

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2013 (24.10.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/156129 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 61/12 (2006.01) *C08L 79/02* (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/001095

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2013 (15.04.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12002655.4 17. April 2012 (17.04.2012) EP

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **HEIL, Holger**; Hallgartenstrasse 61, 60389
Frankfurt am Main (DE). **ECKES, Fabrice**;
Pallaswiesenstrasse 44, 64293 Darmstadt (DE).
JOOSTEN, Dominik; Am Weingarten 7, 60487 Frankfurt
am Main (DE). **HAYER, Anna**; Gartenfeldstrasse 6,
55118 Mainz (DE). **STEGMAIER, Katja**; Osannstrasse
4, 64285 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2013/156129 A1

(54) Title: POLYMERS CONTAINING SUBSTITUTED OLIGO-TRIARYLAMINE UNITS AND ELECTROLUMINESCENCE
DEVICES CONTAINING SUCH POLYMERS

(54) Bezeichnung : POLYMERE ENTHALTEND SUBSTITUIERTE OLIGO-TRIARYLAMIN-EINHEITEN SOWIE
ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN ENTHALTEND DIESE POLYMERE

(57) Abstract: The present invention relates to polymers containing oligo-triarylamine repetition units that are substituted in the
ortho position, a method for the production thereof, and use thereof in electronic devices, particularly in organic electroluminescence
devices, known as OLEDs (OLED = organic light emitting diodes). The present invention further relates to organic
electroluminescence devices containing these polymers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere enthaltend Oligo-triarylamine- Wiederholungseinheiten, die in
ortho-Position substituiert sind, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in elektronischen Vorrichtungen,
insbesondere in organischen Elektrolumineszenz- vorrichtungen, sogenannten OLEDs (OLED = Organic Light Emitting Diodes).
Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Polymere.

**Polymere enthaltend substituierte Oligo-triarylamin-Einheiten sowie
Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Polymere**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere enthaltend substituierte Oligo-
triarylamin-Wiederholungseinheiten, vorzugsweise Bis-triarylamin-
Wiederholungseinheiten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren
Verwendung in elektronischen bzw. optoelektronischen Vorrichtungen,
insbesondere in organischen Elektrolumineszenz-vorrichtungen,
sogenannten OLEDs (OLED = Organic Light Emitting Diodes). Darüber
hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch organische
10 Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend diese Polymere.

In elektronischen bzw. optoelektronischen Vorrichtungen, insbesondere in
organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED) werden
Komponenten verschiedener Funktionalität benötigt. In OLEDs liegen die
verschiedenen Funktionalitäten dabei normalerweise in verschiedenen
15 Schichten vor. Man spricht in diesem Fall von mehrschichtigen OLED-
Systemen. Diese mehrschichtigen OLED-Systeme weisen dabei unter
anderem ladungsinjizierende Schichten, wie z.B. elektronen- und
lochinjizierende Schichten, ladungstransportierende Schichten, wie z.B.
elektronen- und lochleitende Schichten, sowie Schichten auf, die
lichtemittierende Komponenten enthalten. Diese mehrschichtigen OLED-
20 Systeme werden in der Regel durch das aufeinanderfolgende schichtweise
Aufbringen hergestellt.

Werden dabei mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht, ist darauf zu
achten, dass eine bereits aufgebrachte Schicht nach deren Trocknung nicht
25 durch das nachfolgende Aufbringen der Lösung zur Herstellung der
nächsten Schicht zerstört wird. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht
werden, dass eine Schicht unlöslich gemacht wird, beispielsweise durch
Vernetzung. Solche Verfahren werden z.B. in der EP 0 637 899 und der
WO 96/20253 offenbart.

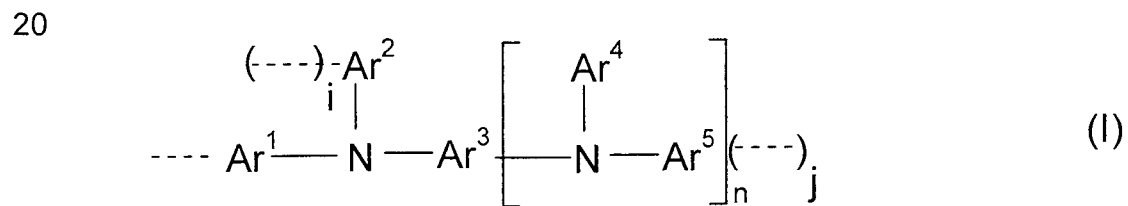
30 Darüber hinaus ist es aber auch notwendig, die Funktionalitäten der
einzelnen Schichten von der Materialseite her so aufeinander
abzustimmen, dass möglichst gute Ergebnisse, z.B. hinsichtlich

Lebensdauer, Effizienz, etc. erreicht werden. So haben insbesondere die Schichten, die direkt an eine emittierende Schicht angrenzen, insbesondere die Lochtransportierende Schicht (HTL = Hole Transport Layer), einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der angrenzenden emittierenden Schicht.

Eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung lag deshalb in der Bereitstellung von Verbindungen, die einerseits aus Lösung verarbeitet werden können und die andererseits bei der Verwendung in elektronischen bzw. opto-elektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise in OLEDs, und hier insbesondere in deren Lochtransportschicht, zu einer Verbesserung der Eigenschaften der Vorrichtung, d.h. insbesondere der OLED, führen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polymere, welche Oligo-triarylamin-Wiederholungseinheiten aufweisen, von denen mindestens eine Arylgruppe in ortho-Position substituiert ist, insbesondere bei Verwendung in der Lochtransportierenden Schicht von OLEDs zu einer deutlichen Erhöhung der Lebensdauer dieser OLEDs führen.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit ein Polymer, das mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formel (I) aufweist:



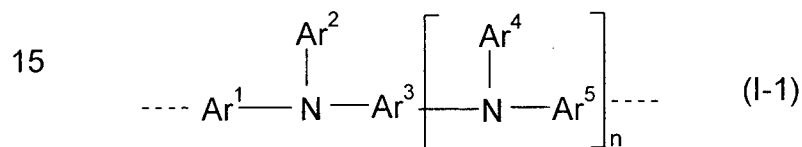
dabei ist
 Ar^1 bis Ar^5 bei jedem Auftreten, jeweils gleich oder verschieden, ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;
 i und j jeweils 0 oder 1 ist, wobei die Summe $(i + j) = 1$ ist;
 R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $\text{N}(\text{R}^1)_2$, CN, NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^1)_3$, $\text{B}(\text{OR}^1)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^1$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^1$,

OSO₂R¹, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R¹C=CR¹, C≡C, Si(R¹)₂, C=O, C=S, C=NR¹, P(=O)(R¹), SO, SO₂, NR¹, O, S oder CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R¹ substituiert sein kann, oder eine vernetzbare Gruppe Q, wobei zwei oder mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden können; bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein aromatischer und/oder ein heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 20 C-Atomen ist, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; wobei zwei oder mehrere Substituenten R¹ auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; und n = 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2 und besonders bevorzugt 1, wobei die gestrichelten Linien Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten im Polymer darstellen, dadurch gekennzeichnet, dass im Fall i = 0 und j = 1, Ar² und/oder Ar⁴ jeweils in mindestens einer, vorzugsweise in einer der beiden ortho-Positionen, mit Ar⁶ substituiert ist, wobei Ar⁶ ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60

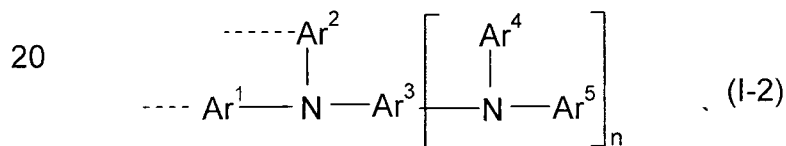
aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und
 dass im Fall $i = 1$ und $j = 0$, Ar^4 und/oder Ar^5 jeweils in mindestens einer, vorzugsweise in einer der beiden ortho-Positionen, mit Ar^6 substituiert ist,
 wobei Ar^6 ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder
 5 heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.

Die Struktureinheit der Formel (I) weist demnach 2 Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten im Polymer auf. Dabei kann $i = 1$ und $j = 0$
 10 sein, oder $i = 0$ und $j = 1$ sein.

Die Struktureinheit der Formel (I) entspricht damit eine der beiden folgenden Struktureinheiten:



oder

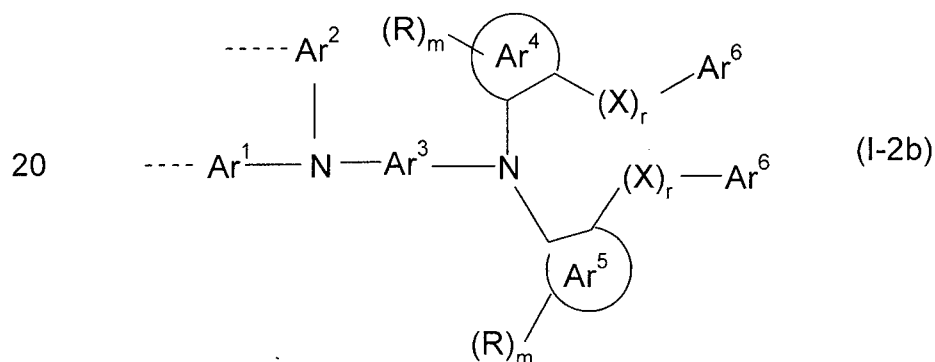
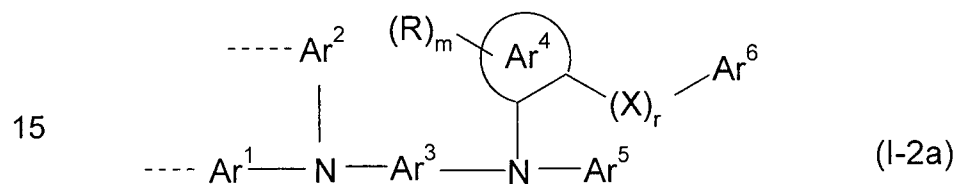
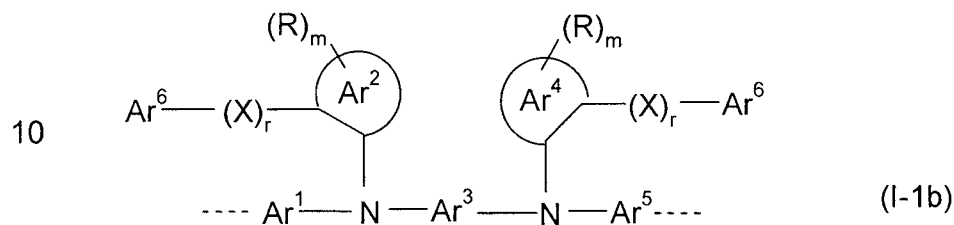
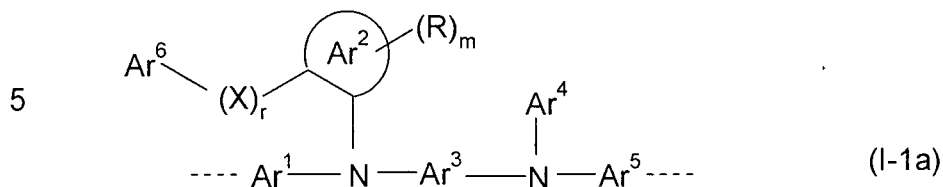


Im Fall der Formel (I-1) kann der Substituent Ar^6 dabei entweder nur an Ar^2 oder Ar^4 oder an Ar^2 und Ar^4 angeordnet sein.
 25

Im Fall der Formel (I-2) kann der Substituent Ar^6 dabei entweder nur an Ar^4 oder Ar^5 oder an Ar^4 und Ar^5 angeordnet sein.

Ar^6 kann dabei entweder direkt, das heißt über eine Einfachbindung, mit Ar^2 und/oder Ar^4 bzw. Ar^4 und/oder Ar^5 verknüpft sein oder aber über eine Verknüpfungsgruppe X.
 30

Die Struktureinheit der Formel (I) weist somit vorzugsweise die Struktur der folgenden Formeln (I-1a), (I-1b), (I-2a) und (I-2b) auf:

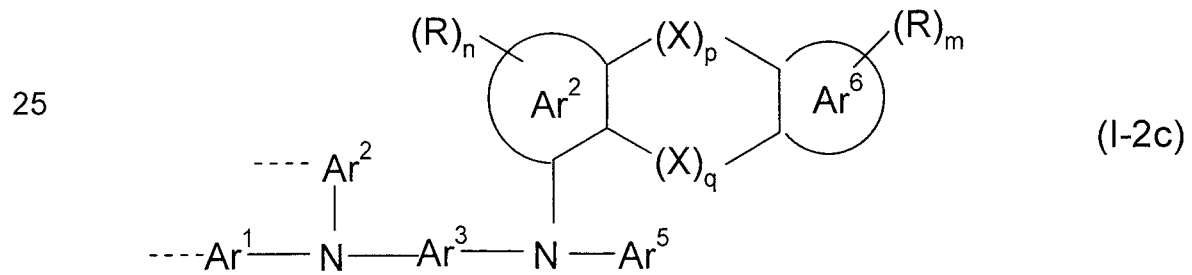
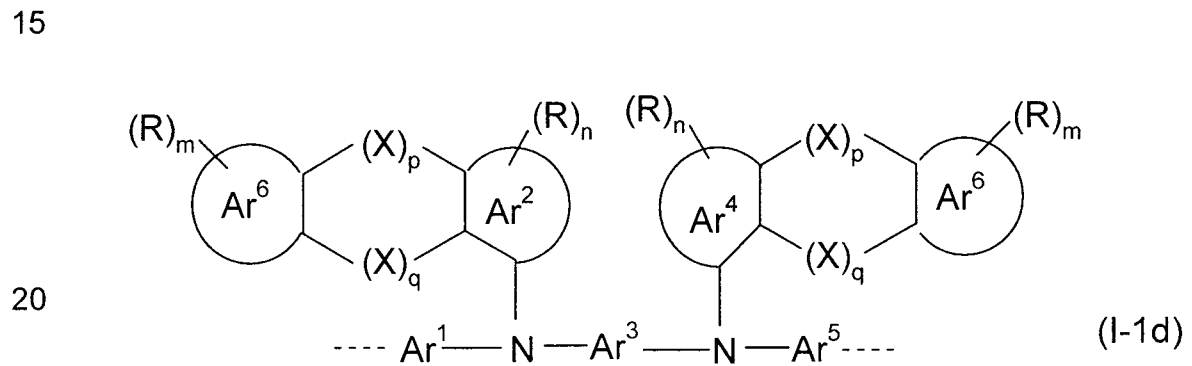
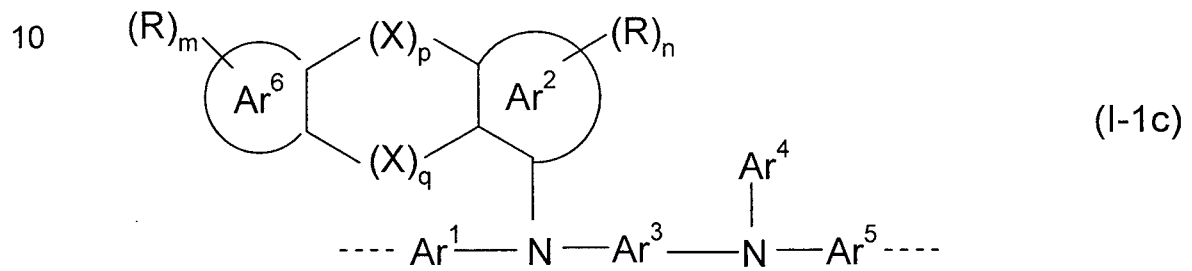


25 wobei Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^6 und R die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können,
 $m = 0, 1, 2, 3$ oder 4 ist,
 $X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$ oder $P=O$, vorzugsweise CR_2, NR, O oder S ,
 ist, und
 30 $r = 0$ oder 1 , vorzugsweise 0 , ist.

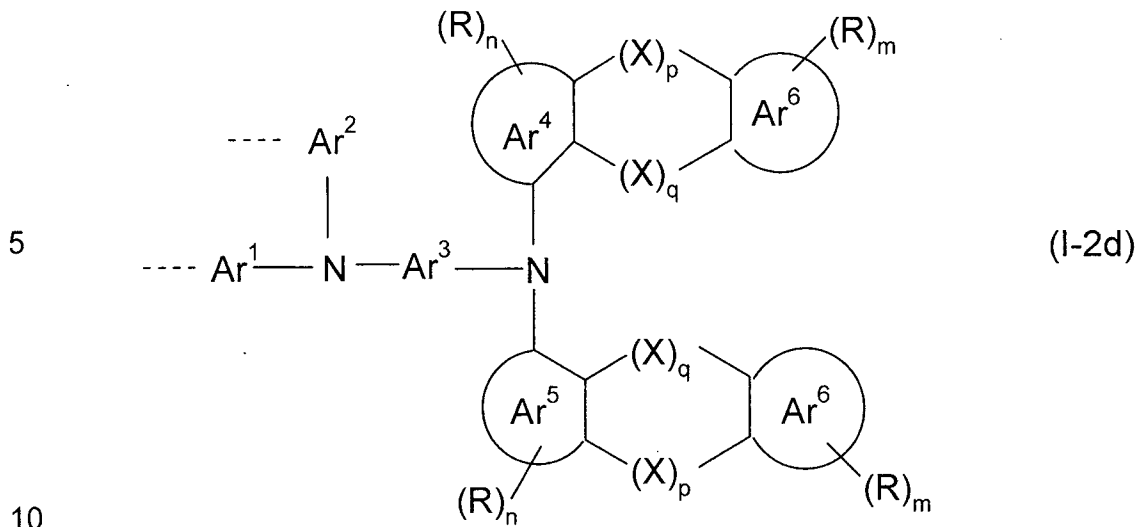
Besonders bevorzugt sind die Formel (I-1a) und (I-1b).

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I-1) des erfindungsgemäßen Polymeren dadurch gekennzeichnet, dass Ar^2 und/oder Ar^4 jeweils in einer der beiden ortho-Positionen mit Ar^6 substituiert ist, und Ar^2 und/oder Ar^4 jeweils mit Ar^6 zusätzlich noch in der zur substituierten ortho-Position benachbarten meta-Position verknüpft ist.

Die Struktureinheiten der Formel (I-1) weist somit vorzugsweise die Struktur der folgenden Formeln (I-1c) und (I-1d):



30



wobei Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^6 , R und m die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können,

$n = 0, 1, 2$ oder 3 ist,

$X = CR_2, NR, SiR_2, O, S, C=O$ oder $P=O$, vorzugsweise CR_2, NR, O oder S ,
15 ist, und

p und q jeweils 0 oder 1 sind, wobei die Summe $(p + q) = 1$ oder 2 ,
vorzugsweise 1 , ist.

In der vorliegenden Anmeldung sind unter dem Begriff Polymer sowohl
20 polymere Verbindungen, oligomere Verbindungen sowie Dendrimere zu verstehen. Die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen weisen vorzugsweise 10 bis 10000 , besonders bevorzugt 10 bis 5000 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 2000 Struktureinheiten (d.h. Wiederholungseinheiten) auf. Die erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen weisen vorzugsweise 3 bis 9 Struktureinheiten auf. Der Verzweigungs-Faktor der
25 Polymere liegt dabei zwischen 0 (lineares Polymer, ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer).

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen vorzugsweise ein
Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis $2.000.000$ g/mol, besonders bevorzugt ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 10.000 bis $1.500.000$
30 g/mol und ganz besonders bevorzugt ein Molekulargewicht M_w im Bereich von 50.000 bis $1.000.000$ g/mol auf. Die Bestimmung des Molekular-

gewichts M_w erfolgt mittels GPC (= Gelpermeationschromatographie) gegen einen internen Polystyrolstandard.

5 Bei den erfindungsgemäßen Polymeren handelt es sich entweder um konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere. Bevorzugt sind konjugierte oder teilkonjugierte Polymere.

10 Die Struktureinheiten der Formel (I) können erfindungsgemäß in die Haupt- oder in die Seitenkette des Polymeren eingebaut werden. Vorzugsweise werden die Struktureinheiten der Formel (I) jedoch in die Hauptkette des Polymers eingebaut. Bei Einbau in die Seitenkette des Polymeren können die Struktureinheiten der Formel (I) entweder mono- oder bivalent sein, d.h. sie weisen entweder eine oder zwei Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten im Polymer auf.

15 „Konjugierte Polymere“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechend hybridisierte Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette, aber auch Polymere mit Einheiten wie
20 beispielsweise einem meta-verknüpften Phenylen sollen im Sinne dieser Anmeldung als konjugierte Polymere gelten. „Hauptsächlich“ meint, dass natürlich (unwillkürlich) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Als konjugierte Polymere gelten ebenfalls Polymere mit einer konjugierten Hauptkette und nicht-konjugierten Seitenketten. Des Weiteren
25 wird in der vorliegenden Anmeldung ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten, bestimmte Heterocyclen (d.h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d.h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Analoges gilt für konjugierte Dendrimere. Hingegen werden Einheiten wie beispielsweise einfache Alkylbrücken,
30 (Thio)Ether-, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

- 5 Unter einem teilkonjugierten Polymer soll in der vorliegenden Anmeldung ein Polymer verstanden werden, das konjugierte Regionen enthält, die durch nicht-konjugierte Abschnitte, gezielte Konjugationsunterbrecher (z.B. Abstandsgruppen) oder Verzweigungen voneinander getrennt sind, z.B. in dem längere konjugierte Abschnitte in der Hauptkette durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen sind, bzw. das längere konjugierte Abschnitte in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers enthält. Konjugierte und teilkonjugierte Polymere können auch konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Dendrimere enthalten.
- 10 Unter dem Begriff "Dendrimer" soll in der vorliegenden Anmeldung eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum als auch die Monomere beliebige verzweigte Strukturen annehmen, die
- 15 sowohl aus rein organischen Einheiten als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen. "Dendrimer" soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies z.B. von M. Fischer und F. Vögtle (*Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 885) beschrieben ist.
- 20 Unter dem Begriff „Struktureinheit“ wird in der vorliegenden Anmeldung eine Einheit verstanden, die, ausgehend von einer Monomereinheit, die mindestens zwei, vorzugsweise zwei, reaktive Gruppen aufweist, durch Reaktion unter Verbindungsknüpfung als ein Teil des Polymergrundgerüsts in dieses eingebaut wird, und damit verknüpft im hergestellten Polymer als Wiederholungseinheit vorliegt.
- 25 Unter dem Begriff „mono- oder polycyclisches, aromatisches Ringsystem“ wird in der vorliegenden Anmeldung ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 60, vorzugsweise 6 bis 30 und besonders bevorzugt 6 bis 24 aromatischen Ringatomen verstanden, das nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische Einheiten
- 30 durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise ein sp³-hybridisiertes C-Atom bzw. O- oder N-

- Atom, eine CO-Gruppe etc., unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie z.B. 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren und 9,9-Dialkylfluoren, als aromatische Ringsysteme verstanden werden.
- 5 Die aromatischen Ringsysteme können mono- oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z.B. Phenyl) oder mehrere Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z.B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen enthalten.
- 10 Bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z.B. Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, [1,1':3',1'']Terphenyl-2'-yl, Quarterphenyl, Naphthyl, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Fluoren, Inden, Indenofluoren und Spirobifluoren.
- 15 Unter dem Begriff „mono- oder polycyclisches, heteroaromatisches Ringsystem“ wird in der vorliegenden Anmeldung ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 60, vorzugsweise 5 bis 30 und besonders bevorzugt 5 bis 24 aromatischen Ringatomen verstanden, wobei ein oder mehrere dieser Atome ein Heteroatom ist/sind. Das „mono- oder polycyclische, hetero-
- 20 aromatische Ringsystem“ enthält nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen, sondern kann auch durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise ein sp^3 -hybridisiertes C-Atom bzw. O- oder N-Atom, eine CO-Gruppe etc., unterbrochen sein.
- 25 Die heteroaromatischen Ringsysteme können mono- oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring oder mehrere Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Pyridylphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen enthalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte Heteroarylgruppen.
- 30 Bevorzugte heteroaromatische Ringsysteme sind z.B. 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-

Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder Gruppen mit mehreren Ringen, wie Carbazol, Indenocarbazol, Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen.

15

Das mono- oder polycyclische, aromatische oder heteroaromatische Ringsystem kann unsubstituiert oder substituiert sein. Substituiert heißt in der vorliegenden Anmeldung, dass das mono- oder polycyclische, aromatische oder heteroaromatische Ringsystem einen oder mehrere Substituenten R aufweist.

20

R ist bei jedem Auftreten vorzugsweise gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2 , $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, SO , SO_2 , NR^1 , O, S oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Hetero-

30

aryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diaryl-aminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine vernetzbare Gruppe Q; dabei können zwei oder mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

10

R ist bei jedem Auftreten besonders bevorzugt gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $Si(R^1)_2$, $C=O$, $C=NR^1$, $P(=O)(R^1)$, NR^1 , O oder $CONR^1$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine vernetzbare Gruppe Q; dabei können zwei oder mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

30

R ist bei jedem Auftreten ganz besonders bevorzugt gleich oder verschieden H, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 10 C-Atomen

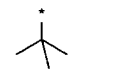
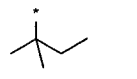
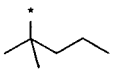
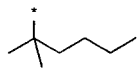
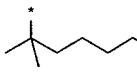
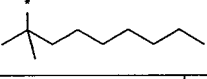
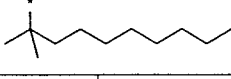
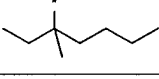
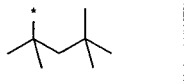
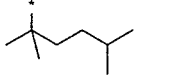
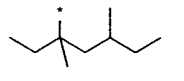
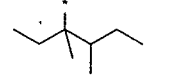
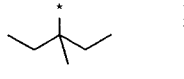
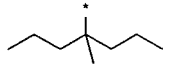
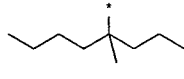
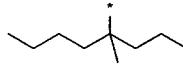
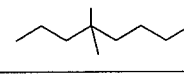
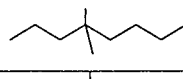
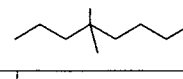
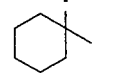
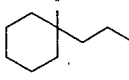
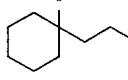
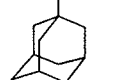
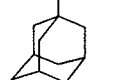
oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^1C=CR^1$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=NR^1$, NR^1 , O oder $CONR^1$ ersetzt sein können,

5 oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1

10 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 20 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine vernetzbare Gruppe Q; dabei können zwei oder mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden.

15

Bevorzugte Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

20					
					
					
25					
					
30					

R^1 ist bei jedem Auftreten vorzugsweise gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein aromatischer und/oder ein heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5

bis 20 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

5

R^1 ist bei jedem Auftreten besonders bevorzugt gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein aromatischer und/oder ein heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 20 C-Atomen; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder

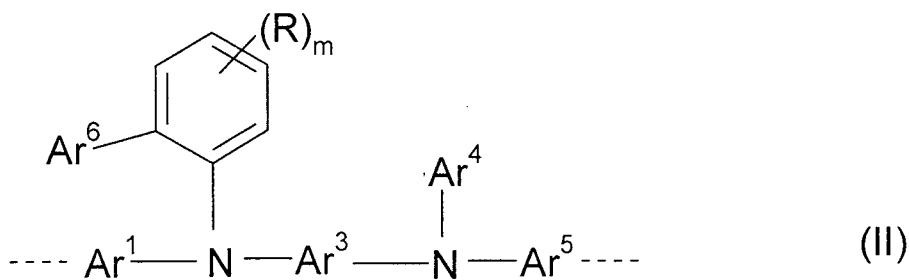
10

aromatisches Ringsystem bilden.
 R^1 ist bei jedem Auftreten ganz besonders bevorzugt gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 C-Atomen, ein aromatischer und/oder ein heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 10 C-Atomen.

