

(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  
29. Juni 2017 (29.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/108152 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C07D 221/08* (2006.01)    *C07D 279/22* (2006.01)  
*C07D 223/24* (2006.01)    *C07D 209/80* (2006.01)  
*C07D 265/38* (2006.01)    *H01L 51/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/002011

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2016 (28.11.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15201728.1 21. Dezember 2015 (21.12.2015) EP

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

(72) Erfinder: **RIEDMUELLER, Stefan**; Ludwig-Landmann-  
Strasse 75, 60488 Frankfurt am Main (DE). **KAUFHOLD,**  
**Oliver**; Ludwig-Quessel-Weg 5, 64297 Darmstadt (DE).  
**MEYER, Sebastian**; Muehlstrasse 7, 63741  
Aschaffenburg (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: MATERIALS FOR ELECTRONIC DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ELEKTRONISCHE VORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to compounds according to formula (I), which are suitable for use in electronic devices, preferably organic electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen gemäß einer Formel (I), welche sich zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, eignen.



WO 2017/108152 A1

### Materialien für elektronische Vorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Monobenzoindenofluoren-Verbindungen, die Verwendung der Verbindungen in elektronischen Vorrichtungen, elektronische Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen, sowie Verfahren  
5 zur Herstellung der Verbindungen.

Es ist aktuell von Interesse, Verbindungen zu entwickeln, mit denen verbesserte Eigenschaften von elektronischen Vorrichtungen in einem oder mehreren relevanten Punkten erzielt werden können, wie beispielsweise  
10 Leistungseffizienz, Lebensdauer und Farbkoordinaten des emittierten Lichts.

Unter dem Begriff elektronische Vorrichtung werden gemäß der vorliegenden Anmeldung allgemein elektronische Vorrichtungen  
15 verstanden, welche organische Materialien enthalten. Insbesondere werden darunter verstanden organische integrierte Schaltungen (OICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische lichtemittierende Transistoren (OLETs), organische Solarzellen (OSCs), organische optische Detektoren,  
20 organische Photorezeptoren, organische Feld-Quench-Devices (OFQDs), organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs), organische Laserdioden (O-Laser) und organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Von besonderem Interesse ist die Bereitstellung von Verbindungen zur Verwendung in den zuletzt genannten, als OLEDs bezeichneten elektronischen Vorrichtungen. Der allgemeine Aufbau sowie das Funktionsprinzip von OLEDs ist dem Fachmann bekannt und unter  
25 anderem in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 1998/27136 beschrieben.  
30

Betreffend die Leistungsdaten von OLEDs sind noch weitere Verbesserungen erforderlich, insbesondere in Hinblick auf eine breite kommerzielle Verwendung, beispielsweise in Displays oder als  
35 Lichtquellen. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang

- 2 -

die Lebensdauer, die Effizienz und die Betriebsspannung der OLEDs sowie die realisierten Farbwerte. Insbesondere bei blau emittierenden OLEDs besteht Verbesserungspotential bezüglich der Lebensdauer der Vorrichtungen.

5 Von großer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Wahl der Verbindung, welche als emittierende Verbindung in der OLED eingesetzt wird.

10 Im Stand der Technik sind hierzu eine Vielzahl an Verbindungen bekannt, insbesondere Arylamine mit einer oder mehreren kondensierten Arylgruppen.

15 Beispielhaft sind hier die in WO 2008/006449 offenbarten Verbindungen zu nennen, welche auf einem Indenofluoren-Gerüst beruhen, bei dem eine der Phenylgruppen zu einer größeren Arylgruppe erweitert ist, beispielsweise zu einer Naphthylgruppe.

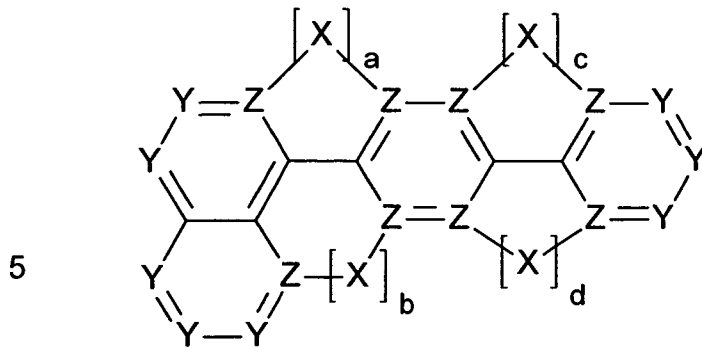
20 Die in den oben genannten Anmeldungen offenbarten Verbindungen sind zwar wertvolle funktionelle Verbindungen, sie sind jedoch noch bezüglich bestimmter Aspekte verbesserbar. Insbesondere gibt es aufgrund der immer weiter steigenden Anforderungen kontinuierlichen Verbesserungsbedarf in Bezug auf Leistungseffizienz und Lebensdauer.

25 Überraschend wurde gefunden, dass die im Folgenden definierten neuen Verbindungen, welche eine N-heterocyclische Gruppe aufweisen, die an ein Monobenzindenofluoren-Grundgerüst gebunden ist, Verbesserungen der Leistungseffizienz und der Lebensdauer der OLEDs bewirken.

30 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind damit Verbindungen gemäß Formel (I)

35

- 3 -



Formel (I),

10 wobei für die auftretenden Variablen gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus CR<sup>1</sup> und N;

15 Z ist gleich C, falls an die Gruppe Z eine Brücke X gebunden ist, und ist gleich Y, falls an die Gruppe Z keine Brücke X gebunden ist;

20 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> und Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>;

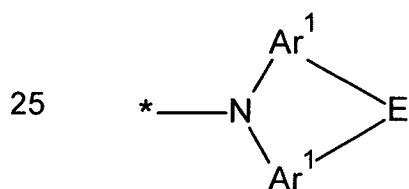
25 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, C(=O)R<sup>2</sup>, CN, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, OR<sup>2</sup>, S(=O)R<sup>2</sup>, S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei  
 30 zwei oder mehr Reste R<sup>1</sup> miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkynylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>2</sup>  
 35 substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-

- 4 -

Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkynylgruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^2-$ ,  $NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können;

- 5  $R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander
- 10 verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten Alkylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit F oder CN substituiert sein können;
- 15 a, b, c, d ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass  $a + b = 1$  ist und  $c + d = 1$  ist, wobei  $a = 0$  bzw.  $b = 0$  bzw.  $c = 0$  bzw.  $d = 0$  jeweils bedeutet, dass die entsprechende Brücke X nicht vorhanden ist;

- 20 wobei mindestens ein Y vorliegt, bei dem anstelle von  $R^1$  eine Einheit der Formel (N) gebunden ist,



Formel (N),

- 30 bei der die mit Stern gekennzeichnete Bindung die Bindung an Y markiert, und bei der weiterhin gilt:

- $Ar^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten  $R^1$
- 35

- 5 -

substituiert sein können, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können;

5 E ist eine Einfachbindung oder eine divalente Gruppe, gewählt aus optional mit R<sup>1</sup> substituierten Arylgruppen, optional mit R<sup>1</sup> substituierten Heteroarylgruppen, B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(R<sup>1</sup>)=C(R<sup>1</sup>), C≡C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>) und P(=O)R<sup>1</sup>, oder Kombinationen aus 2, 3, oder 4 gleichen oder verschiedenen dieser Gruppen.

10

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 aromatische Ringatome, von denen keines ein Heteroatom darstellt. Unter einer Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, oder ein kondensierter aromatischer Polycyclus, beispielsweise Naphthalin, Phenanthren oder Anthracen, 15 verstanden. Ein kondensierter aromatischer Polycyclus besteht im Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen aromatischen Cyclen. Unter Kondensation zwischen Cyclen ist dabei zu verstehen, dass die Cyclen mindestens eine 20 Kante miteinander teilen.

20

Eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome der Heteroarylgruppe sind bevorzugt 25 ausgewählt aus N, O und S. Unter einer Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird entweder ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin oder Thiophen, oder ein kondensierter heteroaromatischer Polycyclus, beispielsweise Chinolin oder Carbazol, verstanden. Ein kondensierter heteroaromatischer Polycyclus besteht im 30 Sinne der vorliegenden Anmeldung aus zwei oder mehr miteinander kondensierten einfachen heteroaromatischen Cyclen. Unter Kondensation zwischen Cyclen ist dabei zu verstehen, dass die Cyclen mindestens eine Kante miteinander teilen.

30

35

- 6 -

Unter einer Arylen- bzw. Heteroarylengruppe wird entsprechend die von einer Aryl- bzw. Heteroarylgruppe abgeleitete divalente Einheit verstanden.

