



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 02 456 T2 2005.03.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 274 760 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 02 456.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/10026**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 924 421.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/077203**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.03.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.10.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **24.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.03.2005**

(51) Int Cl.7: **C08G 61/12**
C08G 73/08

(30) Unionspriorität:
546512 11.04.2000 US

(73) Patentinhaber:
DuPont Displays, Inc., Santa Barbara, Calif., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**WANG, Hailiang, Camarillo, US; YU, Gang, Santa
Barbara, US; SRDANOV, Gordana, Santa Barbara,
US**

(54) Bezeichnung: **LÖSBARE POLY(ARYL-OXADIAZOL) KONJUGIERTE POLYMERE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung offenbart elektrolumineszente, lösliche, konjugierte Poly(flourenoxadiazol)-Homopolymere und statistische Copolymere und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Polymere werden durch Polymerisation einer oder mehrerer Dicarbonsäuren mit einem Hydrazinsalz hergestellt. Die Polymere können in Elektrolumineszenzelementen, Dioden, Sperrschichtphotozellen und dergleichen eingesetzt werden.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Halbleitende (konjugierte) Polymere sind als Elektrolumineszenzmaterialien zur Verwendung in lichtemittierenden Anzeigen seit den frühen 90er Jahren untersucht worden. Solche emittierenden Polymeranzeigen bieten eine Reihe von Vorteilen, zu denen hohe Helligkeit bei niedriger Betriebsspannung, niedriges Gewicht, dünnes Profil, und niedrige Leistungsaufnahme gehören. Die durch die Verwendung löslicher halbleitender Polymere ermöglichte relativ einfache Verarbeitung bietet einen Weg zu kostengünstiger Serienproduktion.

[0003] Zu den Anforderungen an ein konjugiertes Polymer zur Verwendung in stabilen Hochleistungsleuchtelementen gehören eine hohe Photolumineszenz-(PL-)Ausbeute, gute Filmbildungsfähigkeit, gute Wärmebeständigkeit und Gleichgewicht zwischen Trägerinjektion und -transport.

[0004] Hohe Photolumineszenz-(PL-)Ausbeute: In einem leistungsfähigen lumineszenten Polymermedium ist die strahlende Rekombination gegenüber der nichtstrahlenden Rekombination begünstigt. PL-Ausbeuten von mehr als 10% werden bevorzugt; PL-Ausbeuten von mehr als 25% werden stärker bevorzugt, und PL-Ausbeuten von mehr als 50% werden noch stärker bevorzugt.

[0005] Gute Filmbildungsfähigkeit: Das emittierende Polymer sollte ein hohes Molekulargewicht aufweisen; Polymere, die durch Verarbeitung aus der Lösung zu hochwertigen, porenfreien Filmen gegossen werden können, beispielsweise durch Schleuderguß, werden bevorzugt. Verarbeitungsfähigkeit aus der Lösung kann durch Anfügen flexibler Seitenketten, wie z.B. von Alky1- oder Alkoxygruppen, an die Hauptkette des konjugierten Polymers erzielt werden. Die Polymerisationschemie sollte mit dem Ziel gewählt werden, ein hohes Molekulargewicht zu erreichen.

[0006] Gute Wärmebeständigkeit: Um gute Wärmebeständigkeit sicherzustellen, ist das Polymer so zu gestalten, daß es eine hohe Glasübergangstemperatur (T_g) aufweist.

[0007] Gleichgewicht zwischen Trägerinjektion und -transport: Hochleistungsleuchtdioden (LED) erfordern ein Gleichgewicht zwischen Trägerinjektion und -transport. Idealerweise sollte die Injektion von Löchern an der Anode und von Elektronen an der Kathode gleich groß sein, und die Transportbeweglichkeit von Elektronen und Löchern im Polymer sollte gleich groß sein. Damit diese Bedingungen realisiert werden können, sollten bestimmte elektronenentziehende (und/oder elektronenabgebende) Gruppen in das Polymer eingebaut werden, um die Elektroneninjektion (und/oder Löcherinjektion) zu verbessern.

[0008] Nach dem Stand der Technik sind bisher verschiedene Klassen von lumineszierenden Polymeren offenbart worden. Dazu gehören beispielsweise Poly[1,4-phenylenvinyl] (oder "PPV") (J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns und A. B. Holmes, Nature 347, 539 (1990)); lösliche Derivate von PPV, wie z.B. (2-Methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-PPV (oder "MEH-PPV") (US-A-5 189 136); arylsubstituiertes PPV (WO 98/27 136); und PPV-Copolymere (EP-A-544 795, WO 98/04 610, H. Becker, H. Spreitzer, Y. Cao, Adv. Mater. 12(1), 42 (2000)). Lösliche Derivate von Polythiophen sind dem Fachmann gleichfalls bekannt, z.B. die Poly(3-alkylthiophene) (D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch, J. Appl. Phys. 72, 564 (1992)). Die Photolumineszenzspektren dieser Polymere liegen typischerweise im sichtbaren Spektralbereich; die Farben reichen von Grün bis Rot. Bedeutende Fortschritte sind in Richtung auf die Verwendung dieser Materialien in Leuchtanzeigen mit für handelsfähige Produkte ausreichenden Lebensdauern gemacht worden (US-A-5 798 170, I. Park, Y. Cao und C. Y. Yang, J. Appl. Phys. 85(4), 2441 (1999)).

[0009] Für Anwendungen in Vollfarbanzeigen sind blau emittierende Materialien erforderlich. Die Suche nach einem leistungsfähigen, blau emittierenden Elektrolumineszenz- (EL-) Polymer mit langer EL-Lebensdauer dauert an. Unter den vollkonjugierten und teilkonjugierten Polymeren, die entworfen und synthetisiert worden sind, zeigten nur eine begrenzte Anzahl Aussicht auf eine stabile blaue EL-Emission. Polymere und Oligomere von alkylsubstituiertem Fluoren sind von mehreren Arbeitsgruppen offenbart worden. Fukuda et al.

stellten 9-alkyliertes Polyfluoren durch Behandlung des Monomers mit einem hohen Überschuß von oxidierendem Metallsalz her, wie z.B. Eisen(III)-chlorid (Fukuda et al., Japanese J. Appl. Phys. 28, 1433-1435 (1989)). Dieser Prozeß litt unter Vernetzungs- und Fehlvernetzungsreaktionen während der Polymerisation und ergab ein Polymer mit niedrigem Molekulargewicht und hoher Polydispersität. Pei et al. offenbarten Polyfluorene, die polare Alkylsubstituenten enthielten, unter Verwendung von Dibromfluoren als Monomer (US-A-S 900 327). Leider ist das Molekulargewicht des mit diesem Verfahren erhaltenen Polymers niedrig. E. P. Woo et al. benutzten die Suzukische Kopplungsreaktion, um Polymere und Oligomere von alkylsubstituiertem Fluoren zu erhalten (US-A-S 777 070 und US-A-S 708 130). Obwohl relativ hohe EL-Ausbeuten für grüne und rote LED-Elemente auf Polyfluorenbasis mit vielversprechenden Lebensdauern erzielt wurden, ist über ähnliche Ergebnisse für blaue LEDs nicht berichtet worden (W. Wu et al., Meeting of the Society for Information Display, 1999, San Diego, CA).

[0010] Als Ergebnis des elektronenziehenden Charakters des 1,3,4-Oxadiazolrings erleichtern bestimmte niedermolekulare aromatische 1,3,4-Oxadiazol-Derivate die Injektion und den Transport von Elektronen. Diese Oxadiazol-Derivate sind in organischen LED-Elementen eingesetzt worden, die nach dem Aufdampfverfahren hergestellt wurden (C. Adachi, T. Tsutsui und T. Saito, Appl. Phys. Lett. 56, 799 (1990); C. Adachi, T. Tsutsui und T. Saito, Appl. Phys. Lett. 57, 631 (1990); US-A-S 656 401). Diese flüssigkristallinen Oxadiazole wiesen jedoch eine schlechte Wärmebeständigkeit auf. Einwirkung erhöhter Temperaturen auf die Bauelemente führte zu Rekristallisation oder Aggregation und ergab daher kurze Lebensdauern der Bauelemente (K. Naito, A. Miura, J. Phys. Chem. 97, 6240 (1993)).

[0011] Die Oxadiazolgruppe ist auch in die Hauptkette verschiedener Polymere eingebaut worden (Q. Pei, Y. Yang, Chem. Mater. 7, 1586 (1995); B. Schulz, Y. Kaminorz, L. Brehmer, Synth. Met. 84 (1-3), 449 (1997); und Z. H. Peng, Z. N. Bao, M. E. Galvin, Adv. Mater. 10(9), 680-684 (1998)). Die in dieser Gruppe angegebenen Polymere waren entweder teilkonjugiert oder hatten, wenn sie vollkonjugiert waren, niedrige Molekulargewichte. Die EL-Quantenausbeuten für Elemente, in denen eines dieser Polymere als Emissionsschicht eingesetzt wurde, waren schlecht.

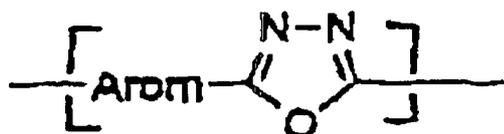
[0012] Polymere mit der Oxadiazolgruppe als Seitengruppe litten unter ähnlichen Problemen (M. Greczmiel, P. Pösch, H.-W. Schmidt, P. Strohrigl, Macromol. Symp. 102, 371 (1996), Z. Bao, Z. Peng, M. E. Galvin und E. A. Chandross, Chem. Mater. 10(5), 1201 (1998)).

[0013] Daher besteht ein Bedarf für blau emittierende konjugierte Polymere und allgemeiner für sichtbares Licht emittierende Polymere, die eine hohe PL-Ausbeute, gute Filmbildungsfähigkeit, gute Wärmebeständigkeit und Elektronenstrukturen aufweisen, die mit einem Gleichgewicht zwischen Trägerinjektion und transport vereinbar sind.

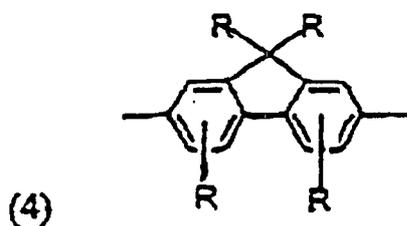
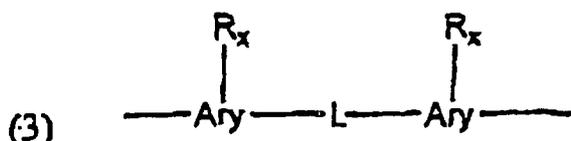
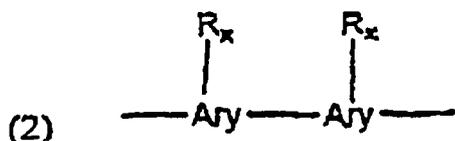
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die vorliegende Erfindung überwindet die Unzulänglichkeiten der blau emittierenden konjugierten Polymere nach dem Stand der Technik durch Bereitstellen von blaues und sichtbares Licht emittierenden Polymeren, die eine hohe PL-Ausbeute, gute Filmbildungsfähigkeit und gute Wärmebeständigkeit sowie Elektronenstrukturen aufweisen, die mit einem Gleichgewicht zwischen Trägerinjektion und -transport vereinbar sind.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein konjugiertes Polymer mit 20 bis 300 Struktureinheiten bereitgestellt, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und durch die folgende Formel dargestellt werden:

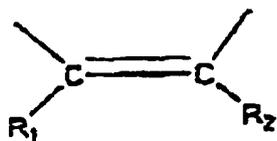


wobei Arom eine Komponente ist, die aus der durch die Formeln (1), (2), (3) und (4) dargestellten Gruppe ausgewählt ist, wobei mindestens eine Arom-Komponente aus der Formel (4) ausgewählt ist:



[0016] Jede der Komponenten Ary, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, ist aus der Gruppe ausgewählt, die aus einem aromatischen Kohlenwasserstoffring und einem aromatischen heterocyclischen C_{2+} -Ring besteht; L ist unter einer Ethinylgruppe und einer substituierten oder nichtsubstituierten Ethenylgruppe ausgewählt; jede der R-Komponenten, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein und nichtsubstituiert oder durch einen unter Cyan-, Nitrogruppen und Halogenen ausgewählten Substituenten substituiert sein können, ist unter Wasserstoff, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl und Alkyl ausgewählt, wobei keine oder eine oder mehrere der $-CH_2-$ Einheiten des Alkyls durch eine Komponente ersetzt werden, die unter $-O-$, $-S-$, C_{2-14} -Aryl und $-NR'$ ausgewählt ist, wobei jede der R-Komponenten, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, eine gesättigte acyclische C_{1-100} -Hydrocarbylgruppe aufweist; und wobei jedes x die Anzahl der Wasserstoffatome von Ary ist, die durch R substituiert werden können.

[0017] In weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weist jede R-Komponente 1 bis 100 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Jedes R' weist 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Der aromatische Kohlenwasserstoffring ist unter Phenyl, Fluorenyl, Biphenyl, Terphenyl, Tetraphenyl, Naphthyl, Anthryl, Pyrenyl und Phenanthryl ausgewählt. Der aromatische heterocyclische C_{2+} -Ring ist unter Thiophenyl, Pyrrolyl, Furanyl, Imidazolyl, Isoxazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Oxadiazolyl, Furazanyl, Pyridyl, Bipyridyl, Pyridazinyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Tetrazinyl, Benzofuranyl, Benzothiophenyl, Indolyl, Isoindazolyl, Benzimidazolyl, Benzotriazolyl, Benzoxazolyl, Chinolyl, Isochinolyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Naphthyridyl, Phthalazyl, Phentriazolyl, Benzotetrazyl, Carbazolyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothiophenyl, Acridyl und Phenazyl ausgewählt. Falls Arom durch die Formel (3) durch die Formel (3) dargestellt wird, wird die Ethenylgruppe durch die folgende Formel dargestellt:



wobei R_1 und R_2 , die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, unter Wasserstoff, Cyano-, Nitrogruppen, Halogenen, C_{1-20} -Alkyl und C_{2+} -Aryl ausgewählt sind.

[0018] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polymer 20 bis 300 Struktureinheiten auf oder enthält eine Struktureinheit in der die Arom-Komponente durch Formel (4) dargestellt ist. In einer weiteren Ausführungsform liegt das Verhältnis der Struktureinheiten mit Arom-Komponenten gemäß einer oder mehreren von den Formeln (1), (2) (3) zu Struktureinheiten mit Arom-Komponenten gemäß Formel

[0023] U weiteren bevorzugten Ausführungsformen weist die Anodenschicht eine erste Anodenschicht und eine zweite Anodenschicht auf, wobei die zweite Anodenschicht zwischen der ersten Anodenschicht und der Polymerschicht angeordnet ist, und wobei die zweite Anodenschicht ein anders Material als die erste Anodenschicht aufweist. Die Dicke der zweiten Anodenschicht kann im Bereich von etwa 50 nm bis etwa 300 nm liegen. Die erste Anodenschicht kann Indium-Zinn-Oxid aufweisen, und die zweite Anodenschicht kann unter leitfähigem Polyanilin, leitfähigem Polypyrrol und leitfähigem Poly(ethyldioxythiophen) ausgewählt werden. Die Kathodenschicht kann eine erste Kathodenschicht und eine zweite Kathodenschicht aufweisen, wobei die zweite Kathodenschicht zwischen der ersten Kathodenschicht und der Polymerschicht angeordnet ist, und wobei die zweite Kathodenschicht ein anderes Material als die erste Kathodenschicht aufweist. Die zweite Kathodenschicht kann unter einem Metall, einer Legierung und einer Verbindung ausgewählt werden, zum Beispiel unter Lithiumfluorid, Dilithiumoxid und Bariumoxid. Die Dicke der zweiten Kathodenschicht kann im Bereich von etwa 1 nm bis etwa 500 nm liegen. Die erste Kathodenschicht kann unter Aluminium und Silber ausgewählt werden, und die zweite Kathodenschicht kann unter Cesium und Barium ausgewählt werden.

[0024] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden eine Diode, ein elektrisches Schaltelement, ein Metall/Polymer/Metall-Dünnschichtelement, ein elektronisches Bauelement, ein optisches Bauelement und ein optoelektronisches Bauelement bereitgestellt, die das oben beschriebene Polymer aufweisen.

[0025] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Elektrolumineszenzelement bereitgestellt, welches das oben beschriebene Polymer aufweist. Das Bauelement kann ferner eine Kathodenschicht enthalten, die ein Metall oder eine Metallegierung mit einer niedrigeren Austrittsarbeit als etwa 4,5 eV aufweist. Das Bauelement kann eine das Polymer enthaltende Polymerschicht sowie eine dünne Pufferschicht aufweisen, die zwischen der Polymerschicht und der Kathodenschicht angeordnet ist, wobei die Pufferschicht unter einem Alkalifluorid, einem Erdalkalifluorid, einem Alkalioxid und einem Erdalkalioxid ausgewählt ist.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Sperrschichtphotozelle bereitgestellt, die das oben beschriebene Polymer aufweist. Die Zelle kann eine Kathodenschicht enthalten, die ein Metall oder eine Metallegierung mit einer niedrigeren Austrittsarbeit als etwa 4,5 eV aufweist. Die Zelle kann eine das Polymer enthaltende Polymerschicht sowie eine zwischen der Polymerschicht und der Kathodenschicht angeordnete dünne Pufferschicht aufweisen, wobei die Pufferschicht unter einem Alkalifluorid, einer Erdalkalifluorid, einem Alkalioxid und einem Erdalkalioxid ausgewählt ist.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Photosensorelement bereitgestellt, welches das oben beschriebene Polymer aufweist. Das Element kann ferner eine Kathodenschicht aufweisen, die ein Metall oder eine Metallegierung mit einer niedrigeren Austrittsarbeit als etwa 4,5 eV enthält. Das Element kann eine das Polymer enthaltende Polymerschicht sowie eine zwischen der Polymerschicht und der Kathodenschicht angeordnete dünne Pufferschicht aufweisen, wobei die Pufferschicht unter einem Alkalifluorid, einer Erdalkalifluorid, einem Alkalioxid und einem Erdalkalioxid ausgewählt ist.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzelements bereitgestellt. Das Verfahren weist die Bereitstellung eines oben beschriebenen Polymers, Herstellung einer Lösung des Polymers in einem organischen Lösungsmittel und das Gießen der Lösung auf ein Substrat auf, wodurch auf dem Substrat eine Polymerschicht gebildet wird. Das organische Lösungsmittel ist unter Tetrahydrofuran, Toluol, Xylol, Tetrachlorethan und deren Gemischen ausgewählt. Der Lösungsschritt kann die Zugabe des Polymers zum Lösungsmittel, Rühren des Gemischs bis zur Ausbildung einer klaren Lösung und Filtern der Lösung aufweisen. Der Lösungsschritt kann bei annähernd Raumtemperatur ausgeführt werden. Der Gießschritt kann ein unter Schleuderguß, Tauchguß, Fallguß, Folienguß und Tintenstrahlendruck ausgewähltes Gießverfahren aufweisen. Der Gießschritt kann das Schleudergießen von Polymerlösung auf das Substrat mit einer Gießgeschwindigkeit im Bereich von etwa 400 U/min bis etwa 5000 U/min aufweisen. Die Dicke der Polymerschicht kann im Bereich von etwa 300 Å bis etwa 5000 Å liegen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0029] Fig. 1 (a) Absorptions- (ausgezogene Kurve) und Photolumineszenzspektren (gestrichelte Kurve) einer Folie aus Poly(flourenoxadiazol) gemäß Beispiel 7; (b) Absorptions- (ausgezogene Kurve) und Photolumineszenzspektren (gestrichelte Kurve) einer Folie aus Poly(flourenoxadiazol) gemäß Beispiel 18.