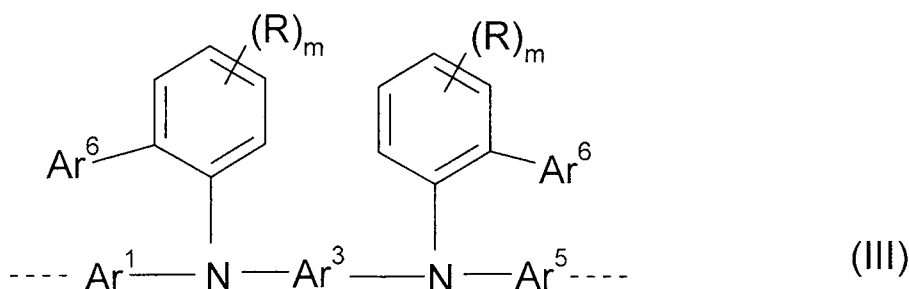
15

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I-1a), (I-1b), (I-1c) oder (I-1d) ausgewählt aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und (IX):

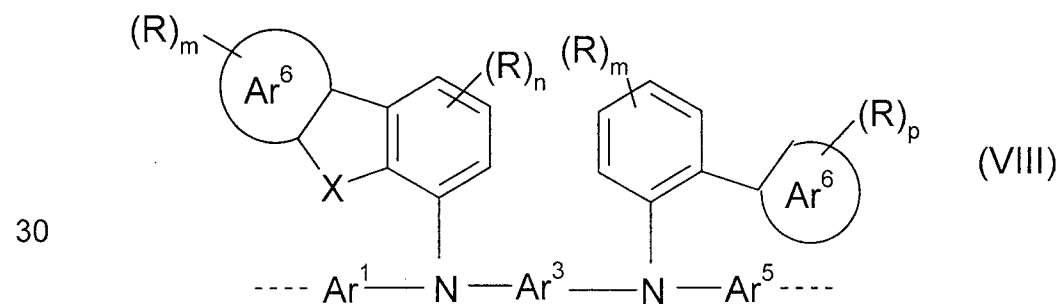
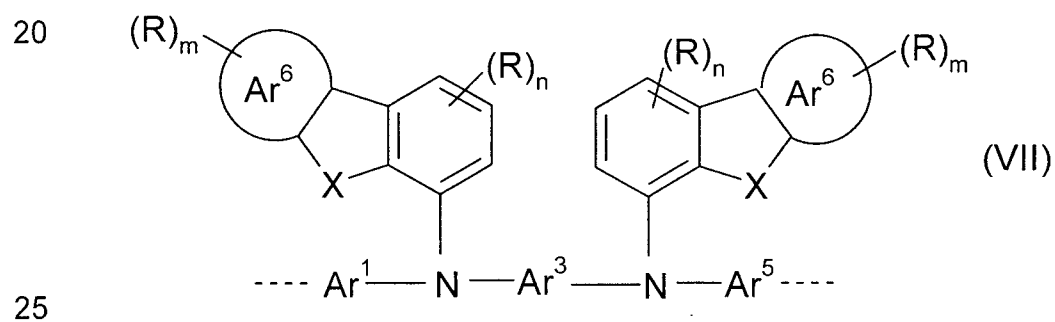
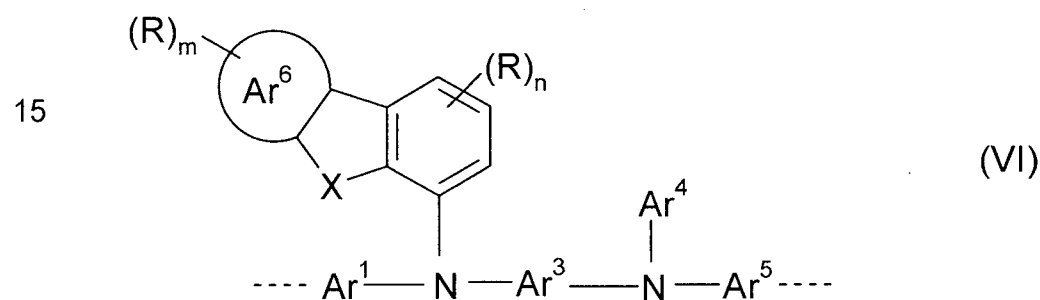
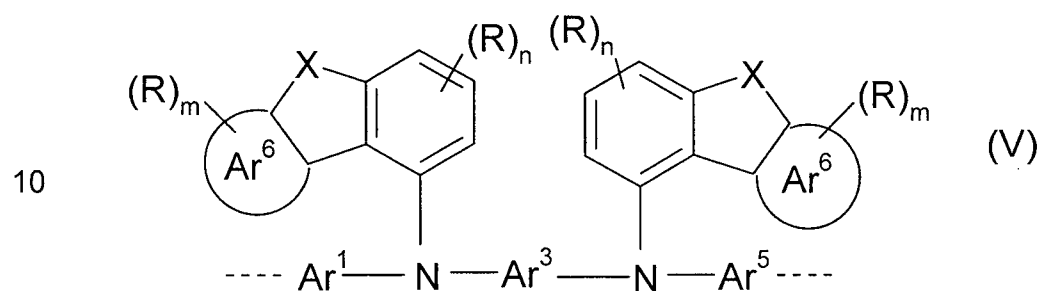
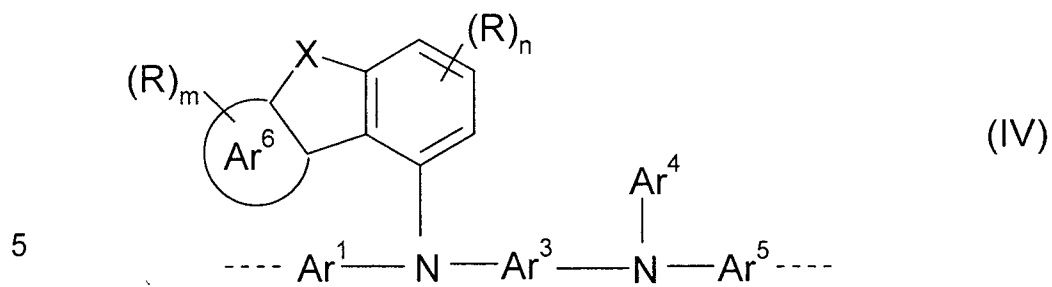
20

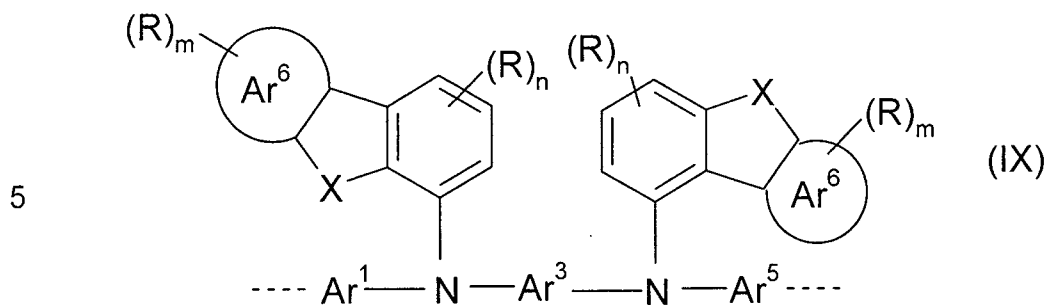


25



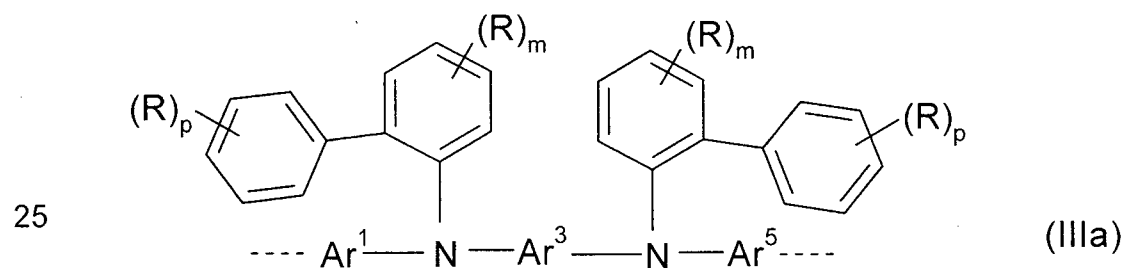
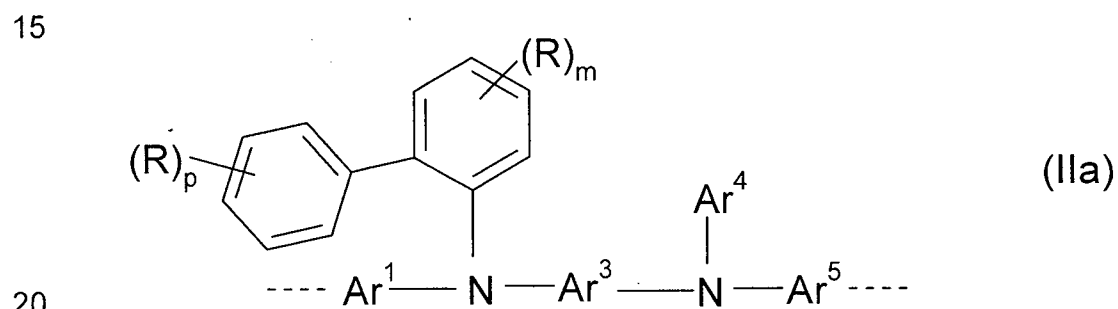
30





10 wobei Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 , R , m , n und X die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können, und $p = 0, 1, 2, 3, 4$ oder 5 ist.

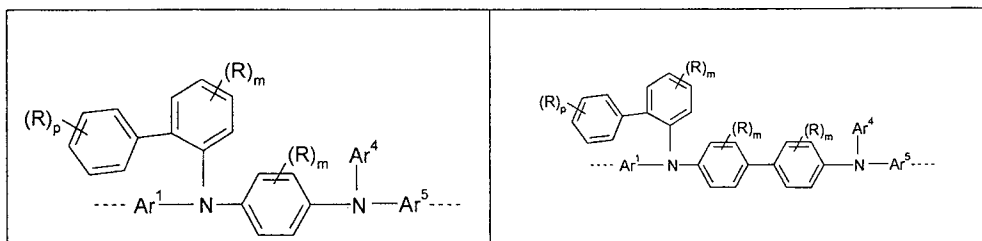
15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Struktureinheiten der Formeln (II) und (III) ausgewählt aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (IIa) und (IIIa):



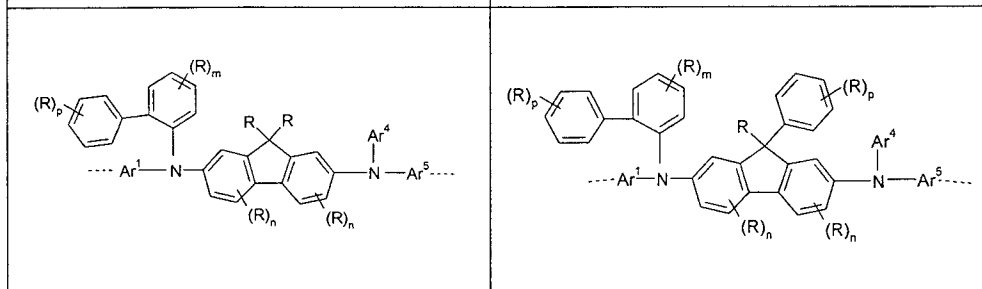
wobei Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 , R , m und p die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

30 Beispiele für bevorzugte Struktureinheiten der Formeln (IIa) und (IIIa) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

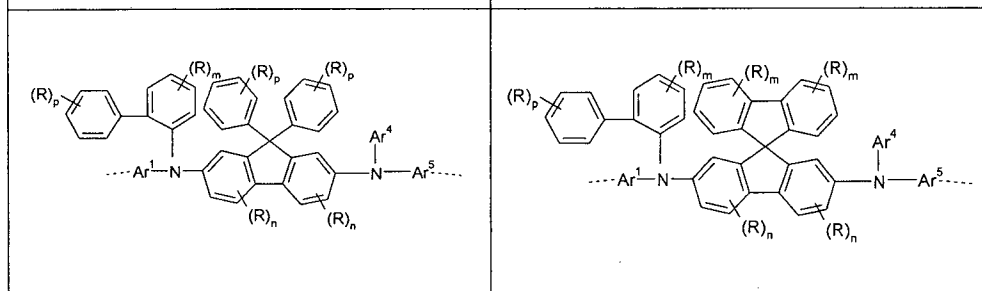
5



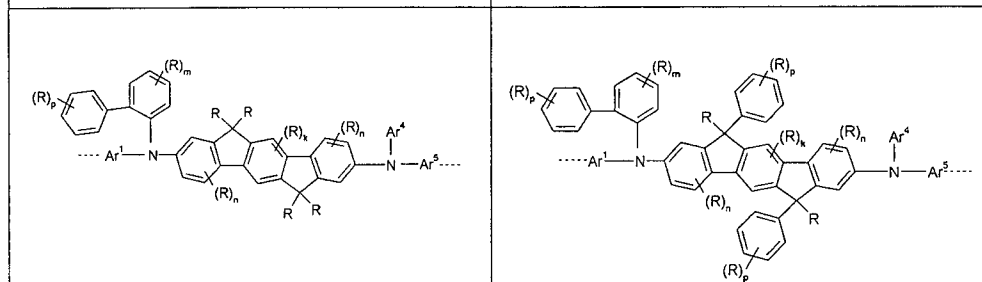
10



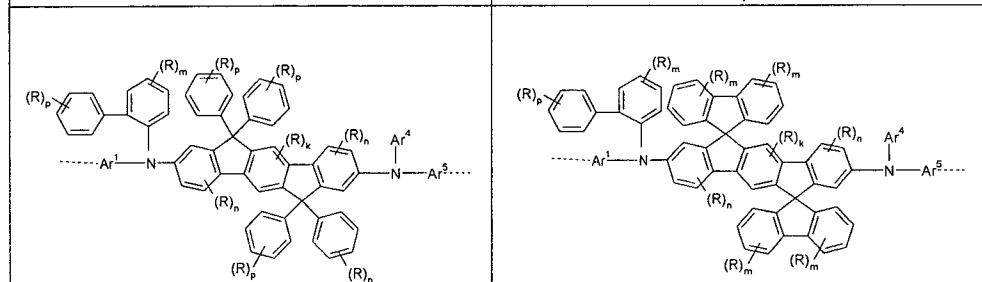
15



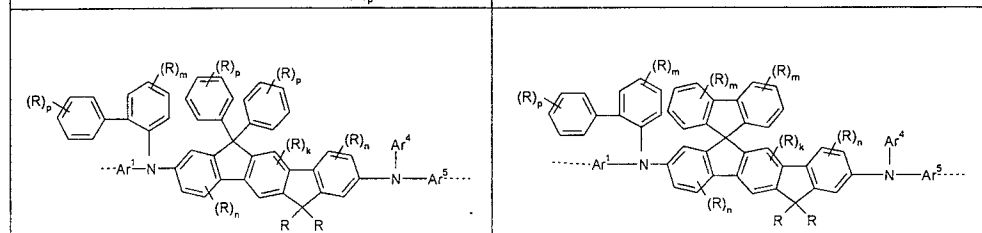
20



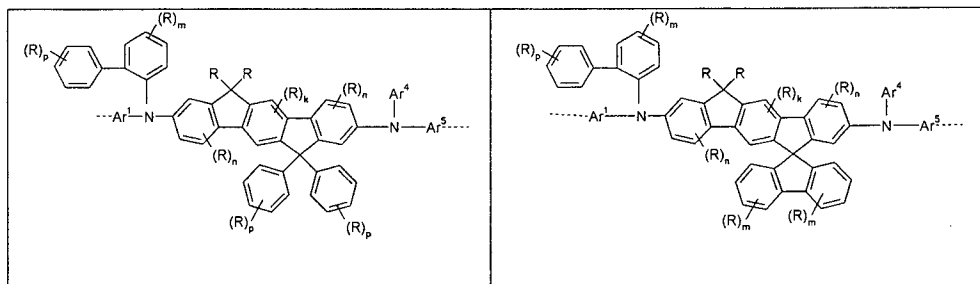
25



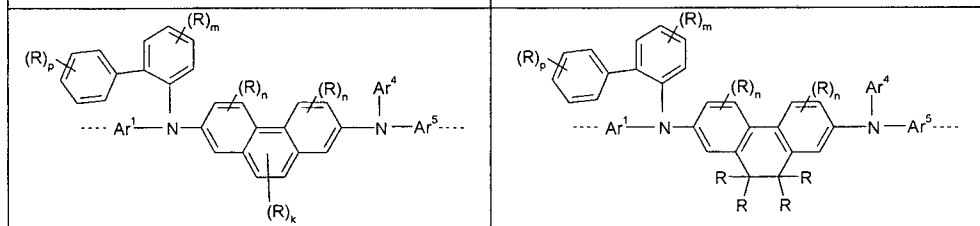
30



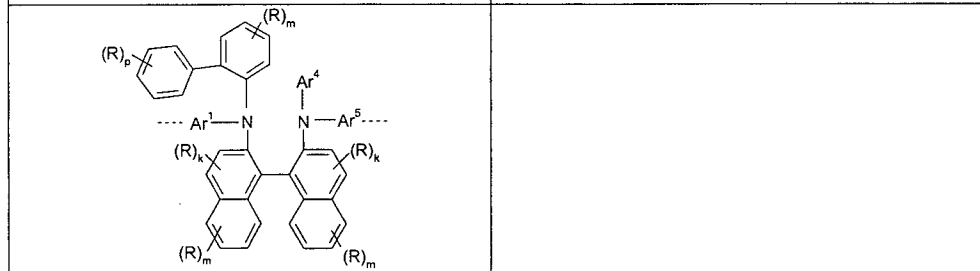
5



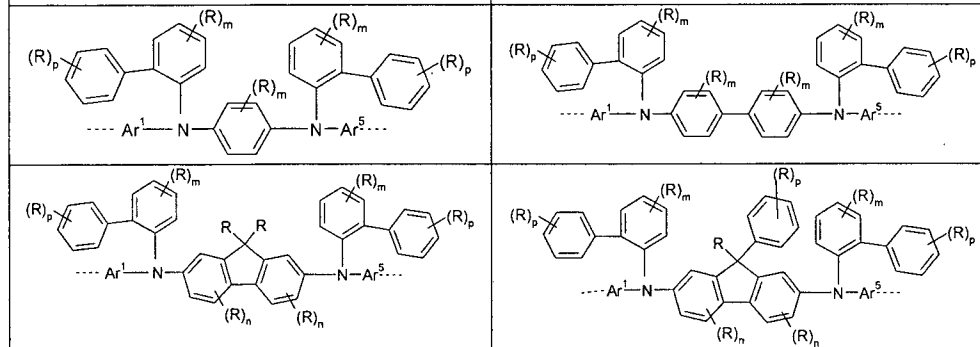
10



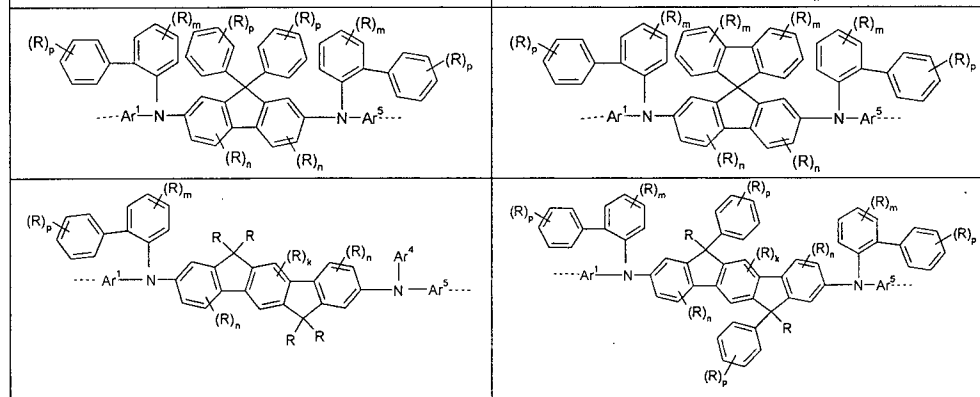
15



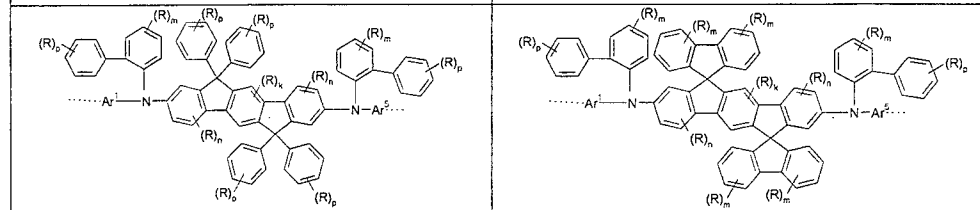
20

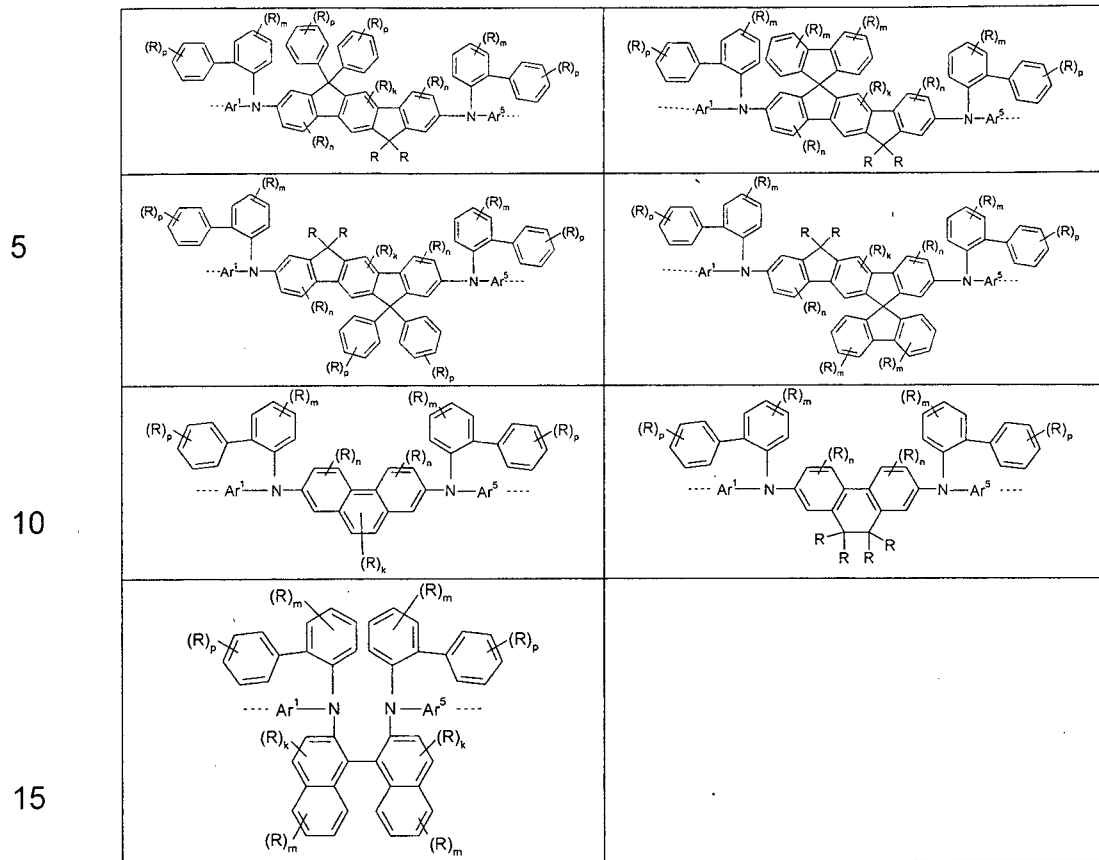


25



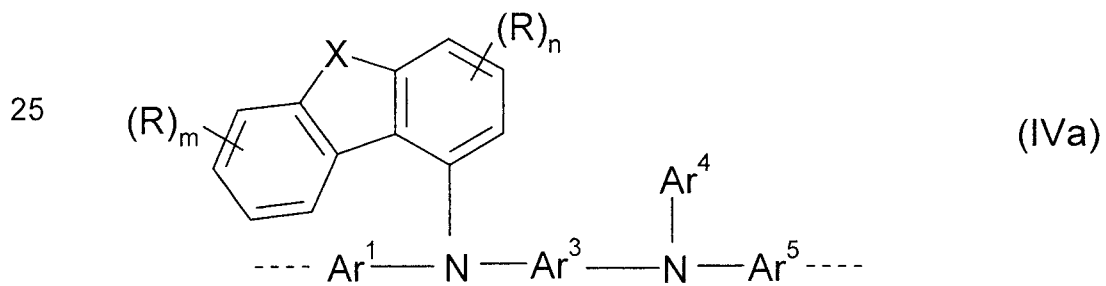
30



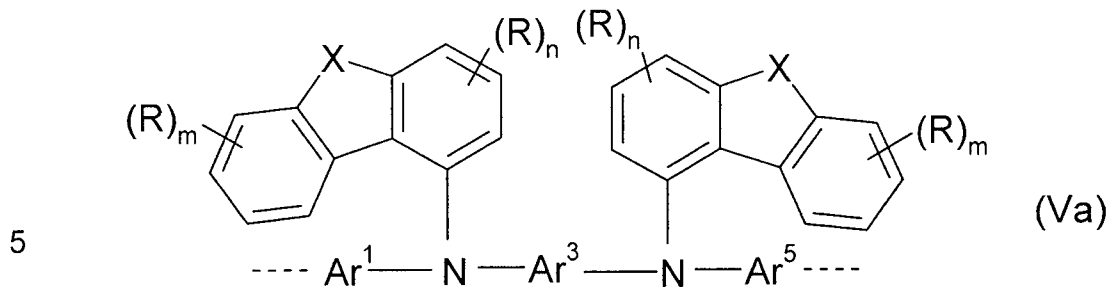


wobei Ar¹, Ar², R, m, n und p die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können, und k = 0, 1 oder 2 ist.

20 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Struktureinheiten der Formeln (IV) und (V) ausgewählt aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (IVa) und (Va):



30



wobei Ar¹, Ar³, Ar⁵, R, m, n und X die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

10 Beispiele für bevorzugte Struktureinheiten der Formeln (IVa) und (Va) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

15		
20		
25		
30		

5

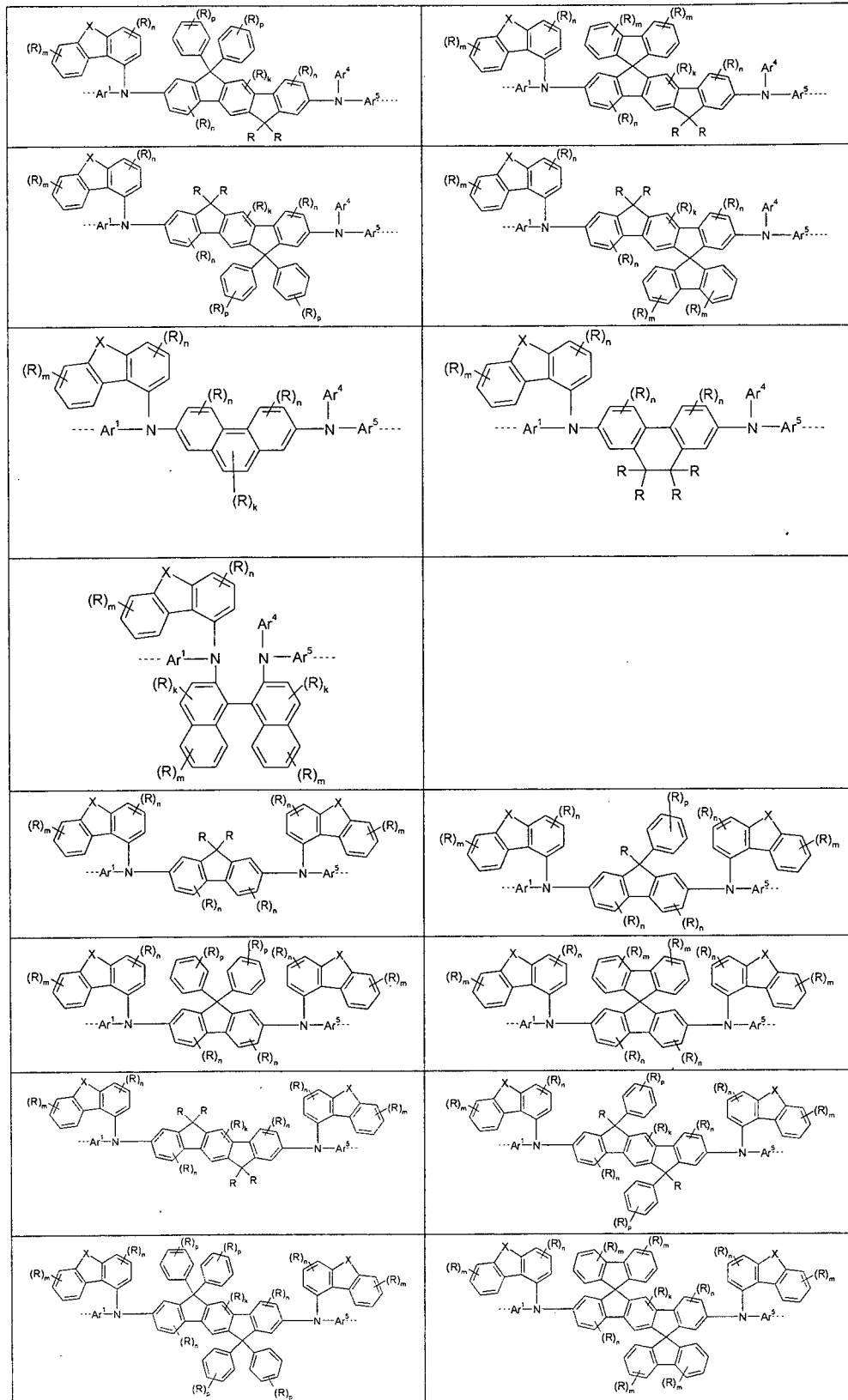
10

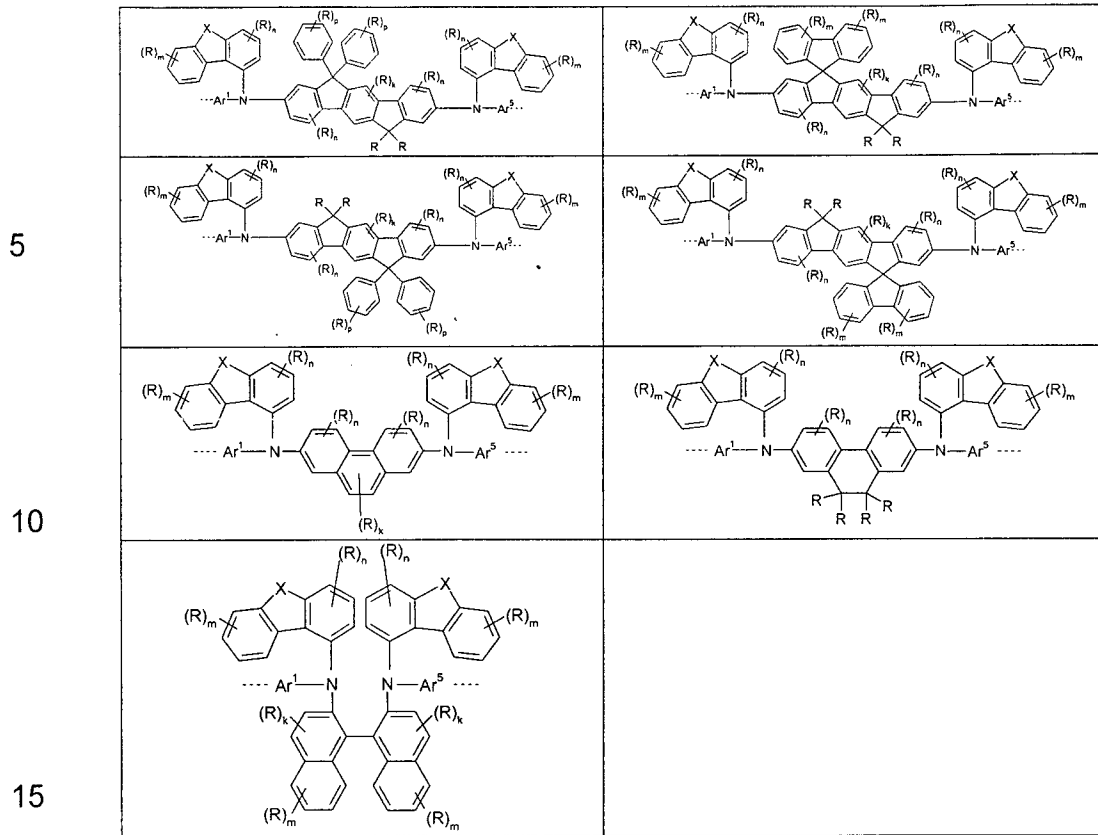
15

20

25

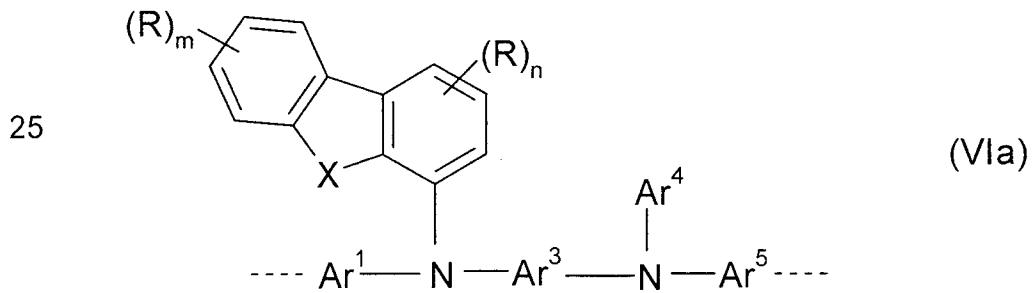
30



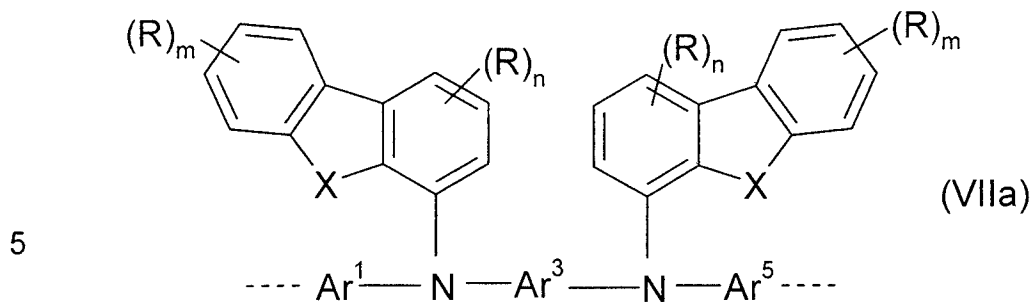


wobei Ar¹, Ar², R, m, n und p die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