5 Unter einer Aryl- oder Heteroarylgruppe, die jeweils mit den oben genannten Resten substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihdropyren, Chrysen, Perylen, Triphenylen, Fluoranthen, Benzanthracen, Benzphenanthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, 10 Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, 15 Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 20 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

25 Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 40 C-Atome im Ringsystem und umfasst keine Heteroatome als aromatische Ringatome. Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält daher keine Heteroarylgruppen. Unter einem aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, 30 das nicht notwendigerweise nur Arylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Arylgruppen durch eine Einfachbindung oder durch eine nicht-aromatische Einheit, wie beispielsweise ein oder mehrere wahlweise substituierte C-, Si-, N-, O- oder S-Atome, verbunden sein können. Dabei umfasst die nicht-aromatische Einheit bevorzugt weniger als 10 % der von 35 H verschiedenen Atome, bezogen auf die Gesamtzahl der von H

- 7 -

verschiedenen Atome des Systems. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9'-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether und Stilben als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehr Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder durch eine Silylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden auch Systeme, in denen zwei oder mehr Arylgruppen über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden, wie beispielsweise Systeme wie Biphenyl und Terphenyl.

Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 aromatische Ringatome, von denen mindestens eines ein Heteroatom darstellt. Die Heteroatome des heteroaromatischen Ringsystems sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Ein heteroaromatisches Ringsystem entspricht der oben genannten Definition eines aromatischen Ringsystems, weist jedoch mindestens ein Heteroatom als eines der aromatischen Ringatome auf. Es unterscheidet sich dadurch von einem aromatischen Ringsystem im Sinne der Definition der vorliegenden Anmeldung, welches gemäß dieser Definition kein Heteroatom als aromatisches Ringatom enthalten kann.

Unter einem aromatischen Ringsystem mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen oder einem heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von den oben unter Arylgruppen und Heteroarylgruppen genannten Gruppen sowie von Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Indenocarbazol, oder von Kombinationen dieser Gruppen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bzw. einer verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben bei der Definition der Reste genannten Gruppen substituiert

- 8 -

sein können, bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, neo-Hexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl,  
5 Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden.

Unter einer Alkoxy- oder Thioalkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben bei der  
10 Definition der Reste genannten Gruppen substituiert sein können, werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy,  
15 Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio,  
20 Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden.

Unter der Formulierung, dass zwei oder mehr Reste miteinander einen  
25 Ring bilden können, soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung unter anderem verstanden werden, dass die beiden Reste miteinander durch eine chemische Bindung verknüpft sind. Weiterhin soll unter der oben genannten Formulierung aber auch verstanden werden, dass für den Fall,  
30 dass einer der beiden Reste Wasserstoff darstellt, der zweite Rest unter Bildung eines Rings an die Position, an die das Wasserstoffatom gebunden war, bindet.

Bevorzugt liegt in der Verbindung der Formel (I) genau ein Y vor, bei dem  
35 anstelle von R<sup>1</sup> eine Einheit der Formel (N) gebunden ist.

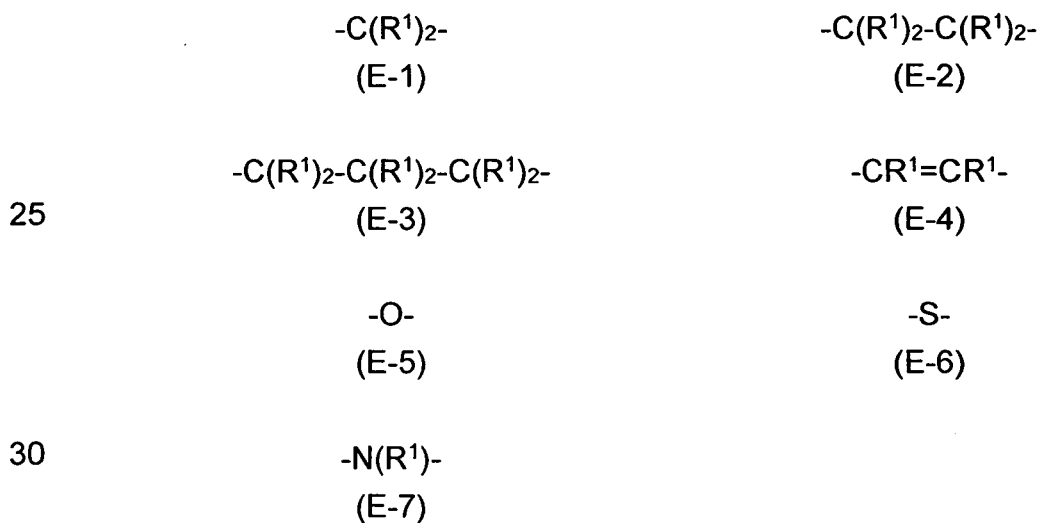
- 9 -

In Einheiten der Formel (N) ist Ar<sup>1</sup> bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Phenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Indenofluorenyl, Carbazolyl, Dibenzothiophenyl, Dibenzofuranyl, Benzofuranyl, Benzothiophenyl, Indolyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, Pyridyl, und Pyridazinyl, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können.

Besonders bevorzugt ist in Formel (N) Ar<sup>1</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus Phenyl, Biphenyl, Terphenyl, Fluorenyl und Carbazolyl, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist Ar<sup>1</sup> bei jedem Auftreten gleich gewählt.

Bevorzugt ist E in Formel (N) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus einer Einfachbindung, optional mit R<sup>1</sup> substituierten Arylengruppen, optional mit R<sup>1</sup> substituierten Heteroarylengruppen und den folgenden divalenten Gruppen



wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie oben.

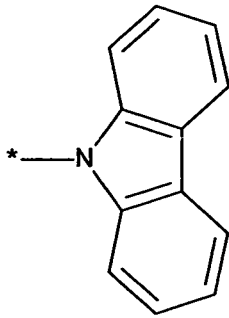
35

- 10 -

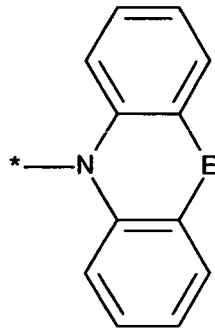
Die optional mit R<sup>1</sup> substituierten Arylengruppen sind bevorzugt optional mit R<sup>1</sup> substituierte Phenylengruppen, besonders bevorzugt optional mit R<sup>1</sup> substituierte 1,3-Phenylengruppen.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (N) entsprechen den folgenden Formeln:

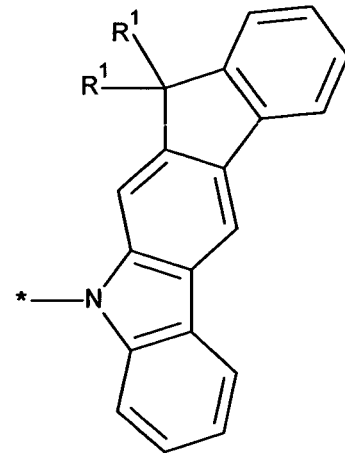
5



10



15

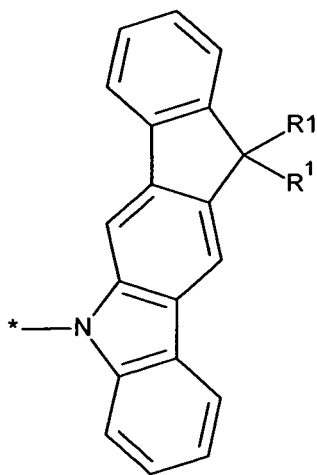


(N-1)

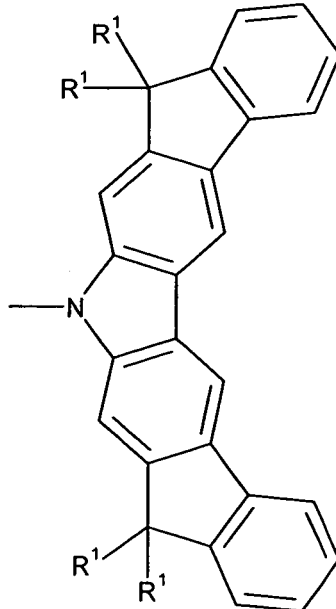
(N-2)

(N-3)

