Licht einer Wellenlänge von 380 bis 490 nm verstanden, und unter rotem Licht wird dabei Licht einer Wellenlänge von 650 bis 780 nm verstanden. UV-A-Licht wurde bereits in einem vorangegangenen Abschnitt definiert. Unter dem Begriff „zum überwiegenden Teil“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass mehr als 80% des emittierten Lichts in dem genannten Wellenlängenbereich liegt. Bevorzugt wird darunter verstanden, dass mehr als 90 % des emittierten Lichts in dem genannten Wellenlängenbereich liegt, ganz besonders bevorzugt mehr als 95 % des emittierten Lichts. Unter emittiertem Licht wird dabei UV-A und VIS-Licht verstanden.

Die kombinierte Emission verschiedener Farben kann durch Kombination verschiedener emittierender Schichten in einer einzelnen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung oder durch Kombination verschiedener organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen erreicht werden. Weiterhin

- 10 -

können bei Fiber-OLEDs oder Fiber-OLECs verschiedene Segmente der Faser Licht unterschiedlicher Wellenlänge emittieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Frischware, welche sich in der Vorrichtung befindet, durch die organischen
5 Elektrolumineszenzvorrichtungen mit einer Bestrahlungsstärke von 5 bis 2000 $\mu\text{E} / \text{m}^2 / \text{s}$ bestrahlt. Besonders bevorzugt wird die Frischware mit einer Beleuchtungsstärke von 5 bis 1000 $\mu\text{E} / \text{m}^2 / \text{s}$, ganz besonders bevorzugt mit einer Beleuchtungsstärke von 5 bis 500 $\mu\text{E} / \text{m}^2 / \text{s}$ bestrahlt. Die Einheit Einstein (E) steht hierbei für 1 mol Photonen.

10 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, von denen eine oder mehrere in der Vorrichtung vorhanden sein können, eine Gesamt-Leuchtstärke von 100 bis 10000 Cd/m^2 auf. Besonders bevorzugt weisen
15 sie eine Gesamt-Leuchtstärke von 200 bis 5000 Cd/m^2 auf, ganz besonders bevorzugt eine Gesamt-Leuchtstärke von 300 bis 1000 Cd/m^2 .

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann kontinuierlich in der erfindungsgemäßen Vorrichtung betrieben werden, so dass sie im
20 angeschalteten Zustand ständig gleichmäßig Licht emittiert. In einer alternativen Ausführungsform wird die organische Elektrolumineszenzvorrichtung nicht kontinuierlich betrieben, sondern emittiert Lichtpulse einer definierten Dauer, beispielsweise einer Dauer von einigen Millisekunden bis Sekunden.

25 Erfindungsgemäß verringert oder verzögert die Vorrichtung die Bildung von Schimmelpilzbelägen auf den eingelagerten Frischwaren, insbesondere im Vergleich zu Vorrichtungen, in welchen die Frischwaren nicht mit Licht bestrahlt werden. Bevorzugt wird mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung
30 eine Reduzierung des Schimmelpilzbefalls um mehr als 50 %, besonders bevorzugt um mehr als 80 %, ganz besonders bevorzugt um mehr als 90 % verglichen mit der Lagerung ohne Bestrahlung mit Licht erreicht.

35

- 11 -

Der Schimmelpilzbefall kann dabei mittels dem Fachmann bekannten Verfahren quantitativ ermittelt werden, beispielsweise durch Messung des Total Viable Count.

5 Weiterhin wird mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung eine Verlängerung der Haltbarkeit der eingelagerten Frischwaren erzielt, indem die Bildung eines sichtbaren Schimmelpilzbefalls verzögert wird. Bevorzugt wird die durchschnittliche Lagerungsdauer bis zum sichtbaren Befall mit Schimmelpilz um 50 % erhöht, besonders bevorzugt um 100 %, ganz besonders bevorzugt um 200 %. Vergleichswert ist hierbei die Lagerung
10 ohne Bestrahlung mit Licht.

Unter sichtbarem Schimmelpilzbefall wird dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein mit bloßem Auge erkennbarer Befall verstanden.
15

Durch die Verringerung der Schimmelpilzbildung, welche durch die Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung erreicht wird, wird weiterhin auch eine Verringerung der Mycotoxinbildung auf den Frischwaren erreicht.
20

Bei geeigneter Ausführung der Vorrichtung, insbesondere bei Verwendung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, welche im UV-A-Bereich emittieren, kann die Bildung von Keimen auf den eingelagerten Frischwaren verringert oder verzögert werden.
25

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche den Innenraum der Vorrichtung beleuchtet, ist wie oben definiert. Bevorzugt ist die organische Elektrolumineszenzvorrichtung im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ausgewählt aus organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs),
30 organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen lichtemittierenden Dioden in Faserform (Fiber-OLEDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen in Faserform (Fiber-OLECs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs) und organischen lichtemittierenden elektrochemischen Transistoren (OLEETs).
35

- 12 -

Besonders bevorzugt ist die organische Elektrolumineszenzvorrichtung ausgewählt aus OLEDs und OLECs.

5 Unter OLEDs werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl organische lichtemittierende Dioden verstanden, welche kleine organische Verbindungen enthalten, als auch solche, welche polymere Verbindungen enthalten. Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung OLEDs, welche mindestens eine polymere Verbindung aufweisen.

10 Allgemein ist es bevorzugt, dass die organische Elektrolumineszenzvorrichtung in der erfindungsgemäßen Vorrichtung mindestens eine polymere Verbindung aufweist.

15 Unter polymeren Verbindungen werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Verbindungen verstanden, welche mindestens drei Wiederholeinheiten aufweisen. Die polymeren Verbindungen im Sinne der vorliegenden Anmeldung können auch eine dendritische Struktur aufweisen oder Dendrimere im Sinne der Definition von M. Fischer et al. (Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 885) sein. Die polymeren Verbindungen weisen bevorzugt 10 bis 10000, besonders bevorzugt 20 bis 5000 und ganz besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf. Das Molekulargewicht der polymeren Verbindungen liegt bevorzugt zwischen 20 10000 und 2000000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 100000 und 1500000 g/mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 200000 und 1000000 g/mol. Das Molekulargewicht der polymeren Verbindungen kann 25 mittels Standardmethoden der Polymerchemie, wie beispielsweise Gelpermeationschromatographie (GPC), ermittelt werden.

30 Unter kleinen organischen Verbindungen werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl Koordinationsverbindungen wie zum Beispiel Metallkomplexe als auch rein organische Verbindungen verstanden, mit der Bedingung, dass diese keine polymeren Verbindungen im Sinne der oben genannten Definition darstellen. Insbesondere werden unter kleinen organischen Verbindungen solche Verbindungen verstanden, welche keine repetitive Struktur aufweisen, das heißt nicht aus 35 Wiederholeinheiten aufgebaut sind. Weiterhin insbesondere werden unter

kleinen organischen Verbindungen solche Verbindungen verstanden, welche ein Molekulargewicht von weniger als 4000 g/mol, bevorzugt weniger als 3000 g/mol und besonders bevorzugt weniger als 2000 g/mol aufweisen.

5 Der allgemeine Aufbau von OLEDs ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben. Weiterhin sind in WO 2004/058911 typische Strukturen von OLEDs, welche kleine organische Verbindungen enthalten, offenbart, und in WO 2008/011953 sind typische Strukturen von OLEDs, welche polymere Verbindungen
10 enthalten, offenbart.

OLEDs weisen im Allgemeinen eine Schichtstruktur auf, wobei die einzelnen Schichten unterschiedliche Funktionen ausüben. OLEDs gemäß der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugt die folgende Schichtabfolge
15 auf:

- optional eine erste Substratschicht
- eine Anode
- optional eine Lochinjektionsschicht
- optional eine Lochtransportschicht und/oder eine
20 Elektronenblockierschicht
- eine emittierende Schicht
- optional eine Elektronentransportschicht und/oder eine Lochblockierschicht
- optional eine Elektroneninjectionsschicht
- 25 - eine Kathode
- optional eine zweite Substratschicht.

Weiterhin können die OLEDs gemäß der vorliegenden Erfindung eine Excitonenblockierschicht enthalten, welche sich zwischen der
30 emittierenden Schicht und einer der Elektroden befindet. Weiterhin können die OLEDs noch zusätzliche Schichten enthalten, beispielsweise Ladungserzeugungsschichten, Auskopplungsschichten, Pufferschichten (buffer layers), Zwischenschichten (interlayers) und/oder organische oder anorganische p/n-Übergänge.

35

Weiterhin können jeweils mehr als eine der oben angegebenen Schichttypen in einer OLED vorhanden sein, beispielsweise mehrere emittierende Schichten.

5 Sind mehrere emittierende Schichten vorhanden, sind bevorzugt zwei oder drei unterschiedliche emittierende Schichten vorhanden, welche Licht unterschiedlicher Wellenlänge emittieren, beispielsweise blaues und rotes Licht oder UV-A-Licht und rotes Licht. Die Emission von Licht unterschiedlicher Wellenlänge wird bevorzugt durch die Verwendung unterschiedlicher Emitterverbindungen in den jeweiligen emittierenden Schichten erreicht.

10 OLEDs, welche polymere Verbindungen in der emittierenden Schicht enthalten, umfassen bevorzugt nicht alle der oben angegebenen möglichen Schichten. Eine bevorzugte Ausführungsform für solche OLEDs umfasst neben einer Substratschicht die folgende Schichtenfolge: Anode / Lochinjektionsschicht oder Pufferschicht / Zwischenschicht / emittierende Schicht / Kathode. Die Zwischenschicht weist dabei bevorzugt sowohl lochtransportierende als auch elektronen-

20

OLEDs, welche keine polymeren Verbindungen in der emittierenden Schicht aufweisen, weisen bevorzugt neben einer Substratschicht die folgenden Schichten auf:

25 Anode / Lochtransportschicht / emittierende Schicht / Elektronentransportschicht / Kathode.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass zusätzlich eine Elektronenblockierschicht zwischen der Lochtransportschicht und der emittierenden Schicht vorhanden ist. Weiterhin kann es bevorzugt sein, dass zusätzliche Schichten ausgewählt aus den oben angegebenen Schichten vorhanden sind, beispielsweise eine Zwischenschicht oder eine Lochinjektionsschicht.

30

Enthält die OLED polymere Verbindungen, enthalten diese bevorzugt Struktureinheiten, wie sie in WO 2002/077060 und WO 2005/014689 detailliert offenbart sind.

35

Die im Folgenden angegebenen bevorzugten Ausführungsformen von polymeren Verbindungen gelten nicht nur für OLEDs, sondern allgemein für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung als bevorzugt.

- 5 Die polymeren Verbindungen enthalten bevorzugt unterschiedliche Struktureinheiten, wobei die unterschiedlichen Struktureinheiten unterschiedliche Funktionen aufweisen können, beispielsweise lochinjizierende Funktion, lochtransportierende Funktion, emittierende Funktion, elektronentransportierende Funktion oder elektroneninjizierende Funktion. Durch Wahl geeigneter Struktureinheiten können die
10 gewünschten Eigenschaften der polymeren Verbindung eingestellt werden.

Die Struktureinheiten der polymeren Verbindungen können bevorzugt den folgenden Gruppen zugeordnet werden:

- 15
- Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften der Polymere beeinflussen;
 - Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften der Polymere
20 beeinflussen;
 - Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
 - Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Phosphoreszenz statt Fluoreszenz erhalten
25 werden kann;
 - Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand oder einem anderen Zustand mit höherer Spinquantenzahl verbessern;
 - Gruppe 6: Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden
30 Polymere beeinflussen;
 - Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (backbone) verwendet werden;
 - Gruppe 8: Einheiten, welche die Filmmorphologie und/oder die Rheologie der resultierenden Polymere beeinflussen.
- 35

Struktureinheiten aus der Gruppe 1, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und
5 Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital).

Struktureinheiten aus der Gruppe 2, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-,
10 Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital).

15 Es kann bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus der Gruppe 3 enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen (also Einheiten aus Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind oder
20 Strukturen enthalten sind, die sowohl die Lochmobilität als auch die Elektronenmobilität erhöhen. Einige dieser Einheiten können als Emitter dienen und verschieben die Emissionsfarbe ins Grüne, Gelbe oder Rote. Ihre Verwendung eignet sich also beispielsweise für die Erzeugung anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

25 Struktureinheiten der Gruppe 4, so genannte Phosphoreszenz-Emitter-Einheiten, sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand oder einem anderen Zustand mit höherer Spinquantenzahl über einen spin-verbotenen Übergang Licht
30 emittieren können, also Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Unter einer Phosphoreszenz-Emitter-Einheit versteht man im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Verbindung, die einen Phosphoreszenz-Emitter umfasst. Hierzu wird auf die in einem folgenden Absatz angegebene Definition von

35

phosphoreszierenden und fluoreszierenden Emitterverbindungen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung verwiesen.

Als Struktureinheiten der Gruppe 4 eignen sich insbesondere Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle enthalten, die die oben genannte Bedingung erfüllen. Besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 des Periodensystems (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymere kommen hier z. B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z. B. in WO 2002/068435, WO 2002/081488 und EP 1239526 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in WO 2002/068435 und in WO 2005/042548 beschrieben. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, Phosphoreszenz-Emitter, die im sichtbaren Spektralbereich (Rot, Grün oder Blau) emittieren, einzusetzen. Der Phosphoreszenz-Emitter kann Teil des Backbones (Grundgerüst) des Polymers sein (d. h. in der Hauptkette des Polymers) oder er kann sich in einer Seitenkette des Polymers befinden.

Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, die den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand oder zu einem anderen Zustand mit höherer Spinquantenzahl verbessern und welche, unterstützend zu den oben genannten Phosphoreszenz-Emitter-Einheiten eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z. B. in WO 2004/070772 und WO 2004/113468 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z. B. in WO 2005/040302 beschrieben werden.

Struktureinheiten der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fallen, d.h. die die Ladungsträgermobilitäten nur wenig beeinflussen, die keine

metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang oder den Übergang in einen Zustand mit höherer Spinquantenzahl haben. Derartige Strukturelemente können die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl-, 4,4''-Bisstyrylaryl-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenyl)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylenderivaten, die vorzugsweise substituiert sind, oder vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarone oder Chinacridone, die vorzugsweise substituiert sind.

Struktureinheiten der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies sind beispielsweise 4,5-Dihydropyren-derivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyren-derivate, Fluoren-derivate, 9,9'-Spirobifluoren-derivate, Phenanthren-derivate, 9,10-Dihydrophenanthren-derivate, 5,7-Dihydrodibenzooxepin-derivate und cis- und trans-Indenofluoren-derivate, aber grundsätzlich auch alle ähnlichen Strukturen, die nach der Polymerisation zu einem konjugierten, verbrückten oder unverbrückten Polyphenyl- oder Poly-Phenyl-Vinyl-Homopolymer führen würden. Auch hier kann die genannte aromatische Struktur Heteroatome wie O, S oder N im Grundkörper oder einer Seitenkette enthalten.

Struktureinheiten der Gruppe 8 sind solche, die die Filmmorphologie und/oder die Rheologie der Polymere beeinflussen, wie z.B. Siloxane, lange Alkylketten oder fluorierte Gruppen, aber auch besonders steife oder

flexible Einheiten, wie z.B. flüssigkristallbildende Einheiten oder vernetzbare Gruppen.

5 Bevorzugterweise umfassen die polymeren Verbindungen zur Verwendung in OLEDs gleichzeitig zwei oder mehr unterschiedliche der oben genannten Struktureinheiten 1 bis 8. Besonders bevorzugt umfassen die polymeren Verbindungen zusätzlich zu einer emittierenden Einheit mindestens eine weitere Einheit ausgewählt aus den oben aufgeführten Gruppen.

10 Wenn die polymeren Verbindungen zur Emission im UV-A-Bereich fähig sein sollen, sind die Verbindungen bevorzugt ausgewählt aus polymeren Verbindungen mit geringer Konjugationslänge, beispielsweise den Spiro-Bifluoren-Polymeren wie publiziert von Wong et al. (Org. Lett. 2005, 7, 5131) und den Fluoren-Polymeren wie publiziert von Chao et al. (Adv. Mat. 15 2005, 17, 992). Weiterhin bevorzugt sind im UV-A-Bereich emittierende polymere Verbindungen ausgewählt aus nichtkonjugierten Polymeren, welche als Struktureinheiten UV-emittierende Einheiten, wie sie später in Zusammenhang mit kleinen organischen UV-Emitter-Verbindungen beschrieben werden, enthalten. Die nichtkonjugierten Polymere können die UV-Emittereinheiten in den Seitenketten enthalten, wie zum Beispiel in JP 20 2005/108556, JP 2005/285661 und JP 2003/338375 offenbart, oder sie können die UV-Emittereinheiten in der Hauptkette enthalten, wie beispielsweise in US 7279702, WO 2010/136111 und WO 2010/136110 offenbart.

25 Die polymeren Verbindungen können erfindungsgemäß statistische Copolymere, Copolymere mit regelloser Verteilung, regioreguläre Copolymere, alternierende Copolymere, Blockcopolymere oder Kombinationen dieser Arten von Polymeren darstellen.

30 Wie die oben genannten Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in WO 2005/014688 beschrieben. Diese wird durch Zitat Bestandteil der Offenbarung der

35

- 20 -

vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass das Polymer auch dendritische Strukturen haben kann.

Die Synthese der oben beschriebenen Einheiten aus den Gruppen 1 bis 8 sowie der weiteren emittierenden Einheiten ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, z.B. in WO 2005/014689, WO 2005/030827 und
5 WO 2005/030828, beschrieben. Diese Dokumente und die darin zitierte Literatur sind durch Zitat Bestandteil der in dieser Anmeldung offenbarten technischen Lehre.

10 Die polymeren Verbindungen können als Reinsubstanzen oder als Mischungen (Blends) eingesetzt werden, wobei die weiteren Bestandteile der Mischungen polymere Verbindungen oder kleine organische Verbindungen darstellen können.

15 Die OLEDs gemäß der vorliegenden Erfindung können weiterhin, wie bereits oben erwähnt, kleine organische Verbindungen enthalten. Diese sind typischerweise unterschiedlich gewählt, je nachdem in welcher Funktionsschicht die jeweilige kleine organische Verbindung eingesetzt werden soll.

20 Die im Folgenden angegebenen bevorzugten Ausführungsformen von kleinen organischen Verbindungen gelten nicht nur für OLEDs, sondern allgemein für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung als bevorzugt.

25 In einer Lochtransport- oder Lochinjektionsschicht werden bevorzugt Verbindungen mit lochtransportierenden Eigenschaften eingesetzt. Insbesondere sind dies Indenofluorenamine und deren Derivate (z. B. gemäß WO 2006/122630 oder WO 2006/100896), Arylamine umfassend
30 Carbazolsubstituenten, wie in EP 1661888 offenbart, Hexaazatriphenylen-derivate, wie beispielsweise in WO 2001/049806 und US 4780536 offenbart, Aminderivate mit kondensierten Aromaten, wie beispielsweise in US 5,061,569 offenbart, Bis-triarylaminoverbindungen, wie beispielsweise in WO 1995/09147, WO 1998/30071, EP 891121, US 5061569, WO
35 06/073054 und EP 650955 offenbart, Arylamino-substituierte

Fluorenderivate, wie beispielsweise in JP 2001/226331 offenbart,
 Monobenzoindenofluorenamine, wie beispielsweise in WO 2008/006449
 offenbart, oder Dibenzoindenofluorenamine, wie beispielsweise in
 WO 2007/140847 offenbart. Weiterhin geeignete Lochtransport- und
 Lochinjektionsmaterialien sind Derivate von Spirobifluorenverbindungen,
 5 wie beispielsweise in EP 676461 offenbart, und Arylamino-substituierte
 Anthracenderivate, wie beispielsweise in JP 2006/253445 offenbart.

Geeignete Lochtransport- oder Lochinjektionsmaterialien sind weiterhin
 beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien.
 10 Weiterhin bevorzugt sind substituierte Derivate dieser Verbindungen.

