

(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
2. Dezember 2010 (02.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/136110 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/002684
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
3. Mai 2010 (03.05.2010)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2009 023 156.0 29. Mai 2009 (29.05.2009) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** HEUN, Susanne [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE). LUDMANN, Aurélie [FR/DE]; Melemstrasse 12, 60322 Frankfurt am Main (DE). ANÉMIAN, Rémi, Manouk [FR/DE]; Sandweg 64, 60316 Frankfurt am Main (DE). PAN, Junyou [CN/DE]; Hansaallee 130, 60320 Frankfurt am Main (DE). EBERLE, Thomas [DE/DE]; Willy Brandt Strasse 6, 76829 Landau (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** POLYMERS COMPRISING SUBSTITUTED INDENOFUORENE DERIVATES AS STRUCTURAL UNITS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung :** POLYMERE, DIE SUBSTITUIERTE INDENOFUORENDERIVATE ALS STRUKTUREINHEIT ENTHALTEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The present invention relates to polymers comprising substituted indenofluorene derivatives as structural units, substituted indenofluorene derivatives, a method for producing the polymers according to the invention, mixtures and solutions comprising the polymers according to the invention, and the use of the polymers according to the invention in electronic devices, particularly in organic electroluminescent devices, so-called OLEDs (OLED = Organic Light Emitting Diode).

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere, die substituierte Indenofluorenderivate als Struktureinheit enthalten, substituierte Indenofluorenderivate, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Mischungen und Lösungen, die die erfindungsgemäßen Polymere enthalten, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sogenannten OLEDs (OLED = Organic Light Emitting Diode).



WO 2010/136110 A2

Polymere, die substituierte Indenofluorenderivate als Struktureinheit enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere, die substituierte Indenofluorenderivate als Struktureinheit enthalten, substituierte Indenofluorenderivate, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, Mischungen (auch als Blends bezeichnet) und Lösungen, die die erfindungsgemäßen Polymere enthalten, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sogenannten OLEDs (OLED = Organic Light Emitting Diode).

10 In der Vergangenheit wurden in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen überwiegend kleine Moleküle als zweckdienliche Komponenten, z.B. als Phosphoreszenzmitter, 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 Vorrichtungsgroße führt.

20 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 untersucht. OLEDs, die als organische Materialien Polymere aufweisen, werden dabei häufig auch als PLEDs (PLED = Polymer Light Emitting Diode) bezeichnet. Ihre einfache Herstellung verspricht eine kostengünstige Herstellung von entsprechenden Elektrolumineszenz-

30

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
5 entsprechenden Funktionen übernehmen. So ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben in der Regel nötig, bestimmte Monomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren. Um durch Lichtmischung weißes Licht zu erzeugen, benötigt man Licht der drei Farben Rot, Grün und Blau. Um eine hohe Lichteffizienz zu gewährleisten zieht man Triplett-Emitter (Phosphoreszenz) den licht-schwächeren Singulett-Emitttern (Fluoreszenz)
10 vor. Konjugierte Polymere eignen sich als Host-Materialien nur für rot- oder gelb-emittierende Triplett-Emitter, nicht jedoch für Triplett-Emitter mit höherer Energie (blau- bzw. grün-emittierende Triplett-Emitter), da die niedrigen Triplett-Energien der konjugierten Polymere die Emission jeglicher Triplett-Emitter mit höherer Energie (kürzeren Wellenlängen) quenchen (aus dem
15 Englischen „to quench“: löschen).

Um das genannte Problem des Quenchens zu umgehen, ist es möglich nicht-konjugierte oder teilweise konjugierte Polymere einzusetzen. Diese weisen jedoch bisher den Nachteil auf, dass die Lebensdauer solcher Systeme nicht zufriedenstellend ist. So ist zum Beispiel Poly-N-vinylcarbazol ein bekanntes
20 System für einen Triplett-Emitter im grünen Bereich. Daraus hergestellte optoelektronische Vorrichtungen weisen jedoch äußerst kurze Lebensdauern auf.

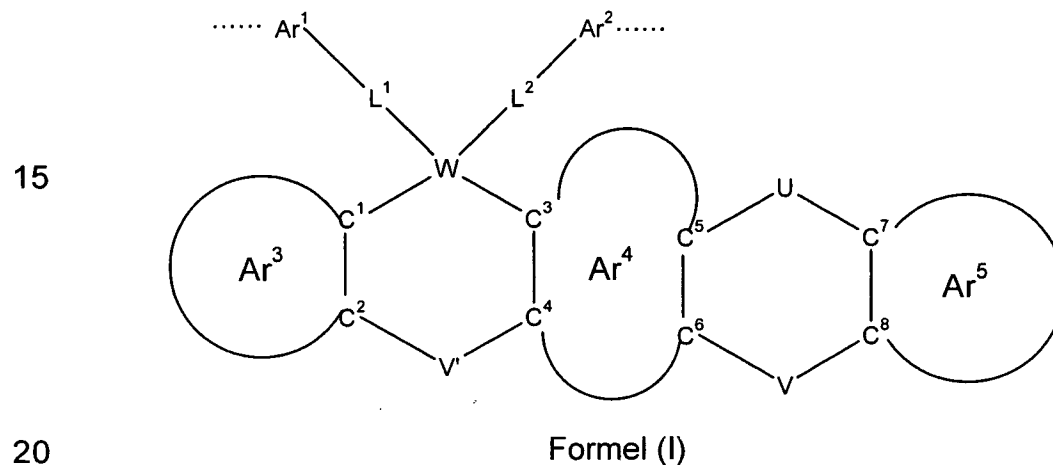
Somit konnten mit Ausnahme von Triplett-Emitter-Polymeren, die im tiefroten Bereich emittieren, bisher keine Polymere mit hoher Lebensdauer und hoher Emissionseffizienz bereitgestellt werden.
25

Um dieses Problem zu lösen, wurden bereits in der WO 02/04543 Polymere vorgeschlagen, deren Konjugation durch den Einbau von Diphenylfluoren in das Polymergrundgerüst unterbrochen ist. Ebenso schlagen die WO 05/061181, die EP 1589595, die WO 97/31048 und die WO 97/20877
30 Spirobifluoren als konjugationsunterbrechende Einheit im Polymergrundgerüst vor. Polymere, enthaltend diese Einheiten, weisen jedoch eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Somit ist es kaum möglich, kostengünstige Herstellungsverfahren, wie Rotationsbeschichten und

Druckbeschichten, zur Herstellung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen anzuwenden.

Es war demnach eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polymere und Verbindungen bereitzustellen, die eine einfache und kostengünstige Herstellung von lichteffizienten (vor allem im grünen und blauen Spektralbereich) organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen mit hohen Lebensdauern ermöglichen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung eines Polymers, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) enthält:



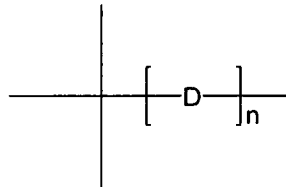
wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

die gestrichelten Linien stellen unabhängig voneinander eine Bindung zu einer weiteren Struktureinheit des Polymers dar;

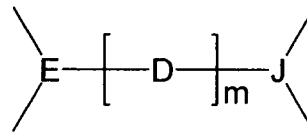
L^1 und L^2 stellen unabhängig voneinander eine kovalente Einfachbindung oder eine Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer C₁₋₁₀-Alkylengruppe, C₂₋₁₀-Alkenylengruppe, C₂₋₁₀-Alkynylengruppe und Si₁₋₁₀-Silylengruppe besteht, wobei eine oder mehrere CH₂-Einheiten durch NR, O oder S und eine oder mehrere SiH₂-Einheiten durch O ersetzt sein können;

W stellt eine tetravalente Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C, Si, Ge und einem Strukturelement der folgenden Formeln (II) und (III) besteht:

5



Formel (II)



Formel (III)

10

wobei D gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einheit ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CR_2 , O, S und NR besteht,

15

E und J jeweils unabhängig voneinander Einheiten sind, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus CR und N besteht,

n 1, 2 oder 3 ist, und

m 0, 1 oder 2 ist;

20

wobei R ein Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H, F und C_{1-6} -Alkyl besteht;

mit der Maßgabe, dass nur ein Vertreter aus E, D und J verschieden von CR oder CR_2 ist;

25

wobei für den Fall, dass die tetravalente Einheit W eine Einheit der Formel (II) oder (III) ist, C^1 und C^3 an verschiedene Atome der Einheit W binden;

30

U, V und V' stellen unabhängig voneinander eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CR^1R^2 , $\text{C}=\text{O}$, NR^1 , O, SiR^1R^2 , $\text{P}=\text{O}$, S und GeR^1R^2 besteht;

wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus H, F, einer C_{1-40} -Alkylgruppe, einer C_{2-40} -Alkenylgruppe, einer C_{2-40} -

Alkynylgruppe, einer optional substituierten C₆₋₄₀-Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht;

5 C¹ bis C⁸ stellen jeweils ein C-Atom dar;

Ar¹ und Ar² stellen jeweils unabhängig voneinander ein 5- bis 25-gliedriges optional substituiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem dar;

10 Ar³, Ar⁴ und Ar⁵ stellen unabhängig voneinander eine optional substituierte C₆₋₄₀-Arylgruppe oder eine optional substituierte 5- bis 25-gliedrige Heteroarylgruppe dar, wobei die C-Atome C¹ und C² Bestandteil von Ar³, die C-Atome C³ bis C⁶ Bestandteil von Ar⁴ und die C-Atome C⁷ und C⁸ Bestandteil von Ar⁵ sind.

15 Es wurde festgestellt, dass ein Polymer, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) enthält, als Hostmaterial für blau-, grün- und rot (orange)-emittierende Triplett-Emitter dienen kann, wobei deren Emission nicht gequencht wird, so dass die hohe Emissionseffizienz der Triplett-Emitter erhalten bleibt. Zudem kann insbesondere durch die Einheiten U, V und V' der Formel (I) die Löslichkeit der resultierenden Polymere entsprechend
20 abgestimmt werden, so dass die Schichtauftragung der Polymere für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen in einem einfachen und kostengünstigen Verfahren bewerkstelligt werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁₋₆-Alkylgruppe, einer C₁₋₁₀-Alkylgruppe und einer C₁₋₄₀-Alkylgruppe lineare, verzweigte oder
25 cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 6, 1 bis 10 oder 1 bis 40 Kohlenstoffatomen verstanden. Bevorzugt sind in allen drei Fällen Alkylgruppen mit 1 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 CH₂-Gruppen dieser Einheiten durch NR, O oder S ersetzt sein (R ist
30 dabei ein Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H und C₁₋₆-Alkyl besteht). Wenn eine oder mehrere der CH₂-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.

5

10

Unter einer C₂₋₁₀-Alkenylgruppe, bzw. C₂₋₄₀-Alkenylgruppe versteht man eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkenylgruppe mit 2 bis 10, bzw. 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. Ein oder mehrere Wasserstoffatome können durch ein Fluoratom ersetzt sein. Außerdem können ein oder mehrere der CH₂-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 C₁₋₆-Alkyl besteht). Wenn eine oder mehrere der CH₂-Gruppen durch NR, O oder S ersetzt ist, ist es besonders bevorzugt, dass nur eine dieser Gruppen ersetzt ist. Beispielfhaft können hierfür Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl genannt werden.

15

20

Unter einer C₂₋₁₀-Alkynylgruppe, bzw. C₂₋₄₀-Alkynylgruppe versteht man eine lineare oder verzweigte Alkynylgruppe mit 2 bis 10, bzw. 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. Ein oder mehrere Wasserstoffatome können durch ein Fluoratom ersetzt sein. Außerdem können ein oder mehrere der CH₂-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 C₁₋₆-Alkyl besteht). Wenn eine oder mehrere der CH₂-Gruppen durch NR, O oder S ersetzt ist, ist es besonders bevorzugt, dass nur eine dieser Gruppen ersetzt ist. Beispielfhaft können hierfür Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl und Octinyl genannt werden.

25

30

Unter dem Begriff "5- bis 25-gliedriges optional substituiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem" versteht im Sinne der vorliegenden Erfindung ein System, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. 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 C (sp³-hybridisiert), N, O, Si, P, S, Ge (z.B.: CR₂, C=O, NR, O, SiR₂, P=O, S und GeR₂, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus H, einer C₁₋₄₀-Alkylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkenylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkynylgruppe, einer optional substituierten C₆₋₄₀-

Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht) unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme, wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren und Triarylamin, als aromatische Ringsysteme verstanden werden.

5

Das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem kann monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. es kann einen Ring (z.B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche kondensiert (z.B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte Ringsysteme.

10

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische Ringsysteme sind z.B. Phenyl, Biphenyl, Triphenyl, [1,1':3',1'']Terphenyl-2'-yl, Naphthyl, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzo[a]pyren, Fluoren, Inden, Indenofluoren und Spirobifluoren.

15

Erfindungsgemäß 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, Benzocarbonin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazoithiophen oder Kombinationen dieser Gruppen.

20

25

30

5 Unter einer „C₆₋₄₀-Arylgruppe“ versteht man aromatische Verbindungen mit 6 bis 40 aromatischen Kohlenstoffatomen. Diese aromatischen Verbindungen können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z.B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen. Im Gegensatz zu den oben genannten aromatischen Ringsystemen beinhalten die Arylgruppen nur kondensierte aromatische Systeme, d.h. Verbindungen, bei denen aromatische Ringe (z.B. Biphenyl) kovalent miteinander verknüpft sind, bzw. über weitere Atome miteinander verbunden sind (z.B. Spirobifluoren) sollen hier ausgenommen sein. Bevorzugte Arylgruppen sind z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen und Benz[a]pyren.

15 Unter dem Begriff „5- bis 25-gliedrige Heteroarylgruppe“ versteht man im Sinne der vorliegenden Anmeldung ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 25 Atomen, wobei ein oder mehrere dieser Atome ein Heteroatom ist. Die Heteroarylgruppen können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring oder zwei oder mehr Ringe aufweisen. Im Gegensatz zu den oben genannten heteroaromatischen Ringsystemen beinhalten die Heteroarylgruppen nur kondensierte aromatische Systeme, d.h. Verbindungen, bei denen aromatische Ringe kovalent miteinander verknüpft sind, bzw. über weitere Atome miteinander verbunden sind, sollen hier ausgenommen sein.

