(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
3. April 2014 (03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/048542 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/002672

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. September 2013 (05.09.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12006747.5 27. September 2012 (27.09.2012) EP

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

(72) Erfinder: **PAN, Junyou**; Hansaallee 130, 60320 Frankfurt am Main (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2014/048542 A1

(54) **Title**: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) **Bezeichnung** : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) **Abstract**: The present invention relates to an organic composition containing a conjugated polymer as a hole transport compound and a doping compound. Furthermore, the present invention relates to the use of the composition according to the invention in organic electroluminescent devices, in particular in the so-called buffer layer of such devices. The present invention also relates to a formulation containing the composition according to the invention and a solvent, and to an organic electroluminescent device containing the composition according to the invention.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft eine organische Zusammensetzung, die ein konjugiertes Polymer als Lochtransportverbindung und eine Dotierverbindung enthält. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere in der sogenannten Pufferschicht solcher Vorrichtungen. Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Formulierung, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung und ein Lösungsmittel enthält sowie eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält.

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine organische Zusammensetzung, die ein konjugiertes Polymer als Lochtransportverbindung und eine Dotierverbindung enthält. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere in der sogenannten Pufferschicht solcher Vorrichtungen. Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Formulierung, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung und ein Lösungsmittel enthält sowie eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält.

In der Vergangenheit wurden in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen überwiegend kleine Moleküle als zweckdienliche Komponenten, z.B. als Phosphoreszenzemitter, eingesetzt. Die Verwendung von kleinen Molekülen in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (SMOLED) ermöglicht gute Farbeffizienzen, hohe Lebensdauern sowie die erforderlichen niedrigen Betriebsspannungen. Der Nachteil solcher Systeme ist jedoch die aufwendige Herstellung. So erfordert z.B. die Schichtablagerung der kleinen Moleküle aufwendige Verfahren, wie z.B. thermische Beschichtungsverfahren, was zu einer begrenzten maximalen Vorrichtungsgröße führt.

Seit einiger Zeit werden deshalb konjugierte Polymere mit den entsprechenden Eigenschaften für optoelektronische Anwendungen verwendet, da diese durch Rotationsbeschichtung oder Druckbeschichtung leicht und kostengünstig als Schicht aufgetragen werden können. Zudem weisen solche Systeme meist eine hohe Lebensdauer auf. Konjugierte Polymere werden bereits seit langem intensiv als vielversprechende Materialien in OLEDs (Organic Light Emitting Device) untersucht. OLEDs, die als organische Materialien Polymere aufweisen, werden dabei häufig auch als PLEDs (Polymer Light Emitting Device) bezeichnet. Ihre einfache Herstellung verspricht eine kostengünstige Herstellung von entsprechenden Elektrolumineszenz-vorrichtungen.

PLEDs bestehen entweder nur aus einer Schicht, die möglichst sämtliche Funktionen (Ladungsinjektion, Ladungstransport, Rekombination) einer OLED in sich vereinigen kann, oder sie bestehen aus mehreren Schichten, die die jeweiligen Funktionen einzeln oder teilweise kombiniert aufweisen. Zur Herstellung von Polymeren mit den entsprechenden Eigenschaften werden unterschiedliche Monomere zur Polymerisation eingesetzt, die die entsprechenden Funktionen übernehmen.

Figur 1 zeigt eine OLED, die aus mehreren Schichten besteht. Eine solche OLED umfasst vorzugsweise eine Kathode, eine emittierende Schicht (EML), eine Zwischenschicht (Interlayer), eine Pufferschicht und als Anode Indium-Zinn-Oxid (ITO).

Pufferschichten haben in der Regel großen Einfluss auf die Performance der PLEDs/OLEDs. Sie haben gewöhnlich zwei verschiedene Funktionen: 1) Glätten der Oberfläche des ITO um die Bildung von sogenannten „Dark Spots" zu vermeiden; 2) Unterstützung der Lochinjektion in die organische Schicht.

Derzeit kommerziell erhältliche Materialien für Pufferschichten weisen jedoch keine hohe Stabilität gegenüber Reduktion oder gegenüber Elektronen auf, so dass deren Einsatz zu keinen sehr guten Lebensdauern der OLEDs/PLEDs führt.

Deswegen wurde im Stand der Technik zunächst versucht, dieses Problem durch den Einsatz einer Zwischenschicht zwischen Pufferschicht und EML zu lösen, worin die Zwischenschicht als Lochtransportschicht und als Elektronenblockierschicht eingesetzt wurde, um die Effizienz der PLEDs/OLEDs zu verbessern. Aber keine bisher bekannte Zwischenschicht ist bisher in der Lage, Elektronen vollständig zu blockieren. Deshalb wäre es sehr wünschenswert, eine Pufferschicht zu haben, die beständig gegenüber Reduktion und Elektronen ist.

Es war deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die als Pufferschicht mit einer hervorragenden Beständigkeit gegenüber Elektronen und Reduktion in

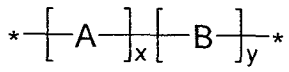
einer PLED/OLED verwendet werden kann. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, unter Verwendung einer neuartigen Pufferschicht die Anzahl an notwendigen Schichten in einer PLED/OLED zu reduzieren.

Die vorliegenden Aufgaben wurden durch Bereitstellung einer organischen Zusammensetzung gelöst, die die folgenden Komponenten umfasst:

a) eine Lochtransportverbindung, und

b) eine Dotierverbindung ausgewählt aus ionischen Verbindungen

wobei die Lochtransportverbindung ein konjugiertes Polymer ist, das ein Polymersegment der allgemeinen Formel (1) umfasst, bzw daraus besteht:



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

B ist eine Wiederholungseinheit, die bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amin, Triarylamin, Thiophen, Carbazol, Phenanthren, Dehydrophenanthren, Fluoren, Spirobifluoren, Benzofluoren, Dibenzofluoren, Indenofluoren, Indolocarbazole und deren Derivate, wobei Triarylamin, Phenanthren oder ein Derivat von diesen bevorzugt ist;

A ist eine Wiederholungseinheit, die bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylenvinylen, Phenanthren, Dehydrophenanthren, Fluoren, Spirobifluoren, Benzofluoren, Dibenzofluoren,

Indenofluoren, Indolocarbazol und deren Derivate, wobei Fluoren, Indenofluoren, Spirobifluoren, Phenanthren oder ein Derivat von diesen bevorzugt ist;

x und y sollen bedeuten, dass die Einheiten A und B als Wiederholungseinheiten in dem konjugierten Polymer vorliegen; das Verhältnis der Einheiten A und B zueinander kann hierbei durch das Verhältnis x:y ausgedrückt werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 9:1 bis 1:9, stärker bevorzugt 6:1 bis 1:6 und am stärksten bevorzugt im Bereich von 3:2 bis 2:3;

n ist 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei 0 oder 1, bevorzugt und 0 besonders bevorzugt ist;

r ist größer oder gleich 1, worin 1, 2 oder 3 bevorzugt und 1 oder 2 besonders bevorzugt ist.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass die Wiederholungseinheiten A und B voneinander verschieden sind. Beispiele für Wiederholungseinheiten, die unter oben genannten Verbindungen fallen, werden beispielsweise in WO 2004/041901 A1, EP 01491568 A1, WO 2005/104264 A1, DE 10337346 A1, WO 2003/099901 A1, US 5,962,631, WO 2006/052457 A2, WO 2006/118345 A1, WO 2005/056633 A1, EP 1344788 A1 und WO 2007/043495 A1 offenbart.

Unter einer Alkylaminogruppe und einer Arylaminogruppe versteht man primäre Aminogruppen, die an einen Alkyl-Rest oder einen Aryl-Rest binden. Unter einer Dialkylaminogruppe, einer Diarylaminogruppe oder einer Alkylarylaminogruppe versteht man sekundäre Aminogruppen, an die entweder zwei Alkyl-Reste, zwei Aryl-Reste oder ein Alkyl- und ein Aryl-Rest binden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem Alkyl-Rest vorzugsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen

verstanden. Die geradkettigen Alkylgruppen haben vorzugsweise 1 bis 40, stärker bevorzugt 1 bis 20 und am stärksten bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Die verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen haben vorzugsweise 3 bis 40, stärker bevorzugt 3 bis 20 und am stärksten bevorzugt 3 bis 6 Kohlenstoffatome. Bevorzugt sind in allen drei Fällen Alkylgruppen mit 1 bzw. 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ein oder mehrere Wasserstoffatome an diesen Alkylgruppen können vorzugsweise auch durch ein Fluoratom ersetzt sein. Außerdem können ein oder mehrere der CH_2-Gruppen dieser Einheiten durch NR, O oder S ersetzt sein (R ist dabei ein Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H und C_{1-6}-Alkyl besteht). Wenn eine oder mehrere der CH_2-Gruppen durch NR, O oder S ersetzt ist, ist es besonders bevorzugt, dass nur eine dieser Gruppen ersetzt ist; besonders bevorzugt durch ein O-Atom. Beispiele solcher Verbindungen schließen die folgenden ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl.

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

Erfindungsgemäße Beispiele für die aromatische oder heteroaromatische Einheit sind demgemäß: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzanthracen, Perylen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

In der vorliegenden Anmeldung sind unter dem Begriff „Polymer" sowohl polymere Verbindungen, oligomere Verbindungen sowie Dendrimere zu verstehen. Die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen weisen vorzugsweise 10 bis 10000, besonders bevorzugt 20 bis 5000 und insbesondere 50 bis 2000 Struktureinheiten auf. Die erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen weisen vorzugsweise 2 bis 9 Struktureinheiten auf. Der Verzweigungs-Faktor der Polymere liegt dabei zwischen 0 (lineares Polymer, ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer).

Das konjugierte Polymer in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann ein vernetztes oder unvernetztes Polymer sein. Im Fall, dass das erfindunsgemäße Polymer ein unvernetztes Polymer ist, kann es jedoch – vorzugsweise in einer Seitenkette – eine vernetzbare Gruppe enthalten. Als vernetzbare Gruppe (Gruppe zum Vernetzen) werden insbesondere

Vinyl- oder Allylgruppen bevorzugt. Die Gruppe zum Vernetzen des konjugierten Polymers ist vorzugsweise kovalent an das konjugierte Polymer und/oder die ionische Verbindung gebunden.

Die Lochtransportverbindung und/oder die Dotierverbindung ist/sind vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel löslich. Als organische Lösungsmittel können die Dichlormethan, Trichlormethan, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Anisol, Mesitylen, Morpholin, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Ethylacetat, n-Butylacetat, Dimethylacetamid, Tetralin, Decalin, Indan, Cyclohexanon, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Propylencarbonat, Dichlormethan (DCM), Tetrahydrofuran (THF), Ethylacetat, Aceton, Acetonitril, Ameisensäure, n-Butanol, Isopropanol, n-Propanol, Essigsäure, Ethanol, Methanol oder auch Mischungen davon verwendet werden, worin Cyclohexanon, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Propylencarbonat, Ameisensäure und n-Butanol erfindungsgemäß bevorzugt sind.

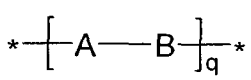
Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist vorzugsweise eine ionenleitende Verbindung auf. Als ionenleitende Verbindungen kann der Fachmann verschiedene Verbindungen oder Formulierungen, je nachdem welches Ion in Frage kommt, verwenden. Beispiele für Lithium Ionen und Protonen sind wie folgt beschrieben.

Geeignete Lithium-Ionen-Leiter sind Formulierung oder Mischungen enthaltend ein oder mehrere der folgenden Polymere: Perfluorsulfonsäure, Polybenzimidazolen, sulfoniertes Polyetherketon, sulfoniertes naphthalinischen Polyimiden, Polyethylenoxid sowie deren Derivate. Besondere bevorzugte Li-Ionen-Leiter sind Polyethylenoxid und deren Derivate.

Geeignete protonleitende Polymere können aus den Polymeren für Protonen-Austausch-Membran für Brennstoffzellen ausgewählt werden. Solche Polymere sind dem Fachmann gut bekannt. Beispiele hierfür

werden von Hicker et al. in Chemical Reviews 2004, 104, 4587-4612 offenbart.

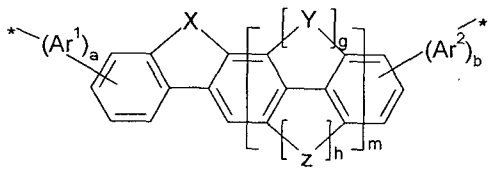
Das konjugierte Polymer in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann ein konjugiertes Block-Copolymer oder ein konjugiertes statistisches Copolymer sein, wobei in Letzterem die Einheiten A und B zufällig verteilt vorliegen. Das Polymer kann aber auch ein Polymer sein, das Segmente, die statistisch verteilt sind, und Segmente der allgemeinen Formel (2) enthält, oder nur Segmente der allgemeinen Formel (2) enthält:



Formel (2)

wobei der Index q bedeuten soll, dass die Einheit –A-B- eine Wiederholungseinheit im Polymer ist. A und B haben in der Formel (2) die gleichen Bedeutungen wie weiter oben definiert.