20 In noch einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Struktureinheiten der Formeln (VI) und (VII) ausgewählt aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (VIa) und (VIIa):



30



wobei Ar¹, Ar³, Ar⁵, R, m, n und X die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

10 Beispiele für bevorzugte Struktureinheiten der Formeln (VIa) und (VIIa) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

15		
20		
25		
30		

5

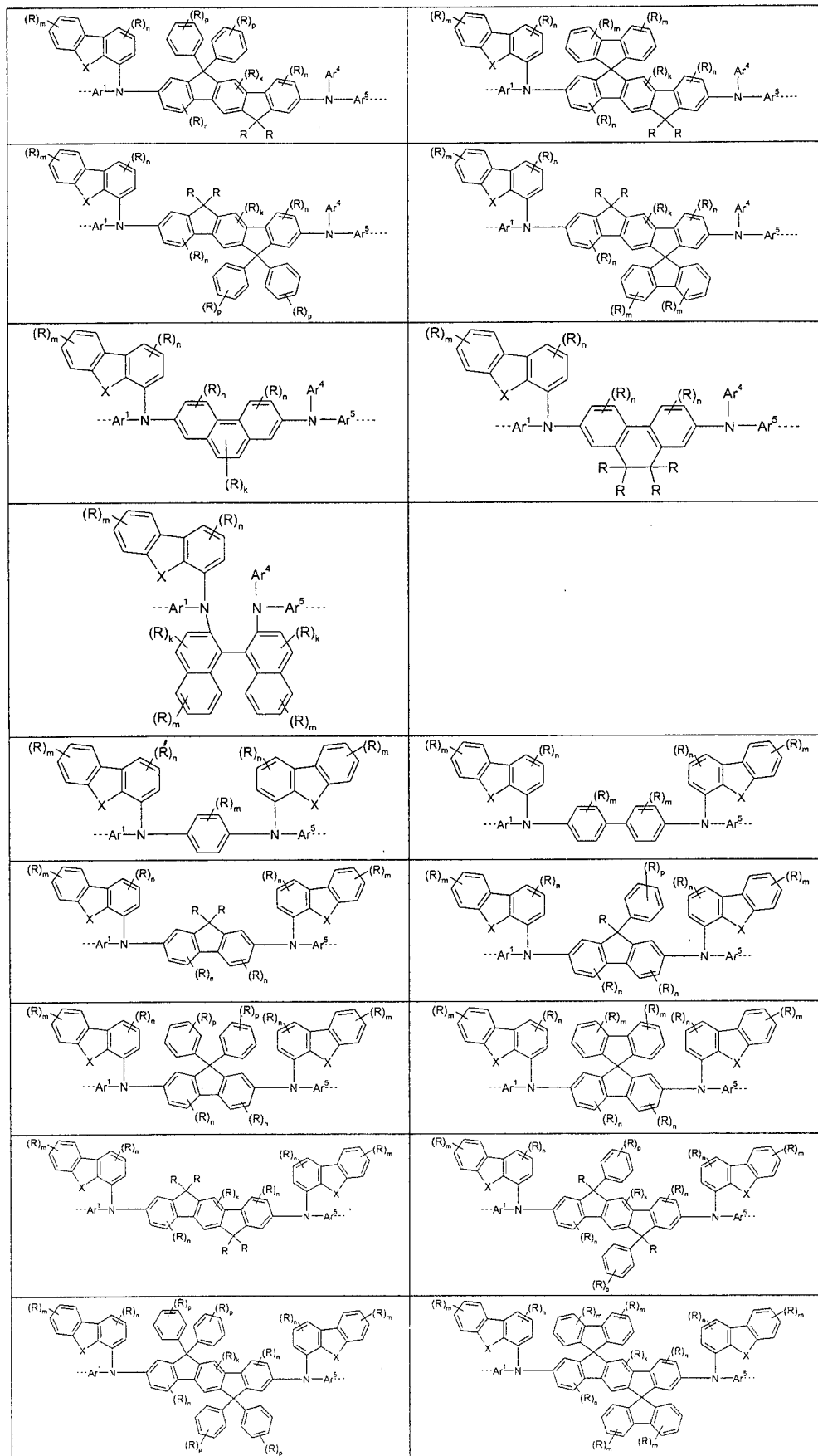
10

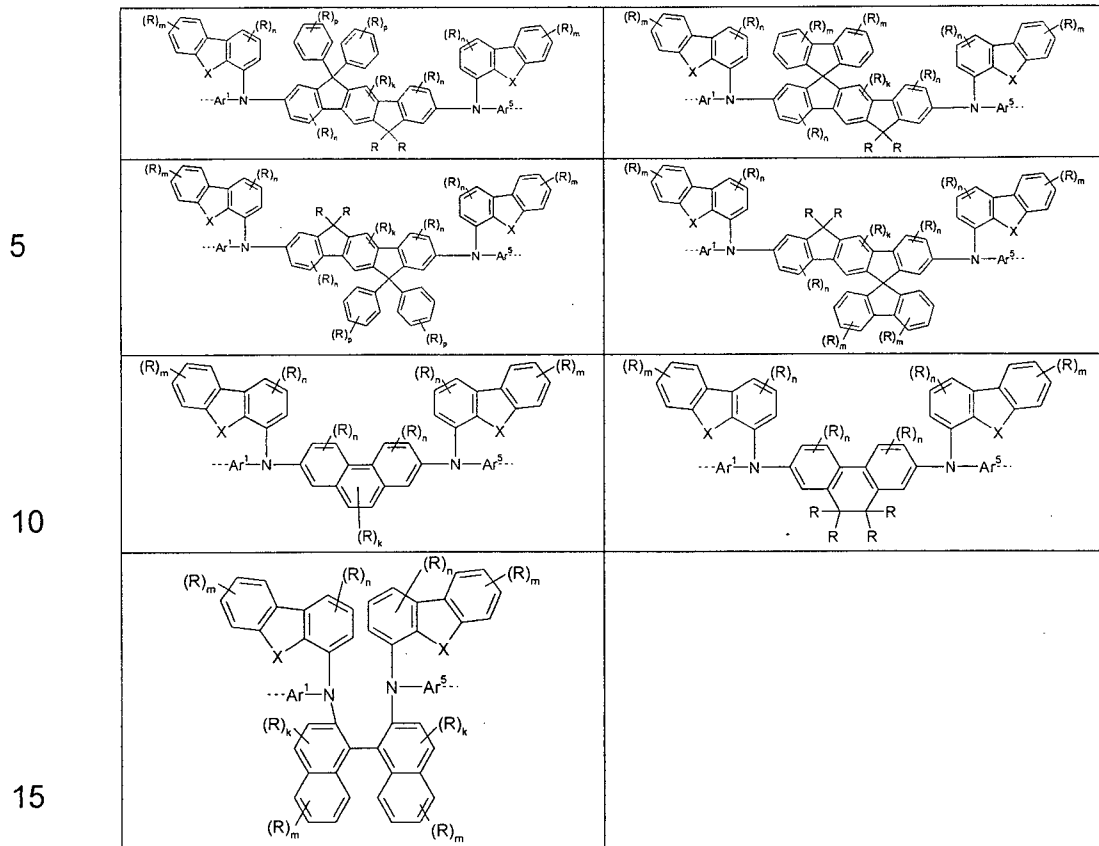
15

20

25

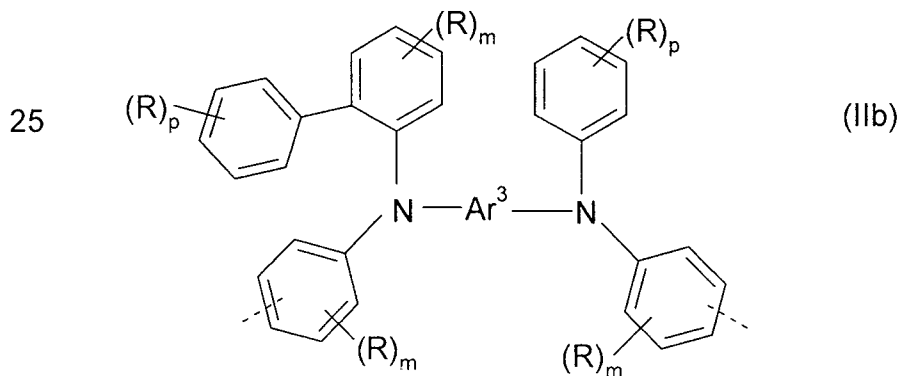
30





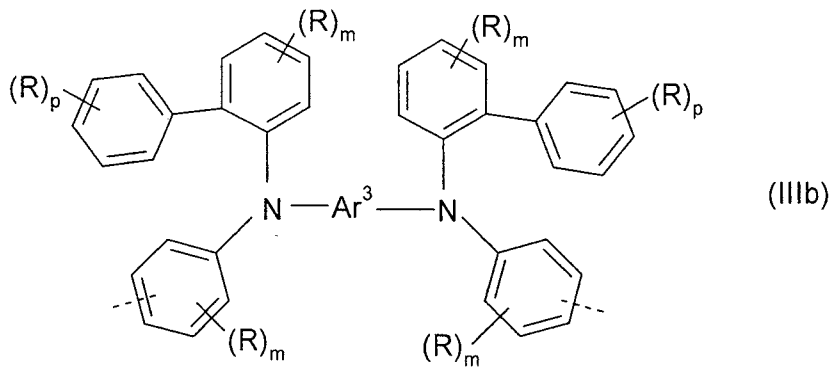
wobei Ar¹, Ar², R, k, m, n und p die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

20 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Struktureinheiten der Formeln (IIa) und (IIIa) ausgewählt aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (IIb) und (IIIb):



30

5



10

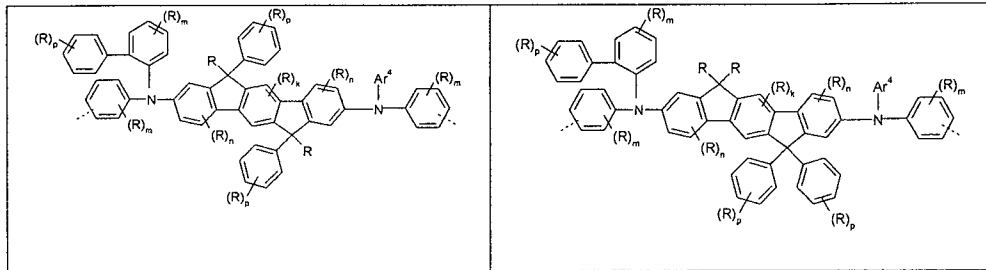
wobei Ar³, R, m und p die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

Beispiele für bevorzugte Struktureinheiten der Formeln (IIb) und (IIIb) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

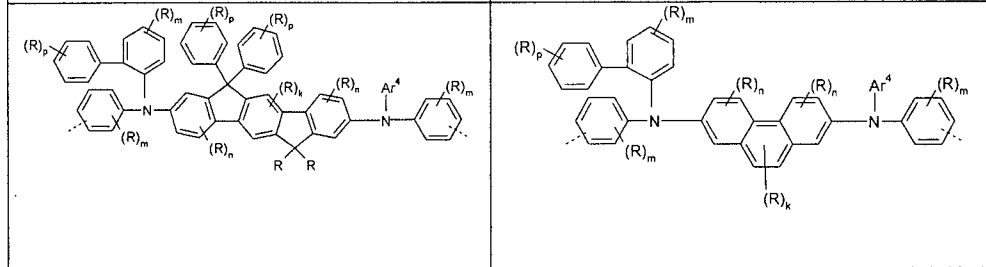
15

30

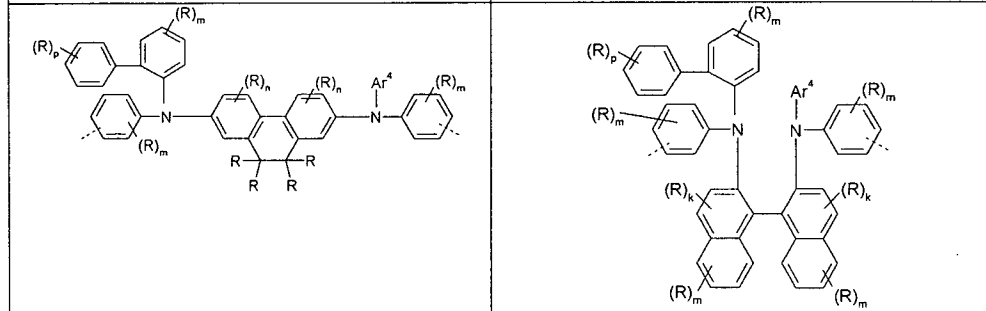
5



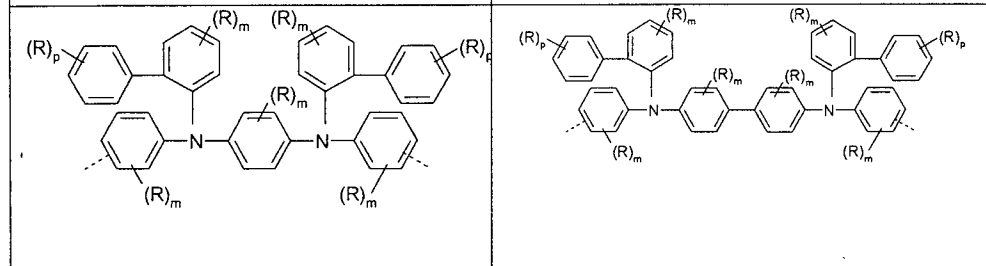
10



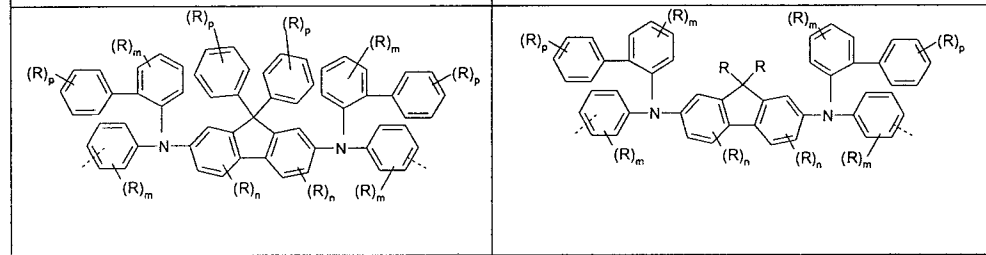
15



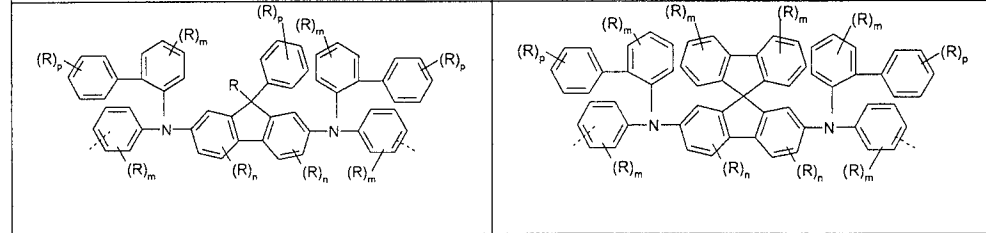
20



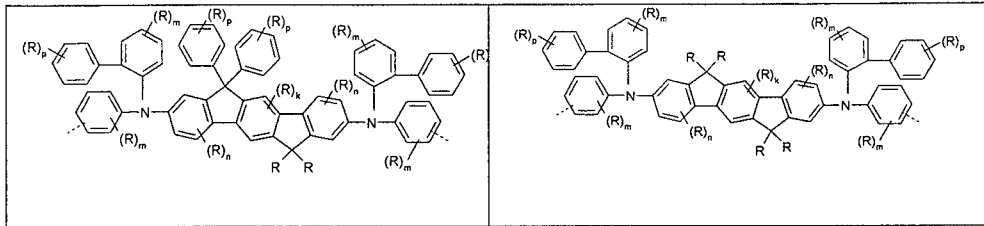
25



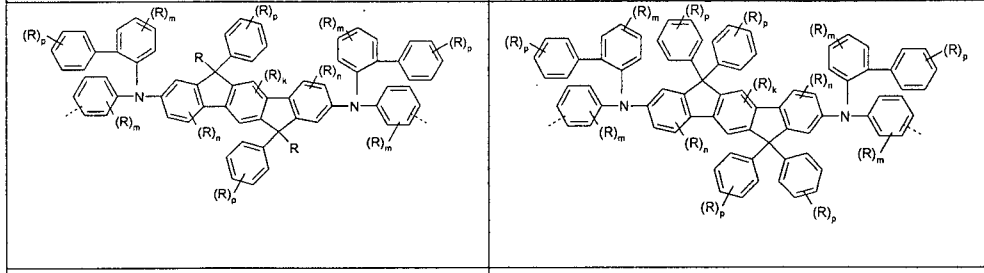
30



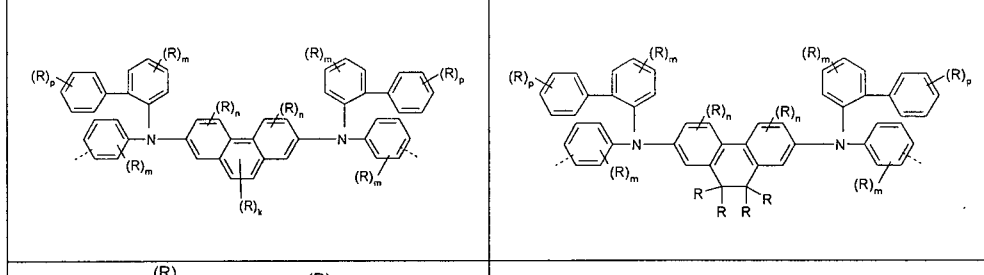
5



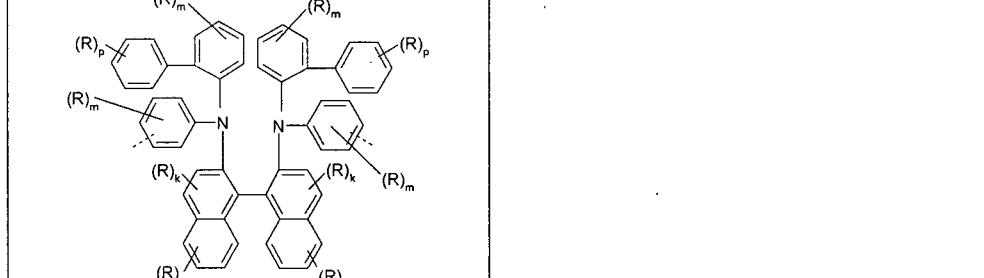
10



15



20

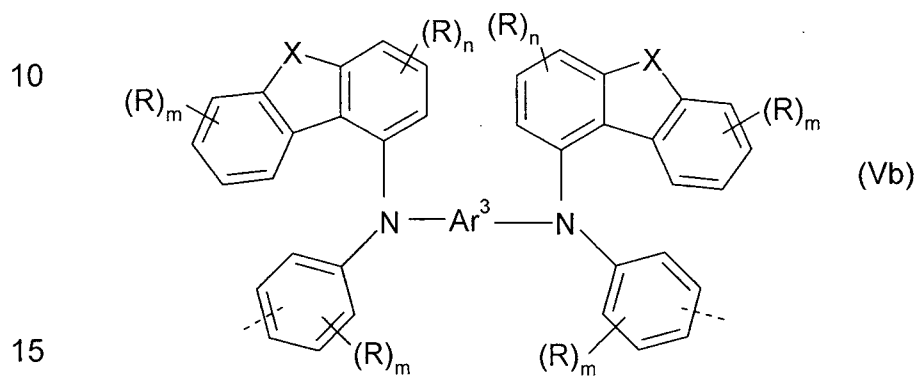
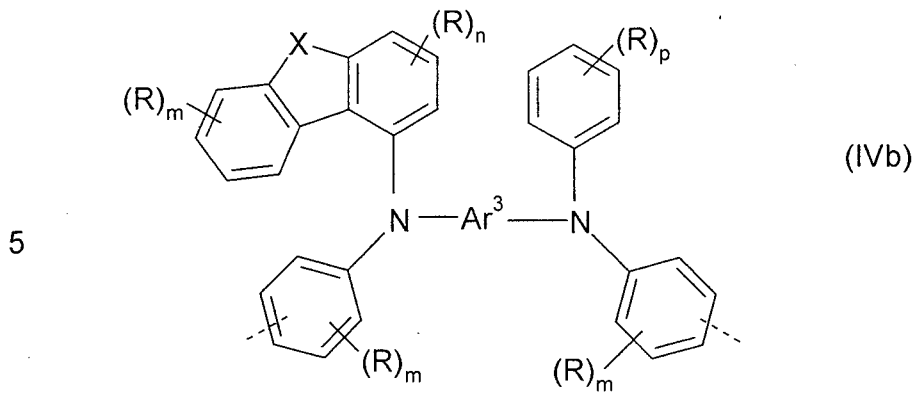


wobei R, k, m, n und p die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

25

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Struktureinheiten der Formeln (IVa) und (Va) ausgewählt aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (IVb) und (Vb):

30

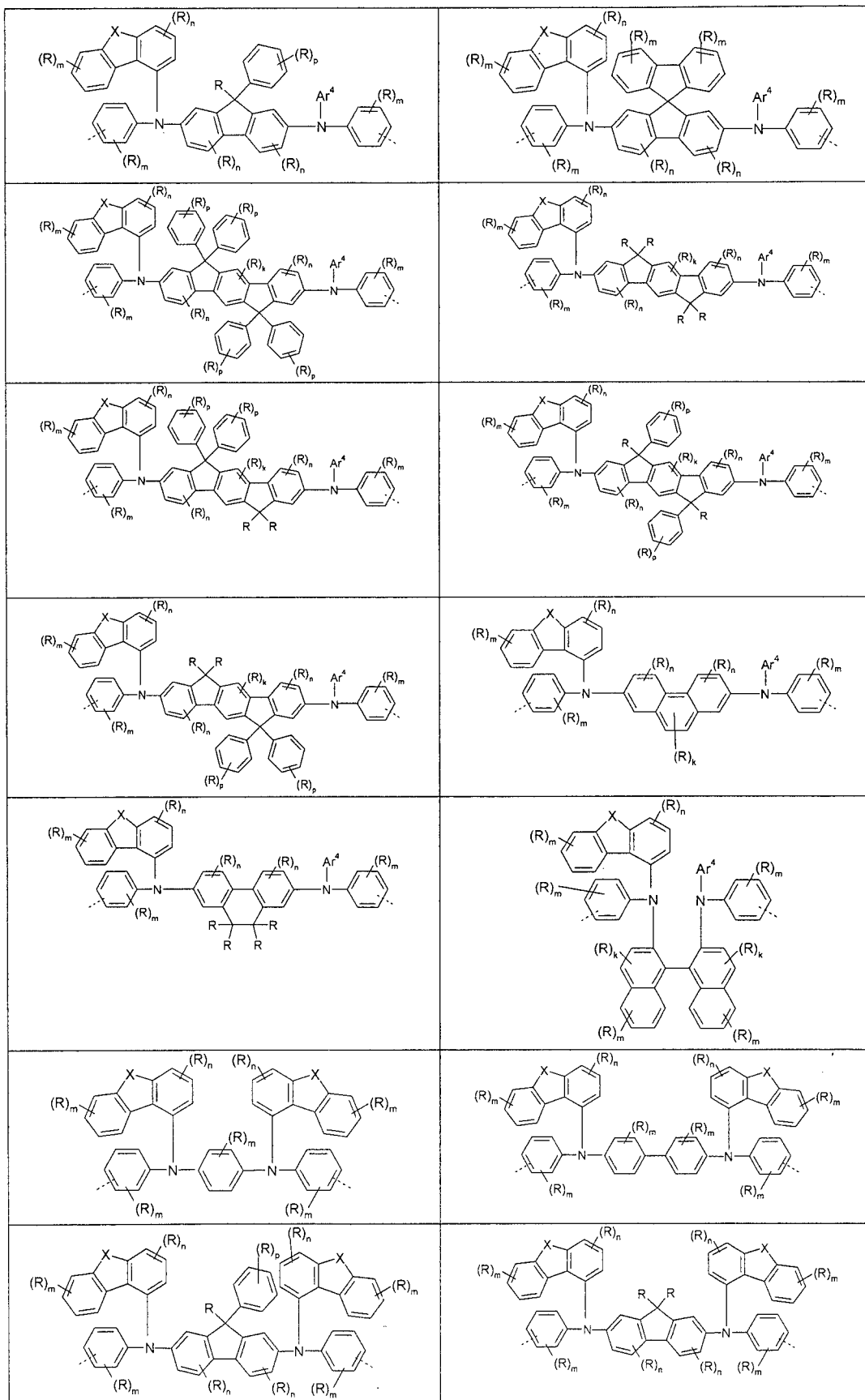


wobei Ar³, R, X, m und n die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

20 Beispiele für bevorzugte Struktureinheiten der Formeln (IVb) und (Vb) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

<p>25</p>		
<p>30</p>		

5



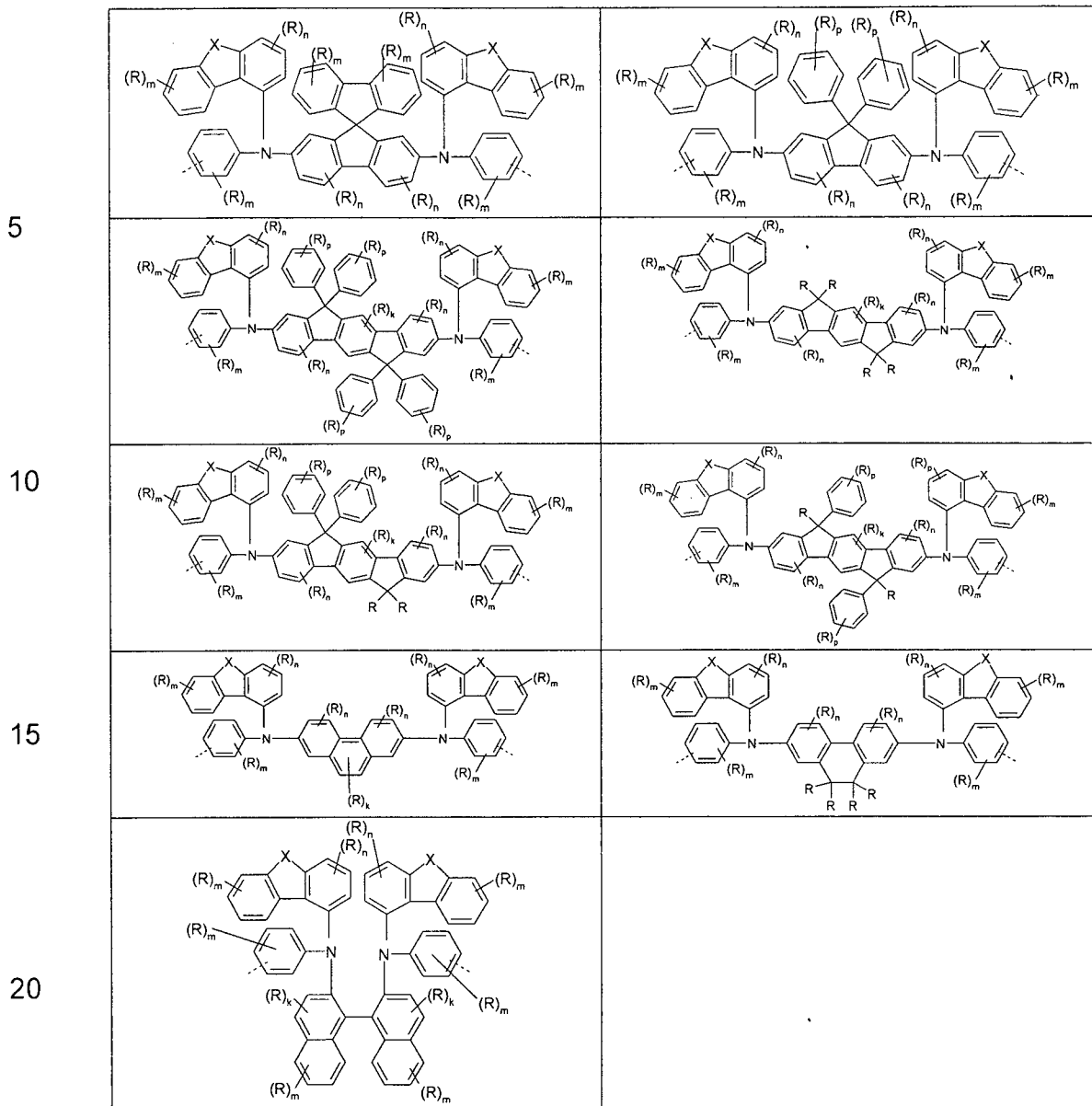
10

15

20

25

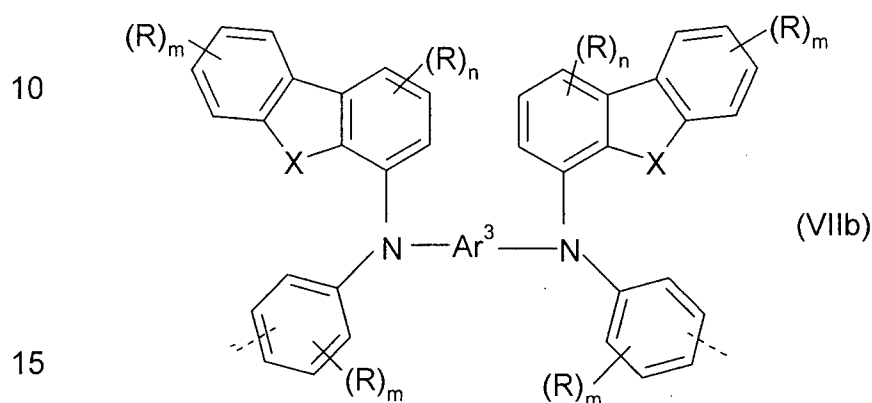
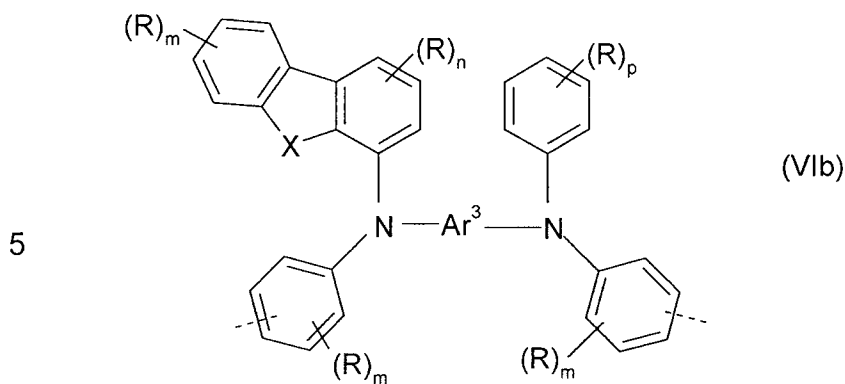
30



wobei R, X, k, m, n und p die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können, und

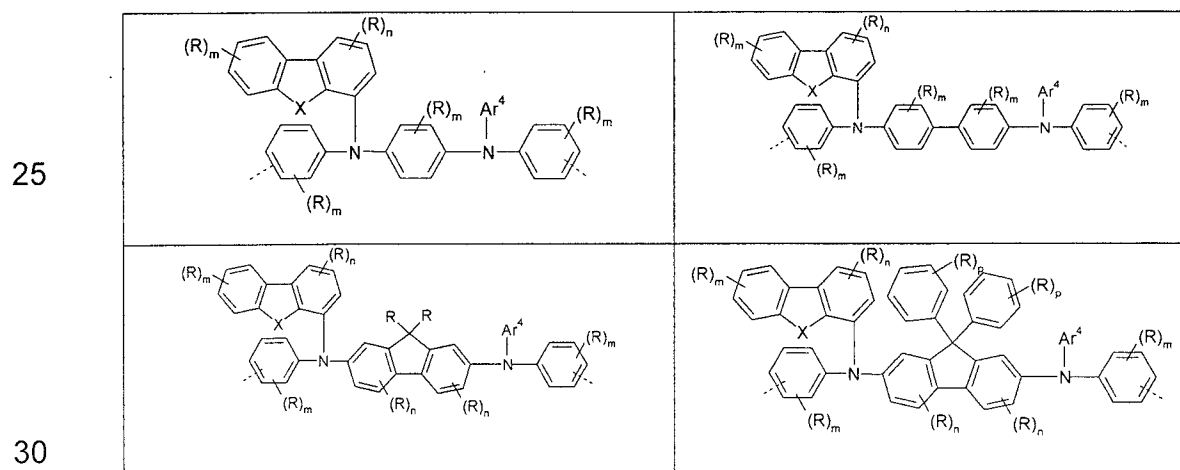
s = 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, ist.