25 Bevorzugte Heteroarylgruppen 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,

5 Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen.

10 Wie oben genannt, können die aromatischen und heteroaromatischen Ringsysteme und Aryl- und Heteroarylgruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten aufweisen. Diese sind vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt bestehend aus Silyl, Sulfo, Sulfonyl, Formyl, Amin, Imin, Nitril, Mercapto, Nitro, Halogen, C₁₋₁₂-Alkyl, C₁₋₁₂-Alkoxy, Hydroxy oder Kombinationen dieser Gruppen.

15 Bevorzugte Substituenten sind beispielsweise löslichkeitsfördernde Gruppen wie Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Arylgruppen, z.B. Toly, Silylgruppen oder Silyloxygruppen, fluorierte oder teilfluorierte Alkylgruppen, elektronenziehende Gruppen wie Fluor, Nitro oder Nitril, oder Substituenten zur Erhöhung der Glas temperatur (T_g) im Polymer, insbesondere voluminöse Gruppen wie z.B. t-Butyl.

20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass L¹ und L² eine kovalente Einfachbindung darstellen.

In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass W aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C, Si und Ge besteht. Besonders bevorzugt ist W ein Kohlenstoffatom.

25 In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass ein Vertreter aus U und V eine kovalente Einfachbindung und der andere Vertreter eine – wie oben beschriebene - Einheit CR¹R² darstellt.

30 In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass Ar¹ und Ar² ein 6- bis 14-gliedriges optional substituiertes aromatisches Ringsystem darstellt. Durch den Begriff „6- bis 14-gliedriges optional substituiertes aromatisches Ringsystem“ sollen erfindungsgemäß alle Verbindungen erfasst werden, die unter die atomanzahlmäßige Schnittmenge

des als „5- bis 25-gliedrigen optional substituierten aromatischen Ringsystem“
definierten Begriffs fallen. Vorzugsweise sind diese Ringsysteme Phenyl,
Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl. Besonders bevorzugt Phenyl und
Naphthyl, insbesondere bevorzugt Phenyl.

5

In einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es
bevorzugt, dass ein, zwei oder alle drei Vertreter aus Ar^3 , Ar^4 und Ar^5
unabhängig voneinander eine optional substituierte C_{6-14} -Arylgruppe sind.
Durch den Begriff „ C_{6-14} -Arylgruppe“ sollen erfindungsgemäß alle
Verbindungen erfasst werden, die unter die atomanzahlmäßige Schnittmenge
des als „ C_{6-40} -Arylgruppe“ definierten Begriffs fallen. Vorzugsweise sind diese
Ringsysteme Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl. Besonders
bevorzugt Phenyl und Naphthyl, insbesondere bevorzugt Phenyl.

10

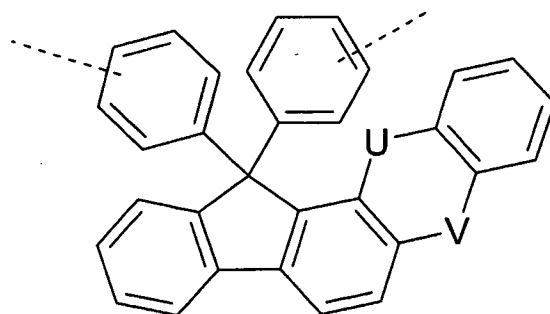
15

Alle nicht bevorzugten und bevorzugten Bestandteile der oben genannten
Ausführungsformen können erfindungsgemäß beliebig miteinander kombiniert
werden. Diese Kombinationen sind ebenso Bestandteil der vorliegenden
Erfindung.

20

Eine weitere bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform ist ein Polymer,
das mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formeln (IVa), (IVb)
und/oder (IVc) enthält:

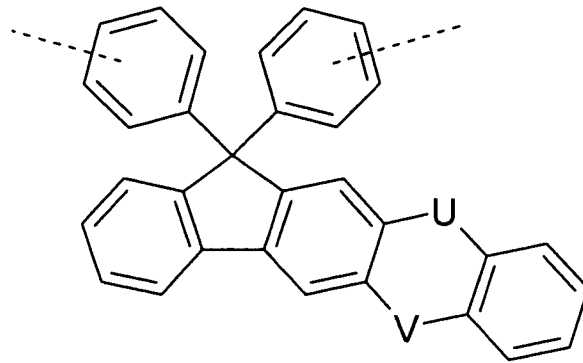
25



30

Formel (IVa)

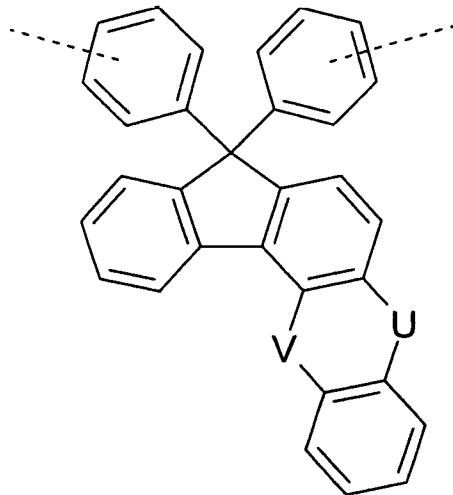
5



Formel (IVb)

10

15



20

Formel (IVc)

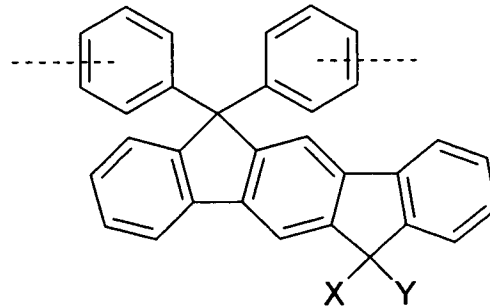
25

wobei die gestrichelten Linien, U und V die gleichen Bedeutungen haben wie in den oben genannten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen definiert. Die Bindungen, die durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet sind, stellen Bindungen in ortho-, meta- oder para-Stellung an den entsprechenden Phenylringen dar. Bevorzugt sind die meta- und para-Stellung. Bevorzugt ist auch, dass ein Vertreter aus U und V eine kovalente Einfachbindung darstellt und der andere Vertreter CR_1R_2 ist.

30

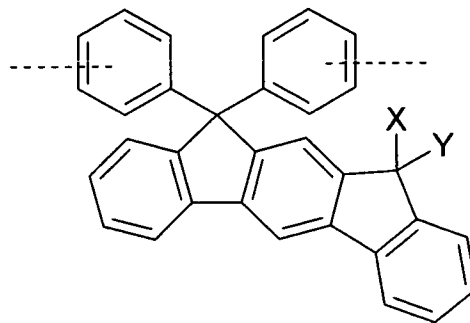
Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform ist somit ein Polymer, das mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formeln (Va) und/oder (Vb) enthält:

5



Formel (Va)

10



15

Formel (Vb)

20

wobei die gestrichelten Linien die gleiche Bedeutung haben wie in den vorstehenden Ausführungsformen, und X und Y die gleichen Bedeutungen haben wie R^1 und R^2 .

25

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).

30

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die gestrichelten Linien unabhängig voneinander eine Bindung zu einer weiteren Struktureinheit des Polymers darstellen. In diesem

Fall dient die erfindungsgemäße Struktureinheit dazu, konjugierte Einheiten im Polymer zu unterbrechen. Folglich handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Polymeren vorzugsweise entweder um teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere. Besonders bevorzugt sind nicht-konjugierte Polymere.

5

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform beträgt der Anteil der Einheiten der Formel (I) im Polymer bis 100 mol%, bevorzugt bis 95 mol%, besonders bevorzugt bis 80 mol% und insbesondere bis 60 mol%. Ebenfalls in einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil der Einheiten der Formel (I) im Polymer mindestens 0,01 mol%, bevorzugt mindestens 1 mol%, besonders bevorzugt mindestens 10 mol% und insbesondere mindestens 30 mol%.

10

Im Falle der teilkonjugierten Polymere kann es sich um statistische Copolymere oder Blockcopolymere aus der erfindungsgemäßen Struktureinheit und mindestens einer weiteren Struktureinheit handeln. Welche Gruppen als weitere Struktureinheit eingesetzt werden können wird weiter unten beschrieben. Im Fall der teilkonjugierten Polymere trägt mindestens eine der weiteren Struktureinheiten (Monomereinheiten), die von der erfindungsgemäßen Struktureinheit verschieden ist, dazu bei, dass das Polymer in Teilen ein konjugiertes System bildet. Als Beispiele eines Monomers, das zu einer solchen Struktureinheit im Polymer führt, können -(Ph)- und -(p-Ph)-(p-Ph)- genannt werden (Ph = Phenylen). Die Teilkonjugation rührt also daher, dass die Konjugation eines Teilabschnitts durch den Einbau der erfindungsgemäßen Struktureinheit der Formel (I) unterbrochen wird.

15

20

25

30

Besonders bevorzugt im Hinblick auf die Emissionseffizienz von Triplett-Emittern ist es jedoch, dass das Polymer nicht-konjugiert ist. Im Falle des nicht-konjugierten Polymers kann das Polymer ein Homopolymer aus den Struktureinheiten der Formel (I) sein. Das nicht-konjugierte Polymer kann aber auch ein statistisches oder alternierendes Copolymer oder Blockcopolymer aus der Struktureinheit der Formel (I) und mindestens einer weiteren Struktureinheit, die von der erfindungsgemäßen Struktureinheit verschieden ist, sein. Im Fall des statistischen Copolymers und des Blockcopolymers sind die weiteren Struktureinheiten vorzugsweise Einheiten, die selbst nicht

5 konjugiert sind, oder deren Konjugation durch eine kurze nicht-aromatische Einheit ($< 10\%$ der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise $< 5\%$ der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise C (sp^3 -hybridisiert), N, O, Si, P, S, Ge (z.B.: CR_2 , $C=O$, NR , O, SiR_2 , $P=O$, S und GeR_2 , wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus H, einer C_{1-40} -Alkylgruppe, einer C_{2-40} -Alkenylgruppe, einer C_{2-40} -Alkynylgruppe, einer optional substituierten C_{6-40} -Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht) unterbrochen ist. Im Fall des alternierenden Copolymers können die weiteren Struktureinheiten auch Einheiten sein, die in sich konjugiert sind.

10 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Polymere neben einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (I) noch weitere Struktureinheiten enthalten, die von der Struktureinheit der Formel (I) verschieden sind. Dies sind u. a. solche, wie sie in der WO 02/077060 A1 und in der WO 2005/014689 A2 offenbart und
15 umfangreich aufgelistet sind. Diese werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung betrachtet. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften der Polymere erhöhen;

20

Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften der Polymere erhöhen;

Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;

25

Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;

30 Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern;

- Gruppe 6: Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;
- 5 Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden;
- Gruppe 8: Einheiten, welche die filmmorphologischen und/oder die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Polymere beeinflussen.
- 10 Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens eine Struktureinheit Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten.
- 15 Struktureinheiten aus der Gruppe 1, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von mehr als -5,8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5,5 eV.
- 20 Struktureinheiten aus der Gruppe 2, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-,
- 25 Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von weniger als -1,9 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2,5 eV.
- 30 Es kann bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus der Gruppe 3 enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen (also Einheiten aus

Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind oder Strukturen enthalten sind, die sowohl die Lochmobilität als auch die Elektronenmobilität erhöhen. Einige dieser Einheiten können als Emitter dienen und verschieben die Emissionsfarbe ins Grüne, Gelbe oder Rote. Ihre Verwendung eignet sich also
5 beispielsweise für die Erzeugung anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

Struktureinheiten der Gruppe 4, so genannte Triplett-Emitter-Einheiten, sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem
10 Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Unter einer Triplett-Emitter-Einheit versteht man im Sinne der vorliegenden Anmeldung eine Verbindung die einen Triplett-Emitter umfasst. Unter Triplett-Emitter versteht man im Sinne der vorliegenden Anmeldung alle
15 Verbindungen, die in der Lage sind, durch Übergang aus einem Triplett-Zustand in einen energetisch tieferen Zustand Licht im sichtbaren oder NIR-Bereich auszusenden. Man spricht hier auch von Phosphoreszenz. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle enthalten, die die o.g. Bedingung erfüllen. Besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche
20 Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymere kommen hier z.B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z.B. in der WO 02/068435 A1, der WO 02/081488 A1 und der EP 1239526 A2 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO
25 2005/042548 A1 beschrieben.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, Triplett-Emitter, die im sichtbaren Spektralbereich (Rot, Grün oder Blau) emittieren, einzusetzen.

Der Triplett-Emitter kann Teil des Backbones (Grundgerüst) des Polymers sein (d.h. in der Hauptkette des Polymers) oder er kann sich in einer
30 Seitenkette des Polymers befinden.

- Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, die den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den oben genannten Triplett-Emitter-Einheiten eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z.B. in der WO 2004/070772 A2 und der WO 2004/113468 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z.B. in der WO 2005/040302 A1 beschrieben werden.
- Struktureinheiten der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o.g. Gruppen fallen, d.h. die die Ladungsträgermobilitäten nur wenig beeinflussen, die keine metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4 Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthrylen-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenylen-, 3,9- oder 3,10- Perylenylen-, 4,4'-Biphenylylen-, 4,4'' Terphenylylen-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylylen-, 4,4'-Tolanylen-, 4,4'-Stilbenylen-, 4,4'' Bisstyrylarylen-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenylen)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylenderivaten, die vorzugsweise substituiert sind, oder vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die vorzugsweise substituiert sind.
- Struktureinheiten der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies sind beispielsweise 4,5-Dihydropyren-derivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spiro-

5 bifluorenderivate, Phenanthrenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzooxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate, aber grundsätzlich auch alle ähnlichen Strukturen, die nach der Polymerisation zu einem konjugierten, verbrückten oder unverbrückten Polyphenylen- oder Poly-Phenylen-Vinyl-Homopolymer führen würden. Auch hier kann die genannte aromatische Struktur Heteroatome wie O, S oder N im Grundkörper oder einer Seitenkette enthalten.