Die Wiederholungseinheiten B und A, insbesondere A, können unabhängig voneinander eine Struktureinheit der allgemeinen Formel (3) sein:



Formel (3)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

X, Y und Z sind bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CR^2R^3-$, $-NR^2-$, $-PR^2-$, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO-, -CS-, -CSe-, $-P(=O)R^2-$, $-P(=S)R^2-$ und SiR^2R^3;

	R^2 und R^3	sind bei jedem Auftreten unabhängig voneinander H, Halogen, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, $-C(=O)NR^4R^5$, $-C(=O)X$, $-C(=O)R^4$, $-NH_2$, $-NR^4R^5$, -SH, $-SR^4$, $-SO_3H$, $-SO_2R^4$, OH, $-NO_2$, $-CF_3$, -SF, gegebenenfalls substituiertes Silyl oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, der substituiert sein kann und ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, wobei die Reste R^2 und R^3 zusammen einen Carbylrest bilden können, oder zusammen mit dem Fluorenrest, an den sie gebunden sind, auch eine Spirogruppe bilden können;
	R^4 und R^5	sind bei jedem Auftreten unabhängig voneinander H oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, wobei die Reste R^4 und R^5 zusammen einen Carbylrest bilden können;
	g, h	sind bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei jedes zu g korrespondierende h in der selben Einheit unterschiedlich zu g jeweils 0 oder 1 ist;
	X	ist Halogen;
	m	ist 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1;
	Ar^1 und Ar^2	sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 6 bzw. 5 bis 40 Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei das Ringsystem auch an die Positionen 7,8 oder 8,9 der Struktureinheit der

allgemeinen Formel (3) ankondensiert sein kann; und

a und b sind jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1.

Unter einem „Silyl" versteht man in der vorliegenden Erfindung eine Verbindung der allgemeinen Summenformel Si_nH_{2n+2} , bei der n vorzugsweise gleich 1 bis 5 ist, und wobei ein oder mehrere H-Atome durch einen Alkyl- oder Aryl-Rest – wie weiter oben definiert – substituiert sein können.

Unter einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen versteht man Reste wie weiter oben in Verbindung mit den Begriffen „Alkyl-Rest" oder „Aryl-Rest" definiert.

Unter einem Carbylrest versteht im Sinne dieser Anmeldung einen Rest $=C\text{-}R'''_2$, wobei R''' jeweils unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest wie oben definiert darstellt.

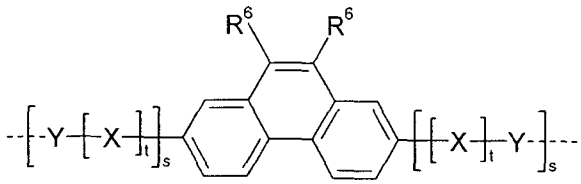
Eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 6 bzw. 5 bis 40, stärker bevorzugt 6 bzw. 5 bis 20, am bevorzugtesten 6 bzw. 5 bis 10 aromatische Ringatome kann eine mono- oder polycylische Einheit sein. Ist die Einheit eine aromatische Einheit, so enthält sie vorzugsweise 6 bis 40, stärker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

Erfindungsgemäße Beispiele für die aromatische oder heteroaromatische Einheit sind demgemäß: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren,

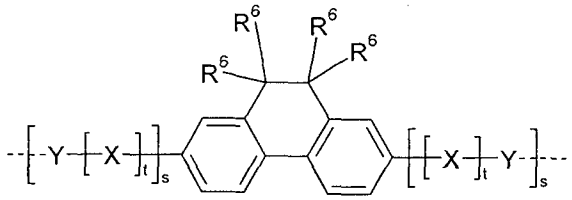
Pyren, Chrysen, Benzanthracen, Perylen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,1-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Als bivalente Einheit liegen die zuvor genannten Verbindungen so vor, dass zwei Wasserstoffsubstituenten nicht vorhanden sind und diese Verbindungen an diesen Stellen - wie in Formel (3) angegeben - gebunden sind.

Ebenso können die Wiederholungseinheiten B und A unabhängig voneinander eine Struktureinheit der allgemeinen Formeln (4-1) und (4-2) sein:



Formel (4-1)



Formel (4-2)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R^6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkyl-Rest mit 1 bzw. 3 bis 40 C-Atomen, die durch R^7 substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R^7, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR^7=CR^7- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass die Heteroatome nicht direkt an die Phenanthren-Einheit gebunden sind, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bzw. 5 bis 40 Ringatomen, das auch durch ein oder mehrere Reste R^7 substituiert sein kann; dabei können zwei der Reste R^6 jeweils miteinander auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden; mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^6 jeweils ungleich H ist;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden –CR^7=CR^7-, -C≡C- oder N-Ar^3;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 6 bzw. 5 bis 40 Ringatomen, die durch ein oder mehrere Reste R^7 substituiert sein können;

R^7 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder

mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R^8, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR^9=CR^9-, -C≡C- ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, die auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^7 substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste R^7 miteinander und/oder mit einem R^6 ein Ringsystem bilden; oder F, Cl, CN, $N(R^{10})_2$, $Si(R^{10})_3$ oder $B(R^{10})_2$;

R^8 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

R^9 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R^8, O, S, O-CO-O, CO-O, -C≡C- ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder einen Aryl- oder Aryloxy-Rest mit 5 bis 40 C-Atomen, der jeweils auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^9 substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste R^9 miteinander und/oder mit einem R^6 oder R^7 ein Ringsystem bilden; oder F, Cl, CN, $N(R^{10})_2$, $Si(R^{10})_3$ oder $B(R^{10})_2$;

R^{10} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

Ar^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bzw. 5 bis 40 Ringatomen, das mit R^7 substituiert sein kann;

t ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

s ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, wobei s gleich 0 bevorzugt ist;

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung im Polymer bedeutet.

Unter einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 40 Ringatomen, stärker bevorzugt 6 bis 20 und am stärksten bevorzugt 6 bis 10 Ringatomen versteht man im Sinne dieser Erfindung vorzugsweise ein mono- oder polycyclisches System. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3-hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. Diese aromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z.B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z.B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

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

Unter einem heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen, bevorzugt 5 bis 30 und besonders bevorzugt 5 bis 14 Ringatomen versteht man im Sinne dieser Erfindung ein mono- oder polycylisches System. Das heteroaromatische Ringsystem enthält mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S (verbleibenden Atome sind Kohlenstoff). Unter einem heteroaromatischen Ringsystem soll zudem ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10% der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5% der

von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3-hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. Diese heteroaromatischen Ringsysteme können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z.B. Pyridyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert oder kovalent verknüpft sein können, oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten.

Bevorzugte heteroaromatische Ringsysteme sind z.B. 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzo-thiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen. Besonders bevorzugt sind Imidazol, Benzimidazol und Pyridin.

Die in Verbindung mit den Formeln (4-1) und (4-2) genannte bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 40 Ringatomen ist wie weiter oben definiert.

Die Begriffe „Aryl-Rest" in Verbindung mit den Formeln (4-1) und (4-2) sollen die gleiche Bedeutung aufweisen, wie weiter oben definiert.

Unter „Aryloxy-Rest" soll eine Gruppe verstanden werden, bei der ein Aryl-Rest wie zuvor definiert über eine Sauerstoffatom bindet.

Unter einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen versteht man in der vorliegenden Anmeldung einen Kohlenwasserstoffrest wie weiter oben definiert, jedoch mit nur 1 bis 20 C-Atomen.

Ebenso können die Wiederholungseinheiten B und A eine Thiophenverbindung der allgemeinen Formel (5) sein:

$$-(T^1)_c-(Ar^4)_d-(T^2)_e-(Ar^5)_f-$$

Formel (5)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

T^1, T^2 sind jeweils unabhängig voneinander Thiophen, Selenophen, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen oder Pyrrol, die mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sein können;

R^{11} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Halogen, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -$C(=O)NR^{12}R^{13}$, -$C(=O)X$, -$C(=O)R^{12}$, -NH_2, -$NR^{12}R^{13}$, -SH, -SR^{12}, -SO_3H, -SO_2R^{12}, -OH, NO_2, -CF_3, -SF_5, gegebenenfalls substituiertes Silyl, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere Heteroatome enthalten sein können und wobei gegebenenfalls zwei benachbarte Reste R^{12} zusammen mit den Atomen/Ringen, an denen sie gebunden sind, eine polycyclisches Ringsystem bilden können; wobei zwei R^{11} auch gemeinsam einen Carbylrest bilden können;

R^{12}, R^{13} sind jeweils unabhängig voneinander H oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann,

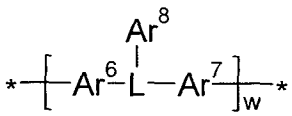
Ar^4, Ar^5 sind jeweils unabhängig voneinander eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit, die gegebenenfalls substituiert ist und an die 2,3-Position von einer oder mehrerer benachbarter Thiophen oder Selenophengruppen gebunden sein kann;

c und e sind unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4 wobei gilt: $1 < c+e < 6$;

d und f sind unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4.

Die Begriffe „Silyl", „Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen" und „bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit" in Verbindung mit Formel (5) weisen die gleiche Bedeutung wie weiter oben definiert auf.

Ebenso können die Wiederholungseinheiten B und A, insbesondere B eine Triarylaminverbindung der allgemeinen Formel (6) sein:



Formel (6)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

L ist jeweils unabhängig voneinander N, P, P=O, PF_2, P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O oder Sb=S;

Ar^6 ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit;

Ar^7 ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit;

Ar^8 ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die mit einem Rest R^{14} substituiert sein kann,und/ oder die über eine bivalente Gruppe mit einer weiteren Wiederholungseinheit der allgemeinen Formel (6) verbrückt sein kann;

R^{14} ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkyl-Rest mit 1 bzw. 3 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkenyl-Rest mit 2 bzw. 3 bis 12 C-Atomen; besonders bevorzugt ist R^{14} Vinyl oder sec-Butyl; und

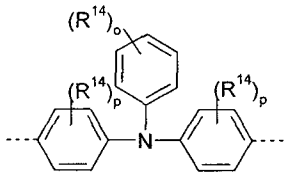
w ist 1, 2 oder 3.

Die Begriffe „bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit", „aromatische oder heteroaromatische Gruppe" und „geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkyl-Rest mit 1 bzw. 3 bis 12 C-Atomen" in Verbindung mit Formel (6) weisen die gleiche Bedeutung wie weiter oben definiert auf.

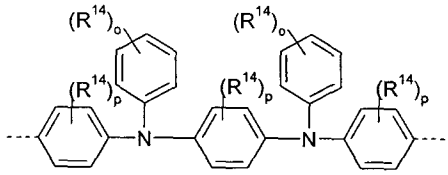
Ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkenyl-Rest mit 2 bzw. 3 bis 12 C-Atomen ist ein Alkyl-Rest, bei dem ein H-Atom nicht vorhanden ist und der Rest an dieser Stelle bindet.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist es besonders bevorzugt, dass B ein Triarylamin und A Indenofluoren, Fluoren, Spirobifluoren, Phenanthren oder eine Derivat davon ist. Weiterhin bevorzugt ist es, dass B ein Phenanthren oder eine Derivat davon und A ein Indenofluoren oder Derivat davon ist. Die oben aufgeführten Derivate dieser Verbindungen sind hier jeweils bevorzugt.

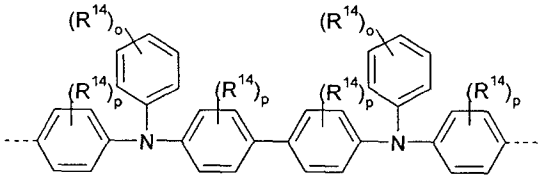
Beispiele für bevorzugte Wiederholungseinheiten B sind in den folgenden Formeln (7) bis (11) angegeben:



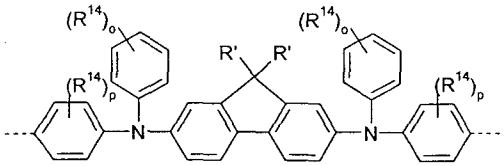
Formel (7)



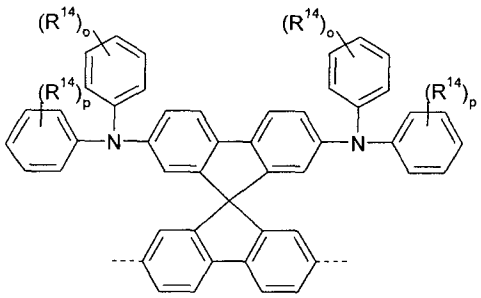
Formel (8)



Formel (9)



Formel (10)



Formel (11)

wobei

R^{14} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie oben definiert ausfweist;

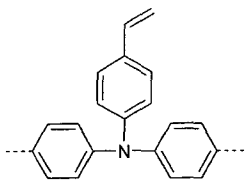
R' unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie oben definiert R^2 oder R^3 aufweist;

o jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1 ist; und

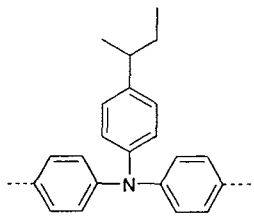
p jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0 oder 1 ist.

In der Formel (6) ist es jedoch am stärksten bevorzugt, dass w gleich 1, Ar^6 und Ar^7 eine Phenylen-Einheit und Ar^8 eine Phenylgruppe ist, die vorzugsweise in para-Stellung mit einem R^{14} substituiert ist.