15

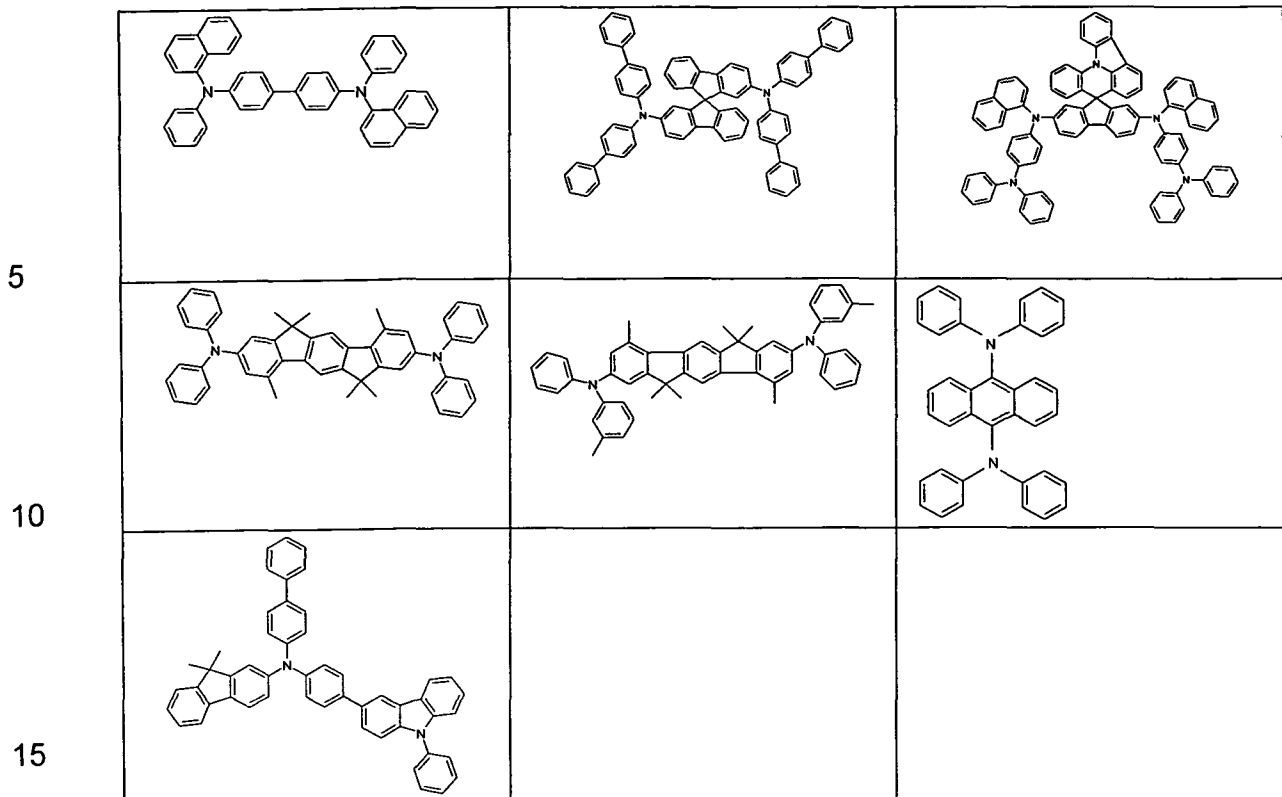
20

25

30

35

- 22 -



In einer Elektronentransportschicht bzw. Elektroneninjectionsschicht werden bevorzugt Verbindungen mit elektronentransportierenden Eigenschaften eingesetzt. Insbesondere sind dies Derivate von Imidazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Oxadiazol, Chinolin, Chinoxalin, Benzimidazol, Triazin, Phenazin, Phenanthrolin, sowie Ketone, Phosphinoxide und Triarylborane. Weiterhin enthalten die Verbindungen mit elektronentransportierenden Eigenschaften bevorzugt Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, und Perylengruppen.

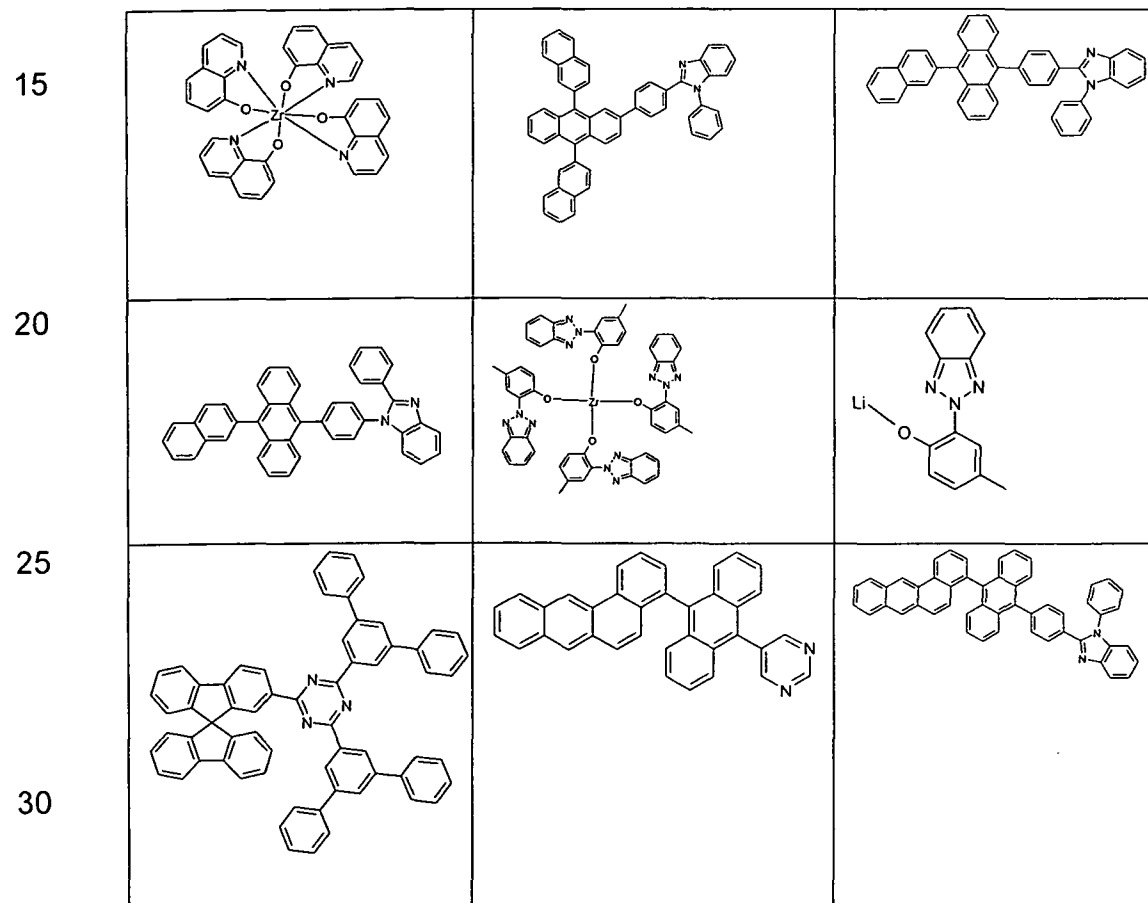
Geeignete Materialien für die Elektronentransportschicht bzw. Elektroneninjectionsschicht sind weiterhin Chelatkomplexe von 8-Hydroxychinolin, zum Beispiel LiQ, AlQ₃, GaQ₃, MgQ₂, ZnQ₂, InQ₃ und ZrQ₄, Derivate von AlQ₃, beispielsweise BAlQ₃, Butadien-Derivate, Benzazole wie beispielsweise 1,3,5-Tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzol (TPBI), Triazine, 1,10-Phenanthroline, Silacyl-Cyclopentadiene, Pyridine, Phenanthroline, beispielsweise BCP und BPhen, 1,3,4-Oxadiazole, Triazole, Triarylborane, Benzimidazole und analoge N-heterocyclische Verbindungen, Silacyclopentadiene, Borane und Galliumoxinoid-

- 23 -

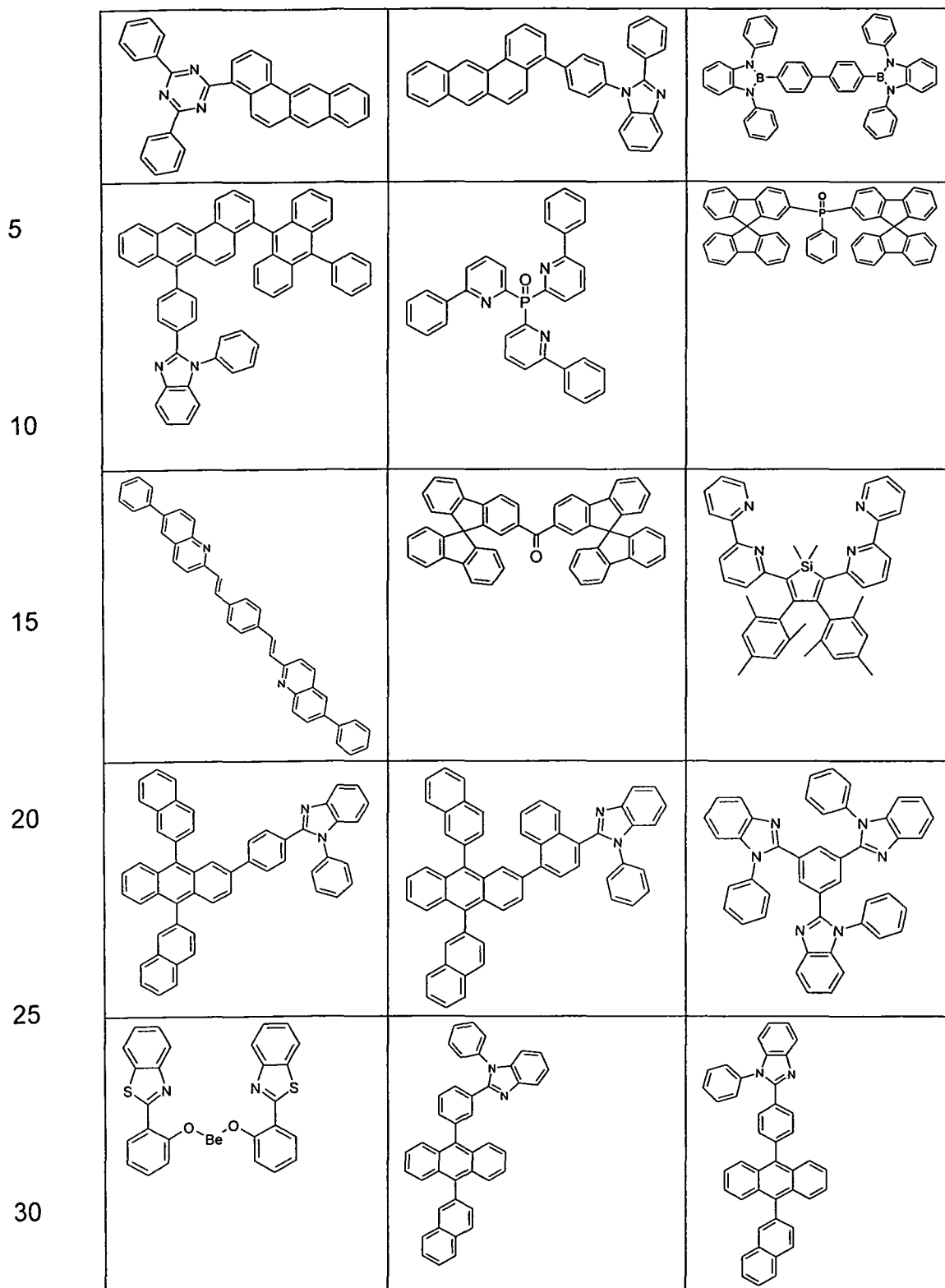
Komplexe, sowie Verbindungen enthaltend Pyren-, Anthracen-, Tetracen-, beispielsweise Rubren-, Fluoren- oder Spirobifluoren-Grundgerüste.

Weiterhin geeignete Materialien für die Elektronentransportschicht bzw. Elektroneninjectionsschicht sind Alkali- und Erdalkalimetallsalze, beispielsweise LiF, Li₂O, NaF, BaO, SrO und CaO, sowie Seltenerdmetalle und Seltenerdmetallsalze, wie beispielsweise Sc, Y, Ce, Th, Yb, YbF₃, ScF₃ und TbF₃.

Geeignete Materialien für die Elektronentransportschicht bzw. Elektroneninjectionsschicht sind weiterhin beispielsweise die in der folgenden Tabelle aufgeführten Materialien. Weiterhin bevorzugt sind substituierte Derivate dieser Verbindungen.

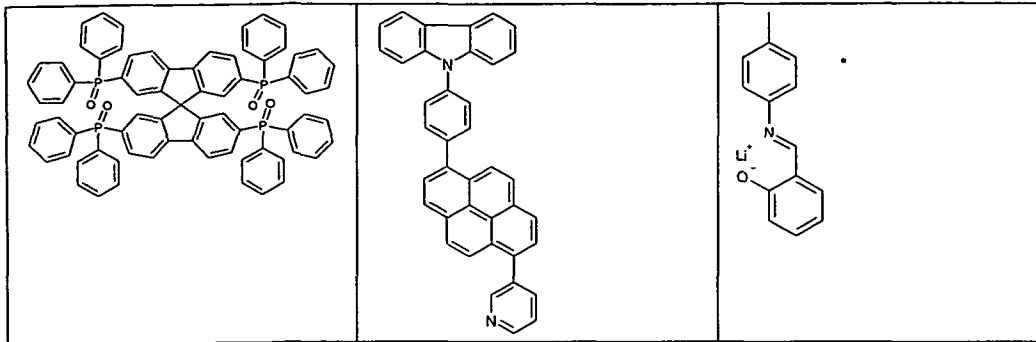


35



- 25 -

5



10

In der emittierenden Schicht der OLED kann eine einzelne Verbindung eingesetzt werden, oder es können mehrere unterschiedliche Verbindungen eingesetzt werden.

15

Werden zwei verschiedene Verbindungen eingesetzt, so stellt im Allgemeinen eine der Verbindungen den Dotanden (die Emitterverbindung) dar, und die andere Verbindung stellt das Matrixmaterial dar.

20

Unter einem Dotanden wird in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der kleinere ist. Entsprechend wird unter einem Matrixmaterial in einem System enthaltend ein Matrixmaterial und einen Dotanden diejenige Komponente verstanden, deren Anteil in der Mischung der größere ist.

25

Eine emittierende Schicht einer OLED kann auch Systeme umfassend mehrere Matrixmaterialien (Mixed-Matrix-Systeme) und/oder mehrere Dotanden enthalten. Auch in diesem Fall sind die Dotanden im Allgemeinen diejenigen Materialien, deren Anteil im System der kleinere ist und die Matrixmaterialien sind diejenigen Materialien, deren Anteil im System der größere ist. In Einzelfällen kann jedoch der Anteil eines einzelnen Matrixmaterials im System kleiner sein als der Anteil eines einzelnen Dotanden.

30

35

Weiterhin können in der emittierenden Schicht einer OLED fluoreszierende Emitterverbindungen oder phosphoreszierende Emitterverbindungen als Dotanden eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die OLED in der erfindungsgemäßen Vorrichtung mindestens eine phosphoreszierende Emitterverbindung auf.

- 26 -

Allgemein ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass die organische Elektrolumineszenzvorrichtung in der erfindungsgemäßen Vorrichtung mindestens eine phosphoreszierende Emitterverbindung aufweist.

5 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es bevorzugt sein, wenn die organische Elektrolumineszenzvorrichtung in der erfindungsgemäßen Vorrichtung mindestens eine fluoreszierende Emitterverbindung aufweist.

10 Unter einer fluoreszierenden Emitterverbindung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Verbindung verstanden, bei welcher die Lichtemission aufgrund eines Übergangs zwischen einem angeregten Singulett-Zustand und dem Grundzustand erfolgt.

15 Unter einer phosphoreszierenden Emitterverbindung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine lumineszierende Verbindung verstanden, welche mindestens ein Übergangsmetall aufweist. Diese Definition umfasst typischerweise Verbindungen, bei denen die Lichtemission durch einen spin-verbotenen Übergang erfolgt, beispielsweise einen Übergang
20 aus einem angeregten Triplettzustand oder einem Zustand mit einer höheren Spinquantenzahl, beispielsweise einem Quintett-Zustand.

Die bevorzugt verwendeten Matrixmaterialien unterscheiden sich
25 typischerweise, je nachdem ob phosphoreszierende oder fluoreszierende Emittermaterialien verwendet werden.

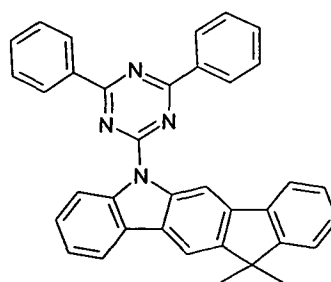
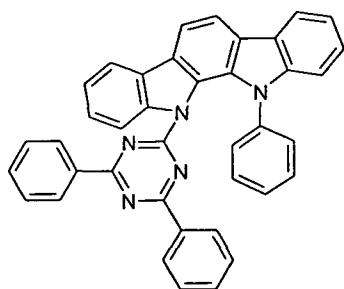
Generell können als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter alle
30 Materialien verwendet werden, die gemäß dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist das Triplett-Niveau des Matrixmaterials höher als das Triplett-Niveau des phosphoreszierenden Emitters.

Geeignete Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter im Rahmen
35 der vorliegenden Erfindung sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B.

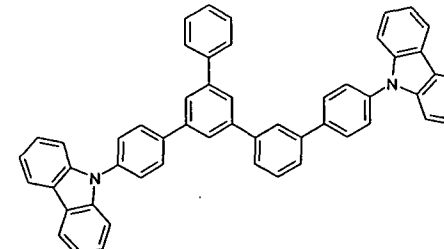
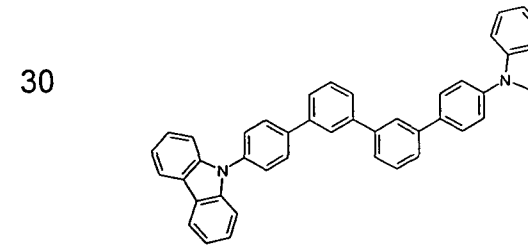
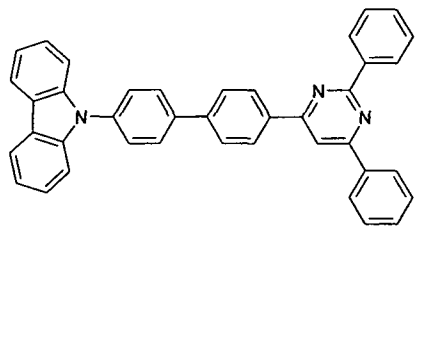
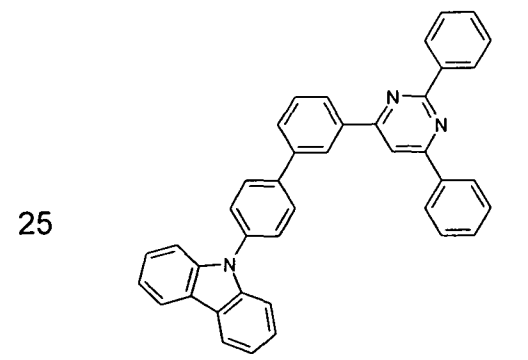
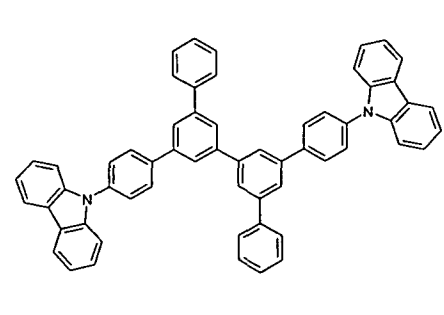
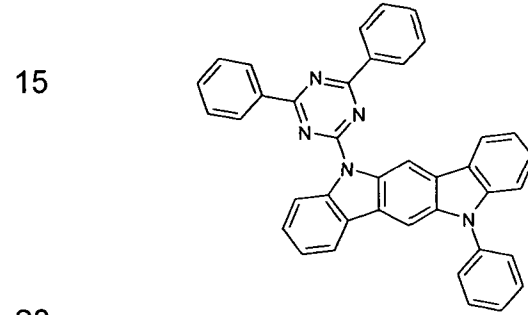
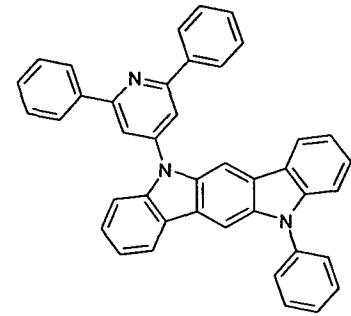
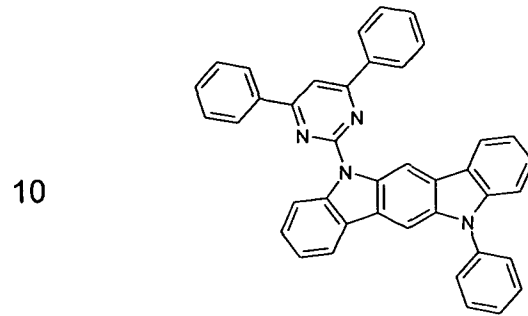
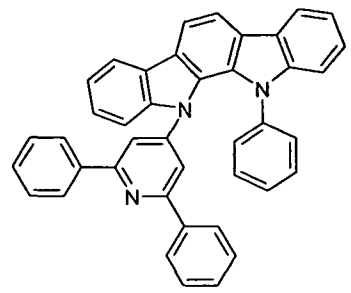
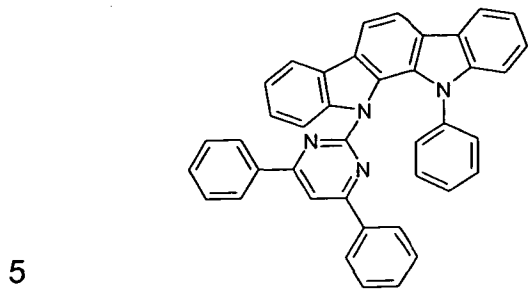
- 27 -

CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Metallkomplexe, bevorzugt Zink-Chinolate, wie in EP 1923448 offenbart, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

Bevorzugte Ausführungsformen von Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emittler sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen sowie substituierte Derivate dieser Verbindungen, wie sie beispielsweise in WO 2010/136109, EP 0906947B1, EP 0908787B1, EP 906948B1, WO 2008/056746A1, WO 2007/063754A1, WO 2008/146839A1, WO 2008/149691A1, US 2004/0209115, US 2004/0209116, US 2007/0087219 A1, US 2007/0087219, EP 652273.