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

15 Die Synthese der oben beschriebenen Einheiten aus den Gruppen 1 bis 8 sowie der weiteren emittierenden Einheiten ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, z.B. in der WO 2005/014689 A2, der WO 2005/030827 A1 und der WO 2005/030828 A1, beschrieben. Diese Dokumente und die darin zitierte Literatur sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

20 Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten der Formel (I) zusätzlich noch eine oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 8 enthalten. Es kann ferner bevorzugt sein, dass gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

25 Aber auch ein kleinerer Anteil der emittierenden Einheiten, insbesondere grün und rot emittierender Einheiten, kann bevorzugt sein, beispielsweise zur Synthese von weiß emittierenden Copolymeren. Wie weiß emittierende Copolymere synthetisiert werden können, ist im Detail z.B. in der WO 2005/030827 A1 und der WO 2005/030828 A1 beschrieben.

30 Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die neben mindestens einer Struktureinheit der Formel (I) noch Einheiten aus der Gruppe 7 enthalten. Besonders bevorzugt ist die Summe aus Struktureinheiten der Formel (I) und Einheiten der Gruppe 7 des Polymers mindestens 50 mol%, bezogen auf alle Einheiten des Polymers.

5 Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, die den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 0,5 bis 30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 10 mol% dieser Einheiten.

10 Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Struktureinheiten aus der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten. Besonders bevorzugt ist die Summe aus Struktureinheiten der Formel (I), aus Einheiten der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 des Polymers mindestens 50 mol%, bezogen auf alle Einheiten des Polymers, wobei vorzugsweise 0,5 bis 30 mol% Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 sind.

15 Wie die oben genannten Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in der WO 2005/014688 A2 beschrieben. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle nochmals hervorgehoben, dass das Polymer auch dendritische Strukturen haben kann.

20 Die erfindungsgemäßen Polymere mit Struktureinheiten der Formel (I) sind gut und in hohen Ausbeuten zugänglich.

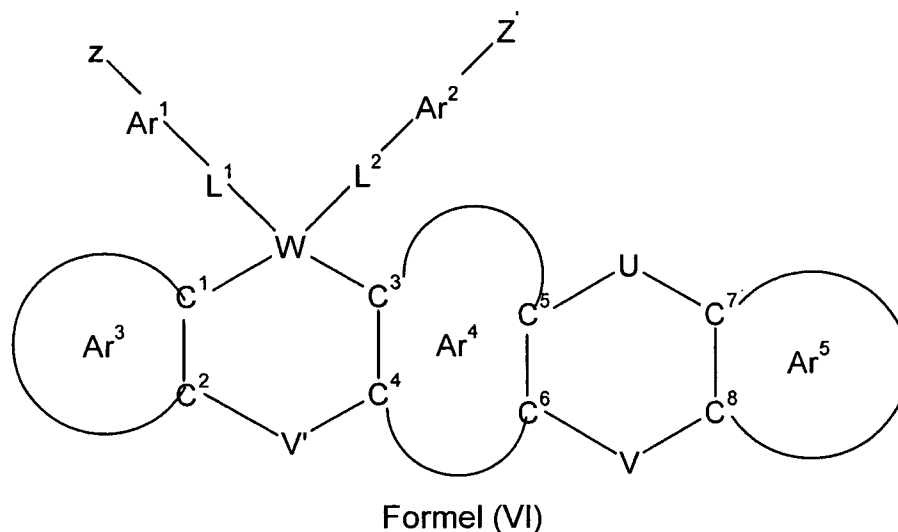
25 Werden in den erfindungsgemäßen Polymeren Triplett-Emitter-Einheiten eingesetzt, so weisen sie vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

30 Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Struktureinheiten der Formel (I) 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:

- 5 (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.
- 10 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 03/048225 A2, der WO 2004/037887 A2 und der WO 2004/037887 A2 im Detail beschrieben.
- 15 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.
- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch SUZUKI-Polymerisation, YAMAMOTO-Polymerisation, STILLE-Polymerisation oder HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation hergestellt werden.
- 25 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,
30 WO 02/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

Zur Synthese der erfindungsgemäßen Polymere werden die entsprechenden Monomere benötigt. Monomere, die in den erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten der Formel (I) führen, sind Verbindungen, die entsprechend substituiert sind und an zwei Positionen geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen. Diese Monomere sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Demgemäß bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf Verbindungen der folgenden Formel (VI),



wobei die verwendeten Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

Z und Z' sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, die aus Halogen, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R³, B(OR³)₂ und Sn(R³)₃ besteht, wobei R³ bei jedem Auftreten unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen und einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 20 Ringatomen besteht, und wobei zwei oder mehrere Reste R³ auch miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden können; und

wobei die übrigen Symbole dieselbe Bedeutung haben wie in den vorstehenden Ausführungsformen. Die bevorzugten Ausführungsformen der Struktureinheit der Formel (I) sind auch hier bevorzugte Ausführungsformen.

Unter Halogen versteht man in der vorliegenden Anmeldung Fluor, Chlor, Brom oder Iod, wobei Chlor, Brom und Iod bevorzugt sind, und Brom und Iod besonders bevorzugt sind.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Z und Z' der Verbindungen der Formel (VI) unabhängig voneinander ausgewählt aus Br, I und B(OR³)₂.

10 Unter dem Begriff „aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen“ wird in der vorliegenden Anmeldung ein gesättigter oder ungesättigter, nicht aromatischer Kohlenwasserstoffrest verstanden, der linear, verzweigt oder cyclisch sein kann. Ein oder mehrere Kohlenstoffatome können durch O, N oder S ersetzt sein. Zudem kann ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sein. Beispiele solcher Verbindungen schließen die Folgenden ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, 15 s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl, wobei Methyl, Ethyl, i-Propyl und i-Butyl besonders bevorzugt sind.

20 Unter dem Begriff „aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 20 Ringatomen“ versteht man in der vorliegenden Anmeldung ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 Ringatomen, wobei ein oder mehrere der Ringatome ein Heteroatom, ausgewählt aus N, O oder S, sein sollen, und die anderen 25 Kohlenstoffatome sind. Es soll unter diesen Definitionen im Sinne der vorliegenden Anmeldung auch ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. 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 30 beispielsweise C (sp³-hybridisiert), N, O, Si, P, S, Ge (z.B.: CR₂, C=O, NR, O, SiR₂, P=O, S und GeR₂, wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus H, einer C₁₋₄₀-Alkylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkenylgruppe, einer C₂₋₄₀-Alkynylgruppe,

5 einer optional substituierten C₆₋₄₀-Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht) unterbrochen sein können. Zudem können sie auch monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (z.B. Phenyl) oder zwei oder mehrere Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z.B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte Arylgruppen.

10 Es kann außerdem bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Polymere nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können z.B. die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selbst emittieren. Als Mischung wird vor- und nachstehend eine Zusammensetzung verstanden, die mindestens eine polymere Komponente enthält.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Polymermischung, die ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, sowie eine oder mehrere weitere polymere, oligomere, dendritische oder niedermolekulare Substanzen enthält.

20 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass eine Mischung ein erfindungsgemäßes Polymer und eine niedermolekulare Substanz enthält. Vorzugsweise ist die niedermolekulare Substanz ein Triplett-Emitter.

25 In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, dass das Polymer, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, zusammen mit einer emittierenden Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird. In diesem Fall wird das Polymer vorzugsweise in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplett-Emitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also
30 einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand oder aus einem MLCT-Mischzustand. Die Mischung aus dem erfindungsgemäßen Polymer bzw. der oben aufgeführten bevorzugten

Ausführungsform und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 70 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 75 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers bzw. der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsform bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung bis 99 Gew.-%, vorzugsweise bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 30 Gew.-% und insbesondere bis 25 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Darüber hinaus enthält die Mischung mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% und insbesondere mindestens 5 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

In der oben genannten Ausführungsform, bei der das Polymer, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, zusammen mit einer emittierenden Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, kann der Anteil der emittierenden Verbindung aber auch deutlich niedriger sein. In diesem Fall enthält die Mischung vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung, jedoch vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% und insbesondere weniger als 1,5 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung.

Als phosphoreszierende Verbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 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 05/033244 und DE 102008015526 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, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

Die Emitterverbindung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung vorzugsweise ein grün emittierender Triplet-Emitter. Ebenso kann es sich bei dem Triplet-Emitter um einen blauen oder roten Triplet-Emitter handeln.

5

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst der Triplet-Emitter vorzugsweise eine metallorganische Verbindungseinheit. Die metallorganische Verbindungseinheit ist vorzugsweise eine metallorganische Koordinationsverbindung. Unter einer metallorganischen Koordinationsverbindung versteht man in der vorliegenden Anmeldung eine Verbindung mit einem Metallatom oder -ion im Zentrum der Verbindung umgeben von einer organischen Verbindung als Ligand. Eine metallorganische Koordinationsverbindung ist zudem dadurch charakterisiert, dass mindestens ein Kohlenstoffatom des Ligands über eine Koordinationsbindung an das Zentralmetall bindet. Weiterhin bevorzugt handelt es sich um elektrisch neutrale Triplet-Emitter.

10

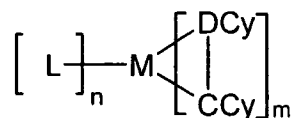
15

Bevorzugt enthalten die Triplet-Emitter nur chelatisierende Liganden, d. h. Liganden, die über mindestens zwei Bindungsstellen an das Metall koordinieren; besonders bevorzugt ist die Verwendung von zwei oder drei zweizähnigen Liganden, die gleich oder verschieden sein können. Die Bevorzugung chelatisierender Liganden lässt sich durch die höhere Stabilität von Chelatkomplexen begründen.

20

Dabei weist der Triplet-Emitter vorzugsweise eine Struktur gemäß Formel (VII) auf:

25



Formel (VII)

wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

30

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Hauptgruppenmetall, Übergangsmetall oder Lanthanoid mit der Ordnungszahl > 36;

- 5 DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, also ein Atom mit einem freien Elektronenpaar, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R^4 tragen kann; die Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden und können über die Reste R^4 bzw. R^5 noch weitere Verknüpfungen miteinander aufweisen;
- 10 CCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R^4 tragen kann;
- 15 L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand;
- 20 R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^5$, $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$, $Si(R^5)_2$ oder $-CONR^5-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^4 substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R^4 , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;
- 25
- 30 R^5 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 C-Atomen;

- m ist bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, vorzugsweise 2 oder 3, besonders bevorzugt 3;
- 5 n ist bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

Bevorzugt sind ebenfalls mehrkernige Triplett-Emitter und Metall-Cluster, deren gemeinsames Merkmal mehr als ein metallisches Zentrum ist.

- 10 Die Einheiten gemäß Formel (VII) können symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Einheiten gemäß Formel (VII) symmetrisch aufgebaut. Diese Bevorzugung ist aus der leichteren synthetischen Zugänglichkeit der Verbindungen zu begründen. So
- 15 kann es sich bei Einheiten gemäß Formel (VII) vorzugsweise um homoleptische Metallkomplexe handeln, also Metallkomplexe, die nur eine Art Liganden aufweisen.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Einheiten gemäß Formel (VII) unsymmetrisch aufgebaut. Dies kann bei den
- 20 Emissionseigenschaften Vorteile bieten, wenn die Emission nur aus einem der Liganden kommt. So kann es sich bei Einheiten gemäß Formel (VII) vorzugsweise um heteroleptische Komplexe handeln, also Metallkomplexe, die mehr als einen unterschiedlichen Liganden aufweisen.

- Bevorzugte Metalle M sind ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit einer Ordnungszahl > 36; besonders bevorzugte Metalle M sind ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit einer Ordnungszahl > 50. Vorzugsweise ist die Emitterverbindung ein Metallkomplex umfassend ein
- 25 Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Übergangsmetallen, den seltenen Erden, den Lanthanoiden und den Actinoiden, vorzugsweise Ir, Ru, Os, Eu, Au, Pt, Cu, Zn, Mo, W, Rh, Pd und Ag, besonders bevorzugt Ir.
- 30

Des Weiteren bevorzugt ist, dass der organische Ligand ein Chelatligand ist. Unter einem Chelatligand versteht man einen zwei- oder mehrzähligen

Ligand, der entsprechend über zwei oder mehr Atome an das Zentralmetall binden kann.

5 In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es bevorzugt, dass eine Mischung ein erfindungsgemäßes Polymer, einen Triplettemitter, der entweder im erfindungsgemäßen Polymer enthalten oder wie in den vorgenannten Ausführungsformen als niedermolekulare Substanz beigemischt ist, und weitere niedermolekulare Substanzen enthält. Diese niedermoleku-
10 laren Substanzen können über die gleichen Funktionalitäten verfügen wie sie für mögliche Monomerbausteine in den Gruppen 1 bis 8 genannt wurden.

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

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

Polymere, die Struktureinheiten der Formel (I) enthalten, welche eine oder mehrere polymerisierbare und damit vernetzbare Gruppen enthalten, eignen sich besonders zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen, z.B. durch
25 thermische oder lichtinduzierte in-situ-Polymerisation und in-situ-Vernetzung, wie beispielsweise in-situ-UV-Photopolymerisation oder Photopatterning. Besonders bevorzugt für solche Anwendungen sind erfindungsgemäße Polymere mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen, vorzugsweise ausgewählt aus Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Epoxy und Oxetan. Dabei können sowohl entsprechende Polymere in Reinsubstanz verwendet werden, es
30 können aber auch Formulierungen oder Blends dieser Polymere wie oben beschrieben verwendet werden. Diese können mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln verwendet werden. Geeignete Materialien, Verfahren und Vorrichtungen für die oben beschriebenen

Methoden sind z.B. in der WO 2005/083812 A2 beschrieben. Mögliche Bindemittel sind beispielsweise Polystyrol, Polycarbonat, Polyacrylate, Polyvinylbutyral und ähnliche, optoelektronisch neutrale Polymere.

5 Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisole, Xylole, Methylbenzoat, Dimethylanisole, Mesitylene, Tetralin, Veratrole und Tetrahydrofuran oder Mischungen davon.