[0030] Fig. 2 Elektrolumineszenzemission eines Polymer-Lumineszenzelements aus Poly(flourenoxadiazol) gemäß Beispiel 7.

[0031] Fig. 3 (a) Strom-Spannungs-Abhängigkeit für einen Satz von Lumineszenzelementen von unterschiedlicher Dicke; (b) Leuchtdichte-Spannungs-Abhängigkeit für einen Satz von Lumineszenzelementen von unterschiedlicher Dicke; (c) Externe Quantenausbeute als Funktion des Steuerstroms für einen Satz von Lumineszenzelementen von unterschiedlicher Dicke.

[0032] Fig. 4 Externe Quantenausbeute als Funktion des Steuerstroms für Poly(fluorennoxadiazol)-Lumineszenzelemente, hergestellt mit Ca als Kathode und mit Al als Kathode.

[0033] Fig. 5 Externe Quantenausbeute als Funktion des Steuerstroms für Poly(fluorennoxadiazol)-Lumineszenzelemente mit Ba/Al-Kathode und mit Polyvinylcarbazol- und Poly(ethylendioxythiophen)-Pufferschichten zwischen dem Elektrolumineszenz-Polymer und der Indium-Zinn-Oxid-Anode.

[0034] Fig. 6 Photostrom als Funktion der Vorspannung in einem Bauelement mit Poly(fluorennoxadiazol) gemäß Beispiel 7.

[0035] Fig. 7 Lichtempfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge in einer Photodiode, hergestellt aus einem Poly(fluorennoxadiazol)-Film.

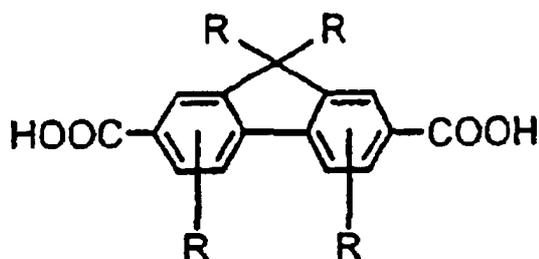
[0036] Fig. 8 Elektrolumineszenzspektren von Bauelementen, die nach dem in Beispiel 29 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0037] Die folgende Beschreibung und die Beispiele geben eine detaillierte Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Der Fachmann wird erkennen, daß es zahlreiche Varianten und Modifikationen der vorliegenden Erfindung gibt, die in ihrem Umfang eingeschlossen sind. Dementsprechend ist die Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform nicht als Einschränkung des Umfangs der vorliegenden Erfindung aufzufassen.

HERSTELLUNG VON FLUORENDICARBONSÄURE

[0038] Die Molekülstruktur von Fluorendicarbonsäure, die zur Herstellung von Poly(fluorennoxadiazol), einem Poly(aryloxadiazol) gemäß einer bevorzugten Ausführungsform, eingesetzt werden kann, ist nachstehend dargestellt:



[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform wird R, das unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann, unter Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Arylalkyl und Alkylaryl ausgewählt. Die Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkylarylgruppen können durch eine oder mehrere Cyan-, Nitro- oder Halogengruppen substituiert werden. Alkylgruppen können geradkettig, verzweigt, cyclisch oder Kombinationen davon sein. Alkylgruppen enthalten vorzugsweise 1 bis 100 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Eine oder mehrere von den $-CH_2-$ Gruppen der Alkylgruppe können durch eine andere Gruppe ersetzt werden, zu der O-, -S-, -NR' und C_{2-14} -Aryl gehören. R' ist eine gesättigte acyclische C_{1-100} -Hydrocarbylgruppe.

[0040] Zur Synthese von Fluorendicarbonsäuren wird zunächst Dibromfluoren in eine Grignard-Verbindung umgewandelt, vorzugsweise unter Verwendung von etwa 200 Mol-% oder mehr Magnesium. Das Magnesium wird in einen Kolben eingebracht und vorgewärmt, vorzugsweise auf 70–100°C. Das Verfahren wird vorzugsweise in Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit ausgeführt, stärker bevorzugt unter einer Schutzgasatmosphäre, wie z.B. trockenem Stickstoff oder Argon. Eine Spurenmenge Iod, vorzugsweise weniger als etwa 10 mg, ist als Katalysator in dem Reaktionsgemisch vorhanden. Das Iod wird vor dem Dibromfluoren zugeetzt.

[0041] Dibromfluoren (vorzugsweise etwa 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, und stärker bevorzugt 50 Gew.-%) in einem trockenen nichtprotonischen polaren Lösungsmittel (vorzugsweise Tetrahydrofuran) wird in zwei Portionen zugegeben. Die erste Portion der Lösung wird zugesetzt, um die Reaktion zu initialisieren, wie durch das Verschwinden der Iodfarbe aus der Lösung angezeigt wird. Die übrige Dibromfluorenlösung wird dann dem Gemisch tropfenweise zugesetzt. Im allgemeinen wird mindestens 1 Stunde, aber stärker bevorzugt 2 Stunden Rückflußkochen benötigt, um das Dibromfluoren vollständig in die Grignard-Verbindung umzuwandeln.

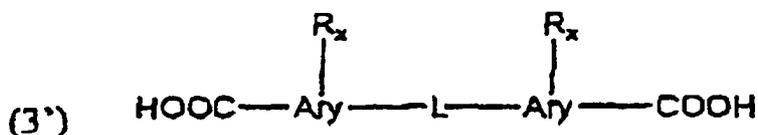
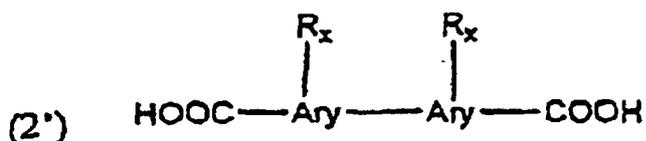
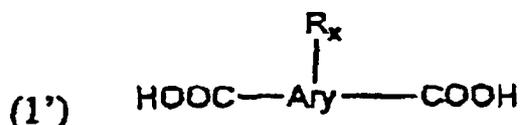
[0042] Zur Herstellung der Fluorendicarbonsäure wird die Grignard-Verbindung von Dibromfluoren auf Raumtemperatur abgekühlt, und Trockeneis wird im Überschuß (vorzugsweise etwa 5000 Mol-%) zugegeben. Das Gemisch wird geschüttelt, bis das Trockeneis gut mit dem Reaktionsgemisch vermischt ist. Nachdem der Überschussanteil des Trockeneises verdampft ist, werden dem Rückstand etwa 5000 Mol-% Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Der angesäuerte Rückstand wird dann durch ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise Ethylacetat, mindestens dreimal extrahiert. Die organischen Schichten werden vereinigt, mit Wasser gewaschen und dann über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird Hexan zugesetzt, und das Produkt wird als weißer Feststoff abgeschieden, der dann durch Filtrieren isoliert wird.

[0043] Die Reinigung der Fluorendicarbonsäure ist wichtig, um ein hohes Molekulargewicht und ein reines Polymer zu erhalten. Diese Reinigung kann z.B. durch Rekristallisation aus einem organischen Lösungsmittel ausgeführt werden, vorzugsweise aus Methanol.

[0044] Geeignete Fluorendicarbonsäuren, die nach dem obigen Verfahren hergestellt werden können, sind unter anderem 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluorendicarbonsäure und 9,9-Bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-fluorendicarbonsäure.

HERSTELLUNG VON NICHT FLUORENHALTIGEN ARYLDICARBONSÄUREN

[0045] Außer Poly(fluorenoxadiazol)-Homopolymeren werden auch deren Copolymere mit anderen Poly(aryloxadiazolen) in Betracht gezogen, die von Gemischen aus Fluorendicarbonsäuren und nichtfluorenhaltigen Aryldicarbonsäuren abgeleitet werden. Die Molekülstrukturen von anderen geeigneten Aryldicarbonsäuren sind unter anderem diejenigen, die in den Formeln (1'), (2') und (3') dargestellt sind.

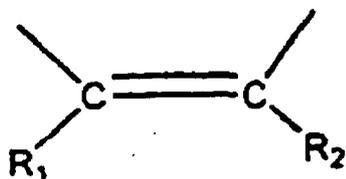


[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform wird R, das unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann, unter Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Arylalkyl und Alkylaryl ausgewählt. Die Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkylarylgruppen können durch eine oder mehrere Cyan-, Nitro- oder Halogengruppen ersetzt werden. Alkylgruppen können geradkettig, verzweigt, cyclisch oder Kombinationen davon sein. Alkylgruppen enthalten vorzugsweise 1 bis 100 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Eine oder mehrere von den $-CH_2-$ -Gruppen der Alkylgruppe können durch eine andere Gruppe ersetzt werden, zu denen O-, -S-, -NR' und C_{2-14} -Aryl gehören. R' ist eine gesättigte acyclische C_{1-100} -Hydrocarbylgruppe. Der Index x entspricht der Anzahl der Wasserstoffatome der Ary-Komponente, die durch R substituiert werden können.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform weist Ary eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine aromatische heterocyclische Gruppe auf. Geeignete aromatische Kohlenwasserstoffgruppen sind unter anderem Phenyl-, Fluorenyl-, Biphenyl-, Terphenyl-, Tetraphenyl-, Naphthyl-, Anthryl-, Pyrenyl- und Phenanthryl-

gruppen. Geeignete aromatische heterocyclische Gruppen sind unter anderem Thiophenyl-, Pyrrolyl-, Furan-yl-, Imidazolyl-, Triazolyl-, Isoxazolyl-, Oxazolyl-, Oxadiazolyl-, Furazanyl-, Pyridyl-, Bipyridyl-, Pyridazinyl-, Pyrimidyl-, Pyrazinyl-, Triazinyl-, Tetrazinyl-, Benzofuran-yl-, Benzothiophenyl-, Indolyl-, Isoindazolyl-, Benzimi-dazolyl-, Benzotriazolyl-, Benzoxazolyl-, Chinolyl-, Isochinolyl-, Cinnolyl-Chinazolyl-, Naphthyridyl-, Phthala-zyl-, Phentriazolyl-, Benzotetrazyl-, Carbazolyl-, Dibenzofuran-yl-, Dibenzothiophenyl-, Acridyl- und Phenazol-gruppen.

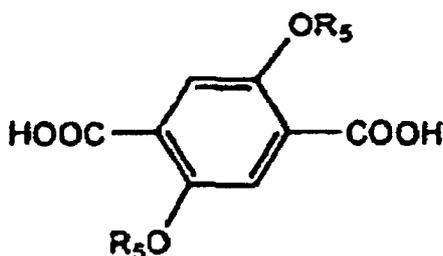
[0048] Die Verbindungsgruppe L kann eine Ethenylgruppe oder eine Ethinylgruppe aufweisen. Die Ethenyl-Gruppe kann die Formel



aufweisen, wobei R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sein können, unter Wasserstoff, Cyan, Nitro, Halogen, C_{1-20} -Alkyl und C_{2+} -Aryl ausgewählt werden.

[0049] Die oben beschriebenen Aryldicarbonsäuren sind im Handel erhältlich oder können nach dem Fachmann bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden. Einige Beispiele geeigneter Aryldicarbonsäuren sind unter anderem Terephthalsäure, 2,5-Dialkoxyterephthalsäuren, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 2,5-Thio-phendicarbonsäure.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform kann eine 2,5-Dialkoxyterephthalsäure verwendet werden, um bestimmte Poly(aryloxadiazole) herzustellen. Die allgemeine Formel für eine 2,5-Dialkoxyterephthalsäure ist nachstehend angegeben:



[0051] In der Formel sind R_5 und R_6 geradkettige C_{1-100} -Alkyl-, verzweigt-kettige C_{1-100} -Alkyl-, cyclische C_{1-100} -Alkyl- und C_{2-14} -Arylgruppen. Eine oder mehrere von den $-CH_2$ -Gruppen der C_{1-100} -Alkylgruppe können durch eine andere Gruppe ersetzt werden, die unter O-, -S-, -NR' und C_{2-14} -Aryl ausgewählt ist. R' ist ein geradkettiges C_{1-100} -Alkyl, verzweigt-kettiges C_{1-100} -Alkyl oder cyclisches C_{1-100} -Alkyl. Eines oder mehrere von den Wasserstoffatomen der C_{1-100} -Alkylgruppe können durch C_{2-14} -Alkyl oder C_{2-14} -Aryl ersetzt werden. Vorzugsweise weisen die C_{1-100} -Alkylgruppen C_{1-20} -Alkylgruppen auf.

[0052] Zur Synthese von 2,5-Dialkoxyterephthalsäure wird Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat zunächst durch ein Alkylhalogenid, z.B. ein Alkylbromid oder Alkylchlorid, in einem nichtprotonischen Lösungsmittel, wie z.B. DMSO, O-alkyliert. Das Gemisch aus 2,5-Dialkoxyterephthalsäure, Alkylhalogenid und Kaliumcarbonat in DMSO wird unter einer Schutzgasatmosphäre erhitzt, wie z.B. unter trockenem Stickstoff oder Argon. Das Alkylhalogenid und Kaliumcarbonat sind vorzugsweise in einem Anteil von 200 Mol-% oder mehr vorhanden. Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80–110°C ausgeführt. Vorzugsweise wird das Reaktionsgemisch 20 Stunden oder länger erhitzt, um die Alkylierungsreaktion abzuschließen.

[0053] Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen und durch ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise Ethylacetat, mindestens dreimal extrahiert. Die organischen Schichten werden vereinigt, durch eine wäßrige Kaliumhydroxidlösung (5 Gew.-% oder weniger) gewaschen, und dann über $MgSO_4$ getrocknet. Das Rohprodukt von Diethyl-2,5-Dialkoxyterephthalat erhält man nach Verdampfen des Lösungsmittels.

[0054] Das Rohprodukt Diethyl-2,5-Dialkoxyterephthalat kann ohne Reinigung in 2,5-Dialkoxyterephthalsäure umgewandelt werden. Dazu wird es zunächst in Ethanol aufgelöst (vorzugsweise in einem Anteil von 1000 Gew.-% vorhanden), dann werden 100 Gew.-% Kaliumhydroxid der Lösung zugesetzt. Das Gemisch wird dann mindestens 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bevor es mit Wasser vermischt wird, das vorzugsweise in

einem Anteil von 200 Gew.-% des Reaktionsgemischs vorhanden ist.

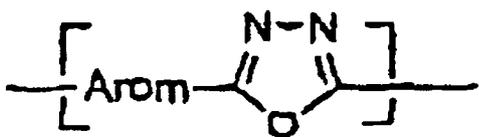
[0055] Nach dem Filtrieren der wäßrigen Lösung wird diese mit 8M HCl angesäuert, und der entstehende Niederschlag, der das Rohprodukt von 2,5-Dialkoxyterephthalsäure ist, kann durch Filtration isoliert werden.

[0056] Die Reinigung von 2,5-Dialkoxyterephthalsäure kann durch Rekrystallisation aus einem organischen Lösungsmittel erfolgen, wie z.B. aus Ethylacetat oder einem Gemisch vom Ethylacetat und Hexan.

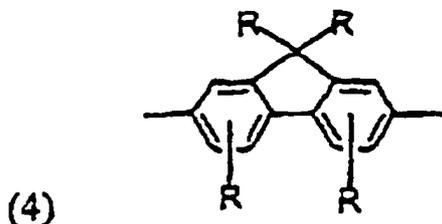
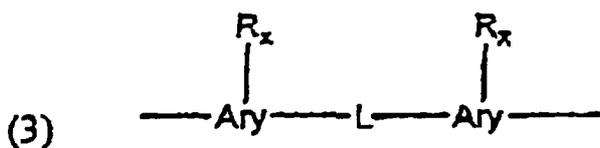
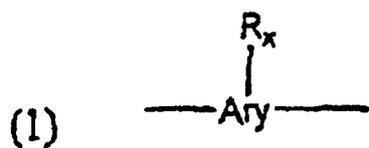
[0057] Dieses Verfahren kann zur Herstellung von verschiedenen 2,5-Dialkoxyterephthalsäuren angewandt werden.

HERSTELLUNG DES POLYMERS

[0058] Die erfindungsgemäßen Polymere und Copolymere weisen 20 bis 300 Struktureinheiten auf, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und durch die folgende Formel dargestellt werden:



wobei, die Komponente Arom, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann, eine Komponente ist, die durch eine der Formeln (1), (2), (3) und (4) dargestellt wird, wobei mindestens eine Arom-Komponente durch Formel (4) dargestellt wird:

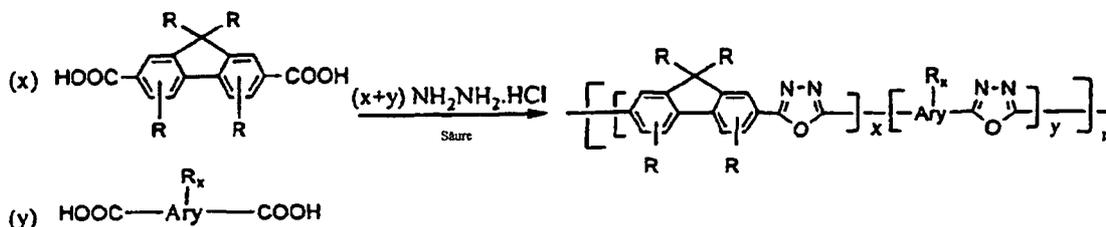


und wobei jedes An, jedes R und jedes x der oben gegebenen Beschreibung entsprechen.