In noch einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Struktureinheiten der Formeln (VIa) und (VIIa) ausgewählt aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (VIb) und (VIIb):

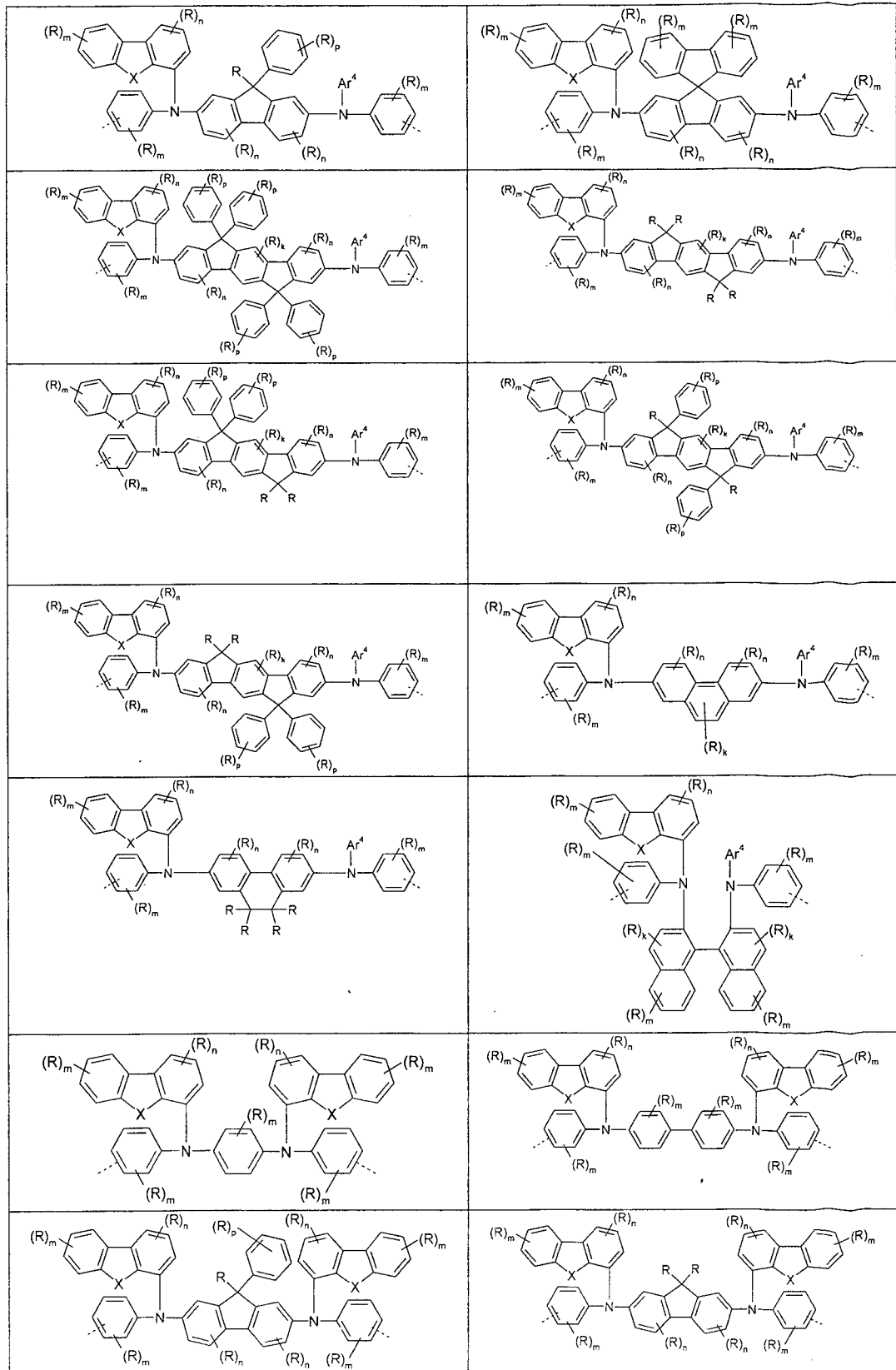


wobei R, X, m und n die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

20 Beispiele für bevorzugte Struktureinheiten der Formel (VIb) und (VIIb) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:



5



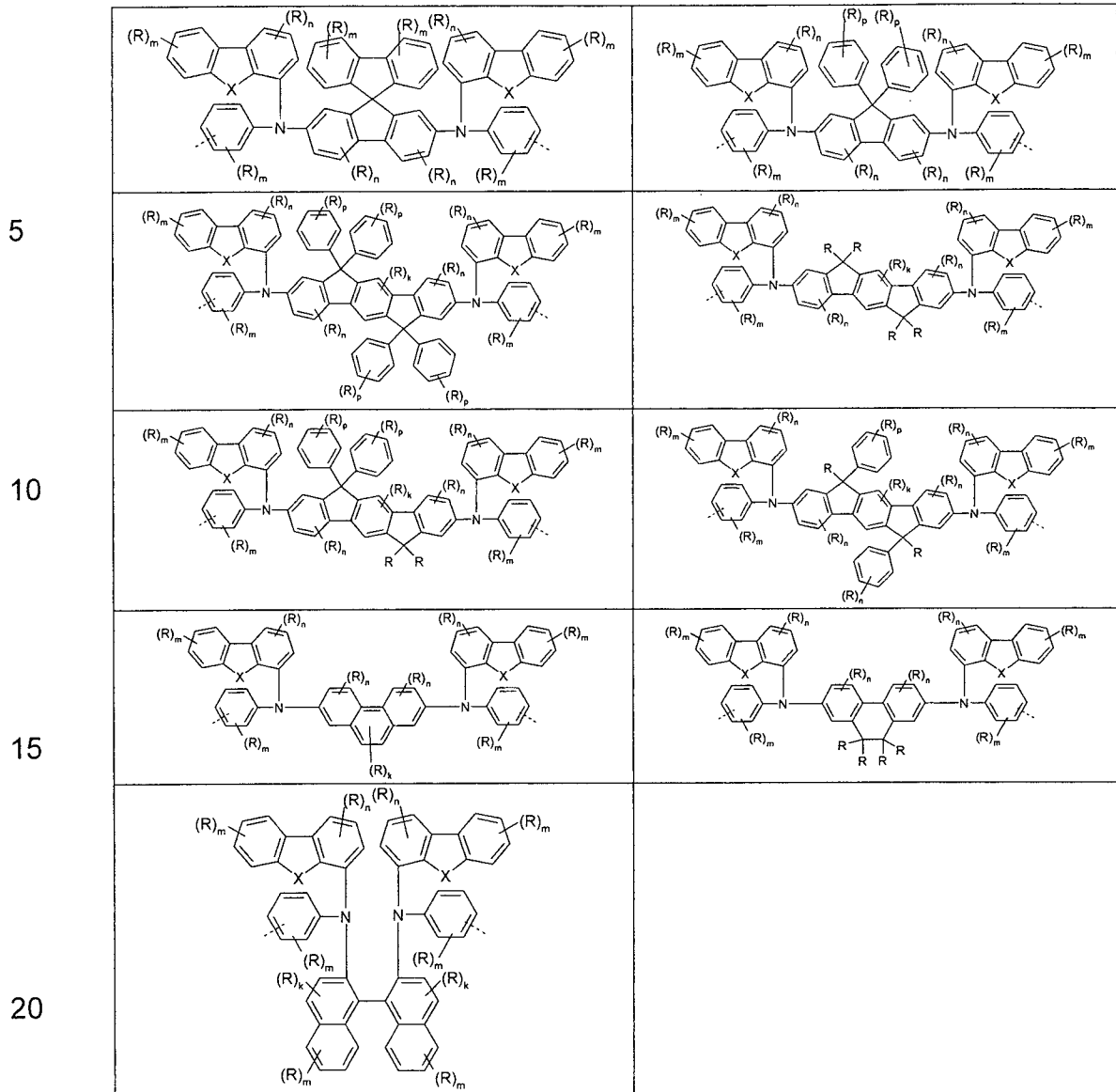
10

15

20

25

30



wobei R, X, k, m, und n die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

25

In den Formeln (IIb) bis (VIIb), stellen die gestrichelten Linien die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer dar. Sie können dabei unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, in ortho-, meta- oder para-Position angeordnet sein, vorzugsweise gleich in ortho-, meta- oder para-Position, besonders bevorzugt in meta- oder para-Position und ganz besonders bevorzugt in para-Position.

30

Der Anteil an Struktureinheiten der Formel (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) oder (IX) im Polymer liegt im Bereich von 1 bis 100 mol%.

5 In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Polymer nur eine Struktureinheit der Formel (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) oder (IX), d.h. deren Anteil im Polymer beträgt 100 mol%. Es handelt sich in diesem Fall bei dem erfindungsgemäßen Polymer um ein Homopolymer.

10 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil an Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) im Polymer im Bereich von 50 bis 95 mol%, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 95 mol%, bezogen auf 100 mol% aller copolymerisierbaren Monomere, die im Polymer als Struktureinheiten enthalten sind, d.h., dass das erfindungsgemäße Polymer neben einer oder
15 mehreren Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) noch weitere, von den Struktureinheiten der Formel (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und (IX) verschiedene Struktureinheiten aufweist.

20 In einer dritten bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil an Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) im Polymer im Bereich von 5 bis 50 mol%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 50 mol%, bezogen auf 100 mol% aller copolymerisierbaren Monomere, die im Polymer als Struktureinheiten enthalten sind, d.h., dass das erfindungsgemäße Polymer neben einer oder
25 mehreren Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) noch weitere, von den Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und (IX) verschiedene Struktureinheiten aufweist.

30 Diese, von den Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und (IX) verschiedene Struktureinheiten, sind unter anderem solche, wie sie in der WO 02/077060 A1 und in der WO 2005/014689 A2 offenbart und umfangreich aufgelistet sind. Diese werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Die weiteren

Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

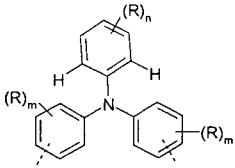
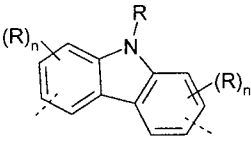
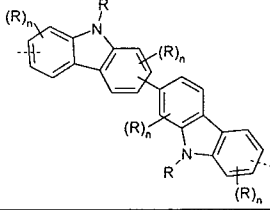
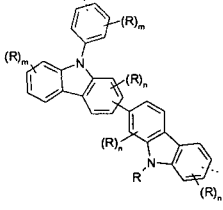
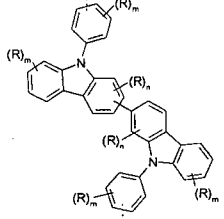
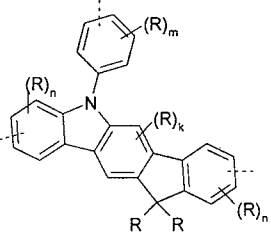
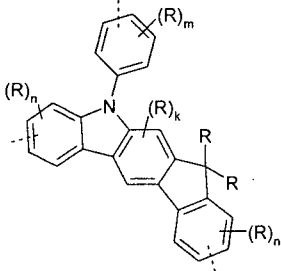
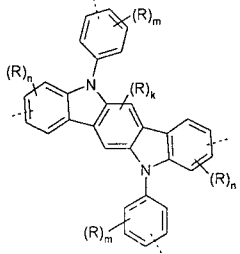
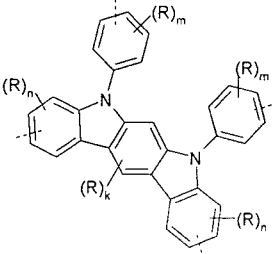
- 5
Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften der Polymere beeinflussen;
- Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften der Polymere beeinflussen;
- 10
Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
- Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;
- 15
Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern;
- Gruppe 6: Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;
- 20
Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden;
- Gruppe 8: Einheiten, welche die Filmmorphologie und/oder die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Polymere beeinflussen.
- 25

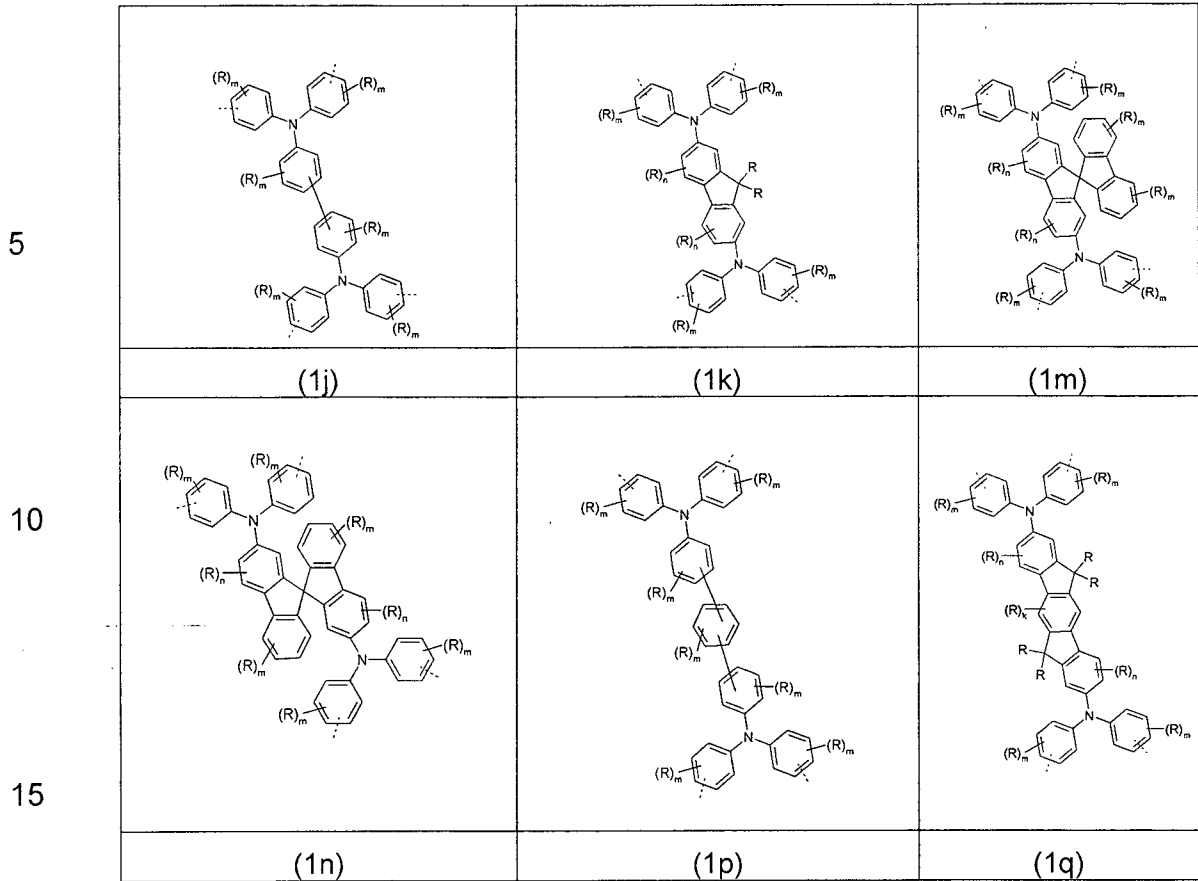
Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens eine Struktureinheit Ladungstransporteigenschaften aufweist, d.h. die Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten.

- 30
Struktureinheiten aus der Gruppe 1, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-,

Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen.

5 Bevorzugte Struktureinheiten aus der Gruppe 1 sind die Struktureinheiten der folgenden Formeln (1a) bis (1q):

10			
	(1a)	(1b)	
15			
	(1c)	(1d)	(1e)
20			
	(1f)	(1g)	
25			
30	(1h)	(1i)	



wobei R, k, m und n die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

20 In den Formeln (1a) bis (1q) stellen die gestrichelten Linien mögliche Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer dar. Sofern in den Formeln zwei gestrichelte Linien vorhanden sind, weist die Struktureinheit ein oder zwei, vorzugsweise zwei, Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten auf. Sofern in den Formeln drei gestrichelte Linien vorhanden sind, weist die Struktureinheit ein, zwei oder drei, vorzugsweise zwei, Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten auf.

25 Sofern in den Formeln vier gestrichelte Linien vorhanden sind, weist die Struktureinheit ein, zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei, Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten auf. Sie können dabei unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, in ortho-, meta- oder para-Position angeordnet sein.

30

Struktureinheiten aus der Gruppe 2, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-,

Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen.

5

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

10

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

15

Struktureinheiten der Gruppe 4 sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppen 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymere kommen hier z.B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z.B. in der WO 02/068435 A1, der WO 02/081488 A1, der EP 1239526 A2 und der WO 2004/026886 A2 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in der

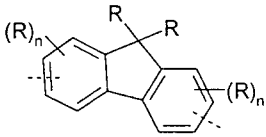
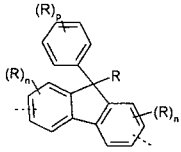
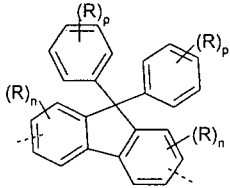
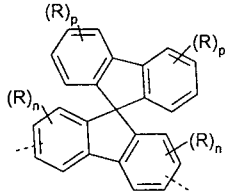
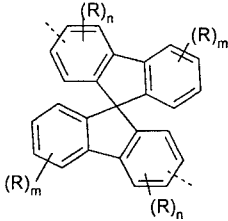
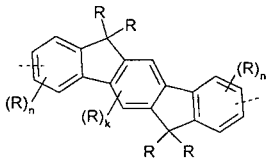
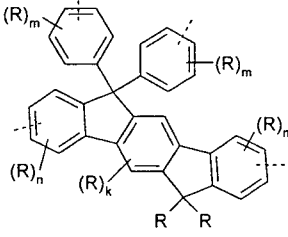
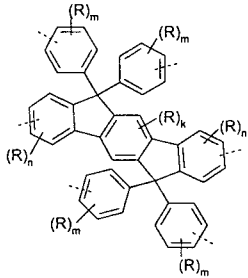
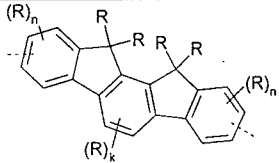
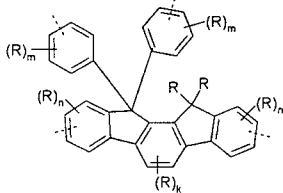
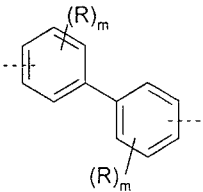
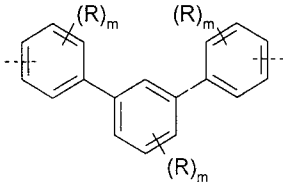
20

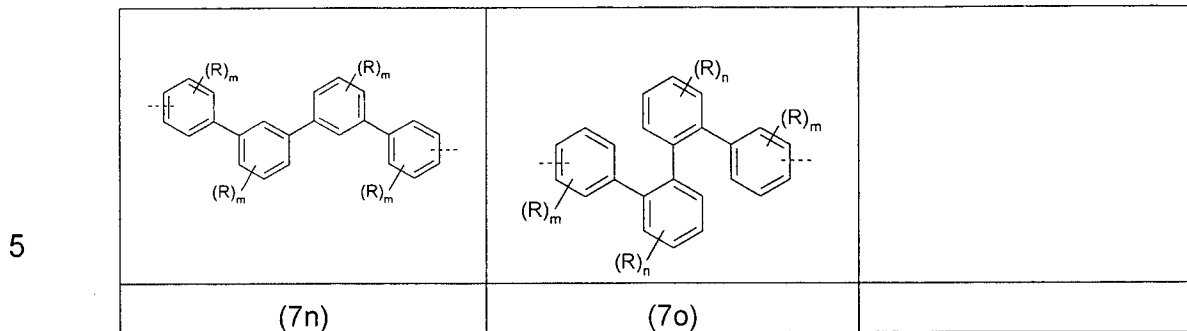
25

Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z.B. in der WO 2004/070772 A2 und der WO 2004/113468 A1

30

Bevorzugte Struktureinheiten aus der Gruppe 7 sind die Struktureinheiten der folgenden Formeln (7a) bis (7o):

5			
	(7a)	(7b)	(7c)
10			
	(7d)	(7e)	
15			
20			
	(7f)	(7g)	(7h)
25			
	(7i)	(7j)	
30			
	(7k)	(7m)	



wobei R, k, m, n und p die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.

10 In den Formeln (7a) bis (7o) stellen die gestrichelten Linien mögliche Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer dar. Sofern in den Formeln zwei gestrichelte Linien vorhanden sind, weist die Struktureinheit ein oder zwei, vorzugsweise zwei, Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten auf. Sofern in den Formeln vier oder mehr gestrichelte Linien vorhanden sind (Formeln (7g), (7h) und (7j)), weisen die

15 Struktureinheiten ein, zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei, Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten auf. Sie können dabei unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, in ortho-, meta- oder para-Position angeordnet sein.

20 Struktureinheiten der Gruppe 8 sind solche, die die Filmmorphologie und/oder die rheologischen Eigenschaften der Polymere beeinflussen, wie z.B. Siloxane, Alkylketten oder fluorierte Gruppen, aber auch besonders steife oder flexible Einheiten, flüssigkristallbildende Einheiten oder vernetzbare Gruppen.

25 Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 8 enthalten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine weitere Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

30 Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die neben mindestens einer Struktureinheit der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) noch Einheiten aus der Gruppe 7 enthalten.

Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, die den Ladungstransport oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2.

- 5 Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Struktureinheiten aus der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten.

10 Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere aus Struktureinheiten der Formel (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) oder (IX) oder Copolymere. Die erfindungsgemäßen Polymere können linear oder verzweigt sein, vorzugsweise linear. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 8 besitzen.

15 Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Copolymere statistische oder alternierende Strukturen auf. Besonders bevorzugt sind die Copolymere statistische oder alternierende Copolymere. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in der WO 2005/014688 A2
20 beschrieben. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle nochmals hervorgehoben, dass das Polymer auch dendritische Strukturen haben kann.

25 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Polymere neben einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) sowie gegebenenfalls weiteren Struktureinheiten ausgewählt aus den oben genannten Gruppen 1 bis 8 noch mindestens eine,
30 vorzugsweise eine Struktureinheit, die eine vernetzbare Gruppe Q aufweist.

wobei $Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6, Q, R, n, r$ und X die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können,

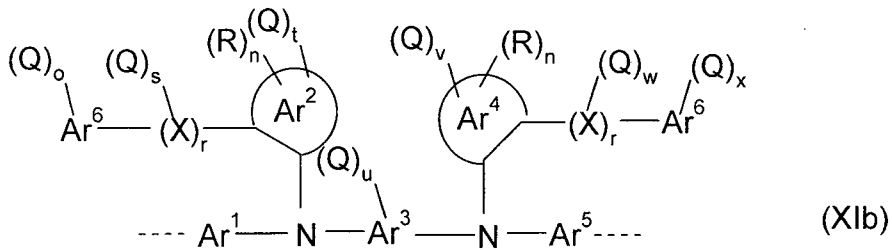
o, s, t, u und v jeweils 0 oder 1 sind, und die Summe $(o + s + t + u + v) = 1, 2, 3, 4$ oder 5; vorzugsweise 1, 2 oder 3; besonders bevorzugt 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 1, ist.

5

Wenn die Summe 2 ist, sind vorzugsweise $(o + v) = 2$ oder $(s + v) = 2$.

Wenn die Summe 1 ist, sind vorzugsweise $o = 1, s = 1$ oder $v = 1$, besonders bevorzugt ist $s = 1$ oder $v = 1$.

10



15

wobei $Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6, Q, R, n, r$ und X die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können,

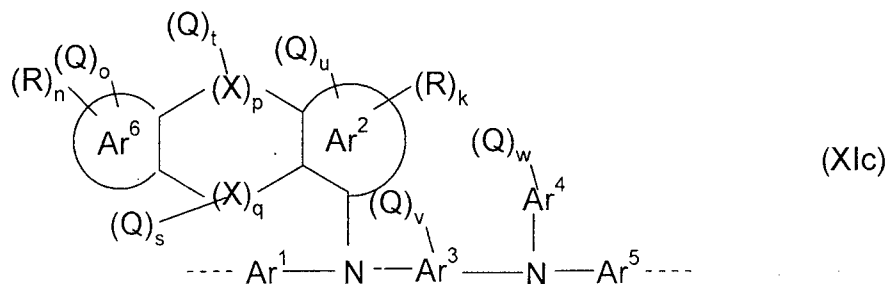
o, s, t, u, v, w und x jeweils 0 oder 1 sind, und die Summe $(o + s + t + u + v + w + x) = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ oder 7; vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; besonders bevorzugt 1, 2 oder 3 und ganz besonders bevorzugt 1 oder 2 ist.

20

Wenn die Summe 2 ist, sind vorzugsweise $(o + x) = 2, (t + v) = 2$ oder $(s + w) = 2$.

Wenn die Summe 1 ist, sind vorzugsweise $o = 1, s = 1, u = 1, w = 1$ oder $x = 1$, besonders bevorzugt $s = 1, u = 1$ oder $w = 1$.

25

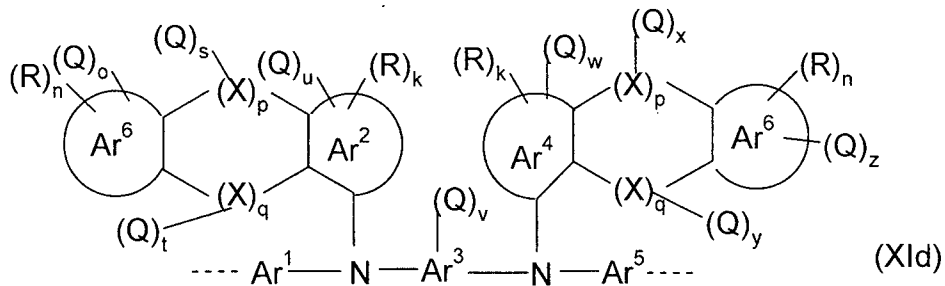


30

wobei $Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6, Q, R, k, n, p, q$ und X die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können,
 o, s, t, u, v und w jeweils 0 oder 1 sind, und die Summe $(o + s + t + u + v + w) = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3 und ganz besonders bevorzugt 1 oder 2 ist.

Wenn die Summe 2 ist, sind vorzugsweise $(o + w) = 2, (s + w) = 2, (t + w) = 2, (u + w) = 2$ oder $(o + v) = 2$.
 Wenn die Summe 1 ist, sind vorzugsweise $o = 1, s = 1, t = 1, v = 1$ oder $w = 1$ besonders bevorzugt $o = 1, s = 1, t = 1$ oder $w = 1$.

10



15

wobei $Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5, Ar^6, Q, R, k, n, p, q$ und X die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können.
 o, s, t, u, v, w, x, y und z jeweils 0 oder 1 sind, und die Summe $(o + s + t + u + v + w + x + y + z) = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ oder 9, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3 und ganz besonders bevorzugt 1 oder 2 ist.

20

Wenn die Summe 2 ist, sind vorzugsweise $(o + z) = 2, (s + x) = 2, (t + y) = 2, (o + w) = 2$ oder $(u + w) = 2$
 Wenn die Summe 1 ist, sind vorzugsweise $o = 1, s = 1, t = 1, v = 1, x = 1, y = 1$ oder $z = 1$ besonders bevorzugt $o = 1, s = 1, t = 1, v = 1, x = 1, y = 1$ oder $z = 1$.

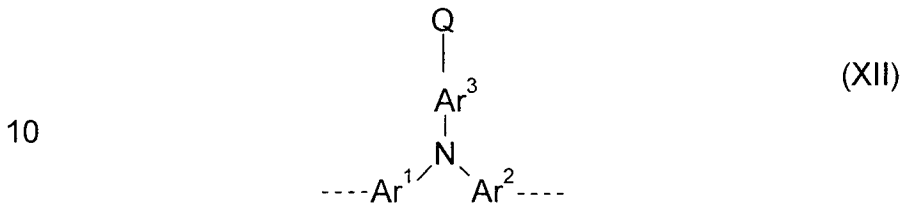
25

Analog können auch die Struktureinheiten der Formel (IV), (V), (VI) und (VII) vernetzbare Gruppen Q aufweisen.

30

Desweiteren kann die Struktureinheit, die die vernetzbare Gruppe Q trägt, in einer zweiten Ausführungsform ausgewählt werden aus den in den Gruppen 1 bis 8 offenbarten Struktureinheiten.

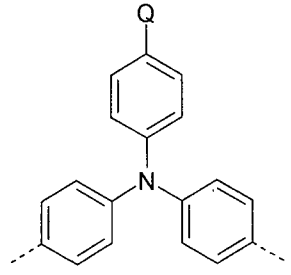
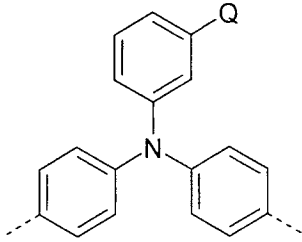
- 5 Eine bevorzugte Struktureinheit, die die vernetzbare Gruppe Q tragen, ist die folgende, aus den Triarylamineinheiten der Gruppe 1 abgeleitete Struktureinheit der Formel (XII):



wobei Ar¹, Ar² und Ar³ die oben in Bezug auf Formel (I) angegebenen Bedeutungen annehmen können.