10 Die erfindungsgemäßen Polymere, Mischungen und Formulierungen können in elektronischen oder elektrooptischen Vorrichtungen bzw. zu deren Herstellung verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymeren, Mischungen und Formulierungen in elektronischen oder elektrooptischen Vorrichtungen, vorzugsweise in organischen bzw. polymeren organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Dünnschichttransistoren (TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen photovoltaischen (OPV) Elementen oder Vorrichtungen oder organischen Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt in organischen bzw. polymeren organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), insbesondere in polymeren organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (PLED).

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

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

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht Verwendung finden können. Aktive Schicht

bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

5

Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere oder Mischungen in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner elektronische oder optoelektronische Bauteile, vorzugsweise organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Dünnschichttransistoren (TFTs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Laserdioden (O-Laser), organische photovoltaische (OPV) Elemente oder Vorrichtungen oder organische Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht, eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

15

20

25

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

30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zu Grunde liegenden definierten Verbindungen auch auf andere, nicht im Detail

aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges gesagt wird.

5

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 und 2: Herstellung der Monomere

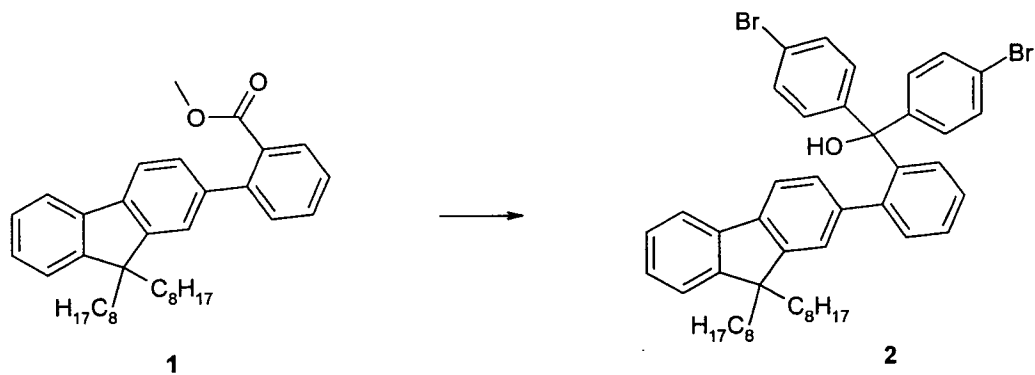
Beispiel 1

10

Herstellung von Verbindung 4

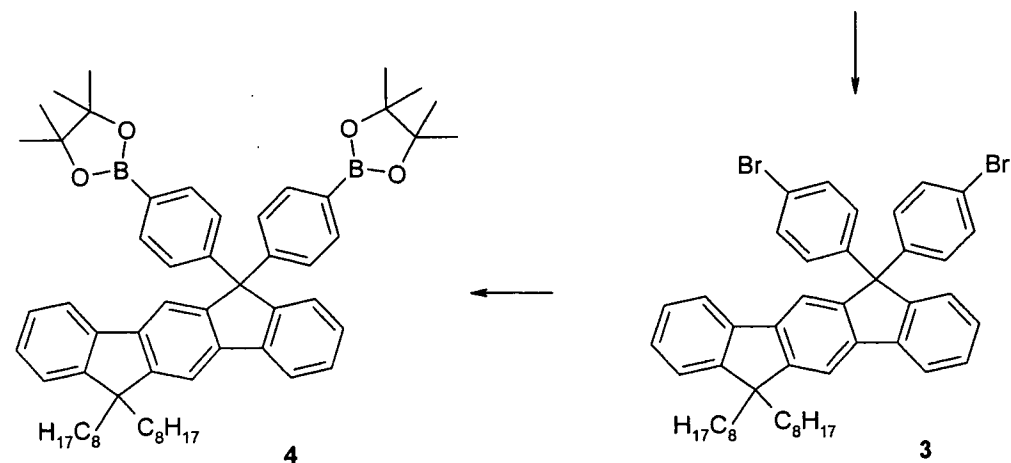
Die Verbindung 4 wird wie folgt hergestellt:

15



20

25

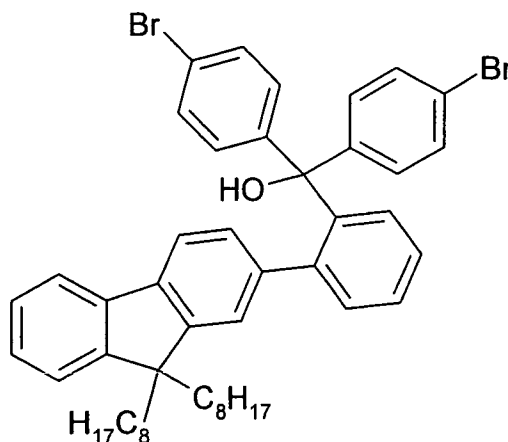


30

1.1 Verbindung 2

5

10

**2**

15

20

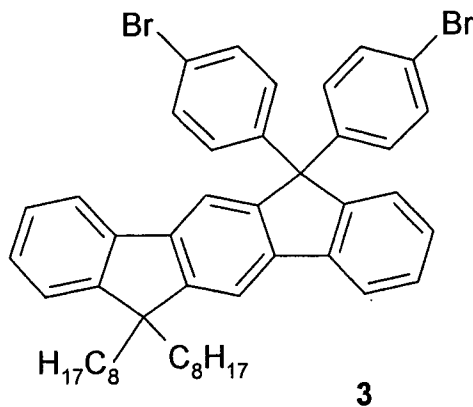
25

30

104,3 g (2 molare Äquivalente, 0,442 mol) 1,4-Dibrombenzol werden in 300 ml THF vorgelegt und im Aceton/Trockeneisbad auf -75°C abgekühlt. 117 ml (2 molare Äquivalente, 0,442 mol) n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) werden so zugetropft, dass die Innentemperatur -69°C nicht übersteigt, anschließend wird 1 Stunde bei -72°C weiter gerührt. Danach werden 116 g (1 molares Äquivalent, 0,221 mol) Verbindung 1 in 220 ml THF gelöst und bei -72°C langsam zugetropft, dass die Innentemperatur -69°C nicht übersteigt. Die Reaktionslösung wird für eine weitere Stunde bei -70°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der Ansatz wird mit 120 ml 50%iger Essigsäure versetzt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Heptan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt.

^1H NMR (CDCl_3 , δ (ppm), J (Hz)): 0.51 (s breit, 4H), 0.81 (t, 6H, $J = 7,25$), 0.94 - 1.25 (m, 20H), 1.55 - 1.85 (m, 4H), 6.73 (d, 1H, $J = 8.0$), 6.87 - 6.90 (m, 2H), 6.95 - 7.05 (m breit, 4H), 7.21 (d, 1H, $J = 7.55$), 7.24 (d, 1H, $J = 7.75$), 7.28 - 7.36 (m, 4H), 7.42 (d, 4H, $J = 8.6$), 7.56 (d, 1H, 7.75), 7.66 - 7.68 (m, 1H)

1.2 Verbindung 3

5

10

15

20

177,4 g (1 molares Äquivalent, 0,22 mol) Verbindung 2 werden in 353,2 ml (2,8 molare Äquivalente, 6,1 mol) Essigsäure gelöst und auf Rückfluss erwärmt. Unter Rückfluss werden 19,6 ml (1,1 molare Äquivalente, 0,24 mol) konzentrierte Salzsäure zugegeben und 1,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach DC-Kontrolle (Heptan/Essigester) erfolgt eine Nachdosierung von 2 x 2 ml konzentrierter Salzsäure, Reaktionszeit 3 Stunden. Nach beendeter Reaktion wird vorsichtig 25 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird zur Phasentrennung nochmals 50 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und NaHCO₃ extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt.

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation (Acetonitril/Toluol) und liefert einen weißen Feststoff (99%).

25

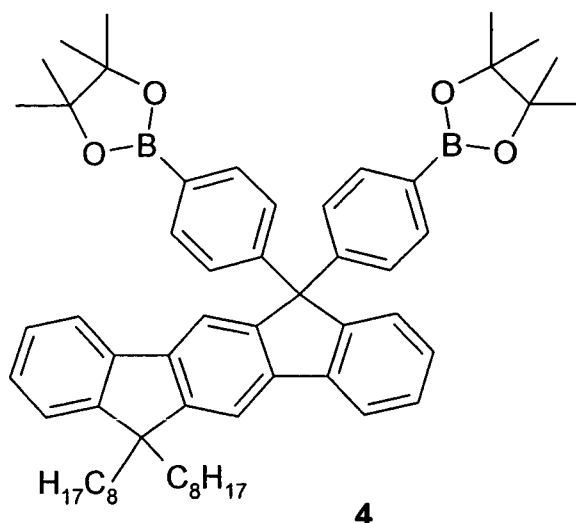
¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 0.65 - 0.75 (m, 4H), 0.79 (t, 6H, J = 7,25), 0.99 - 1.25 (m, 20H), 1.98 - 2.01 (m, 4H), 7,10 (d, 4H, J = 8,75), 7.26 - 7.29 (m, 3H), 7.33 - 7.41 (m, 7H), 7.57 (s, 1H), 7.60-7.62 (m, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.55)

30

1.3 Verbindung 4

5

10



15

30 g (1 molares Äquivalent, 0,038 mol) Verbindung **3** werden mit 250 ml Dioxan, 19,33 g (2 molare Äquivalente, 0,076 mol) Bis(pinacolato)diboran und 10,83 g (2,9 molare Äquivalente, 0,11 mol) Kaliumacetat versetzt.

Anschließend werden 1,11 g (1,4 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen-palladium(II)chlorid (Komplex mit Dichlormethan (1:1), Pd 13%) zugegeben.

20

Der Ansatz wird auf 110°C erhitzt. Nach DC-Kontrolle wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 ml Wasser zugegeben.

Anschließend wird zur Phasentrennung nochmals 50 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Essigester extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt.

25

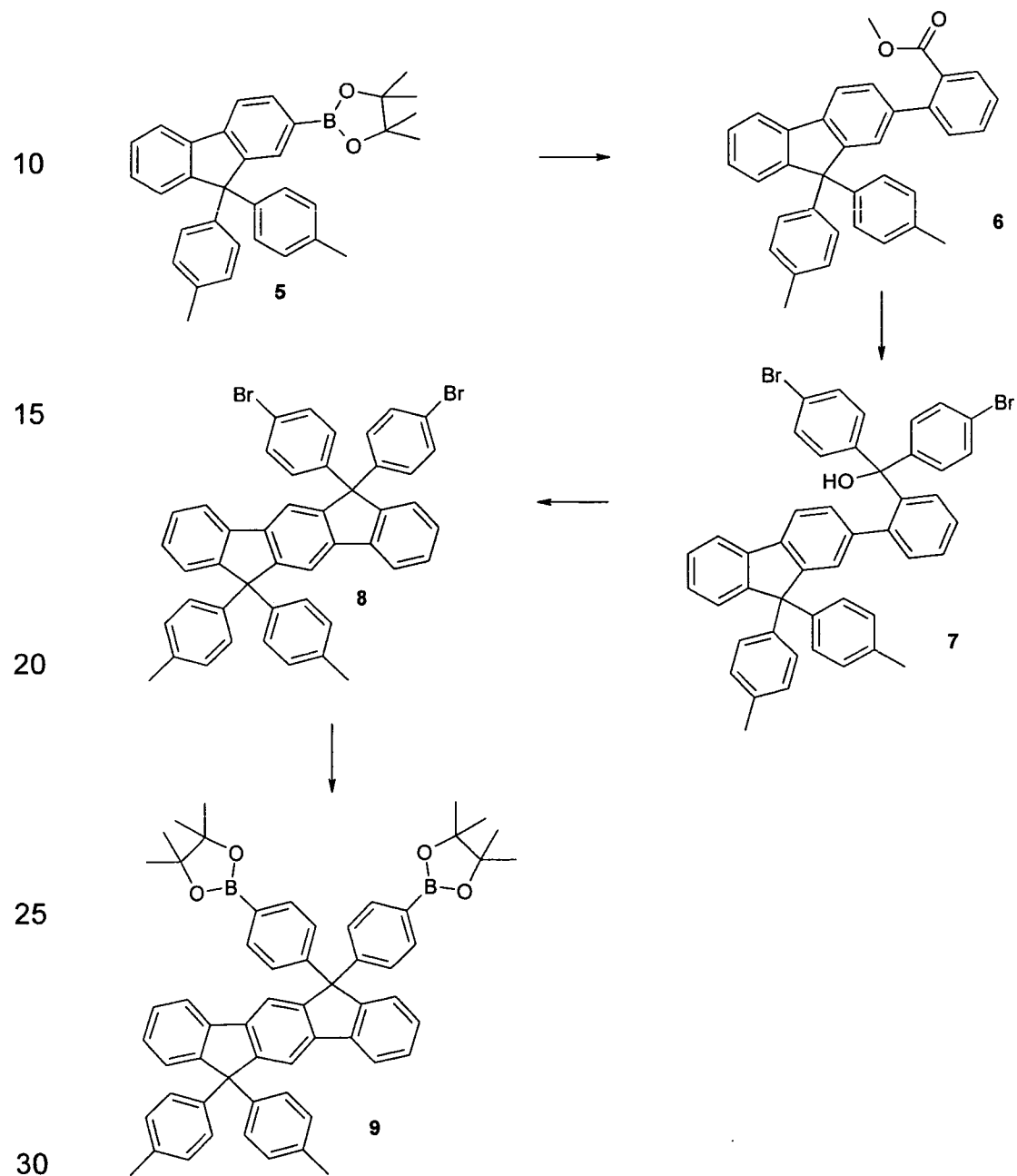
Die Reinigung erfolgt über eine Säule (Heptan/Essigester) und durch Umkristallisation (Heptan) und liefert einen weißen Feststoff (100%).