[0059] Verschiedene Kombinationen von Struktureinheiten, die auf den obigen Formeln basieren, ergeben verschiedene Homopolymere und Copolymere. Wenn die Struktureinheit nur Formel (4) aufweist, dann ergibt sich ein Fluorennoxadiazol-Homopolymer. Statistische Copolymere von Fluorennoxadiazol und fluorenfreie Aryl-Oxadiazole können gleichfalls hergestellt werden. Vorzugsweise liegt das Monomerverhältnis von Fluorennoxadiazol zu fluorenfreiem Aryloxadiazol in der derartigen statistischen Copolymeren im Bereich von etwa 0,1:1 bis etwa 10:1. Im allgemeinen führt ein hohes Verhältnis von Fluorennoxadiazol zu fluorenfreiem Aryloxadiazol zu einer verbesserten Löslichkeit des Polymers, wenn des Arylmonomer keine Substituenten aufweist.

Ein hohes Verhältnis von Fluorenoxadiazol zu fluorenfreiem Aryloxadiazol ergibt eine stärker blaue Farbemission, wenn die Arylgruppe Thiophen oder ein anderes Monomer mit kleinerem Bandabstand ist.

[0060] Das Verfahren zur Synthese der Poly(aryloxadiazol)-Polymere und -copolymere gemäß der vorliegenden Erfindung wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht, welche die Bildung eines statistischen Copolymers aus Fluorenoxadiazol und einem fluorenfreiem Aryloxadiazol entsprechend der obigen Formel (1') darstellt:



[0061] Zur Herstellung von Poly(aryloxadiazol)-Homopolymer sind Aryldicarbonsäure und Hydrazinsalz vorzugsweise in gleichen molaren Anteilen im Reaktionsgemisch vorhanden. Das Hydrazinsalz ist vorzugsweise Hydrazinhydrochlorid.

[0062] Zur Herstellung von Poly(fluorenhexadiazol)-Homopolymer sind Fluorendicarbonsäure und Hydrazinsalz vorzugsweise in gleichen molaren Anteilen im Reaktionsgemisch vorhanden. Das Hydrazinsalz ist vorzugsweise Hydrazinhydrochlorid.

[0063] Zur Herstellung eines Copolymers von Fluorenoxadiazol und Aryloxadiol wird ein Gemisch aus Fluorendicarbonsäure und Aryldicarbonsäure mit einem Hydrazinsalz zur Reaktion gebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der gesamte molare Anteil aller Dicarbonsäuren vorzugsweise gleich dem molaren Anteil von Hydrazinsalz, das vorzugsweise Hydrazinhydrochlorid ist.

[0064] Die zur Verwendung in diesem Verfahren geeigneten Reaktionslösungsmittel sind unter anderem diejenigen organischen oder anorganischen Säuren, die ein Trockenmittel und das entstehende Poly(aryloxadiazol)-Polymer lösen können. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind unter anderem rauchende Schwefelsäure, vorzugsweise Methylschwefelsäure mit mindestens 4% P_2O_5 . Die Löslichkeit des Ausgangsmaterials im Lösungsmittel bei Raumtemperatur ist für die Reaktion nicht entscheidend. Wenn eine Suspension des Reaktionsgemischs erhitzt wird, entsteht eine homogene Lösung, welche die Reaktion zum Abschluß treibt.

[0065] Das Gemisch von Methylschwefelsäure und P_2O_5 kann man auf verschiedene Weise erhalten. Zum Beispiel kann man eine bestimmte Menge P_2O_5 durch Erhitzen in Methylschwefelsäure auflösen. Alternativ, und vorzugsweise, kann man das Gemisch von Methylschwefelsäure und P_2O_5 durch Vakuumdestillation des Eaton-Reagens erhalten, das im Handel von Aldrich beziehbar ist.

[0066] Wichtig ist, sicherzustellen, daß sich das Dicarbonsäure-Monomer in dem Reaktionslösungsmittel nicht zersetzt. Um die Zersetzung des Dicarbonsäure-Monomers zu testen, werden 5 mg Dicarbonsäure-Monomer in 1 ml destilliertes Eaton-Reagens eingebracht, und die Suspension wird mit einer Lötpistole erhitzt. Die Suspension sollte farblos oder hellgelb bleiben. Wenn während des Erhitzungsprozesses die Farbe des Gemischs dunkler wird, eignet sich das Monomer nicht für die Polymerisationsreaktion.

[0067] Vorzugsweise beträgt der obere Grenzwert der Temperatur für diese Reaktion etwa 130°C , und stärker bevorzugt etwa 110°C .

[0068] Die Monomerkonzentration in dem Reaktionsgemisch für Dicarbonsäure oder Hydrazinhydrochlorid beträgt vorzugsweise etwa 20 mmol/l bis etwa 150 mmol/l, stärker bevorzugt etwa 50 mmol/l bis 100 mmol/l, und am stärksten bevorzugt etwa 80 mmol/l.

[0069] Die Polymerisationsreaktion schreitet schnell fort. Vorzugsweise beträgt die Reaktionsdauer etwa 1 Stunde bis etwa 24 Stunden. Stärker bevorzugt beträgt sie etwa 2 Stunden bis 16 Stunden, um am stärksten bevorzugt etwa 5 Stunden.

[0070] Die Endgruppe für das so erzeugte Polymer ist entweder die Carboxylgruppe oder die Hydrazidgruppe. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Endgruppen abgedeckt. Zum Abdecken der Hydrazid-End-

gruppe kann Benzoesäure verwendet werden, und zum Abdecken der Carboxyl-Endgruppe kann Benzhydrazid verwendet werden.

[0071] Das Polymer kann gereinigt werden, indem das Polymerisations-Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und dann unter Rühren in einen etwa zwanzigfachen Überschuß von entionisiertem Wasser (DI-Wasser) gegossen wird. Dann werden Polymerfasern aus dem Wasser abgeschieden und isoliert, danach abwechselnd mit Wasser und Methanol bis zur Neutralisation gewaschen. Das entstehende Polymerprodukt wird dann etwa 12 Stunden bei etwa 60°C im Vakuum getrocknet.

[0072] Dann wird das Rohpolymer in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst, vorzugsweise in Tetrahydrofuran, um eine konzentrierte Lösung zu bilden. Die konzentrierte Lösung enthält vorzugsweise etwa 1 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt etwa 5 Gew.-%, des Polymers. Die Lösung wird durch ein 5 µm-Filter passiert und dann unter Rühren in einen etwa zwanzigfachen Überschuß Methanol gegossen. Das Polymer wird ausgefällt, isoliert, dann abwechselnd mit Wasser und Methanol gewaschen. Vorzugsweise sollte dieser Prozeß mindestens zweimal wiederholt werden, bevor das Polymer schließlich unter Vakuum getrocknet wird.

OPTOELEKTRONISCHE BAUELEMENTE, DIE POLY(FLUORENOXADIAZOL) ENTHALTEN

[0073] Poly(fluorenoxadiazol)-("PFO-") Homopolymere und -Copolymere gemäß der obigen Beschreibung können in verschiedenen optischen, elektronischen und optoelektronischen Bauelementen eingesetzt werden, die Elektrolumineszenzelemente, Dioden, Sperrschichtphotozellen, Photosensorelemente, elektrische Schaltelemente, verschiedene Metall/Polymer/Metall-Dünnschichtelemente und dergleichen einschließen, aber nicht darauf beschränkt sind.

[0074] Da diese Polymere in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind, z.B. in Tetrahydrofuran ("THF"), Toluol, Xylole oder Tetrachlorethan, können optisch hochwertige, porenfreie Dünnschichten auf starren oder flexiblen Substraten, wie z.B. Gläsern, Kunststoffen und Silicium, durch Schleuderguß, Tauchguß, Fallguß, Tintenstrahldruck oder andere Verfahren zum Gießen von festen Dünnschichten aus einer Lösung hergestellt werden. Nicht einschränkende Beispiele geeigneter Kunststoffsubstrate sind unter anderem Polyester, Polystyrole, Polycarbonate, Polyolefine, Polyethylenterephthalat und dergleichen.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polymer in Toluol oder Tetrachlorethan gelöst, stärker bevorzugt in Toluol. Für Folienguß beträgt die Konzentration der Lösung vorzugsweise etwa 1 bis 15 mg/ml, stärker bevorzugt etwa 10 mg/ml. Im allgemeinen kann das Polymer bei Raumtemperatur in dem Lösungsmittel gelöst werden. Unter bestimmten Bedingungen kann es jedoch wünschenswert sein, das Lösungsmittel zu erwärmen, um die Auflösungs geschwindigkeit des Polymers zu erhöhen.

[0076] Zur Herstellung der Polymerlösung wird das Polymer in dem gewählten Lösungsmittel mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ausbildung einer klaren Lösung wird es durch ein 1 µm-Filter filtriert. Durch Schleudergießen der Lösung bei Raumtemperatur kann man porenfreie, gleichmäßige Filme erhalten. Vorzugsweise liegt die Gießgeschwindigkeit im Bereich von etwa 400 U/min bis 5000 U/min. Hochwertige Filme mit Dicken im Bereich von etwa 300 Å bis etwa 5000 Å kann man durch Verändern der Schleudergeschwindigkeit und der Konzentration der Lösung erhalten. Filme mit großen Flächen und Dicken im Bereich von etwa 0,03 µm bis etwa 20 µm können durch Tauchguß oder Fallguß hergestellt werden. PFO-Filme sind für sichtbares Licht durchlässig, mit einer Absorptionskante bei etwa 400 nm. Solche Filme weisen blaue Fotolumineszenz mit Quantenausbeuten im Bereich von etwa 30% bis etwa 60% auf.

[0077] Mit der richtigen Auswahl verschiedener Arylgruppen ("ARY" in Formel (1), (2) und (3)) können Filme aus der Lösung gebildet werden, die verschiedene optische Eigenschaften bei verschiedenen Emissionsfarben im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Die Emissionsfarbe eines konjugierten Polymers ist vom Abstand zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital ("HOMO-LUMO-Abstand) oder Bandabstand E_g des Polymers abhängig, von dem angenommen wird, daß er durch mehrere Faktoren bestimmt ist: die mit der Änderung der Bindungslänge verbundene Energie E^{dr} , die mittlere Planaritätsabweichung E^{θ} , die aromatische Resonanzenergie E^{res} des Rings, die induktiven elektronischen Substitutionseffekte E^{sub} und die Kopplung zwischen Molekülen und zwischen Ketten im festen Zustand, E^{int} (Jean Roncali, Chem. Rev. 97, 173-205 (1997)). $E_g = E^{dr} + E^{\theta} + E^{res} + E^{sub} + E^{int}$.

[0078] In Poly(fluorenoxadiazol) (PFO) führt die Summe $E^{dr} + E^{\theta} + E^{res}$ dazu, daß der Bandabstand in den blauen Bereich fällt. Die Substituenten in der 9er-Position von Fluoren haben eine geringe Auswirkung auf die Festlegung des Bandabstands, da sie nicht zur Hauptkette konjugiert sind. Im festen Zustand emittiert PFO

sowohl weißes Licht als auch blaues Licht wegen der Kopplung zwischen den Ketten.

[0079] Zum Aufbau eines Copolymers mit kleinerem Bandabstand werden die richtigen Aryldicarbonsäure-Monomere so gewählt, daß ein oder mehrere Energiebeiträge reduziert werden können.

[0080] Vorzugsweise werden eine oder mehrere von den Substanzen Thiophen, substituiertes Thiophen, Isothianaphthin, substituiertes Isothianaphthin, kondensiertes Thiophen und Bithienyl bei der Konstruktion eines konjugierten Polymers mit kleinerem Bandabstand verwendet. Wenn z.B. die Arylgruppe Aryl Thiophen ist (wie in Beispiel 14 weiter unten), ist die Emissionsfarbe gegenüber dem PFO-Homopolymer um 70 nm nach rot verschoben (wie in Beispiel 20 weiter unten).

[0081] Im Vergleich zu Poly(flourenoxadiazol) emittiert Poly(alkoxyphenylenoxadiazol) blaugrünes Licht (wie in Beispiel 17 und 18, dargestellt in Fig. 1b), weil sein Bandabstand enger ist als der Bandabstand von Poly(flourenoxadiazol). Die größte Verminderung des Energiebeitrags kann von der Alkoxy-Seitenkette am Phenylring herrühren. Ein Faktor ist der elektronenspendende Charakter der Alkoxygruppe. Ein weiterer Faktor ist, daß die Bindungslänge der C-O-Bindung länger als die der C-H-Bindung ist, was dazu führen kann, daß die C-O-Bindung weniger sterisch gehindert ist, so daß die Planarität von Poly(alkoxyphenylenoxadiazol) besser ist als diejenige von Poly(flourenoxadiazol).

[0082] Die in der vorliegenden Erfindung offenbarten Polymermaterialien können zur Herstellung von Dünnschichtbauelementen in der dem Fachmann bekannten Anode-Halbleiter-Kathode-Schichtstruktur verwendet werden (siehe z.B. J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns und A. B. Holmes, Nature 347, 539 (1990); D. Braun und A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 58, 1982 (1991); US-A-S 869 350). Wenn die Anode und die Kathode unterschiedliche Austrittsarbeiten aufweisen, funktionieren diese Dünnschichtelemente als Dioden, die Gleichrichtungeigenschaften aufweisen. Solche Dioden können für elektrische Schaltanwendungen eingesetzt werden und können als Leuchtdioden funktionieren, z.B. als Photodetektordioden und als Sperrschichtphotozellen (I. D. Parker, J. Appl. Phys. 75, 1656 (1994); G. Yu, Synthetic Materials 80, 143 (1996). Metallische Werkstoffe mit höheren Austrittsarbeiten als 4,5 eV, wie z.B. Au, Ag, Ni, Cu, Se und Polyanilin ("PANI") können in diesen Bauelementen als Anode eingesetzt werden. Um eine halbdurchsichtige Anode aus derartigem Metall zu formen, sollte die Dicke der Schicht kleiner als etwa 100 nm sein. Wenn die Anode nicht durchsichtig zu sein braucht, dann kann eine dickere Elektrode zur Stromleitung verwendet werden, wodurch der Widerstand in der Elektrode minimiert wird. Vorzugsweise wird eine Indium-Zinn-Oxid- ("ITO-") oder Aluminium-Zinn-Oxidschicht auf einem Glassubstrat als durchsichtige Anode verwendet. Wenn ITO oder andere Metalloxide als Anodenschicht verwendet werden, liegt die bevorzugte Dicke der Schicht im Bereich von etwa 20 bis etwa 200 nm.

[0083] Poly(ethylendioxythiophen)("PEDOT") und PANI sind leitfähige Polymere, die als Dünnschichten halbdurchsichtig sind (siehe z.B. US-A-S 470 505). Leitfähiges Polypyrrol kann gleichfalls als Anode eingesetzt werden. Für bestimmte Anwendungen werden zweischichtige Elektroden, die ITO/PEDOT oder ITO/PANI aufweisen, als durchsichtige Anode eingesetzt (G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri und A. J. Heeger, Nature, 357, 477 (1992); Y. Yang und A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1245 (1994); US-A-S 723 873: Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith und A. J. Heeger, J. Appl. Phys. 77, 694 (1995); J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. Lee und C. Y. Kim, Synth. Met. 82, 221 (1996); Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon und A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 70, 3191 (1997)). Wenn das leitfähige Polymer (z.B. dotiertes PEDOT, Polypyrrol oder PANI) eine Leitfähigkeit nahe der von ITO aufweist, dann kann es das ITO als Anode ersetzen. In den Fällen, wo die Leitfähigkeit des Polymers nicht von höchster Bedeutung ist, kann das Polymer dazu dienen, die Oberfläche des Bauelements einzuebnen und die Lebensdauer des Bauelements zu verlängern. In Doppelschichtelektroden, die sowohl eine Anode als auch eine Kathode aufweisen, sorgt die von dem Elektrolumineszenz-Polymer entfernte Schicht für die Leitfähigkeit und leitet den Strom, während die Schicht nahe dem Elektrolumineszenz-Polymer die Ladungsinjektions- und Oberflächeneigenschaften optimiert. Im Fall einer bevorzugten Ausführungsform einer ITO/PANI-Doppelschichtelektrode beträgt die typische Dicke der ITO-Schicht etwa 140 nm, und die typische Dicke der PANI-Schicht beträgt etwa 200 nm. Die PANI-Schicht in einer solchen Ausführungsform kann zum Glätten der Rauigkeit der ITO-Oberfläche und zur Modifikation der Austrittsarbeit verwendet werden, um die Trägerinjektion zu verbessern.

[0084] In einer bevorzugten Ausführungsform werden metallische Werkstoffe mit relativ niedrigen Austrittsarbeiten (niedriger als etwa 4,5 eV), wie z.B. Ba, Li, Ce, Cs, Eu, Rb, Y, Mg und Sm, für die Verwendung als Kathodenmaterialien in den Bauelementen bevorzugt (I. D. Parker, J. Appl. Phys. 75, 1656 (1994)). Wenn die Kathode halbdurchsichtig sein soll, sollte die Dicke der Schicht weniger als etwa 100 nm betragen. Wenn die Kathode nicht durchsichtig zu sein braucht, dann kann eine dickere Elektrode zur Stromleitung eingesetzt wer-

den, wodurch der Widerstand in der Elektrode minimiert wird. Zur Lichtemission wird Calcium oder, stärker bevorzugt, Barium als Kathode eingesetzt. Ultradünne Metalloxidschichten, wie z.B. BaO, können gleichfalls für eine effiziente Elektroneninjektion benutzt werden, wie in der US-Patentanmeldung, Serien-Nr. 09/173 157, beschrieben. Weitere geeignete Metalloxide sind unter anderem LiF und Li₂O.

[0085] Die Dicke der Elektrolumineszenz-Polymerschicht ist vorzugsweise kleiner als etwa 1000 nm, stärker bevorzugt kleiner als etwa 100 nm (US-Patentanmeldung, Serien-Nr. 08/872 657).

[0086] In einer bevorzugten Ausführungsform werden zwei Kathodenschichten genutzt. Die erste Kathodenschicht weist ein Metall mit einer Austrittsarbeit von etwa 4,5 eV bis 4,6 eV auf, z.B. Aluminium oder Silber. Die zweite Kathodenschicht, die ein Metall, eine Legierung oder eine Verbindung aufweisen könnte, wird zwischen der ersten Kathodenschicht und der Polymerschicht angeordnet. Geeignete Verbindungen zum Gebrauch in der zweiten Kathodenschicht schließen beispielsweise BaO, LiF und Li₂O ein.