- 15 Beispiele für bevorzugte Struktureinheiten der Formel (XII) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

20

		
(12a)	(12b)	

- 25 Eine weitere bevorzugte Struktureinheit, die die vernetzbare Gruppe Q tragen, ist die folgende, aus der Gruppe 7 abgeleitete Struktureinheit der Formel (XIII):



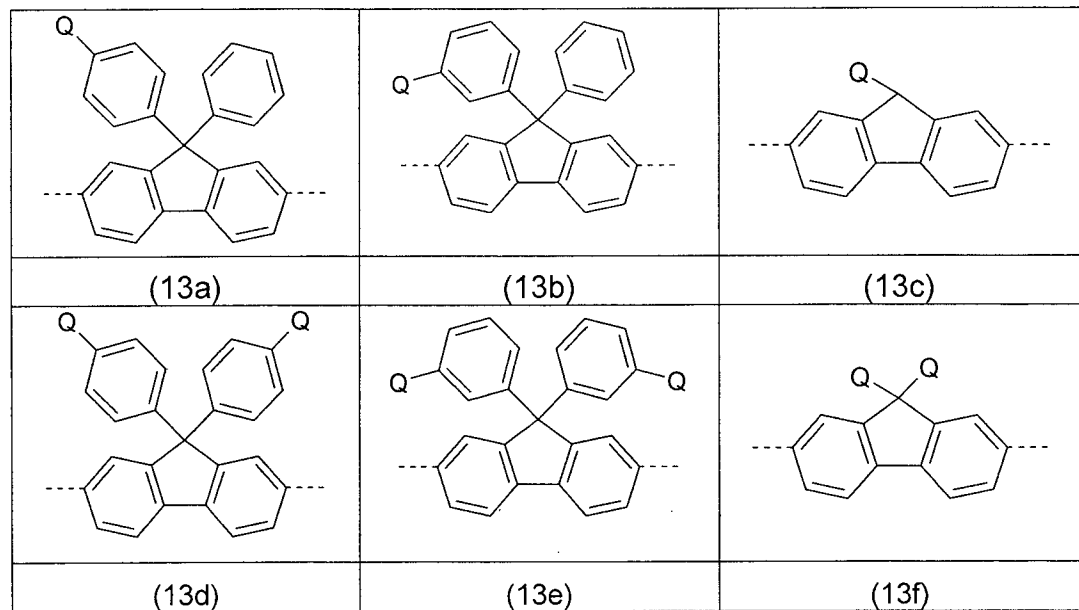
wobei Ar¹ die in Bezug auf die Struktureinheit der Formel (I) angegebenen Bedeutungen annehmen kann.

Beispiele für bevorzugte Struktureinheiten der Formel (XIII) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

5

10

15



20

25

30

Wie oben beschrieben, handelt es sich bei der vernetzbaren Gruppe Q um eine funktionelle Gruppe, die in der Lage ist, eine chemische Reaktion einzugehen und so eine unlösliche polymere Verbindung zu bilden. Es können generell alle Gruppen Q eingesetzt werden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Es ist insbesondere die Aufgabe dieser Gruppe, durch eine Vernetzungsreaktion die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen, gegebenenfalls mit weiteren reaktiven polymeren Verbindungen, miteinander zu verknüpfen. Dies führt zu einer vernetzten Verbindung, bzw., wenn die Reaktion in einer Schicht durchgeführt wird, zu einer vernetzten Schicht. Unter einer vernetzten Schicht im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Schicht verstanden, die erhältlich ist durch Durchführung der Vernetzungsreaktion aus einer Schicht der erfindungsgemäßen, vernetzbaren, polymeren Verbindung. Die Vernetzungsreaktion kann im Allgemeinen durch Wärme und/oder durch UV-, Mikrowellen-, Röntgen- oder Elektronenstrahlung und/oder durch den Einsatz von Radikalbildnern, Anionen, Kationen, Säuren und/oder

Photosäuren initiiert werden. Ebenso kann die Anwesenheit von Katalysatoren sinnvoll oder notwendig sein. Bevorzugt ist die Vernetzungsreaktion eine Reaktion, für die kein Initiator und kein Katalysator zugesetzt werden muss.

5

Erfindungsgemäß bevorzugte vernetzbare Gruppen Q sind die im Folgenden aufgeführten Gruppen:

10

a) Endständige oder cyclische Alkenyl- bzw. endständige Dienyl- und Alkinylgruppen:

15

Geeignet sind Einheiten, die eine endständige oder cyclische Doppelbindung, eine endständige Dienylgruppe oder eine endständige Dreifachbindung enthalten, insbesondere endständige oder cyclische Alkenyl-, endständige Dienyl- bzw. endständige Alkinylgruppen mit 2 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 10 C-Atomen, wobei auch einzelne CH₂-Gruppen und/oder einzelne H-Atome durch die oben genannten Gruppen R ersetzt sein können. Weiterhin eignen sich auch Gruppen, die als Vorstufen zu betrachten sind und die in situ zu einer Bildung einer Doppel- oder Dreifachbindung in der Lage sind.

20

b) Alkenyloxy-, Dienyloxy- bzw. Alkinyloxygruppen:

Weiterhin geeignet sind Alkenyloxy-, Dienyloxy- bzw. Alkinyloxygruppen, vorzugsweise Alkenyloxygruppen.

25

c) Acrylsäuregruppen:

Weiterhin geeignet sind Acrylsäureeinheiten im weitesten Sinne, vorzugsweise Acrylester, Acrylamide, Methacrylester und Methacrylamide. Besonders bevorzugt sind C₁₋₁₀-Alkylacrylat und C₁₋₁₀-Alkylmethacrylat.

30

Die Vernetzungsreaktion der oben unter a) bis c) genannten Gruppen kann über einen radikalischen, einen kationischen oder einen anionischen Mechanismus aber auch über Cycloaddition erfolgen.

Es kann sinnvoll sein, einen entsprechenden Initiator für die Vernetzungsreaktion zuzugeben. Geeignete Initiatoren für die radikalische Vernetzung sind beispielsweise Dibenzoylperoxid, AIBN oder TEMPO. Geeignete Initiatoren für die kationische Vernetzung sind beispielsweise AlCl_3 , BF_3 , Triphenylmethylperchlorat oder Tropyliumhexachlorantimonat. Geeignete Initiatoren für die anionische Vernetzung sind Basen, insbesondere Butyllithium.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vernetzung jedoch ohne den Zusatz eines Initiators durchgeführt und ausschließlich thermisch initiiert. Diese Bevorzugung wird dadurch begründet, dass die Abwesenheit des Initiators Verunreinigungen der Schicht verhindert, die zu einer Verschlechterung der Deviceeigenschaften führen könnten.

d) Oxetane und Oxirane:

Eine weitere geeignete Klasse vernetzbarer Gruppen Q sind Oxetane und Oxirane, die durch Ringöffnung kationisch vernetzen.

Es kann sinnvoll sein, einen entsprechenden Initiator für die Vernetzungsreaktion zuzugeben. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise AlCl_3 , BF_3 , Triphenylmethylperchlorat oder Tropyliumhexachlorantimonat. Ebenso können Photosäuren als Initiatoren zugegeben werden.

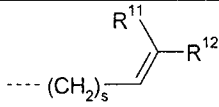
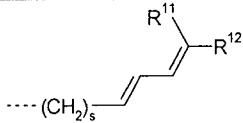
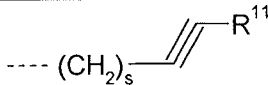
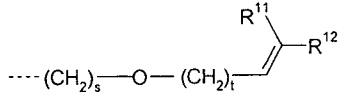
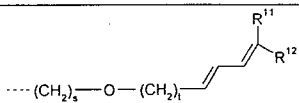
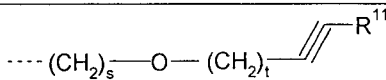
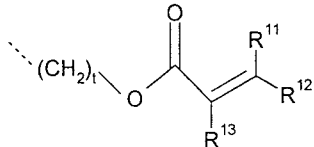
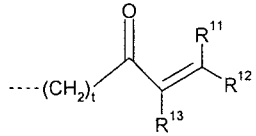
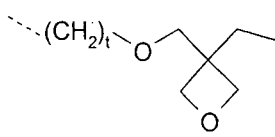
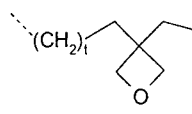
e) Silane:

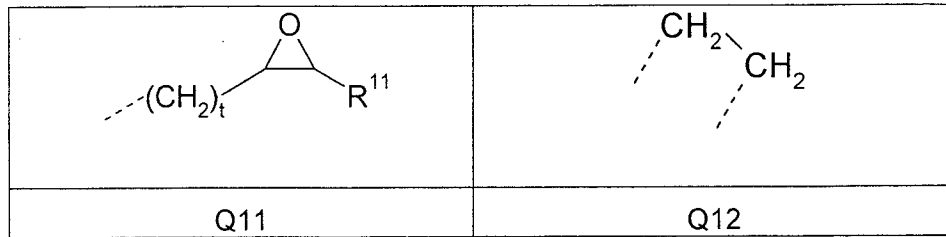
Weiterhin geeignet als Klasse vernetzbarer Gruppen sind Silangruppen SiR_3 , wobei mindestens zwei Gruppen R, bevorzugt alle drei Gruppen R für Cl oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen stehen. Diese Gruppe reagiert in der Anwesenheit von Wasser zu einem Oligo- oder Polysiloxan.

f) Cyclobutangruppen

Die oben genannten vernetzbaren Gruppen Q sind dem Fachmann generell bekannt, ebenso wie die geeigneten Reaktionsbedingungen, die zur Reaktion dieser Gruppen verwendet werden.

Bevorzugte vernetzbare Gruppen Q umfassen Alkenylgruppen der folgenden Formel Q1, Dienylgruppen der folgenden Formel Q2, Alkinylgruppen der folgenden Formel Q3, Alkenyloxygruppen der folgenden Formel Q4, Dienyloxygruppen der folgenden Formeln Q5, Alkinyloxygruppen der folgenden Formel Q6, Acrylsäuregruppen der folgenden Formeln Q7 und Q8, Oxetangruppen der folgenden Formeln Q9 und Q10, Oxirangruppen der folgenden Formel Q 11 und Cyclobutangruppen der folgenden Formel Q12:

10		
	Q1	Q2
15		
	Q3	Q4
20		
	Q5	Q6
25		
	Q7	Q8
30		
	Q9	Q10



5

Die Reste R^{11} , R^{12} und R^{13} in den Formeln Q1 bis Q8 und Q11 sind bei jedem Auftreten, gleich oder verschieden, H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind die Reste R^{11} , R^{12} und R^{13} H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert-Butyl und ganz besonders bevorzugt H oder Methyl. Die verwendeten Indices haben die folgende Bedeutung: $s = 0$ bis 8; und $t = 1$ bis 8.

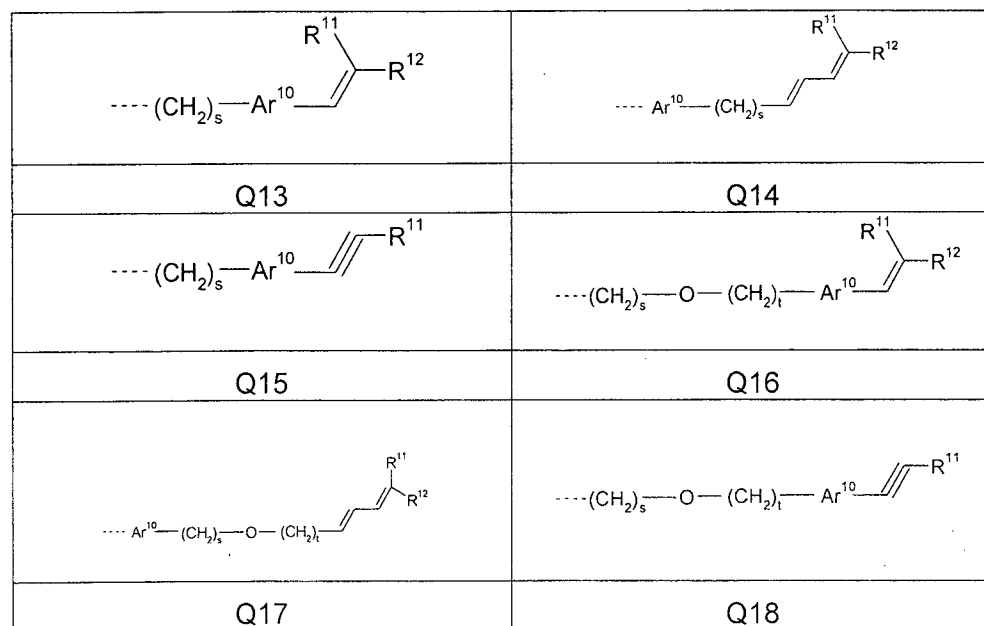
10

Die gestrichelte Bindung in den Formeln Q1 bis Q11 sowie die gestrichelten Bindungen in der Formel Q12 stellen die Anknüpfung der vernetzbaren Gruppe an die Struktureinheiten dar.

15

Die vernetzbaren Gruppen der Formeln Q1 bis Q12 können dabei direkt mit der Struktureinheit verknüpft sein, oder aber indirekt, über ein weiteres, mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem Ar^{10} , wie in den folgenden Formeln Q13 bis Q24 dargestellt:

20



25

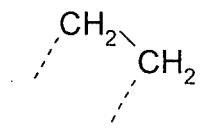
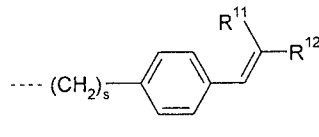
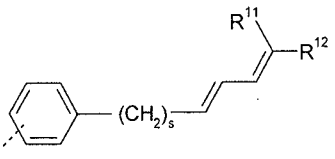
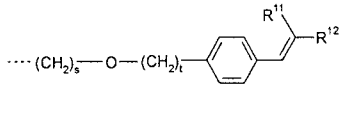
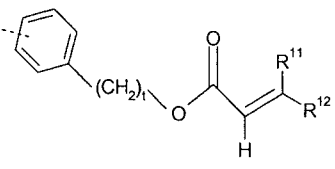
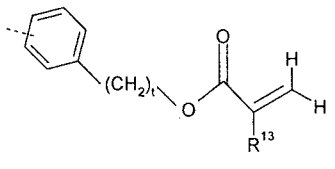
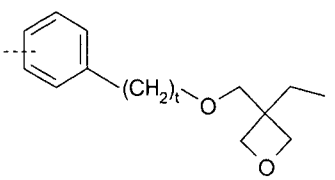
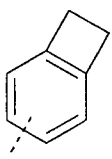
30

5		
	Q19	Q20
10		
	Q21	Q22
15		
	Q23	Q24

wobei Ar¹⁰ in den Formeln Q13 bis Q24 die gleichen Bedeutungen annehmen kann wie Ar¹.

Besonders bevorzugte vernetzbare Gruppen Q sind die folgenden:

20		
	Q1a	Q2a
25		
	Q4a	Q7a
30		
	Q7b	Q9a

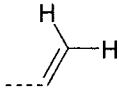
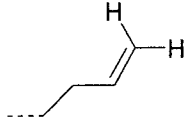
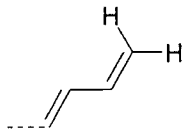
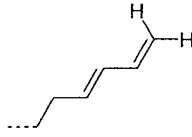
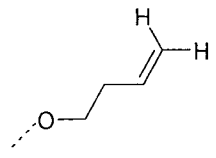
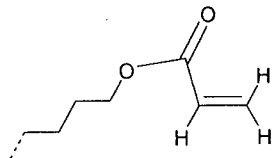
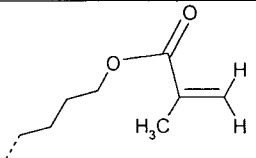
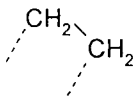
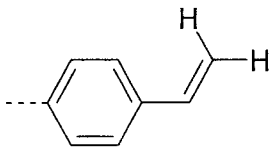
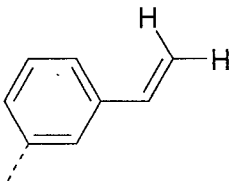
5		
	Q12a	Q13a
10		
	Q14a	Q16a
15		
	Q19a	Q19b
20		
	Q21a	Q24a

Die Reste R^{11} und R^{12} in den Formeln Q7a und Q13a bis Q19a sind bei jedem Auftreten, gleich oder verschieden, H oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind die Reste R^{11} und R^{12} Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert-Butyl und ganz besonders bevorzugt Methyl.

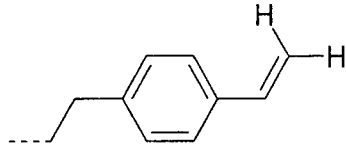
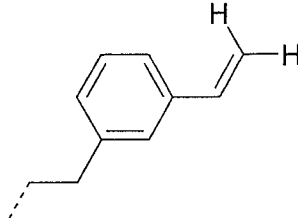
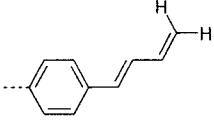
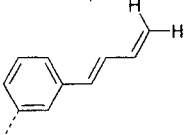
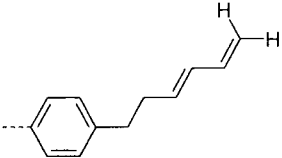
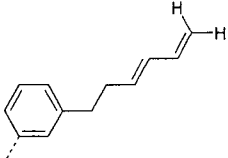
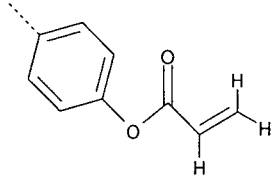
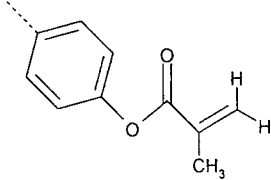
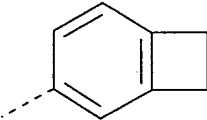
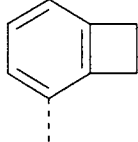
Der Rest R^{13} in den Formeln Q7b und Q19b ist bei jedem Auftreten eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen. Besonders bevorzugt ist der Rest R^{13} Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert-Butyl und ganz besonders bevorzugt Methyl.

Die verwendeten Indices haben die folgende Bedeutung: s = 0 bis 8 und t = 1 bis 8.

5 Ganz besonders bevorzugte vernetzbare Gruppen Q sind die folgenden:

		
10	<p style="text-align: center;">Q1b</p>	<p style="text-align: center;">Q1c</p>
		
	<p style="text-align: center;">Q2b</p>	<p style="text-align: center;">Q2c</p>
15		
	<p style="text-align: center;">Q4b</p>	<p style="text-align: center;">Q7c</p>
20		
	<p style="text-align: center;">Q7d</p>	<p style="text-align: center;">Q12b</p>
25		
	<p style="text-align: center;">Q13b</p>	<p style="text-align: center;">Q13c</p>

30

5		
	Q13d	Q13e
10		
	Q14b	Q14c
15		
	Q14d	Q14e
20		
	Q19c	Q19d
25		
	Q24b	Q24c

In den bevorzugten Gruppen Q1 bis Q24, in den besonders bevorzugten Gruppen Q1a bis Q24a sowie in den ganz besonders bevorzugten Gruppen Q1b bis Q24c stellen die gestrichelten Linien die Bindungen zu den Struktureinheiten dar. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang, dass die Gruppen Q12, Q12a, Q12b und Q24 jeweils zwei Bindungen zu zwei

benachbarten Ring-Kohlenstoffatomen der Struktureinheit aufweisen. Alle anderen vernetzbaren Gruppen weisen lediglich eine Bindung zu der Struktureinheit auf.

5 Der Anteil vernetzbarer Struktureinheiten liegt im Polymer im Bereich von 0,01 bis 50 mol%, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 30 mol%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 mol% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 15 mol%, bezogen auf 100 mol% aller copolymerisierten Monomere, die im Polymer als Struktureinheiten enthalten sind.

10 Die erfindungsgemäßen Polymere enthaltend Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu
15 Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

- 20 (A) SUZUKI-Polymerisation;
(B) YAMAMOTO-Polymerisation;
(C) STILLE-Polymerisation;
(D) HECK-Polymerisation;
(E) NEGISHI-Polymerisation;
(F) SONOGASHIRA-Polymerisation;
25 (G) HIYAMA-Polymerisation; und
(H) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und
30 aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in der WO 03/048225 A2, der WO 2004/037887 A2 und der WO 2004/037887 A2 im Detail beschrieben.

Die C-C-Verknüpfungen sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung; die C-N-Verknüpfung ist vorzugsweise eine Kupplung gemäß HARTWIG-BUCHWALD.

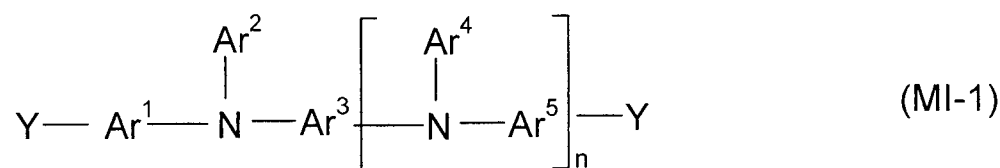
5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden.

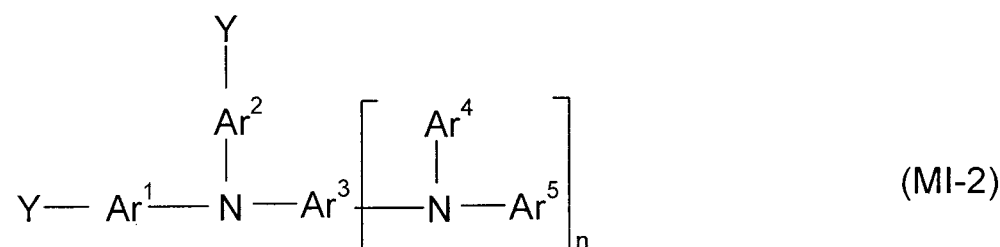
10

Zur Synthese der erfindungsgemäßen Polymere werden die entsprechenden Monomere der Formel (MI) benötigt,

15



20



25

wobei Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 und Ar^5 die in Bezug auf die Struktureinheit der Formel (I) angegebenen Bedeutungen annehmen kann.

30

Die Monomere der Formeln (MI-1) und (MI-2), die in den erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten der Formel (I-1) bzw. (I-2) führen, sind Verbindungen, die entsprechend substituiert sind und an zwei Positionen geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen. Diese Monomere der Formeln (MI-1) und (MI-2) sind somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Gruppe Y stellt, gleich oder verschieden, eine für eine

Polymerisationsreaktion geeignete Abgangsgruppe dar, so dass der Einbau der Monomerbausteine in polymere Verbindungen ermöglicht wird. Vorzugsweise stellt Y eine chemische Funktionalität dar, welche gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Klasse der Halogene, O-Tosylate, O-Triflate, O-Sulfonate, Borsäureester, teilfluorierten Silylgruppen, Diazoniumgruppen und zinnorganischen Verbindungen.

Das Grundgerüst der Monomerverbindungen lässt sich nach Standardmethoden funktionalisieren, beispielsweise durch Friedel-Crafts-Alkylierung oder -Acylierung. Weiterhin lässt sich das Grundgerüst nach Standardmethoden der organischen Chemie halogenieren. Die halogenierten Verbindungen lassen sich in zusätzlichen Funktionalisierungsschritten wahlweise weiter umsetzen. Beispielsweise können die halogenierten Verbindungen entweder direkt oder nach Überführung in ein Boronsäurederivat oder zinnorganisches Derivat als Ausgangsstoffe für die Umsetzung zu Polymeren, Oligomeren oder Dendrimeren eingesetzt werden.

Die genannten Methoden stellen lediglich eine Auswahl aus den dem Fachmann bekannten Reaktionen dar, welche dieser, ohne erfinderisch tätig zu werden, zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen einsetzen kann.

Die erfindungsgemäßen Polymere können als Reinsubstanz, aber auch als Mischung zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen verwendet werden. Als niedermolekulare Substanz versteht man in der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit einem Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 3000 g/mol, vorzugsweise 200 bis 2000 g/mol. Diese weiteren Substanzen können z.B. die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selbst emittieren. Als Mischung wird vor- und nachstehend eine Mischung enthaltend mindestens eine polymere Komponente bezeichnet. Auf diese Art können eine oder mehrere Polymerschichten bestehend aus einer Mischung (Blend) aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren mit einer Struktureinheit der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) und optional einem oder mehreren weiteren

Polymeren mit einer oder mehreren niedermolekularen Substanzen hergestellt werden.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Polymer Blend enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, sowie eine oder mehrere weitere polymere, oligomere, dendritische und/oder niedermolekulare Substanzen.

10 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder einem Polymer Blend in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 02/072714 A1, der WO 03/019694 A2 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

15 Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z.B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z.B. InkJet Printing).

20 Polymere enthaltend Struktureinheiten, die eine vernetzbare Gruppe Q aufweisen, eignen sich besonders zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen, z.B. durch thermische oder lichtinduzierte in-situ-Polymerisation und in-situ-Vernetzung, wie beispielsweise in-situ-UV-Photopolymerisation oder Photopatterning. Dabei können sowohl entsprechende Polymere in Reinsubstanz verwendet werden, es können aber auch Formulierungen oder Mischungen dieser Polymere wie oben
25 beschrieben verwendet werden. Diese können mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln verwendet werden. Geeignete Materialien, Verfahren und Vorrichtungen für die oben beschriebenen Methoden sind z.B. in der WO 2005/083812 A2 beschrieben. Mögliche Bindemittel sind beispielsweise Polystyrol, Polycarbonat, Poly(meth)acrylate, Polyacrylate, Polyvinylbutyral und ähnliche, optoelektronisch
30 neutrale Polymere.

Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-
5 tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon, α -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzyl
10 ether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethylether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Tripropylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder
15 Mischungen dieser Lösungsmittel.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung eines Polymers, das Struktureinheiten enthält, die eine vernetzbare Gruppe Q aufweisen, zur Herstellung eines vernetzten Polymers. Die vernetzbare Gruppe, die besonders bevorzugt eine
20 Vinylgruppe oder Alkenylgruppe ist, wird vorzugsweise durch die WITTIG-Reaktion oder eine WITTIG-analoge Reaktion in das Polymer eingebaut. Ist die vernetzbare Gruppe eine Vinylgruppe oder Alkenylgruppe, so kann die Vernetzung durch radikalische oder ionische Polymerisation stattfinden, wobei diese thermisch oder durch Strahlung induziert werden kann. Bevorzugt ist die radikalische Polymerisation, die thermisch induziert wird,
25 vorzugsweise bei Temperaturen von weniger als 250°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von weniger als 200°C.

Wahlweise wird während des Vernetzungsverfahrens ein zusätzliches Styrol-Monomer zugesetzt, um einen höheren Grad der Vernetzung zu erzielen. Vorzugsweise ist der Anteil des zugesetzten Styrol-Monomers im
30 Bereich von 0,01 bis 50 mol%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 mol%, bezogen auf 100 mol% aller copolymerisierten Monomere, die im Polymer als Struktureinheiten enthalten sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten Polymers, das folgende Schritte umfasst:

- 5
- (a) Bereitstellen von Polymeren, die Struktureinheiten enthalten, die eine oder mehrere vernetzbare Gruppen Q aufweisen; und
 - (b) Radikalische oder ionische Vernetzung, vorzugsweise radikalische Vernetzung, die sowohl thermisch als auch durch Strahlung, vorzugsweise thermisch, induziert werden kann.

10 Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten vernetzten Polymere sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Auf diese Weise lassen sich definierte Schichtdicken herstellen, die auch durch das Aufbringen nachfolgender Schichten nicht wieder gelöst bzw. angelöst werden.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein vernetztes Polymer, das durch das zuvor genannte Verfahren erhältlich ist. Das vernetzte Polymer wird - wie vorstehend beschrieben - vorzugsweise in Form einer vernetzten Polymerschicht hergestellt. Auf die Oberfläche einer solchen vernetzten Polymerschicht kann aufgrund der Unlöslichkeit des vernetzten Polymers in sämtlichen Lösungsmitteln eine weitere Schicht aus einem Lösungsmittel mit den oben beschriebenen Techniken aufgebracht werden.

20

Die vorliegende Erfindung umfasst auch sogenannte Hybridvorrichtungen, in der eine oder mehrere Schichten, die aus Lösung prozessiert werden, und Schichten, die durch Aufdampfen von niedermolekularen Substanzen hergestellt werden, vorkommen können.

25 Die erfindungsgemäßen Polymere können in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen bzw. zu deren Herstellung verwendet werden.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organischen Feld-Effekt-

5 Transistoren (OFETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Dünnschichttransistoren (TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen photovoltaischen (OPV) Elementen oder Vorrichtungen oder organischen Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED).

10 Im Fall der zuvor genannten Hybridvorrichtung spricht man in Verbindung mit organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen von kombinierten PLED/SMOLED (Polymeric Light Emitting Diode/Small Molecule Organic Light Emitting Diode) Systemen.

15 Wie OLEDs hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und wird beispielsweise als allgemeines Verfahren ausführlich in der WO 2004/070772 A2 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten OLEDs oder Displays.

20 Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

25 Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in OLEDs, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner elektronische oder optoelektronische Bauteile, vorzugsweise organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs),

organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische
Dünnschichttransistoren (TFTs), organische Solarzellen (O-SCs), organische
Laserdioden (O-Laser), organische photovoltaische (OPV) Elemente oder
Vorrichtungen und organische Photorezeptoren (OPCs), besonders
5 bevorzugt organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, mit einer oder
mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven
Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die
aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht, eine
Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

10 Im vorliegenden Anmeldungstext und auch in den im Weiteren folgenden
Beispielen wird hauptsächlich auf die Verwendung der erfindungsgemäßen
Polymere in Bezug auf OLEDs und entsprechende Displays abgezielt.
Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann
ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen
15 Polymere als Halbleiter auch für die weiteren, oben beschriebenen
Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen zu benutzen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie
einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale,
Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zu Grunde
liegenden definierten Verbindungen auch auf andere, nicht im Detail
20 aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende
Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges
gesagt wird.

25

30

Beispiele:**Teil A: Synthese der Monomere**

5 Alle Synthesen werden in einer Argon-Atmosphäre und in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt, soweit nichts anderes beschrieben wird.

A1 Herstellung von Vorstufen**A1.1 Herstellung von 3-Chlor-3,7-dimethyloctan**

10



15

100 ml (522 mmol) 3,7-Dimethyloctanol (CAS 78-69-3) werden vorgelegt, mit 0.2 ml (2 mmol) Pyridin versetzt und auf -5°C abgekühlt. 45.6 ml (628 mmol) Thionylchlorid werden unter Rühren so zugetropft, daß die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Entstehendes HCl- und SO_2 -Gas wird mit einem Argon-Strom aus der Apparatur getrieben und über einen Wasserturm abgeleitet. Nach beendeter Zugabe wird 2 h gerührt, dann wird die Kühlung entfernt und für 12 h nachgerührt. Über eine Vigreux-Kolonne (etwa 10 cm Länge) wird bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck zunächst überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert. Dann wird das Produkt bei 2 mbar und einer Kopftemperatur von $60\text{-}65^{\circ}\text{C}$ fraktioniert destilliert. Man erhält 88.9 g (96% der Theorie) des Produkts als farbloses Öl.

20

A1.2 Herstellung der alkylierten Aromaten Alk1 bis Alk3

25

Die Herstellung alkylierter Aromaten erfolgt mittels Friedel-Crafts-Reaktion gemäß der im folgenden beispielhaft beschriebenen Verfahren A und B.

Verfahren A:

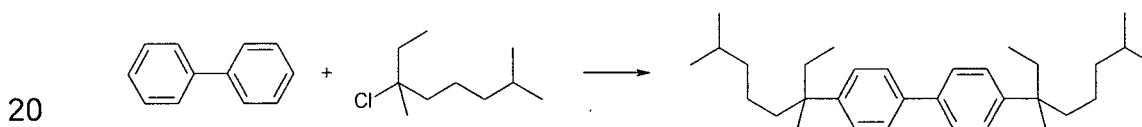
Alkylierung mit *t*-Butylchlorid zu 4,4'-Di-*t*-butylbiphenyl (Alk1)

30



613 g Biphenyl (3.975 mol) werden in 2.5 l Dichlormethan gelöst und mit 24.5 g (0.15 mol) Eisen(III)chlorid versetzt. Bei Raumtemperatur werden unter kräftigem Rühren 1227 ml *t*-Butylchlorid (11.130 mol) innerhalb von 3 h zugetropft. Entstehendes HCl-Gas wird dabei mit einem Argon-Strom aus der Apparatur getrieben und über einen Waschturm abgeleitet. Nach vollständiger Zugabe wird die Mischung für 4 h zum Rückfluß erhitzt. Dann wird die Heizung entfernt und für weitere 12 h nachgerührt. Die Mischung wird über etwa 750 g Kieselgel filtriert, das mit etwa 500 ml Dichlormethan nachgewaschen wird. Die gelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer vollständig vom Lösungsmittel befreit, der verbleibende orangefarbene Feststoff wird mit etwa 2 l Ethanol bei 60°C ausgerührt. Die Mischung wird für 1 h auf 0°C abgekühlt, dann wird der Feststoff abgesaugt und zweimal mit je 300 ml kaltem Ethanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuumtrockenschrank verbleiben 827 g (78% der Theorie) als hellgelber kristalliner Feststoff.