30

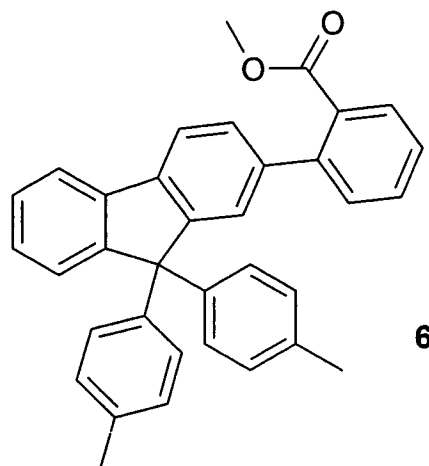
^1H NMR (CDCl_2 , δ (ppm), J (Hz)): 0.65 - 0.75 (m, 4H), 0.80 (t, 6H, $J = 7,25$), 0.99 - 1.23 (m, 20H), 1.28 (s, 24H), 1.98 - 2.01 (m, 4H), 7.23 (d, 4H, $J = 8,2$), 7.26 - 7.28 (m, 3H), 7.32 - 7.34 (m, 1H), 7.37 - 7.40 (m, 2H), 7.57 - 7.59 (m, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.68 (d, 4H, $J = 8.25$), 7.71 (s, 1H), 7.84 (d, 1H, 7.40)

Beispiel 2Herstellung von Verbindung 9

5 Die Verbindung 9 wird wie folgt hergestellt:



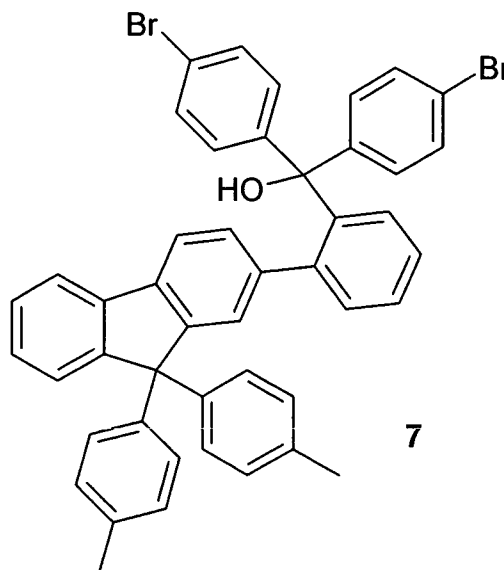
2.1 Verbindung 6



52,5 g (1 molares Äquivalent, 0,111 mol) Ditolyfluorenboronsäure, 46,2 g (3 molare Äquivalente, 0,333 mol) Kaliumcarbonat und 17,3 ml (1,1 molare Äquivalente, 0,123 mol) 2-Brommethylbenzoat werden vorgelegt und mit 130 ml Toluol und 130 ml H₂O versetzt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 142 mg Pd(PPh₃)₄. Es wird unter Rückfluss bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Nach DC-Kontrolle wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt.

¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 2.29 (s, 6H), 3.34 (s, 3H), 7.03 (d, 4H, J = 8.25), 7.09 (d, 4H, J = 8.25), 7.27 - 7.31 (m, 2H), 7.37 - 7.42 (m, 4H), 7.44 (d, 1H, 7.70), 7.52 (t, 1H, 7.55), 7.75 (d, 1H, 7.75), 7.80 - 7.83 (m, 2H).

2.2 Verbindung 7



15

20

25

30

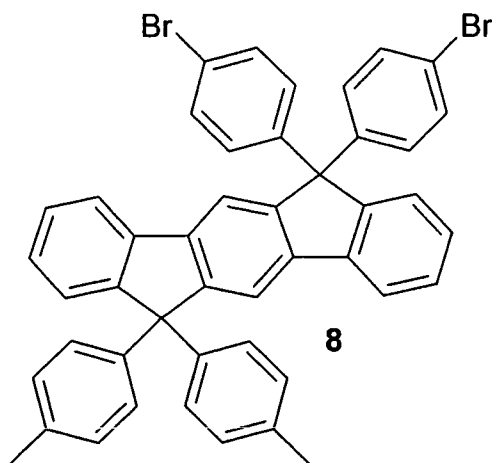
53,0 g (2 molare Äquivalente, 0,224 mol) 1,4-Dibrombenzol werden in 200 ml THF vorgelegt und im Aceton/Trockeneisbad auf -75°C abgekühlt. 89,9 ml (2 molare Äquivalente, 0,224 mol) n-Butyllithium (2,5 M in Hexan) werden so zugetropft, dass die Innentemperatur -69°C nicht übersteigt, anschließend wird 1 Stunde bei -72°C weiter gerührt. Danach werden 54 g (1 molares Äquivalent, 0,112 mol) Verbindung 6 in 150 ml THF gelöst und bei -72°C langsam zugetropft, dass die Innentemperatur -69°C nicht übersteigt. Die Reaktionslösung wird für eine weitere Stunde bei -70°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Der Ansatz wird mit 120 ml 50%iger Essigsäure versetzt. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Heptan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt.

2.3 Verbindung 8

5

10



15

20

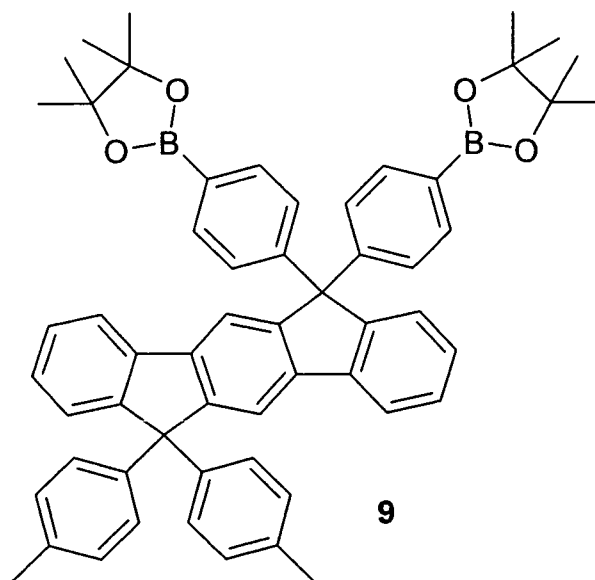
25

80,0 g (1 molares Äquivalent, 0,105 mol) Verbindung 7 werden in 168,5 ml (28 molare Äquivalente, 2,9 mol) Essigsäure gelöst und auf Rückfluss erwärmt. Unter Rückfluss werden 9,4 ml (1,1 molare Äquivalente, 0,115 mol) konzentrierte Salzsäure zugegeben und 1,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach DC-Kontrolle (Heptan/Essigester) erfolgt eine Nachdosierung von 2 x 2 ml konzentrierter Salzsäure, Reaktionszeit 3 Stunden. Nach beendeter Reaktion wird vorsichtig 25 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird zur Phasentrennung nochmals 50 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und NaHCO₃ extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt.

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation (Dioxan/Toluol) und liefert einen weißen Feststoff (99%).

¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 2.23 (s, 6H), 6.98 (d, 4H, J = 8,05), 7.03 - 7.06 (m, 8H), 7.17 - 7.21 (m, 2H), 7.24 - 7.31 (m, 7H), 7.33 (d, 1H, 7.95), 7.58 (s, 1H), 7.61 (d, 2H, 7.55), 7.68 (s, 1H).

30

2.4 Verbindung 9**9**

20,0 g (1 molares Äquivalent, 0,027 mol) Verbindung **8** werden mit 250 ml Dioxan, 13,65 g (2 molare Äquivalente, 0,054 mol) Bis(pinacolato)diboran und 7,64 g (2,9 molare Äquivalente, 0,078 mol) Kaliumacetat versetzt.

Anschließend werden 0,79 g (0,96 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen-palladium(II)chlorid (Komplex mit Dichlormethan (1:1), Pd 13%) zugegeben. Der Ansatz wird auf 110°C erhitzt. Nach DC-Kontrolle wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 ml Wasser zugegeben.

Anschließend wird zur Phasentrennung nochmals 50 ml Wasser zugegeben. Es wird mit Essigester extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt.

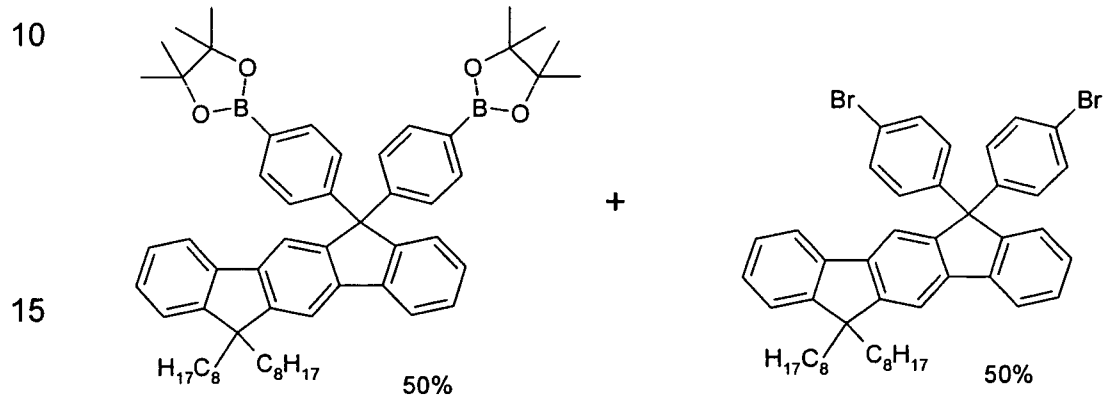
Die Reinigung erfolgt über eine Säule (Heptan/Dichlormethan) und durch Umkristallisation aus Essigester und liefert einen weißen Feststoff (99,9%).

¹H NMR (CDCl₂, δ (ppm), J (Hz)): 1.30 (s, 24H), 2.31 (s, 6H), 7.05 (d, 4H, J = 8.25), 7.14 (d, 4H, J = 8.25), 7.22 - 7.27 (m, 6H), 7.31 - 7.35 (m, 2H), 7.37 (d, 1H, 7.75), 7.40 (d, 1H, 7.55), 7.66 - 7.70 (m, 6H), 7.72 (s, 1H), 7.75 (s, 1H).

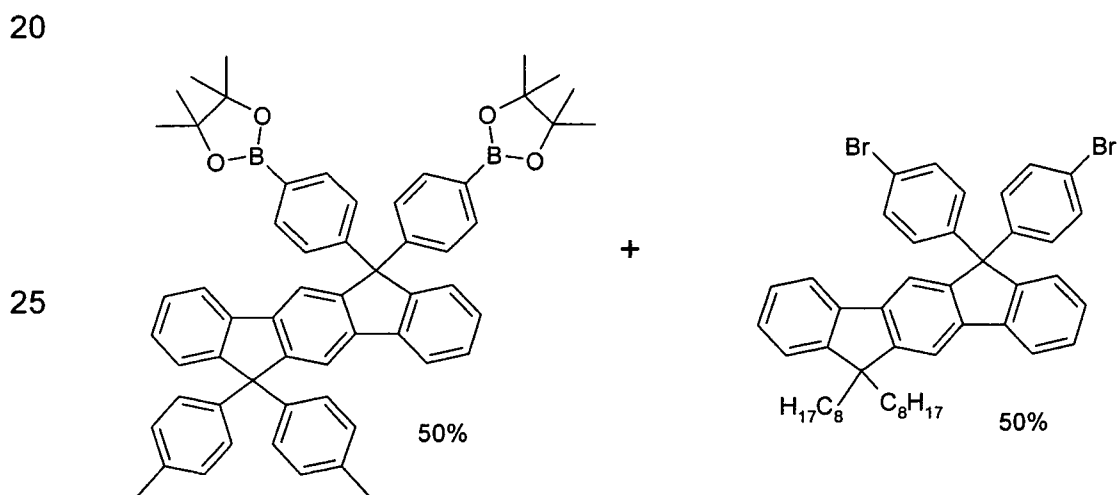
Beispiele 3 bis 10: Herstellung der Polymere

Die erfindungsgemäßen Polymere P1 und P2 sowie das Vergleichspolymer V1 werden unter Verwendung der folgenden Monomeren (Prozentangaben = mol%) durch SUZUKI-Kupplung gemäß der WO 03/048225 A2 synthetisiert.

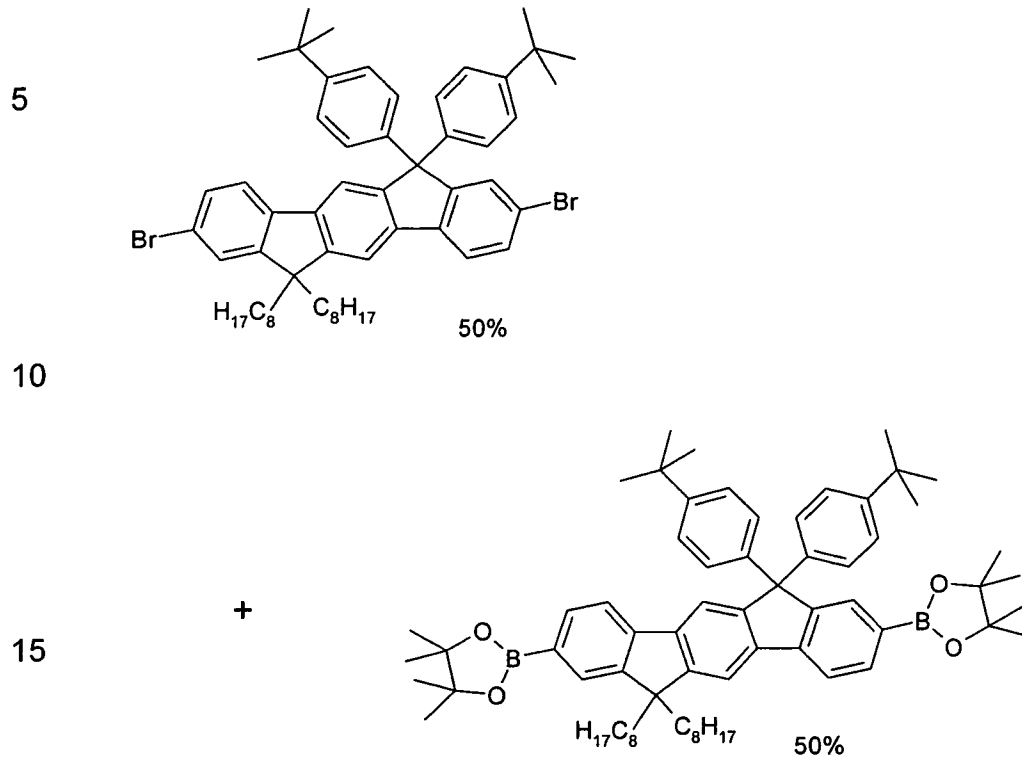
Beispiel 3 (Polymer P1)



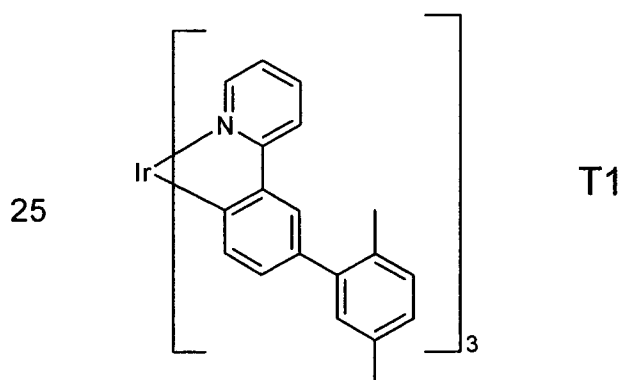
Beispiel 4 (Polymer P2)



30

Beispiel 5 (Vergleichspolymer V1)

20 Mit Hilfe eines Spin-Coaters (s. auch Devicebeispiele) werden Filme eines löslichen, grünen Triplettemitters T1 in den Polymeren P1, P2 und V1 hergestellt.