[0087] Die Ausbeute von Leuchtelementen ("LEDs"), die unter Verwendung von Poly(fluorennoxadiazol) gefertigt werden, läßt sich durch Einfügen einer Löchertransportschicht in die Struktur verbessern. Eine derartige Schicht weist vorzugsweise ein Arylamin auf, besonders bevorzugt Polyvinylcarbazol ("PVK"), und liegt zwischen der Anodenschicht und der Poly(fluorennoxadiazol)-Schicht. Eine derartige Bauelementstruktur ist wie folgt aufgebaut: ITO/PEDOT (80 nm)/PVK (30 nm)/PFO (100 nm)/Ba (5 nm)/Al (100 nm). Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Nenndicken der entsprechenden Schichten an.

[0088] Wie in den Beispielen veranschaulicht, kann die Emission von blauem Licht mit externen Quantenausbeuten von mehr als 1% ph/el mit LEDs auf PFO-Basis erzielt werden. Die Farbkoordinaten der blauen Emission gemäß CIE ("Commission Internationale de l'Éclairage" oder Internationale Beleuchtungskommission) sind $x = 0,18$, $y = 0,15$, nahe den für Farbdisplay-Anwendungen empfohlenen Werten. Diese Elektrolumineszenzelemente können mit niedriger Vorspannung betrieben werden. Lichtemission wird typischerweise oberhalb 4 V beobachtet, erreicht etwa 100 cd/m² bei etwa 8 V und erreicht mehr als 10³ cd/m² bei etwa 10 V. Diese Zahlen sind vergleichbar mit den besten blauen Polymer-LEDs, die bisher vorgeführt wurden.

[0089] Polymer-LEDs mit EL-Emissionen von relativ hoher Ausbeute können auch unter Verwendung eines beständigen Metalls als Kathode hergestellt werden. Eine derartige Elementstruktur ist Glas/ITO/PEDOT (80 nm), PFK (30 nm)/PFO (100 nm)/Kathode. Als Kathodenmaterialien können verschiedene Metalle eingesetzt werden, zu denen Ba, Sm, Ca und Al gehören. Um die Auswirkung der Austrittsarbeit der verschiedenen Kathodenmetalle auf die Leistung des Bauelements zu beurteilen, wurden Ca und Al zum Vergleich als Kathodenmaterialien gewählt. Die Austrittsarbeiten beider Metalle betragen 2,9 eV bzw. 4,2 eV. Eine relativ hohe Elektrolumineszenz-Quantenausbeute ("EQE") in der Größenordnung von etwa 0,15% bis etwa 0,2% ph/el kann in Bauelementen erzielt werden, die mit einer Al-Kathode hergestellt werden. Das Verhältnis der EQE für die Ca-Elemente zur EQE der Al-Elemente ist annähernd gleich 5. Dies steht im scharfen Gegensatz zu dem Verhältnis von etwa 10² bis 10³, das typischerweise in Bauelementen beobachtet wird, die aus anderen blau lumineszierenden Polymeren gefertigt wurden, die unter Anwendung anderer Verfahren synthetisiert wurden (siehe z.B. US-A-5 900 327). Diese Differenz ist von möglicher Bedeutung bei praktischen Anwendungen, da Al ein luftbeständiges Material ist. AgMg-Legierungen sind dem Fachmann gleichfalls als alternative beständige Kathodenmaterialien bekannt.

[0090] Eine hohe EL-Ausbeute kann auch durch Verbesserung der Löcherinjektion in eine Poly(fluorennoxadiazol)-Schicht erzielt werden. Der wesentliche Unterschied in der EL-Ausbeute zwischen Bauelementen, die unter Verwendung von PVK (Austrittsarbeit 5,5 eV) und PEDOT (Austrittsarbeit 5,2 eV) konstruiert wurden, läßt vermuten, daß das höchste besetzte Molekülorbital von PFO dicht bei etwa 5,5 eV oder höher liegt.

[0091] Materialien, welche die oben beschriebenen Polymere aufweisen, können als photoaktive Schicht in hochlichtempfindlichen Sperrschichtphotozellen und Photodetektoren eingesetzt werden (US-A-S 331 183 und US-A-S 454 880). Durch Auswahl eines Materials mit einer Absorptionskante bei etwa 400 nm oder kürzer kann man für sichtbares Licht unempfindliche UV-Detektoren erhalten.

[0092] In Anwendungen, die Elektrolumineszenz-, Sperrschichtphotozellen- oder Photosensorelemente erfordern, kann es wünschenswert sein, zwischen die aktive Polymerschicht und die Kathodenschicht eine dünne Pufferschicht einzufügen. Geeignete Materialien zur Verwendung in der Pufferschicht schließen z.B. Alkalifluoride, Erdalkalifluoride, Alkalioxide und Erdalkalioxide ein. Bei Anwendungen, die Elektrolumineszenzelemente erfordern, ist es wünschenswert, ein Metall oder eine Metalllegierung mit einer niedrigeren Austrittsarbeit als etwa 4,5 eV als Kathode zu verwenden.

[0093] Gemische, die PFO als Wirtsverbindung und grün oder rot emittierende Spezies als Gastverbindung aufweisen, können als Elektrolumineszenzmaterialien zur Lichterzeugung mit Emission längerer Wellenlängen verwendet werden. In derartigen Materialien werden Elektronen und Löcher in die π^* - bzw. π -Bänder der Wirtsverbindung PFO injiziert. Die Emission längerer Wellenlängen folgt auf eine Anregungsübertragung auf die Gastspezies (M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. O'Regan, G. Bazan, V. Srdanov und A. J. Heeger, Adv. Mater. 11, 1349 (1999)).

BEISPIELE

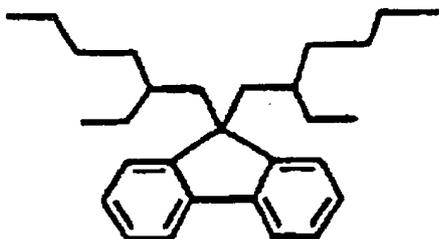
BEISPIEL 1

Synthese von 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluoren

[0094] Eine Lösung von 40 g Fluoren in 200 ml THF wurde in einem Trockeneis/Aceton-Bad unter Stickstoff abgekühlt. Mittels einer Injektionsspritze wurde der Lösung tropfenweise n-BuLi (2,5M in Hexan, 2,1 Äq. Fluoren) zugesetzt. Ein gelbes Lithiumsalz von Fluoren wurde gebildet und aus der Lösung abgeschieden. Nach einstündigem Rühren hatte sich die Temperatur des Reaktionsgemischs wieder auf Raumtemperatur eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in ein Eiswasserbad eingebracht. Eine Lösung von 104 g 2-Ethylhexylbromid in 100 ml THF wurde dem Reaktionsgemisch im Verlauf von 1,5 Stunden tropfenweise zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt.

[0095] Das Reaktionsgemisch wurde in 600 ml Wasser gegossen und mit Ethylacetat (3 × 300 ml) extrahiert. Die organischen Schichten wurden vereinigt und über $MgSO_4$ getrocknet. Verdampfen der organischen Lösungsmittel ergab ein Rohprodukt, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Die Ausbeute des Produkts betrug 67 g (74%).

[0096] Das Protonenkernresonanzspektrum (1H -NMR) bestätigte die folgende Struktur:



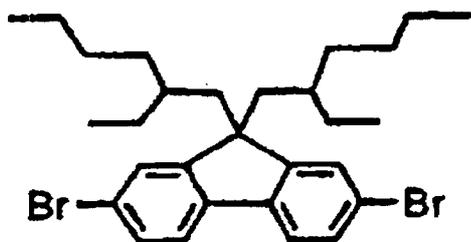
[0097] 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 7,68 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, Fluorenring), 7,36 (m, 2H, Fluorenring), 7,30 (t, $J = 8$ Hz, 2H, Fluorenring), 7,24 (t, $J = 7$ Hz, 2H, Fluorenring), 1,97 (m, 4H, H-Alkyl), 0,64–0,95 (m, 22H, H-Alkyl), 0,45–0,54 (m, 8H, H-Alkyl).

BEISPIEL 2

Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren.

[0098] Eine Lösung von 90 g 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluoren in 500 ml Chloroform wurde in einem Eiswasserbad abgekühlt. 90 g Brom wurden der Lösung im Dunkeln tropfenweise zugesetzt. Nach der Zugabe von Brom wurde das Gemisch 1 Stunde gerührt und dann in 500 ml gesättigte wässrige Natriumcarbonatlösung gegossen. Dem Gemisch wurde weiteres Natriumcarbonat zugesetzt, bis die organische Schicht farblos wurde. Die organische Schicht wurde dann abgetrennt, und die wässrige Schicht wurde zweimal mit Chloroform extrahiert (2 × 200 ml). Die organischen Schichten wurden vereinigt und mit einer 5%-igen Natriumhydroxidlösung und danach mit Wasser gewaschen, dann über $MgSO_4$ getrocknet. Verdampfen der Lösungsmittel ergab ein Rohprodukt, das weiter gereinigt wurde, indem es über eine kurze Kieselgelsäule mit Verwendung von Hexan als Elutionsmittel geleitet wurde. Die Ausbeute des Produkts betrug 114 g (90%).

[0099] Das Protonenkernresonanzspektrum (1H -NMR) bestätigte die folgende Struktur:



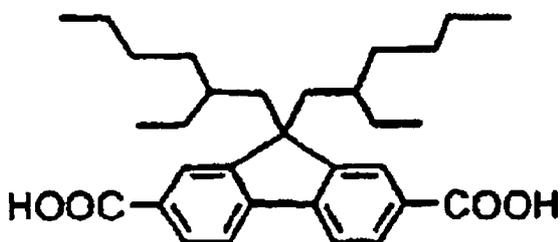
[0100] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,51 (d, $J = 8,5\text{Hz}$, 2H, Fluorenring), 7,48 (d, 2H, Fluorenring), 7,44 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H, Fluorenring), 1,94 (m, 4H, H-Alkyl), 0,64–0,98 (m, 22H, H-Alkyl), 0,45–0,56 (m, 8H, H-Alkyl).

BEISPIEL 3

Synthese von 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluoren-2,7-dicarbonsäure

[0101] 7 g Magnesium wurden in einen 500 ml-Kolben eingebracht und unter trockenem Stickstoff auf 100°C vorgewärmt. 5 mg Iod wurden zugesetzt, gefolgt von dem ersten Teil einer Lösung (20 ml) von 50 g 2,7-Dibrom-9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluoren in 100 ml trockenem THF. Nach Initialisierung der Reaktion (die durch das Verschwinden der Farbe aus der Lösung angezeigt wurde) wurde die übrige Lösung mit einer Injektionsspritze tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, und weitere 100 ml trockenes THF wurden zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt. 500 g Trockeneis wurden dem Reaktionsgemisch zugesetzt, und der Kolben wurde geschüttelt, bis das Trockeneis gut vermischt war. Nachdem der Trockeneisüberschuß verdampft war, wurden dem Rückstand 800 ml 18%-ige Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Der angesäuerte Rückstand wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert (3×200 ml). Die organischen Schichten wurden vereinigt und mit 400 ml Wasser gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel wurden 200 ml Hexan zugesetzt. Das Produkt fiel als weißer Feststoff aus, der durch Filtration isoliert wurde. Weitere Reinigung durch Rekristallisation aus Methanol ergab 25 g Produkt als weißen Feststoff. Die Ausbeute des Produkts betrug 57%.

[0102] Das Protonenkernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Struktur:



[0103] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ ppm: 8,17 (d, $J = 6,5\text{Hz}$, 2H, Fluorenring), 8,06 (d, 2H, Fluorenring), 7,89 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H, Fluorenring), 2,13 (d, $J = 5\text{Hz}$, 4H, H-Alkyl), 0,65–0,95 (m, 22H, H-Alkyl), 0,45–0,54 (m, 8H, H-Alkyl).

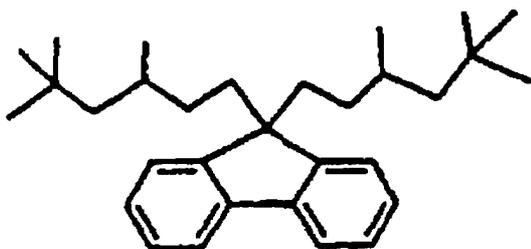
BEISPIEL 4

Synthese von 9,9-Bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-fluoren

[0104] Eine Lösung von 40 g Fluoren in 200 ml THF wurde in einem Trockeneis/Aceton-Bad unter Stickstoff abgekühlt. $n\text{-BuLi}$ (200 ml, 2,5M in Hexan) wurde der Lösung tropfenweise mit einer Injektionsspritze zugesetzt. Es bildete sich ein gelbes Lithiumsalz von Fluoren und fiel aus der Lösung aus. Nach einstündigem Rühren hatte sich die Temperatur des Reaktionsgemischs wieder auf Raumtemperatur eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in ein Eiswasserbad eingebracht. Eine Lösung von 82 g 3,5,5-Trimethylhexylchlorid in 100 ml THF wurde dem Reaktionsgemisch im Verlauf von 1,5 Stunden tropfenweise zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt.

[0105] Das Reaktionsgemisch wurde dann in 600 ml Wasser gegossen und mit Ethylacetat (3×300 ml) extrahiert. Die organischen Schichten wurden vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Verdampfen der organischen Lösungsmittel ergab ein Rohprodukt, das durch Vakuumdestillation gereinigt wurde. Die Ausbeute des Produkts betrug 90 g (90%).

[0106] Das Protonenkernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Struktur:



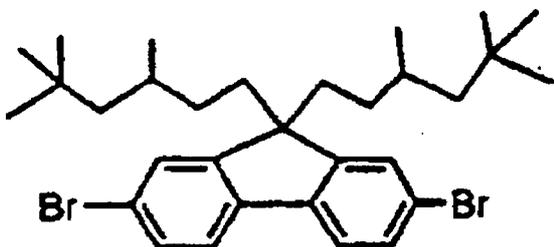
[0107] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,68 (dd, 2H $J = 6\text{Hz}$, $J = 1\text{Hz}$, Fluorenring), 7,25–7,35 (m, 6H, Fluorenring), 1,90–2,04 (m, 4H, H-Alkyl), 1,14–1,22 (m, 2H, H-Alkyl), 0,92–0,98 (dd, 2H, H-Alkyl), 0,7–0,85 (m, 26H, H-Alkyl), 0,5–0,6 (m, 2H, H-Alkyl), 0,4–0,5 (m, 2H, H-Alkyl).

BEISPIEL 5

Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-fluoren

[0108] Eine Lösung von 70 g 9,9-Bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-fluoren in 400 ml Chloroform wurde in einem Eiswasserbad abgekühlt. 67 g Brom wurden der Lösung im Dunkeln tropfenweise zugesetzt. Nach der Zugabe von Brom wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde gerührt und dann in 500 ml gesättigte wäßrige Natriumcarbonatlösung gegossen. Eine weitere Natriumcarbonatmenge wurde dem Gemisch zugesetzt, bis die organische Schicht farblos wurde. Die organische Schicht wurde dann abgetrennt, und die wäßrige Schicht wurde zweimal mit Chloroform extrahiert ($2 \times 200\text{ ml}$). Die organischen Schichten wurden dann vereinigt und mit einer 5%-igen Natriumhydroxidlösung gewaschen, dann mit Wasser, und danach über MgSO_4 getrocknet. Verdampfen der Lösungsmittel ergab ein Rohprodukt, das weiter gereinigt wurde, indem es über eine kurze Kieselgelsäule mit Verwendung von Hexan als Elutionsmittel geleitet wurde. Die Ausbeute des Produkts betrug 83 g (90%).

[0109] Das Protonenkernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Struktur:



[0110] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,51 (d, 2H, $J = 8,5\text{Hz}$, Fluorenring), 7,42–7,47 (m, 4H, Fluorenring), 1,8–2,0 (m, 4H, H-Alkyl), 1,14–1,24 (m, 2H, H-Alkyl), 0,90–0,98 (m, 2H, H-Alkyl), 0,7–0,86 (m, 26H, H-Alkyl), 0,5–0,6 (m, 2H, H-Alkyl), 0,38–0,48 (m, 2H, H-Alkyl).

BEISPIEL 6

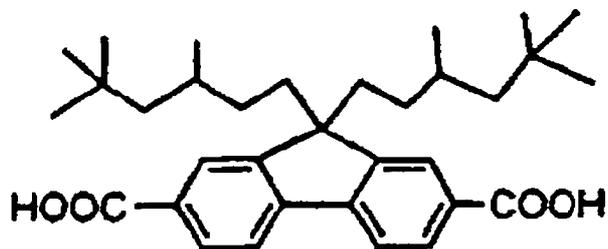
Synthese von 9,9-Bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-fluoren-2,7-dicarbonsäure

[0111] 3,0 g Magnesium wurden in einen 500 ml-Kolben eingebracht und unter trockenem Stickstoff auf 100°C vorgewärmt. 5 mg Iod wurden zugesetzt, gefolgt von einem ersten Teil einer Lösung (10 ml) von 30 g 2,7-Dibrom-9,9-bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-fluoren in 60 ml trockenem THF. Nach Initialisierung der Reaktion (die durch das Verschwinden der Farbe der Lösung angezeigt wurde) wurde die übrige Lösung mit einer Injektionsspritze tropfenweise zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, und weitere 100 ml trockenes THF wurden zugesetzt.

[0112] Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, und es wurde ein Trockeneisüberschuß zugesetzt. Der Kolben wurde geschüttelt, bis das Trockeneis gut mit dem Reaktionsgemisch vermischt war. Nachdem der Überschuß an Trockeneis verdampft war, wurden dem Rückstand 500 ml 18%-ige Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Der angesäuerte Rückstand wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert ($3 \times 200\text{ ml}$). Die organischen Schichten wurden vereinigt und mit 400 ml Wasser gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Nach Verdampfen der Lösungsmittel wurden 200 ml Hexan zugesetzt. Das Produkt fiel als

weißer Feststoff aus, der durch Filtration isoliert wurde. Weitere Reinigung auf einer Kieselgelsäule unter Verwendung von Ethylacetat/Hexan in einem Verhältnis von 4:1 als Elutionsmittel ergab das Produkt als weißen Feststoff. Die Ausbeute des Produkts betrug 11 g (41%).

[0113] Das Protonenkernelnresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Struktur:



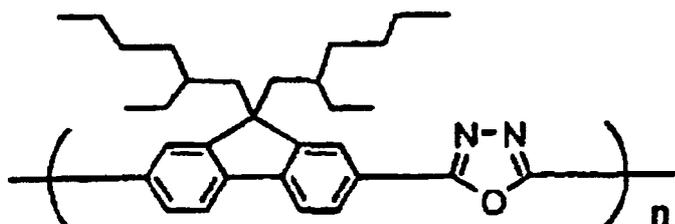
[0114] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ ppm: 8,10 (d, 2H, $J = 0,5\text{Hz}$, Fluorening), 8,05 (dd, 2H, $J = 8,5\text{Hz}$, Fluorening), 7,88 (d, $J = 8\text{Hz}$, Fluorening), 2,05–2,2 (m, 4H, H-Alkyl), 1,16–1,26 (m, 2H, H-Alkyl), 0,94–1,01 (dd, $J = 14\text{Hz}$, $J = 5\text{Hz}$, 2H, H-Alkyl), 0,66–0,84 (m, 26H, H-Alkyl), 0,50–0,62 (m, 2H, H-Alkyl), 0,40–0,50 (m, 2H, H-Alkyl).