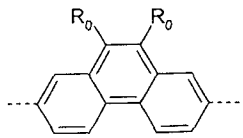
Besonders bevorzugte Beispiele für die Wiederholungseinheit B sind die folgenden:



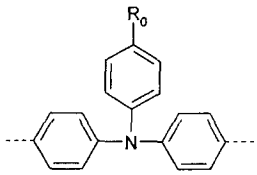
Formel (12)



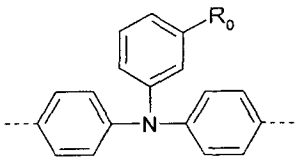
Formel (13)



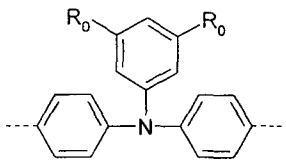
Formel (14)



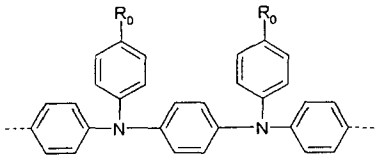
Formel (15)



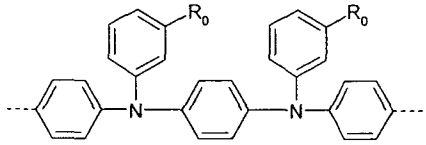
Formel (16)



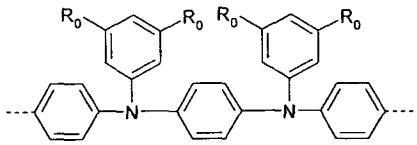
Formel (17)



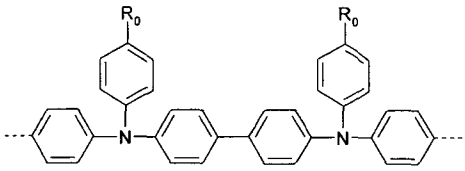
Formel (18)



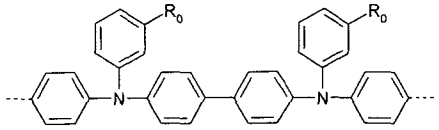
Formel (19)



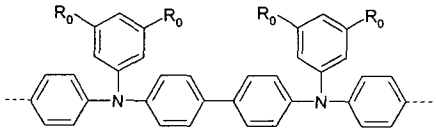
Formel (20)



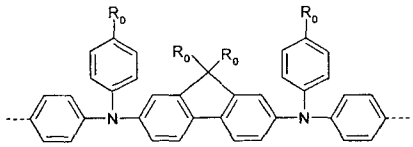
Formel (21)



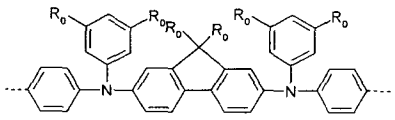
Formel (22)



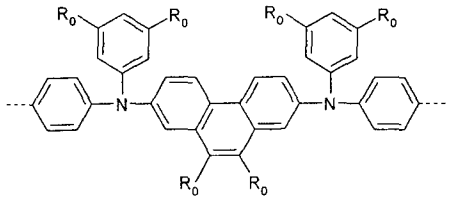
Formel (23)



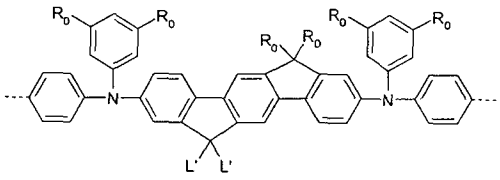
Formel (24)



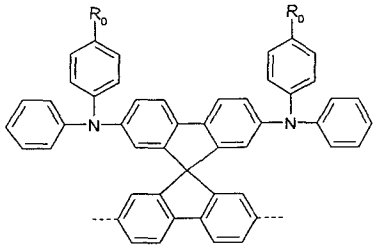
Formel (25)



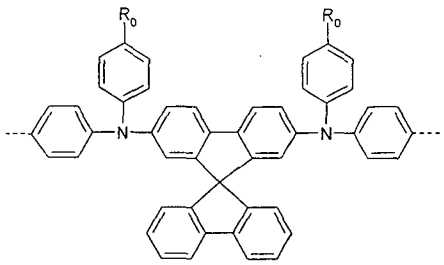
Formel (26)



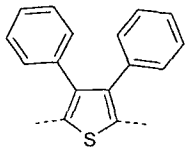
Formel (27)



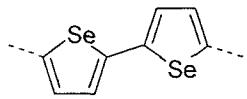
Formel (28)



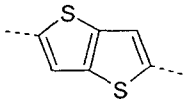
Formel (29)



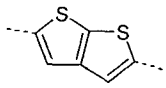
Formel (30)



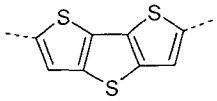
Formel (31)



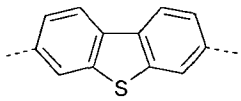
Formel (32)



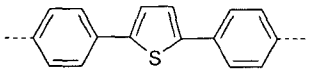
Formel (33)



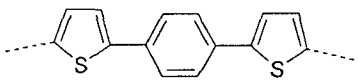
Formel (34)



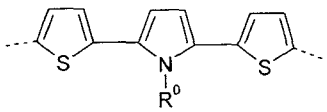
Formel (35)



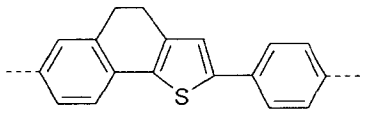
Formel (36)



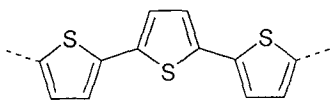
Formel (37)



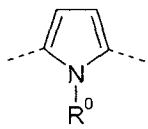
Formel (38)



Formel (39)



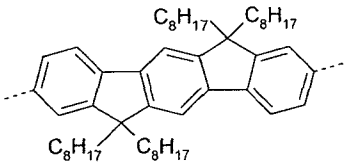
Formel (40)



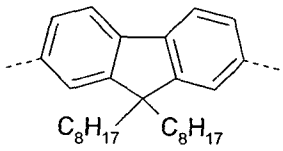
Formel (41)

wobei R^0 H, Halogen oder gegebenenfalls eine fluorierte, lineare oder verzweigte Alkyl-oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen ist, vorzugsweise ist R^0 H, F, Methyl, i-Propyl, t-Butyl, n-Pentoxy, oder Trifluormethyl.

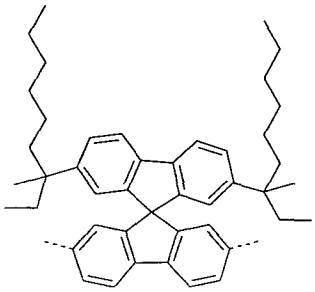
Besonders bevorzugte Beispiele für die Wiederholungseinheit A sind die folgenden:



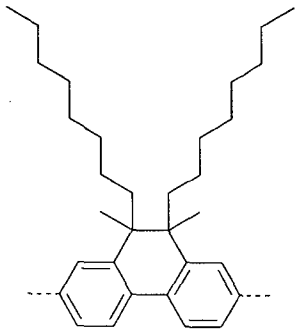
Formel (42)



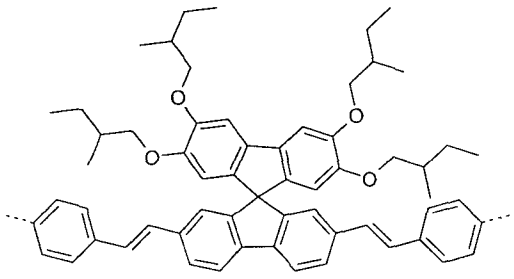
Formel (43)



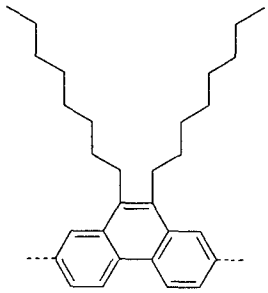
Formel (44)



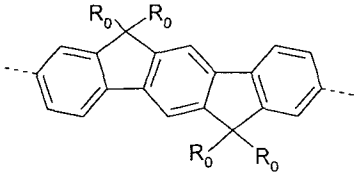
Formel (45)



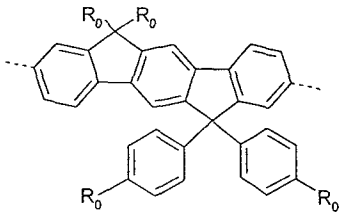
Formel (46)



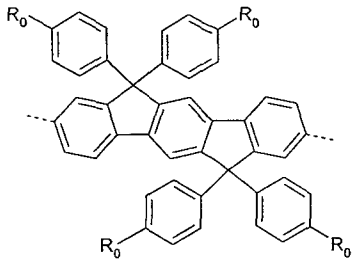
Formel (47)



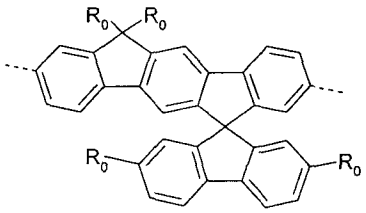
Formel (48)



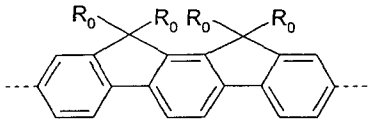
Formel (49)



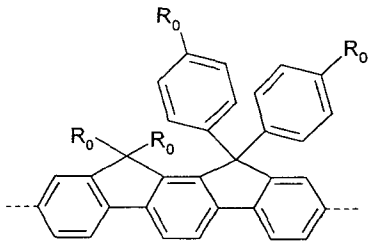
Formel (50)



Formel (51)



Formel (52)



Formel (53)

Erfindungsgemäß sind als konjugierte Polymere die folgenden Kombinationen von Wiederholungseinheiten besonders bevorzugt:

Polymer aus Formel (42), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (43), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (44), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (45), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (46), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (47), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (48), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (49), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (50), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (51), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (52), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (53), Formel (12) und Formel (13);
Polymer aus Formel (42) und Formel (42);
Polymer aus Formel (42) und Formel (43);
Polymer aus Formel (42) und Formel (44);
Polymer aus Formel (42) und Formel (45);
Polymer aus Formel (42) und Formel (46);
Polymer aus Formel (42) und Formel (47);

Polymer aus Formel (42) und Formel (52);
Polymer aus Formel (42) und Formel (53);
Polymer aus Formel (42) und Formel (13);
Polymer aus Formel (43) und Formel (13);
Polymer aus Formel (44) und Formel (13);
Polymer aus Formel (45) und Formel (13);
Polymer aus Formel (46) und Formel (13);
Polymer aus Formel (47) und Formel (13);
Polymer aus Formel (42) und Formel (16);
Polymer aus Formel (42) und Formel (18);
Polymer aus Formel (42) und Formel (20);
Polymer aus Formel (42) und Formel (22);
Polymer aus Formel (42) und Formel (24);
Polymer aus Formel (42) und Formel (26);
Polymer aus Formel (42) und Formel (28);
Polymer aus Formel (42) und Formel (30);
Polymer aus Formel (42) und Formel (32);
Polymer aus Formel (42) und Formel (33);
Polymer aus Formel (42) und Formel (34).

Die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzten Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten A und mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten B 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:

(A) SUZUKI-Polymerisation;
(B) YAMAMOTO-Polymerisation;
(C) STILLE-Polymerisation;
(D) HECK-Polymerisation;
(E) NEGISHI-Polymerisation;
(F) SONOGASHIRA-Polymerisation;
(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 aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in der WO 2003/048225 A2, der WO 2004/037887 A2 und der WO 2004/037887 A2 im Detail beschrieben.

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

Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, z.B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", Reactive & Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6, WO 02/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist die Dotierverbindung vorzugsweise eine ionische Verbindung der Formel G^+A^-, wobei G^+ und A^- die folgenden Bedeutungen haben:

A^- ist ausgewählt aus der Gruppe von Anionen, die aus $[HSO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[NO_3]^-$,$[BF_4]^-$, $[(R_F)BF_3]^-$, $[(R_F)_2BF_2]^-$, $[(R_F)_3BF]^-$, $[(R_F)_4B]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[H_2PO_4]^-$, $[Alkyl\text{-}OPO_3]^{2-}$, $[(Alkyl\text{-}O)_2PO_2]^-$, $[Alkyl\text{-}PO_3]^{2-}$, $[R_FPO_3]^{2-}$, $[(Alkyl)_2PO_2]^-$, $[(R_F)_2PO_2]^-$, $[R_FSO_3]^-$, $[HOSO_2(CF_2)_kSO_2O]^-$, $[OSO_2(CF_2)_kSO_2O]^{2-}$, $[Alkyl\text{-}SO_3]^-$, $[HOSO_2(CH_2)_kSO_2O]^-$, $[OSO_2(CH_2)_kSO_2O]^{2-}$, $[Alkyl\text{-}OSO_3]^-$, $[Alkyl\text{-}C(O)O]^-$, $[HO(O)C(CH_2)_kC(O)O]^-$, $[R_FC(O)O]^-$, $[HO(O)C(CF_2)_kC(O)O]^-$, $[O(O)C(CF_2)_kC(O)O]^{2-}$, $[(R_FSO_2)_2N]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[((R_F)_2P(O))_2N]^-$,

$[(R_FSO_2)_3C]^-$, $[(FSO_2)_3C]^-$, Cl^- und/oder Br^-; PF_6^-, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[PF_3(CF_3)_3]^-$, $[B(COOCOO)_2^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N]^-$, $[(CN)_2N]^-$, $[CF_3SO_2]_3C]^-$, und $[(CN)_3C]^-$ besteht;

wobei

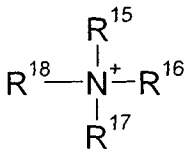
k eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist; und

R_F ein fluorierter Aryl- oder Alkylaryl-Rest oder ein fluorierter Alkyl-Rest der Formel ($C_oF_{2o-p+1}H_p$) ist, worin o eine ganze Zahl von 1 bis 12 und p eine ganze Zahl von 0 bis 7 ist, wobei R_F vorzugsweise CF_3, C_2F_5, C_3F_7 oder C_4F_9 ist.