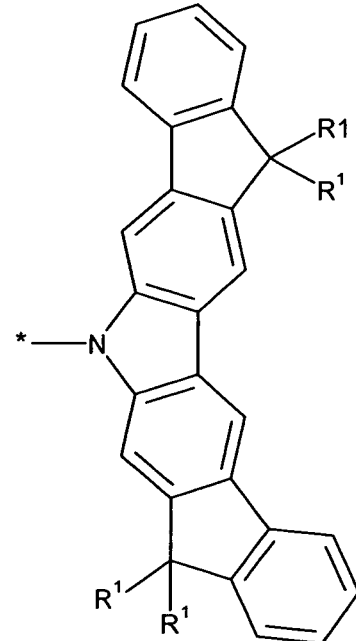
20



25



30

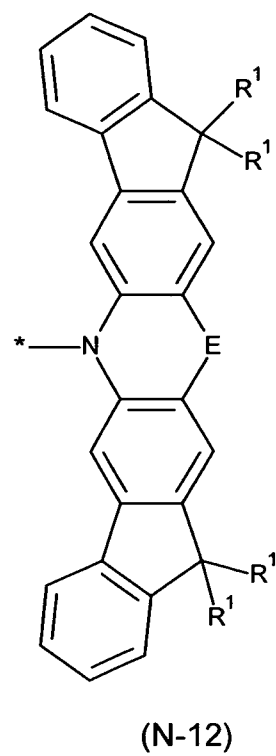
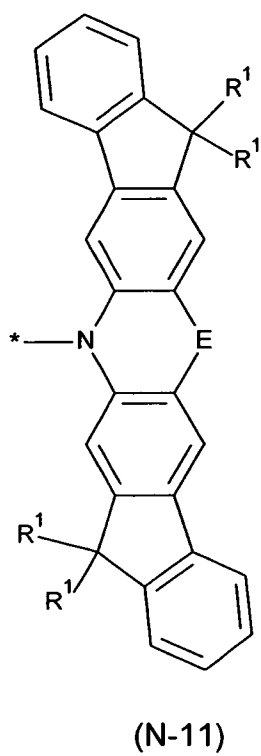
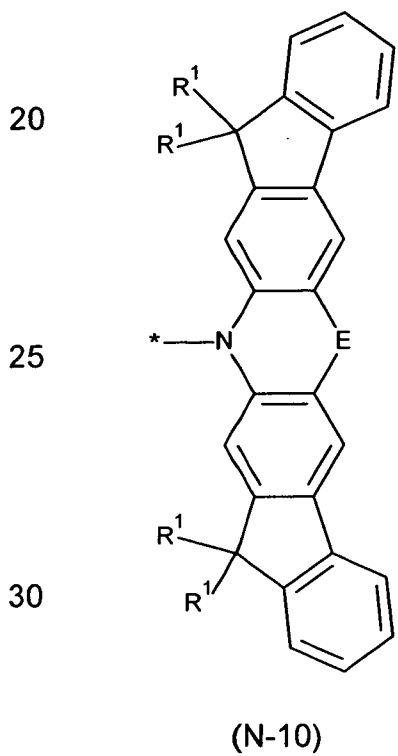
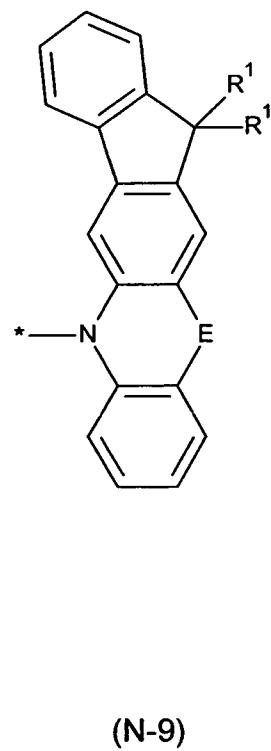
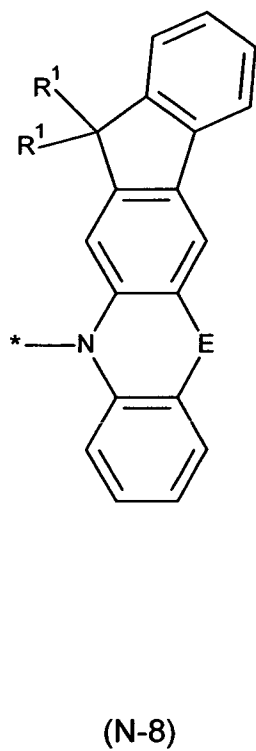
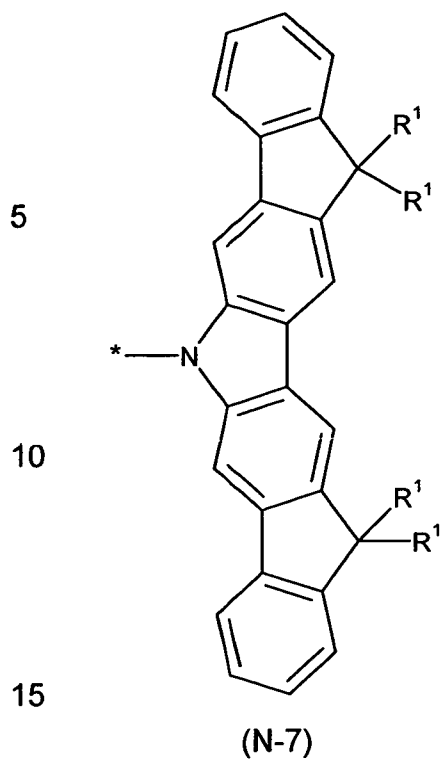


35

(N-4)

(N-5)

(N-6)



- 12 -

wobei die auftretenden Gruppen wie oben definiert sind, und wobei die Einheiten der Formel (N) an allen unsubstituiert gezeichneten Positionen mit Resten  $R^1$  substituiert sein können. Bevorzugt ist E in den Einheiten der Formel (N) gewählt aus optional mit  $R^1$  substituierten Arylengruppen, optional mit  $R^1$  substituierten Heteroarylengruppen und den divalenten Gruppen E-1 bis E-7.

Bevorzugt sind höchstens drei Gruppen Y je aromatischem Sechsring gleich N, besonders bevorzugt höchstens 2. Ganz besonders bevorzugt sind alle Gruppen Y gleich  $CR^1$ .

Bevorzugt ist X gleich  $C(R^1)_2$ .

Bevorzugt ist  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN,  $Si(R^2)_3$ ,  $N(R^2)_2$ , geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkyl- und Alkoxygruppen, die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können; und wobei in den genannten Alkyl- oder Alkoxygruppen eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-C\equiv C-$ ,  $-R^2C=CR^2-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $-NR^2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(=O)O-$  oder  $-C(=O)NR^2-$  ersetzt sein können.

Weiterhin bevorzugt ist es, dass Reste  $R^1$  in Einheiten X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus H, D, F, CN, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 12 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 20 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkylgruppen, die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können.

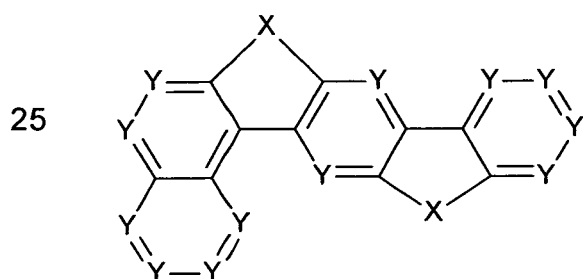
- 13 -

Besonders bevorzugt sind Reste  $R^1$  in Einheiten X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 12 C-Atomen, und aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können.

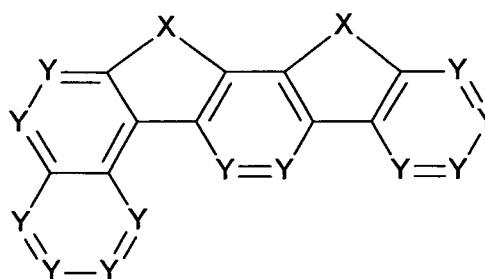
Reste  $R^1$  in Einheiten Y sind bevorzugt bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkylgruppen, die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können.

Besonders bevorzugt sind Reste  $R^1$  in Einheiten Y gleich H.

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I) entsprechen den folgenden Formeln (I-1) bis (I-4)



Formel (I-1)



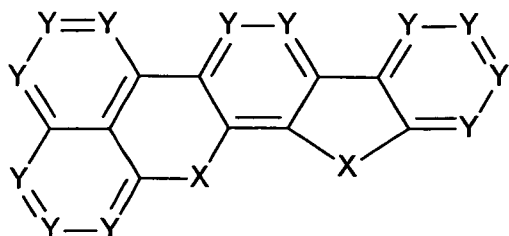
Formel (I-2)

30

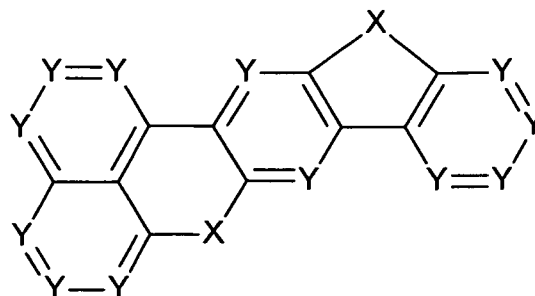
35

- 14 -

5



Formel (I-3)



Formel (I-4)

10

wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie oben, und wobei mindestens ein Y vorliegt, bei dem anstelle von R<sup>1</sup> eine Einheit der Formel (N), wie oben definiert, gebunden ist.