BEISPIEL 7

Synthese von Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenoxadiazol)

[0115] 3,0 g Phosphorpentoxid wurden unter Rühren in 50 ml Methylschwefelsäure in einem Ölheizbad von 110°C unter Stickstoffschutzatmosphäre aufgelöst. Ein Gemisch von 2,0 g 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluorene-2,7-dicarbonsäure und 286 mg Hydrazinhydrochlorid wurde der Lösung zugesetzt. Die Suspension wurde 5 Stunden gerührt, und es bildete sich eine homogene, viskose Lösung. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 500 ml Wasser gegossen. Das Polymer wurde als weißer Faserstoff abgeschieden, der durch Filtration isoliert wurde. Das Rohpolymer wurde mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung gewaschen, dann mit Wasser, dann mit Methanol, und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Rohpolymer wurde in 25 ml THF aufgelöst. Die Lösung wurde durch ein $5\ \mu\text{m}$ -Filter passiert, und das Polymer wurde dann aus Wasser ausgefällt. Das Polymer wurde isoliert und mit Wasser gewaschen, dann mit Methanol und bei Raumtemperatur vakuumgetrocknet. Dieser Reinigungsprozeß wurde dreimal wiederholt und ergab das Polymer als weißen Faserstoff. Die Ausbeute des Produkts betrug 1,5 g (78%).

[0116] Das Protonenkernelnresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Struktur:



[0117] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ ppm: 8,42 (s, 2H, Fluorening), 8,26 (d, 2H, Fluorening), 8,13 (d, $J = 8\text{Hz}$, Fluorening), 2,2–2,5 (br, 4H, H-Alkyl), 0,8–1,1 (br, 16H, H-Alkyl), 0,59–0,65 (br, 14H, H-Alkyl).

BEISPIEL 8

Synthese von Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenoxadiazol)

[0118] Das Experiment von Beispiel 7 wurde unter Anwendung einer anderen Reaktionszeit wiederholt. In dem vorliegenden Beispiel wurde die Suspension des Reaktionsgemischs 16 Stunden gerührt. Das übrige Verfahren zum Aufarbeiten und Reinigen des Produkts war das gleiche wie in Beispiel 7. Das Polymer, das mittels der beiden unterschiedlichen Verfahren gewonnen wurde (Beispiel 7 und Beispiel 8), wies eine ähnliche Leistung auf, wenn es als Material für Leuchtdiodenelemente eingesetzt wurde. Es wurden Protonenkernelnresonanzspektraldaten ($^1\text{H-NMR}$ -Daten) aufgenommen, und die Ergebnisse waren die gleichen wie in Beispiel 7.

BEISPIEL 9

Synthese von Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorennoxadiazol)

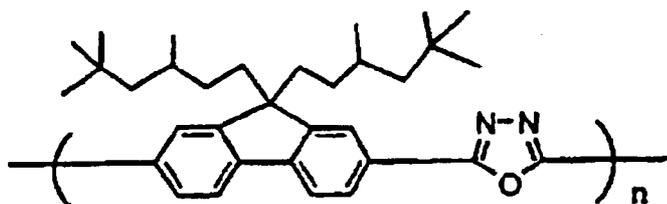
[0119] Das Experiment in Beispiel 7 wurde unter Verwendung eines anderen Lösungsmittels wiederholt. In dem vorliegenden Beispiel wurde das Eaton-Reagens (bezogen von Aldrich) als Reaktionslösungsmittel verwendet und wurde vor seiner Verwendung in der Reaktion durch Vakuumdestillation gereinigt. Das übrige Verfahren war das gleiche wie in Beispiel 7. Es wurden Protonenkernelnresonanzspektraldaten (¹H-NMR-Daten) aufgenommen, und die Ergebnisse waren die gleichen wie in Beispiel 7.

BEISPIEL 10

Synthese von Poly(9,9-bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-fluorennoxadiazol)

[0120] 3,0 g Phosphorpentoxid wurden unter Rühren in 40 ml Methylschwefelsäure in einem Ölheizbad von 110°C unter Stickstoffschutzatmosphäre aufgelöst. Ein Gemisch von 2,0 g 9,9-Bis-(3,5,5-trimethylhexyl)-fluoren-2,7-dicarbonsäure und 270 mg Hydrazinhydrochlorid wurde zugegeben. Die Suspension wurde 5 Stunden gerührt, und es bildete sich eine homogene, viskose Lösung. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 500 ml Wasser gegossen. Das Polymer wurde als weißer Faserstoff abgeschieden und durch Filtration isoliert. Das Rohpolymer wurde mit einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung gewaschen, dann mit Wasser, dann mit Methanol, und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Rohpolymer wurde in 50 ml THF aufgelöst. Die Lösung wurde dann durch ein 5 µm-Filter passiert, und das Polymer wurde dann aus Wasser ausgefällt. Das Polymer wurde isoliert und mit Wasser gewaschen, dann mit Methanol, und bei Raumtemperatur vakuumgetrocknet. Dieser Reinigungsprozeß wurde zweimal wiederholt und ergab das Polymer als weißen Faserstoff. Die Ausbeute des Produkts betrug 1,4 g (73%).

[0121] Das Protonenkernelnresonanzspektrum (¹H-NMR) bestätigte die folgende Struktur:



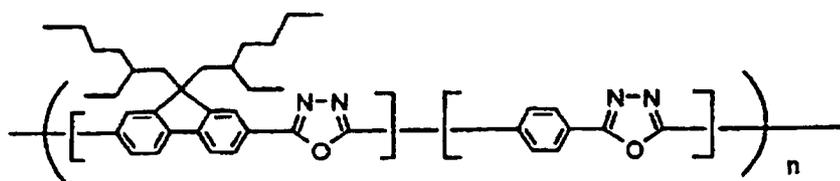
[0122] ¹H-NMR (500 MHz, THF-d₆) δ ppm: 8,36 (s, 2H, Fluorenring), 8,25 (breiter Peak, 2H, Fluorenring), 8,11 (d, 2H, J = 8Hz, Fluorenring), 2,2–2,5 (br, 4H, H-Alkyl), 1,26–1,38 (br, 2H, H-Alkyl), 1,02–1,10 (br, 2H, H-Alkyl), 0,68–0,90 (br, 28H, H-Alkyl), 0,48–0,66 (br, 2H, H-Alkyl).

BEISPIEL 11

Synthese von Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorennoxadiazolphenylen) als statistisches Copolymer

[0123] Einem Gemisch von 1 g 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluoren-2,7-dicarbonsäure, 374 mg Terephthalsäure und 286 mg Hydrazinhydrochlorid wurden 50 ml Eaton-Reagens (bezogen von Aldrich) zugesetzt. Das Eaton-Reagens wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, bevor es in der Reaktion eingesetzt wurde. Das Gemisch wurde 5 Stunden bei 110°C unter Stickstoffschutzatmosphäre gerührt, wonach es auf Raumtemperatur abgekühlt und in 1000 ml Wasser gegossen wurde. Das Rohpolymer wurde aus Wasser als weißer Faserstoff ausgefällt, der durch Filtration isoliert, mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen und vakuumgetrocknet wurde. Das Rohpolymer wurde in 40 ml Thionylchlorid aufgelöst. Die Lösung wurde durch ein 5 µm-Filter passiert, und die Lösung wurde in 1000 ml Wasser gegossen. Weißer Polymerfaserstoff wurde ausgefällt und durch Filtration isoliert. Das Polymer wurde mit einer großen Menge Wasser gewaschen, dann mit einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser, dann mit Methanol, und vakuumgetrocknet. Die Ausbeute des Produkts betrug 82%.

[0124] Das Protonenkernelnresonanzspektrum (¹H-NMR) bestätigte die folgende Struktur:



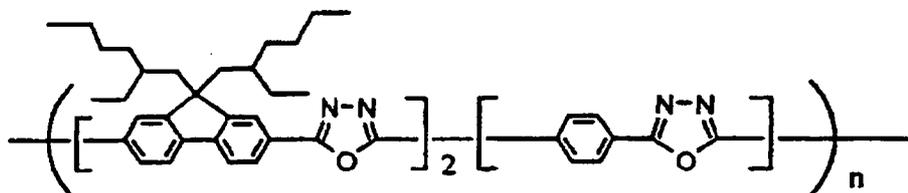
[0125] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$) δ ppm: 8,4 (s, 2H, Fluorenring), 8,17–8,31 (d, 2H, Fluorenring, 4H, Phenylring), 8,01 (d, $J = 6\text{Hz}$, 2H, Fluorenring), 2,10–2,37 (br, 4H, H-Alkyl), 0,71–1,1 (br, 16H, H-Alkyl), 0,45–0,70 (br, 14H, H-Alkyl).

BEISPIEL 12

Synthese von Poly(9,9-di-2-ethylhexyl)-fluorenoxadiazolphenylen als statistisches Copolymer

[0126] Einem Gemisch von 1 g 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluoren-2,7-dicarbonsäure, 173 mg Terephthalsäure und 214 mg Hydrazinhydrochlorid wurden 40 ml Eaton-Reagens zugesetzt. Das übrige Verfahren zum Aufarbeiten und Reinigen des Produkts ist das gleiche wie in Beispiel 11. Die Ausbeute des Produkts betrug 80%.

[0127] Das Protonenkernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Copolymerstruktur:



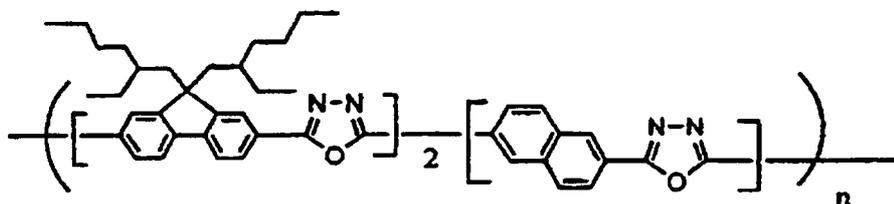
[0128] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ ppm: 8,44 (s, 4H, Benzolring), 8,42 (s, 4H, Fluorenring), 8,26 (d, $J = 8\text{Hz}$, 4H, Fluorenring), 8,13 (d, $J = 8\text{Hz}$, 4H, Fluorenring), 2,25–2,45 (breiter Peak, 8H, H-Alkyl), 0,75–1,1 ((br, 32H, H-Alkyl), 0,50–0,70 (br, 28H, H-Alkyl).

BEISPIEL 13

Synthese von Poly(9,9-di-2-ethylhexyl)-fluorenoxadiazolphenylen als statistisches Copolymer

[0129] Einem Gemisch von 1 g 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluorendicarbonsäure, 226 mg 2,6-Naphthalindicarbonsäure und 214 mg Hydrazinhydrochlorid wurden 50 ml Eaton-Reagens zugesetzt. Das Gemisch wurde 5 Stunden unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Das übrige Verfahren zum Aufarbeiten und Reinigen des Produkts war das gleiche wie in Beispiel 1. Die Ausbeute des Produkts betrug 85%.

[0130] Das Protonenkernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Copolymerstruktur:



[0131] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ ppm: 8,90 (d, 2H, Naphthalinring), 8,45 (br, 2H, Naphthalinring), 8,42 (br, 4H, Fluorenring), 8,32 (t, $J = 8\text{Hz}$, 2H, Naphthalinring), 8,26 (br, 4H, Fluorenring), 8,13 (br, 4H, Fluorenring), 2,2–2,5 (br, 8H, H-Alkyl), 0,75–1,1 (br, 32H, H-Alkyl), 0,50–0,70 (br, 28H, H-Alkyl).

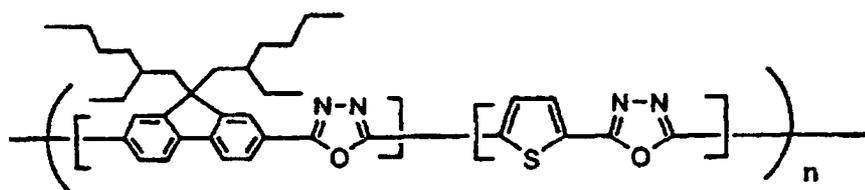
BEISPIEL 14

Synthese von Poly(9,9-di-2-ethylhexyl)-fluorenoxadiazolthiophen als statistisches Copolymer

[0132] Einem Gemisch von 1 g 9,9-Di-(2-ethylhexyl)-fluoren-2,7-dicarbonsäure, 359 mg Thiophen-2,5-dicarbonsäure und 286 mg Hydrazinhydrochlorid wurden 50 ml Eaton-Reagens zugesetzt. Das Gemisch wurde 5 Stunden unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Das übrige Verfahren zum Aufarbeiten und Reinigen des Produkts

war das gleiche wie in Beispiel 11. Die Ausbeute des Produkts betrug 80%.

[0133] Das Protonenkernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Copolymerstruktur:



[0134] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ ppm: 8,40 (d, $J = 9\text{Hz}$, 2H, Fluorenring), 8,25 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H, Fluorenring), 8,13 (d, $J = 5\text{Hz}$, 2H, Fluorenring), 8,06 (s, 2H, Thiophenring), 2,32 (br, 4H, $-\text{CH}_2$), 0,75–1,1 (breiter Peak, 16H, H-Alkyl), 0,5–0,7 (br, 14H, H-Alkyl).

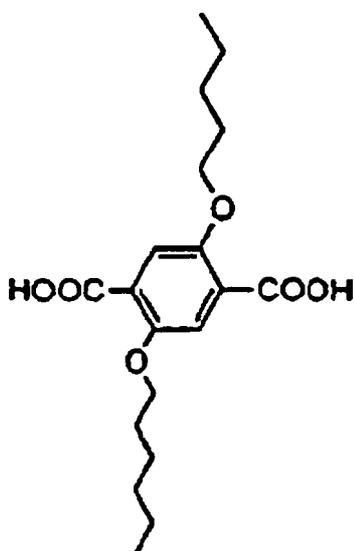
BEISPIEL 15

Synthese von 2,5-Dihexoxyterephthalsäure

[0135] Ein Gemisch von 20 g Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat, 32 g n-Hexylbromid und 27 g Kaliumcarbonat in 250 ml DMSO wurde 20 Stunden unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen des Gemischs wurde es in 500 ml einer 5%-igen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung gegossen und dreimal mit Ethylacetat extrahiert ($3 \times 200\text{ ml}$). Die organischen Schichten wurde vereinigt und mit Wasser gewaschen, dann über MgSO_4 getrocknet. Verdampfen des Lösungsmittels ergab Diethyl-2,5-dihexoxyterephthalat als dunkelfarbiges Rohprodukt.

[0136] Das Rohprodukt ohne irgendwelche Reinigung wurde mit 200 ml Ethanol und 20 g Kaliumhydroxid vermischt. Das entstehende Gemisch wurde 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen des Gemischs wurden 300 ml 8M Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. 2,5-Dihexoxyterephthalsäure wurde ausgefällt, durch Filtration isoliert, dann mit Wasser gewaschen. Zweimalige Rekristallisation aus Ethylacetat ergab reine 2,5-Dihexoxyterephthalsäure. Die Ausbeute des Produkts betrug 15 g (52%).

[0137] Das Protonenkernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Struktur:



[0138] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ ppm: 11,2 (b, 2H, $-\text{COOH}$), 7,34 (s, 2H, Benzolring), 3,92 (t, $J = 8\text{Hz}$, 4H, O-CH_2), 1,65 (m, 4H, H-Alkyl), 1,38 (m, 4H, H-Alkyl), 1,22 (m, 8H, H-Alkyl), 0,77 (t, $J = 8\text{Hz}$, 6H).

BEISPIEL 16

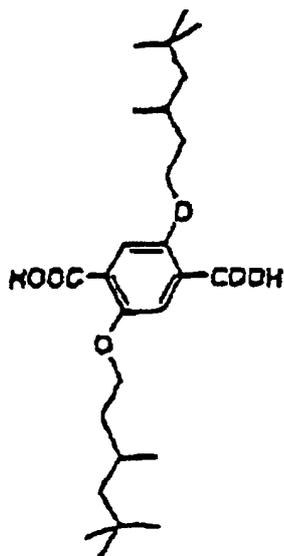
Synthese von 2,5-Bis-(3,5,5-trimethylhexoxy)-terephthalsäure

[0139] Ein Gemisch von 20 g Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat, 30 g 3,5,5-Trimethylhexylchlorid und 27 g Kaliumcarbonat in 250 ml DMSO wurde 20 Stunden unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen des

Gemischs wurde es in 500 ml 5%-ige wäßrige Natriumhydroxidlösung gegossen und dreimal mit Ethylacetat extrahiert (3 × 200 ml). Die organischen Schichten wurden vereinigt und mit Wasser gewaschen, und dann über MgSO₄ getrocknet. Verdampfen des Lösungsmittels ergab Diethyl-2,5-bis(3,5,5-trimethylhexoxy)-terephthalat als dunkelfarbiges Rohprodukt.

[0140] Das Rohprodukt ohne irgendeine Reinigung wurde mit 200 ml Ethanol und 40 g Kaliumhydroxid vermischt. Das resultierende Gemisch wurde 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen des Gemischs wurden 300 ml 8M Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. 2,5-Bis-(3,5,5-trimethylhexoxy)-terephthalsäure wurde abgeschieden und durch Filtration isoliert, dann mit Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige Rekrystallisation aus Ethylacetat/Hexan, anschließende Filtration durch eine Kieselgelsäule mit Verwendung von Ethylacetat/Hexan = 1/2 als Elutionsmittel. Die Ausbeute des Produkts betrug 17 g (52%).