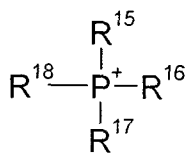
Der zuvor erwähnte Alkyl-Rest ist vorzugsweise ausgewählt aus einem geradkettigem Alkyl-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen und einem verzweigten Alkyl-Rest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die maximale Anzahl der C-Atome jeweils bevorzugt bei 14 oder noch stärker bevorzugt bei 4 liegt. Die Begriffe „Aryl-Rest", „Alkylaryl-Rest" oder „Alkyl-Rest" sind ansonsten wie weiter oben definiert.

G^+ ist ausgewählt aus der Gruppe von Kationen, die aus Alkali- (vorzugsweise Li^+, Na^+ und K^+) und Erdalkalimetallionen, Ammonium-, Phosphonium-, Thiouronium-, Thioxonium-, Guanidinium-Kationen, heterocylischen Kationen und Derivaten davon besteht;

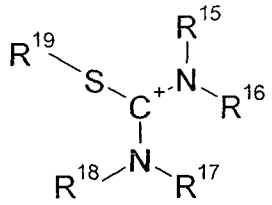
Bevorzugte Beispiele der Ammonium-, Phosphonium-, Thiouronium-, Guanidinium-Kationen und derer Derivate sind in den folgenden Formeln (54) bis (58) und stärker bevorzugte Beispiele von heterocylischen Kationen sind in den Formeln (59) bis (86) gezeigt:



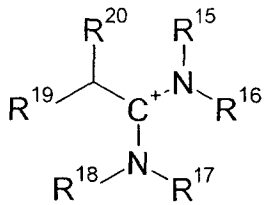
Formel (54)



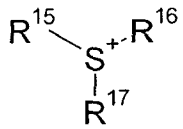
Formel (55)



Formel (56)



Formel (57)

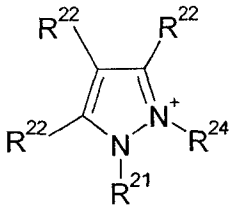


Formel (58)

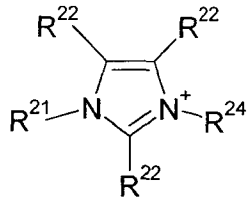
wobei

R^{15} bis R^{20} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem geradkettigen Alkyl-Rest mit 1 bis 20 C-Atomen und einem verzweigten Alkyl-Rest mit 3 bis 20 C-Atomen, einem geradkettigem oder verzweigtem Alkenyl-Rest mit 2 bzw. 3 bis 20 C-Atomen und einer oder mehreren nicht-konjugierten Doppelbindungen, einem geradkettigem oder verzweigtem Alkinyl-Rest mit 2 bzw. 3 bis 20 C-Atomen und einer oder mehreren nicht-konjugierten Doppelbindungen, einem gesättigtem, teilweise gesättigtem oder vollständig gesättigtem Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 7 C-Atomen, die mit weiteren Alkyl-Resten mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert sein können, wobei einer mehrere der Reste R^{15-20} teilweise oder vollständig mit –F und/oder –Cl, oder teilweise mit -OR', -CN, - C(O)OH, -C(O)NR'$_2$, -SO_2NR'$_2$, -SO_2OH, -SO_2X, -NO_2 substituiert sein können, wobei einer oder mehrere nicht-benachbarte und nicht -α-Kohlenstoffatome aus R^{15} to R^{20} auch durch eine Gruppe substituiert sein kann, die ausgewählt ist aus -O-, -S-, -S(O)-, -SO_2-, -N^+R"$_2^-$, -C(O)NR"-, - SO_2NR"-, und -P(O)R"-, wobei R" gleich H, ein nicht-substituierter, teilweise oder vollständig mit –F substituierter Alkyl-Rest mit 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 7 C-Atomen und nicht-substituiertes oder substituiertes Phenyl ist, und X gleich Halogen ist. Der Begriff „Alkyl-Rest" hat die gleiche Bedeutung wie weiter oben definiert. Unter einem Alkenyl-Rest bzw. Alkinyl-Rest werden Alkyl-Reste verstanden, die eine C-C-Doppelbindung bzw. eine C-C-Dreifachbindung aufweisen.

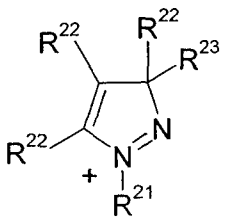
In der Formel (54) kann R^{15} bis R^{18} H sein, unter Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^{15} bis R^{18} nicht H ist. In der Formel (55) kann R^{15} bis R^{18} H und NR''_2 sein, wobei R'' wie obenstehend definiert ist. In der Formel (56) kann R^{15} bis R^{19} H sein. In der Formel (57) kann R^{15} bis R^{20} H, CN und NR'_2 sein, wobei R'' wie obenstehend definiert ist.



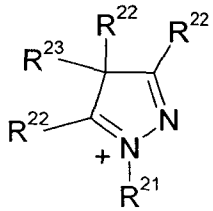
Formel (59)
Imidazolium



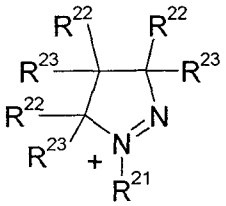
Formel (60)
1H-Pyrazolium



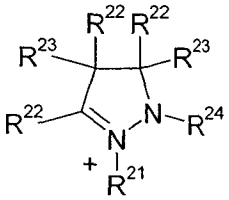
Formel (61)
3H-Pyrazolium



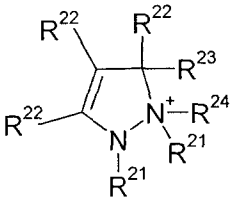
Formel (62)
4H-Pyrazolium



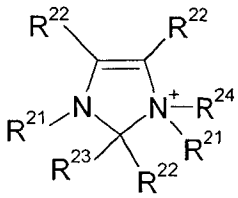
Formel (63)
1-Pyrazolinium



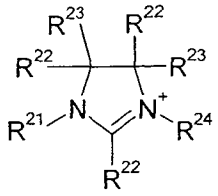
Formel (64)
2-Pyrazolinium



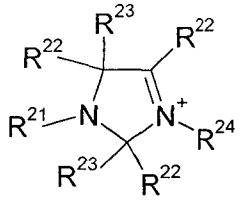
Formel (65)
3-Pyrazolinium



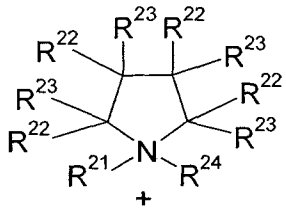
Formel (66)
2,3-Dihydro-
Imidazolinium



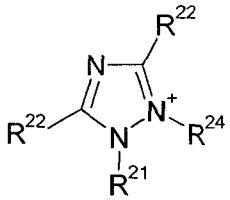
Formel (67)
4,5-Dihydro-Imidazolinium



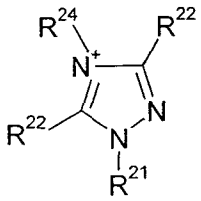
Formel (68)
2,5-Dihydro-Imidazolinium



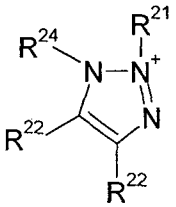
Formel (69)
Pyrrolidinium



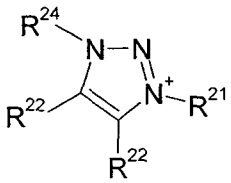
Formel (70)
1,2,4-Triazolium



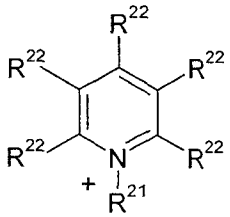
Formel (71)
1,2,4-Triazolium



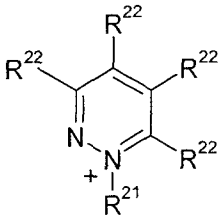
Formel (72)
1,2,3-Triazolium



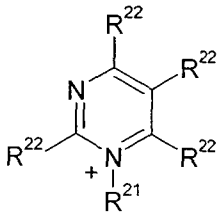
Formel (73)
1,2,3-Triazolium



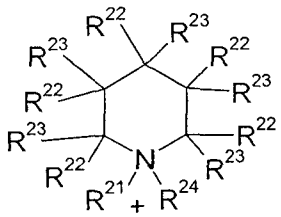
Formel (74)
Pyridinium



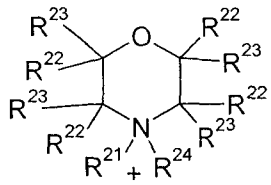
Formel (75)
Pyridazinium



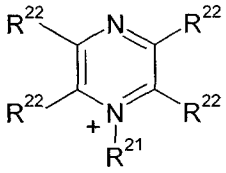
Formel (76)
Pyrimidinium



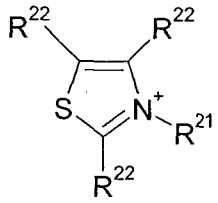
Formel (77)
Piperidinium



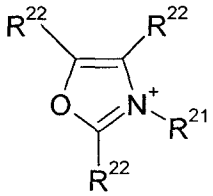
Formel (78)
Morpholinium



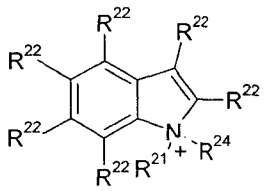
Formel (79)
Pyrazinium



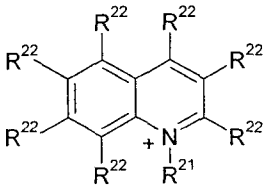
Formel (80)
Thiazolium



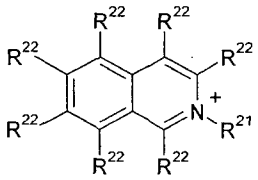
Formel (81)
Oxazolium



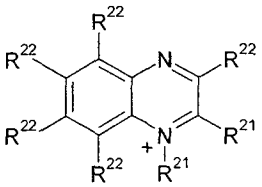
Formel (82)
Indolium



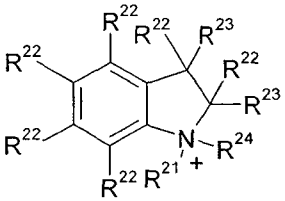
Formel (83)
Chinolinium



Formel (84)
Isochinolinium



Formel (85)
Chinoxalinium



Formel (86)
Indolinium

wobei die Substituenten R^{21} bis R^{24} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H, CN, einem geradkettigen oder verzweigten Alkyl-

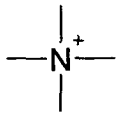
Rest mit 1 bzw. 3 bis 20 C-Atomen, einem geradkettigen oder verzweigten Alkenyl-Rest mit 2 bzw. 3 bis 20 C-Atomen und einer oder mehrerer nicht-konjugierter Doppelbindungen, einem geradkettigen oder verzweigten Alkinyl-Rest mit 2 bzw. 3 bis 20 C-Atomen und einer oder mehrerer nicht konjugierter Dreifachbindungen, einem teilweise oder vollständig ungesättigten Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 7 C-Atomen, der mit einem Alkyl-Rest mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert sein kann, einem gesättigten oder teilweise oder vollständig ungesättigten Aryl-Rest, Arylalkyl-Rest, oder Alkyl-Rest, wobei die Substituenten R^{21}, R^{22}, R^{23} und/oder R^{24} zusammen einen Ring formen können, wobei einer oder mehrerer der Substituenten R^{21} bis R^{24} teilweise oder vollständig mit einem Halogen, insbesondere mit -F und/oder -Cl, -OR", -CN, -C(O)OH, - $C(O)NR"_2$, $-SO_2NR"_2$, -C(O)X, - SO_2OH, $-SO_2X$ oder $-NO_2$ substituiert sein können, wobei die Substituenten R^{21} und R^{24} nicht beide in einer Verbindung mit Halogen substituiert sind, wobei ein oder zwei Kohlenstoffatome der Substituenten R^{21} und R^{22}, die nicht benachbart oder nicht an ein Heteroatom gebunden sind, durch eine Gruppe substituiert sein können, die ausgewählt ist aus -O-, -S-, - S(O)-, $-SO_2-$, $-N^+R"_2-$, -C(O)NR"-, $-SO_2NR"$-und -P(O)R"-, wobei R" gleich H, ein unsubstituierter, teilweise oder vollständig mit F substituierter Alkyl-Rest mit 1 bis 6 C-Atomen, Cycloalkyl-Rest mit 3 bis 7 C-Atomen oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, und X gleich Halogen ist. Die Begriffe „Alkyl-Rest", „Aryl-Rest" und „Arylalkyl-Rest" haben dabei die gleiche Bedeutung wie weiter oben definiert. Unter einem Alkenyl-Rest bzw. Alkinyl-Rest werden Alkyl-Reste verstanden, die eine C-C-Doppelbindung bzw. eine C-C-Dreifachbindung aufweisen.