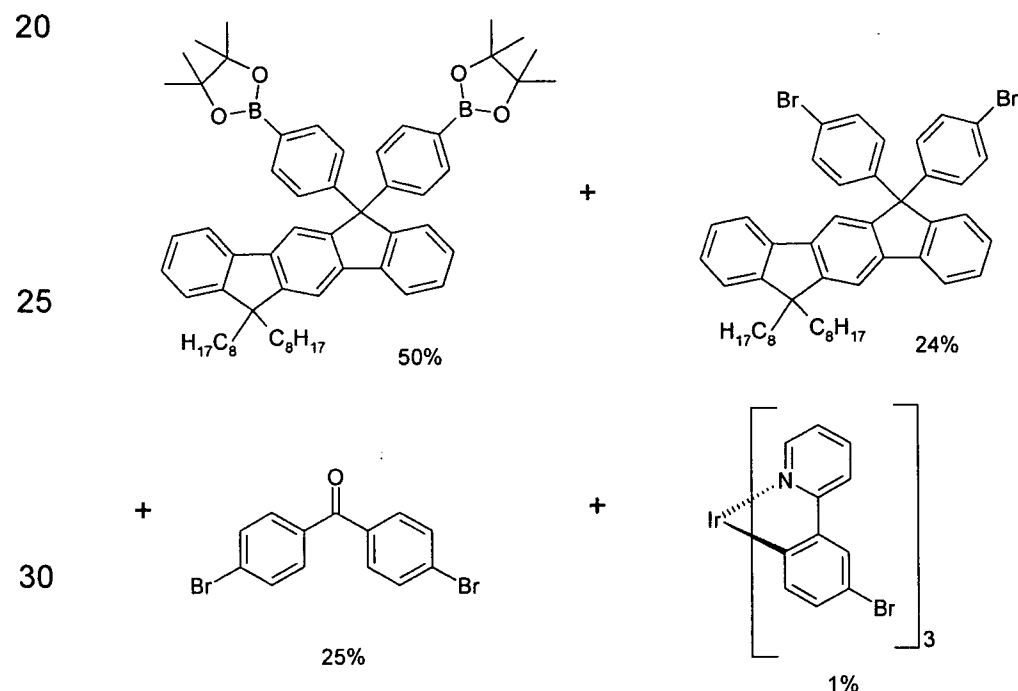
30 Die Filmdicke beträgt 80 nm, die Emitterkonzentration 20 Gew.-%. Von diesen Filmen werden in einem PL-Spektrometer der Firma Hitachi (Typ F-4500) PL-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 345 nm gemessen. Für alle Spektren wird bei gleichen Einstellungen gemessen (Spaltbreiten 5 nm,

Vorspannung 700 V, Scangeschwindigkeit 240 nm/min). Die Spektren sind in Figur 1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polymermatrizen eine hohe PL-Quanteneffizienz des grünen Triplett-Emitters erreicht wird, während im Vergleichspolymer die blaue Emission des Polymers dominiert und so gut wie keine Emission des Triplett-Emitters zu detektieren ist.

Beispiele 6 und 7:

Die Polymere P1 und P2 eignen sich sehr gut, um die prinzipielle Eignung der erfindungsgemäßen Bausteine in Matrizen für grüne Triplettmission zu zeigen, allerdings verfügen sie über keine zusätzlichen Einheiten, die zum Loch- oder Elektronentransport beitragen könnten. Daher werden weitere Polymere, in diesem Fall Copolymere, die den Triplett-Emitter bereits enthalten, synthetisiert. Polymer P3 enthält dabei ein konjugationsunterbrochenes „Backbone“, das Vergleichspolymer V2 ein konjugiertes.

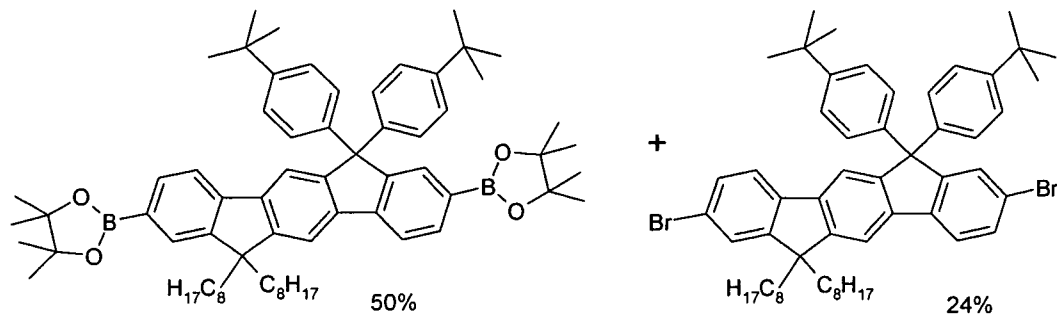
Beispiel 6 (Polymer P3)



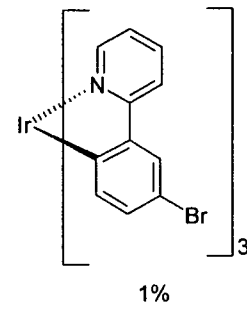
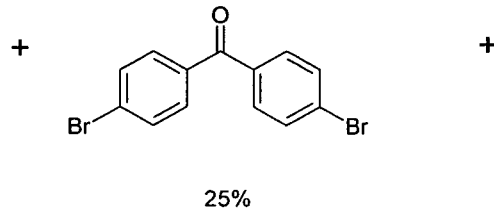
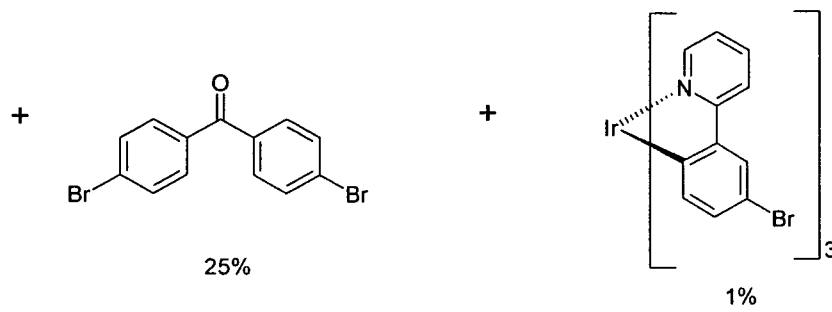
Beispiel 7 (Vergleichspolymer V2)

5

10



15

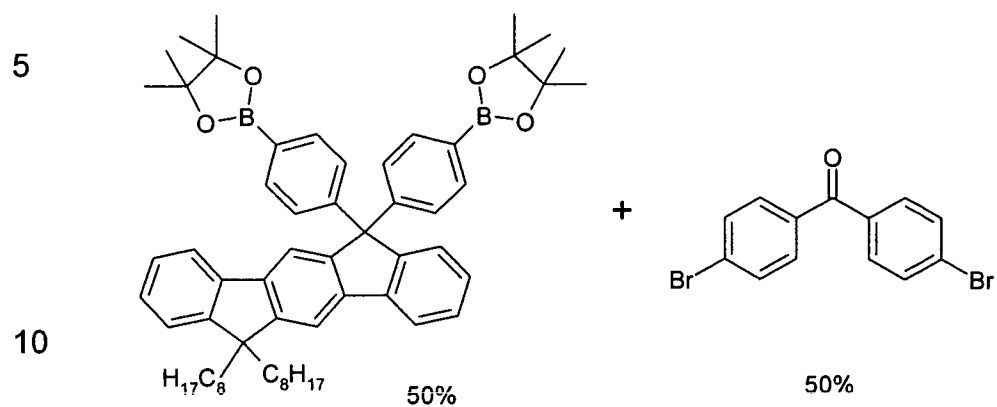
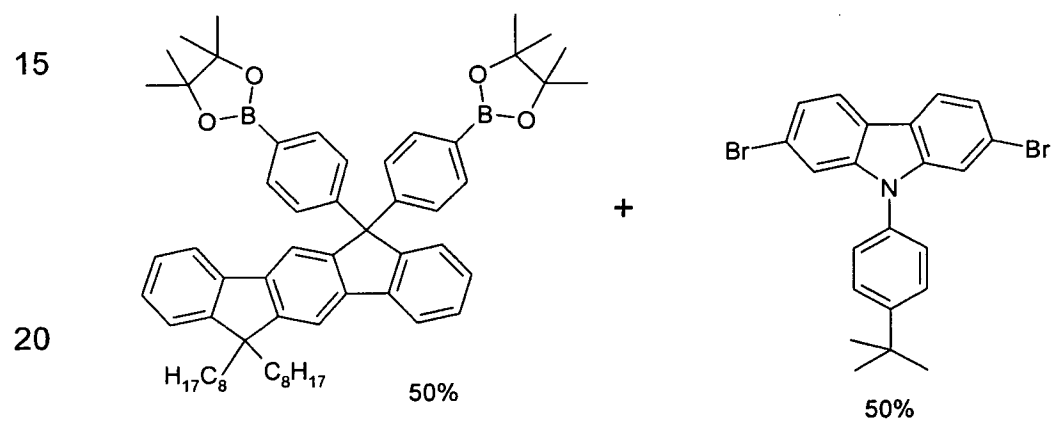
Beispiele 8 bis 10:

20

Wie schon im Falle der erfindungsgemäßen Polymere P1 und P2 erläutert, kann eine Tripletdevice auch durch die Kombination eines Triplettemitters mit einer Matrix hergestellt werden. Die Polymere P4 bis P6 sind erfindungsgemäße Polymere mit zusätzlichen funktionalen Bausteinen (aus Gruppe 1 bzw. 2, siehe Beschreibung).

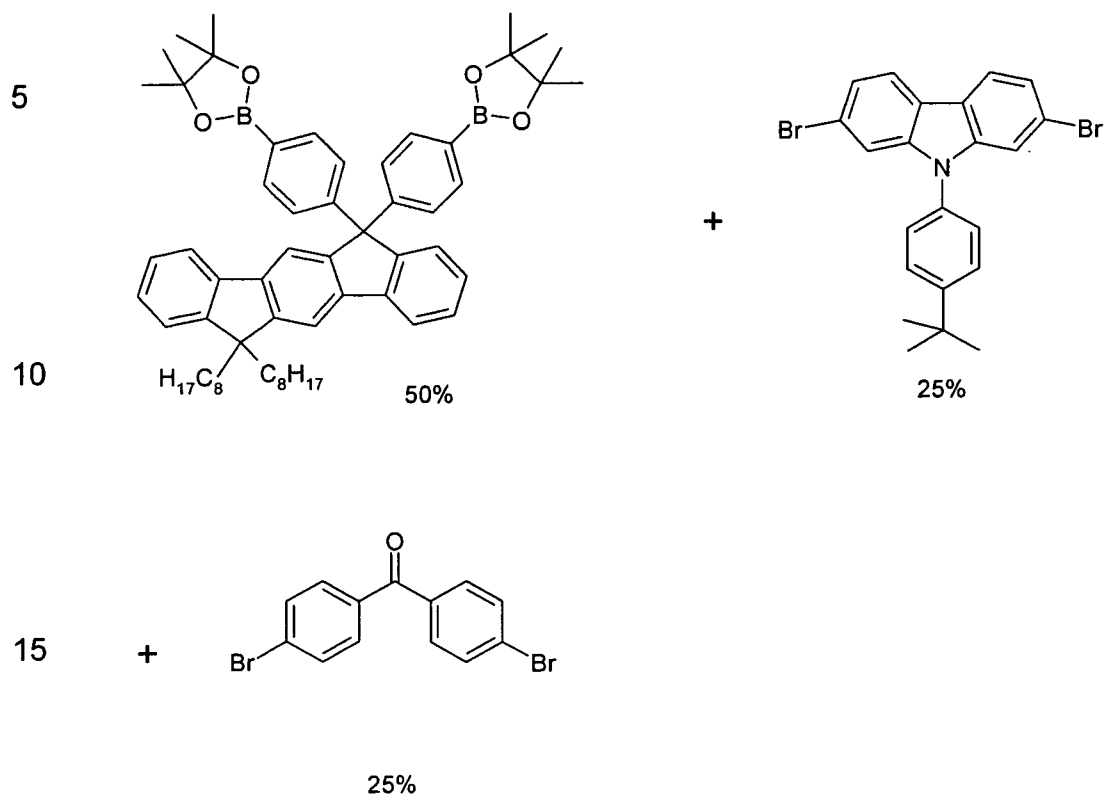
25

30

Beispiel 8 (Polymer P4)Beispiel 9 (Polymer P5)

25

30

Beispiel 10 (Polymer P6)

1,577 g (2 mmol) Monomer **10** und 0,977 g (2 mmol) Monomer **11**, sowie 0,577 g (6 mmol) Natrium-tert.-butanolat werden in 20 ml Toluol gelöst. Die erhaltene Reaktionslösung wird unter Argon sorgfältig entgast. Die Lösung wird unter Schutzgasatmosphäre auf ca. 80°C erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von 3,6 mg (16 µmol) Palladiumacetat und 69 mg (96 µmol) Tri-tert.butylphosphin gelöst in 1 ml Toluol gestartet. Die Reaktionsmischung wird für ca. 1 Stunde zum Sieden erhitzt bis die Lösung viskos wird. Die Polymerisation wird durch die Zugabe von 3 mg Brombiphenyl gestoppt, und die Reaktionslösung für eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt um die Endgruppen zu terminieren. Die Lösung wird auf 65°C abgekühlt und mit 80 ml Toluol verdünnt und mit 80 ml einer 10%igen Thiocarbamidlösung versetzt und für 3 Stunden bei 65°C gerührt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und dreimal mit 50 ml Wasser extrahiert und anschließend in der doppelten Menge Methanol gefällt. Zur Reinigung wird das Polymer in Toluol gelöst und anschließend in der doppelten Menge Methanol gefällt. Diese Prozedur wird ein weiteres Mal wiederholt.