[0141] Das Protonenkernelnresonanzspektrum (¹H-NMR) bestätigte die folgende Struktur:



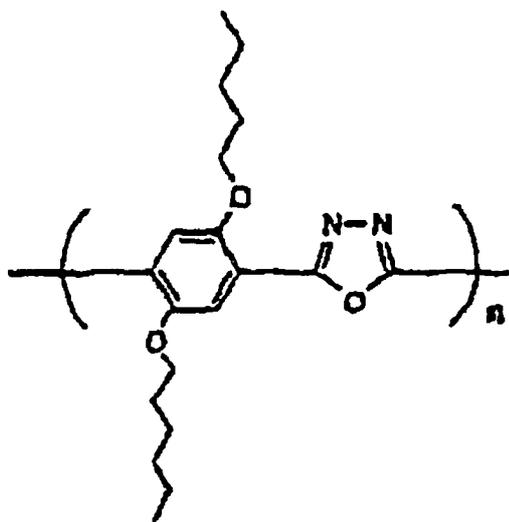
[0142] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7,88 (s, 2H, Benzolring), 4,31 (t, J = 7Hz, 4H, O-CH₂), 1,93 (q, J = 7Hz, 2H, H-Alkyl), 1,74 (m, 4H, H-Alkyl), 1,27 (dd, 2H, J = 14Hz, J = 3Hz, H-Alkyl), 1,18 (dd, J = 11Hz, J = 6Hz, 2H, H-Alkyl), 1,03 (s, 6H, H-Alkyl), 1,02 (s, 6H, H-Alkyl), 0,91 (s, 18H, H-Alkyl).

BEISPIEL 17 – VERGLEICHSBEISPIEL

Synthese von Poly(2,5-dihexoxyphenylenoxadiazol)

[0143] Einem Gemisch von 1,0 g 2,5-Dihexoxyterephthalsäure und 187 mg Hydrazinhydrochlorid wurden 10 ml Eaton-Reagens zugesetzt. Das Gemisch wurde unter Stickstoff bei 65°C gerührt. Nach 30 Minuten wurden 10 ml weiteres Eaton-Reagens zugesetzt. Das Gemisch wurde 3 Stunden gerührt, bevor es auf Raumtemperatur abgekühlt und in 500 ml Wasser gegossen wurde. Das Polymer wurde abgeschieden und durch Filtration isoliert. Das Rohpolymer wurde bis zur Neutralität abwechselnd mit Wasser und Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

[0144] Das getrocknete Rohpolymer wurde 0,5 Stunde mit 40 ml SOCl₂ erhitzt. Die homogene Lösung wurde durch ein 5 µm-Filter passiert und dann aus 500 ml Wasser ausgefällt. Der Feststoff wurde bis zur Neutralität abwechselnd mit Wasser und Methanol gewaschen. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet. Das Protonenkernelnresonanzspektrum (¹H-NMR) bestätigte die folgende Struktur:



[0145] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,65–7,90 (br, 2H, Benzolring), 4,18 (br, 4H, O-CH_2), 1,89 (br, 4H, H-Alkyl), 1,48 (br, 4H, H-Alkyl), 1,29 (br, 8H, H-Alkyl), 0,84 (t, $J = 8\text{Hz}$, 6H).

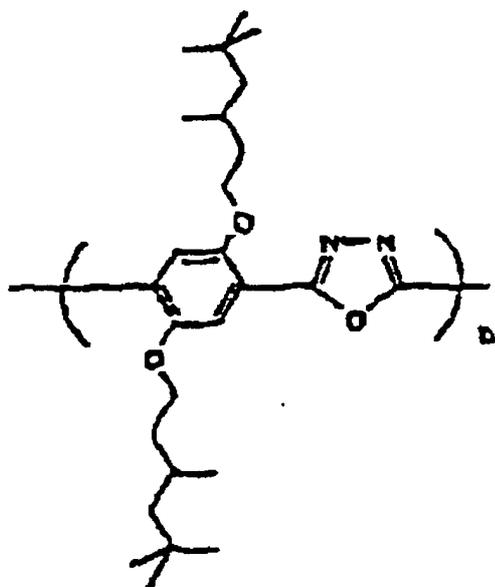
BEISPIEL 18 – VERGLEICHSBEISPIEL

Synthese von Poly(2,5-bis(3,5,5-trimethylhexoxy)-phenylenoxadiazol)

[0146] Einem auf 60°C vorgewärmten Gemisch von 1,8 g P_2O_5 und 30 ml $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ wurde ein Gemisch von 1,5 g 2,5-Bis(3,5,5-trimethylhexoxy)-terephthalsäure und 228 mg Hydrazinhydrochlorid zugesetzt. Das Gemisch wurde 20 Stunden unter Stickstoff bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur wurde es in 500 ml Wasser gegossen. Das Polymer wurde abgeschieden und durch Filtration isoliert. Das Rohpolymer wurde bis zur Neutralität abwechselnd mit Wasser und Methanol gewaschen, dann im Vakuum getrocknet.

[0147] Das getrocknete Rohpolymer wurde 0,5 Stunde mit 40 ml SOCl_2 erhitzt. Die homogene Lösung wurde durch ein $5\ \mu\text{m}$ -Filter passiert und dann aus 500 ml Wasser ausgefällt. Der Feststoff wurde durch Filtration isoliert und bis zur Neutralität abwechselnd mit Wasser und Methanol gewaschen. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet.

[0148] Das Protonenkernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) bestätigte die folgende Struktur:



[0149] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,76 (br, 2H, Benzolring), 4,20 (br, 4H, O-CH_2), 1,90 (br, 2H, H-Alkyl), 1,74 (br, 4H, H-Alkyl), 1,26 (br, 2H, H-Alkyl), 1,1 (br, 2H, H-Alkyl), 0,90–1,02 (br, 12H, H-Alkyl), 0,81 (br, 18H, H-Alkyl).

BEISPIEL 19

[0150] Das in Beispiel 7 offenbarte Polymer wurde in Toluol gelöst, um eine Lösung mit einer Polymerkonzentration von 8 mg/ml zu erzeugen. Außerdem wurden Lösungen mit Konzentrationen von 1 mg/ml bis 15 mg/ml hergestellt. Die Lösungen wurden mehrere Stunden bei Raumtemperatur mit einem Magnetstab gerührt. Es entstanden klare, farblose Lösungen. Durch Schleudergießen der Lösungen bei Raumtemperatur erhielt man porenfreie, gleichmäßige Filme. Die Schleudergeschwindigkeit lag im Bereich von 400 U/min bis 5000 U/min. Durch Verändern der Schleudergeschwindigkeit und der Lösungskonzentration erhielt man hochwertige Filme mit Dicken von 300 Å bis 5000 Å. Durch Tauchguß oder Fallguß über große Flächen erhielt man auch Filme mit Dicken von 0,03–20 µm.

[0151] An diesen Filmen wurden Spektralmessungen ausgeführt. **Fig. 1 a** zeigt die Absorptions- und Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) von einem Film aus dem in Beispiel 7 synthetisierten Polymer. Der Beginn des Absorptionsbandes liegt bei etwa 400 nm. Das PL-Emissionsprofil ist durch mehrere vibronische Seitenbänder im blauen Bereich (400 bis 500 nm) gekennzeichnet, mit einem Schweif, der sich zu längeren Wellenlängen erstreckt. Die Emissionsfarbe ist sattes Blau mit den CIE-Koordinaten $x = 0,19$, $y = 0,16$, nahe bei den blauen Farbkoordinaten, welche die CIE für Farbdisplays empfiehlt.

[0152] Die PL-Ausbeute dieser Filme wurde mit einer UV-Lampe bei 365 nm und einem geeichten Integrationskugeldetektor gemessen. Die PL-Ausbeute betrug 13–20% in Filmen und 40–65% in THF-Lösung.

[0153] **Fig. 1b** zeigt die Absorptions- und Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) von einem Film aus dem in Beispiel 18 synthetisierten Polymer.

BEISPIEL 20

[0154] Polymerlösungen wurden hergestellt, und Filme wurden schleudergegossen, wie in Beispiel 19 offenbart, aber mit den in den Beispielen 8–14, 17–18 beschriebenen Materialien. Polymerfilme wurden nach ähnlichen Verfahren wie den in Beispiel 19 beschriebenen gegossen. Für die verschiedenen Polymere wurde Lumineszenz in verschiedenen Farben und in Breitband-Weißlichtemission beobachtet. Bei der Messung von PL-Ausbeuten lagen die Ergebnisse im Bereich von 10–30% für den festen Dünnsfilm und von 30–60% für die Lösung in THF. Die Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

TABELLE 1

PL-AUSBEUTEN FÜR DIE POLYMERE

Polymer in Beispiel	PL-Peak λ (nm)	PL-Ausbeute	
		$\eta_{\text{Lösung}}$ (%)	η_{Film} (%)
8	432	49	13
9	432	49	13
10	430	36	8
11	430	47	15
12	430	39	11
13	430	47	16
14	500	61	30
17	454	10	-
18	455	10	-

BEISPIEL 21

[0155] Dünnschichtelemente wurden in Schichtenkonfiguration mit Schichten in der folgenden Reihenfolge hergestellt: Anode/Poly(flourenoxadiazol)/Kathode. Indium-Zinn-Oxid (ITO) auf einem Glassubstrat wurde als lichtdurchlässige Anode verwendet. Für bestimmte Bauelemente wurde eine ITO/PEDOT-Doppelschichtelektrode als lichtdurchlässige Anode benutzt. PEDOT ist ein lichtdurchlässiger, leitfähiger Polymerfilm mit einem spezifischen Volumenwiderstand in der Größenordnung von $1 \Omega\text{cm}$. Das im vorliegenden Beispiel verwendete Poly(flourenoxadiazol)-Material war das in Beispiel 7 beschriebene. Calcium wurde als Elektrode für die Kathode verwendet. Die Dicke der Polymerschicht betrug etwa 100 nm. Die aktive Fläche hatte eine Größe von etwa $0,15 \text{ cm}^2$, die durch die Überlappungsfläche der beiden Elektroden definiert war.

[0156] Die Strom-Spannungs-Charakteristik ("I-V-Charakteristik") des Bauelements läßt auf die Gleichrichtung schließen, wobei ein höherer Strom beobachtet wird, wenn das Element in Durchlaßrichtung vorgespannt ist (an der Anode liegt ein höheres Potential an). Das Gleichrichtungsverhältnis (d. h. das Verhältnis des Durchlaßstroms zum Sperrstrom bei einer gegebenen Spannung) war typischerweise größer als 10^2 . Ähnliche Ergebnisse wurden in Elementen beobachtet, die mit den in den Beispielen 8–14 offenbarten Polymeren hergestellt wurden.

[0157] Au, Ag, Ni, Cu, Se und PANI wurden gleichfalls als Elektroden für die Anode eingesetzt, die ähnliche Ergebnisse lieferten. Ba, Li, Ce, Cs, Eu, Rb, Sm, Al und In wurden als Kathoden-Elektrode eingesetzt, und es wurden ähnliche I-V-Charakteristiken beobachtet.

BEISPIEL 22

[0158] Leuchtdioden wurden unter Verwendung des in Beispiel 7 offenbarten Poly(flourenoxadiazol) hergestellt. Diese Elemente hatten die folgende Schichtstruktur: ITO/PEDOT (80 nm)/PVK (30 nm)/Poly(flourenoxadiazol) (100 nm)Ba (5 nm)/Al(100 nm). Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Nenndicke der entsprechenden Schichten an. Eine dünne PVK-Schicht wurde zwischen den PEDOT- und Poly(flourenoxadiazol)-Schichten eingefügt, um die Löcherinjektion in das Polymer zu verbessern und die Elektronen wirksam am Austritt aus der Poly(flourenoxadiazol)-Schicht zu hindern. Man erhielt eine Emission von blauem Licht mit einer externen Quantenausbeute von mehr als 1% ph/el. **Fig. 2** zeigt die Elektrolumineszenzemission eines derartigen Elements. Die CIE-Farbkoordinaten sind $x = 0,18$, $y = 0,15$, die den von der CIE für Farbdisplayanwendungen empfohlenen Zahlen nahe kommen. **Fig. 3** liefert eine Zusammenfassung der Daten von Elementen mit unterschiedlichen Dicken im Bereich von 600 Å bis 1000 Å. Zu den Daten gehören I-V-Charakteristiken, die Emissions-Spannungs-Abhängigkeit (L-V) und die Elektrolumineszenz-Quantenausbeute (EQE) als Funktion des Steuerstroms. Die Daten zeigen an, daß blaue LEDs mit hoher Ausbeute unter Verwendung des in Beispiel 7 offenbarten Polymers hergestellt werden können. Die externe Quantenausbeute blieb annähernd gleich 1% ph/el über einen breiten Strombereich, was bei Polymer-LEDs von blauer Farbe selten zu beobachten ist. Diese Elemente wurden mit niedriger Vorspannung betrieben. Lichtemission wurde typischerweise oberhalb 4 V beobachtet, erreicht bei etwa 8 V annähernd 100 cd/cm^2 , und erreicht mehr als 10^3 cd/m^2 bei 10 V. Diese Zahlen gehören zu den besten, die für blaue Polymer-LEDs nachgewiesen wurden.

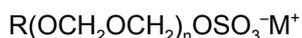
BEISPIEL 23

[0159] Polymer-LEDs wurden außerdem mit dem in Beispiel 7 offenbarten Polymer hergestellt. Die Elementstruktur war die folgende:
Glas/ITO/PEDOT (80 nm)/PVK (30 nm)/Poly(flourenoxadiazol) (100 nm)/Kathode. Verschiedene Metalle wurden als Kathodenmaterial eingesetzt, einschließlich Ba, Sm, Ca, Y, In und Al. **Fig. 4** vergleicht die Elektrolumineszenz-Quantenausbeute (EQE) als Funktion des Steuerstroms in Ca- und Al-Elementen. Die Austrittsarbeiten dieser beiden Metalle betragen 2,9 eV bzw. 4,2 eV. Eine relativ hohe Elektrolumineszenz-Quantenausbeute (EQE) (0,15–0,2% ph/el) wurde in dem mit Al als Kathode hergestellten Bauelement beobachtet. Das Verhältnis der EQE zwischen dem Ca-Elementen und den Al-Elementen ist etwa gleich 5 für die in **Fig. 4** dargestellten Daten, im Gegensatz zum Verhältnis von 10^2 – 10^3 , das typischerweise in Elementen erkennbar ist, die aus anderen blauen Polymeren bestehen, die unter Anwendung verschiedener Verfahren synthetisiert wurden.

BEISPIEL 24

[0160] Es wurden Bauelemente mit ähnlicher Struktur wie der in Beispiel 23 offenbarten gefertigt. Eine dünne, zusammengesetzte Pufferschicht aus BaO (wie in der US-Patentanmeldung, Serien-Nr. 09/173 157 offenbart) wurde zwischen dem Poly(flourenoxadiazol) und dem Kathodenmetallkontakt eingefügt.

[0161] Organische Verbindungen, z.B. anionische Tenside, wurden gleichfalls als dünne Pufferschicht verwendet. Die anionischen Ethersulfat-Tenside hatten die folgende gemeinsame Struktur:



wobei jedes R ein Alkyl oder Alkylaryl, M^+ ein Proton, Metall oder Ammonium-Gegenion und n die Molzahl von Ethylenoxid darstellt, typischerweise ist $n = 2-40$. Die Verwendung solcher anionischer Tenside als Zusatzstoffe zur Verbesserung der Leistung von Polymer-Leuchtdioden wird in der US-Patentschrift, Serien-Nr. 08/888 316 offenbart.

[0162] Durch Einfügen der dünnen Pufferschicht (typische Dicke im Bereich von 0,3–10 nm) zwischen dem Poly(fluorennoxadiazol) und einer luftbeständigen Metallkathode mit einer Austrittsarbeit von mehr als 4 eV (wie z.B. Al) wurde die Betriebsspannung reduziert, und die Emissionsausbeute wurde auf einen Wert verbessert, der demjenigen des entsprechenden Erdalkalimetalls ähnlich ist.

BEISPIEL 25

[0163] Die in Beispiel 24 eingesetzten anionischen Tenside wurden mit dem Poly(fluorennoxadiazol) von Beispiel 7 in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 des Tensids zum Polymer vermischt. Lichtemittierende Elemente wurden in der folgenden Form gefertigt: ITO/PEDOT (80 nm)/PVK (30 nm)/Poly(fluorennoxadiazol)-Gemisch (100 nm)/Al. Die externe Quantenausbeute betrug annähernd 0,8% ph/el, ähnlich derjenigen, die in Bauelementen beobachtet wurde, die mit einer Ca-Kathode hergestellt wurden.

BEISPIEL 26

[0164] Zwei Leuchtdioden wurden in der folgenden Form hergestellt:

- (a) ITO/PEDOT (80 nm)/Poly(fluorennoxadiazol) (100 nm)/Ba (3 nm)/Al(100 nm);
- (b) ITO/PVK (30 nm)/Poly(fluorennoxadiazol) (100 nm)/Ba (3 nm)/Al(100 nm).

[0165] Der Unterschied zwischen den beiden Elementen ist die Pufferschicht, entweder PEDOT oder PVK, zwischen dem ITO-Kontakt und der lumineszenten Poly(fluorennoxadiazol)-Schicht. Die effektive Austrittsarbeit der PEDOT-Schicht beträgt annähernd 5,2 eV, und die von PVK ist annähernd gleich 5,5 eV. Die EL-Ausbeute des Bauelements als Funktion vom Steuerstrom wird in **Fig. 5** verglichen. Die EL-Ausbeute in Element (b) liegt nahe bei 1% ph/el und ist etwa 10^{dreimal} höher als die im Element (a).

BEISPIEL 27

[0166] Dünnschichtelemente wurden in der folgenden Konfiguration hergestellt: ITO/PEDOT (80 nm)/Poly(fluorennoxadiazol) (100 nm)/Ba (3 nm)/Al (100 nm). Die Strom-Spannungs-Charakteristik unter Beleuchtung mit einer Weißlichtlampe wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in **Fig. 6** dargestellt, wobei die Stärke des Photostroms als Funktion von der Vorspannung aufgetragen ist. Der Kurzschlußstrom bei der Vorspannung null beträgt etwa $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Strahlungsintensität im UV-Spektralbereich (innerhalb des Absorptionsbandes des Polymers) beträgt etwa $200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Die Lichtempfindlichkeit des Elements ist daher annähernd gleich $7,5 \text{ mA}/\text{Watt}$. Die Lichtempfindlichkeit verbessert sich bei Vorspannung in Sperrichtung auf $24 \text{ mA}/\text{Watt}$ bei -2 V Vorspannung.