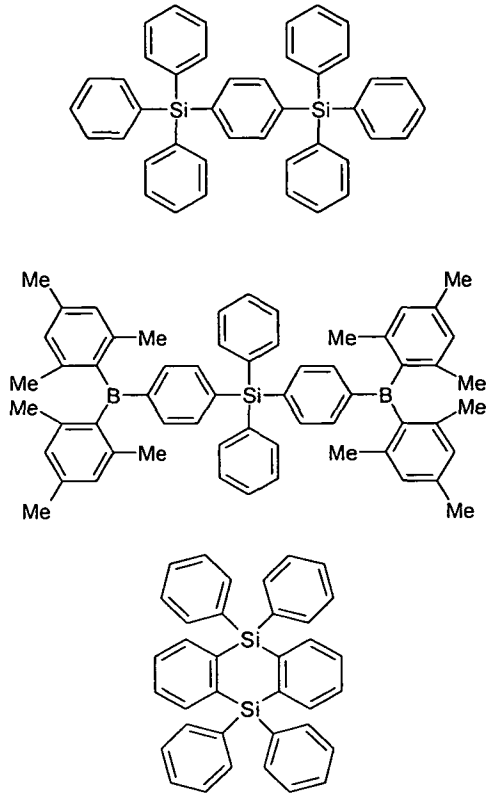
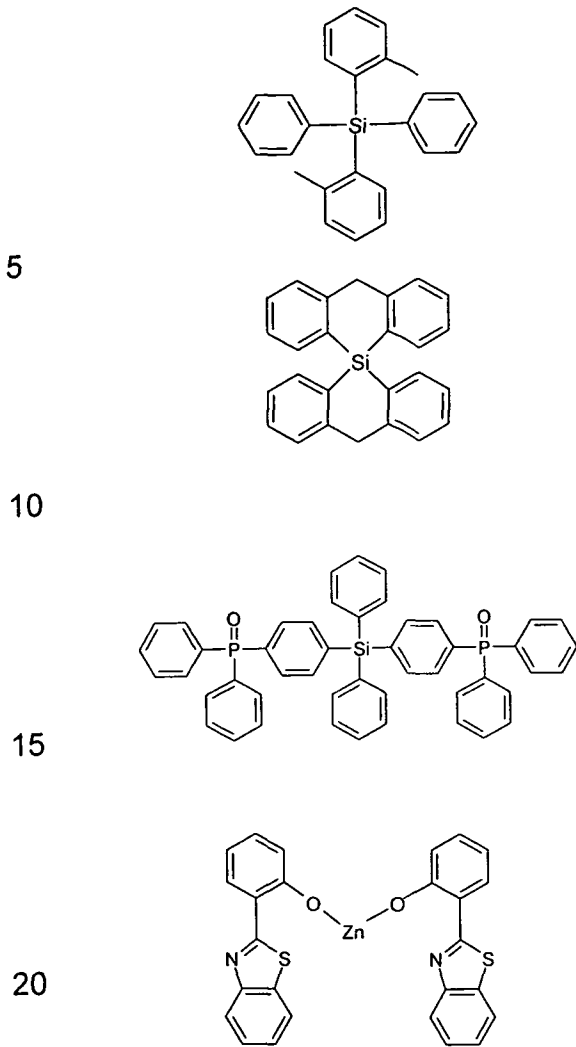


35



30

35



25 Es kann auch bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung in der emittierenden Schicht enthaltend einen phosphoreszierenden Emitter einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial (mixed-matrix-Systeme). Eine bevorzugte Kombination ist

30 beispielsweise die Verwendung eines aromatischen Ketons, eines Triazin-Derivats oder eines Phosphinoxid-Derivats mit einem Triarylamin-Derivat oder einem Carbazol-Derivat als gemischte Matrix für die phosphoreszierende Emitterverbindung. Ebenso bevorzugt ist die Verwendung einer Mischung aus einem ladungstransportierenden

35 Matrixmaterial und einem elektrisch inerten Matrixmaterial, welches nicht

- 30 -

bzw. nicht in wesentlichem Maße am Ladungstransport beteiligt ist, wie z. B. in WO 2010/108579 beschrieben.

5 Generell können als Matrixmaterialien für fluoreszierende Emitter alle Materialien verwendet werden, die gemäß dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist beim Matrixmaterial der Energieabstand
zwischen HOMO und LUMO größer als beim fluoreszierenden
10 Emittermaterial. Weiterhin kann es bei bestimmten Ausführungsformen der OLED bevorzugt sein, dass das Matrixmaterial für fluoreszierende Emitter loch- oder elektronentransportierende Eigenschaften aufweist. Weiterhin ist es in vielen Fällen bevorzugt, dass das Matrixmaterial für
fluoreszierende Emitter ein Absorptionsspektrum aufweist, welches mit
dem Absorptionsspektrum des Emittermaterials einen möglichst großen
Überlapp aufweist.

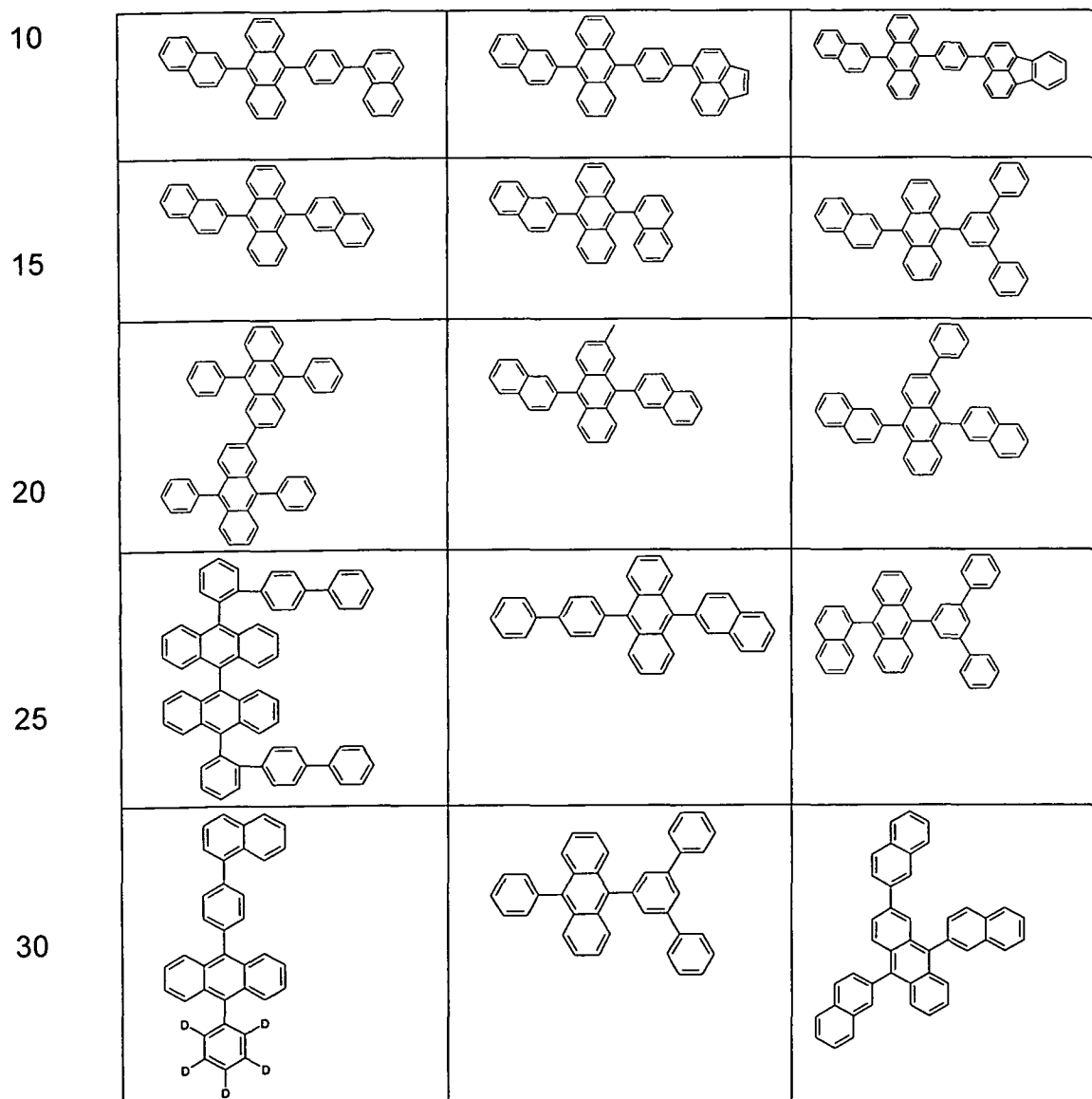
15 Bevorzugte Matrixmaterialien für fluoreszierende Emitter sind gemäß der vorliegenden Erfindung ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend
kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi
20 oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß
WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß
25 WO 06/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 06/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß WO 08/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen und/oder
Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene,
30 der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen, Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden

35

- 31 -

werden, in der mindestens drei Aryl- bzw. Arylengruppen aneinander gebunden sind.

5 Bevorzugte Ausführungsformen von Matrixmaterialien für fluoreszierende Emitter sind die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen sowie substituierte Derivate dieser Verbindungen, wie sie beispielsweise in WO 2004/018587, WO 2008/006449, US 5935721, US 2005/0181232, JP 2000/273056, EP 681019, US 2004/0247937 und US 2005/0211958 offenbart werden.



35

5

10

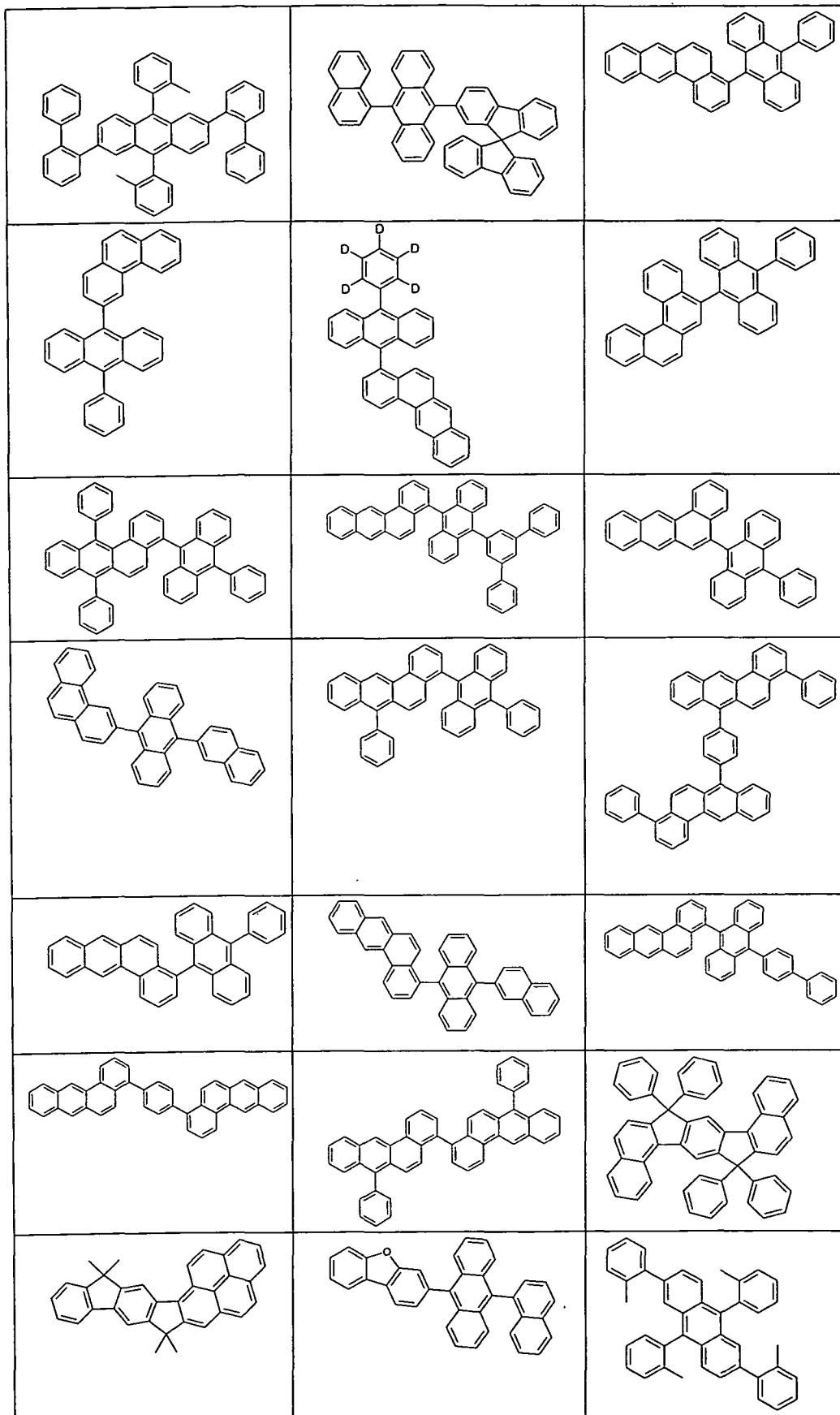
15

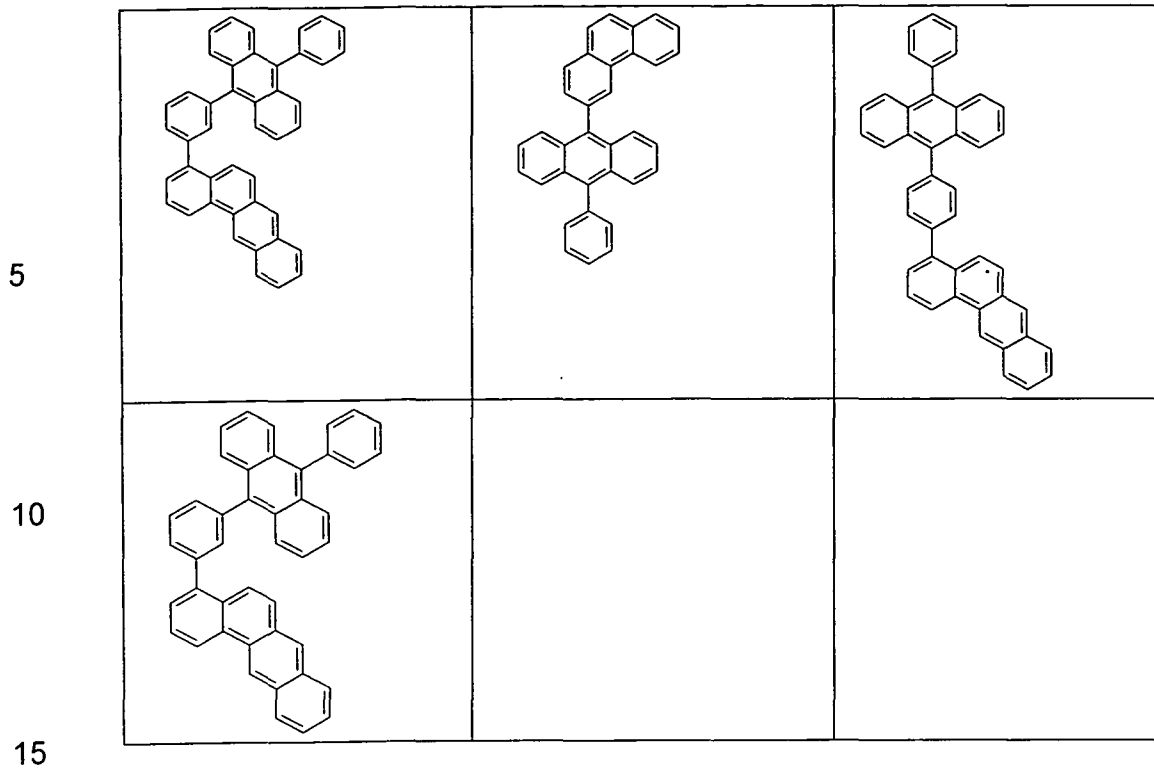
20

25

30

35





Es kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sein, mehrere verschiedene Matrixmaterialien als Mischung in der emittierenden Schicht enthaltend einen fluoreszierenden Emitter einzusetzen, insbesondere mindestens ein elektronenleitendes Matrixmaterial und mindestens ein lochleitendes Matrixmaterial (mixed-matrix-Systeme).

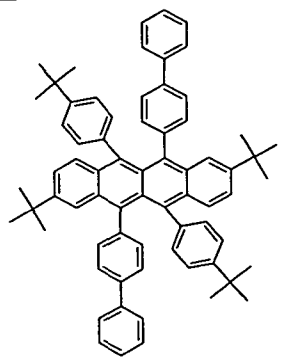
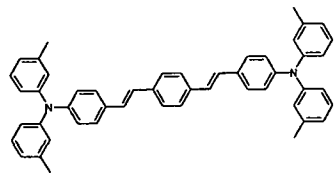
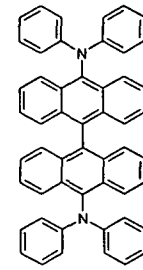
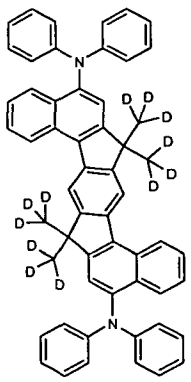
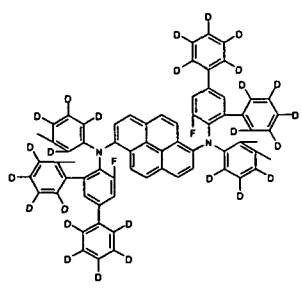
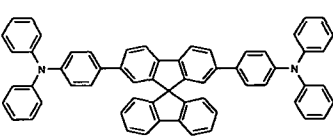
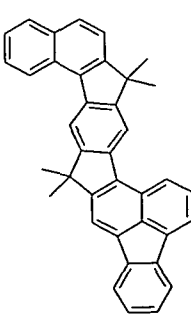
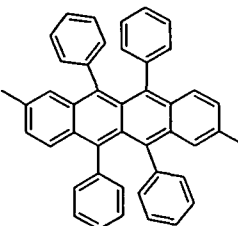
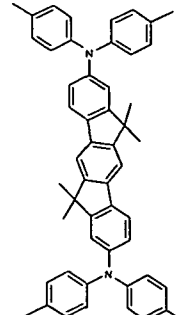
Als fluoreszierende Emitterverbindung können gemäß der vorliegenden Erfindung alle im Stand der Technik dafür bekannten Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte fluoreszierende Emitterverbindungen weisen ein ausgedehntes System von pi-Elektronen auf.

Bevorzugte fluoreszierende Emitterverbindungen sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die drei

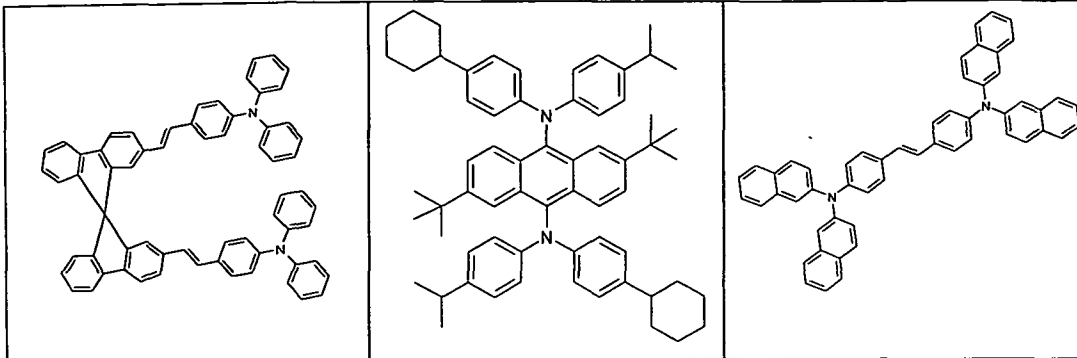
- 34 -

substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Styrylphosphine und Styrylether sind in Analogie zu den Aminen definiert. Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine, aromatische Chrysendiamine oder aromatische Phenanthrendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2006/122630, Benzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoidenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2007/140847. Beispiele für fluoreszierende Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die fluoreszierenden Dotanden, die in WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 und WO 2007/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind die in WO 2010/012328 offenbarten kondensierten Kohlenwasserstoffe.

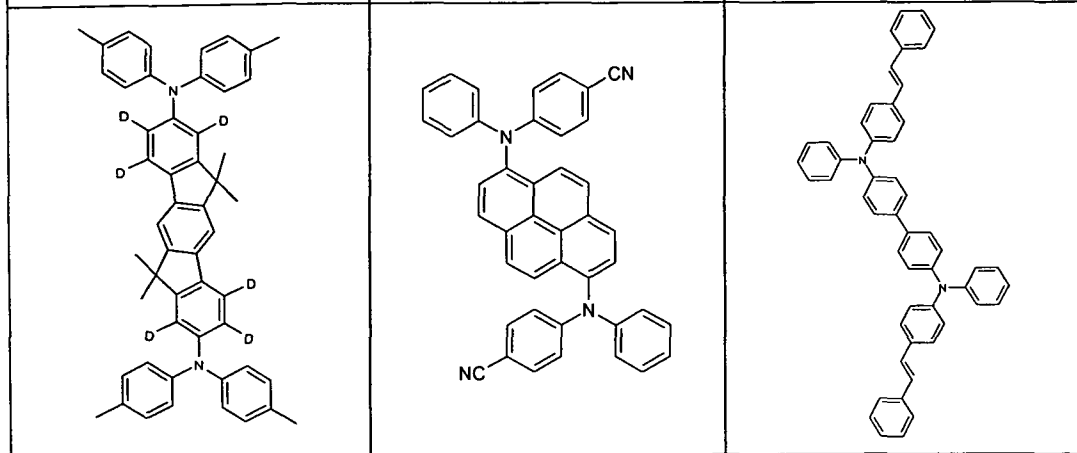
Weitere geeignete fluoreszierende Emittermaterialien sind gemäß der vorliegenden Erfindung die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen und substituierte Derivate dieser Verbindungen, sowie die in JP 2006/001973, WO 2004/047499, WO 2006/098080, WO 2007/065678, 5 US 2005/0260442 und WO 2004/092111 offenbarten Derivate.