Beispiele 12 bis 17: Herstellung von PLEDs

Die Herstellung einer polymeren organischen Leuchtdiode (PLED) ist in der Literatur bereits vielfach beschrieben (z.B. in der WO 2004/037887 A2). Um die vorliegende Erfindung beispielhaft zu erläutern, werden PLEDs mit den Polymeren P3 bis P6 sowie dem Vergleichspolymer V2 durch Spincoating hergestellt. Eine typische Device hat den in Figur 2 dargestellten Aufbau.

Dazu werden speziell angefertigte Substrate der Firma Technoprint in einem eigens zu diesem Zweck designten Layout verwendet (Figur 3, Abbildung links: Auf den Glasträger aufgebrachte ITO-Struktur, Abbildung rechts: Vollständige elektronische Struktur mit ITO, aufgedampfter Kathode und optionaler Metallisierung der Zuleitungen). Die ITO-Struktur (Indium-Zinn-Oxid, eine transparente, leitfähige Anode) wird durch Sputtern in einem solchen Muster auf Sodalimeglas aufgebracht, dass sich mit der am Ende des Herstellungsprozesses aufgedampften Kathode 4 Pixel à 2 x 2 mm ergeben.

- Die Substrate werden im Reinraum mit DI Wasser und einem Detergens (Deconex 15 PF) gereinigt und dann durch eine UV/Ozon-Plasmabehandlung aktiviert. Danach wird ebenfalls im Reinraum eine 80 nm Schicht PEDOT (PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P VAI 4083sp.) von H. C. Starck, Goslar, das als wässrige Dispersion geliefert wird) durch Spin-Coating aufgebracht. Die benötigte Spinrate hängt vom Verdünnungsgrad und der spezifischen Spincoater-Geometrie ab (typisch für 80 nm: 4500 rpm). Um Restwasser aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180°C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Danach werden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) zunächst 20 nm einer Interlayer (typischerweise ein lochdominiertes Polymer, hier HIL-012 von Merck) und dann 80 nm der Polymerschichten aus Toluollösungen (Konzentration Interlayer 5 g/l, für die Polymere P3 bis P6 und V2 zwischen 8 und 10 g/l) aufgebracht. Beide Schichten werden bei 180°C mindestens 10 Minuten ausgeheizt. Danach wird die Ba/Al-Kathode im angegebenen Muster durch eine Aufdampfmaske aufgedampft (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99,99 % (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o.a., typischer Vakuumlevel 5×10^{-6} mbar). Um vor allem die Kathode vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Device abschließend verkapselt und dann charakterisiert.
- Dazu werden die Devices in für die Substratgröße eigens angefertigte Halter eingespannt und mittels Federkontakten kontaktiert. Eine Photodiode mit Augenverlaufsfilter kann direkt auf den Messhalter aufgesetzt werden, um Einflüsse von Fremdlicht auszuschließen. Der typische Messaufbau ist in Figur 4 dargestellt.
- Typischerweise werden die Spannungen von 0 bis max. 20 V in 0,2 V-Schritten erhöht und wieder erniedrigt. Für jeden Messpunkt wird der Strom durch die Device sowie der erhaltene Photostrom von der Photodiode gemessen. Auf diese Art und Weise erhält man die IVL-Daten der Testdevices. Wichtige Kenngrößen sind die gemessene maximale Effizienz („Max. Eff.“ in cd/A) und die für 100 cd/m² benötigte Spannung.

Um außerdem die Farbe und das genaue Elektrolumineszenzspektrum der Testdevices zu kennen, wird nach der ersten Messung nochmals die für 100

cd/m² benötigte Spannung angelegt und die Photodiode durch einen Spektrum-Messkopf ersetzt. Dieser ist durch eine Lichtleitfaser mit einem Spektrometer (Ocean Optics) verbunden. Aus dem gemessenen Spektrum können die Farbkoordinaten (CIE: Commission International de l'éclairage, Normalbetrachter von 1931) abgeleitet werden.

Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Polymeren P3 bis P6 sowie V2 in PLEDs erhalten werden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Für P3 und V2 wird das Polymer alleine in Toluol gelöst, im Falle der übrigen erfindungsgemäßen Polymere wird ein löslicher, grüner Triplettemitter T1 in einer Konzentration von 20 Gew.-% mit gelöst und ein Film aus beiden Komponenten gecoatet (z.B. 2,5 g/l T1, 10 g/l Polymer). Im Beispiel 17 werden die beiden Polymere P4 und P5 zu gleichen Teilen eingewogen, die Konzentrationen betragen also 2,5 g/l T1, 5 g/l P4 und 5 g/l P5.

Tabelle 1

Bsp	Interlayer	Polymer	Max. Eff. [cd/A]	Max. Eff [lm/W]	U @ 100 cd/m ² [V]	U @ 1000 cd/m ² [V]	CIE [x/y]
12	HIL-012	P3	20,0	5,8	7,5	9,6	0,39 / 0,58
13	HIL-012	V2	0,4		6,6	Nicht möglich	0,34 / 0,35
14	HIL-012	P4	28,4	18,3	5,3	7,4	0,35 / 0,61
15	HIL-012	P5	15,0	3,8	9,1	10,9	0,35 / 0,61
16	HIL-012	P6	31,1	14,6	5,8	8,2	0,34 / 0,62
17	HIL-012	P4 + P5	36,1	20,2	4,8	7,2	0,34 / 0,61

Wie man aus den Ergebnissen erkennen kann, stellen die Polymere P3 bis P6 eine deutliche Verbesserung gegenüber den vergleichbaren Polymeren gemäß dem Stand der Technik dar, wo eine Messung bis zu 1000 cd/m² nicht einmal möglich war.

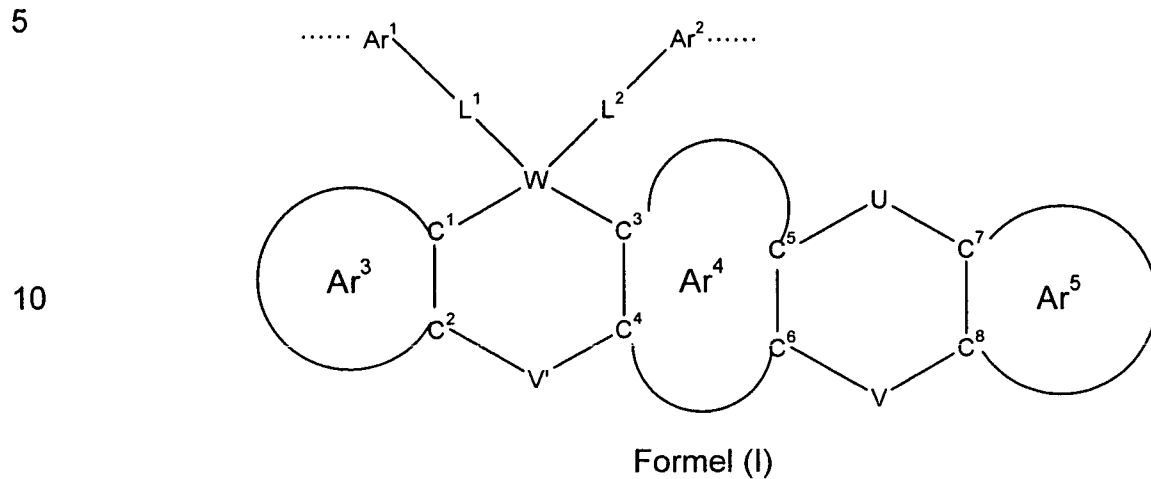
P7 wird anstatt HIL-012 als Interlayer verwendet. Die Ergebnisse (Bsp. 18 bis 20), die in Tabelle 2 zusammengefasst sind, zeigen mindestens 20% mehr Leistungseffizienz in Kombination mit P4 bis P6.

Tabelle 2

Bsp.	Interlayer	Polymer	Max. Eff [lm/W]	U @ 100 cd/m ² [V]	CIE [x/y]
18	P7	P4	22,5	4,4	0,35 / 0,61
19	P7	P5	5,0	8,9	0,35 / 0,61
20	P7	P6	17,8	5,0	0,34 / 0,62

Patentansprüche

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



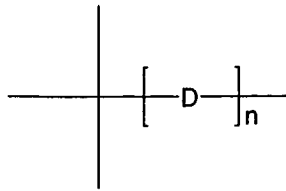
15 wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

die gestrichelten Linien stellen unabhängig voneinander eine Bindung zu einer weiteren Struktureinheit des Polymers dar;

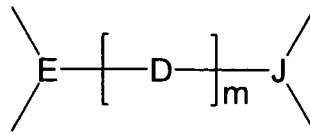
20 L¹ und L² stellen unabhängig voneinander eine kovalente Einfachbindung
oder eine Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer
C₁₋₁₀-Alkylengruppe, C₂₋₁₀-Alkenylengruppe, C₂₋₁₀-Alkynylengruppe und
Si₁₋₁₀-Silylengruppe besteht, wobei eine oder mehrere CH₂-Einheiten
durch NR, O oder S und eine oder mehrere SiH₂-Einheiten durch O
25 ersetzt sein können;

W stellt eine tetravalente Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C, Si, Ge und einem Strukturelement der folgenden Formeln (II) und (III) besteht:

30



Formel (II)



Formel (III)

wobei

D gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine Einheit ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CR₂, O, S und NR besteht;

E und J jeweils unabhängig voneinander Einheiten sind, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus CR und N besteht;

n 1, 2 oder 3 ist;

m 0, 1 oder 2 ist; wobei

R ein Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H, F und C₁₋₆-Alkyl besteht;

mit der Maßgabe, dass nur ein Vertreter aus E, D und J verschieden von CR oder CR₂ ist;

wobei für den Fall, dass die tetravalente Einheit W eine Einheit der Formel (II) oder (III) ist, C¹ und C³ an verschiedene Atome der Einheit W binden;

U, V und V' stellen unabhängig voneinander eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Einheit dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus CR¹R², C=O, NR¹, O, SiR¹R², P=O, S und GeR¹R² besteht;

wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus H, F, einer C_{1-40} -Alkylgruppe, einer C_{2-40} -Alkenylgruppe, einer C_{2-40} -Alkynylgruppe, einer optional substituierten C_{6-40} -Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht;

5

C^1 bis C^8 stellen jeweils ein C-Atom dar;

Ar^1 und Ar^2 stellen jeweils unabhängig voneinander ein 5- bis 25-gliedriges optional substituiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem dar;

10

Ar^3 , Ar^4 und Ar^5 stellen unabhängig voneinander eine optional substituierte C_{6-40} -Arylgruppe oder eine optional substituierte 5- bis 25-gliedrige Heteroarylgruppe dar, wobei die C-Atome C^1 und C^2 Bestandteil von Ar^3 , die C-Atome C^3 bis C^6 Bestandteil von Ar^4 und die C-Atome C^7 und C^8 Bestandteil von Ar^5 sind.