Bevorzugt unter den Formeln (I-1) bis (I-4) ist die Formel (I-1).

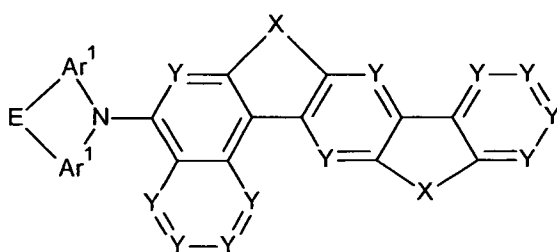
15

Weiterhin bevorzugt ist die Kombination der bevorzugten Formeln für das Grundgerüst gemäß Formeln (I-1) bis (I-4), insbesondere der Formel (I-1), mit einer der bevorzugten Formeln für die Gruppe N, gemäß Formeln (N-1) bis (N-4).

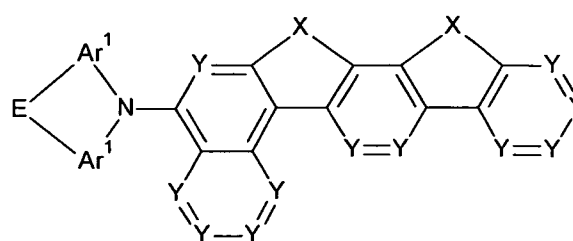
20

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Formel (I) entsprechen den folgenden Formeln (I-1-1) bis (I-4-1)

25



Formel (I-1-1)

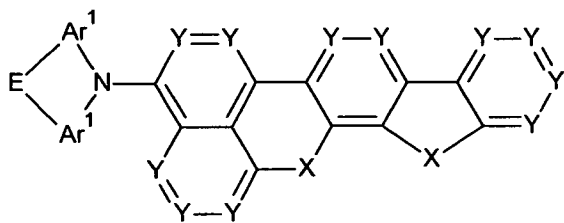
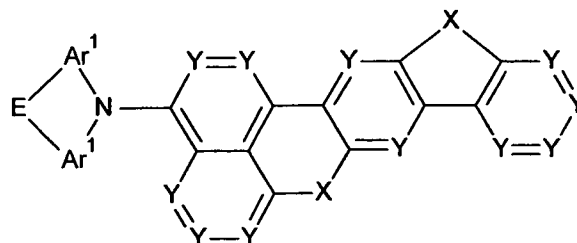


Formel (I-2-1)

30

35

- 15 -

5  
Formel (I-3-1)

Formel (I-4-1)

wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie oben.

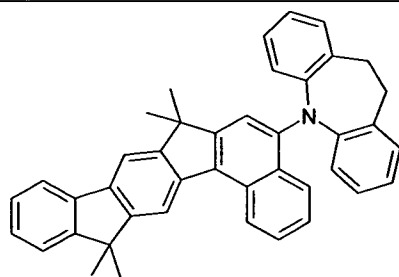
10 Bevorzugt unter den Formeln (I-1-1) bis (I-4-1) ist die Formel (I-1-1).

Weiterhin bevorzugt ist die Kombination der bevorzugten Formeln für das Grundgerüst gemäß Formeln (I-1-1) bis (I-4-1), insbesondere der Formel (I-1-1), mit einer der bevorzugten Formeln für die Gruppe N, gemäß

15 Formeln (N-1) bis (N-4).

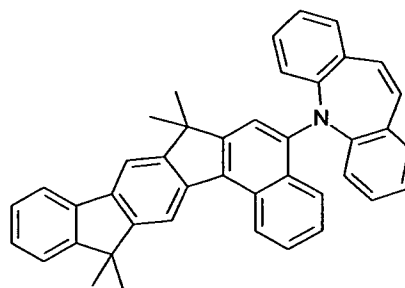
Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind in der folgenden Tabelle abgebildet:

20



(1)

25

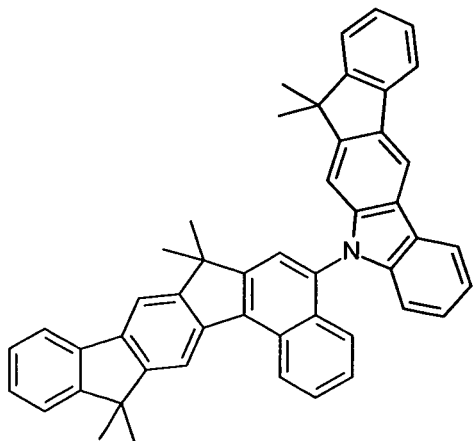


(2)

30

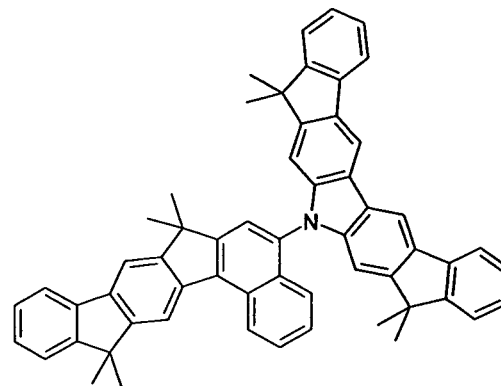
35

5



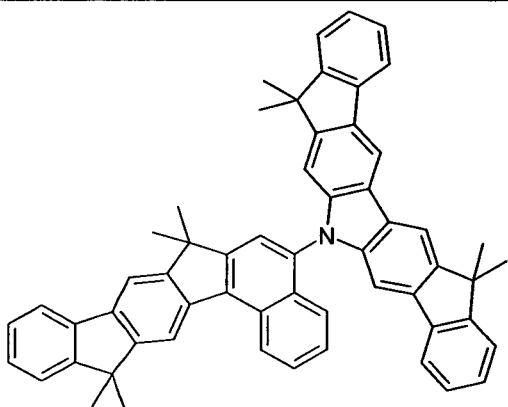
10

(3)

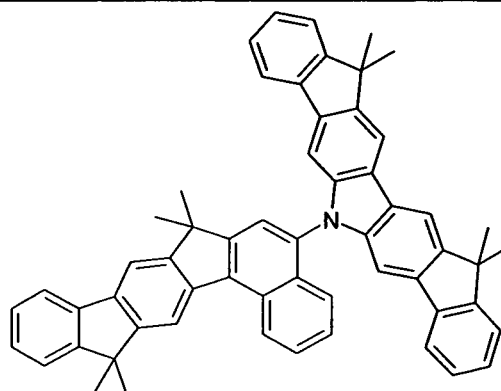


(4)

15



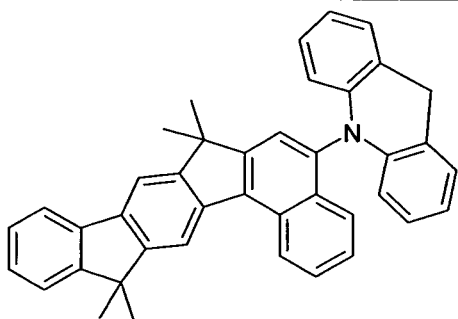
(5)



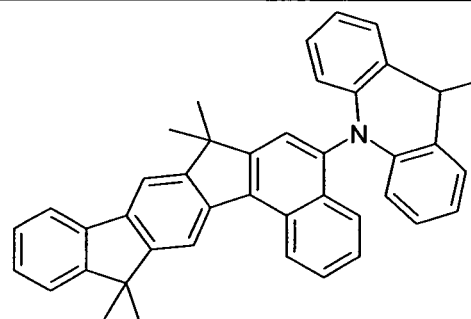
(6)