<p>10</p>			
<p>15</p> <p>20</p>			
<p>25</p> <p>30</p>			

5

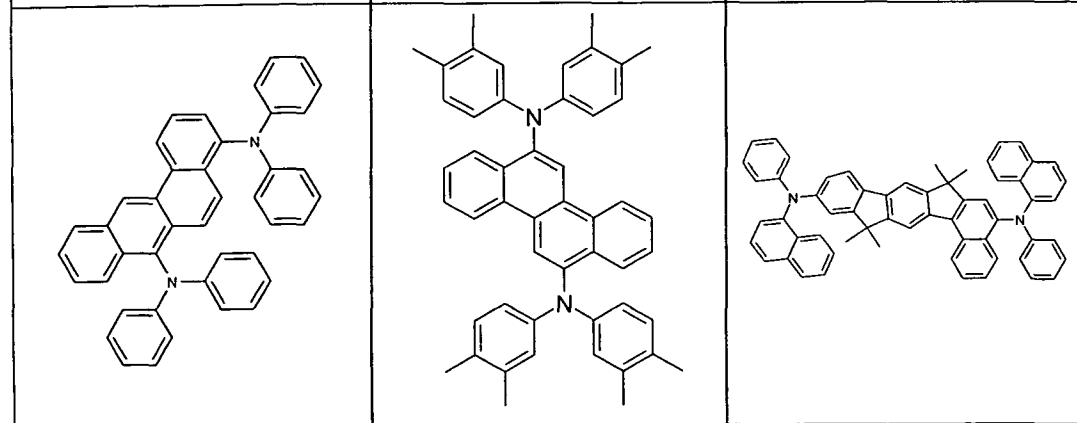


10



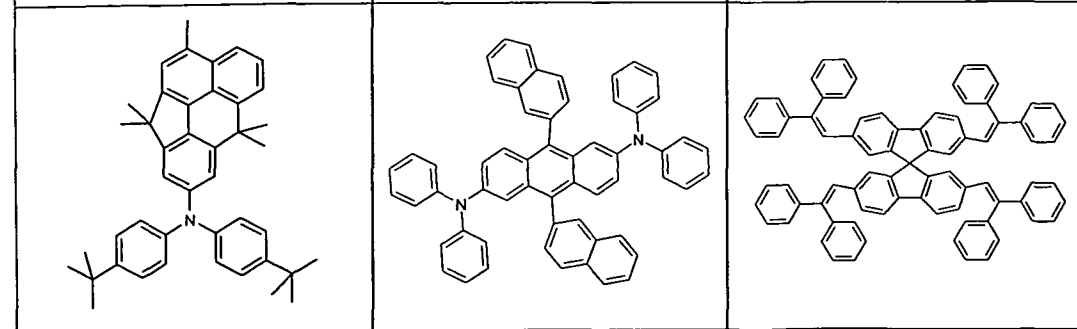
15

20

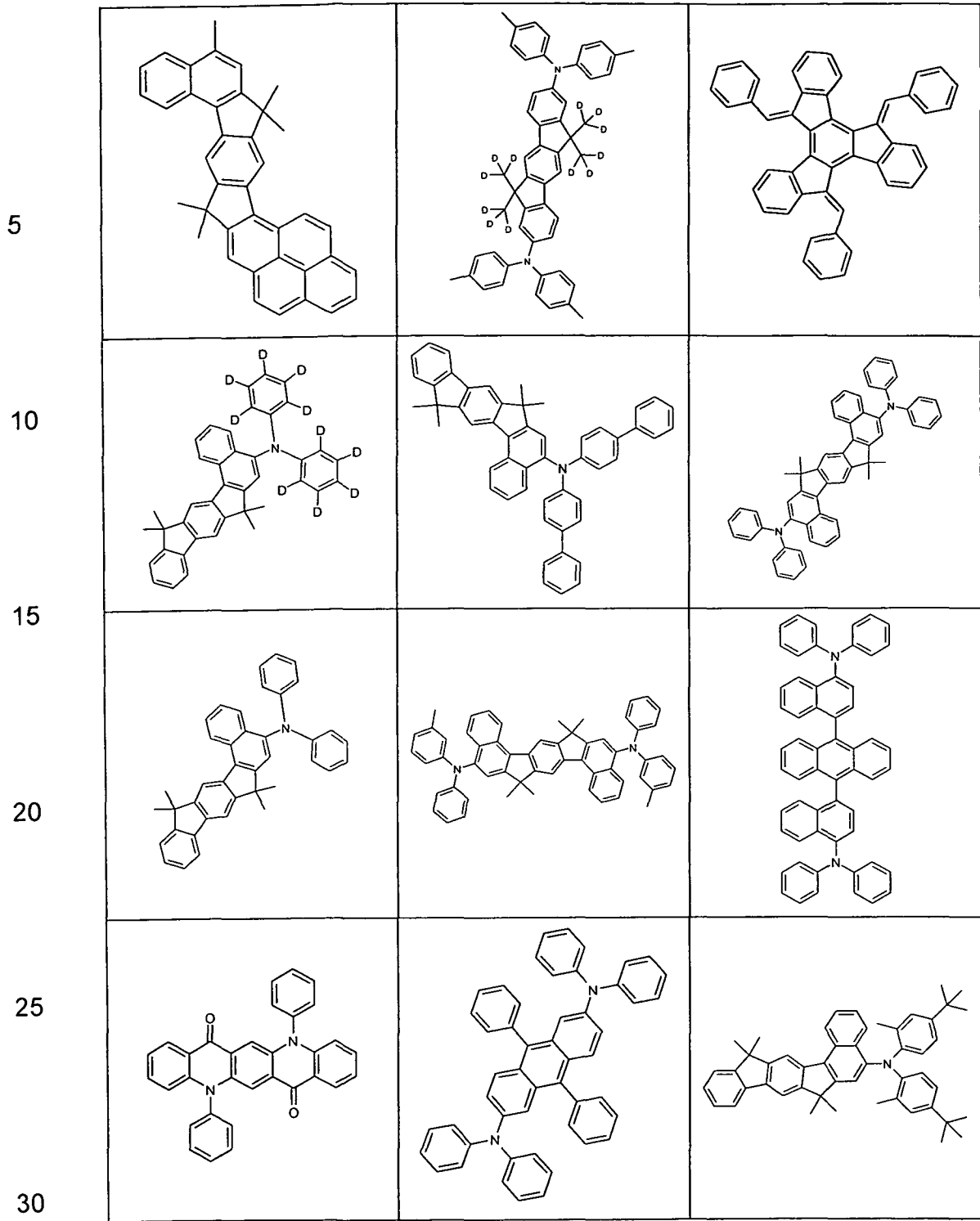


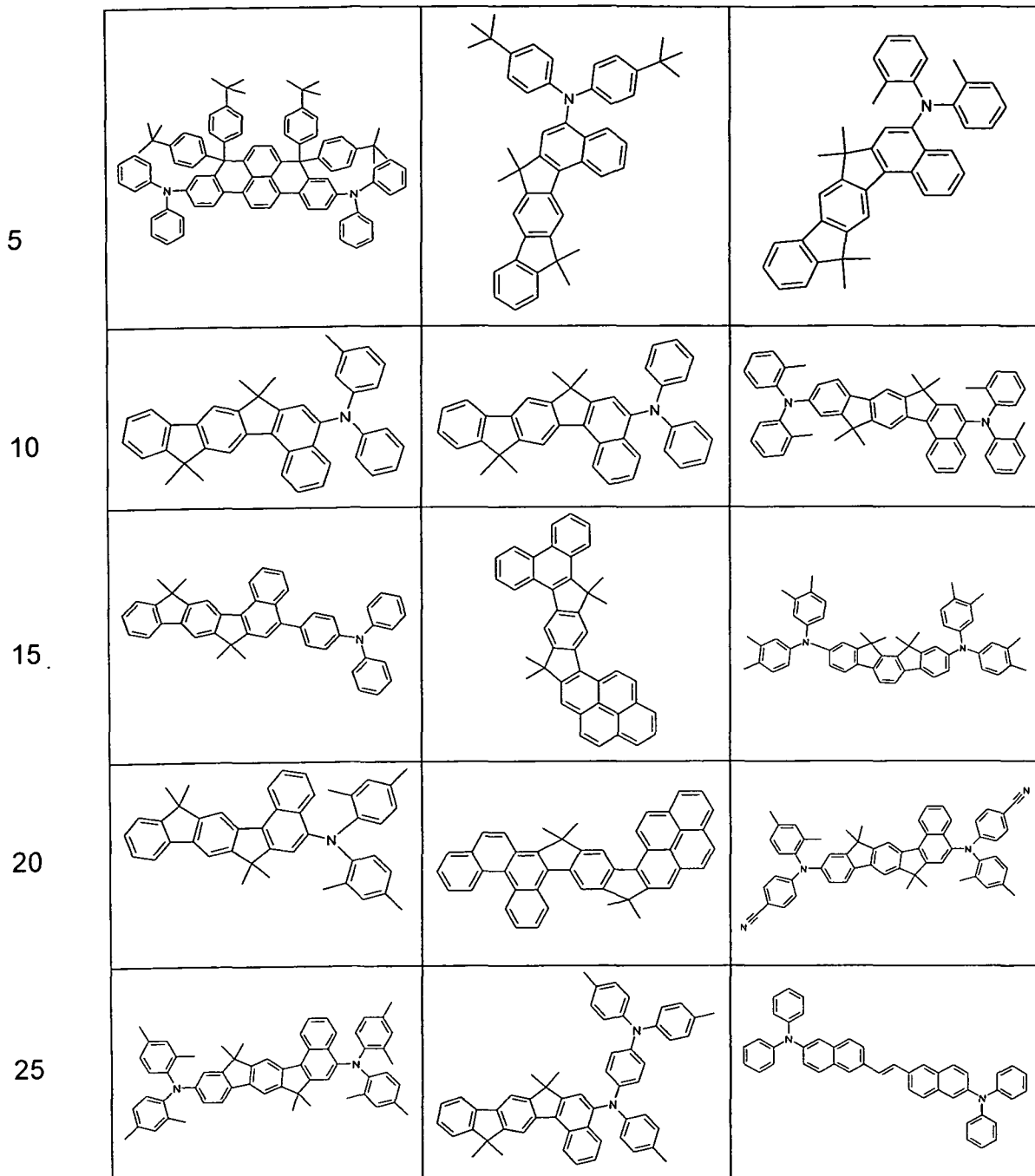
25

30



35





30 Als fluoreszierende Emitterverbindungen sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung blau fluoreszierende Emitterverbindungen bevorzugt.

35 Blau fluoreszierende Emitterverbindungen sind bevorzugt polycyclische aromatische Verbindungen, wie beispielsweise 9,10-Di(2-naphthyl)-anthracen und andere Anthracenderivate, Tetracenderivate,

Xanthenderivate, Perylenderivate, beispielsweise 2,5,8,11-Tetra-tert-butylperylene, Phenylenderivate, beispielsweise 4,4'-(Bis-(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl, Fluorenderivate, Arylpyrenderivate (US 2006/0222886), Arylvinyl-Derivate (US 5121029, US 5130603), Rubrenderivate, Coumarin-Derivate, Rhodamin-Derivate, Chinacridon-Derivate, beispielsweise N,N'-Dimethylchinacridon (DMQA),
5 Dicyanomethylenpyran-Derivate, wie beispielsweise 4-(Dicyanoethylen)-6-(4-dimethylaminostyryl-2-methyl)-4H-pyran (DCM), Thiopyran-Derivate, Polymethin-Derivate, Pyrylium- und Thiapyryliumsalze, Periflanthen-Derivate, Indenoperylen-Derivate, Bis(azinyl)imin-Bor-Verbindungen
10 (US 2007/0092753), Bis(azinyl)methen-Derivate und Carbostyryl-Derivate.

Weitere bevorzugte blau fluoreszierende Emitter sind die in C. H. Chen et al. (Macromol. Symp. 125, 1997, 1-48 und Mat. Sci. and Eng. R, 39, 2002, 143-222) beschriebenen Verbindungen.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mindestens eine emittierende Verbindung auf, welche im UV-A-Bereich emittiert. Die im UV-A-Bereich emittierende Verbindung kann eine phosphoreszierende oder eine fluoreszierende
20 Emittierverbindung sein.

Bevorzugte UV-Emitter sind solche Verbindungen, welche einen großen HOMO-LUMO-Energieabstand aufweisen und/oder ein pi-Elektronensystem mit geringer Ausdehnung aufweisen. UV-Emitterverbindungen sind bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen
25 enthaltend Carbazol-, Indenocarbazol-, Indolocarbazol-, Silan-, Fluoren-, Triazin-, Thiophen-, Dibenzothiophen-, Furan-, Dibenzofuran-, Imidazol-, Benzimidazol-, Anthracen-, Naphthalin-, Phenanthren- und Triarylaminogruppen.

30 Als phosphoreszierende Emittierverbindung können gemäß der vorliegenden Erfindung alle im Stand der Technik dafür bekannten Verbindungen eingesetzt werden.

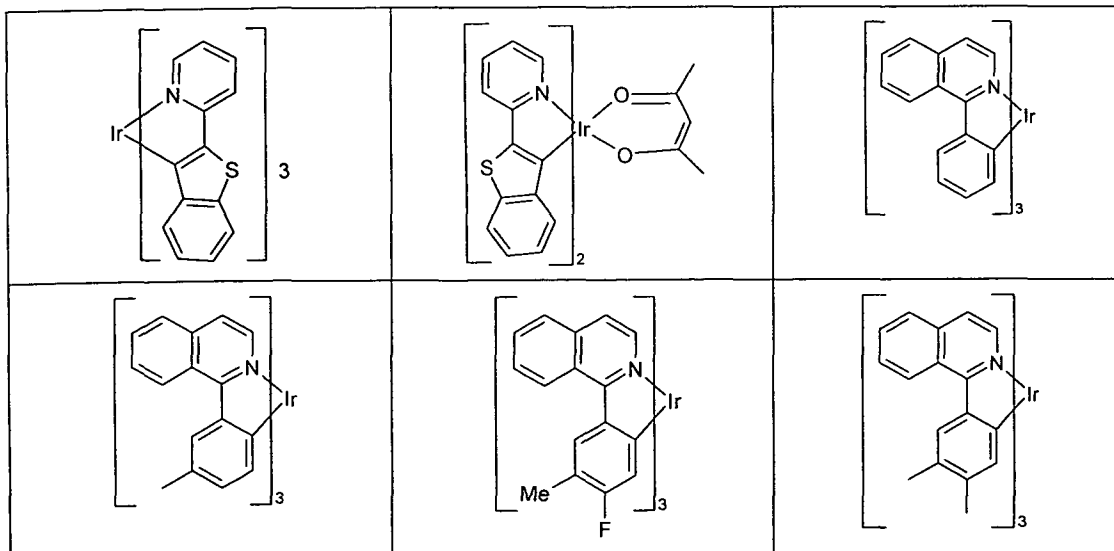
35

- 40 -

Als phosphoreszierende Emitter eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten. Bevorzugt werden als phosphoreszierende Emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten. Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

Explizite Beispiele für phosphoreszierende Emitterverbindungen können den Anmeldungen WO 2000/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden.

Beispiele für geeignete phosphoreszierende Emitterverbindungen sind weiterhin die in der folgenden Tabelle abgebildeten Verbindungen sowie substituierte Derivate dieser Verbindungen.