15 Verfahren B:
Alkylierung mit 3-Chlor-3,7-dimethyloctan zu Di-(3,7-dimethyloctan-3-yl)-biphenyl (Alk2)



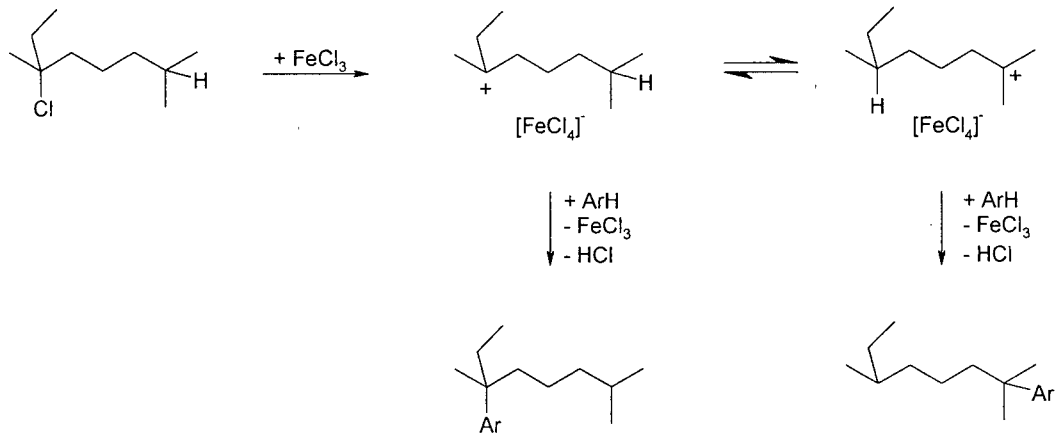
24.7 g (160 mmol) Biphenyl und 26.0 g (160 mmol) Eisen(III)chlorid werden ohne Lösungsmittel vorgelegt, mit einem KPG-Rührer durchmischt. Unter Kühlung mit einem Eisbad werden 85.0 g (480 mmol) 6-Chlor-3,7-dimethyloctan innerhalb von 30 min zugetropft, wobei das Gemisch zunehmend besser rührbar wird. Entstehendes HCl-Gas wird dabei mit einem Argon-Strom aus der Apparatur getrieben und über einen Waschturm abgeleitet. Nach vollständiger Zugabe wird noch 4 h gerührt und dann mit etwa 100 ml Heptan versetzt. Die Suspension wird über etwa 30 g Kieselgel filtriert, das mit etwa 500 ml Heptan nachgewaschen wird. Die hellgelbe Lösung wird am Rotationsverdampfer vollständig vom Lösungsmittel befreit, es verbleibt ein gelbes Öl. Dieses wird über eine Destillationsbrücke ohne Kühlung bei 10⁻² mbar und einer Kopftemperatur von bis zu 170°C von überschüssigem

3-Chlor-3,7-dimethyloctan und monosubstituiertem Biphenyl befreit. Gegebenenfalls können auch geringe Mengen von nicht umgesetztem Biphenyl in der Brücke kristallisieren. Im Sumpf verbleiben 54.9 g (79% der Theorie als Isomerengemisch) als gelbes Öl.

5

Eine GC-MS Analyse von Alk2 zeigt drei Verbindungen im Verhältnis von etwa 60:35:5 Flächenprozent der Peaks im GC mit der für das Produkt zu erwartenden Masse. NMR-Spektroskopie und die intermediär anzunehmenden tertiären Carbokationen während der Alkylierung machen die folgenden Substitutionsmuster wahrscheinlich (Stereoisomere werden vernachlässigt).

10



15

20

Daher sollen nachfolgend die abgebildeten C₁₀-Alkylsubstituenten stellvertretend für die möglichen Isomere und/oder deren Gemische in beliebiger prozentualer Zusammensetzung stehen.

In analoger Weise kann Fluoren zu Alk3 alkyliert werden:

25

Bezeichnung Produkt	Edukt	Produkt	Verfahren Ausbeute
Alk3			A 82%

30

A1.3 Herstellung der Bromide Bro1 bis Bro5

A1.3.1 Bromierung der Verbindungen Alk1 bis Alk3

Herstellung von 2-Brom-4,4'-di-*t*-butylbiphenyl (Bro1)

5

54.9 g (126 mmol) 4,4'-Di-*t*-butylbiphenyl werden in 120 ml gelöst. 12.9 ml (253 mmol) Brom in 40 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 15 min zugetropft, wobei die Mischung zu sieden beginnt. Es wird noch 3 h zum Rückfluß erhitzt. Dann wird die Mischung auf 0°C abgekühlt und unter kräftigem Rühren mit 50 ml gesättigter wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung versetzt und 15 min nachgerührt. Die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit gesättigter wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung und zweimal mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 50 ml Heptan aufgenommen und über etwa 50 g Kieselgel filtriert, das mit 100 ml Heptan nachgewaschen wird. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in einer Kurzwegdestillation bei 10^{-3} mbar und einer stufenweise erhöhten Manteltemperatur von bis zu 180°C gereinigt. Es verbleiben 60.6 g (81% der Theorie) als gelblicher Feststoff.

20

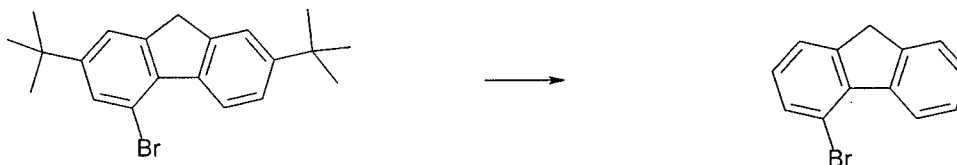
In analoger Weise können die Bromide Bro2 und Bro3 dargestellt werden:

Bez. Produkt	Edukt	Produkt	Ausbeute
Bro2			70%
Bro3			84%

30

A1.3.2 Herstellung von Bro4

5 4-Brom-2,7-di-*t*-butylfluoren (Bro3) kann gemäß Bull. Chem. Soc. Jpn. **1986**, 59, 97-103 zu 4-Bromfluoren (Bro5) dealkyliert werden:



10

A1.3.3 Herstellung von Bro5

4-Brom-fluoren (Bro4) kann analog zu Organometallics **2013**, 32, 460-467 mit 1-Iodoctan (CAS 629-27-6) zu 4-Brom-9,9-di-*n*-octylfluoren (Bro5) alkyliert werden. Die Ausbeute beträgt 87%

15



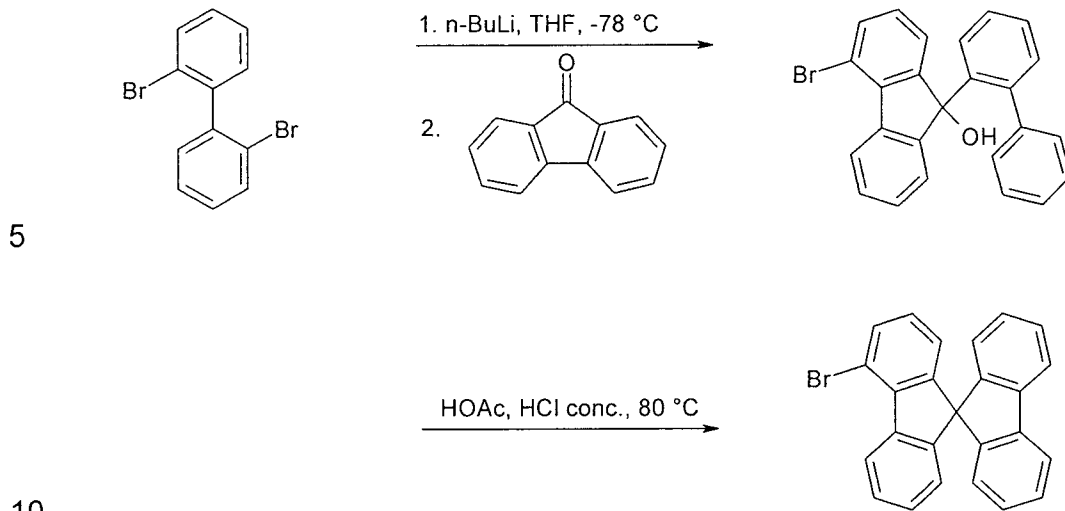
20

A1.5 Herstellung der Spirobifluorene Spi1 bis Spi3

4-Brom-9,9'-spirobifluoren (Spi1) kann analog zu Organic Letters **2009**, 11, 2607-2610 nach folgendem Schema mit einer Ausbeute von 77% über beide Stufen hergestellt werden.

25

30



In einem analogen Verfahren können durch Reaktion von 4,4'-dialkylsubstituiertem 2-Brombiphenyl und 4-Bromfluoren-2-on 2',7'-dialkylierte 4-Brom-9,9-spirobifluorene hergestellt werden, wie beispielhaft für die Verbindungen Spi2 und Spi3 gezeigt:

15

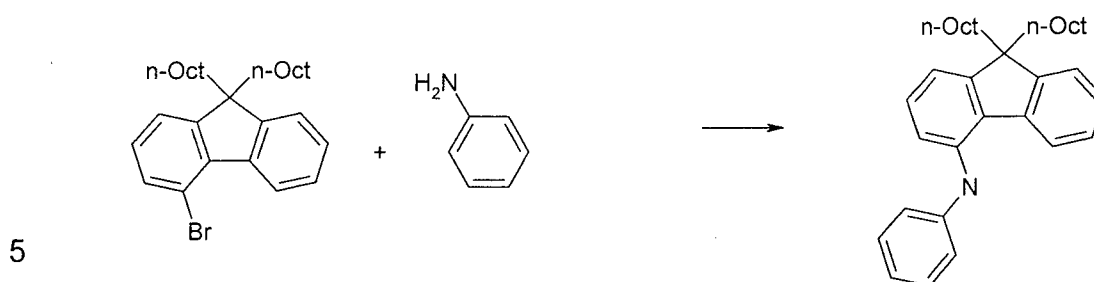
Bez. Produkt	Edukt Bromid	Edukt Fluoren-2-on	Produkt	Ausbeute
Spi2		 CAS 4269-17-4		85%
Spi3				68%

20

25

A1.6 Synthese von diarylaminen ArA1 und ArA2:

30 A1.6.1 Synthese von ArA1:

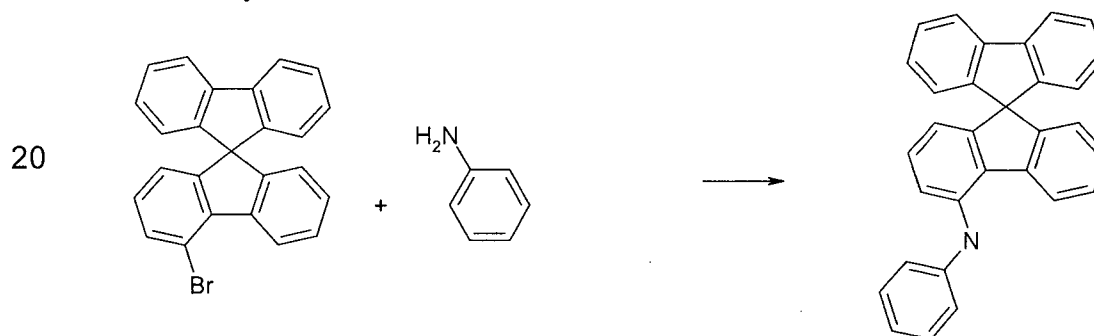


60.0 g (220 mmol) Bro5 werden in 0,8 l getrocknetem Toluol gelöst, 20.5 g (220 mmol) Anilin und 42 g (0.44 mol) Natrium *tert*-butoxid werden sukzessive zugegeben und die Lösung mit Stickstoff gesättigt. 1.8 g (2.2 mmol) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichloropalladium(II) werden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluß 24 Stunden gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Die Filtrate werden eingeeengt und über Kieselgel mit einer Mischung Toluol-Heptan : 1-1 als Laufmittel gesäult. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt und der Rückstand abschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es verbleiben 51.4 g (82% der Theorie) als zähes Öl.

10

15

A1.6.2 Synthese von ArA2:

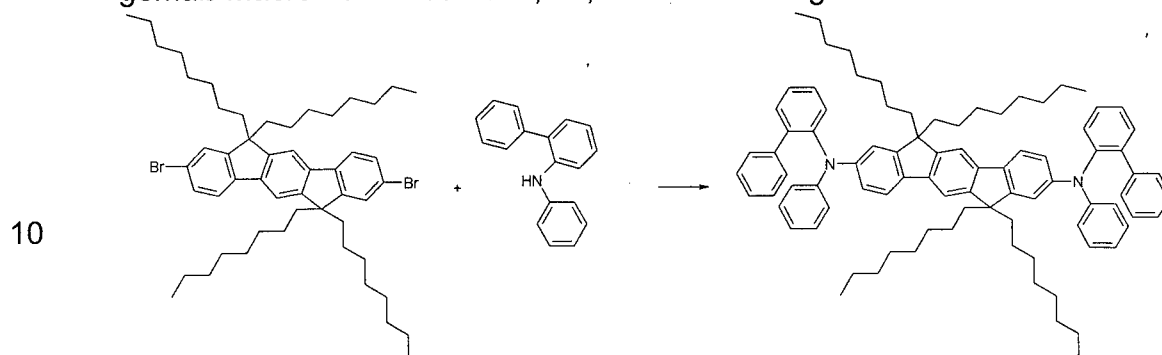


25 50.0 g (126 mmol) Spi1 werden in 0,5 l getrocknetem Toluol gelöst, 11.8 g (126 mmol) Anilin und 24.3 g (253 mmol) Natrium *tert*-butoxid werden sukzessive zugegeben und die Lösung mit Stickstoff gesättigt. 1.0 g (1.2 mmol) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichloropalladium(II) werden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluß 24 Stunden gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Die Filtrate werden eingeeengt, mit Ethanol heiß verrührt, und in Essigester umkristallisiert. Der Feststoff wird abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es verbleiben 40.2 g (78% der Theorie) als weißer Feststoff.

30

A1.6 Herstellung der Triarylamine Mo1.A, Mo4.A, Mo6.A, Mo11.A, Mo13.A und Mo15.A

5 2,8-Dibromo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren kann gemäß *Macromolecules* **2000**, 33, 2016-2020 hergestellt werden.



Verfahren A:

15 30.0 g (34.9 mmol) 2,8-Dibromo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydro-indeno[1,2-b]fluoren werden in 0.3 l getrocknetem Toluol gelöst, 18.1 g (72.6 mmol) Biphenyl-2-yl-phenyl-amine (CAS 35887-50-4), 36.7 g (111 mmol) Cäsiumcarbonat und 0.32 g (1.4 mmol) Palladium(II)acetat werden als Feststoff sukzessive zugegeben und die Lösung mit Stickstoff gesättigt. 2.8 ml (2.8 mmol) Tri-*t*-butylphosphin-Lösung (1 M in Toluol) werden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluß 24 Stunden gerührt.

20 Der Feststoff wird abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Die Filtrate werden eingeeengt, mit Ethanol heiß verrührt, abgesaugt und zusammen mit dem ausgefallenen Feststoff im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es verbleiben 25 28.3 g (68% der Theorie) als gelber Feststoff.

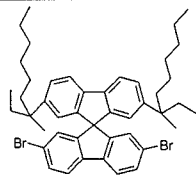
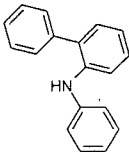
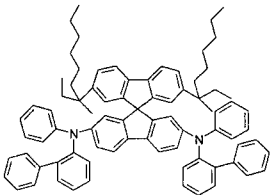
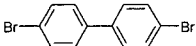
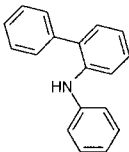
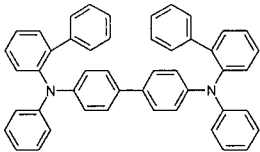
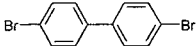
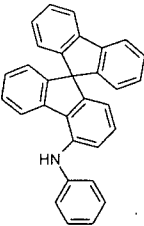
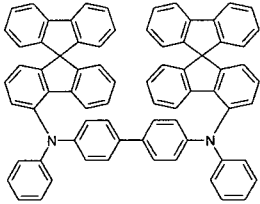
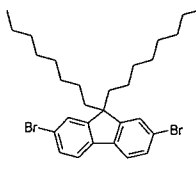
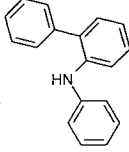
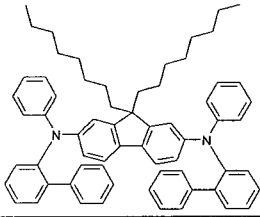
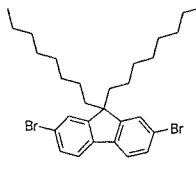
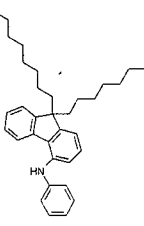
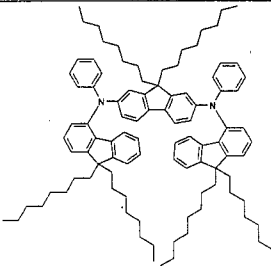
Verfahren B:

Für Verbindungen, die auch nach längerem Rühren mit Ethanol (bis zu 24 h) nicht als Feststoff oder nach Umkristallisation nicht in ausreichender Reinheit anfallen, wird eine säulenchromatographische Reinigung über 30 Kieselgel (etwa 20 g pro Gramm Substanz) mit Toluol als Laufmittel durch-

geführt. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt und abschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analog zu den beschriebenen Verfahren können folgende Verbindungen hergestellt werden:

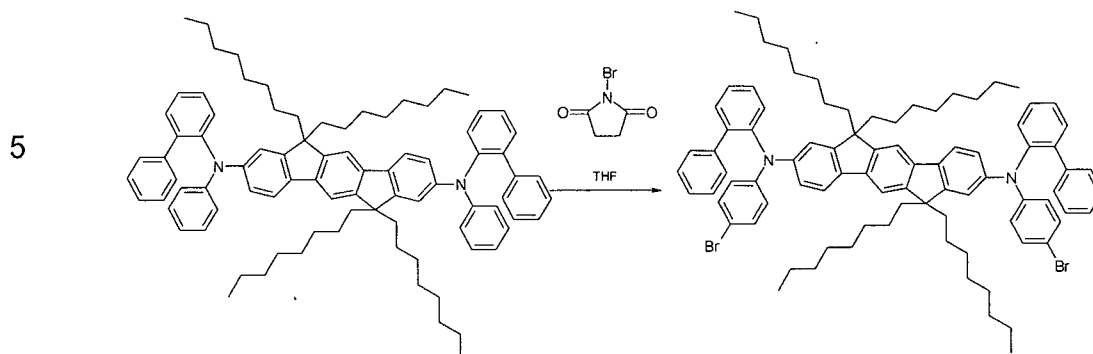
5

Bez. Produkt	Edukt Bromid	Edukt Amin	Produkt	Ausbeute
10 Mo4.A	 WO 02/077060 A1			A 74%
15 Mo6.A	 CAS 92-86-4			B 81%
Mo11.A				A 78%
20 Mo13.A	 CAS 198964-46-4			B 93%
25 Mo15.A				B 76%

30

A2. Herstellung der erfindungsgemäßen Bis-triarylamine mit 4-Bromphenyl-Resten Mo1.Br, Mo4.Br, Mo6.Br, Mo11.Br, Mo13.Br, Mo15.Br

Verfahren A: Herstellung von Mo1.Br



10 28.3 g (23 mmol) 2,8-Di[(biphenyl-2-yl)-phenyl-amino]-6,6,12,12-tetraoctyl-6H,12H-indeno[1,2-b]fluorene (Mo1.A) werden in 0.7 l getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und auf 0°C abgekühlt. 8.5 g (47 mmol) N-Brom-succinimid werden als Feststoff portionsweise zugegeben und die Lösung bei 20°C 14 Stunden gerührt.

15 Die Reaktionsmischung wird eingeeengt. Der Rückstand wird in Ethanol heiß verrührt. Der Feststoff wird filtriert und dreimal in Ethylacetat umkristallisiert (jeweils 0.8 l). Nach Absaugen des Feststoffs und Trocknen im Vakuum-trockenschrank wird dieser bei 10⁻⁵ mbar und 180 °C getempert, um Reste von Lösungsmitteln und flüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Man

20 erhält 22.0 g (71% der Theorie) des Produkts als gelbes Pulver mit einer Reinheit von 99.8% nach HPLC.

Verfahren B:

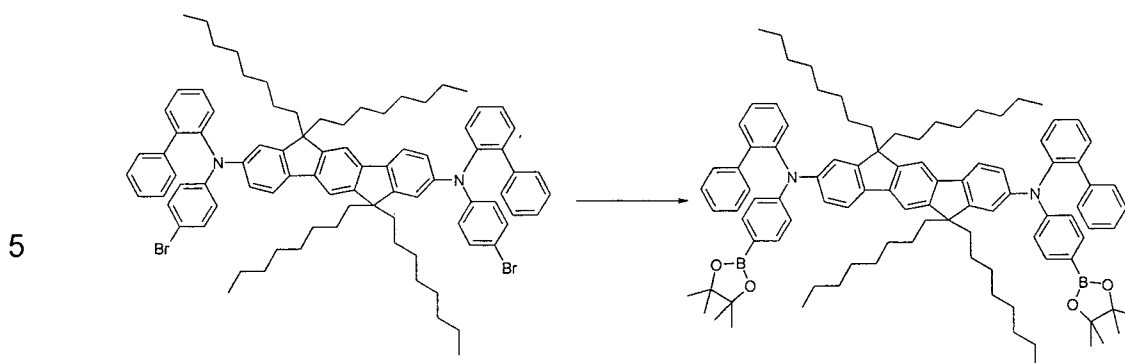
25 Für Verbindungen, die auch nach längerem Rühren mit Ethanol (bis zu 24 h) nicht als Feststoff oder nach Umkristallisation nicht in ausreichender Reinheit anfallen, wird eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (etwa 20 g pro Gramm Substanz) mit Toluol als Laufmittel durchgeführt. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt und abschließend bei 10⁻⁵ mbar und 180 °C getempert, um Reste von Lösungsmitteln und flüchtige Verunreinigungen zu entfernen.

30 Analog zu den beschriebenen Verfahren können folgende Verbindungen hergestellt werden:

Monomer	Edukt	Produkt	Verfahren Ausbeute (Reinheit HPLC)
5 Mo4.Br			A 62% (99.0%)
10 Mo6.Br			A 65% (99.8%)
15 Mo11.Br			A 65% (98.9%)
20 Mo13.Br			B 84% (99.8%)
25 Mo15.Br			B 85% (99.4%)

A3. Herstellung der erfindungsgemäße Bis-triarylamine mit 4-Pinacolatoboranyl-phenyl Resten Mo1.Bo, Mo4.Bo, Mo6.Bo, Mo11.Bo, Mo13.Bo, Mo15.Bo

Verfahren A: Herstellung von Mo1.Bo



10 22.0 g (16.3 mmol) 2,8-Di[(biphenyl-2-yl)-(4-Bromphenyl)-amino]-6,6,12,12-tetraoctyl-6H,12H-indeno[1,2-b]fluoren (Mo1.Br), 8.8 g (35 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 8.0 g (82 mmol) Kaliumacetat werden in 200 ml Dioxan vorgelegt. Das Gemisch wird mit Argon gesättigt, mit 0.38 g (0.69 mmol) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen und 0.15 g (0.69 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und für 14 h zum Rückfluß erhitzt. Nach

15 Abkühlen auf Raumtemperatur wird über etwa 50 g Celite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt. Der verbleibende dunkelbraune Rückstand wird mit etwa 150 ml Heptan aufgenommen und für 3 h kräftig gerührt. Nach Absaugen wird der Feststoff aus zwei ineinandergesteckten Extraktionshülsen in einem kontinuierlichen Heißextraktor ohne Adsorptionsmittel mit etwa 200 ml Heptan etwa 16 h

20 extrahiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt und die Mutterlauge am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Beide Feststoffe werden vereinigt und in etwa 150 ml Heptan aufgenommen. Man erhitzt die Suspension zum Rückfluß und tropft bis zur vollständigen Lösung Toluol zu (etwa 40 ml). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gebildete Feststoff abgesaugt und erneut wie beschrieben umkristallisiert. Nach Absaugen des Feststoffs und Trocknen im

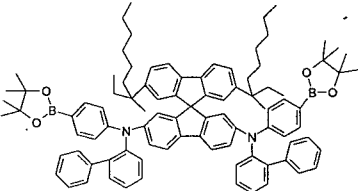
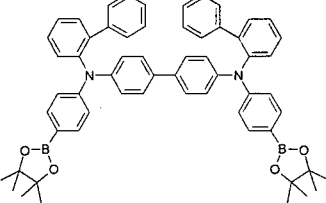
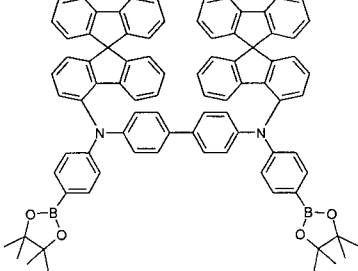
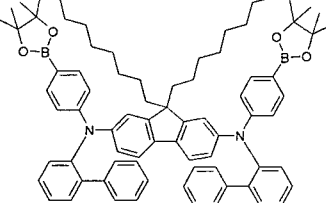
25 Vakuumtrockenschrank wird dieser bei 10^{-5} mbar und 200 °C getempert, um Reste von Lösungsmitteln und flüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Es verbleiben 11.7 g (50% der Theorie) als gelber Feststoff mit einer Reinheit von 99.8% nach HPLC.

30 Verfahren B:

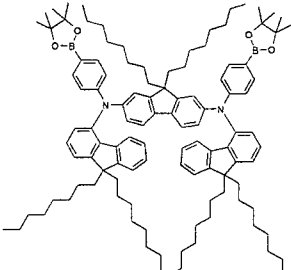
Für Verbindungen, die auch nach längerem Rühren mit Heptan (bis zu 24 h) nicht als Feststoff oder nach Umkristallisation nicht in ausreichender

Reinheit anfallen, wird eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (etwa 20 g pro Gramm Substanz) mit Toluol als Laufmittel durchgeführt. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt und abschließend wird der Rückstand bei 10^{-5} mbar und 180 °C getempert, um Reste von Lösungsmitteln und flüchtige Verunreinigungen zu entfernen.

Analog zu den beschriebenen Verfahren können folgende Verbindungen hergestellt werden:

Monomer	Edukt	Produkt	Verfahren Ausbeute (Reinheit HPLC)
Mo4.Bo	Mo4.Br		A 55% (99.5%)
Mo6.Bo	Mo6.Br		A 68% (99.8%)
Mo11.Bo	Mo11.Br		A 52% (99.6%)
Mo13.Bo	Mo13.Br		B 47% (98.9%)

5

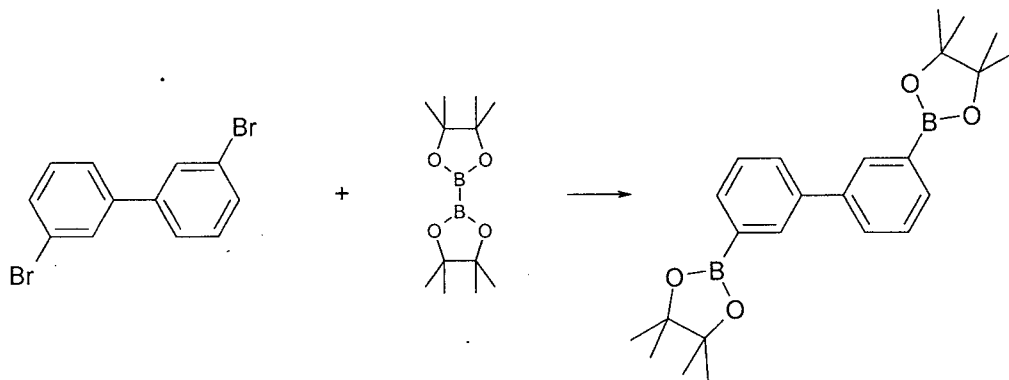
Mo15.Bo	Mo15.Br		B 33% (98.4%)
---------	---------	--	---------------------

A4. Herstellung der weiteren eingesetzten Monomere Mo7.Bo, Mo8.Bo, Mo9.Br, Mo9.Bo, Mo12.Br, Mo12.Bo und Mo16.Bo

10

A4.1 Herstellung von 3,3'-Bis(pinacolatoboranyl)biphenyl (Mo7.Bo)

15



20

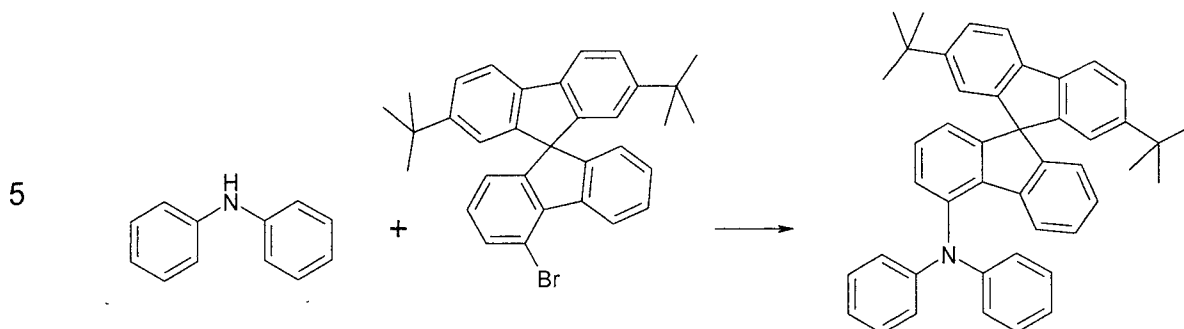
100.0 g (321 mmol) 3,3'-dibromo-1,1'-biphenyl (CAS 16400-51-4), 244.2 g Bis(pinacolato)diboran (963 mmol), 125.8 g (1.3 mol) Kaliumacetat und 5.24 g (6 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) werden in 1 l Tetrahydrofuran unter kräftigem Rühren für 2 Tage zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende Feststoff in Acetonitril umkristallisiert. Der dabei entstehende Feststoff wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und anschließend bei 140 °C und einem Druck von 10^{-5} mbar sublimiert. Man erhält 55.7 g (43% der Theorie) des Produkts als farbloses Pulver mit einer Reinheit von 99.7% nach HPLC.