15

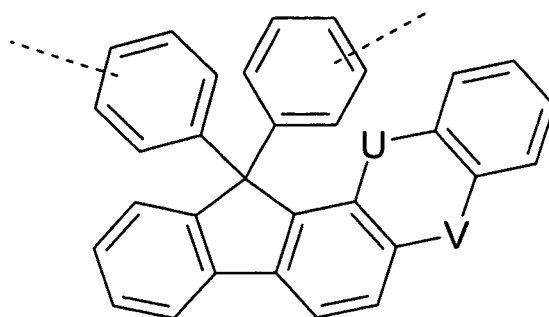
2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass L^1 und L^2 eine kovalente Einfachbindung darstellen.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass W C, Si oder Ge darstellt.
4. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Vertreter aus U und V eine kovalente Einfachbindung und der andere die Einheit CR^1R^2 darstellt.
5. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheit der Formel (I) eine Struktureinheit der Formel (IVa), (IVb) und/oder (IVc) ist:

20

25

30

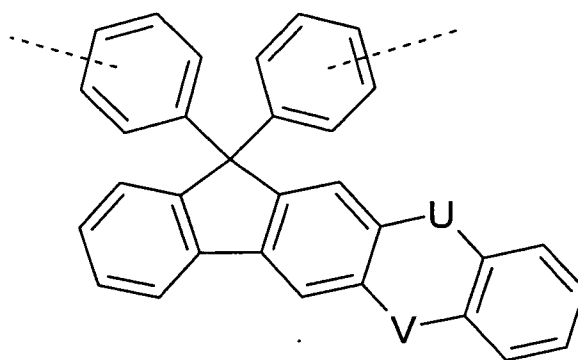
5



10

Formel (IVa)

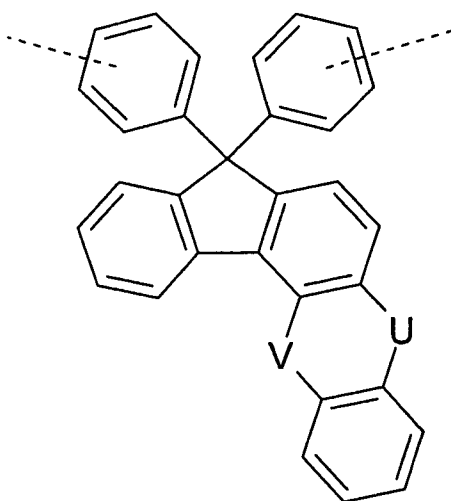
15



20

Formel (IVb)

25

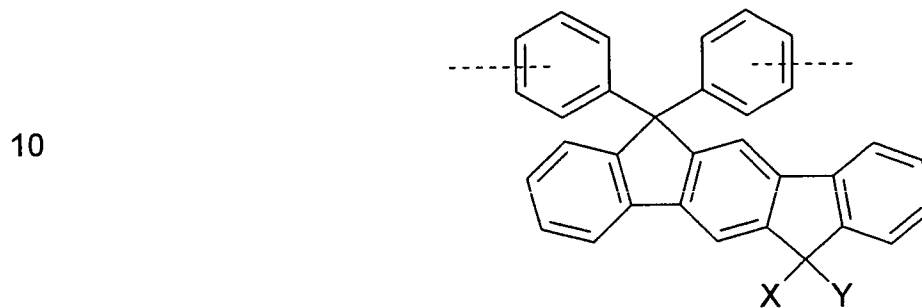


30

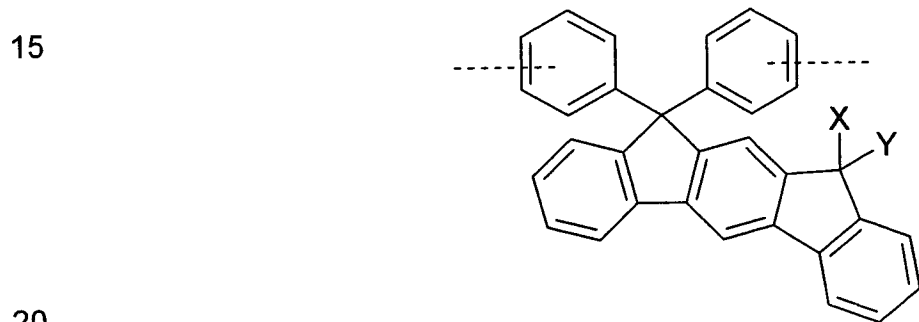
Formel (IVc)

wobei die gestrichelten Linien, U und V die gleichen Bedeutungen haben wie in den vorstehenden Ansprüchen definiert.

- 5 6. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheit eine Struktureinheit der Formeln (Va) und/oder (Vb) ist:



Formel (Va)

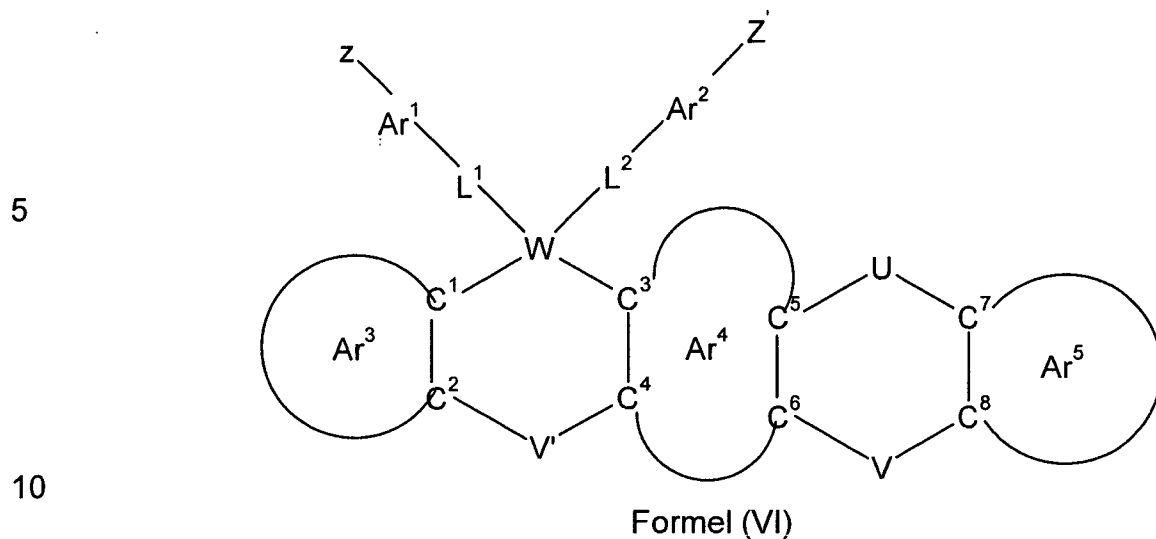


Formel (Vb)

wobei die gestrichelten Linien die gleichen Bedeutungen wie in den vorstehenden Ansprüchen haben, und X und Y die gleichen Bedeutungen haben wie R^1 und R^2 .

- 25 7. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein teilkonjugiertes Polymer handelt, wobei die Konjugation durch die Struktureinheit der Formel (I) unterbrochen ist.
- 30 8. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es neben der Struktureinheit der Formel (I) noch mindestens eine weitere Struktureinheit enthält.

9. Polymer nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine weitere Struktureinheit eine Triplett-Emitter-Einheit ist.
- 5 10. Polymer nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere Struktureinheit enthält, die ausgewählt ist aus den Gruppen der Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylen-diamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit einem HOMO im Polymer von mehr als -5,8 eV.
- 10 11. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere Struktureinheit enthält, die ausgewählt ist aus den Gruppen der Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit einem LUMO von weniger als -1,9 eV.
- 15 12. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere Struktureinheit enthält, die ausgewählt ist aus 4,5-Dihydropyren, 4,5,9,10-Tetrahydropyren, Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, Phenanthren, 9,10-Dihydrophenanthren, 5,7-Dihydrodibenzooxepin, cis- und trans-Indenofluoren und Derivaten davon.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es durch SUZUKI-, YAMAMOTO-, STILLE- oder HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation hergestellt wird.
- 25 14. Verbindung der Formel (VI)
- 30



wobei die verwendeten Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

15 Z und Z' sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, die aus Halogen, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R³, B(OR³)₂ und Sn(R³)₃ besteht, wobei R³ bei jedem Auftreten unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen und einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 20 C-Atomen besteht, und wobei zwei oder mehrere

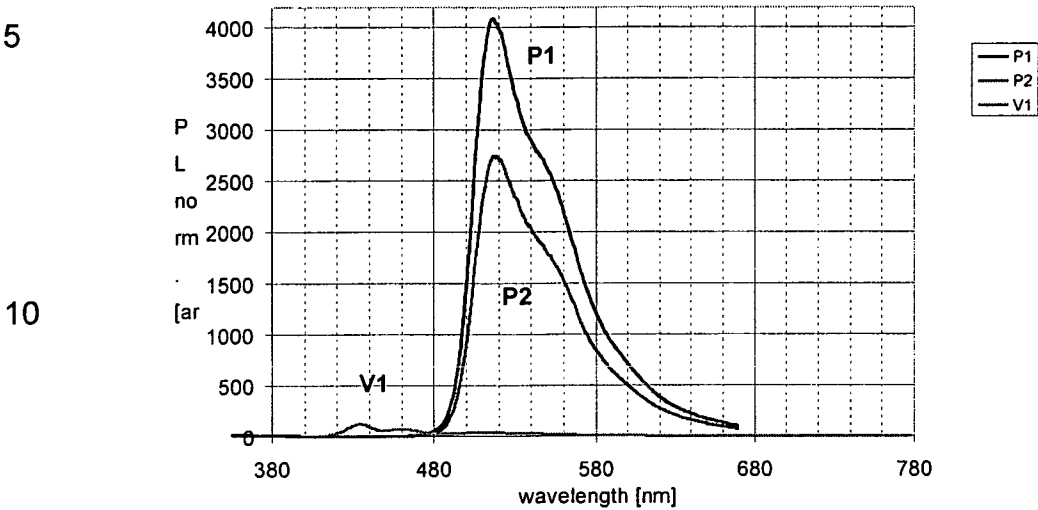
20 Reste R³ auch miteinander ein Ringsystem bilden können; und

wobei die übrigen verwendeten Symbole dieselbe Bedeutung wie in den vorstehenden Ansprüchen aufweisen.

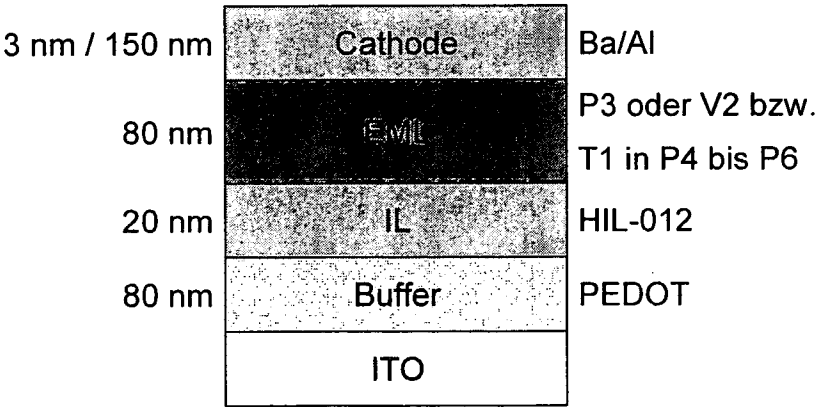
- 25 15. Verbindung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Z und Z' unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Br, I und B(OR³)₂.
16. Mischung aus einem Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen und/oder niedermolekularen Substanzen.
- 30 17. Mischung nach Anspruch 16, worin die niedermolekulare Substanz ein Triplett-Emitter ist.

18. Lösung aus einem Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder aus einer Mischung nach Anspruch 16 oder 17 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.
- 5 19. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, einer Mischung nach Anspruch 16 oder 17 oder einer Lösung nach Anspruch 18 in elektronischen Vorrichtungen.
- 10 20. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, einer Mischung nach Anspruch 16 oder 17 oder einer Lösung nach Anspruch 18 in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.
- 15 21. Organische elektronische Vorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 oder eine Mischung nach Anspruch 16 oder 17 enthält.
- 20 22. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organische integrierte Schaltungen (O-IC), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET), organische Dünnschichttransistoren (OTFT), organische Solarzellen (O-SC), organische Laserdioden (O-Laser), organische photo-voltaische (OPV) Elemente oder Vorrichtungen oder organische Photorezeptoren (OPCs) handelt.
- 25 23. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtung (PLED) handelt.

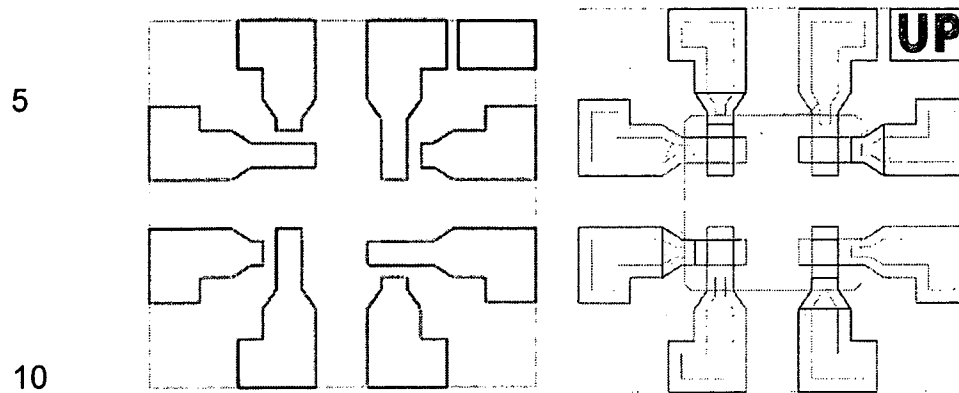
Figur 1



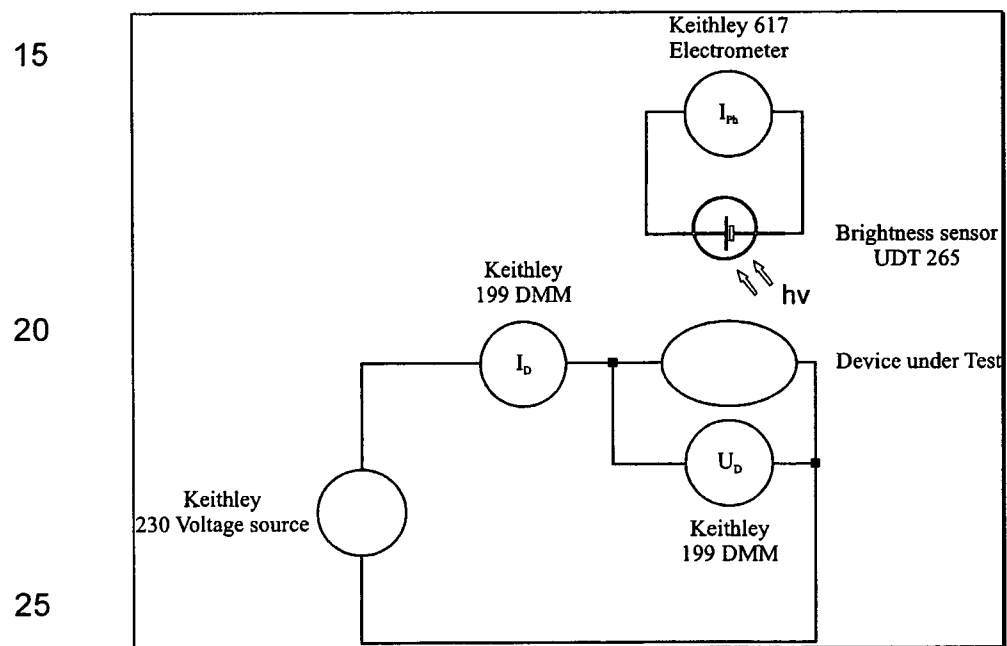
Figur 2



Figur 3



Figur 4



30