35

5

10

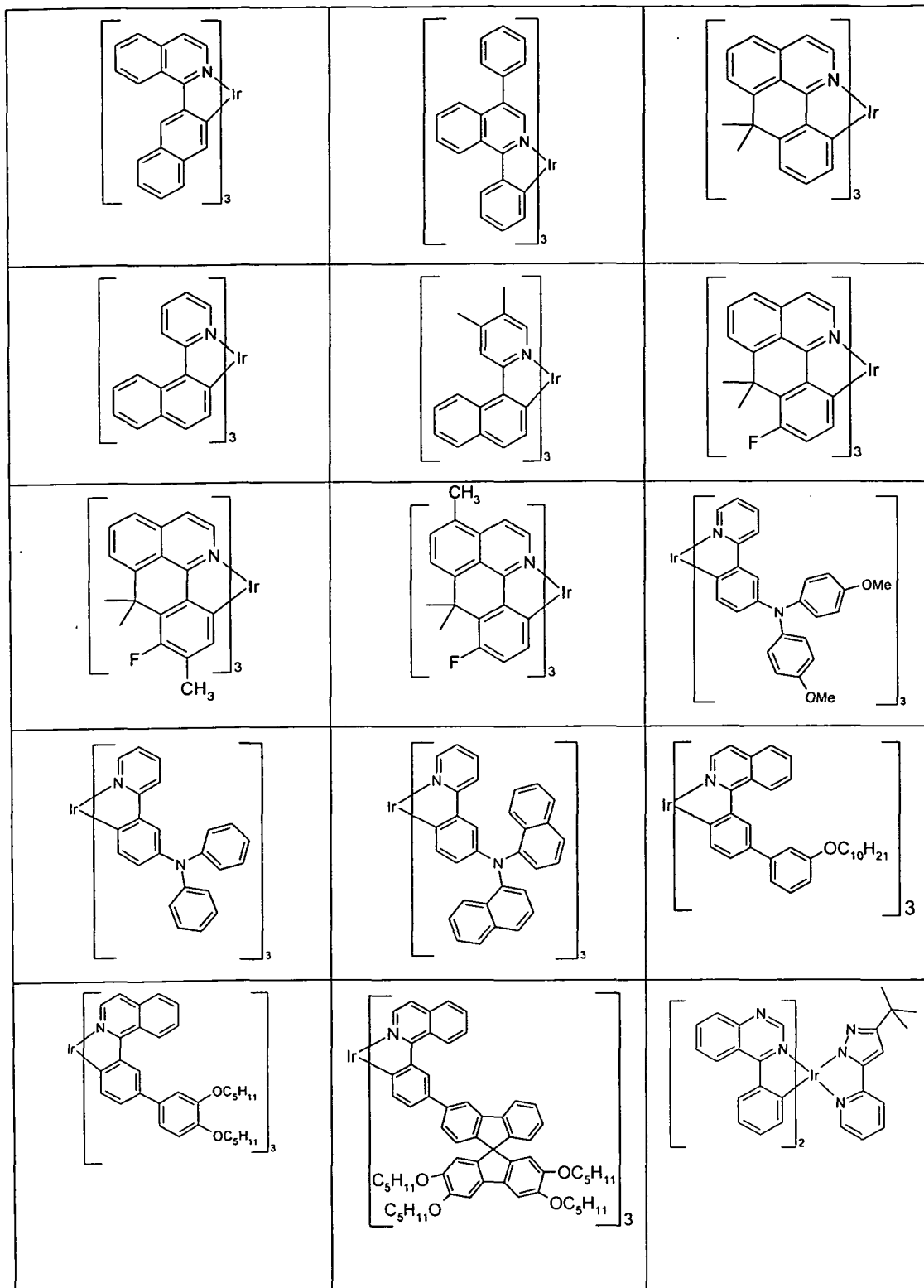
15

20

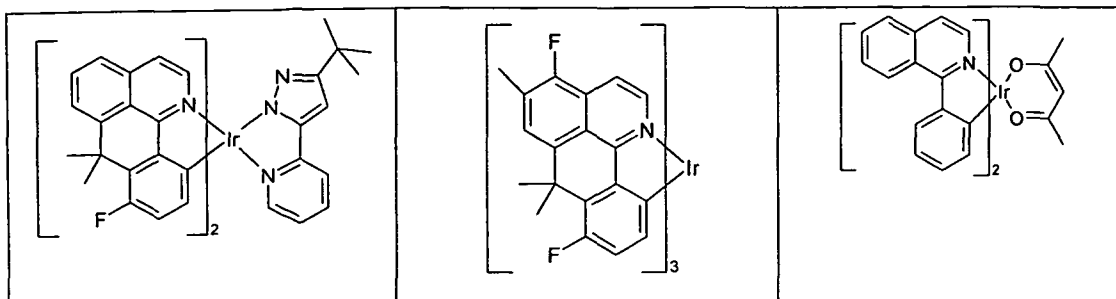
25

30

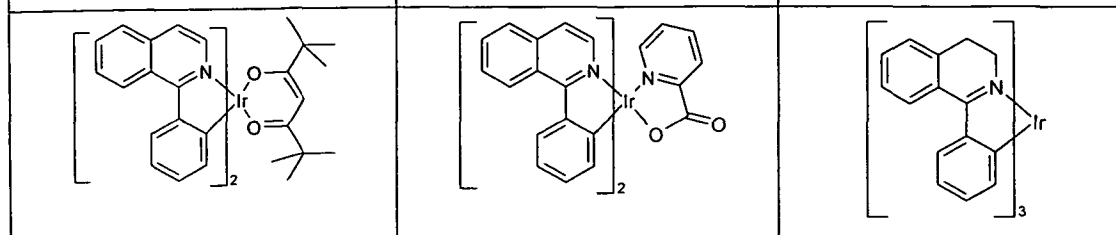
35



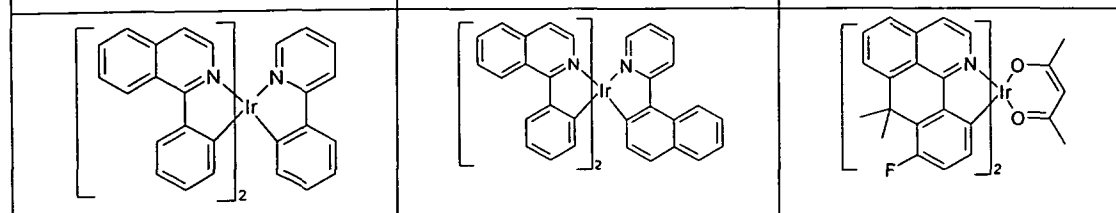
5



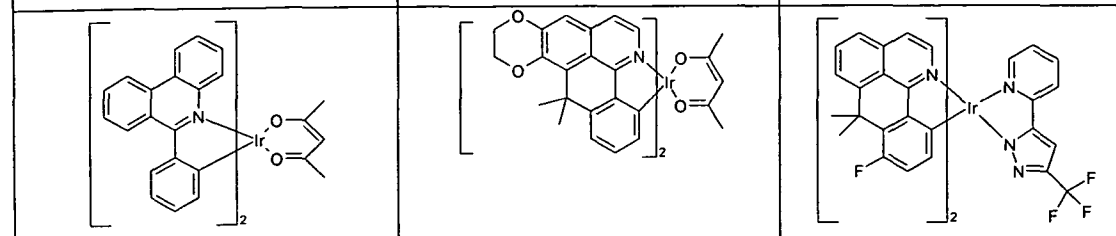
10



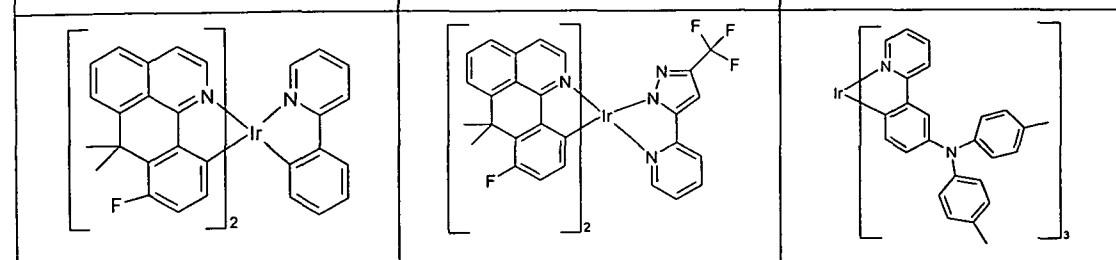
15



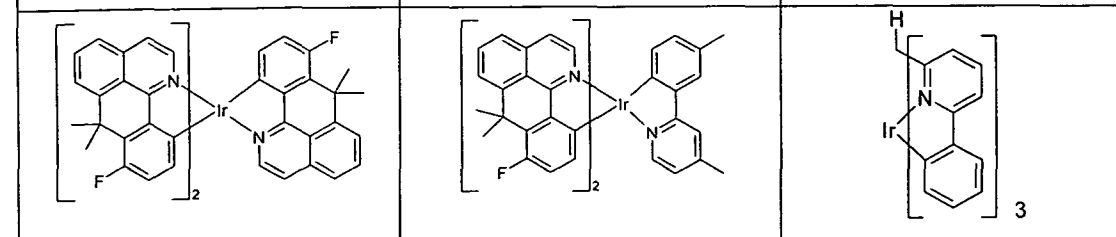
20



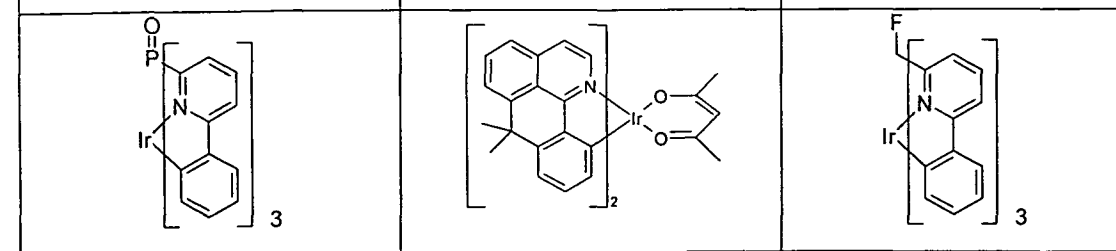
25



30



35



5

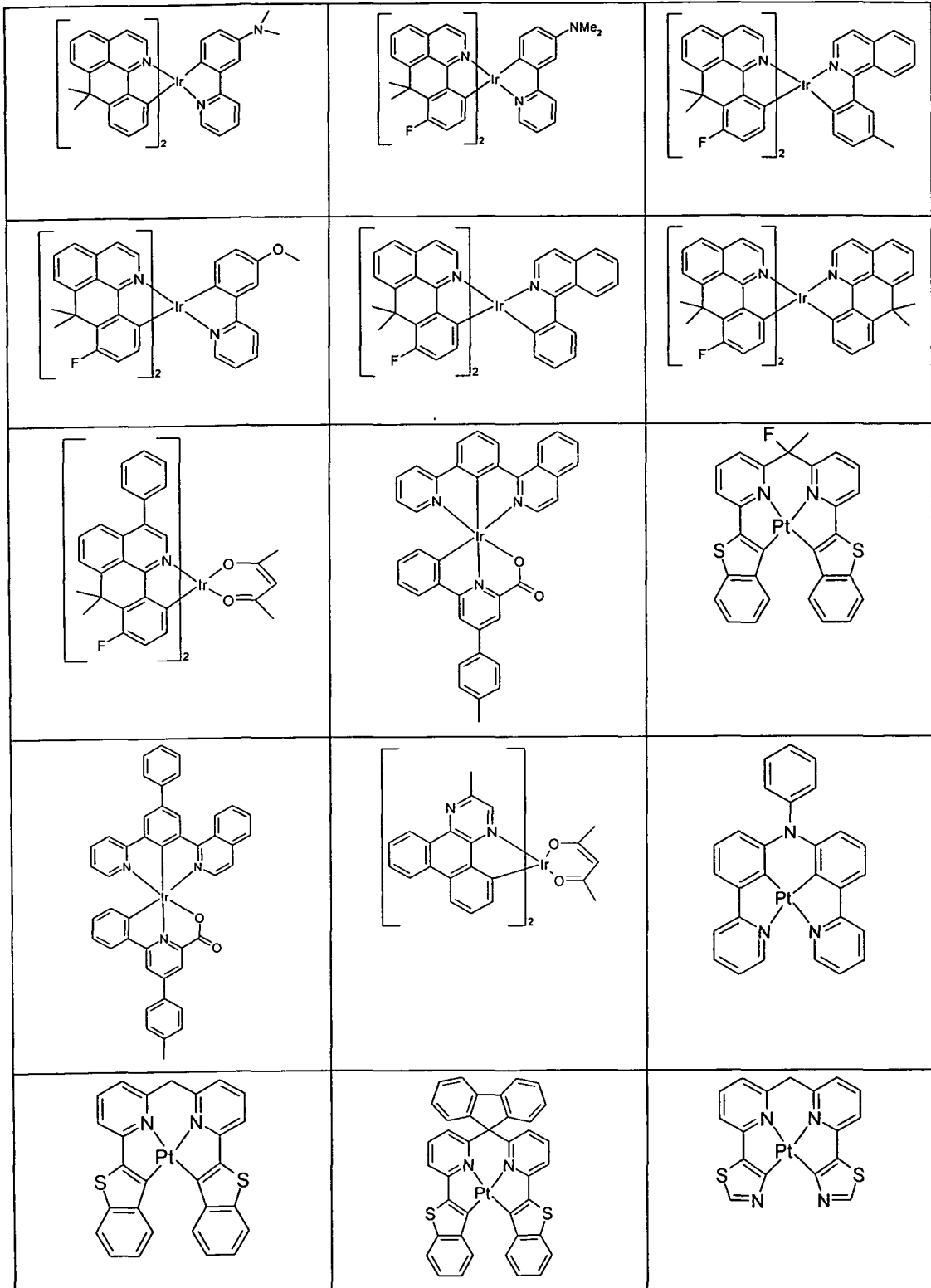
10

15

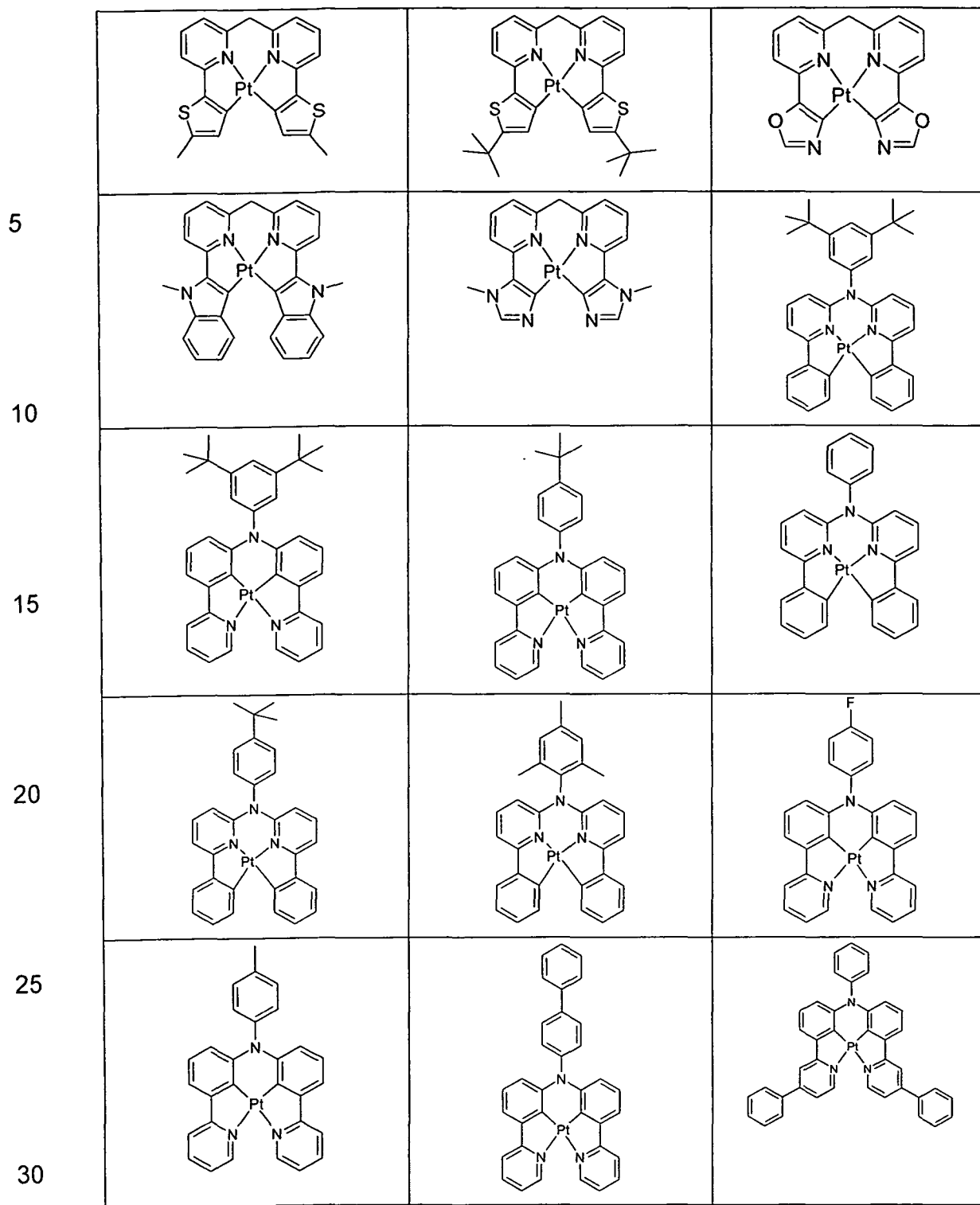
20

25

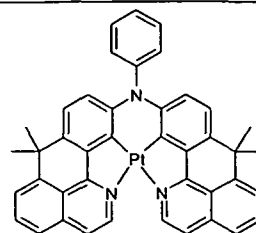
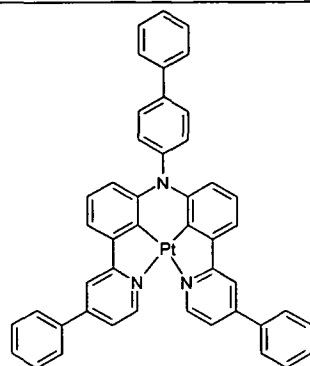
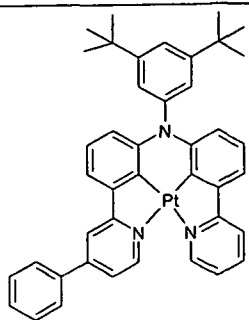
30



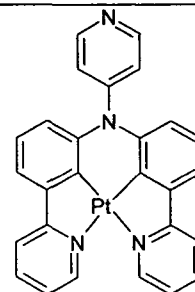
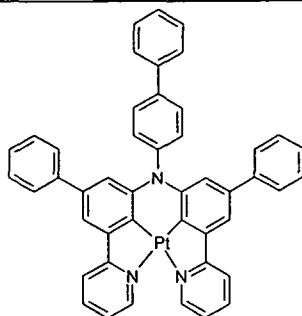
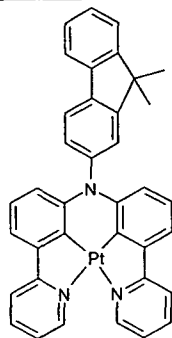
35



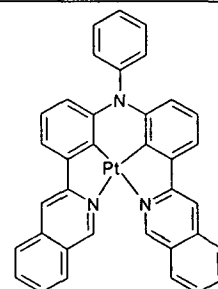
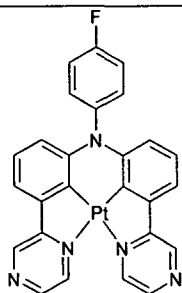
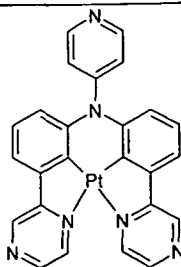
5



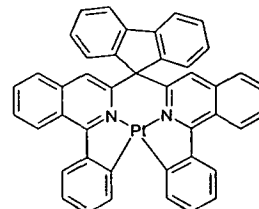
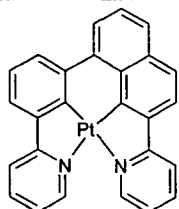
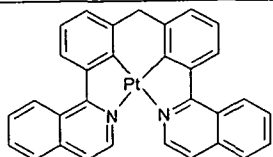
10



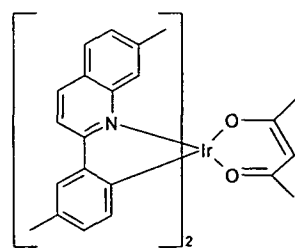
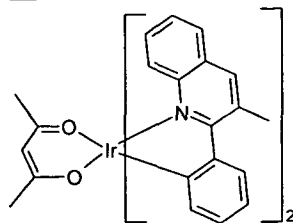
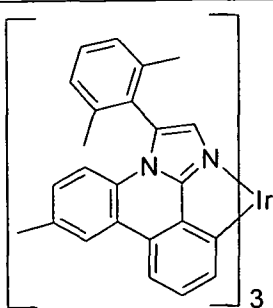
15



20



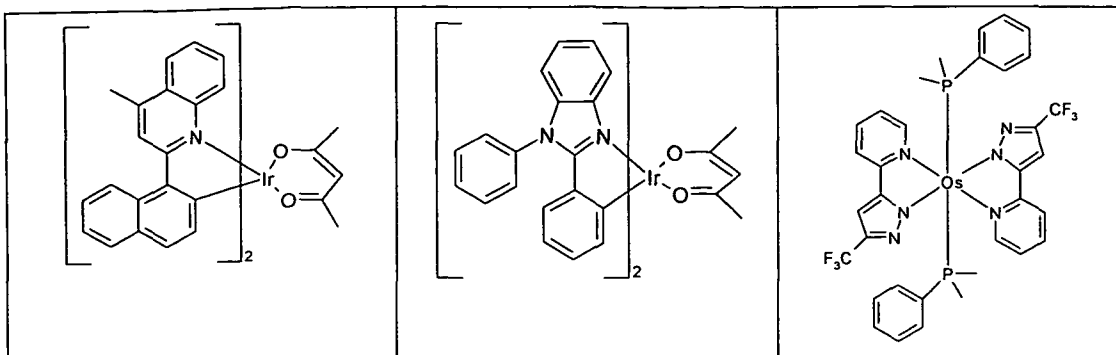
25



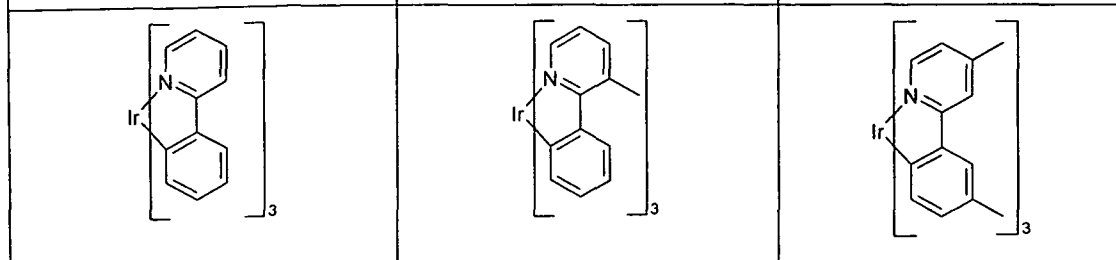
30

35

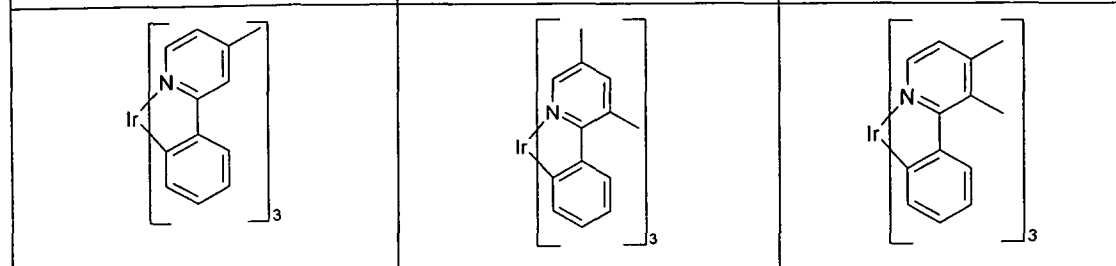
5



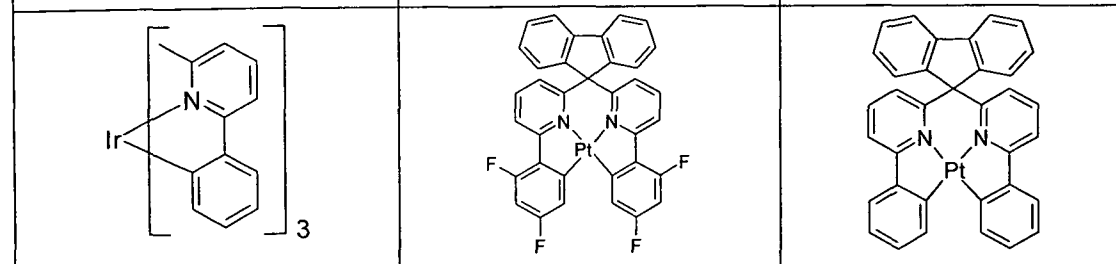
10



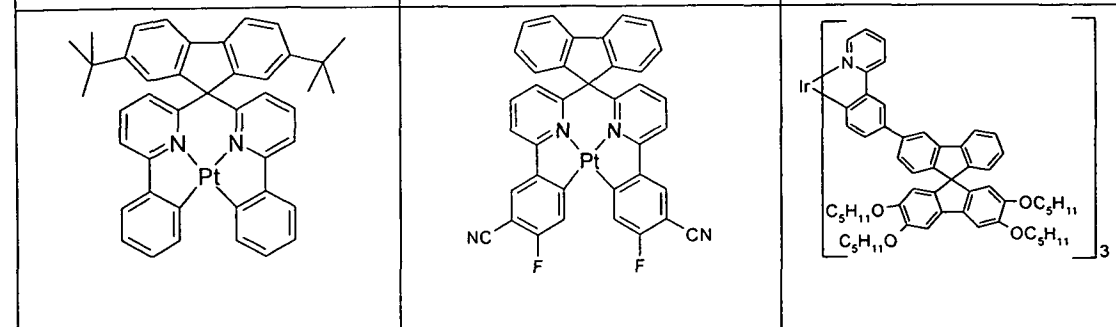
15



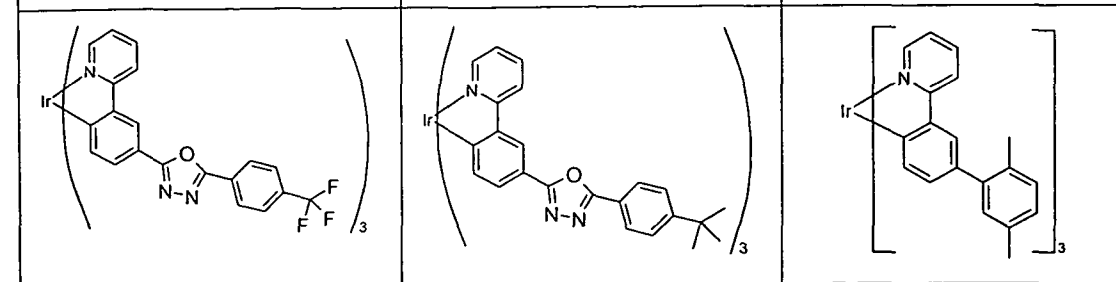
20



25

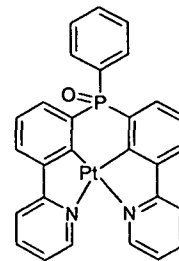
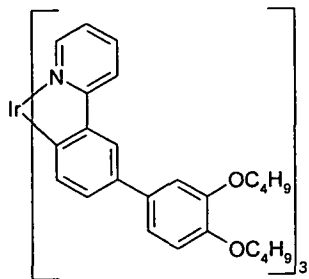
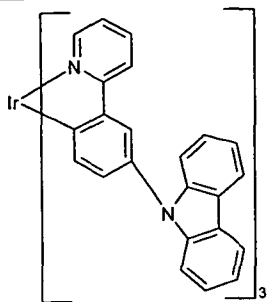


30

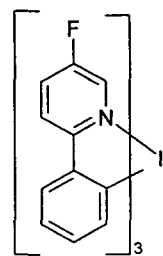
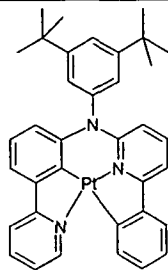
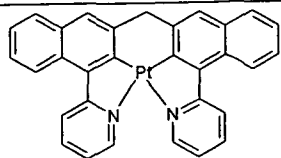