R^{22} ist vorzugsweise ausgewählt aus –OR",$-NR"_2$, -C(O)OH, $-C(O)NR"_2$, - $SO_2NR"_2$, $-SO_2OH$, - SO_2X and $-NO_2$.

Weiterhin bevorzugte mobile Ionen für G^+ sind beispielsweise in US 2007/0262694 A1 offenbart.

Noch stärker bevorzugte Kationen für das organische Ion G^+ haben eine Struktur der unten abgebildeten Formel (87). Sie schließen N,N,N-Trimethylbutylammonium-Ion, N-Ethyl-N,N-dimethyl-propylammonium-Ion, N-Ethyl-N,N-dimethylbutylammonium-Ion, N,N-Dimethyl-N-propylbutyl-

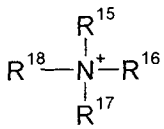
ammonium-Ion, N-(2-Methoxyethyl)-N,N-dimethylethylammonium-Ion, 1-Ethyl-3-methyl imidazolium-Ion, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium-Ion, 1-Ethyl-3,4-dimethylimidazolium-Ion, 1-Ethyl-2,3,4-trimethylimidazolium-Ion, 1-Ethyl-2,3,5-trimethylimidazolium-Ion, N-Methyl-N-propylpyrrolidinium-Ion, N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-Ion, N-sec-Butyl-N-methylpyrrolidinium-Ion, N-(2-Methoxyethyl)-N-methylpyrrolidinium-Ion, N-(2-Ethoxyethyl)-N-methylpyrrolidinium-Ion, N-Methyl-N-propylpiperidinium-Ion, N-Butyl-N-methylpipridinium-Ion, N-sec-Butyl-N-methylpiperidinium-Ion, N-(2-Methoxyethyl)-N-methylpiperidinium-Ion und N-(2-Ethoxyethyl)-N-methylpiperidinium-Ion.



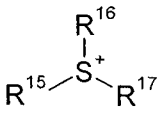
Formel (87)

Ganz besonders bevorzugt ist hierbei N-Methyl-N-propylpiperidinium.

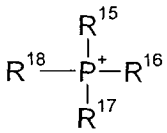
Weiterhin bevorzugt Kationen G^+ der organischen ionischen Verbindung sind gemäß der vorliegenden Erfindung ausgewählt aus den Verbindungen der allgemeinen Formeln (88) bis (93)



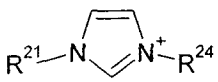
Formel (88)



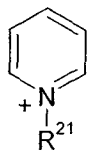
Formel (89)



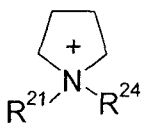
Formel (90)



Formel (91)



Formel (92)



Formel (93)

wobei R^{15} bis R^{18} wie in den Formeln (54), (55) und (58), und R^{21} und R^{24} wie in den Formeln (59), (73) und (69) definiert sind.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine Formulierung, beispieleweise eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion, insbesondere eine Lösung, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung und ein Lösungsmittel enthält.

Das Lösungsmittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann jegliches Lösungsmittel sein, mit dem eine Lösung, Dispersion oder Miniemulsion mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt werden kann.

Beispiele für geeignete und bevorzugte organische Lösungsmittel umfassen, ohne Einschränkung, Dichlormethan, Trichlormethan, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Anisol, Mesitylen, Morpholin, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Ethylacetat, n Butylacetat, Dimethylacetamid, Tetralin, Decalin, Indan, Cyclohexanon, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Propylencarbonat, Dichlormethan (DCM), Tetrahydrofuran (THF), Ethylacetat, Aceton, Acetonitril, Ameisensäure, n-Butanol, Isopropanol, n-Propano, Essigsäure, Ethanol, Methanol und / oder Mischungen davon. Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Formulierung ein polares Lösungsmittel, besonders bevorzugt Cyclohexanon, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Propylencarbonat, Ameisensäure und n-Butanol.

Die Konzentration der Zusammensetzung in der Lösung beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, sehr bevorzugt 0.5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Gegebenenfalls kann die Lösung auch ein oder mehrere Bindemittel enthalten, um die rheologischen Eigenschaften einzustellen, wie in der WO 2005/055248 A1 und WO 2011/076325 beschrieben.

Lösungsmittelmischungen (solvent blends) können auch verwendet und identifiziert werden, wie in " Solvents, WHEllis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986" beschrieben werden. Eine solche Vorgehensweise kann zu einer Mischung aus Nichtlösungsmitteln führen, die die Zusammensetzung auflöst, obwohl es wünschenswert ist,

mindestens ein echtes Lösungsmittel in einer Blend zu haben.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Formulierung ist eine Dispersion oder eine Emulsion, wobei eine Miniemulsion ganz bevorzugt ist, Heterophasensysteme, in denen eine diskontinuierliche Phase, die feste Nanopartikel oder stabilen Nanotröpfchen umfasst, in einem zweiten kontinuierlichen Phase dispergiert ist. Die vorliegende Erfindung betrifft eine Dispersion oder eine Emulsion, wobei die verschiedenen Komponenten der Zusammensetzung entweder in der gleichen Phase oder in den verschiedenen Phasen befinden. Bevorzugte Verteilungen sind wie folgt:

1) Die Mehrheit oder alle Lochtransportverbindungen befinden sich in der diskontinuierlichen Phase und die Mehrheit oder alle ionischen Verbindungen befinden sich in der kontinuierlichen Phase;
2) Die Mehrheit oder alle ionischen Verbindungen befinden sich in der diskontinuierliche Phase und die Mehrheit oder alle Lochtransportverbindungen befinden sich in der kontinuierlichen Phase;
3) Die Mehrheit oder alle Lochtransportverbindungen befinden sich in der diskontinuierlichen Phase und mindestens ein Teil der ionischen Verbindungen befindet sich in der Grenzfläche zwischen beiden Phasen.

Die folgenden zwei Formulierungen, 1) Dispersion oder Emulsion worin die kontinuierliche Phase eine polare Phase ist, und 2) Dispersion oder inverse Miniemulsion, worin die kontinuierliche Phase ein nicht-polaren Phase ist, konnten in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die bevorzugte Formulaierung ist die Dispersion oder Miniemulsion mit polarer kontinuierlicher Phase. Um die kinetische Stabilität der Dispersion oder Emulsion zu erhöhen, können ein oder mehrere Tenside dazugegeben werden. Die Auswahl der Lösungsmittel, Tenside sowie die Verarbeitung, um eine stabile Dispersion oder Miniemulsion herstellen zu können stellt für den Fachmann auch dem Gebiet keine Schwierigkeiten dar. Beispiele hierfür sind im Stand der Technik offenbart, wie beispielsweise durch Landfester et al. (Annu. Re. Mater. Res. 2006, 36, 231).

Die erfindungsgemäßen Formulierungen werden vorzugsweise verwendet, um dünne Schichten herzustellen. Die Beschichtung von Vorrichtungen,

wie von z.B.OLEDs, aus Lösung ist bevorzugt gegenüber der Beschichtung mittels Vakuumabscheidung. Bevorzugte Beschichtungstechniken umfassen, ohne Einschränkung, Tauchbeschichten, Spin-Coating, Tintenstrahldruck, Buchdruck, Siebdruck, Rakeln, Rollendruck, Reverse-Rollendruck , Offsetdruck, Flexodruck, Tiefdruck, Rollendruck, Spray Coating, Streichen oder Tampondruck, Schlitzdüsen-Beschichtung. Tintenstrahldruckverfahren sind hierbei besonders bevorzugt, da sie es ermöglichen, hochauflösende Displays herzustellen. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch sogenannte Dünnschichten, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfassen bzw. daraus bestehen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung bzw. Formulierung eignet sind insbesondere zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen, z.B. durch thermische oder lichtinduzierte Vernetzung von vernetzbaren Gruppen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer elektronischen Vorrichtung. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Formulierung in der Herstellung einer elektronischen Vorrichtung. Die elektronischen Vorrichtungen sind vorzugsweise organische elektronische Vorrichtungen, insbesondere organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Dünnfilmtransistoren (OTFTs), organische lichtemittierende Transistoren (OLETs), Coating oder Dünnschicht für Antistatik, organische Solarzellen (OSCs), organische optische Detektoren, organische Laserdioden (O-Laser), organische Feld-Quench-Devices (OFQDs), lichtemittierende elektrochemische Zellen (LECs), „organic plasmon emitting devices“ und organische photovoltaische (OPV) Elemente oder Vorrichtungen oder organische Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), insbesondere polymere organische Elektrolumineszenz-vorrichtungen (PLED).

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die erfindungsgemäße Zusammensetzung in ein Form einer Dünnschicht in elektronischen Vorrichtungen wie oben und unten beschrieben vor. Unter Dünnschicht wird im Rahmen dieser Erfindung eine Schicht mit der Dicke im Bereich von 1 nm bis 100 μm, bevorzugt im Bereich von von 2 nm bis 10 μm, ganz bevorzugt im Bereich von 3 nm bis 1 μm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5 nm bis 0.1 μm, verstanden.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach auch eine elektronische Vorrichtung, die eine Anode, eine Kathode, eine Aktivschicht und eine Pufferschicht zwischen Anode und der Aktivschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Pufferschicht eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält.

Die Aktivschicht der erfindungsgemäßen elektronischen Vorrichtung kann eine Licht-emittierende Schicht oder eine Ladungsgenerationsschicht sein.

Unter einer Ladungsgenerationsschicht versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Schicht, welche Photonen absorbiert und dann, ggf. mit Hilfe eines elektrischen Feldes, freie Ladungsträger erzeugen kann. Die Photonen-Energie kann im Bereich von UV bis IR liegen. Eine elektronische Vorrichtung enthaltend eine solche Ladungsgenerationsschicht umfaßt: 1) organische photovoltaische Zellen (Bundgaard et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 954–985); 2) Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) (Grätzel in J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews, 4, 145 (2003)); 3) organische Photorezeptoren (OPCs) mit einer „Charge Generation Layer" („Organic Photoreceptors for Xerography", von Paul M. Borsenberger und David S. Weiss, Marcel Dekker, Inc. (1998)); 4) organische Photodioden (Campbell et al., Appl. Phys. Lett. 95, 263302 (2009)).

Eine Licht-emittierende Schicht (EML) ist eine Schicht, die vorzugsweise Licht im sichtbaren Bereich emittiert. Die Licht-emittierende Schicht kann aus einer Schicht oder aus mehreren Schichten bestehen. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass

insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren (phosphoreszierende oder fluoreszierende Emitterverbindung) können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Dabei ist es möglich, dass alle emittierenden Schichten fluoreszierende Schichten sind oder dass alle emittierenden Schichten phosphoreszierende Schichten sind oder dass eine oder mehrere emittierende Schicht(en) (eine) fluoreszierende Schicht(en) und eine oder mehrere andere Schicht(en) (eine) phosphoreszierende Schicht(en) sind.

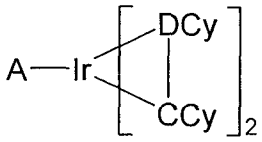
Eine fluoreszierende Verbindung im Sinne dieser Erfindung ist eine Verbindung, welche bei Raumtemperatur Lumineszenz aus einem angeregten Singulett-Zustand zeigt. Im Sinne dieser Erfindung sollen insbesondere alle lumineszierenden Verbindungen, welche keine Schweratome enthalten, also keine Atome mit der Ordnungszahl größer 36, als fluoreszierende Verbindungen angesehen werden. Dem Fachmann ist eine große Zahl bekannter fluoreszierender Verbindungen aus dem Stand der Technik bekannt aus der er ohne Schwierigkeiten und ohne erfinderisch zu sein auswählen kann.

Besonders bevorzugt werden in der Licht-emittierenden Schicht phosphoreszierenden Emitterverbindungen eingesetzt. Unter einer phosphoreszierenden Emitterverbindung wird allgemein eine Verbindung verstanden, die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt. Eine höhere Spinmultiplizizäz liegt vor, wenn die Spinquantnenzahl S größer oder gleich 1 liegt. Phosphoreszenz liegt demnach vor bei einer Emission aus einem Triplett-Zustand (S=1, 2S+1 = 3; Triplett Emitter), aus einem MLCT-Mischzustand oder einem Quintett-Zustand (S=2; Quintett-Emitter).

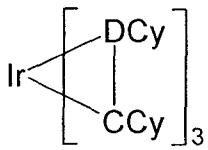
Als phosphoreszierende Emitterverbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahlen > 38 und < 84, besonders bevorzugt > 56 und < 80 ent-

halten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-Emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten. Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind.

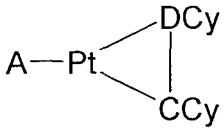
Besonders bevorzugte organische elektronische Vorrichtungen enthalten als phosphoreszierende Emitterverbindungen mindestens eine Verbindung der Formeln (94) bis (97),



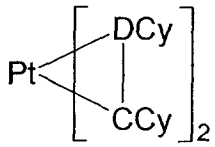
Formel (94)



Formel (95)



Formel (96)



Formel (97)

wobei gilt:

DCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff, Kohlenstoff in Form eines Carbens oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R^{25}

tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CCy ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum einen oder mehrere Substituenten R^{25} tragen kann;

A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monoanionischer, zweizähnig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonatligand; und

R^{25} ist jeweils unabhängig voneinander bei jedem Auftreten wie R^6 definiert.

Dabei kann durch Bildung von Ringsystemen zwischen mehreren Resten R^{25} auch eine Brücke zwischen den Gruppen DCy und CCy vorliegen.