[0167] Die Leerlaufspannung (angezeigt als Minimalpunkt in **Fig. 6**) beträgt annähernd 1,0 V. Sie ist viel kleiner als diejenige, die in Elementen beobachtet wird, die mit Polyparaphenylenvinyl-("PpV")Derivaten) hergestellt werden (G. Yu et al., Appl. Phys. Lett. 68, 1540 (1994)), woraus sich schließen läßt, daß das niedrigste unbesetzte Molekülorbital ("LUMO") von Poly(fluorennoxadiazol) aus Beispiel 7 viel niedriger ist als die Austrittsarbeit von Ba (2,5 eV). Da in diesem Beispiel die Leerlaufspannung durch die Energiedifferenz zwischen dem LUMO des Polymers und der Austrittsarbeit des Indium-Zinn-Oxids (ITO) (etwa 4,5–4,7 eV) bestimmt ist, kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß der LUMO-Wert von Poly(fluorennoxadiazol) etwa 3,5 eV beträgt und viel niedriger ist als für die Poly(fluorene), die auf anderen Wegen synthetisiert werden (US-A-S 777 070 und US-A-S 708 130). Kombiniert man die aus diesem Beispiel abgeleitete LUMO-Energie und die aus Beispiel 26 erhaltene Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals ("HOMO"), dann läßt sich die Elektronenstruktur des Polymers wie folgt ableiten: die HOMO-Energie liegt in der Nähe von etwa $6 \pm 0,5 \text{ eV}$, und die LUMO-Energie liegt in der Nähe von $3,5 + 0,5 \text{ eV}$. Diese Werte stimmen mit dem in **Fig. 1** dargestellten optischen Bandabstand überein.

BEISPIEL 28

[0168] Durch Auswahl eines Poly(fluorenoxidiazols) mit einer Absorptionskante bei 400 nm oder kürzerer Wellenlänge kann man im sichtbaren Spektrum unempfindliche UV-Detektoren erhalten. **Fig. 7** zeigt die spektrale Empfindlichkeitscharakteristik eines Photodetektors, der mit einem solchen Material hergestellt wird. Die Daten wurden bei der Vorspannung null aufgenommen, d. h. im Sperrschichtzellenbetrieb. Das Element wurde mit einer ähnlichen Struktur konstruiert wie in Beispiel 27.

[0169] Das Einsetzen des Photoleitungsverhaltens erfolgt bei etwa 400 nm, ähnlich dem des Absorptionsspektrums im gleichen Material. Ein derartiges Element kann für UV-Detektion mit Unempfindlichkeit im sichtbaren Spektrum benutzt werden. Das Verhältnis der Lichtempfindlichkeit bei 380 nm zu der bei 450 nm ist größer als 1:10°.

BEISPIEL 29

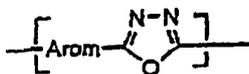
[0170] Ein lichtemittierendes bzw. Leuchtelement wurde wie folgt hergestellt. Auf teilweise strukturiertes Indium-Zinn-Oxid (ITO) wurde 120 Sekunden lang eine Suspension von Polyethylenedioxythiophen ("PEDOT") in Wasser mit 1000 U/min aufgeschleudert. Die Schicht wurde 15 Stunden bei 85°C unter Vakuum getrocknet, und die resultierende Schichtdicke betrug 600 Å. Unter einer Schutzgasatmosphäre wurde eine Schicht von 300 Å Polyvinylcarbazol (PVK) auf die Passivierungsschicht aufgebracht, indem eine PVK-Lösung von 100 g/100 ml in 1,1,2,2-Tetrachlorethan 60 Sekunden lang mit 5000 U/min aufgeschleudert wurde. (PVK ist im Handel von Aldrich beziehbar und wurde im Lieferzustand verwendet). Nach einstündigem Trocknen bei 60°C wurde eine 600 Å-Schicht des Polymers von Beispiel 7 aus einer Lösung mit einer Konzentration von 8 mg/ml aufgebracht. Eine Schicht von Tris(benzoylacetonat)(monophenanthrolin)europium(II) (Gewichtsverhältnis 80:20) wurde 60 Sekunden lang bei 5300 U/min auf die PVK-Schicht aufgeschleudert. Die Schicht wurde eine Stunde bei Umgebungstemperatur unter Vakuum getrocknet. Eine Doppelschichtkathode wurde aufgebracht, wie in der US-Patentanmeldung, Serien-Nr. 08/872 657 beschrieben.

[0171] **Fig. 8** zeigt die Elektrolumineszenzspektren der entstandenen Bauelemente (10 und 20 Gew.-% des Eu(II)-Komplexes). Zu beachten ist, daß keine blaue Emission von dem Europium-Ion zu beobachten ist, nur rote Emission bei 613 nm.

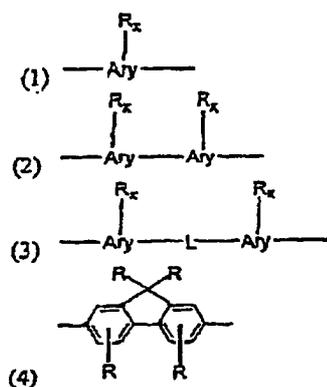
[0172] Die obige Beschreibung und die Beispiele offenbaren verschiedene Verfahren und Materialien der vorliegenden Erfindung. Die vorliegende Erfindung ist empfindlich gegen Modifikationen in den Verfahren und Materialien sowie gegen Änderungen in den Fertigungsverfahren und -einrichtungen. Derartige Modifikationen werden für den Fachmann aus einer Betrachtung dieser Offenbarung oder der praktischen Ausführung der hierin offenbarten Erfindung ersichtlich werden. Infolgedessen ist nicht beabsichtigt, die vorliegende Erfindung auf die hierin offenbarten konkreten Ausführungsformen zu beschränken, sondern sie soll alle Modifikationen und Alternativen beinhalten, die innerhalb des wahren Umfangs und des Grundgedankens der Erfindung liegen, wie er in den beigefügten Patentansprüchen realisiert ist.

Patentansprüche

1. Konjugiertes Polymer mit 20 bis 300 Struktureinheiten, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, wobei die Struktureinheiten durch die folgende Formel dargestellt werden:



wobei Arom eine Komponente ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die durch die Formeln (1), (2), (3) und (4) dargestellt wird:



wobei jede der Komponenten An, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem aromatischen Kohlenwasserstoffring und einem aromatischen heterocyclischen C_{2+} -Ring besteht;

wobei L aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Ethinylgruppe und einer substituierten oder nichtsubstituierten Ethenylgruppe besteht;

wobei jede der R-Komponenten, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein und nichtsubstituiert oder durch einen Substituenten substituiert sein können, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Cyan-, Nitrogruppen und Halogenen besteht, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl und Alkyl besteht, wobei keine oder eine oder mehrere der $-CH_2-$ Einheiten des Alkyls durch eine Komponente ersetzt werden, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $-O-$, $-S-$, C_{2-14} -Aryl und $NR-$ besteht, wobei jede der R-Komponenten, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, eine gesättigte acyclische C_{1-100} -Hydrocarbylgruppe aufweist;

wobei jedes x die Anzahl der Wasserstoffatome von Aryl ist, die durch R substituiert werden können; und

wobei das Polymer mindestens eine Struktureinheit mit einer Arom-Komponente gemäß Formel (4) enthält.

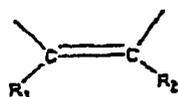
2. Polymer nach Anspruch 1, wobei jede R-Komponente 1 bis 100 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.

3. Polymer nach Anspruch 1, wobei jede R'-Komponente 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.

4. Polymer nach Anspruch 1, wobei der aromatische Kohlenwasserstoffring aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Phenyl, Fluorenyl, Biphenyl, Terphenyl, Tetraphenyl, Naphthyl, Anthryl, Pyrenyl und Phenanthryl besteht.

5. Polymer nach Anspruch 1, wobei der aromatische heterocyclische C_{2+} -Ring aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Thiophenyl, Pyrrolyl, Furanyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Oxadiazolyl, Furazanyl, Pyridyl, Bipyridyl, Pyridazinyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Tetrazinyl, Benzofuranyl, Benzothiophenyl, Indolyl, Isoindazolyl, Benzimidazolyl, Benzotriazolyl, Benzoxazolyl, Chinolyl, Isochinolyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Naphthyridyl, Phthalazyl, Phentriazolyl, Benzotetrazyl, Carbazolyl, Dibenzofuranyl, Diebenzothiophenyl, Acridyl und Phenazyl besteht.

6. Polymer nach Anspruch 1, wobei Arom durch die Formel (3) und die Ethenylgruppe durch die folgende Formel dargestellt wird:



wobei R_1 und R_2 , die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Cyano-, Nitrogruppen, Halogenen, C_{1-20} -Alkyl und C_{2+} -Aryl besteht.

7. Polymer nach Anspruch 1, wobei das Polymer Struktureinheiten mit Arom-Komponenten gemäß einer oder mehreren von den Formeln (1), (2), (3) und Struktureinheiten mit Arom-Komponenten gemäß Formel (4) enthält.

8. Polymer nach Anspruch 1, wobei alle Struktureinheiten Arom-Komponenten aufweisen, die durch Formel (4) dargestellt werden.

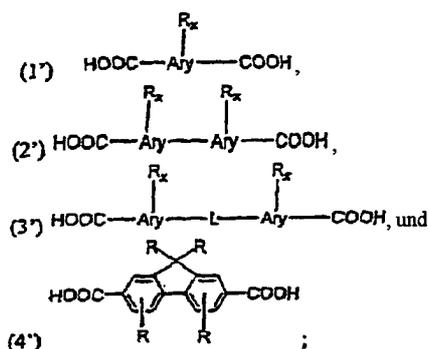
9. Polymer nach Anspruch 1, wobei das Polymer Struktureinheiten mit Arom-Komponenten gemäß einer oder mehreren von den Formeln (1), (2), (3) und Struktureinheiten mit Arom-Komponenten gemäß Formel (4) enthält, wobei das Verhältnis von Struktureinheiten mit Arom-Komponenten gemäß einer oder mehreren von den Formeln (1), (2), (3) zu Struktureinheiten mit Arom-Komponenten gemäß Formel (4) im Bereich von etwa 0,1:1 bis etwa 10:1 liegt.

10. Polymer nach Anspruch 1 mit einer Hydrazid-Endgruppe, die mit einer Benzoesäure abgeschlossen ist.

11. Polymer nach Anspruch 1 mit einer Carboxy-Endgruppe, die mit einem Benzohydrazid abgeschlossen ist.

12. Verfahren zur Herstellung eines Polymers, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

(i) Bereitstellen eines Reaktionsgemischs, das ein Hydrazinsalz, ein saures Reaktionsmedium und eine Dicarbonsäure aufweist, wobei die Dicarbonsäure, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann, durch eine der Formeln (1'), (2'), (3') und (4') dargestellt wird:



wobei jede der Komponenten An, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem aromatischen Kohlenwasserstoffring und einem aromatischen heterocyclischen C_{2+} -Ring besteht;

wobei L aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Ethinylgruppe und einer substituierten oder nichtsubstituierten Ethenylgruppe besteht;

wobei jede der R-Komponenten, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein und nichtsubstituiert oder durch einen Substituenten substituiert sein können, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Cyan-, Nitrogruppen und Halogenen besteht, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl und Alkyl besteht, wobei keine oder eine oder mehrere der $-\text{CH}_2-$ Einheiten des Alkyls durch eine Komponente ersetzt werden, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, C_{2-14} -Aryl und $-\text{NR}'-$ besteht, wobei jede der R'-Komponenten, die unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, eine gesättigte acyclische C_{1-100} -Hydrocarbylgruppe aufweist;

wobei jedes x die Anzahl der Wasserstoffatome von Aryl ist, die durch R substituiert werden können; und

wobei mindestens eine Dicarbonsäure durch Formel (4') dargestellt wird;

(ii) Polymerisation der Dicarbonsäure mit dem Hydrazinsalz; und

(iii) Rückgewinnung eines konjugierten Polymers.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Hydrazinsalz aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hydrazinchlorid, Hydrazinsulfat und deren Gemischen besteht.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das saure Reaktionsmedium aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer organischen Säure, einer anorganischen Säure und Gemischen daraus besteht.

15. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das saure Reaktionsmedium Oleum aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das saure Reaktionsmedium eine Lösung von Methylschwefelsäure und mindestens etwa 4 Gew.-% Phosphorpentoxid aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Molverhältnis der Dicarbonsäure zu dem Hydrazinsalz mindestens etwa 1:1 ist.

18. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Polymerisationsschritt in weniger als etwa 12 Stunden ausgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Polymerisationsschritt bei einer Temperatur von weniger als etwa 110°C ausgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Konzentration der Dicarbonsäure in dem Reaktionsgemisch im Bereich von etwa 20 mmol/l bis etwa 150 mmol/l liegt.
21. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Dicarbonsäure ein Gemisch aus mindestens einer Dicarbonsäure gemäß Formel (4') und mindestens einer Dicarbonsäure gemäß den Formeln (1'), (2') und (3') aufweist.
22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das Molverhältnis der Dicarbonsäure gemäß Formel (4') zu der Dicarbonsäure gemäß den Formeln (1'), (2') und (3') im Bereich von etwa 0,1:1 bis etwa 10:1 liegt.
23. Diode, die das Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–11 aufweist.
24. Photovoltaische Zelle, die das Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–11 aufweist.
25. Photosensor, der das Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–11 aufweist.
26. Elektrolumineszenzelement, welches das Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1–11 aufweist.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