35

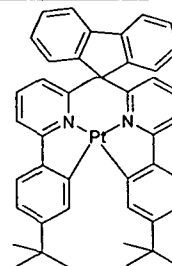
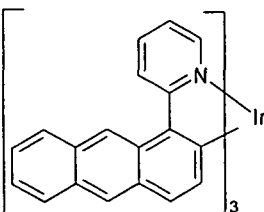
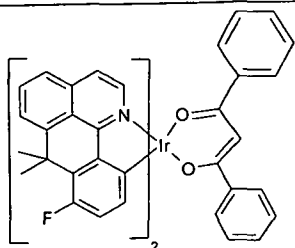
5



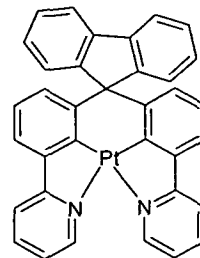
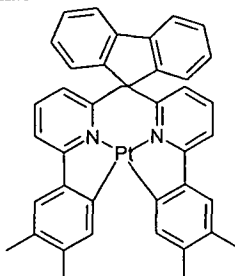
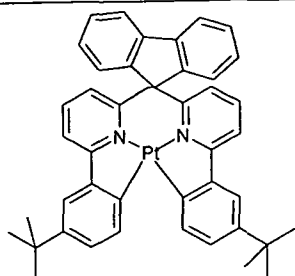
10



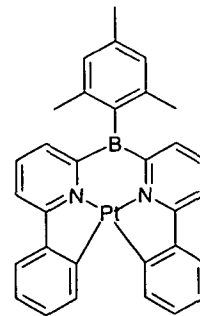
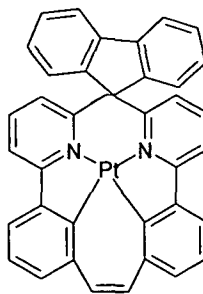
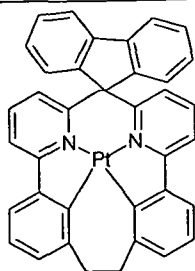
15



20



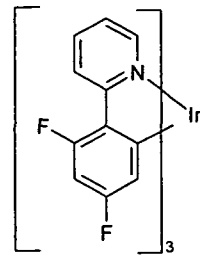
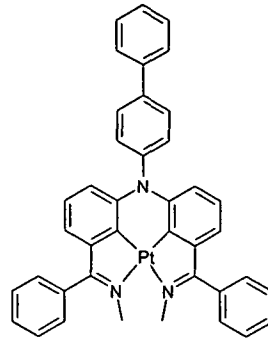
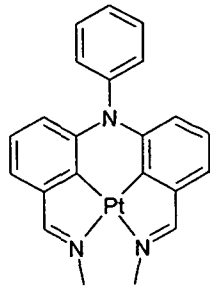
25



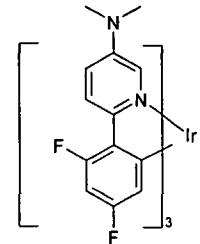
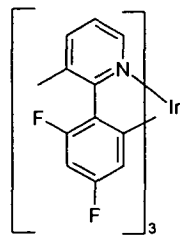
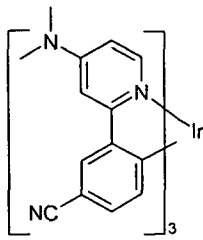
30

35

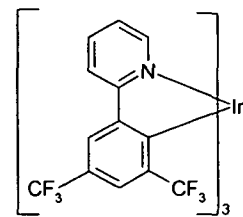
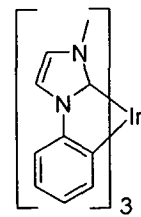
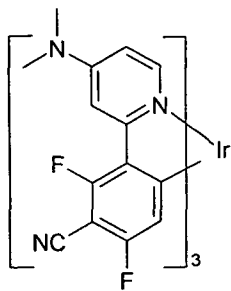
5



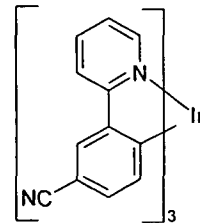
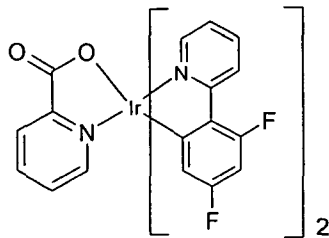
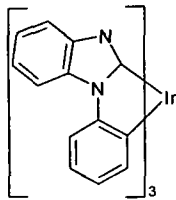
10



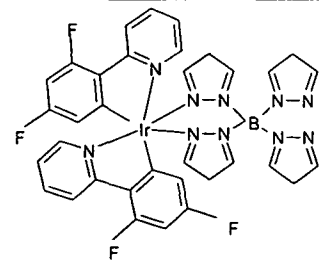
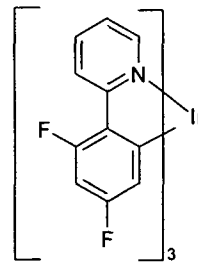
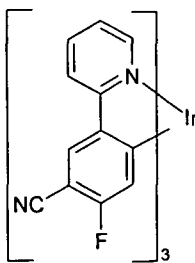
15



20



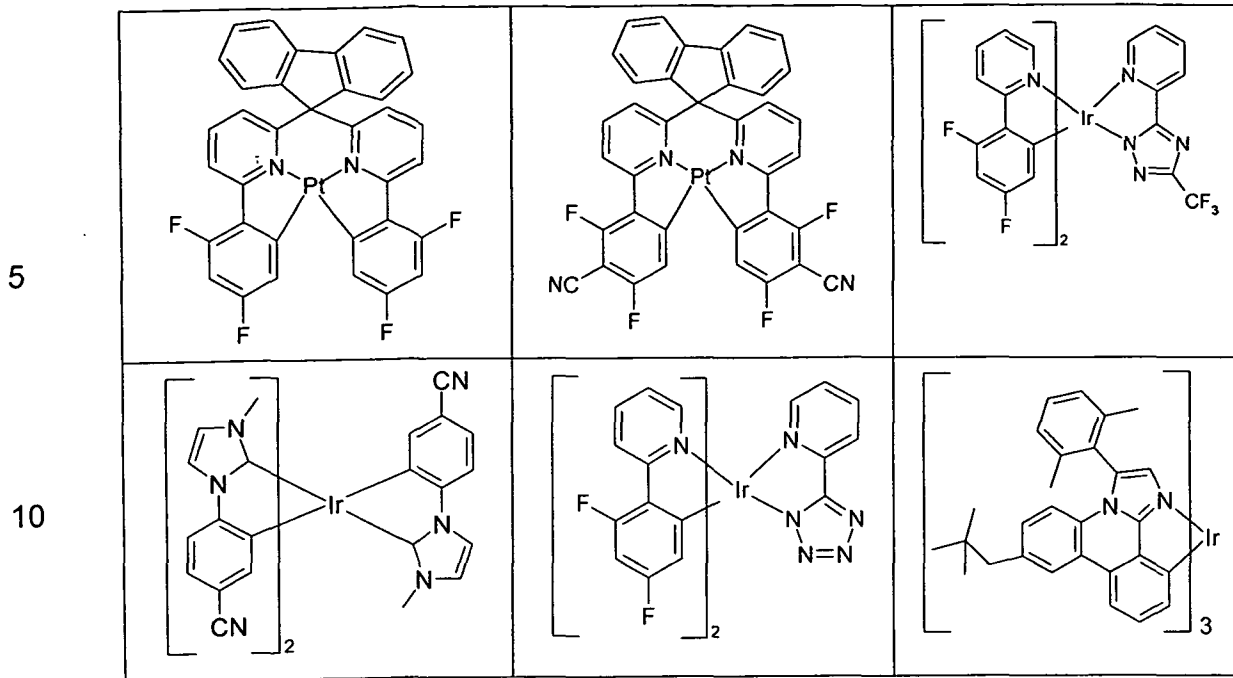
25



30

35

- 49 -



15 Als Kathode der OLED sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder

20 Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder

25 Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder

30 Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, CsF, Cs₂CO₃, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

35 Als Anode der OLED sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode eine Austrittsarbeit größer 4.5 eV vs. Vakuum

auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektroden (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent oder teiltransparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials (organische Solarzelle) oder die Auskopplung von Licht (OLED, O-LASER) zu ermöglichen. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

Die Substratschicht der OLED kann starr oder flexibel sein. Sie kann transparent, transluzent, opak oder reflektiv sein. Die Substratschicht kann unter anderem aus Glas, Polymer, Keramik oder Metallfolien bestehen, wobei für flexible Substrate bevorzugt Polymer oder Metallfolien verwendet werden.

Für allgemeine Verfahren zur Herstellung von OLEDs wird auf die Fachliteratur verwiesen. Der Fachmann wird, ohne erfinderisch tätig zu werden, aus den in der Fachliteratur bekannten Verfahren zur Herstellung von OLEDs solche Verfahren wählen, die für die jeweilige Anwendung und die verwendeten Materialien geeignet sind.

Insbesondere wird zur Herstellung der OLED die Vorrichtung (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und versiegelt. Eine Versiegelung ist von hoher Bedeutung, da sich die Lebensdauer der OLED bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

Bevorzugt werden eine oder mehrere Schichten der OLED mit einem Sublimationsverfahren aufgetragen. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

35

Ebenfalls bevorzugt werden eine oder mehrere Schichten der OLED mit dem OVPD-Verfahren (OVPD = Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe einer Trägergassublimation aufgebracht, bevorzugt bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP-Verfahren (OVJP = Organic Vapour Jet Printing), bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

Ebenfalls bevorzugt werden eine oder mehrere Schichten der OLED aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt. Hierfür sind lösliche Verbindungen erforderlich, was durch eine geeignete Substitution der Verbindungen erreicht werden kann.

Die Verfahren zur Aufbringung von Schichten der OLED können miteinander kombiniert werden. Beispielsweise können eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche den Innenraum der Vorrichtung beleuchtet, stellt gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine OLEC dar (Pei *et al.*, *Science* 1995, 269, 1086; und Pei *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3922). Eine OLEC ist insbesondere dadurch gekennzeichnet und unterscheidet sich dadurch von anderen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen wie beispielsweise OLEDs, dass sie mindestens eine ionische Verbindung enthält. Eine OLEC ist weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass unter Anlegen einer Spannung in ihr p- und n-dotierte Bereiche entstehen.

Das Funktionsprinzip einer OLEC ist in vereinfachter Form folgendes: Bei Anlegen einer Spannung werden eine oder mehrere Komponenten des Zwischenelektrodenmaterials jeweils an der Anode oxidiert und an der Kathode reduziert. Um die entstehenden elektrischen Ladungen auszugleichen, bewegen sich die im Zwischenelektrodenmaterial

enthaltenen ionischen Verbindungen hin zu den durch die Oxidation bzw. Reduktion entstandenen Gegenionen. Dies bewirkt, dass eine p-dotierte Zone in Anodennähe und eine n-dotierte Zone in Kathodennähe entstehen. An der Kontaktfläche zwischen p-dotierter Zone und n-dotierter Zone (p-n-junction) erfolgt Lichtemission durch Rekombination von
5 Löchern und Elektronen. Kennzeichnend für OLECs sind unter anderem eine weitgehend symmetrische Strom-Spannungs-Kurve (I-V-Kurve) und niedrige erforderliche Betriebsspannungen.

Weiterhin werden in OLECs keine reaktiven Metalle wie Ba oder Ca als
10 Kathode benötigt, so dass lediglich geringe Anforderungen an die Verkapselung der Vorrichtung gegen Umwelteinflüsse gestellt werden müssen. Nochmals weiterhin weisen OLECs oftmals einen einfachen Aufbau auf, und die Homogenität der einzelnen Schichten ist weniger kritisch für die Funktion der OLEC verglichen mit beispielsweise einer
15 OLED.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können in einer OLEC dieselben Materialien verwendet werden wie oben für den Fall der OLED
20 beschrieben.

In OLECs können sowohl polymere Verbindungen, wie oben beschrieben, als auch kleine organische Verbindungen verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält eine OLEC zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen mindestens eine polymere Verbindung,
25 besonders bevorzugt eine der oben als bevorzugt beschriebenen polymeren Verbindungen.

Eine OLEC gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst eine Kathode, ein Zwischenelektrodenmaterial sowie eine Anode. Sie kann zusätzlich
30 weitere Komponenten umfassen, beispielsweise eine Zwischenschicht zwischen dem Zwischenelektrodenmaterial und der Kathode.

Bevorzugte Materialien für die Elektroden der Vorrichtung (Anode und Kathode) sind Metalle, darunter besonders bevorzugt Al, Cu, Au, Ag, Mg,
35 Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Cr, V, Pd, Pt, Ga, In, Metalllegierungen, leitfähige

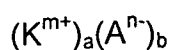
- 53 -

Oxide, beispielsweise ITO (Indium-Zinn-Oxid), AZO (Aluminium-Zink-Oxid), ZnO und organische Verbindungen enthaltend leitfähige Polymere, beispielsweise Poly(ethylenedioxythiophen)-Polystyrolsulfonat (PEDOT-PSSH) und Polyanilin (PANI).

- 5 Bevorzugterweise sind die Materialien für die Substratschicht der OLEC flexibel und biegsam. Besonders geeignete Materialien für die Substratschicht der OLECs sind Polymere, beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylenaphthalat (PEN).
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die OLEC ein ionenleitendes Material, welches besonders bevorzugt ausgewählt ist aus polymeren Verbindungen wie beispielsweise Perfluorsulfonsäure-basierten Formulierungen, Polybenzimidazolen, sulfonierten Polyetherketonen, sulfonierten Naphthyl-Polyimiden und Polyethylenoxid-basierten (PEO)
- 15 Formulierungen. Geeignete polymere Verbindungen sind weiterhin ausgewählt aus Polymeren für Protonenaustauschmembranen von Brennstoffzellen, wie beispielsweise in Hickner et al., Chem. Rev. 2004, 104, 4587 offenbart. Eine besonders bevorzugte polymere Verbindung als ionenleitendes Material ist Polyethylenoxid (PEO). Das ionenleitende
- 20 Material ist bevorzugt eine Komponente des Zwischenelektrodenmaterials.

- Bevorzugt weist das ionenleitende Material einen Anteil von 0 bis 60 %, besonders bevorzugt 10 bis 60 %, ganz besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% und noch stärker bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% am
- 25 Zwischenelektrodenmaterial auf.

- Erfindungsgemäß umfasst die OLEC eine oder mehrere ionische Verbindungen. Bevorzugt ist die ionische Verbindung Bestandteil des Zwischenelektrodenmaterials der OLEC. Die ionische Verbindung besitzt
- 30 bevorzugt eine Formelzusammensetzung



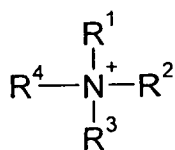
- wobei K^{m+} ein Kation mit der Ladung $m+$ darstellt, und A^{n-} ein Anion mit
- 35 der Ladung $n-$ darstellt, und wobei weiterhin

- 54 -

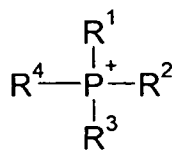
- m einen Wert von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 annimmt;
- n einen Wert von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 2 annimmt;
- 5 a und b so gewählt sind, dass für die Verbindung $(K^{m+})_a(A^{n-})_b$ eine Gesamtladungszahl von Null resultiert.
- 10 Bevorzugt umfasst die OLEC eine, zwei oder drei verschiedene ionische Verbindungen, besonders bevorzugt eine oder zwei verschiedene ionische Verbindungen, und ganz besonders bevorzugt genau eine ionische Verbindung.
- 15 Liegen neben der ionischen Verbindung noch weitere Verbindungen als Zwischenelektrodenmaterial vor, beträgt der Anteil der ionischen Verbindung bevorzugt 0.1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% und nochmals stärker bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil der
- 20 weiteren Verbindungen bevorzugt 80 bis 99.9 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 99 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 90 bis 98 Gew.-% und nochmals stärker bevorzugt 90 bis 95 Gew.-%.
- 25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die ionische Verbindung im selben Lösungsmittel löslich wie die sonstigen Komponenten des Zwischenelektrodenmaterials. Dies ermöglicht eine einfache Herstellung und Aufbringung des Zwischenelektrodenmaterials. Typischerweise werden hierzu Lösungsmittel wie Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-
- 30 THF, THP, Chlorbenzol oder Dioxan verwendet.
- Das Kation K^{m+} der ionischen Verbindung kann ein anorganisches Kation wie beispielsweise Na^+ oder K^+ darstellen. Weiterhin kann das Kation K^{m+} der ionischen Spezies ein organisches Kation darstellen, wie
- 35 beispielsweise ein Ammonium-, Phosphonium-, Thiuronium-, Guanidinium-

- 55 -

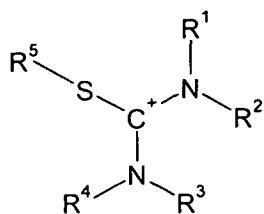
oder Sulfonium-Kation. Bevorzugt weist das organische Kation in diesen Fällen eine der im Folgenden gezeigten Formeln auf,



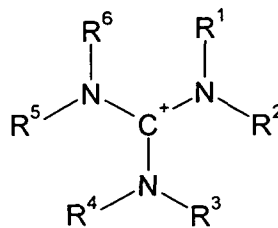
Formel (1)



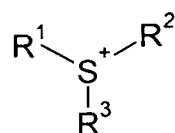
Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

wobei

R^1 bis R^6 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt sind aus Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, welche geradkettig oder verzweigt sein können, Alkenylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, welche geradkettig oder verzweigt sein können, Alkynylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, welche geradkettig oder verzweigt sein können oder Cycloalkylgruppen mit 3 bis 7 C-Atomen, welche teilweise ungesättigt oder vollständig gesättigt sein können, wobei die genannten Gruppen wahlweise mit einem oder mehreren Resten R' substituiert sein können, und wobei die oben genannten Gruppen weiterhin wahlweise mit einer oder mehreren Gruppen ausgewählt aus Halogen (Hal), bevorzugt F und Cl, OR' , CN , $\text{C(=O)OR}'$, C(=O)OH , C(=O)N(R)'_2 , $\text{S(=O)}_2\text{N(R)'}_2$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{SO}_2\text{Hal}$ und $-\text{NO}_2$ substituiert sein können, und wobei weiterhin ein oder mehrere C-Atome in den oben genannten Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S(=O)}-$, -

35

- 56 -

$S(=O)_2^-$, $-N^+(R')_2^-$, $-C(=O)NR'^-$, $-S(=O)_2NR'^-$ und $-P(=O)R'^-$ ersetzt sein können; und

5 R' bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus H, Hal, bevorzugt F oder Cl, Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, welche teilweise oder vollständig mit F substituiert sein können, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 7 C-Atomen, welche teilweise oder vollständig mit F substituiert sein können, oder Phenylgruppen, welche teilweise oder vollständig mit F substituiert sein können.

10

Weiterhin können in Verbindungen der Formel (1) die Gruppen R^1 bis R^4 zusätzlich gleich H sein, wobei nicht alle Gruppen R^1 bis R^4 gleichzeitig gleich H sein können.

15

Weiterhin können in Verbindungen der Formel (2) die Gruppen R^1 bis R^4 zusätzlich ausgewählt sein aus H und $N(R')_2$, wobei R' wie oben definiert ist.

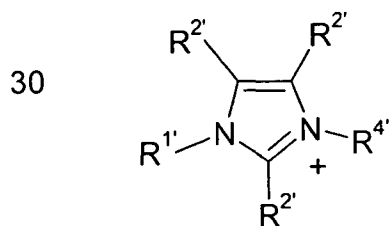
20

Weiterhin können in Verbindungen der Formel (3) die Gruppen R^1 bis R^5 zusätzlich gleich H sein.

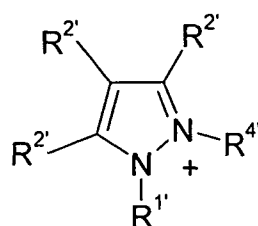
25

Weiterhin können in Verbindungen der Formel (4) die Gruppen R^1 bis R^6 zusätzlich ausgewählt sein aus H, CN und $N(R')_2$, wobei R' wie oben definiert ist.