In der Aktivschicht sind die aktiven Materialien, wie Emitterverbindungen, vorzugsweise in ein Matrixmaterial (Hostmaterial) eingebettet.

Als Matrixmaterial für Triplettemitter können generell alle Materialien eingesetzt werden, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist, wenn das Triplett-Niveau des Matrixmaterials höher liegt als das Triplett-Niveau des Emitters.

Geeignete Triplettmatrixmaterialien sind beispielweise Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Biscarbazolylbiphenyl), m-CBP oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 oder US 2009/0134784 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455, Azacarbazole, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien,

z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Diazasilolderivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphospholderivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Dibenzofuranderivate, z. B. gemäß WO 2009/148015, oder verbrückte Carbazolderivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 oder WO 2011/088877.

Als Matrix- oder Hostmaterial für Singulettemitter können generell alle Materialien eingesetzt werden, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik hierfür bekannt sind. Bevorzugt ist, wenn das Singulett-Niveau des Matrixmaterials höher liegt als das Singulett-Niveau des Emitters.

Als Singletthostmaterialien kommen hierfür Materialien verschiedener Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 2006/048268) oder der Boronsäurederivate (z. B. gemäß WO 2006/117052). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin, Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Hostmaterialien sind außer den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser Verbindungen, der Phosphinoxide und der Sulfoxide. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung soll eine Verbindung verstanden

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

Die Kathode kann aus verschiedenen Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik verwendet werden, zusammengesetzt sein. Beispiele für besonders geeignete Kathodenmaterialien sind allgemein Metalle mit einer niedrigen Austrittsarbeit, gefolgt von einer Schicht Aluminium oder einer Schicht Silber. Beispiele hierfür sind Caesium, Barium, Calcium, Ytterbium und Samarium, jeweils gefolgt von einer Schicht Aluminium oder Silber. Weiterhin geeignet ist eine Legierung aus Magnesium und Silber.

Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektronen (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die Bestrahlung des organischen Materials oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

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

1. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann man die Pufferschicht (buffer layer) und Zwischenschicht (Interlayer) kombinieren. Somit sind einfachere Vorrichtungen möglich.
2. Durch die verwendeten Ionen in den Zusammensetzungen lässt sich die die Energiebarriere an der Anode durch die Bildung einer ionischen Doppelschicht minimieren.

3. Die Zusammensetzungen erlauben die Herstellung kostengünstigerer Vorrichtungen. Insbesondere sind die Zusammensetzungen dazu geeignet, die Kosten im Rahmen einer Massenproduktion zu reduzieren.
4. Weiterhin gestatten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Herstellung von wasserfreien Formulierungen mit organischen Lösungsmitteln, so dass die Stabilität von elektronischen Vorrichtungen erhöht wird.
5. Die Pufferschichten gemäß der vorliegenden Erfindung ist stabiler gegenüber Elektronen im Vergleich zu den Pufferschichten aus dem Stand der Technik.
6. Grundsätzlich können alle Metall als Anode verwendet werden in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen.

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

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

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass viele der Merkmale, und insbesondere die der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung selbst erfinderisch und nicht lediglich als Teil der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zu betrachten sind. Für

diese Merkmale kann ein unabhängiger Schutz zusätzlich oder alternativ zu jeder gegenwärtig beanspruchten Erfindung begehrt werden.

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

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

Abbildung 1 zeigt die Stromdichte als Funktion der Spannung für OLED1 und Ref1.

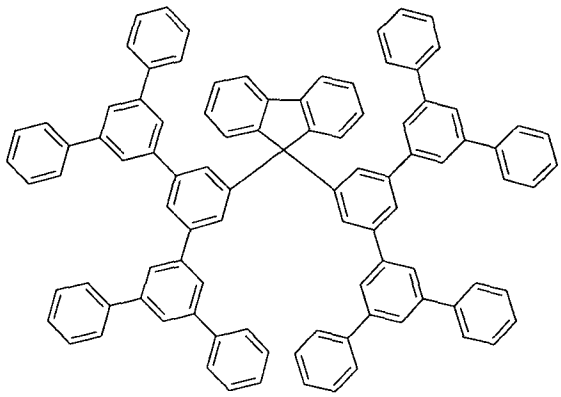
Abbildung 2 zeigt die Leuchtdichte als Funktion der Spannung für OLED1 und Ref1.

Beispiele

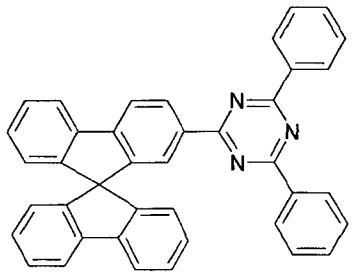
Beispiel 1

Verwendete Materialien

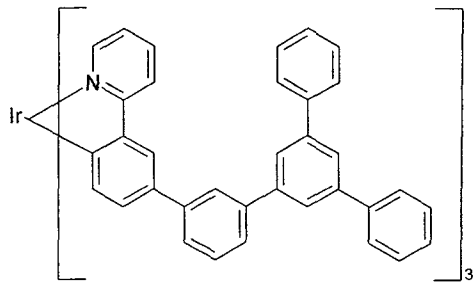
Zur Herstellung einer OLED ohne eine elektronenblockierende Zwischenschicht werden die folgenden Materialien zur Herstellung einer emttierenden Schicht eingesetzt:



H1



H2



TG1

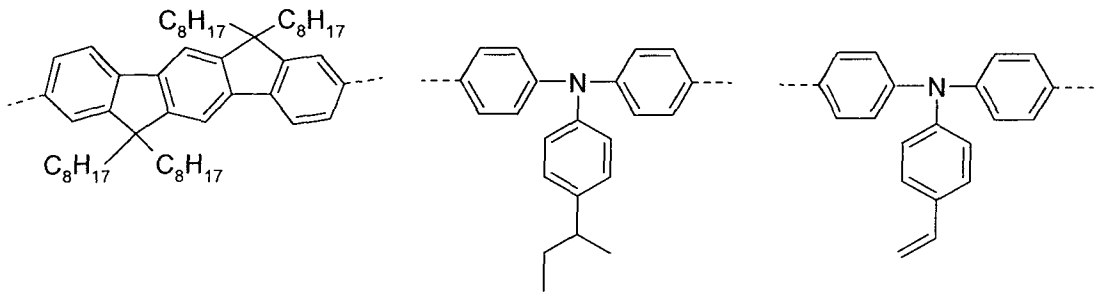
H1 und H2 sind Hostmaterialien, die gemäß WO 2009/124627 und DE 102008036982 synthetisiert werden können. TG1 ist ein grüner Triplett-Emitter, der gemäß DE 102009041414 synthetisiert wird.

Die folgenden Materialien werden zur Herstellung der Pufferschicht verwendet:

Als ionenleitendes Material wird Poly(ethylene oxide) (PEO, average $M_v=1\times10^6$, Aldrich) verwendet. Lithiumtrifluormethansulfonat (LiTrf, 99.995% metal basis; Aldrich) wird als ionische Verbindung verwendet.

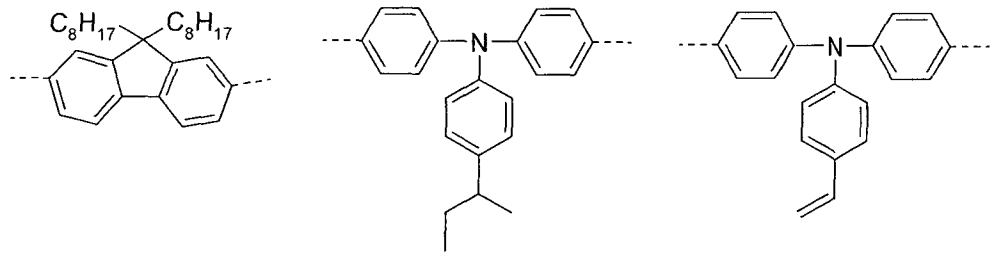
Die folgenden lochtransportierenden Polymere werden durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 2003/048225, WO 2010/097155 und WO 2008/009343 synthetisiert. Die angegebenen Prozentwerte sind hierbei Mol% an Monomeren. Das Molekulargewicht aller Polymere liegt zwischen 200.000 und 300.000 g/mol (GPC Messungen: THF; 1 mL/min, PIgel 10 µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion gegen Polystyrol geeicht).

Polymer1



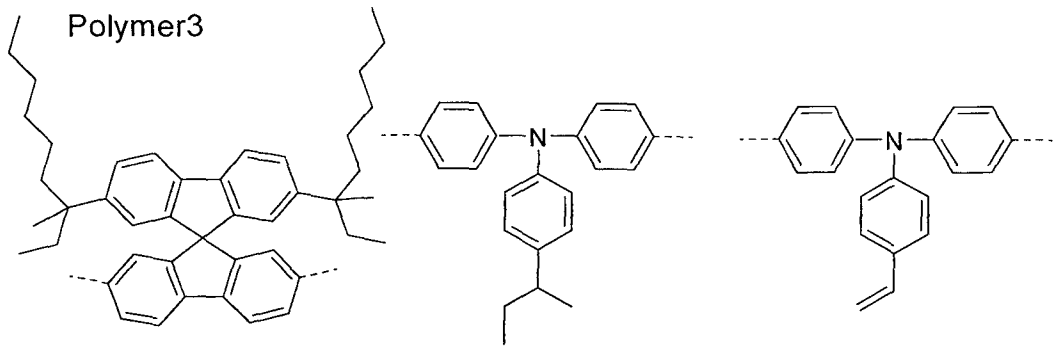
50% 40% 10%

Polymer2



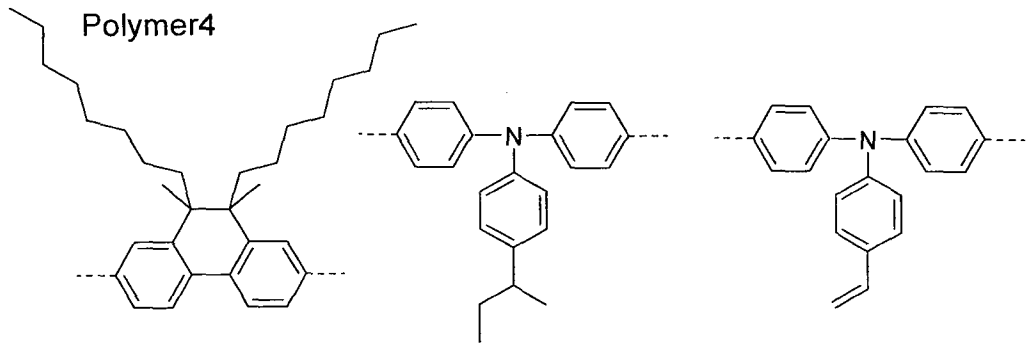
50% 40% 10%

Polymer3



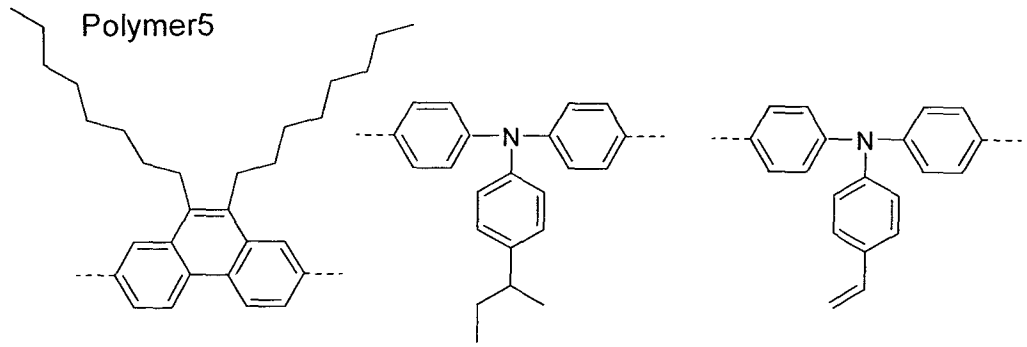
50% 40% 10%

Polymer4



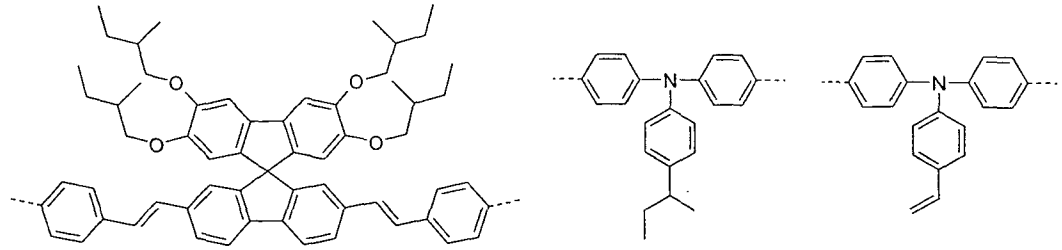
50% 40% 10%

Polymer5

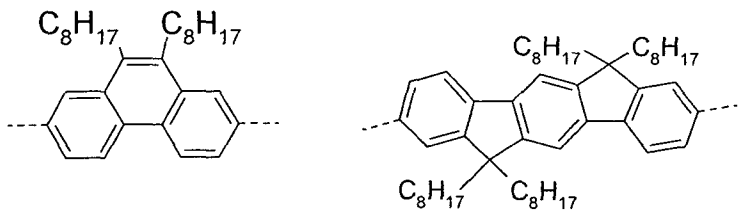


50% 40% 10%

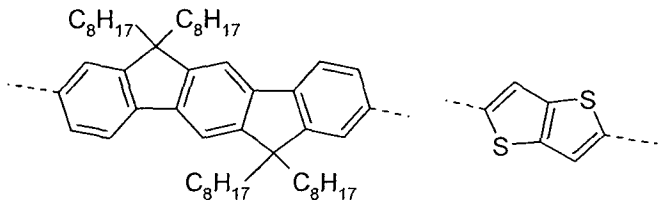
Polymer6



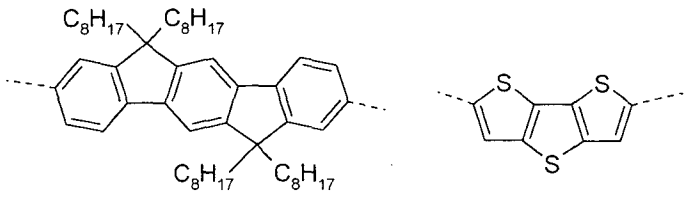
Polymer7



Polymer8



Polymer9



Beispiel 2

Herstellung den Formulierungen

Es werden 9 verschiedene Lösungen hergestellt, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 angegeben sind. Dazu werden zunächst 100 mg der in der Spalte „Zusammensetzung" angegebenen Bestandteile im angegebenen Verhältnis in 10 mL Cyclohexanon (Reinheit 99.90%) gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird anschließend unter Verwendung eines Filters Millipore Millex LS, Hydrophobic PTFE 5.0 µm filtriert.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Lösungen