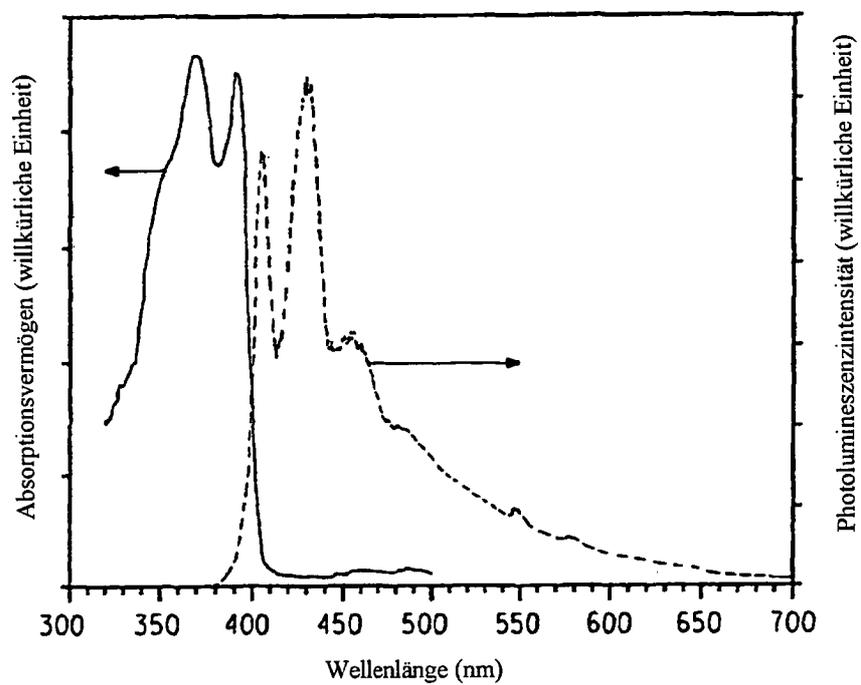


FIG. 1a

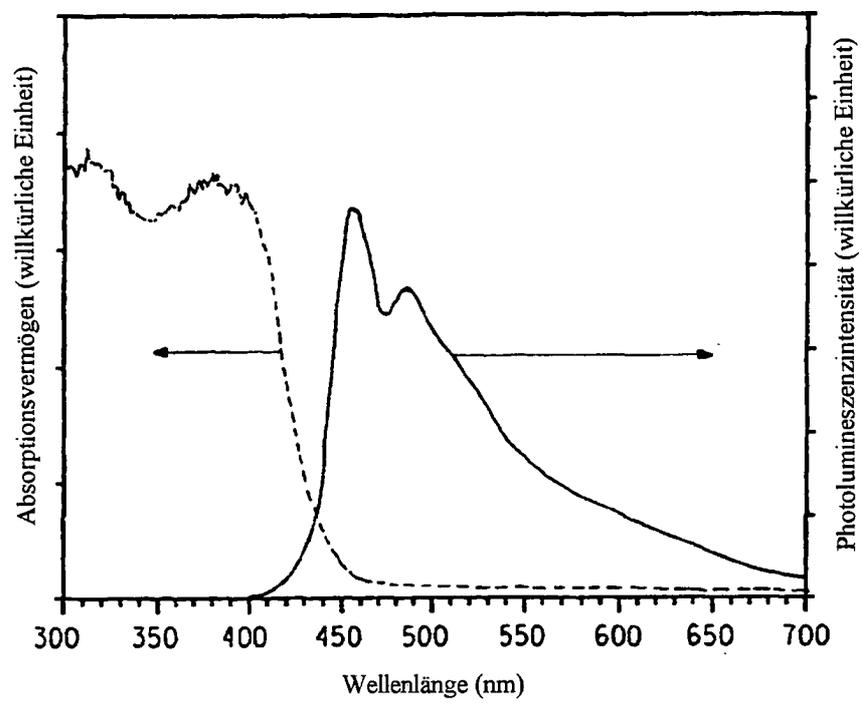


FIG. 1b

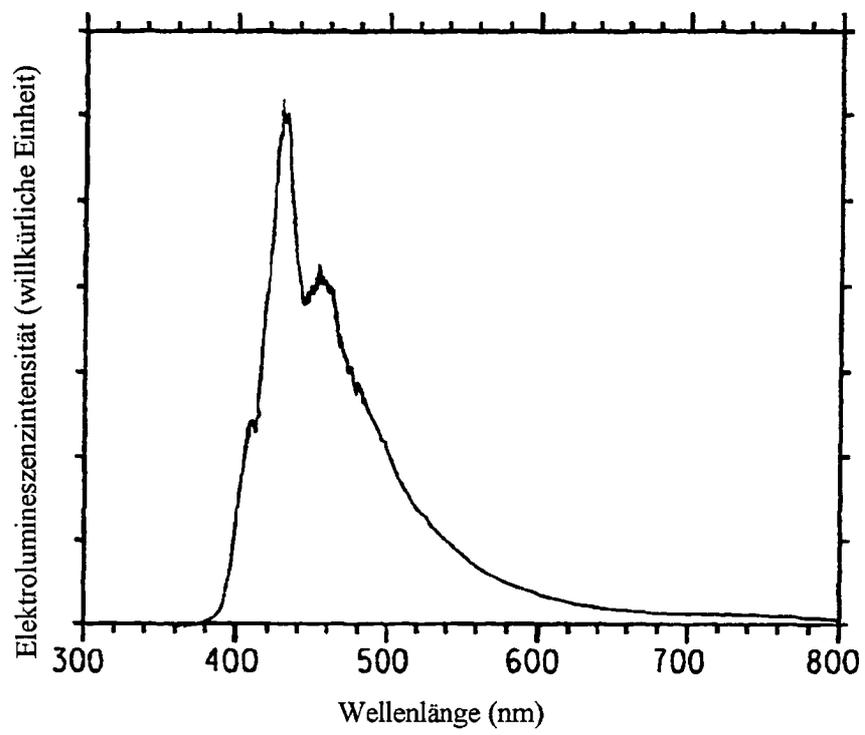


FIG. 2

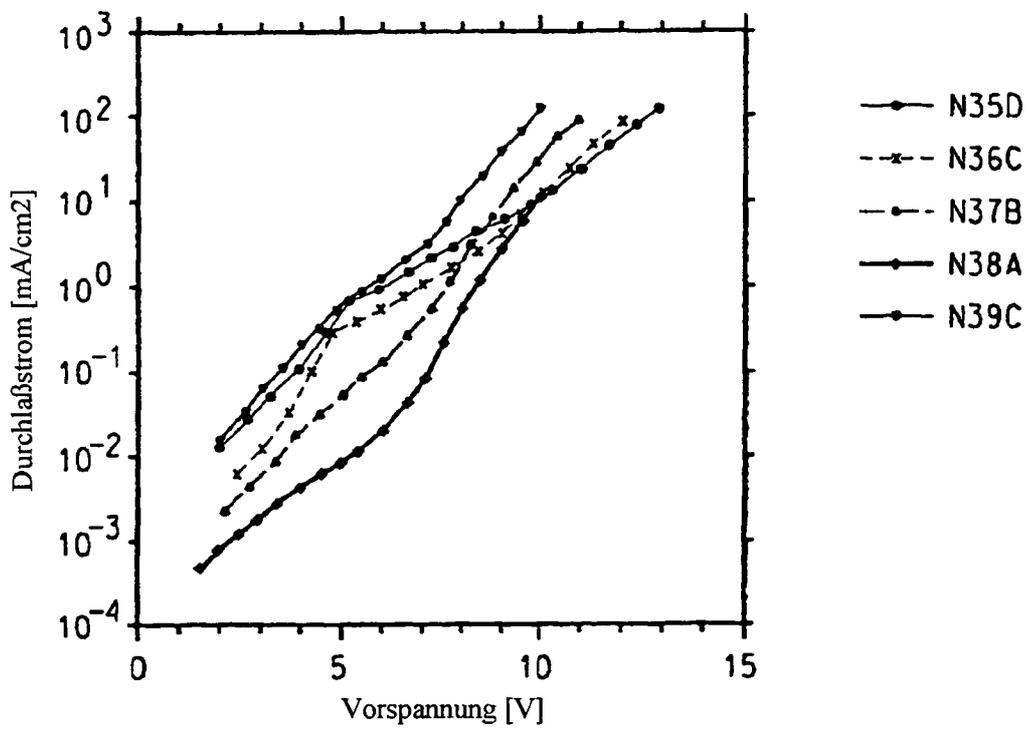


FIG. 3a

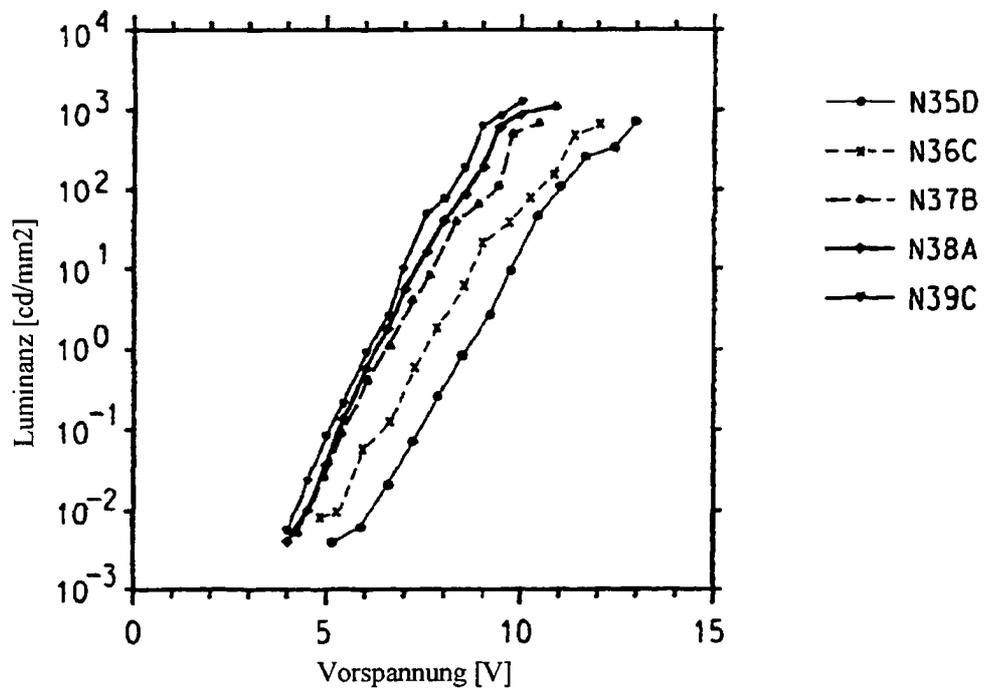


FIG. 3b

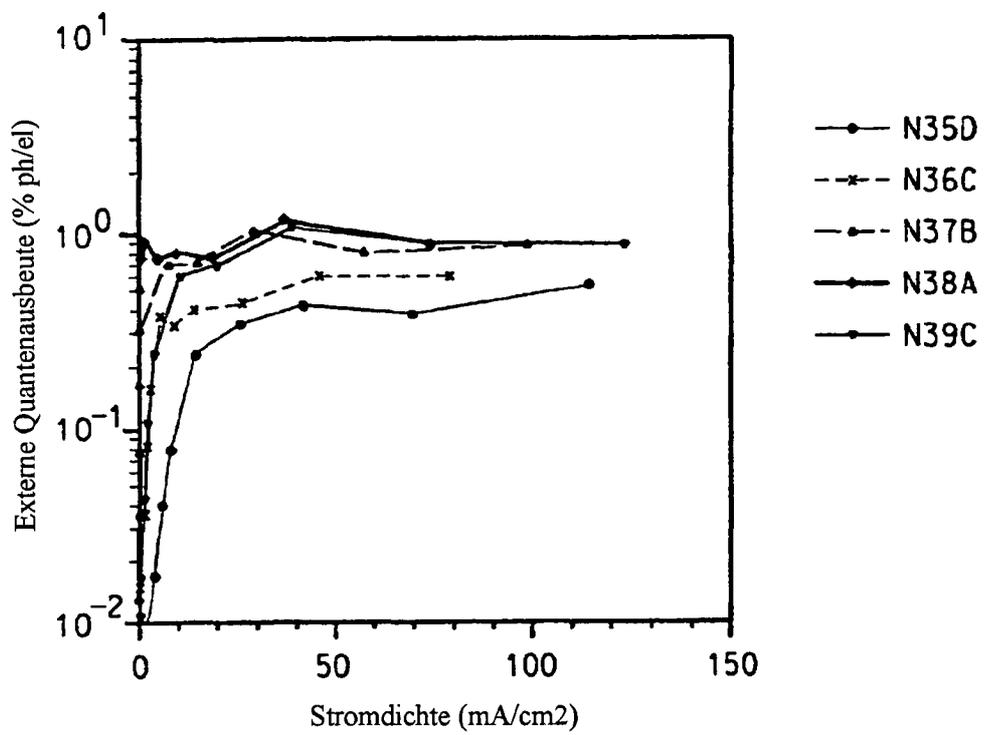


FIG. 3c

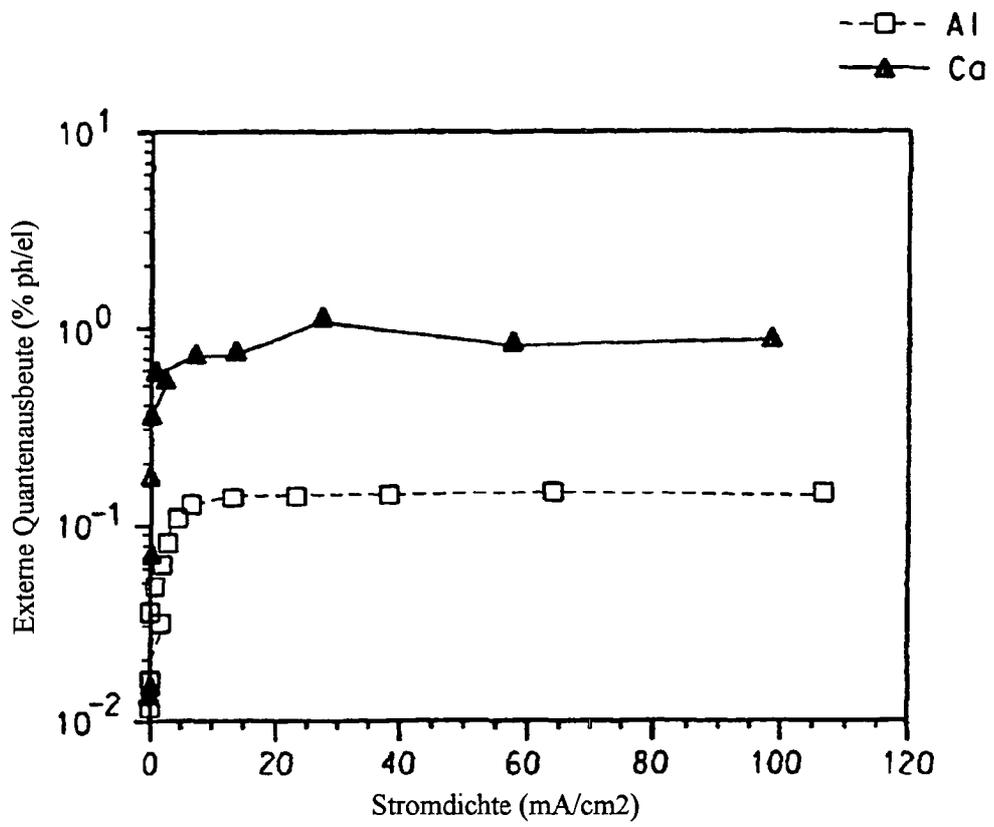


FIG. 4

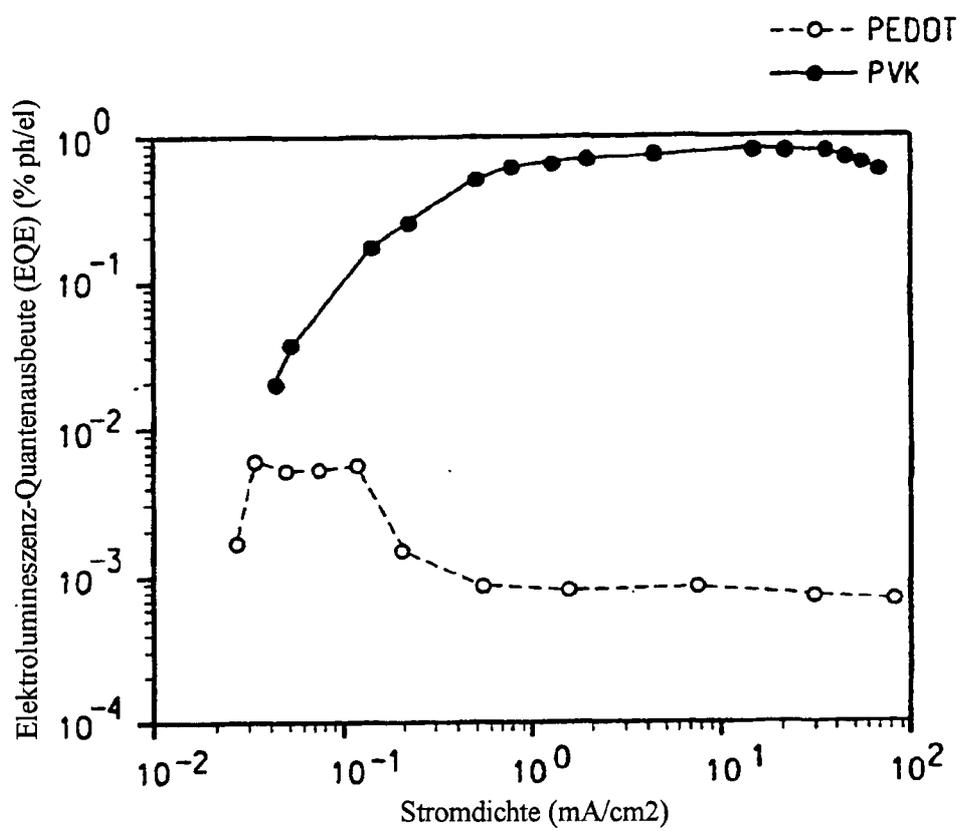


FIG. 5

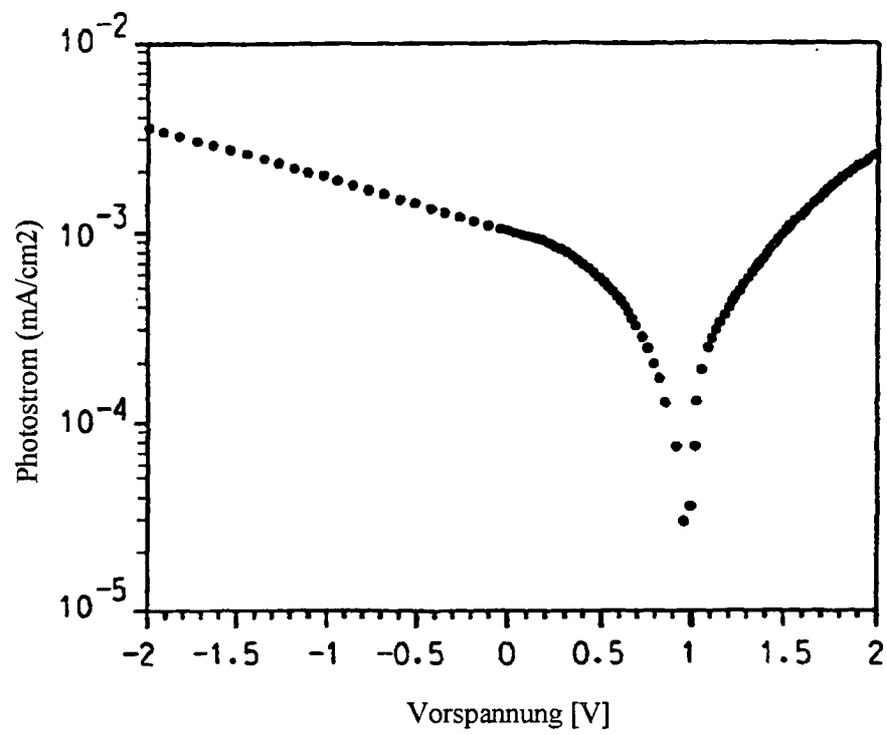


FIG. 6

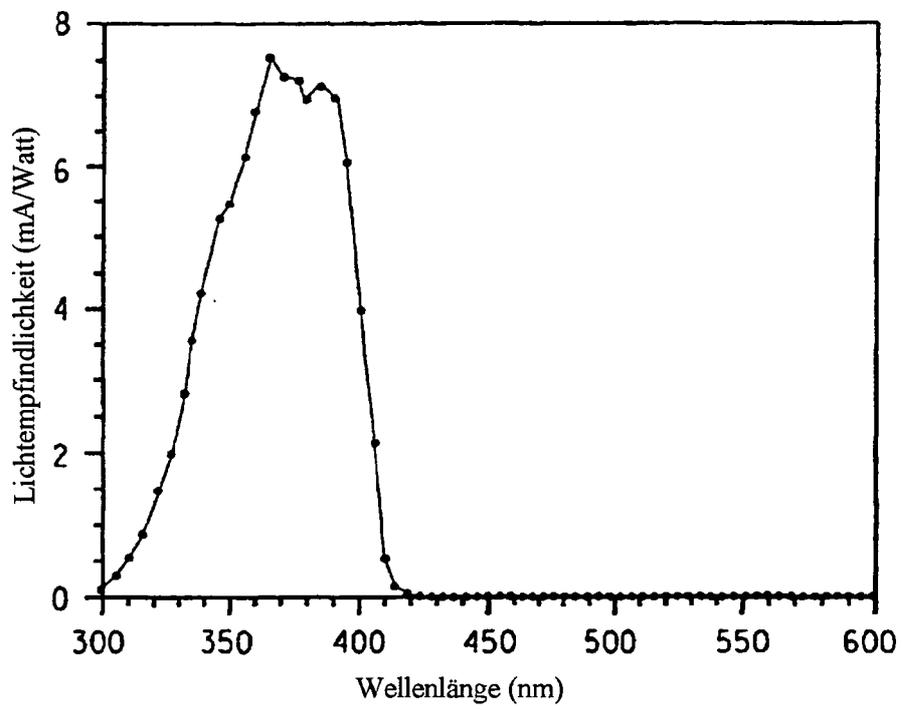


FIG. 7

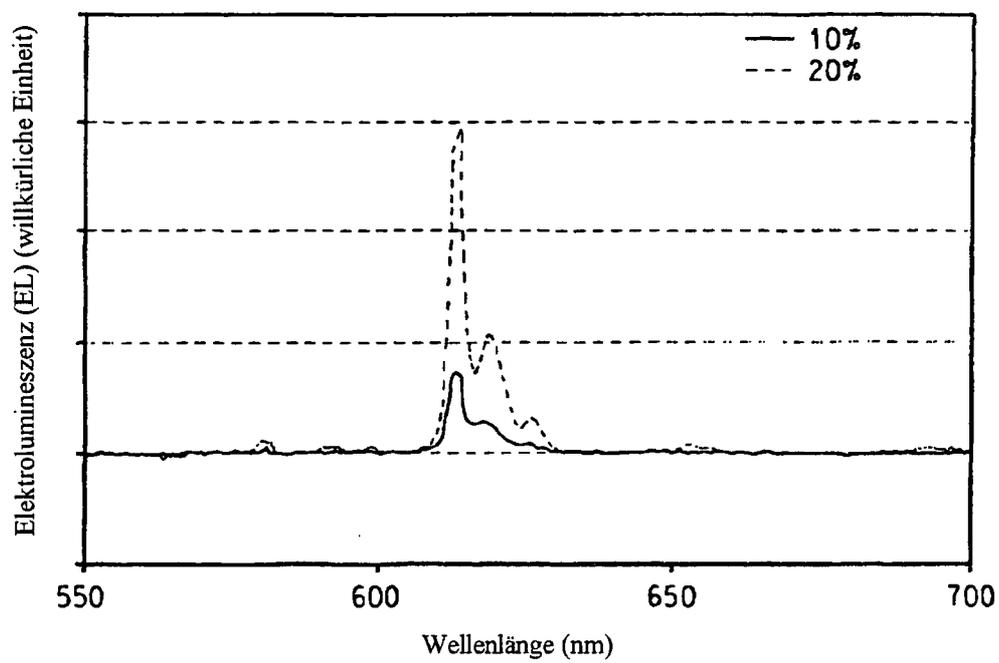


FIG. 8