20

25

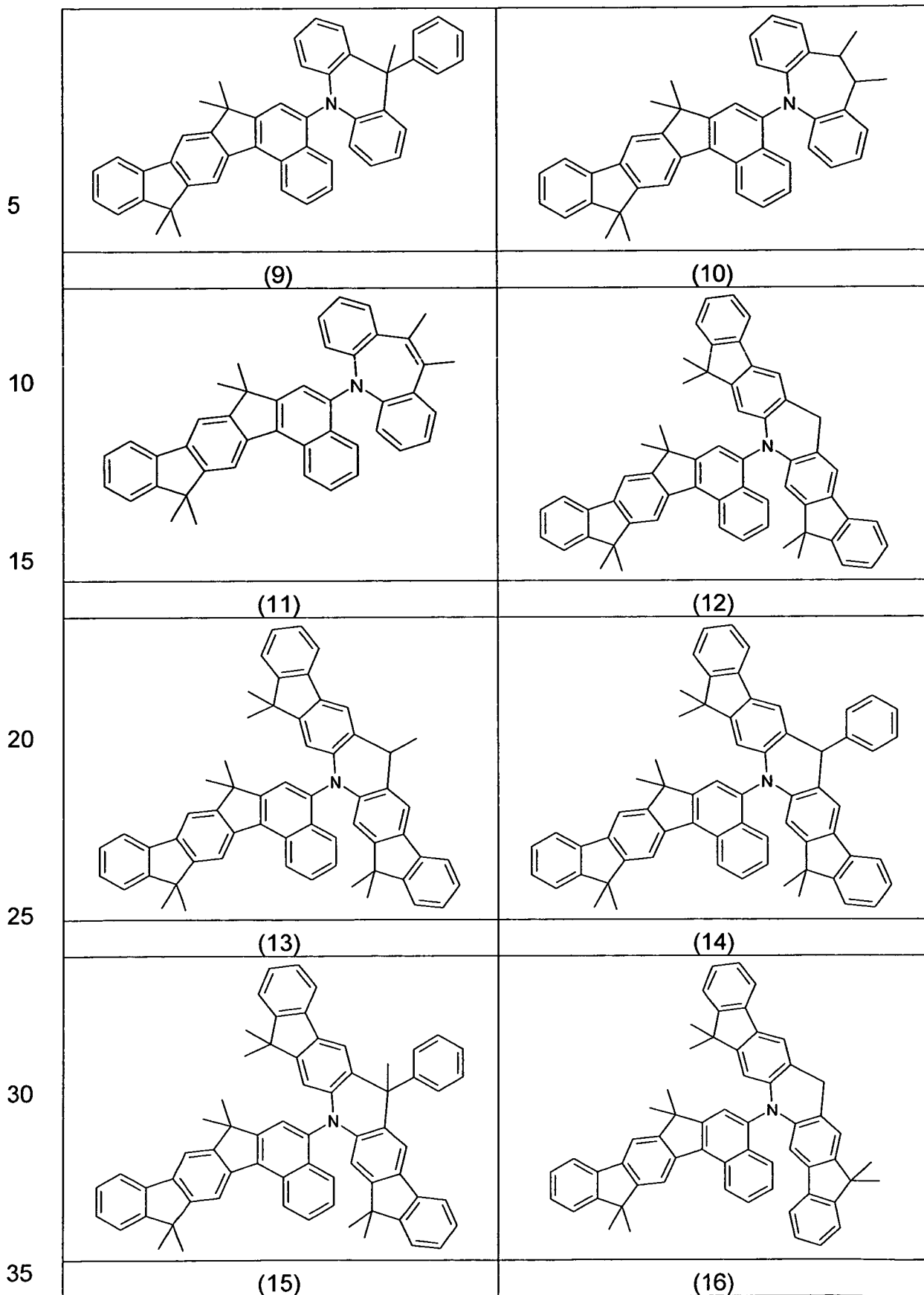


(7)

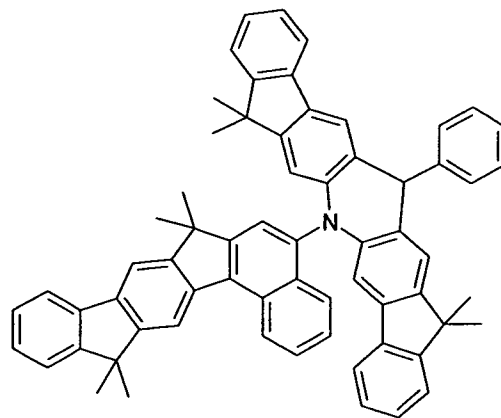
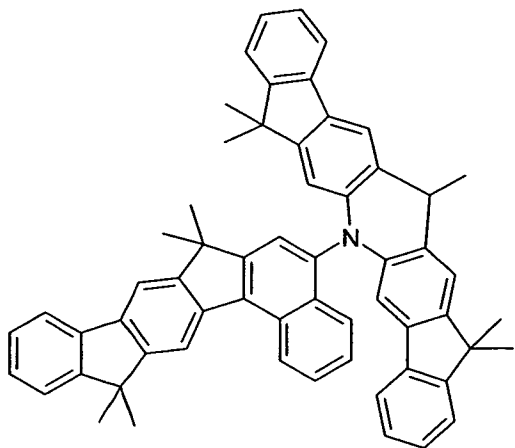


(8)

35



5

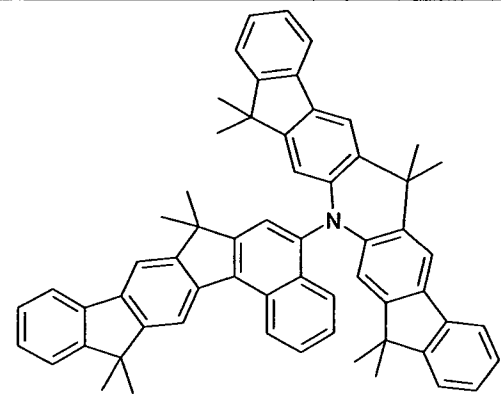
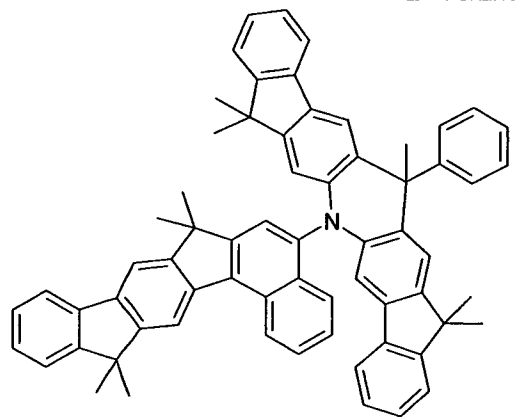


10

(17)

(18)

15

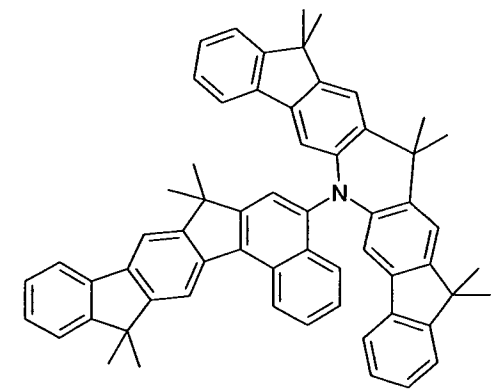
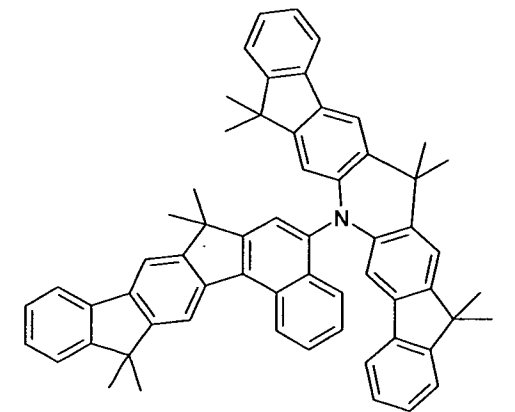


20

(19)

(20)