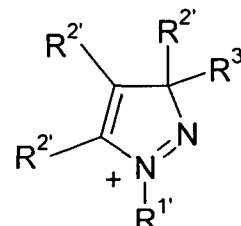
Weiterhin kann das Kation K^{m+} ausgewählt sein aus den folgenden Formeln,



Formel (6)

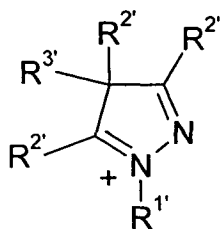


Formel (7)

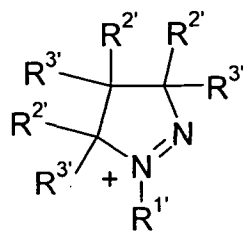


Formel (8)

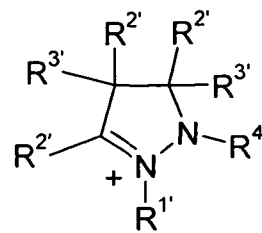
35



Formel (9)

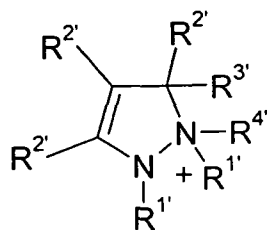


Formel (10)

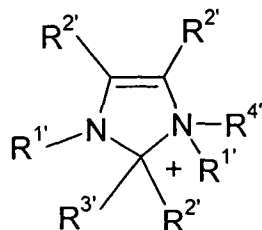


Formel (11)

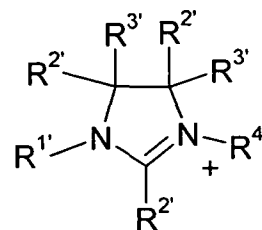
5



Formel (12)

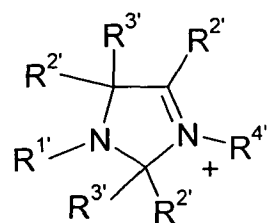


Formel (13)

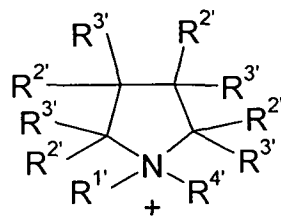


Formel (14)

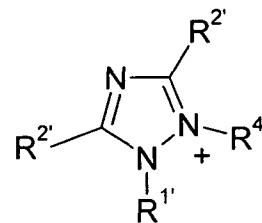
10



Formel (15)

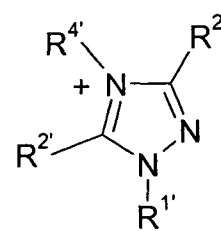


Formel (16)

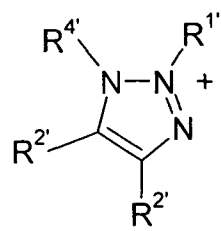


Formel (17)

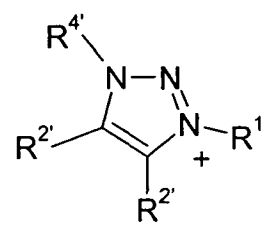
15



Formel (18)

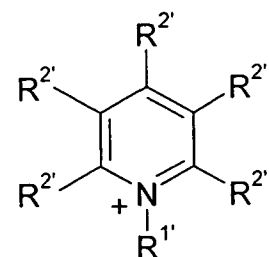


Formel (19)

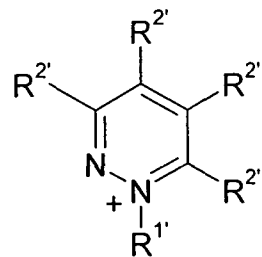


Formel (20)

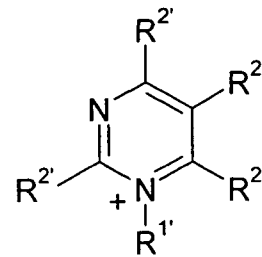
20



Formel (21)



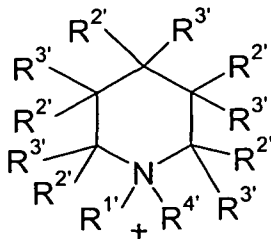
Formel (22)



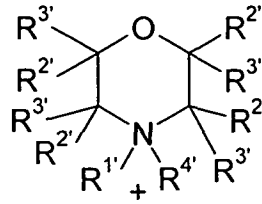
Formel (23)

30

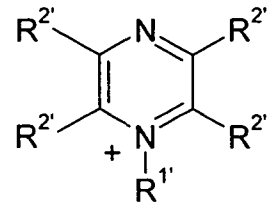
35



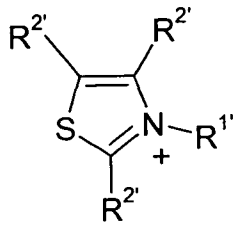
5 Formel (24)



Formel (25)

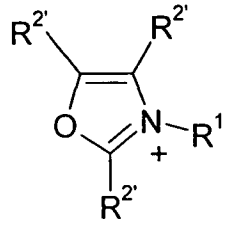


Formel (26)

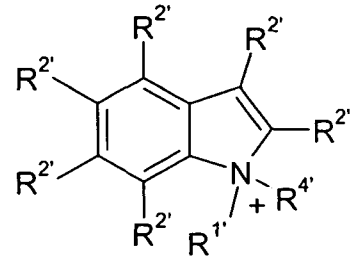


10

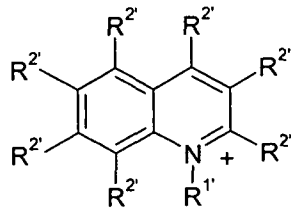
Formel (27)



Formel (28)

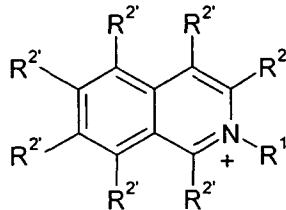


Formel (29)

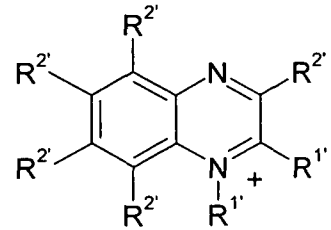


15

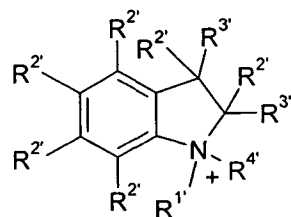
Formel (30)



Formel (31)

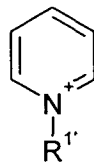


Formel (32)

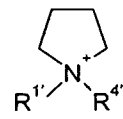


20

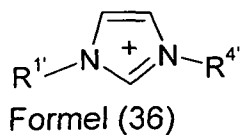
Formel (33)



Formel (34)



Formel (35)



Formel (36)

30

wobei

R^{1'} bis R^{4'}, bei jedem Auftreten unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H, CN, Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, welche linear oder verzweigt sein können, Alkenylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen,

35

- 59 -

- welche geradkettig oder verzweigt sein können, Alkylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, welche geradkettig oder verzweigt sein können oder Cycloalkylgruppen mit 3 bis 7 C-Atomen, welche teilweise ungesättigt oder vollständig gesättigt sein können, Heteroarylgruppen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, und Arylgruppen mit 6 bis 20 C-Atomen, wobei die oben genannten Gruppen wahlweise mit einem oder mehreren Resten R' substituiert sein können, und wobei die oben genannten Gruppen weiterhin wahlweise mit einer oder mehreren Gruppen ausgewählt aus Halogen (Hal), bevorzugt F und Cl, OR', CN, C(=O)OR', C(=O)OH, C(=O)N(R')₂, S(=O)₂N(R')₂, -SO₂OH, -SO₂Hal und -NO₂ substituiert sein können, und wobei weiterhin ein oder mehrere C-Atome in den oben genannten Gruppen durch -O-, -S-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -N⁺(R')₂⁻, -C(=O)NR', -S(=O)₂NR'- und -P(=O)R'- ersetzt sein können; und
- 15 R' wie oben definiert ist.

Besonders bevorzugte Kationen K^{m+} sind ausgewählt aus N,N,N-Trimethylbutylammonium, N-Ethyl-N,N-Dimethyl-Propylammonium, N-Ethyl-N,N-Dimethyl-Butylammonium, N,N-Dimethyl-N-Propyl-Butylammonium, N-(2-Methoxyethyl)-N,N-Dimethyl-Ethylammonium, 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium, 1-Ethyl-2,3-Dimethyl-Imidazolium, 1-Ethyl-3,4-Dimethyl-Imidazolium, 1-Ethyl-2,3,4-Trimethyl-Imidazolium, 1-Ethyl-2,3,5-Trimethyl-Imidazolium, N-Methyl-N-Propyl-Pyrrolidinium, N-Butyl-N-Methyl-Pyrrolidinium, N-sec-Butyl-N-Methyl-Pyrrolidinium, N-(2-Methoxyethyl)-N-Methyl-Pyrrolidinium, N-(2-Ethoxyethyl)-N-Methyl-Pyrrolidinium, N-Methyl-N-Propyl-Piperidinium, N-Butyl-N-Methyl-Piperidinium, N-sec-Butyl-N-Methyl-Piperidinium, N-(2-Methoxyethyl)-N-Methyl-Piperidinium und N-(2-Ethoxyethyl)-N-Methyl-Piperidinium. Ganz besonders bevorzugt ist N-Methyl-N-Propyl-Piperidium.

Weiterhin sind bevorzugte ionische Verbindungen ausgewählt aus Methyl-trioctylammoniumtrifluormethansulfonat (MATS), 1-Methyl-3-Octylimidazoliumoctylsulfat, 1-Butyl-2,3-Dimethylimidazoliumoctylsulfat, 1-Octadecyl-3-Methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, 1-

- 60 -

Octadecyl-3-Methylimidazolium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, 1,1-Dipropylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Trihexyl-Tetradecylphosphonium-bis(1,2-Phenyldiolato(2-)-O,O')borat und N,N,N',N',N',N'-Pentamethyl-N'-Propylguanidiniumtrifluormethansulfonat.

5 Weiterhin kann es gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt sein, wenn in der ionischen Verbindung eine oder beide der Komponenten K^{m+} und A^{n-} kovalent an eine polymere Verbindung gebunden sind.

Das Anion A^{n-} der ionischen Verbindung ist bevorzugt ausgewählt aus
 10 $[HSO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[NO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[(R_F)BF_3]^-$, $[(R_F)_2BF_2]^-$, $[(R_F)_3BF]^-$, $[(R_F)_4B]^-$,
 $[B(CN)_4]^-$, $[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[H_2PO_4]^-$, $[Alkyl-OPO_3]^{2-}$, $[(Alkyl-O)_2PO_2]^-$,
 $[Alkyl-PO_3]^{2-}$, $[R_FPO_3]^{2-}$, $[(Alkyl)_2PO_2]^-$, $[(R_F)_2PO_2]^-$, $[R_FSO_3]^-$,
 $[HOSO_2(CF_2)_nSO_2O]^-$, $[OSO_2(CF_2)_nSO_2O]^{2-}$, $[Alkyl-SO_3]^-$,
 15 $[HOSO_2(CH_2)_nSO_2O]^-$, $[OSO_2(CH_2)_nSO_2O]^{2-}$, $[Alkyl-OSO_3]^-$, $[Alkyl-C(O)O]^-$,
 $[HO(O)C(CH_2)_nC(O)O]^-$, $[R_FC(O)O]^-$, $[HO(O)C(CF_2)_nC(O)O]^-$,
 $[O(O)C(CF_2)_nC(O)O]^{2-}$, $[(R_FSO_2)_2N]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[(R_F)_2P(O)_2N]^-$,
 $[(R_FSO_2)_3C]^-$, $[(FSO_2)_3C]^-$, Cl^- und Br^- ;

wobei

20

n einen Wert von 1 bis 8 annimmt;

R_F bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus
 teilweise oder vollständig fluorierten Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-
 25 Atomen und teilweise oder vollständig fluorierten Arylgruppen mit 6
 bis 20 C-Atomen, oder Kombinationen dieser Gruppen, und
 bevorzugt ausgewählt ist aus CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 und C_4F_9 ; und

Alkyl bei jedem Auftreten gleich oder verschieden steht für eine
 30 Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, welche geradkettig oder
 verzweigt sein kann, und welche wahlweise mit einer oder mehreren
 Gruppen ausgewählt aus Halogen (Hal), bevorzugt F und Cl, OR' ,
 CN , $C(=O)OR'$, $C(=O)OH$, $C(=O)N(R')_2$, $S(=O)_2N(R')_2$, $-SO_2OH$, -
 SO_2Hal und $-NO_2$ substituiert sein kann, und welche weiterhin

35

- 61 -

wahlweise mit einer oder mehreren Gruppen R' substituiert sein kann, wobei R' wie oben definiert ist.

5 Bevorzugte Anionen A^{n-} der ionischen Verbindung sind weiterhin ausgewählt aus PF_6^- , $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[PF_3(CF_3)_3]^-$, BF_4^- , $[BF_2(CF_3)_2]^-$, $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$, $[BF_3(CF_3)]^-$, $[BF_3(C_2F_5)]^-$, $[B(COOCOO)_2]^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N]^-$, $[(CN)_2N]^-$, $[CF_3SO_2]_3C^-$ und $[(CN)_3C]^-$.

10 Weitere bevorzugte ionische Verbindungen $(K^{m+})_a(A^{n-})_b$ gemäß der vorliegenden Erfindung sind ionische emittierende Verbindungen. Dabei stellt entweder die Komponente K^{m+} oder die Komponente A^{n-} eine emittierende Verbindung dar, oder beide Komponenten stellen emittierende Verbindungen dar, wobei die emittierende Verbindung aus
15 ausgewählten kleinen organischen Verbindungen und aus polymeren Verbindungen ausgewählt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist in den ionischen emittierenden Verbindungen der Formel $(K^{m+})_a(A^{n-})_b$ a, b, m und n gleich eins.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stellt eine der beiden Spezies K^{m+} und A^{n-} eine emittierende Verbindung dar und ist ein Metallkomplex. Solche ionischen emittierenden Verbindungen sind unter anderem in Rudmann et al., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4918 und Rothe et al., Adv. Funct. Mat. 2009, 19, 2038, beschrieben. Besonders bevorzugt ist K^{m+} der Metallkomplex. Für den Metallkomplex ist es
25 bevorzugt, dass das Metall ausgewählt ist aus Rh, Os, Ir, Pt, Au, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Re, Cu, W, Mo, Pd, Ag und Ru; und besonders bevorzugt, dass das Metall ausgewählt ist aus Ru, Os, Ir und Re. Beispiele für bevorzugte Metallkomplexe sind $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$, $[Ir(ppy)_2(dpp)]^+$, $[Ir(ppy)_2(phen)]^+$, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ und $[Os(bpy)_2L]^{2+}$, wobei L cis-1,2-
30 Bis(diphenylphosphino)ethylen darstellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der ionischen emittierenden Verbindung $(K^{m+})_a(A^{n-})_b$ stellt eine der beiden Spezies K^{m+} und A^{n-} eine fluoreszierende Emittierverbindung dar. Besonders bevorzugt
35 stellt K^{m+} eine fluoreszierende Emittierverbindung dar.

Solche fluoreszierenden Emitterverbindungen sind bevorzugt ausgewählt aus Laserfarbstoffen, welche eine ionische Ladung tragen, zum Beispiel p-Quaterphenyl-4,4''-disulfonsäure Dinatriumsalz (Polyphenyl 1), p-Quaterphenyl-4,4''-disulfonsäure Dikaliumsalz (Polyphenyl 2), 2-(4-Biphenylyl)-6-phenylbenzoxazotetrasulfonsäure Kaliumsalz (Furan 2), 2,2'-(1,1'-Biphenyl)-4,4'-diyl-di-2,1-ethendiyl)-bis-benzolsulfonsäure Dinatriumsalz (Stilben 3), Benzofuran-2,2'-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl-bis-tetrasulfonsäure Tetranatriumsalz (Furan 1), 2-(p-Dimethylaminostyryl)-pyridylmethyliodid (DASPI), 2-(p-Dimethylaminostyryl)-benzothiazolylethylidiodid (DASBTI), 3,3'-Diethyloxacarbocyaniniodid (DOCI), 4,4-Difluor-1,3,5,7,8-pentamethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-1,3,5,7,8-Pentamethylpyrrromethendifluorborat-Komplex (Pyrrromethen 546), 3,3'-Dimethyl-9-ethylthiacarbocyaniniodid (DMETCI), Dinatrium-1,3,5,7,8-Pentamethylpyrrromethen-2,6-disulfonat-difluorborat-Komplex (Pyrrromethen 556), 4,4-Difluor-2,6-diethyl-1,3,5,7,8-pentamethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-2,6-Diethyl-1,3,5,7,8-pentamethyl-pyrrromethendifluorborat-Komplex (Pyrrromethen 567), o-(6-Amino-3-imino-3H-xanthen-9-yl)-benzoesäure (Rhodamin 110), Benzoesäure-2-[6-(ethylamino)-3-(ethylimino)-2,7-dimethyl-3H-xanthen-9-yl]-perchlorat (Rhodamin 19), 4,4-Difluor-2,6-di-n-butyl-1,3,5,7,8-pentamethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen-2,6-Di-n-butyl-1,3,5,7,8-pentamethylpyrrromethendifluorborat-Komplex (Pyrrromethen 580), Benzoesäure-2-[6-(ethylamino)-3-(ethylimino)-2,7-dimethyl-3H-xanthen-9-yl]-ethylester Monohydrochlorid (Rhodamin 6G). Die genannten Verbindungen sind kommerziell erhältlich bei Lambda Physik AG, Göttingen.

Ein Vorteil der Verwendung von ionischen emittierenden Verbindungen ist, dass keine weitere ionische Verbindung mehr in der OLEC eingesetzt werden muss.

Für allgemeine Verfahren zur Herstellung von OLECs wird auf die Fachliteratur verwiesen. Der Fachmann wird, ohne erfinderisch tätig zu werden, aus den in der Fachliteratur bekannten Verfahren zur Herstellung von OLECs solche Verfahren wählen, die für die jeweilige Anwendung und die verwendeten Materialien geeignet sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die OLEC verkapselt und somit gegenüber Umwelteinflüssen versiegelt. Hierzu können die im Stand der Technik bekannten Verfahren zur Verkapselung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden.

5

Bevorzugt ist in diesem Zusammenhang eine Dünnschichtverkapselung (thin film encapsulation), wobei die Schicht zur Verkapselung alternierend organische und anorganische Schichten umfasst. Die Materialien für die anorganischen Schichten umfassen bevorzugt Metalle, Metalloxide oder gemischte Oxide, besonders bevorzugt Ag, SiO_x, SiN_x, AlO_x, ZrO_x, HfO_x, TiO_x und ITO. Beispiele für Schichten zur Dünnschichtverkapselung sind alternierende Schichten von Acrylat-Polymer und AlO_x, wie beschrieben von Graff et al. (J. Appl. Phys. 2004, 96, 1840), alternierende Schichten von Polyharnstoff und Al₂O₃, wie beschrieben von Young Gu Lee et al. (Org. Electron. 2009, 10, 1352; und Dig. Tech. Pap.-Soc. Inf. Disp. Int. Symp. 2008, 39, 2011), alternierende Schichten von SiON, SiO₂ und Perylene auf PET-Substrat, wie beschrieben von Han et al. (Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 2006, 45, 9203), und alternierende Schichten von Polyacrylate und Ag, wie beschrieben von Wang et al. (Chin. Phys. Lett. 2005, 22, 2684). Bevorzugt ist die Verwendung von ALD-Verfahren (ALD = atomic layer deposition), PAPLD-Verfahren (PAPLD = plasma assisted pulsed laser deposition) und PECVD-Verfahren (PECVD = plasma enhanced chemical vapor deposition) zur Aufbringung der Schichten.

25

Weiterhin kann die Verkapselung der OLECs auch mit einer einzelnen Schicht erfolgen (single layer encapsulation). Beispiele hierfür sind eine Schicht aus perfluoriertem Polymer, wie von Granstrom et al. (Appl. Phys. Lett. 2008, 93, 193304/1) beschrieben, eine Schicht aus Aluminumoxynitrid (AlO_xN_y), wie von Huang et al. (Thin Solid Films 2009, 517, 4207) beschrieben, oder eine Schicht aus Poly-SiGe, wie von Rusu et al. (J. Microelectromech. Syst. 2003, 12, 816) beschrieben.

30

Weiterhin bevorzugt ist die Verkapselung mittels einer Abdeckung (cap) in Kombination mit einem vernetzbaren und damit aushärtbaren Harz. Dabei

35

- 64 -

deckt die Abdeckung die lichtemittierende Fläche ab, und das Harz wird zwischen Substrat und Abdeckung aufgebracht. Die Abdeckung kann aus Metall, beispielsweise Al, Cu, Fe, Ag, Au oder Ni, wobei Al besonders bevorzugt ist, Polymer, beispielsweise Polyethylenaphthalat (PEN) oder Glas bestehen und in Form eines Plättchens oder einer Folie vorliegen.

5 Die Abdeckung ist bevorzugt biegsam und flexibel. Das Harz kann temperatúraushärtbar oder durch UV-Licht aushärtbar sein und ist bevorzugt UV-aushärtbar. Ein bevorzugtes Harz ist Epoxy-basiertes Harz, wie beispielsweise erhältlich von Nagase & Co., Ltd. oder DELO Industrieklebstoffe.

10

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche den Innenraum der Vorrichtung beleuchtet, stellt gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine Fiber-OLED dar. Fiber-OLEDs stellen OLEDs dar, bei welchen die einzelnen Schichten auf ein Substrat in Form einer Faser aufgebracht sind. Fiber-OLEDs wurden unter anderem in 15 US 6538375, US 2003/0099858 und in O'Connor et al. (Adv. Mat. 2007, 19, 3897) beschrieben.

20

In Fiber-OLEDs können gemäß der vorliegenden Erfindung dieselben Materialien eingesetzt werden wie oben für OLEDs allgemein beschrieben.

25

Weiterhin sind in WO 2011/110277 bevorzugte Materialien zur Verwendung in den Fiber-OLEDs angegeben. Diese Offenbarung wird explizit in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung mit einbezogen.

30

Zur Herstellung von Fiber-OLEDs können prinzipiell dieselben Herstellungsverfahren verwendet werden, wie sie in einem vorangegangenen Abschnitt für OLEDs beschrieben wurden, beispielsweise Sublimationsverfahren und Lösungs-basierte Verfahren.

35

Bevorzugt werden zur Herstellung der Fiber-OLEDs Tauchbeschichtungsverfahren (dip coating) verwendet, wie das in WO 2011/110277 offenbarte Verfahren. Die in dieser Anmeldung beschriebenen Verfahren zur

- 65 -

Herstellung sind in die technische Lehre der vorliegenden Anmeldung
miteinbezogen.

5 Weiterhin bevorzugt ist es, zur Herstellung von Fiber-OLEDs Verfahren zur
Gasphasenabscheidung (vapor deposition) mit Verfahren basierend auf
Lösungen der Verbindungen zu kombinieren, indem bestimmte Schichten
mittels Gasphasenabscheidung aufgebracht werden und bestimmte
andere Schichten mittels lösungsbasierten Verfahren aufgebracht werden.

10 Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche den Innenraum der
Vorrichtung beleuchtet, stellt gemäß einer weiteren bevorzugten
Ausführungsform der Erfindung eine Fiber-OLEC dar. Fiber-OLECs stellen
OLECs dar, bei welchen die einzelnen Schichten auf ein Substrat in Form
einer Faser aufgebracht sind, analog zu Fiber-OLEDs. In Bezug auf die
15 Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen und die geringe Komplexität des
Schichtaufbaus weisen Fiber-OLECs ähnliche Vorteile gegen Fiber-
OLEDs auf wie OLECs gegenüber OLEDs. Eine explizite Darstellung
möglicher Ausführungsformen von Fiber-OLECs findet sich in
WO 2011/110275.