Lösung	Zusammensetzung	Verhältnis (bezogen auf Gewicht)	Konzentration
1	Polymer1+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
2	Polymer2+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
3	Polymer3+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
4	Polymer4+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
5	Polymer5+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
6	Polymer6+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
7	Polymer7+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
8	Polymer8+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
9	Polymer9+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml

Beispiel 3

Herstellung der OLEDs

Die OLEDs 1 bis 6 mit einer Struktur Anode/Pufferschicht/EML/Kathode, werden unter Verwendung der unter Beispiel 2 hergestellten Lösungen 1 bis 6 folgendermaßen hergestellt:

1) Beschichten eines mit ITO-beschichteten Glassubstrats mit einer 80 nm dicken Pufferschicht durch Aufbringen der Lösungen durch Spin-Coaten in einer Glovebox;
2) Ausheizen der Pufferschicht bei 180°C für 1 h in einer Glovebox;

3) Aufbringen einer 80 nm dicken emittierenden Schicht (EML) auf die Pufferschicht durch Spin-Coaten einer Lösung in Toluol von einer Mischung H1(40 wt%)+H2(40 wt%)+TG1(20 wt%) in einer Glovebox;
4) Ausheizen der Vorrichtung bei 180°C für 10 min. in einer Glovebox;
5) Aufdampfen einer Ba/Al-Kathode (3 nm + 150 nm); und
6) Verkapselung der Vorrichtung.

Vergleichsbeispiel:

Auf die gleiche Weise wie unter Beispiel 3 werden die Referenz-OLEDs Ref1 bis Ref6 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass zur Herstellung der Pufferschicht neben den Polymeren1-6 keine weiteren Verbindungen eingesetzt werden.

Weiterhin kann eine weitere Referenzvorrichtung, Ref0, hergestellt werden, wobei PEDOT als Pufferschicht benutzt wird. Ref0 wird analog zu OLED1-6 hergestellt, wobei die Schritte 1) und 2) wie folgt durchgeführt werden:

1) Beschichten eines mit ITO-beschichteten Glassubstrats mit einer 80 nm dicken PEDOT Schicht (Clevios™ P VP AI 4083) als Pufferschicht durch Aufbringen einer Dispersion durch Spin-Coaten in Reinraum;
2) Ausheizen der Pufferschicht bei 180°C für 10 min. in Reinraum;

Beispiel 4

Charakterisierung der OLEDs

Die so erhaltenen OLEDs werden nach Standardmethoden, die dem Fachmann gut bekannt sind, charakterisiert. Dabei werden die folgenden Eigenschaften gemessen: UIL-Charakteristik, Elektrolumineszenzspektrum, Effizienz und Betriebsspannung. Insbesondere wird hier die Effizienz bei 1000 nits verglichen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst, wobei Ref1-6 als Vergleich, und Ref0 gemäß dem Stand der Technik dient.

Tabelle 2

	Eff. @1knits	V @ 1knits
OLED1	19	9.5
Ref1	0.95	17
OLED2	20.1	9.1
Ref2	1.2	16
OLED3	21.2	9.3
Ref3	1	17
OLED3	23	8.8
Ref3	0.8	16
OLED4	18.5	8.6
Ref4	2.1	19
OLED5	24.3	8.5
Ref5	3	17
OLED6	17	10
Ref6	0.6	16.6

REf0 liefert eine Effizienz etwa 16 cd/A @ 1knits.

In Abbildung 1 und 2 zeigt die Stromdichte und Leuchtdichte von OLED1 und Ref1 als Funktion der Spannung.

Auf der Grundlage der vorliegenden erfindungsgemäßen technischen Lehre können weitere Optimierungen mittels unterschiedlicher Möglichkeiten realisiert werden ohne erfinderisches Zutun. So kann eine weitere Optimierung bspw. darin bestehen, dass andere ionische Verbindungen, andere Co-Matrizes oder andere Emitter verwendet werden.

Beispiel 5

Leitfähige Schicht mit Zusammensetzungen enthaltend Polymer7, Polymer8 und Polymer9.

Polymer7, Polymer8 und Polymer9 sind keine vernetzbaren Polymere und werden nicht in eine OLED als Pufferschicht eingebaut. Eine Dünnschicht von 80 nm wird durch Aufbringen der Lösungen (Lösung7 – Lösung9) durch Spin-Coaten auf ein Glas Substrat in Reinraum aufgebracht. Zur Herstellung einer Referenz Schicht (80 nm) werden neben den Poly-

meren1-6 keine weiteren Verbindungen eingesetzt. Die Leitfähigkeiten der Schichten wird durch eine Vierleitermessung (4-point probes method) bestimmt. In jedem Fall ist die Dünnschicht mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindesten eine Größenordnung höher als die entsprechende Referenzschicht.

Die Polymer7, Polymer8 und Polymer9 und ähnliches können leicht zu vernetzbaren Polymere modifiziert werden, sodass sie auch für andere elektronische Vorrichtung genutzt werden können.

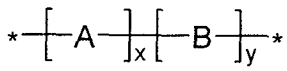
Patentansprüche

1. Organische Zusammensetzung umfassend

a) eine Lochtransportverbindung, und

b) eine Dotierverbindung ausgewählt aus ionischen Verbindungen

wobei die Lochtransportverbindung ein konjugiertes Polymer ist, das Polymersegmente der allgemeinen Formel (1) umfasst:



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

B ist eine Wiederholungseinheit, die bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amin, Triarylamin, Thiophen, Carbazol, Phenanthren, Dehydrophenanthren, Fluoren, Spirobifluoren, Benzofluoren, Dibenzofluoren, Indenofluoren, Indolocarbazole und deren Derivate;

A ist eine Wiederholungseinheit, die bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylenvinylen, Phenanthren, Dehydrophenanthren, Fluoren, Spirobifluoren, Benzofluoren, Dibenzofluoren, Indenofluoren, Indolocarbazol und deren Derivate;

x und y sollen bedeuten, dass die Einheiten A und B als Wiederholungseinheiten in dem konjugierten Polymer vorliegen;

n ist 0, 1, 2, 3 oder 4; und

r ist größer oder gleich 1.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die eine ionenleitende oder protonenleitende Verbindung aufweist.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das Polymer ein vernetztes oder unvernetztes Polymer ist.

4. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Dotierverbindung eine ionische Verbindung der Formel G^+A^- ist,

wobei G^+ und A^- die folgenden Bedeutungen haben:

A^- ist ausgewählt aus der Gruppe von Anionen, die aus $[HSO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[NO_3]^-$,$[BF_4]^-$, $[(R_F)BF_3]^-$, $[(R_F)_2BF_2]^-$, $[(R_F)_3BF]^-$, $[(R_F)_4B]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[H_2PO_4]^-$, $[Alkyl\text{-}OPO_3]^{2-}$, $[(Alkyl\text{-}O)_2PO_2]^-$, $[Alkyl\text{-}PO_3]^{2-}$, $[R_FPO_3]^{2-}$, $[(Alkyl)_2PO_2]^-$, $[(R_F)_2PO_2]^-$, $[R_FSO_3]^-$, $[HOSO_2(CF_2)_kSO_2O]^-$, $[OSO_2(CF_2)_kSO_2O]^{2-}$, $[Alkyl\text{-}SO_3]^-$, $[HOSO_2(CH_2)_kSO_2O]^-$, $[OSO_2(CH_2)_kSO_2O]^{2-}$, $[Alkyl\text{-}OSO_3]^-$, $[Alkyl\text{-}C(O)O]^-$, $[HO(O)C(CH_2)_kC(O)O]^-$, $[R_FC(O)O]^-$, $[HO(O)C(CF_2)_kC(O)O]^-$, $[O(O)C(CF_2)_kC(O)O]^{2-}$, $[(R_FSO_2)_2N]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[((R_F)_2P(O))_2N]^-$, $[(R_FSO_2)_3C]^-$, $[(FSO_2)_3C]^-$, Cl^- and/or Br^-; PF_6^-, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[PF_3(CF_3)_3]^-$, $[B(COOCOO)_2^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N]^-$, $[(CN)_2N]^-$, $[CF_3SO_2]_3C]^-$ und $[(CN)_3C]^-$ besteht;

G^+ ist ausgewählt aus der Gruppe von Kationen, die aus H, Alkali- und Erdalkalimetallionen, Ammonium-, Phosphonium-,

Thiouronium-, Thioxonium-, Guanidinium-Kationen, heterocylischen Kationen und Derivaten davon besteht, wobei bevorzugt ist wenn G+ ausgewählt ist aus $R^1(PO_3^{2-})_n$, $R^1(PO_2^-)_n$, $R^1(PO_3H^-)_n$, $R^1(BO_2^{2-})_n$, $R^1(SO_2^-)_n$, $R^1(-SO_3^-)_n$, $R^1(COO^-)_r$ und $R^1(BO_2H^-)$;

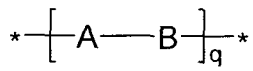
wobei

k eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist; und

R_F ein fluorierter Aryl- oder Alkylaryl-Rest oder ein fluorierter Alkyl-Rest der Formel ($C_oF_{2o-p+1}H_p$) ist, worin o eine ganze Zahl von 1 bis 12 und p eine ganze Zahl von 0 bis 7 ist;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein H, eine Aminogruppe, Alkylaminogruppe, Dialkylaminogruppe, Arylaminogruppe, Diarylaminogruppe oder Alkylarylaminogruppe.

5. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Lochtransportverbindung ein Polymersegment eines konjugiertem Block-Copolymers der allgemeinen Formel (2) enthält:



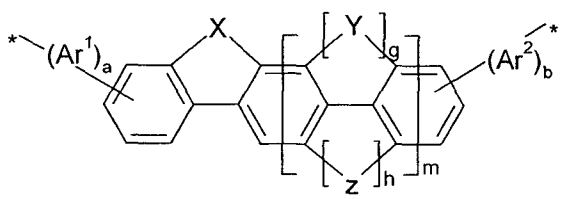
Formel (2)

wobei der Index m bedeuten soll, dass die Einheit –A-B- eine Wiederholungseinheit im Polymer ist.

6. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Wiederholungseinheit B ein Triarylamin, ein Thiophen, ein Carbazol, ein Phenanthren oder ein Derivat davon ist.

7. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin die Wiederholungseinheit A ein Fluoren, Indenofluoren, Spirobifluoren, Phenanthren, Benzofluoren, Dibenzofluoren oder ein Derivat davon ist.

8. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Wiederholungseinheit B oder A in der allgemeinen Formel (1) oder (2) eine Struktureinheit der allgemeinen Formel (3) ist:



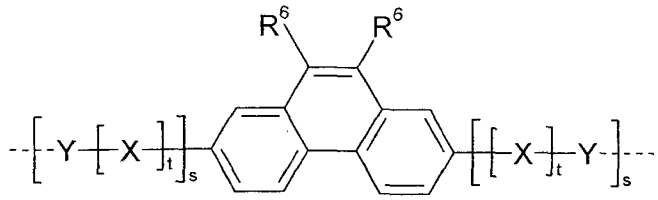
Formel (3)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen haben:

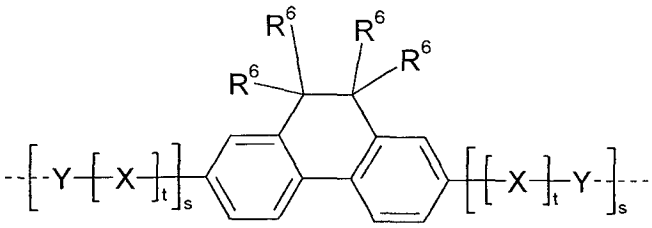
X, Y und Z	sind bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine bivalente Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-CR^2R^3-$, $-NR^2-$, $-PR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CSe-$, $-P(=O)R^2-$, $-P(=S)R^2-$ und SiR^2R^3;
R^2 und R^3	sind bei jedem Auftreten unabhängig voneinander H, Halogen, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, $-C(=O)NR^4R^5$, $-C(=O)X$, $-C(=O)R^4$, $-NH_2$, $-NR^4R^5$, -SH, $-SR^4$, $-SO_3H$, $-SO_2R^4$, OH, $-NO_2$, $-CF_3$, -SF, gegebenenfalls substituiertes Silyl oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, der substituiert sein kann und ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, wobei die Reste R^2 und R^3 zusammen einen Carbylrest bilden können, oder zusammen mit dem Fluorenrest, an

		den sie gebunden sind, auch eine Spirogruppe bilden können;
	R^4 und R^5	sind bei jedem Auftreten unabhängig voneinander H oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann, wobei die Reste R^4 und R^5 zusammen einen Carbylrest bilden können;
	g, h	ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei jedes zu g korrespondierende h in der selben Einheit unterschiedlich zu g jeweils 0 oder 1 ist;
	X	ist Halogen;
	m	ist 0, 1, 2 oder 3;
	Ar^1 und Ar^2	sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit mit 5 bis 40 Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei das Ringsystem auch an die Positionen 7,8 oder 8,9 der Struktureinheit der allgemeinen Formel (3) ankondensiert sein kann; und
	a und b	sind jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1.

9. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin die Wiederholungseinheit B oder A in der allgemeinen Formel (1) oder (2) eine Struktureinheit der allgemeinen Formeln (4-1) und (4-2) ist:



Formel (4-1)



Formel (4-2)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R^6 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkyl-Rest mit 1 bzw. 3 bis 40 C-Atomen, der durch R^7 substituiert sein kann, in dem auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R^7, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR^7=CR^7- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass die Heteroatome nicht direkt an die Phenanthren-Einheit gebunden sind, und in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bzw. 5 bis 40 Ringatomen, das auch durch ein oder mehrere Reste R^7 substituiert sein kann; dabei können zwei der Reste R^6 jeweils miteinander auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden; mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^6 jeweils ungleich H ist;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden –CR^7=CR^7-, -C≡C- oder N-Ar^3;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bzw. 5 bis 40 Ringatomen, das durch ein oder mehrere Reste R^7 substituiert sein kann;

R^7 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein geradkettiger ,verzweigter oder cyclischer Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R^8, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR^9=CR^9-, -C≡C- ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, oder CN ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, die auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^7 substituiert sein können; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste R^7 miteinander und/oder mit einem R^6 ein Ringsystem bilden; oder F, Cl, CN, $N(R^{10})_2$, $Si(R^{10})_3$ oder $B(R^{10})_2$;

R^8 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

R^9 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, in dem auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R^8, O, S, O-CO-O, CO-O, -C≡C- ersetzt sein können und in dem auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder einen Aryl- oder Aryloxy-Rest mit 5 bis 40 C-Atomen, der jeweils auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^9 substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste R^9 miteinander und/oder mit einem R^6 oder R^7 ein Ringsystem bilden; oder F, Cl, CN, $N(R^{10})_2$, $Si(R^{10})_3$ oder $B(R^{10})_2$;

R^{10} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

Ar^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bzw. 5 bis 40 C-Atomen, das mit R^7 substituiert sein kann;

t ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1; und

s ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung im Polymer bedeutet.

10. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin die Wiederholungseinheit B in der allgemeinen Formel (1) oder (2) eine Verbindung der allgemeinen Formel (5) ist:

$$-(T^1)_c-(Ar^4)_d-(T^2)_e-(Ar^5)_f-$$

Formel (5)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

T^1, T^2 sind jeweils unabhängig voneinander Thiophen, Selenophen, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen oder Pyrrol, welche mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sein können;

R^{11} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Halogen, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -$C(=O)NR^{12}R^{13}$, -$C(=O)X$, -$C(=O)R^{12}$, -NH_2, -$NR^{12}R^{13}$, -SH, -SR^{12}, -SO_3H, -SO_2R^{12}, -OH, NO_2, -CF_3, -SF_5, gegebenenfalls substituiertes Silyl, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere Heteroatome enthalten sein können und wobei gegebenenfalls zwei benachbarte Reste R^{12} zusammen mit den Atomen/Ringen, an denen sie gebunden sind, eine polycyclisches Ringsystem bilden

können; wobei zwei R^{11} auch gemeinsam einen Carbylrest bilden können;

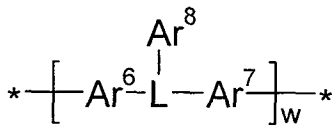
R^{12}, R^{13} sind jeweils unabhängig voneinander H oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen, der ein oder mehrere Heteroatome enthalten kann,

Ar^4, Ar^5 sind jeweils unabhängig voneinander eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit, welche gegebenenfalls substituiert ist und an die 2,3-Position von einer oder mehrerer benachbarter Thiophen oder Selenophengruppen gebunden sein kann;

c und e sind unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4 wobei gilt: $1 < c+e < 6$; und

d und f sind unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4.

11. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin die Wiederholungseinheit B in der allgemeinen Formel (1) oder (2) eine Triarylaminverbindung der allgemeinen Formel (6) ist,



Formel (6)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

L ist jeweils unabhängig voneinander N, P, P=O, PF_2, P=S, As, As=O, As=S, Sb, Sb=O oder Sb=S;

Ar^6 ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit;

Ar^7 ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Einheit;

Ar^8 ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die mit einem Rest R^{14} substituiert sein kann,und/ oder die über eine bivalente Gruppe mit einer weiteren Wiederholungseinheit der allgemeinen Formel (6) verbrückt sein kann;

R^{14} ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkyl-Rest mit 1 bzw. 3 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkenyl-Rest mit 2 bzw. 3 bis 12 C-Atomen; und

w ist 1, 2 oder 3.

12. Formulierung, die eine Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 und ein Lösungsmittel enthält.

13. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in einer elektronischen Vorrichtung oder Verwendung einer Formulierung gemäß Anspruch 12 zur Herstellung einer elektronischen Vorrichtung.

14. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen bzw. polymeren Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden

Transistoren (OLETs), Coating oder Dünnschicht für Antistatik, organischen Solarzellen (OSCs), „Dye-Sensitized Solar Cells“ (DSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Laserdioden (O-Laser), organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs, LEECs, LECs), „organic plasmon emitting devices“ und organischen photovoltaischen (OPV) Elementen oder Vorrichtungen oder organische Photorezeptoren (OPCs).

15. Elektronische Vorrichtung enthaltend eine Anode, eine Kathode, eine Aktivschicht und Pufferschicht zwischen Anode und der Aktivschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Pufferschicht eine Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 enthält, wobei die aktiv Schicht eine emittierende Schicht oder eine Ladunsgenerationsschicht.

Abbildung 1

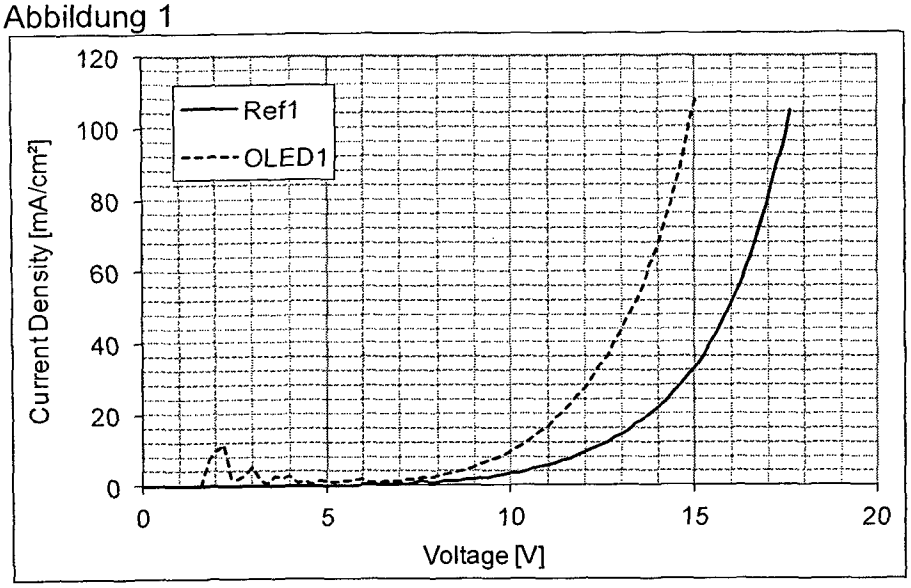
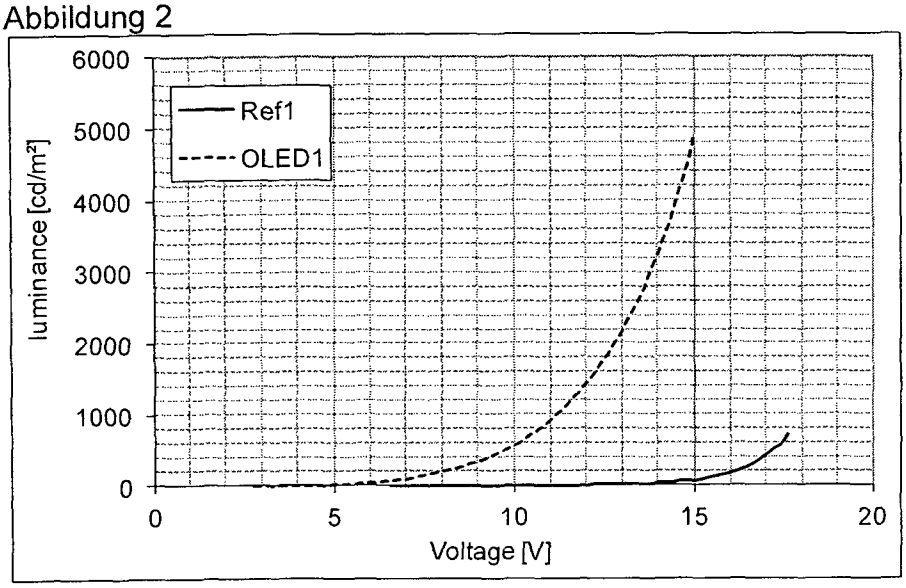


Abbildung 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2013/002672

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-5, 12-15 (all in part)

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/002672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/00 H01L51/50
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/140601 A1 (NOGUCHI TAKANOBU [JP]) 10 June 2010 (2010-06-10) paragraphs [0053], [0111]; compounds 6,22,31	1-5, 12-15
X	US 2007/029556 A1 (SU WENCHENG [US] ET AL) 8 February 2007 (2007-02-08)	1-5, 12-15
Y	paragraphs [0023] - [0025]	1-5, 12-15
Y	US 2011/037058 A1 (BUCHHOLZ HERWIG [DE] ET AL) 17 February 2011 (2011-02-17) claims 15-17; compounds P1, P2	1-5, 12-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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	Date of mailing of the international search report
10 October 2013	07/01/2014

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/002672

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010140601 A1	10-06-2010	EP 2159245 A1	03-03-2010
		JP 2009001789 A	08-01-2009
		US 2010140601 A1	10-06-2010
		WO 2008146715 A1	04-12-2008
US 2007029556 A1	08-02-2007	EP 1753047 A2	14-02-2007
		JP 2007049153 A	22-02-2007
		US 2007029556 A1	08-02-2007
US 2011037058 A1	17-02-2011	NONE	

International application No.
PCT/EP2013/002672

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-5, 12-15 (all in part)

An organic polymeric hole transport compound containing an amine unit and a phenylene vinylene unit doped with an ionic compound.

2-108. Claims 6-11 (in full); 1-5, 12-15 (in part)

An organic polymeric hole transport compound containing a combination of units of A and B. The hole transport compound is doped with an ionic compound.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/002672

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-5, 12-15(alle teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.

☐ Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.

☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/002672

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L51/00 H01L51/50
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2010/140601 A1 (NOGUCHI TAKANOBU [JP]) 10. Juni 2010 (2010-06-10) Absätze [0053], [0111]; Verbindungen 6,22,31	1-5, 12-15
X	US 2007/029556 A1 (SU WENCHENG [US] ET AL) 8. Februar 2007 (2007-02-08)	1-5, 12-15
Y	Absätze [0023] - [0025]	1-5, 12-15
Y	US 2011/037058 A1 (BUCHHOLZ HERWIG [DE] ET AL) 17. Februar 2011 (2011-02-17) Ansprüche 15-17; Verbindungen P1, P2	1-5, 12-15

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Oktober 2013	07/01/2014

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/002672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010140601 A1	10-06-2010	EP 2159245 A1	03-03-2010
		JP 2009001789 A	08-01-2009
		US 2010140601 A1	10-06-2010
		WO 2008146715 A1	04-12-2008
US 2007029556 A1	08-02-2007	EP 1753047 A2	14-02-2007
		JP 2007049153 A	22-02-2007
		US 2007029556 A1	08-02-2007
US 2011037058 A1	17-02-2011	KEINE	

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/** 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-5, 12-15(alle teilweise)

Organisch polymere Lochtransportverbindung umfassend eine Amin- und eine Phenylenvinyleneinheit dotiert mit einer ionischen Verbindung.

2-108. Ansprüche: 6-11(vollständig); 1-5, 12-15(teilweise)

Organisch polymere Lochtransportverbindung umfassend ein Kombination von Einheiten von A und B. Die Lochtransportverbindung ist dotiert mit einer ionischen Verbindung.