25

30

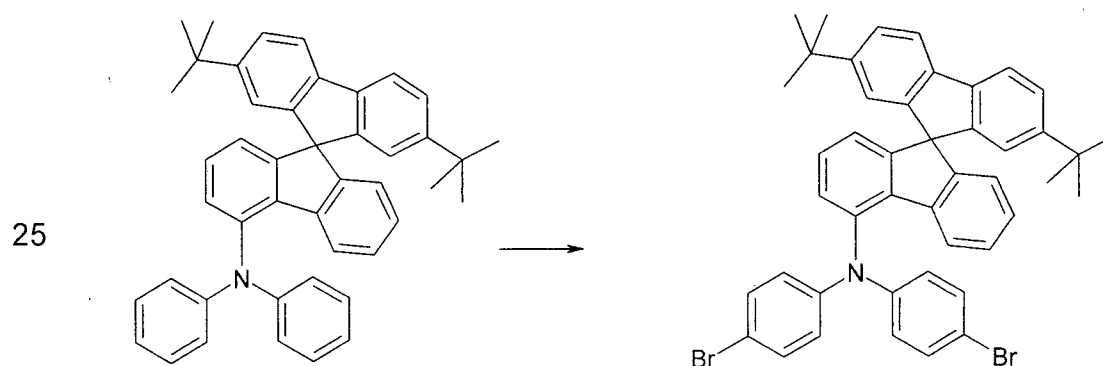
A4.2 Herstellung von Mo8.Br

Stufe 1: Herstellung von Mo8.A



10 50.7 g (100 mmol) Spi2, 16.9 g (100 mmol) Diphenylamin und 14.4 g
 (150 mmol) Natrium-*t*-butylat werden in 0.4 l Toluol suspendiert. Das
 Gemisch wird mit Argon gesättigt, mit 2 ml (2 mmol) Tri-*t*-butylphosphin (1M
 in Toluol) und 0.2 g (1 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und für 6 h zum
 15 Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden feste
 Bestandteile abfiltriert; die organische Phase wird dreimal mit je 100 ml
 Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsver-
 dampfer vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff wird zwei-
 mal mit je 50 ml Heptan für 30 min gerührt, abfiltriert und im Vakuum-
 trockenschrank getrocknet. Es verbleiben 54.8 g (92% der Theorie) als
 beigefarbener Feststoff.

20 Stufe 2: Herstellung von Mo8.Br



30 54.8 g (92 mmol) Mo8.A werden in 600 ml THF vorgelegt und auf 0 °C
 gekühlt. Dann werden unter kräftigem Rühren portionsweise 32.7 g
 (184 mmol) *N*-Bromsuccinimid als Feststoff so zugegeben, daß die
 Temperatur der Mischung 5 °C nicht übersteigt. Die Kühlung wird entfernt

und die Mischung weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der Rückstand wird in etwa 350 ml Toluol gelöst, über Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1) filtriert und erneut am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Der verbleibende Feststoff wird dreimal aus etwa 1 l Heptan umkristallisiert. Reste von Succinimid werden durch mehrfaches warmes Ausrühren des Feststoffs mit Ethanol entfernt werden. Nach Absaugen und Trocknen im Vakuumtrockenschrank wird dieser zweimal bei 10^{-5} mbar und $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ fraktioniert sublimiert. Es verbleiben 43.0 g (62% der Theorie) als farbloser glasartiger Feststoff mit einer Reinheit von 99.9% nach HPLC.

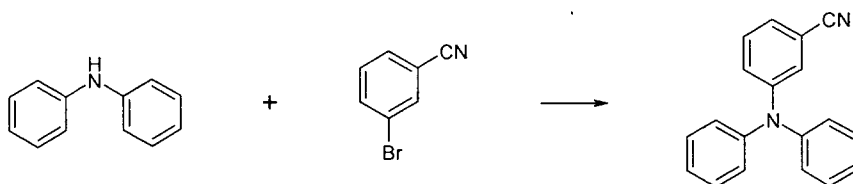
5

10

A4.3 Herstellung von Mo9.Br

Stufe 1:

15



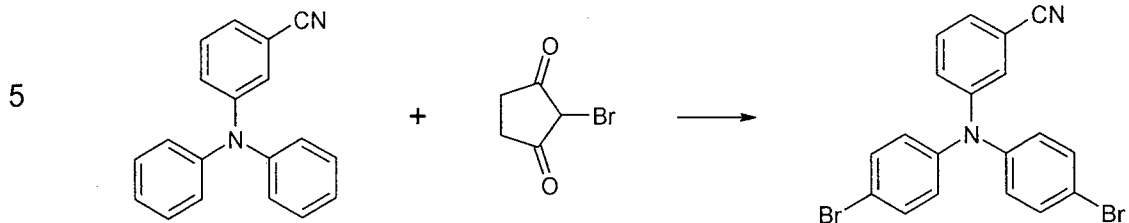
20

25

50.0 g (295 mmol) Diphenylamin werden mit 64.5 g (355 mmol) 3-Brombenzonitril, 20 ml (20 mmol) Tri-*t*-butylphosphin-Lösung (1M in Toluol) 2.65 g (11 mmol) Palladium(II)acetat und 85.2 g (886 mmol) Natrium-*t*-butylat in 1000 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren für 15 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die organische Phase dreimal mit jeweils 1000 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der verbleibende Feststoff wird mit etwa 400 ml Heptan in einem kontinuierlichen Heißextraktor über ein Bett aus Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1) extrahiert. Nach Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, zweimal mit etwa 200 ml Heptan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es verbleiben 53.0 g (66% der Theorie) als schwach gefärbter Feststoff.

30

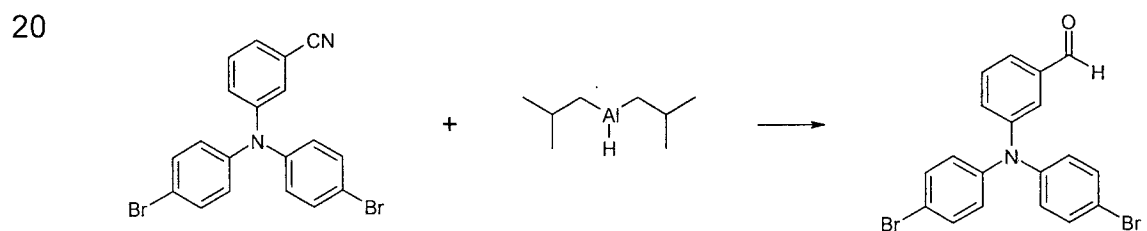
Stufe 2:



10 53.0 g (196 mmol) 3-Diphenylaminobenzonitril werden in 500 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren werden 69.8 g (392 mmol) *N*-Bromsuccinimid als Feststoff portionsweise so zugegeben, daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Die Kühlung wird entfernt und die Mischung 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in möglichst wenig Essigester gelöst. Die Lösung wird dreimal mit etwa 500 ml wäßriger Natriumhydroxid-Lösung (5%) und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird bis zur Trockne eingeeengt. Es verbleiben 70.8 g (84% der Theorie) als farbloser Feststoff.

15

Stufe 3:



25 70.8 g (165 mmol) 3-[Bis-(4-bromophenyl)]-benzonitril werden in 700 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf -78 °C gekühlt. 174 ml (174 mmol) einer 1M Lösung von Di-iso-butylaluminiumhydrid in Toluol werden so zuge-
 30 tropft, dass die Temperatur -50 °C nicht übersteigt. Man entfernt die Kühlung, läßt das Gemisch auf 10 °C aufwärmen und kühlt erneut auf -10 °C ab. Nach Zugabe von 175 ml Tetrahydrofuran wird zügig mit einer Mischung aus 43 g konzentrierter Schwefelsäure und 175 ml Wasser versetzt und für 12 Stunden ohne weitere Kühlung gerührt. Das Gemisch wird mit

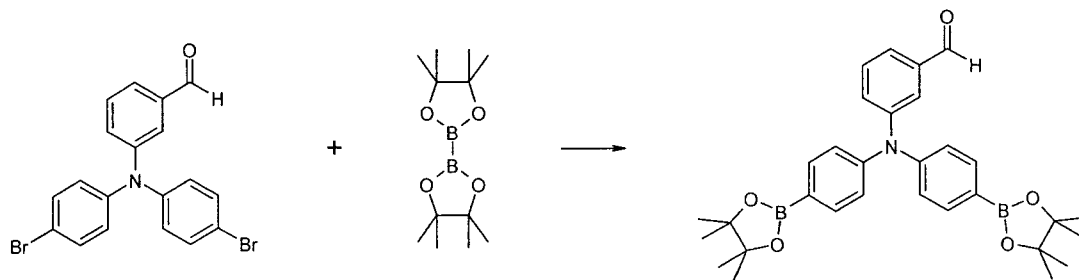
wäßriger Natronlauge neutral gestellt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit etwa 350 ml Wasser und einmal mit 350 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Dabei verbleibt ein gelbes Öl, das innerhalb von 24 Stunden kristallisiert. Der Feststoff wird mit etwa 300 ml Heptan in einem kontinuierlichen Heißextraktor über ein Bett von Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe 1) extrahiert und nach Abkühlen abfiltriert. Es wird dreimal aus Isopropanol umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum verbleiben 13.0 g (18% der Theorie) als gelber Feststoff.

5

10

A4.4 Herstellung von Mo9.Bo

15



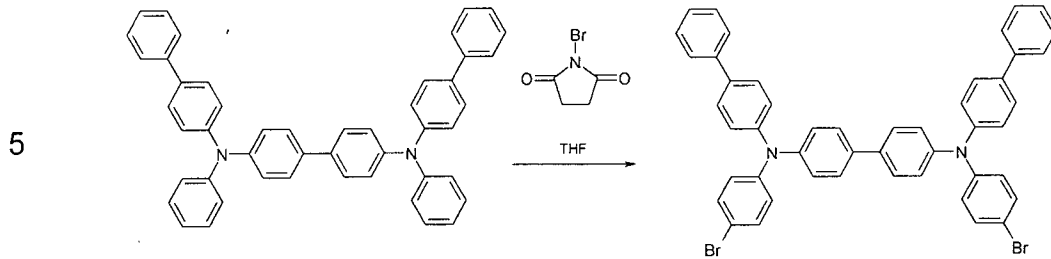
20

25

13.0 g (30 mmol) 3-[Bis-(4-bromophenyl)amino]benzaldehyd, 33.7 g (137 mmol) Bis(pinacolato)diboran, 14.8 g (151 mmol) Kaliumacetat, 0.27 g (1.2 mmol) Palladium(II)acetat und 0.69 g (1.2 mmol) Bis(diphenylphosphino)ferrocen werden in 500 ml Dioxan unter kräftigem Rühren für 14 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende Feststoff in möglichst wenig Essigester aufgenommen und mit einer Mischung von Essigester und Heptan (1:1) über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das verbleibende Öl mit etwa 100 ml Heptan für 2 Stunden gerührt. Der dabei entstehende Feststoff wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und anschließend bei 200 °C und einem Druck von 10^{-5} mbar fraktioniert sublimiert. Man erhält 3.5 g (22% der Theorie) des Produkts als farbloses Pulver mit einer Reinheit von 99.8% nach HPLC.

30

A4.5 Herstellung von Mo12.Br

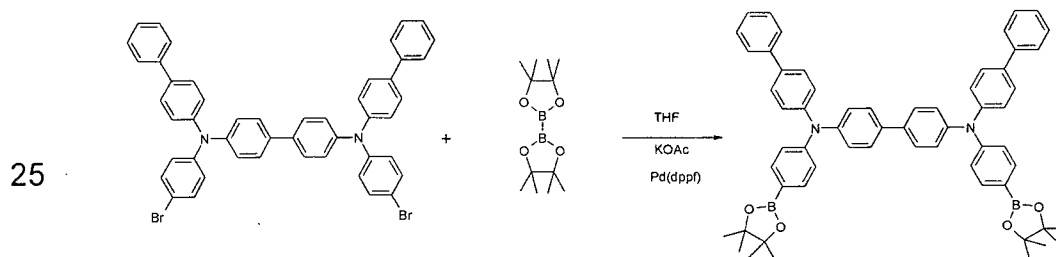


10 71.5 g N4,N4'-Bis-biphenyl-4-yl-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamin (112 mmol) (CAS: 134008-76-7) werden in 1.5 l getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. 40 g N-Bromsuccinimid (224 mmol) werden als Feststoff portionsweise zugegeben und die Lösung bei 20°C 14 Stunden gerührt.

15 Der Feststoff wird filtriert und mit THF gewaschen. Die Filtrate werden zusammen eingeeengt, mit Wasser verrührt, abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Rückstand wird zweimal in Dimethylformamid (DMF) umkristallisiert (700 ml und 500 ml). Der Feststoff wird danach dreimal mit 700 ml Ethanol gerührt und anschließend im Trockenschrank getrocknet. Es verbleiben 72.7 g (82% der Theorie) als schwach gefärbter Feststoff mit einer Reinheit von 99.0% nach HPLC

20

A4.6 Herstellung von Mo12.Bo



30 58.3 g N4,N4'-Bis-biphenyl-4-yl-N4,N4'-bis-(4-bromo-phenyl)-biphenyl-4,4'-diamin (73 mmol) werden in 1.5 l getrocknetem THF gelöst, 44.5 g Bis(pinacolato)diboron (175.2 mmol) und 43 g Kaliumacetat (438 mmol) werden als Feststoff sukzessive zugegeben und die Lösung mit Argon gesättigt. 1.2 g 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocendichlor-Pd(II) Komplex

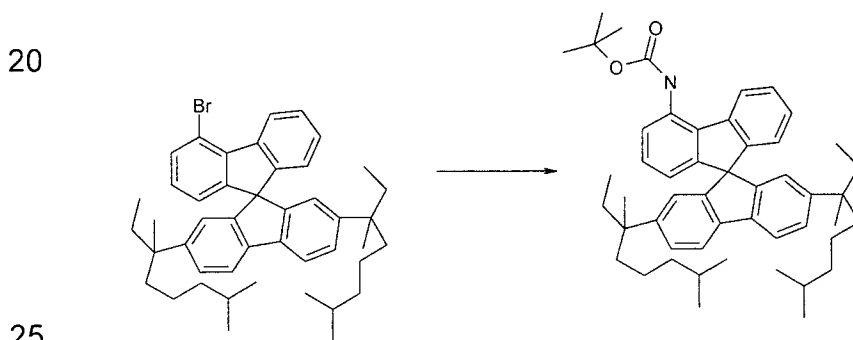
wird zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rückfluss 22 Stunden gerührt.

5 Der Feststoff wird über Kieselgel und Celite filtriert und die Lösung eingeeengt. Der Rückstand wird mit 800 ml Dichlormethan versetzt. Die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet, dann filtriert und einrotiert. Das Produkt wird über Kieselgel filtriert (Toluol als Laufmittel). Die sauberen Fraktionen (ca. 35 g) werden aus einer Mischung von 50 ml Heptan und 170 ml Toluol umkristallisiert. Der Feststoff wird filtriert, mit Heptan gewaschen und getrocknet. Man erhält 33.5 g (52% der Theorie) des Produkts als farbloses Pulver mit einer Reinheit von 99.1% nach HPLC.

A4.7 Herstellung von Mo16.Bo

15 Herstellung von 2',7'-Bis-(3,7-dimethyloctan-3-yl)-9,9'-spirobifluoren-4-yl-bis-(3-bromphenyl)amin (Mo16.Bo)

Stufe 1:

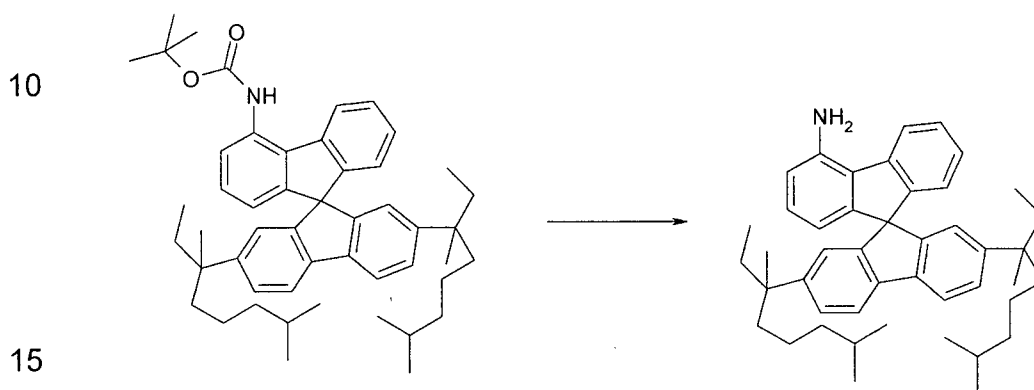


180.0 g (266 mmol) 4-Brom-2',7'-bis-(3,7-dimethyloctan-3-yl)-9,9'-spirobifluoren (Spi3) werden in 2 l getrocknetem Dioxan gelöst, 56.2 g (480 mmol) Carbamidsäure-*t*-butylester (CAS 4248-19-5), 182.5 g (560 mmol) Cäsiumcarbonat und 12.3 g (21.3 mmol) 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen (Xantphos) werden als Feststoffe sukzessive zugegeben, dann wird die Lösung mit Stickstoff gesättigt. 3.6 g (16 mmol) Palladium(II)acetat werden zugegeben und die Reaktionsmischung 2 Tage unter Rückfluß ge-

30

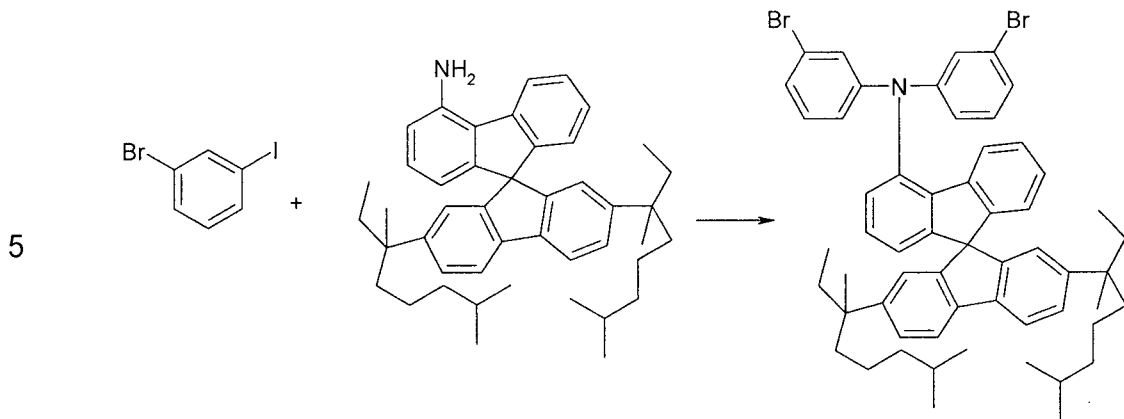
rührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt und der dunkle Rückstand mit Heptan heißextrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und der verbleibende Feststoff in einem Toluol-Heptan Gemisch (1:1) umkristallisiert. Der Feststoff wird abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es verbleiben 119.5 g (63% der Theorie) als hellgelber Feststoff.

Stufe 2:



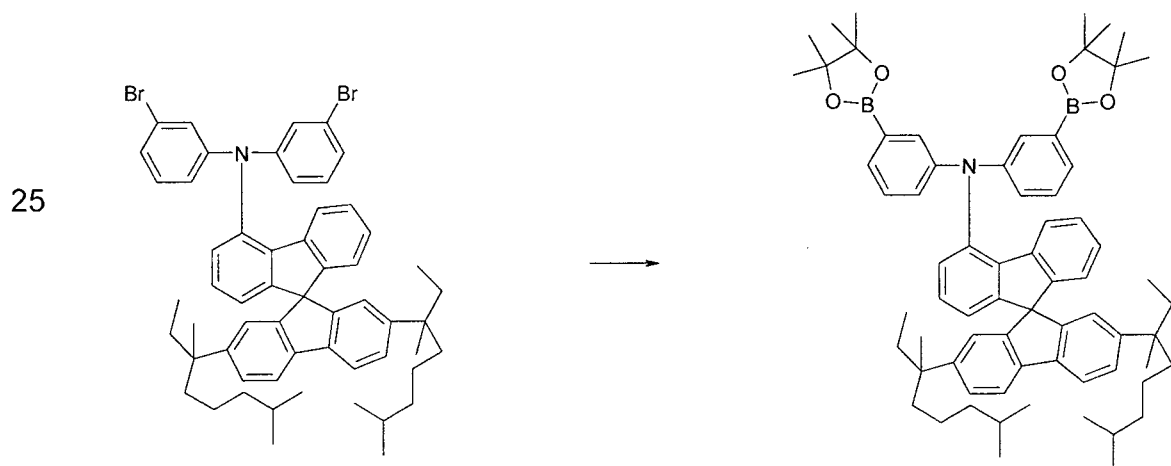
119.0 g (167.2 mmol) *N*-[2',7'-Bis-(3,7-dimethyloctan-3-yl)-9,9'-spirobi-fluoren-4-yl]carbamidsäure-*t*-butylester werden in 500 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst, 51.5 ml (670 mmol) Trifluoressigsäure werden vorsichtig zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird eingeeengt und der Rückstand in 300 ml Toluol gelöst. Die organische Phase wird zweimal mit je 300 ml NaOH (1M Lösung) und dann mit 400 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 96.2 g (94% der Theorie) als weißer Feststoff.

Stufe 3: Herstellung von Mo16.Br



10 97.8 g (346 mmol) 1-Brom-3-iodbenzol, 96.1 g (157 mmol) 4-Amino-2',7'-bis-(3,7-dimethyloctan-3-yl)-9,9'-spirobifluorene, 2.4 g (12.6 mmol) Kupfer(I)iodid, 70.4 g (1.26 mol) Kaliumhydroxid und 2.27 g (12.6 mmol) 1,10-Phenanthrolin werden in 750 ml *o*-Xylol suspendiert. Die Reaktionsmischung wird mit Argon gesättigt und über Nacht unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend mit Toluol über Kieselgel und Aluminiumoxid filtriert und einrotiert. Der hellbraune Feststoff wird abgesaugt. Der Feststoff wird dann säulenchromatographisch gereinigt (Heptan). Das Produkt wird in einem Heptan-Toluol-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Man erhält 76.8 g (53% der Theorie) des Produkts als farbloses Pulver mit einer Reinheit von 99.7% nach HPLC.

20 Stufe 4: Herstellung von Mo16.Bo:



70.0 g (76 mmol) Mo₁₆.Br, 41.0 g (161 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 37.6 g (383 mmol) Kaliumacetat werden in 0.8 l Dioxan vorgelegt. Das Gemisch wird mit Argon gesättigt, mit 1.75 g (3.22 mmol) 1,1'-
5 Bis(diphenylphosphino)ferrocen und 0.72 g (3.22 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und für 14 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über etwa 50 g Celite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer so weit wie möglich entfernt. Der verbleibenden dunkel Rückstand wird mit etwa 700 ml Heptan aufgenommen und für 3 h kräftig gerührt, wobei ein brauner Feststoff ausfällt. Nach Absaugen wird der Feststoff aus zwei ineinandergesteckten Extraktionshülsen in einem
10 kontinuierlichen Heißextraktor ohne Adsorptionsmittel mit etwa 1000 ml Heptan etwa 16 h extrahiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abgesaugt und die Mutterlauge am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Beide Feststoffe werden vereinigt und erneut wie beschrieben heißextrahiert; die verwendeten Extraktionshülsen sind nach der zweiten Extraktion nur noch schwach gefärbt. Die Mutterlauge wird
15 erneut zur Trockne eingeeengt und mit dem ausgefallenen Feststoffe vereinigt. Man nimmt in etwa 250 ml Heptan auf, erhitzt die Suspension zum Rückfluß und tröpft bis zur vollständigen Lösung Toluol zu (etwa 190 ml). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der gebildete Feststoff abgesaugt und erneut wie beschrieben umkristallisiert. Nach Absaugen des
20 Feststoffs und Trocknen im Vakuumtrockenschrank wird dieser bei 10⁻⁵ mbar und 180 °C getempert, um Reste von Lösungsmitteln und flüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Es verbleiben 38.7 g (48% der Theorie) als farbloser glasartiger Feststoff mit einer Reinheit von 99.7% nach HPLC.

A2.5 Weitere Monomere

25 Weitere Monomere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere sind bereits im Stand der Technik beschrieben, kommerziell erhältlich oder werden gemäß Literaturvorschrift hergestellt und sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

30

5

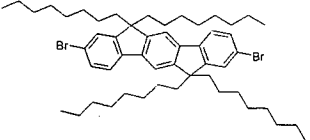
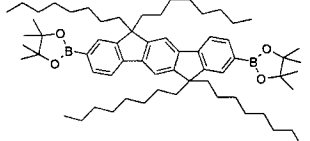
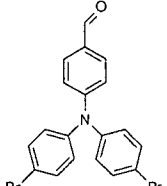
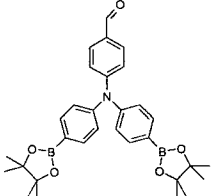
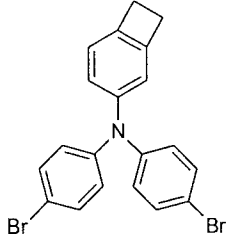
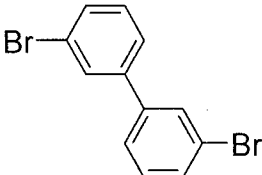
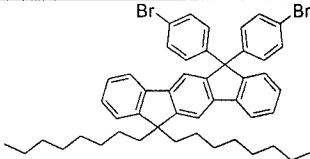
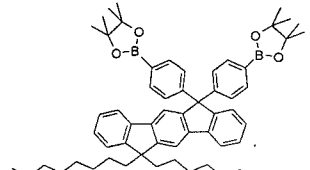
10

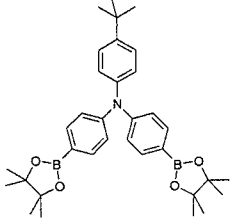
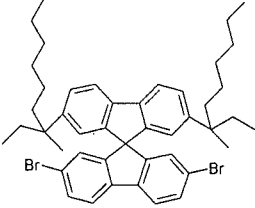
15

20

25

30

Monomer	Struktur	Synthese gemäß
Mo2.Br		Macromolecules, 2000, 33, 2016
Mo2.Bo		Macromolecules, 2000, 33, 2016
Mo3.Br		WO 2010/097155 A1
Mo3.Bo		WO 2010/097155 A1
Mo5.Br		WO 2009/102027
Mo7.Br		CAS 16400-51-4
Mo10.Br		WO 2010/136111
Mo10.Bo		WO 2010/136111

5 Mo14.Bo		WO 99/048160 A1
10 Mo17.Br		WO 02/077060 A1

10

Teil B: Synthese der Polymere

Herstellung der Vergleichspolymere V1 und V2 sowie der erfindungsgemäßen Polymere Po1 bis Po14.

15

Die Vergleichspolymere V1 und V2 sowie die erfindungsgemäßen Polymere Po1 bis Po14 werden durch SUZUKI-Kupplung gemäß dem in der WO 2010/097155 beschriebenen Verfahren aus den im Teil A abgebildeten Monomeren hergestellt.

20

Die auf diese Weise hergestellten Polymere V1 und V2 sowie Po1 bis Po15 enthalten die Struktureinheiten nach Abspaltung der Abgangsgruppen in den in der Tabelle 2 angegebenen prozentualen Anteilen (Prozentangaben = mol%). Bei den Polymeren, die aus Monomeren hergestellt werden, die Aldehydgruppen aufweisen, werden diese nach der Polymerisation durch WITTIG Reaktion gemäß dem in der WO 2010/097155 beschriebenen Verfahren in vernetzbare Vinylgruppen überführt. Die entsprechend in der

25
folgenden Tabelle aufgeführten sowie im Teil C eingesetzten Polymere weisen somit vernetzbare Vinylgruppen anstelle der ursprünglich vorhandenen Aldehydgruppen auf.

30

Die Palladium- und Bromgehalte der Polymeren werden per ICP-MS bestimmt. Die ermittelten Werte liegen unter 10 ppm.

Die Molekulargewichte M_w sowie die Polydispersitäten D werden mittels
Gelpermeationschromatographie (GPC) (Model: Agilent HPLC System
Series 1100) ermittelt (Säule: PL-RapidH von Polymer Laboratories;
Lösungsmittel: THF mit 0,12 Vol% o-Dichlorbenzol; Detektion: UV und
5 Brechungsindex; Temperatur: 40°C). Kalibriert wird mit Polystyrolstandards.
Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst .

10

15

20

25

30

Tabelle

Polymer	Erfindungsgemäße Monomere	Weitere Monomere				Molekulargew. M_w (g/mol)	Polydisp. D
		Mo2.Br	Mo14.Bo	Mo3.Br	Mo3.Bo		
V1		Mo2.Br	Mo14.Bo	50%	50%	438 000	3,3
V2		Mo2.Br	Mo14.Bo	50%	40%	417 000	3,1
Po1	Mo1.Br	Mo2.Bo	Mo3.Br	50%	10%	190 000	1,9
Po2	Mo4.Bo	Mo2.Br	Mo5.Br	37%	13%	133 000	2,7
Po3	Mo6.Br	Mo2.Bo	Mo3.Br	50%	17%	194 000	2,5
Po4	Mo4.Br	Mo7.Bo	Mo8.Br	50%	25%	111 000	3,1
Po5	Mo6.Br	Mo7.Bo	Mo9.Br	50%	10%	123 000	3,1
Po6	Mo4.Br	Mo10.Bo		50%		150 000	3,0
Po7	Mo11.Br	Mo12.Bo		50%		165 000	4,1
Po8	Mo4.Br	Mo9.Bo		50%		160 000	3,0
Po9	Mo6.Br	Mo11.Bo	50%			185 000	2,8
Po10	Mo11.Br	Mo7.Bo	Mo17.Br	50%	25%	110 000	3,4
Po11	Mo13.Br	Mo7.Bo	Mo12.Br	50%	25%	115 000	3,3
Po12	Mo13.Br	Mo14.Bo		50%		220 000	2,9
Po13	Mo15.Br	Mo16.Bo	Mo9.Br	50%	10%	156 000	3,2
Po14	Mo15.Bo	Mo10.Br	Mo9.Bo	50%	5%	178 000	2,7
Po15	Mo13.Br	Mo13.Bo	50%			199 000	3,0

Teil C: Device-Beispiele

Die erfindungsgemäßen Polymere können aus Lösung verarbeitet werden und führen gegenüber vakuumprozessierten OLEDs zu wesentlich einfacher herstellbaren OLEDs mit dennoch guten Eigenschaften.

Ob die vernetzbaren Varianten der erfindungsgemäßen Polymere nach Vernetzung eine vollständig unlösliche Schicht ergeben, wird analog zu WO 2010/097155 getestet.

In Tabelle C1 ist die verbliebene Schichtdicke der ursprünglich 20 nm nach dem in WO 2010/097155 beschriebenen Waschvorgang aufgeführt. Verringert sich die Schichtdicke nicht, so ist das Polymer unlöslich und somit die Vernetzung ausreichend.

Tabelle C1:

Kontrolle der Restschichtdicke von ursprünglich 20 nm nach Waschtest

15

Polymer	Restschichtdicke nach Waschtest [in nm] Vernetzung bei 220°C
V1	3.5
V2	20
Po01	20
Po02	20
Po05	20
Po13	20
Po14	20

20

25

Wie Tabelle C1 zu entnehmen ist, vernetzt das Vergleichspolymer V1, das keine Vernetzungsgruppe trägt, bei 220°C fast gar nicht. Das Vergleichspolymer V2 sowie die erfindungsgemäßen Polymere Po01, Po02, Po05, Po13 und Po14 vernetzen bei 220°C vollständig.