25

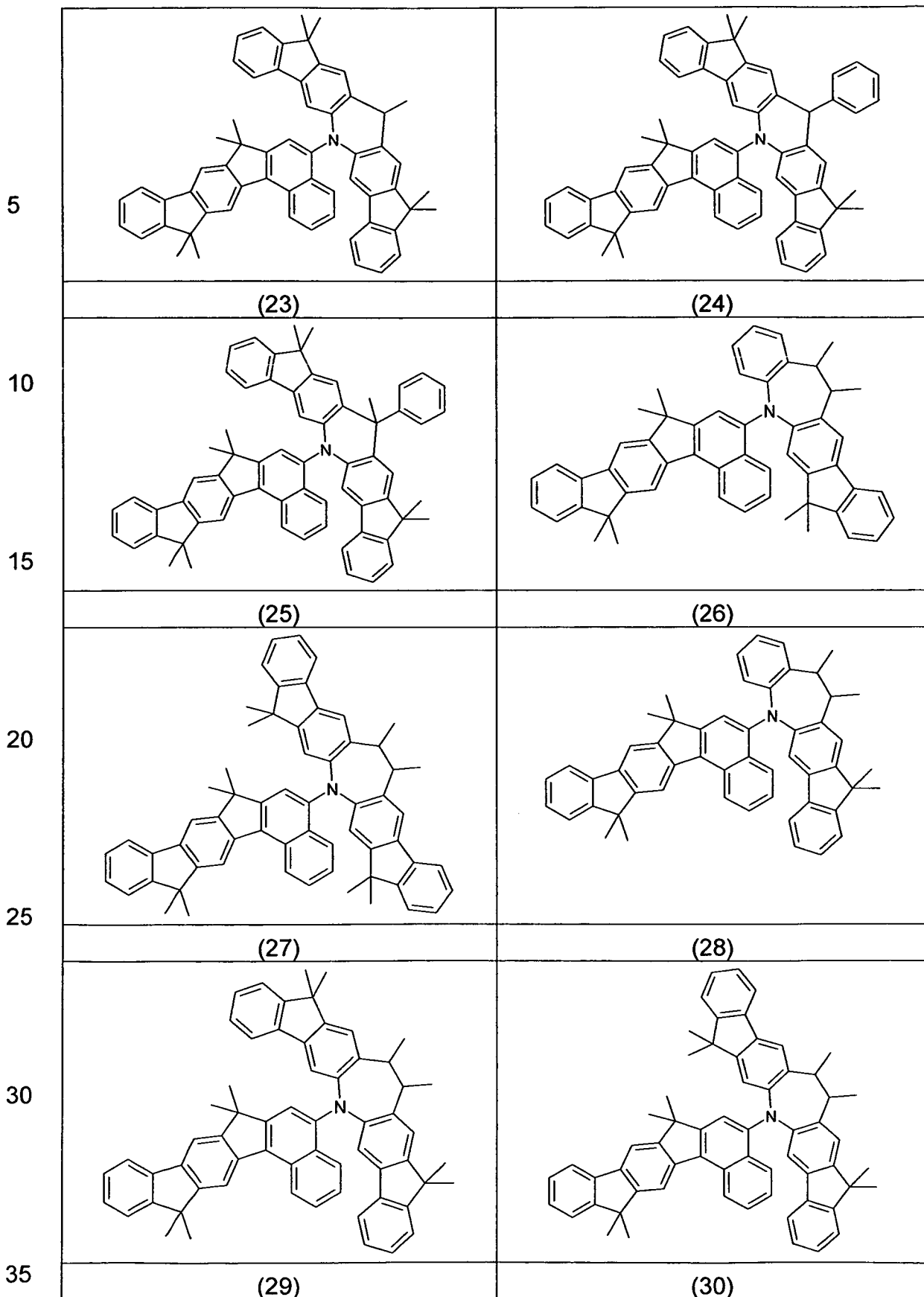


30

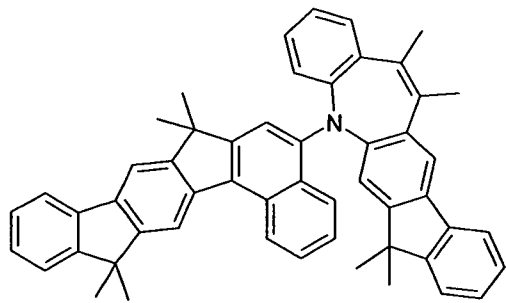
(21)

(22)

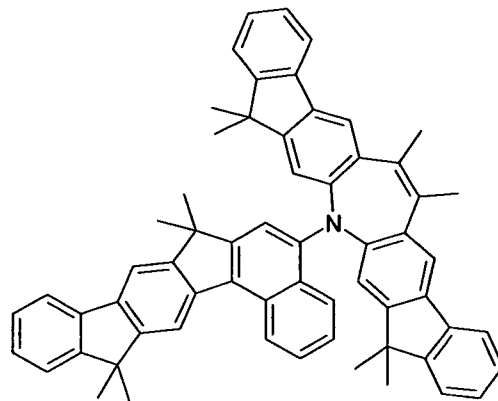
35



5

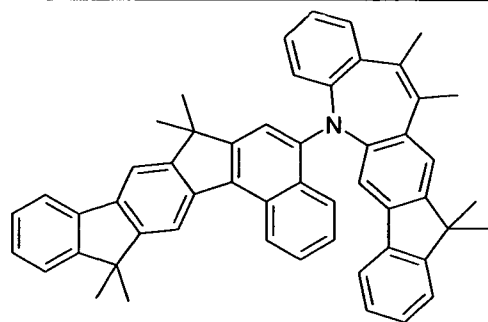


(31)

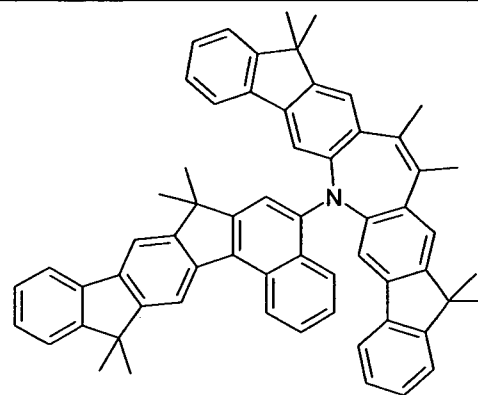


(32)

10



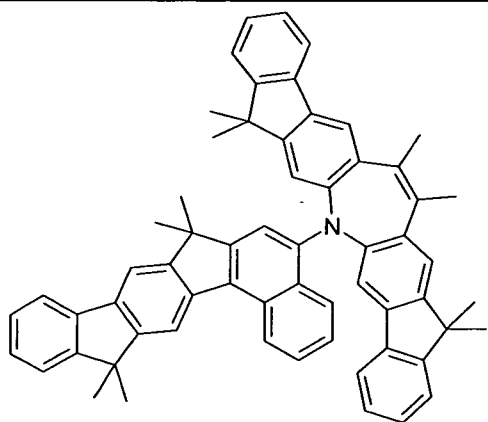
(33)



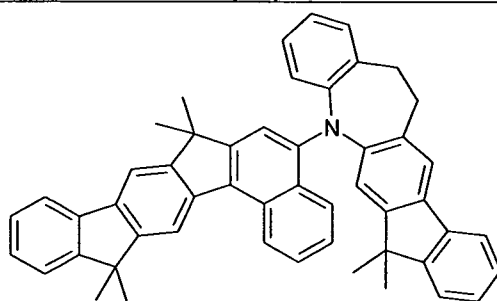
(34)

15

20



(35)

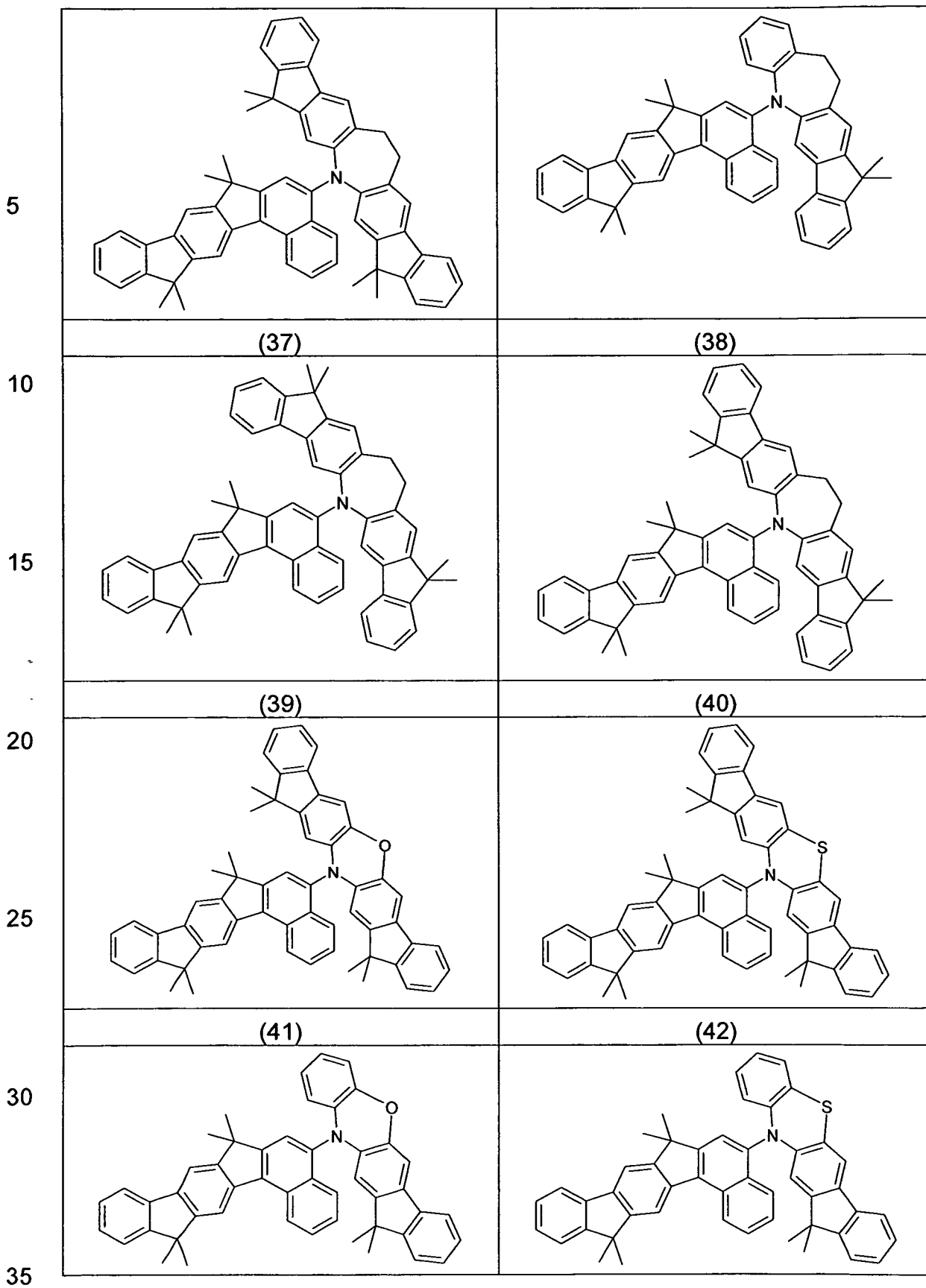


(36)