20 In Fiber-OLECs werden gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt
dieselben Materialien eingesetzt wie oben für OLECs und OLEDs
allgemein beschrieben. Erfindungsgemäß umfasst eine Fiber-OLEC
ebenso wie die oben beschriebene OLEC eine oder mehrere ionische
Verbindungen.

25 Weiterhin sind in WO 2011/110275 bevorzugte Materialien zur
Verwendung in den Fiber-OLECs angegeben. Diese Offenbarung wird
explizit in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung mit einbezogen.

30 Zur Herstellung von Fiber-OLECs können prinzipiell dieselben
Herstellungsverfahren verwendet werden, wie sie in einem
vorangegangenen Abschnitt für OLECs und OLEDs beschrieben wurden,
beispielsweise Sublimationsverfahren und lösungsbasierte Verfahren.
Weiterhin wird für detaillierte Verfahren zur Herstellung von Fiber-OLECs
35 auf WO 2011/110275 verwiesen, deren diesbezüglicher Offenbarungs-

- 66 -

gehalt in die technische Lehre der vorliegenden Anmeldung miteinbezogen wird.

Die Fiber-OLEDs und Fiber-OLECs weisen gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt einen Durchmesser von 0.05 mm bis 5 mm, besonders bevorzugt von 0.1 mm bis 1 mm auf.

Die Fiber-OLEDs und Fiber-OLECs weisen gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt eine Länge von 5 cm bis 1 m auf, besonders bevorzugt von 10 cm bis 100 cm.

Die Fiber-OLEDs und Fiber-OLECs sind in einer möglichen Ausführungsform der Erfindung in unterschiedliche Segmente aufgeteilt, beispielsweise 2, 3 oder 4 unterschiedliche Segmente, die alternierend über die Länge der Fiber-OLED bzw. Fiber-OLEC angeordnet sind.

Eine solche Ausführungsform ist beispielsweise bevorzugt, wenn Licht unterschiedlicher Wellenlängen, zum Beispiel blaues und rotes Licht gemischt, oder UV-A-Licht und rotes Licht gemischt, von der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung in der Ausführungsform einer Fiber-OLED bzw. Fiber-OLEC emittiert werden soll.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche den Innenraum der Vorrichtung beleuchtet, stellt gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine OLET dar. OLETs weisen eine ähnliche Struktur wie organische Feldeffekttransistoren (OFETs) auf, besitzen jedoch ein bipolares Material als aktive Schicht zwischen der Source-Anschlussstelle und der Drain-Anschlussstelle des Transistors. Aufbau und Materialien zur Verwendung in OLETs sind unter anderem in Muccini et al. (Nature Materials 2010, 9, 496) beschrieben.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung, welche den Innenraum der Vorrichtung beleuchtet, stellt gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine OLEET dar. OLEETs sind gegenüber den oben beschriebenen OLETs dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Schicht eine oder mehrere ionische Verbindungen umfasst. Beim Anlegen

- 67 -

einer Spannung entstehen dadurch p- und n-dotierte Bereiche und Lichtemission an der Kontaktstelle, vergleichbar zu den physikalischen Prozessen in einer OLEC. Aufbau und Materialien zur Verwendung in OLEETs sind unter anderem in Yusumak et al. (Appl. Phys. Lett. 2010, 97, 033302) beschrieben.

5

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist unter anderem dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält, welche den Innenraum der Vorrichtung mit Licht bestrahlt. Die organische

10

Elektrolumineszenzvorrichtung wird bevorzugt an einer der Innenflächen der Vorrichtung angebracht. Dies kann durch einen beliebigen Befestigungsprozess, beispielsweise durch Kleben oder Fixieren mit Fixierungselementen wie Schrauben oder Stiften erreicht werden.

15

Gemäß einer möglichen Ausführungsform der Erfindung kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung durch Nachrüstung nachträglich eingebracht werden. Auf diese Weise könnten bereits existierende Vorrichtungen zur Aufbewahrung von Frischwaren zu einem späteren Zeitpunkt mit einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung versehen werden, was insbesondere bei großen oder teuren Vorrichtungen ökonomisch sinnvoll sein kann.

20

Bei Verwendung einer Flächenlichtquelle wie OLEDs oder OLECs ist es bevorzugt, dass die organische Elektrolumineszenzvorrichtung flächig an einer oder mehrerer der Innenflächen der erfindungsgemäßen Vorrichtung angebracht wird.

25

Bei Verwendung von Fasern wie Fiber-OLEDs oder Fiber-OLECs kann analog vorgegangen werden. Alternativ ist es hier jedoch auch möglich, die Fasern in den Innenraum der Vorrichtung hineinragen zu lassen. Beispielsweise können die in den Innenraum der Vorrichtung hineinragenden Fasern dicht gepacktes Lagergut beleuchten.

30

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer wie oben definierten organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zur Bestrahlung

35

- 68 -

von Frischwaren durch Licht ausgewählt aus UV-A-Licht, VIS-Licht und NIR-Licht. Bevorzugt ist hierbei die Bestrahlung mit UV-A-Licht und VIS-Licht, bei VIS-Licht besonders Licht mit Wellenlängen zwischen 380 und 570 nm Wellenlänge (violette, blaues und grünes Licht).

5 Bevorzugt sind bei der oben genannten Verwendung sowohl die organische Elektrolumineszenzvorrichtung als auch die Frischwaren im Innenraum einer von der Umgebung abschließbaren Vorrichtung angeordnet. Dies hat den Vorteil, dass das Licht direkt auf die Frischwaren konzentriert wird. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass mittels der
10 Vorrichtung, deren Innenraum von der Umgebung abtrennbar ist, ggf. die Temperatur und weitere Einflüsse, denen die Frischwaren ausgesetzt sind, reguliert werden können.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der organischen
15 Elektrolumineszenzvorrichtung in der erfindungsgemäßen, oben beschriebenen Vorrichtung. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in den angegebenen bevorzugten Ausführungsformen der Vorrichtung bzw. der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die organische Elektrolumineszenzvorrichtung zur Verringerung der Schimmelpilzbildung auf den Frischwaren verwendet. Was unter der Verringerung der Schimmelpilzbildung im Rahmen der vorliegenden Anmeldung verstanden wird, wurde in einem vorangegangenen Abschnitt definiert und gilt auch in
25 diesem Zusammenhang. Bevorzugterweise wird mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung eine Reduzierung des Schimmelpilzbefalls um mehr als 50 %, besonders bevorzugt um mehr als 80 %, ganz besonders bevorzugt um mehr als 90 % verglichen mit der Lagerung ohne Bestrahlung mit Licht erreicht.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die organische Elektrolumineszenzvorrichtung zur Verlängerung der Haltbarkeit der eingelagerten Frischwaren verwendet, indem die Bildung eines sichtbaren Schimmelpilzbefalls verzögert wird. Bevorzugt wird die
35 durchschnittliche Lagerungsdauer bis zum sichtbaren Befall mit

- 69 -

Schimmelpilz um 50 % erhöht, besonders bevorzugt um 100 %, ganz besonders bevorzugt um 200 %. Vergleichswert ist hierbei die Lagerung ohne Bestrahlung mit Licht.

5 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die organische Elektrolumineszenzvorrichtung zur Verringerung der Mycotoxinbildung auf den Frischwaren verwendet. Mycotoxin wird durch bestimmte Arten von Schimmelpilzen abgesondert, so dass eine Verringerung des Befalls mit Schimmelpilzen auch eine Verringerung der Mycotoxinbildung bewirkt.

10

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die organische Elektrolumineszenzvorrichtung zur Verringerung der Keimbildung auf den Frischwaren verwendet. Bei dieser Verwendung ist es bevorzugt, dass die organische Elektrolumineszenzvorrichtung Licht im UV-A-Bereich emittiert.

15

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Aufbewahrung von Frischwaren, dadurch gekennzeichnet, dass eine erfindungsgemäße Vorrichtung wie oben beschrieben verwendet wird. In diesem Zusammenhang sind die oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen der Vorrichtung bevorzugt.

20

Insbesondere ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass die Frischwaren in der Vorrichtung bei einer Temperatur von höher als -20 °C, bevorzugt höher als 0 °C und besonders bevorzugt höher als 10 °C aufbewahrt werden.

25

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, die beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen in beliebiger Weise miteinander zu kombinieren. Insbesondere sind die in Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung angegebenen bevorzugten Ausführungsformen auch auf die erfindungsgemäße Verwendung der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung anwendbar sowie auf das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufbewahrung von Frischwaren.

30

Weiterhin sind die im Zusammenhang mit Materialien zur Verwendung in

35

- 70 -

OLEDs angegebenen Bevorzugungen auch zutreffend für die alternativ verwendbaren organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen im Allgemeinen und für OLECs, Fiber-OLEDs, Fiber-OLECs, OLETs und OLEETs im Speziellen, soweit dies nicht explizit anders angegeben ist.

5 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert. Die Erfindung ist nicht auf den Offenbarungsgehalt der Beispiele beschränkt. Der Fachmann kann unter Hinzuziehung der Beschreibung und seines allgemeinen Fachwissens die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführen und auch solche Ausführungsformen
10 verwirklichen, für die keine expliziten Beispiele angegeben sind.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von blau emittierenden OLEDs

15

Eine flexible Folie aus Polyethylenphthalat (PEN) mit Abmessungen von 6x6 cm wird als Substrat verwendet. Auf dieses Substrat werden 4 OLED-Pixel mit Abmessungen von jeweils 2x2 cm in regelmäßiger, nicht überlappender Anordnung aufgebracht.

20

Die OLED-Pixel werden dabei in der folgenden Abfolge von Schritten hergestellt:

25

- 1) Es wird eine 150 nm dicke Schicht ITO mit Hilfe einer Lochmaske durch Sputtern aufgebracht
- 2) Es wird darauf eine 80 nm dicke PEDOT-Schicht (Baytron P Al 4083) durch Spin-Coating aufgebracht und anschließend 10 min bei 120 °C erhitzt
- 3) Es wird darauf eine Emissionsschicht mit einer Dicke von 65 nm durch Spin-Coating einer Lösung von SPB-090 (Merck KGaA) in Toluol in einer Glove-Box aufgebracht
- 4) Die Schichtenanordnung wird 10 min bei 180 °C erhitzt
- 5) Es wird darauf durch Aufdampfen eine Kathodenschicht bestehend aus Ba/Al (1 nm / 150 nm) aufgebracht

35

- 71 -

- 6) Die Vorrichtung wird mit UV-härtbarem Polymerharz und einer Abdeckung bestehend aus PEN verkapselt (UV Resin T-470/UR7114, Nagase Chemtex Corporation). Die Abdeckung zur Verkapselung ist so gewählt, dass die elektrischen Kontaktstellen frei bleiben. Die Verkapselung wird ebenfalls in einer Glove-Box durchgeführt.

5

Die erhaltene Vorrichtung wird mittels dem Fachmann bekannten Verfahren charakterisiert. Dabei werden das Elektrolumineszenzspektrum sowie V-I-L-Kurven (Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kurven) aufgezeichnet. Weiterhin wird die Betriebsspannung gemittelt über 12 OLED-Pixel bei einer Leuchtdichte von 250 Cd/m^2 bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle 1 gezeigt.

10

Beispiel 2: Herstellung von rot emittierenden OLEDs

15

Zur Herstellung von rot emittierenden OLEDs wird analog zu Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, dass Schritt 3) wie folgt ausgeführt wird:

20

- 3) Es wird eine Emissionsschicht mit einer Dicke von 80 nm durch Spin-Coating einer Lösung von SPR-009 (Merck KGaA) in Toluol (9 mg/mL) in einer Glove-Box aufgebracht

25

Die erhaltenen rot emittierenden OLEDs werden wie in Beispiel 1 beschrieben charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3: Herstellung von blau emittierenden OLECs

30

Zur Herstellung von blau emittierenden OLECs werden die folgenden Schritte 3), 4) und 5) anstelle der jeweiligen in Beispiel 1 beschriebenen Schritte ausgeführt. Die Schritte 1), 2) und 6) aus Beispiel 1 werden unverändert ausgeführt.

35

- 72 -

- 3) Es wird eine Emissionsschicht mit einer Dicke von 100 nm durch Spin-Coating einer Lösung von SPB-090 (Merck KGaA), Polyethylenoxid (PEO, $M_v=10^6$, Aldrich) und Lithiumtrifluormethansulfonat (LiTf, 99.995 %, Aldrich) in einem Verhältnis von 74:20:6 in Cyclohexanon (10 mg/mL) in einer Glove-Box aufgebracht
- 5 4) Die Schichtenanordnung wird 30 min bei 50 °C erhitzt und anschließend für 2 h unter Vakuum gesetzt
- 5) Auf die Schichtenanordnung wird durch Aufdampfen eine Kathodenschicht bestehend aus Al (150 nm) aufgebracht
- 10 Die erhaltenen blau emittierenden OLECs werden wie in Beispiel 1 beschrieben charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Betriebsspannung (V) bei 250 Cd/cm ²	CIE x,y-Koordinaten
Beispiel 1	3.9	0.16, 0.23
Beispiel 2	6.0	0.65, 0.35
Beispiel 3	5.3	0.20, 0.35

20

Beispiel 4: Herstellung von Vorrichtungen zur Aufbewahrung von Frischwaren

Eine lichtundurchlässige quaderförmige Aluminiumbox wird wie folgt präpariert: an vier der sechs Innenwände der Box (die Ober- und die Unterseite bleiben unverändert) wird eine flexible lichtemittierende Vorrichtung, wie in den Beispielen 1-3 beschrieben, angebracht. Der elektrische Anschluss der OLEDs bzw. OLECs erfolgt über eine externe Stromquelle. Es werden drei verschiedene Aufbewahrungsvorrichtungen hergestellt, welche unterschiedliche OLEDs bzw. OLECs der Beispiele 1-3 enthalten:

25

30

- Vorrichtung 1 4 blau emittierende OLEDs aus Beispiel 1
- Vorrichtung 2 4 blau emittierende OLECs aus Beispiel 3
- Vorrichtung 3 2 blau emittierende OLEDs (Beispiel 1) und 2 rot emittierende OLEDs (Beispiel 2)
- 35

Beispiel 5: Verwendung der Vorrichtungen zur Aufbewahrung von Frischkäse

5 Es werden beispielhaft vier gleiche Stücke handelsüblicher Frischkäse
vorbereitet. Drei der Frischkäsestücke werden bei einer Temperatur von
25 °C jeweils in den Vorrichtungen 1, 2 und 3 gemäß Beispiel 4 für 3 Tage
gelagert, wobei die OLEDs bzw. OLECs mit der jeweils in Tabelle 1
genannten Spannung betrieben wurden. Zum Vergleich wird das vierte
10 Stück Frischkäse unter ansonsten gleichen Bedingungen in einer
lichtundurchlässigen quaderförmigen Aluminiumbox, wie für die
Herstellung der Vorrichtungen gemäß Beispiel 4 verwendet, für 3 Tage
gelagert.

15 Nach Ablauf der 3 Tage Lagerzeit werden die vier Stücke Frischkäse
visuell auf Schimmelpilzbildung überprüft. Dabei wird bei den in den
erfindungsgemäßen Vorrichtungen gelagerten Stücken Frischkäse
(Vorrichtungen 1, 2 und 3) nur eine geringfügige Schimmelpilzbildung
beobachtet. Hingegen wird bei dem zum Vergleich in einer gleichartigen
Aluminiumbox ohne Beleuchtung mittels OLEDs bzw. OLECs gelagerten
20 Stück Frischkäse eine deutlich ausgeprägte Schimmelpilzbildung
beobachtet.

25

30

35

- 74 -

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Aufbewahrung von Frischwaren, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthält, welche den Innenraum der Vorrichtung mit Licht ausgewählt aus UV-A-Licht, VIS-Licht und NIR-Licht bestrahlen.
5
 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie bei einer Temperatur ihres Innenraums von höher als -20 °C , bevorzugt höher als 0 °C , besonders bevorzugt höher als 5 °C , betrieben wird.
10
 3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Innenraumvolumen von 100 mL bis 100 L, bevorzugt von 500 mL bis 50 L aufweist.
15
 4. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen eine Fläche von mindestens $1/20$ der Gesamtinnenfläche der Vorrichtung bedecken.
20
 5. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass jede der organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen als zusammenhängende Flächenlichtquelle eine Ausdehnung von mindestens 5 cm^2 aufweist.
25
 6. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zum überwiegenden Teil Licht in einem Wellenlängenbereich von 320 bis 500 nm emittieren.
30
- 35

- 5 7. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Frischware, welche sich in der Vorrichtung befindet, durch die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen mit einer Bestrahlungsstärke von 5 bis 2000 $\mu\text{E} / \text{m}^2 / \text{s}$ bestrahlt wird.
- 10 8. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, von denen eine oder mehrere vorhanden sein können, eine Gesamt-Leuchtstärke von 100 bis 10000 Cd/m^2 aufweisen.
- 15 9. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen nicht kontinuierlich betrieben werden, sondern Lichtpulse einer definierten Dauer emittieren.
- 20 10. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Elektrolumineszenzvorrichtung ausgewählt ist aus organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen lichtemittierenden Dioden in Faserform (Fiber-OLEDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen in Faserform (Fiber-OLECs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs) und organischen lichtemittierenden elektrochemischen Transistoren (OLEETs).
- 25 30 11. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mindestens eine polymere Verbindung aufweist.
- 35

- 76 -

- 5
12. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Elektrolumineszenzvorrichtung mindestens eine emittierende Verbindung aufweist, welche im UV-A-Bereich emittiert.
- 10
13. Vorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine OLEC oder Fiber-OLEC darstellt und eine oder mehrere ionische Verbindungen umfasst.
- 15
14. Verwendung einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung zur Bestrahlung von Frischwaren durch Licht ausgewählt aus UV-A-Licht, VIS-Licht und NIR-Licht.
- 20
15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die organische Elektrolumineszenzvorrichtung als auch die Frischwaren im Innenraum einer von der Umgebung abschließbaren Vorrichtung angeordnet sind.
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/001509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. F25D27/00 A23B4/015 A23B5/015 A23B7/015 A23L3/26
 A23L3/005 A23L3/28
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 F25D C09K A23L A23B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, FSTA, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 933 094 A2 (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH [DE]) 18 June 2008 (2008-06-18) paragraphs [0018], [0019], [0021], [0028], [0030], [0057]; claims 1, 10, 20, 24; figures 1, 3	1-15
A	WO 2010/122062 A1 (PURILL BV [NL]; VASILENKO VLADIMIR [CA]) 28 October 2010 (2010-10-28) the whole document	1-15
A	WO 2007/049937 A2 (LG ELECTRONICS INC [KR]; MIN DEUL RE [KR]; KIM EUN JEONG [KR]; SHIN JO) 3 May 2007 (2007-05-03) the whole document	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 2 July 2012	Date of mailing of the international search report 16/07/2012
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/001509

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2007 022747 A1 (OSRAM GMBH [DE]) 20 November 2008 (2008-11-20) the whole document	1-15
A	----- WO 02/26270 A2 (GAMBRO INC [US]) 4 April 2002 (2002-04-04) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/001509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1933094	A2	18-06-2008	CN 101198233 A
			EP 1933094 A2
			JP 2008142554 A
			US 2008245788 A1

WO 2010122062	A1	28-10-2010	CA 2759138 A1
			EP 2421567 A1
			US 2012100038 A1
			WO 2010122062 A1

WO 2007049937	A2	03-05-2007	AU 2006306845 A1
			EP 1949010 A2
			US 2008307818 A1
			WO 2007049937 A2

DE 102007022747	A1	20-11-2008	DE 102007022747 A1
			US 2008286146 A1

WO 0226270	A2	04-04-2002	AU 9630901 A
			WO 0226270 A2

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	F25D27/00 A23L3/005	A23B4/015 A23L3/28
	A23B5/015	A23B7/015
		A23L3/26
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) F25D C09K A23L A23B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, FSTA, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 933 094 A2 (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH [DE]) 18. Juni 2008 (2008-06-18) Absätze [0018], [0019], [0021], [0028], [0030], [0057]; Ansprüche 1, 10, 20, 24; Abbildungen 1, 3	1-15
A	----- WO 2010/122062 A1 (PURILL BV [NL]; VASILENKO VLADIMIR [CA]) 28. Oktober 2010 (2010-10-28) das ganze Dokument	1-15
A	----- WO 2007/049937 A2 (LG ELECTRONICS INC [KR]; MIN DEUL RE [KR]; KIM EUN JEONG [KR]; SHIN JO) 3. Mai 2007 (2007-05-03) das ganze Dokument	1-15
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. Juli 2012		16/07/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Diller, Reinhard

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2007 022747 A1 (OSRAM GMBH [DE]) 20. November 2008 (2008-11-20) das ganze Dokument	1-15
A	----- WO 02/26270 A2 (GAMBRO INC [US]) 4. April 2002 (2002-04-04) das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/001509

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 1933094	A2	18-06-2008	CN 101198233 A	11-06-2008
			EP 1933094 A2	18-06-2008
			JP 2008142554 A	26-06-2008
			US 2008245788 A1	09-10-2008

WO 2010122062	A1	28-10-2010	CA 2759138 A1	28-10-2010
			EP 2421567 A1	29-02-2012
			US 2012100038 A1	26-04-2012
			WO 2010122062 A1	28-10-2010

WO 2007049937	A2	03-05-2007	AU 2006306845 A1	03-05-2007
			EP 1949010 A2	30-07-2008
			US 2008307818 A1	18-12-2008
			WO 2007049937 A2	03-05-2007

DE 102007022747	A1	20-11-2008	DE 102007022747 A1	20-11-2008
			US 2008286146 A1	20-11-2008

WO 0226270	A2	04-04-2002	AU 9630901 A	08-04-2002
			WO 0226270 A2	04-04-2002