30

Die Herstellung solcher lösungsbasierter OLEDs ist in der Literatur bereits vielfach beschrieben, z.B. in der WO 2004/037887 und der WO

2010/097155. Das Verfahren wird auf die im Folgenden beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst. Die erfindungsgemäßen Polymere werden in zwei verschiedenen Schichtabfolgen verwendet:

5

Aufbau A ist wie folgt:

- Substrat,
- ITO (50 nm),
- PEDOT (80 nm),
- Lochtransportschicht (HTL) (20 nm),
- 10 - Emissionsschicht (EML) (60 nm),
- Lochblockierschicht (HBL) (10 nm)
- Elektronentransportschicht (ETL) (40 nm),
- Kathode.

Aufbau B ist wie folgt:

15

- Substrat,
- ITO (50 nm),
- PEDOT (20 nm),
- Lochtransportschicht (HTL) (40 nm),
- Emissionsschicht (EML) (30 nm),
- 20 - Elektronentransportschicht (ETL) (20 nm),
- Kathode.

25

Als Substrat dienen Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium-Zinn-Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind. Zur besseren Prozessierung werden diese mit PEDOT:PSS beschichtet. Das Aufschleudern erfolgt an Luft aus Wasser. Die Schicht wird für 10 Minuten bei 180°C ausgeheizt. PEDOT:PSS wird bezogen von Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, Deutschland. Auf diese beschichteten Glasplättchen werden die Lochtransport- sowie die Emissionsschicht aufgebracht.

30

Als Lochtransportschicht werden die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie Vergleichsverbindungen verwendet, jeweils in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt bei ca. 5 g/l, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicken von 20 bzw. 40 nm mittels

Spincoating erzielt werden soll. Die Schichten werden in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 60 Minuten bei 180°C oder 220°C ausgeheizt.

- 5 Die Emissionsschicht setzt sich immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierendem Dotierstoff (Dotand, Emitter) zusammen. Weiterhin auftreten können Mischungen aus mehreren Matrixmaterialien sowie Co-Dotanden. Eine Angabe wie H1 (92%) : Dotand (8%) bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Gewichtsanteil von 92% und der Dotand in einem Gewichtsanteil von 8% in
10 der Emissionsschicht vorliegt. Die Mischung für die Emissionsschicht wird für Aufbau A in Toluol gelöst. Der typische Feststoffgehalt solcher Lösungen liegt bei ca. 18 g/l, wenn, wie hier, die für eine Device typische Schichtdicke von 60nm mittels Spincoating erzielt werden soll. Die Schichten werden in einer Inertgasatmosphäre, im vorliegenden Fall Argon, aufgeschleudert und 10 Minuten bei 180°C ausgeheizt. In Aufbau B wird
15 die Emissionsschicht durch thermische Verdampfung in einer Vakuumkammer gebildet. Dabei kann die Schicht aus mehr als einem Material bestehen, die einander durch Co-Verdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt werden. Eine Angabe wie H3:Dotand (95%:5%) bedeutet hierbei, dass die Materialien H3 und Dotand in einem Volumenanteil von 95%:5% in der Schicht vorliegen.
20

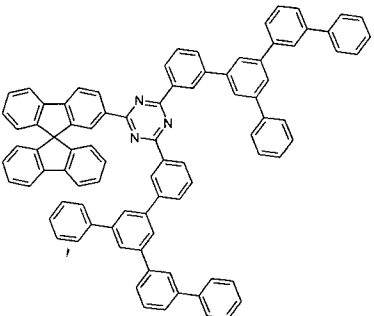
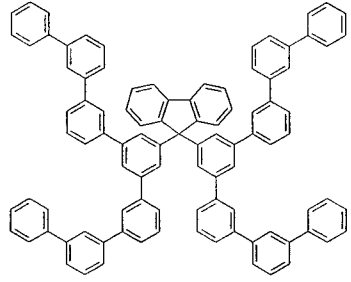
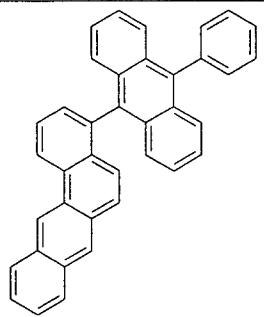
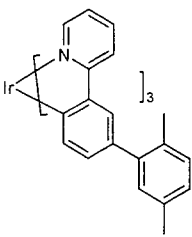
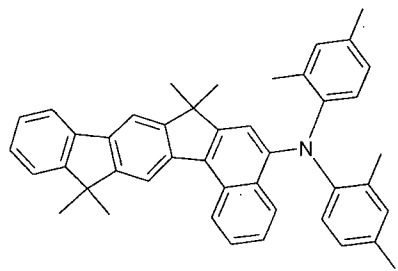
Die im vorliegenden Fall verwendeten Materialien sind in Tabelle C2 gezeigt.

25

30

Tabelle C2:

Strukturformeln der in der Emissionsschicht verwendeten Materialien

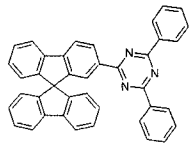
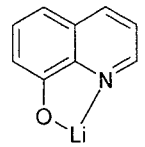
5		
10	H1	H2
15		
20	H3	
25		
	TEG	SEB

Die Materialien für die Lochblockierschicht und Elektronentransportschicht werden ebenfalls in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft und sind in Tabelle C3 gezeigt. Die Lochblockierschicht besteht aus ETM1. Die Elektronentransportschicht besteht aus den zwei Materialien ETM1 und ETM2, die einander durch Co-Verdampfung in einem Volumenanteil von jeweils 50% beigemischt werden.

Tabelle C3:

Verwendete HBL- und ETL-Materialien

5

	
ETM1	ETM2

10

Die Kathode wird durch die thermische Verdampfung einer 100nm dicken Aluminiumschicht gebildet.

15

Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle C4 zu entnehmen. In der Spalte HTL wird das verwendete Polymer aufgeführt, sowie die Temperatur, bei der die Schicht ausgeheizt und ggf. vernetzt wird.

Tabelle C4:

Aufbau der OLEDs

20

25

30

Beispiel	HTL		Aufbau	EML
	Polymer	T [°C]		Zusammensetzung
C01	V1	180°C	B	H3 95%; SEB 5%
C02	V2	180°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C03	Po03	220°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C04	Po04	180°C	B	H3 95%; SEB 5%
C05	Po05	220°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%
C06	Po10	180°C	B	H3 95%; SEB 5%

C07	Po11	180°C	B	H3 95%; SEB 5%
C08	Po13	180°C	A	H1 30%; H2 55%; TEG 15%

5 Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die
 Elektrolumineszenzspektren, Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien
 (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer Lambert'schen Abstrahlcharakteristik
 sowie die (Betriebs-)Lebensdauer bestimmt. Aus den IUL-Kennlinien
 10 werden Kennzahlen bestimmt wie die Betriebsspannung (in V) und die
 externe Quanteneffizienz (in %) bei einer bestimmten Helligkeit. LD50 @
 1000cd/m² ist die Lebensdauer, bis die OLED bei einer Starthelligkeit von
 1000 cd/m² auf 50 % der Anfangsintensität, also auf 500 cd/m², abgefallen
 ist. Entsprechend ist LD80 @ 10000cd/m² die Lebensdauer, bis die OLED
 15 bei einer Starthelligkeit von 10000 cd/m² auf 80 % der Anfangsintensität,
 also auf 8000cd/m², abgefallen ist.

Die Eigenschaften der verschiedenen OLEDs sind in den Tabellen C5 a
 und b zusammengefasst. Die Beispiele C01 und C02 sind
 Vergleichsbeispiele, alle anderen Beispiele zeigen Eigenschaften von
 20 erfindungsgemäßen OLEDs.

Tabellen C5 a-b: Eigenschaften der OLEDs

Tabelle C5 a

25

Beispiel	Effizienz bei 1000 cd/m ²	Spannung bei 1000 cd/m ²	LD80 bei 10000 cd/m ²
	% EQE	[V]	[h]
C02	17.0	4.2	110
C03	16.6	4.8	240
C05	18.5	4.5	290
C08	17.2	4.6	270

30

Tabelle C5 b

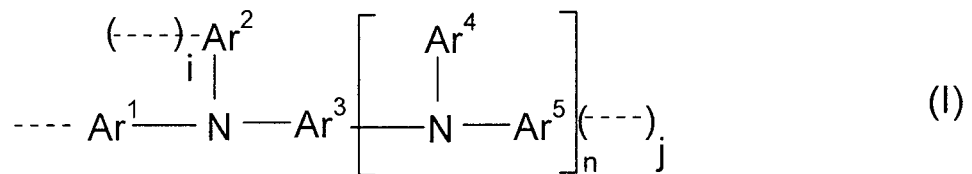
Beispiel	Effizienz bei 1000 cd/m ²	Spannung bei 1000 cd/m ²	LD50 bei 1000 cd/m ²
	% EQE	[V]	[h]
C01	4.9	4.5	380
C04	8.2	4.3	980
C06	7.8	4.5	1200
C07	6.5	4.7	750

Wie die Tabellen C5 a-b zeigen, ergeben die erfindungsgemäßen Polymere bei Einsatz als Lochtransportschicht in OLEDs Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik, vor allem bezüglich Lebensdauer und operativer Spannung. Es werden grün und blau emittierende OLEDs mit den erfindungsgemäßen Materialien erzeugt.

Patentansprüche

1. Polymer, das mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formel (I) aufweist:

5



10

dabei ist

Ar^1 bis Ar^5 bei jedem Auftreten, jeweils gleich oder verschieden, ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann;

15

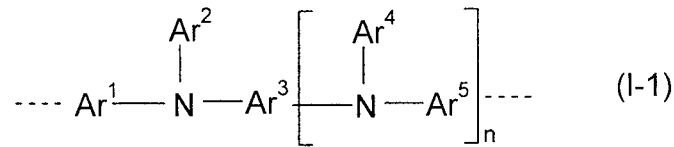
i und j jeweils 0 oder 1 ist, wobei die Summe $(i + j) = 1$ ist;

R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $\text{N}(\text{R}^1)_2$, CN, NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^1)_3$, $\text{B}(\text{OR}^1)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^1$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^1$, OSO_2R^1 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^1)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{NR}^1$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$, SO, SO_2 , NR^1 , O, S oder CONR^1 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere

25

30

- 5 Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine Diarylaminogruppe, Diheteroarylaminogruppe oder Arylheteroarylaminogruppe mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welche durch einen oder mehrere Reste R^1 substituiert sein kann, oder eine vernetzbare Gruppe Q, wobei zwei oder mehrere Reste R auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches, aromatisches und/oder benzoannelliertes Ringsystem bilden können;
- 10 R^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein aromatischer und/oder ein heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 20 C-Atomen ist, in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können; wobei zwei oder mehrere Substituenten R^1 auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden können; und
- 15 $n = 1, 2$ oder 3 ,
wobei die gestrichelten Linien Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten im Polymer darstellen, dadurch gekennzeichnet, dass im Fall $i = 0$ und $j = 1$, Ar^2 und/oder Ar^4 jeweils in mindestens einer, vorzugsweise in einer der beiden ortho-Positionen, mit Ar^6 substituiert ist, wobei Ar^6 ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann und
- 20 dass im Fall $i = 1$ und $j = 0$, Ar^4 und/oder Ar^5 jeweils in mindestens einer, vorzugsweise in einer der beiden ortho-Positionen, mit Ar^6 substituiert ist, wobei Ar^6 ein mono- oder polycyclisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen ist, das mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein kann.
- 25
- 30 2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) ausgewählt ist aus der Struktureinheit der folgenden Formel (I-1):

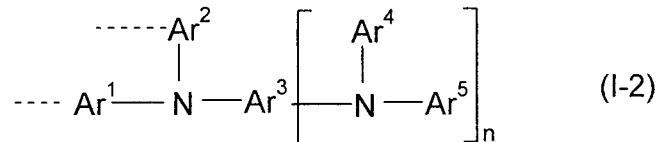


5

wobei Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen annehmen können.

3. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) ausgewählt ist aus der Struktureinheit der folgenden Formel (I-2):

10

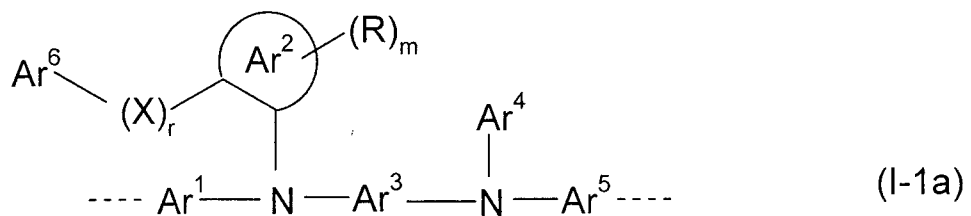


15

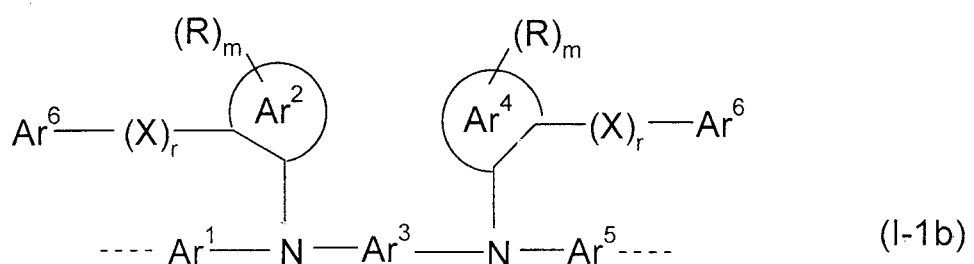
wobei Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen annehmen können.

4. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) bzw. (I-1) ausgewählt ist aus den Struktureinheiten der folgenden Formeln (I-1a), (I-1b), (I-1c) und (I-1d):

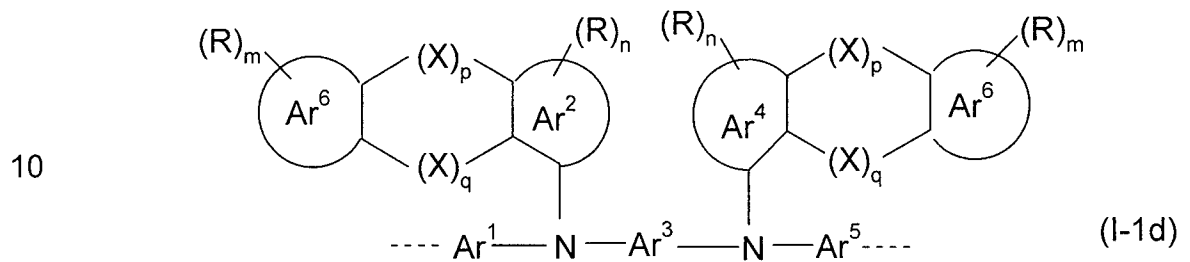
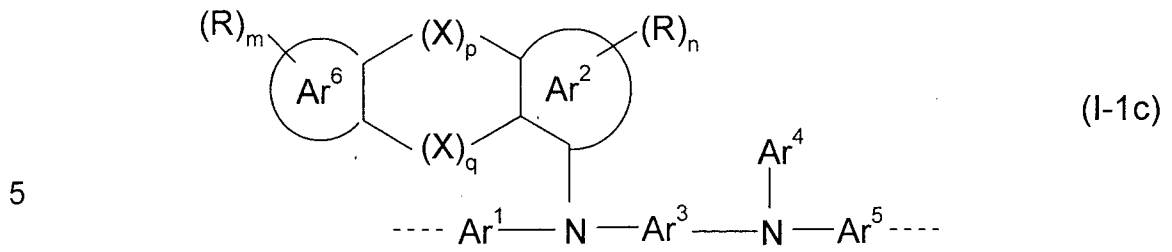
20



25



30



wobei Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶ und R die oben angegebenen Bedeutungen annehmen können,

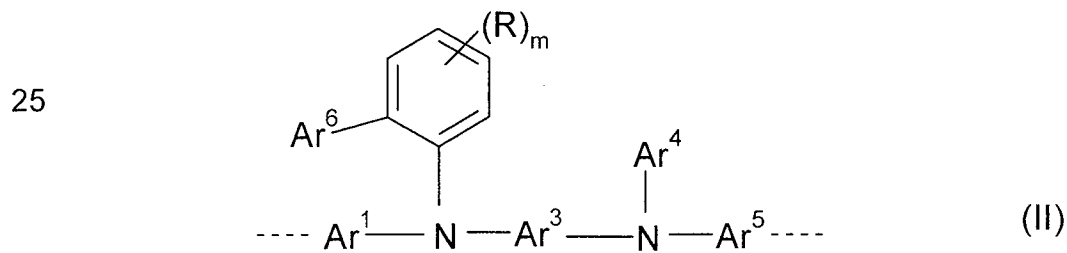
15 m = 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,

n = 0, 1, 2 oder 3 ist,

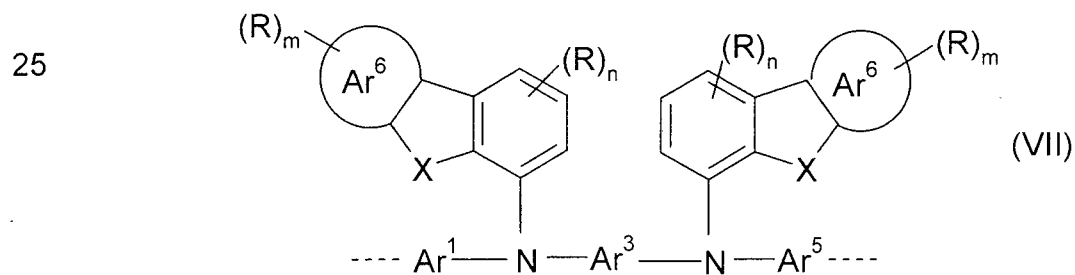
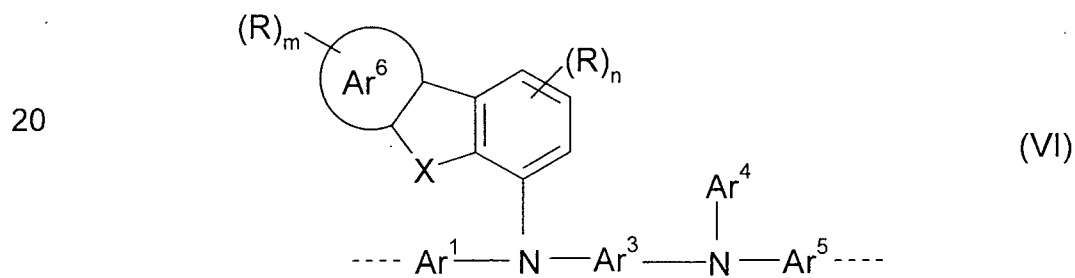
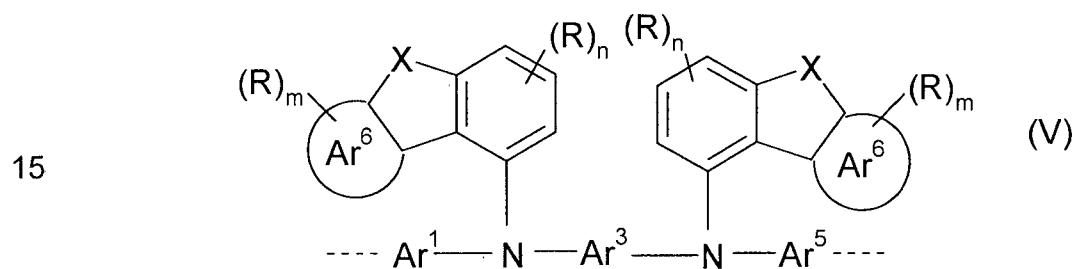
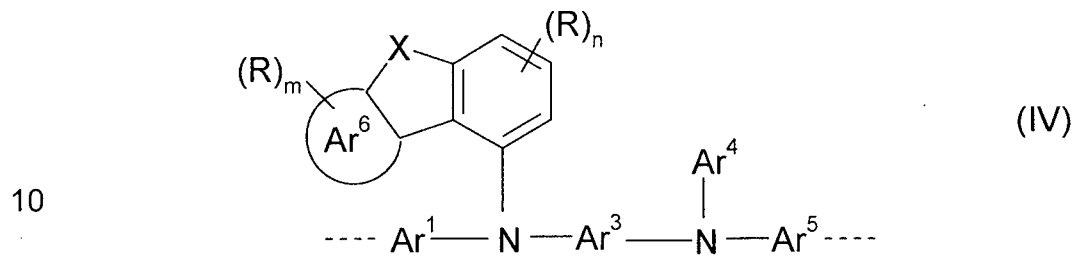
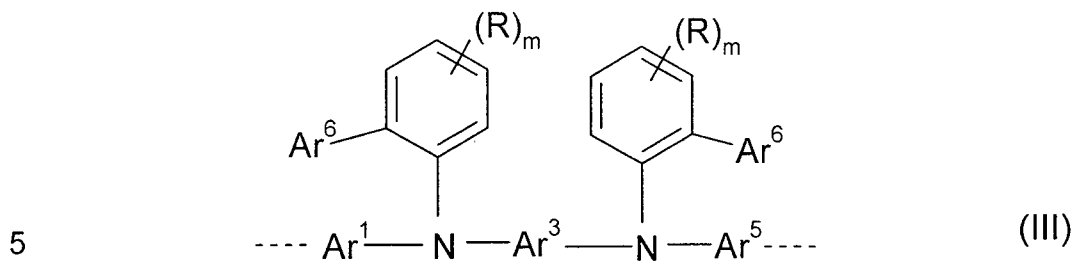
X = CR₂, NR, SiR₂, O, S, C=O oder P=O ist, und

r = 0 oder 1 ist.

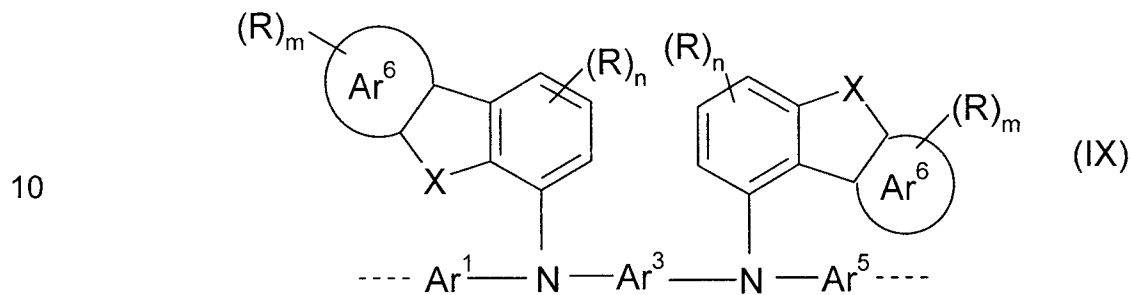
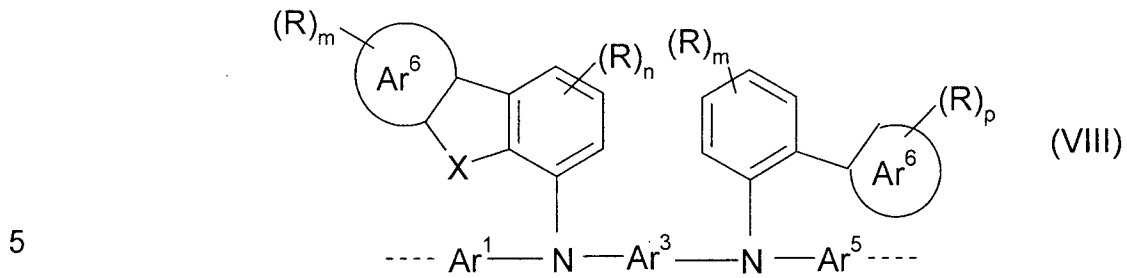
- 20 5. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) bzw. (I-1) ausgewählt ist aus Struktureinheiten der folgenden Formeln (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und (IX):



30



30



15 wobei Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 , R , m , n und X die in den Ansprüchen 1 und 2 angegebenen Bedeutungen annehmen können, und $p = 0, 1, 2, 3, 4$ oder 5 ist.

20 6. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) im Polymer im Bereich von 50 bis 95 mol% liegt, bezogen auf 100 mol% aller copolymerisierbaren Monomere, die im Polymer als Struktureinheiten enthalten sind.

25 7. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer neben Struktureinheiten der Formel (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) oder (IX) noch weitere, von den Struktureinheiten der Formeln (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) oder (IX) verschiedene Struktureinheiten aufweist.

30 8. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt wird.

- 5 9. Polymer Blend enthaltend ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, welche mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) enthalten, sowie eine oder mehrere weitere polymere, oligomere, dendritische und/oder niedermolekulare Substanzen.
- 10 10. Lösungen oder Formulierungen aus einem oder mehreren Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder einem Polymer Blend nach Anspruch 9 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.
- 15 11. Verwendung eines Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLEC), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFET), organischen integrierten Schaltungen (O-IC), organischen Dünnschichttransistoren (TFT), organischen Solarzellen (O-SC), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen photovoltaischen (OPV) Elementen oder Vorrichtungen oder
20 organischen Photorezeptoren (OPC), besonders bevorzugt in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED).
- 25 12. Elektronische oder optoelektronische Vorrichtung, vorzugsweise organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLEC), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET), organische integrierte Schaltungen (O-IC), organische Dünnschichttransistoren (TFT), organische Solarzellen (O-SC), organische Laserdioden (O-Laser), organische photovoltaische (OPV) Elemente oder Vorrichtungen und organische Photorezeptoren (OPC), besonders bevorzugt organische
30 Elektrolumineszenzvorrichtungen, mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/001095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G61/12 C08G73/02 H01L51/00 C08L79/02 C08L65/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G H01L
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004 087395 A (FUJI XEROX CO LTD) 18 March 2004 (2004-03-18) paragraphs [0001] - [0136]; claims; examples 3,6; tables -----	1-7,9-12
X	WO 00/55927 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TOWNS CARL ROBERT [GB]; DELL RICHARD O [G] 21 September 2000 (2000-09-21) page 4, paragraph 1 - page 11, paragraph 1 page 17, paragraphs 3,4; claims 29-37 -----	1-12
X	WO 2006/070184 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; CDT OXFORD LTD [GB]; MCKIERNAN MARY [GB];) 6 July 2006 (2006-07-06) page 5, last paragraph - page 23, paragraph 1 page 31, paragraph 2 - page 35, paragraph 2; claims -----	1-12
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 July 2013	Date of mailing of the international search report 19/07/2013
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/001095

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 724 294 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 22 November 2006 (2006-11-22) paragraphs [0004] - [0275] - paragraphs -----	1-12
X	EP 1 892 258 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 27 February 2008 (2008-02-27) paragraphs [0007] - [0334] - paragraphs -----	1-12
X	WO 2005/056638 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]) 23 June 2005 (2005-06-23) page 3, last paragraph - page 14, paragraph 2; claims -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/001095

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004087395 A	18-03-2004	JP 4122901 B2 JP 2004087395 A	23-07-2008 18-03-2004

WO 0055927 A1	21-09-2000	AU 3177700 A CA 2367388 A1 CN 1347572 A EP 1169741 A1 EP 2262026 A2 EP 2262027 A2 EP 2262028 A2 EP 2262029 A2 EP 2267813 A1 EP 2528128 A1 EP 2528129 A1 JP 4570253 B2 JP 2002539292 A JP 2009091591 A SG 129261 A1 US 6861502 B1 WO 0055927 A1	04-10-2000 21-09-2000 01-05-2002 09-01-2002 15-12-2010 15-12-2010 15-12-2010 15-12-2010 29-12-2010 28-11-2012 28-11-2012 27-10-2010 19-11-2002 30-04-2009 26-02-2007 01-03-2005 21-09-2000

WO 2006070184 A1	06-07-2006	US 2009146164 A1 WO 2006070184 A1	11-06-2009 06-07-2006

EP 1724294 A1	22-11-2006	EP 1724294 A1 KR 20060129065 A US 2008274303 A1 WO 2005082969 A1	22-11-2006 14-12-2006 06-11-2008 09-09-2005

EP 1892258 A1	27-02-2008	EP 1892258 A1 US 2009209715 A1 WO 2006132356 A1	27-02-2008 20-08-2009 14-12-2006

WO 2005056638 A1	23-06-2005	CN 1906229 A EP 1694744 A1 JP 2007518842 A KR 20070012324 A US 2008217605 A1 WO 2005056638 A1	31-01-2007 30-08-2006 12-07-2007 25-01-2007 11-09-2008 23-06-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/001095

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G61/12 C08G73/02 H01L51/00 C08L79/02 C08L65/00
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G H01L

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2004 087395 A (FUJI XEROX CO LTD) 18. März 2004 (2004-03-18) Absätze [0001] - [0136]; Ansprüche; Beispiele 3,6; Tabellen -----	1-7,9-12
X	WO 00/55927 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TOWNS CARL ROBERT [GB]; DELL RICHARD O [G] 21. September 2000 (2000-09-21) Seite 4, Absatz 1 - Seite 11, Absatz 1 Seite 17, Absätze 3,4; Ansprüche 29-37 -----	1-12
X	WO 2006/070184 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; CDT OXFORD LTD [GB]; MCKIERNAN MARY [GB];) 6. Juli 2006 (2006-07-06) Seite 5, letzter Absatz - Seite 23, Absatz 1 Seite 31, Absatz 2 - Seite 35, Absatz 2; Ansprüche ----- -/--	1-12

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juli 2013	19/07/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Otegui Rebollo, Juan
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 724 294 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 22. November 2006 (2006-11-22) Absätze [0004] - [0275] - Absätze -----	1-12
X	EP 1 892 258 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 27. Februar 2008 (2008-02-27) Absätze [0007] - [0334] - Absätze -----	1-12
X	WO 2005/056638 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]) 23. Juni 2005 (2005-06-23) Seite 3, letzter Absatz - Seite 14, Absatz 2; Ansprüche -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001095

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2004087395 A	18-03-2004	JP 4122901 B2	23-07-2008
		JP 2004087395 A	18-03-2004

WO 0055927 A1	21-09-2000	AU 3177700 A	04-10-2000
		CA 2367388 A1	21-09-2000
		CN 1347572 A	01-05-2002
		EP 1169741 A1	09-01-2002
		EP 2262026 A2	15-12-2010
		EP 2262027 A2	15-12-2010
		EP 2262028 A2	15-12-2010
		EP 2262029 A2	15-12-2010
		EP 2267813 A1	29-12-2010
		EP 2528128 A1	28-11-2012
		EP 2528129 A1	28-11-2012
		JP 4570253 B2	27-10-2010
		JP 2002539292 A	19-11-2002
		JP 2009091591 A	30-04-2009
		SG 129261 A1	26-02-2007
		US 6861502 B1	01-03-2005
		WO 0055927 A1	21-09-2000

WO 2006070184 A1	06-07-2006	US 2009146164 A1	11-06-2009
		WO 2006070184 A1	06-07-2006

EP 1724294 A1	22-11-2006	EP 1724294 A1	22-11-2006
		KR 20060129065 A	14-12-2006
		US 2008274303 A1	06-11-2008
		WO 2005082969 A1	09-09-2005

EP 1892258 A1	27-02-2008	EP 1892258 A1	27-02-2008
		US 2009209715 A1	20-08-2009
		WO 2006132356 A1	14-12-2006

WO 2005056638 A1	23-06-2005	CN 1906229 A	31-01-2007
		EP 1694744 A1	30-08-2006
		JP 2007518842 A	12-07-2007
		KR 20070012324 A	25-01-2007
		US 2008217605 A1	11-09-2008
		WO 2005056638 A1	23-06-2005