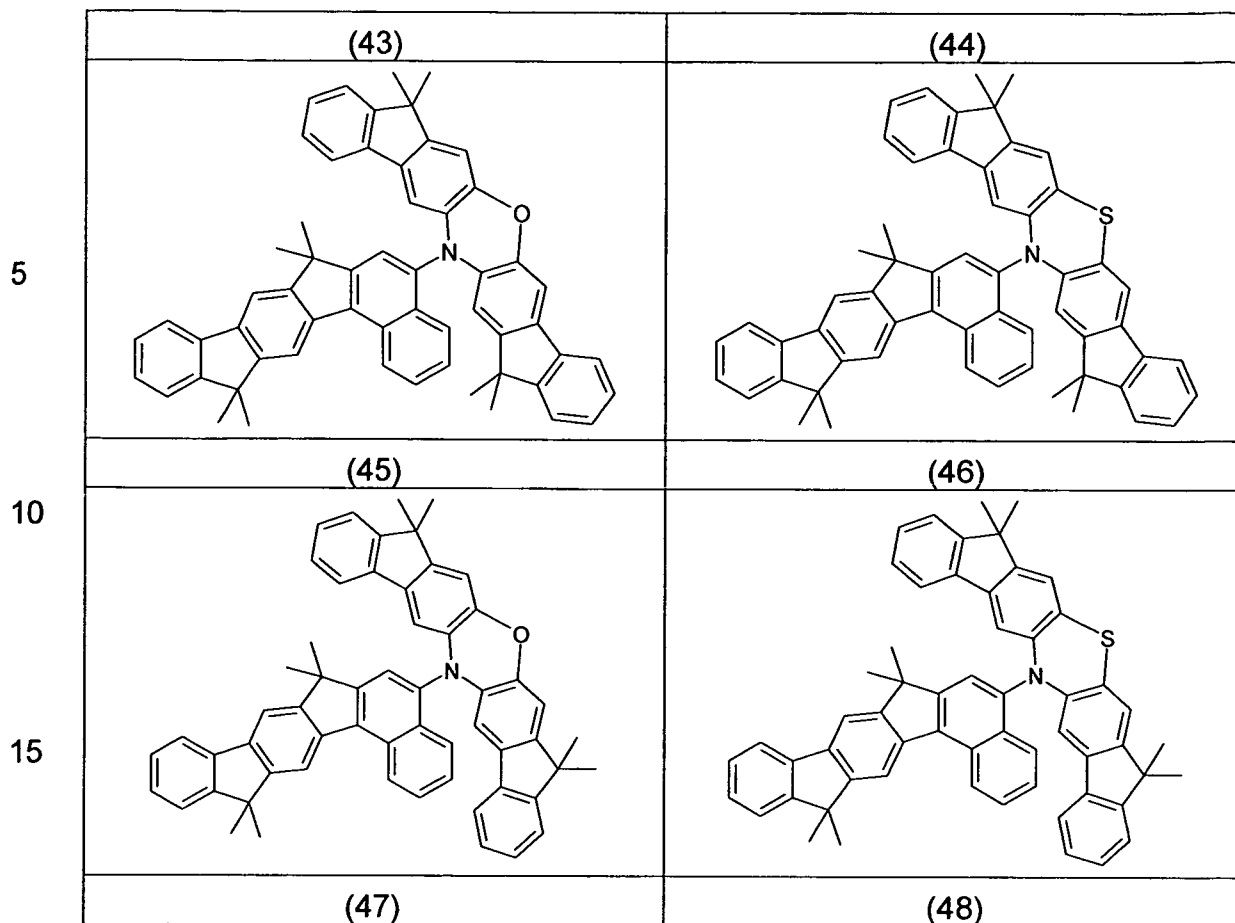
25

30

35



- 22 -



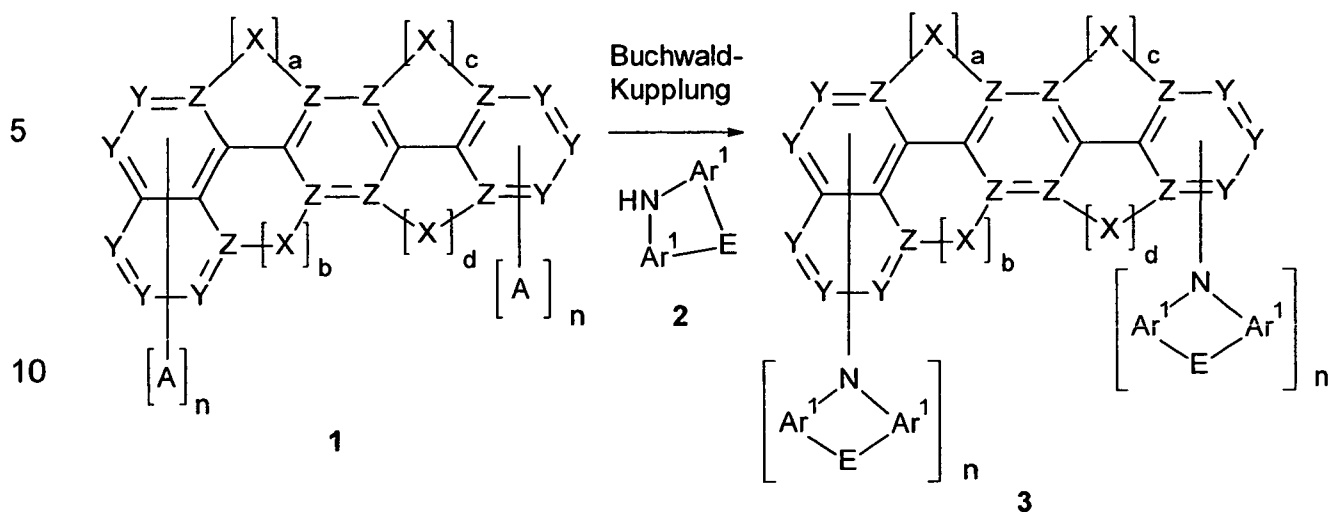
20 Die Verbindungen der Formel (I) können mittels Standardreaktionen der organischen Synthesechemie hergestellt werden, insbesondere durch säurekatalysierte Ringschlussreaktionen von tertiären Alkoholen, durch Suzuki-Kupplungsreaktionen und durch Buchwald-Kupplungsreaktionen.

25 Ein geeignetes Syntheseverfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) ist im Folgenden gezeigt (Schema 1). Weitere Detailangaben hierzu finden sich in den Ausführungsbeispielen.

30

35

Schema 1



wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie oben, und weiterhin gilt:

A = reaktive Gruppe, bevorzugt Halogen, Sn-Organyl, Si-Organyl, Mesylat oder Triflat, besonders bevorzugt Cl, Br oder I.

n = 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, wobei die Summe aller n bevorzugt gleich 1 ist.

Gemäß dem gezeigten Verfahren wird ein Monobenzindeno[1,2-b]fluoren-Derivat 1, welches eine oder mehrere reaktive Gruppen enthält, in einer Buchwald-Reaktion mit einem sekundären Amin 2 umgesetzt. Dabei wird die Zielverbindung 3 gemäß Formel (I) erhalten. Das genannte Edukt 1 kann wie in WO 2008/006449 A1 beschrieben hergestellt werden. Die Edukte 2 sind entweder literaturbekannt wie das Dimethylindencarbazol, dessen Synthese in WO 2011/050888 A1 auf S. 73-75 offenbart ist, oder können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist damit ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass ein Monobenzindeno[1,2-b]fluoren-Derivat, welches eine oder mehrere

- 24 -

reaktive Gruppen umfasst, in einer Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktion mit einem Amin umgesetzt wird.

Bevorzugt ist die Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion eine Buchwald-Kupplung.

5

Die reaktiven Gruppen sind bevorzugt gewählt aus Cl, Br, I, Sn-Organyle, Si-Organyle, Mesylaten und Triflaten. Bevorzugt umfasst das Monobenzindeno-fluoren-Derivat genau eine reaktive Gruppe.

10

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere Verbindungen, welche mit reaktiven Abgangsgruppen, wie Brom, Iod, Chlor, Boronsäure oder Boronsäureester, substituiert sind, können als Monomere zur Erzeugung entsprechender Oligomere, Dendrimere oder Polymere Verwendung finden. Geeignete reaktive Abgangsgruppen sind beispielsweise Brom, Iod, Chlor, Boronsäuren, Boronsäureester, Amine, Alkenyl- oder Alkynylgruppen mit endständiger C-C-Doppelbindung bzw. C-C-Dreifachbindung, Oxirane, Oxetane, Gruppen, die eine Cycloaddition, beispielsweise eine 1,3-dipolare Cycloaddition, eingehen, wie beispielsweise Diene oder Azide, Carbonsäurederivate, Alkohole und Silane.

15

20

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Oligomere, Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I), wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können. Je nach Verknüpfung der Verbindung gemäß Formel (I) ist die Verbindung Bestandteil einer Seitenkette des Oligomers oder Polymers oder Bestandteil der Hauptkette. Unter einem Oligomer im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche aus mindestens drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Unter einem Polymer im Sinne der Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die aus mindestens zehn Monomereinheiten aufgebaut ist. Die erfindungsgemäßen Polymere, Oligomere oder Dendrimere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Die erfindungsgemäßen Oligomere oder Polymere können linear, verzweigt oder dendritisch sein. In den linear verknüpften Strukturen

25

30

35

- 25 -

können die Einheiten gemäß Formel (I) direkt miteinander verknüpft sein oder sie können über eine bivalente Gruppe, beispielsweise über eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, über ein Heteroatom oder über eine bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe miteinander verknüpft sein. In verzweigten und dendritischen Strukturen können  
5 beispielsweise drei oder mehrere Einheiten gemäß Formel (I) über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten bzw. dendritischen Oligomer oder Polymer verknüpft sein.

10 Für die Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) in Oligomeren, Dendrimeren und Polymeren gelten dieselben Bevorzugungen wie oben für Verbindungen gemäß Formel (I) beschrieben.

Zur Herstellung der Oligomere oder Polymere werden die erfindungs-  
15 gemäßen Monomere homopolymerisiert oder mit weiteren Monomeren copolymerisiert. Geeignete und bevorzugte Comonomere sind gewählt aus Fluorenen (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Spirobifluorenen (z. B. gemäß EP 707020, EP 894107 oder WO 06/061181), Paraphenylenen (z. B. gemäß WO 1992/18552), Carbazolen (z. B. gemäß  
20 WO 04/070772 oder WO 2004/113468), Thiophenen (z. B. gemäß EP 1028136), Dihydrophenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/014689 oder WO 2007/006383), cis- und trans-Indenofluorenen (z. B. gemäß WO 2004/041901 oder WO 2004/113412), Ketonen (z. B. gemäß  
25 WO 2005/040302), Phenanthrenen (z. B. gemäß WO 2005/104264 oder WO 2007/017066) oder auch mehreren dieser Einheiten. Die Polymere, Oligomere und Dendrimere enthalten üblicherweise noch weitere Einheiten, beispielsweise emittierende (fluoreszierende oder phosphoreszierende)  
Einheiten, wie z. B. Vinyltriarylamine (z. B. gemäß WO 2007/068325) oder phosphoreszierende Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2006/003000),  
30 und/oder Ladungstransporteinheiten, insbesondere solche basierend auf Triarylaminen.

Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt,  
35

- 26 -

von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Wiederholungseinheiten 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; und
- (D) 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 WO 2003/048225, WO 2004/037887 und

15

WO 2004/037887, im Detail beschrieben.

Für die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Verbindungen aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen erforderlich. Diese

20

Formulierungen können beispielsweise Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen sein. Es kann bevorzugt sein, hierfür Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP,

25

Chlorbenzol, Dioxan, Phenoxytoluol, insbesondere 3-Phenoxytoluol, (-)-Fenchon, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylbenzothiazol, 2-Phenoxyethanol, 2-Pyrrolidinon, 3-Methylanisol, 4-Methylanisol, 3,4-Dimethylanisol, 3,5-Dimethylanisol, Acetophenon,  $\alpha$ -Terpineol, Benzothiazol, Butylbenzoat, Cumol,

30

Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylbenzol, Decalin, Dodecylbenzol, Ethylbenzoat, Indan, Methylbenzoat, NMP, p-Cymol, Phenetol, 1,4-Diisopropylbenzol, Dibenzylether, Diethylenglycolbutylmethylether, Triethylenglycolbutylmethyl-ether, Diethylenglycoldibutylether, Triethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmonobutylether,

35

Tripropylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether, 2-

- 27 -

Isopropyl-naphthalin, Pentylbenzol, Hexylbenzol, Heptylbenzol, Octylbenzol, 1,1-Bis(3,4-Dimethylphenyl)ethan oder Mischungen dieser Lösemittel.

5 Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) oder mindestens ein Polymer, Oligomer oder Dendrimer enthaltend mindestens eine Einheit gemäß Formel (I) sowie mindestens ein Lösungsmittel, bevorzugt ein organisches Lösungsmittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden  
10 können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2002/072714, WO 2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

15 Die Verbindungen gemäß Formel (I) eignen sich für den Einsatz in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Abhängig von der Substitution werden die Verbindungen in unterschiedlichen Funktionen und Schichten eingesetzt.

20 Die Verbindung der Formel (I) kann in jeder Funktion in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eingesetzt werden, beispielsweise als Lochtransportierendes Material, als Matrixmaterial, als emittierendes Material, oder als elektronentransportierendes Material.

25 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung gemäß Formel (I) in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei ist die elektronische Vorrichtung bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (OICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs),  
30 organischen Solarzellen (OSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (OFQDs), organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und besonders bevorzugt  
35 organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs).

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I). Bevorzugt ist die elektronische Vorrichtung gewählt aus den oben angegebenen Vorrichtungen. Besonders bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine organische Schicht mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält.

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese sind beispielsweise gewählt aus jeweils einer oder mehreren Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Elektronenblockierschichten, Excitonenblockierschichten, Zwischenschichten (Interlayers), Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers) (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) und/oder organischen oder anorganischen p/n-Übergängen.

Die Abfolge der Schichten der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung ist bevorzugt die folgende: Anode-Lochinjektionsschicht-Lochtransportschicht-emittierende Schicht-Elektronentransportschicht-Elektroneninjektionsschicht-Kathode. Dabei müssen nicht alle der genannten Schichten vorhanden sein, und es können zusätzlich weitere Schichten vorhanden sein, beispielsweise eine Elektronenblockierschicht anodenseitig an die emittierende Schicht angrenzend, oder eine Lochblockierschicht kathodenseitig an die emittierende Schicht angrenzend.

Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält bevorzugt zwei oder mehr Schichten mit lochtransportierender Funktion zwischen Anode und emittierender Schicht.

- 29 -

In einer Lochtransportierenden Schicht kann das Lochtransportmaterial als Reinmaterial, d.h. in einem Anteil von 100 % eingesetzt werden, oder es kann in Kombination mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält mindestens eine Lochtransportschicht der OLED zusätzlich zum  
5 Lochtransportmaterial einen oder mehrere p-Dotanden. Als p-Dotanden werden gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt solche organischen Elektronenakzeptorverbindungen eingesetzt, die eine oder mehrere der anderen Verbindungen der Mischung oxidieren können.

10 Besonders bevorzugte Ausführungsformen von p-Dotanden sind die in WO 2011/073149, EP 1968131, EP 2276085, EP 2213662, EP 1722602, EP 2045848, DE 102007031220, US 8044390, US 8057712, WO 2009/003455, WO 2010/094378, WO 2011/120709, US 2010/0096600 und WO 2012/095143 offenbarten Verbindungen.

15 Die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten in diesem Fall insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße  
20 Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können und die blaues, grünes, gelbes, orangefarbenes oder rotes Licht emittieren. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, also Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei bevorzugt  
25 mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) enthält und wobei die drei Schichten blaue, grüne, gelbe, orangefarbene oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Es soll angemerkt werden, dass sich für die Erzeugung von weißem Licht anstelle mehrerer farbig emittierender  
30 Emittierverbindungen auch eine einzeln verwendete Emittierverbindung eignen kann, welche in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert. Alternativ und/oder zusätzlich können in einer derartigen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in der Lochtransportschicht oder in einer anderen Schicht vorhanden  
35 sein. Die verschiedenen emittierenden Schichten können direkt aneinander

- 30 -

grenzen, oder sie können durch nicht emittierende Schichten voneinander getrennt sein. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist eine weiß emittierende OLED eine sogenannte Tandem-OLED, das heißt es liegen zwei oder mehr vollständige OLED-Schichtabfolgen in der OLED vor, wobei die OLED-Schichtabfolgen jeweils Lochtransportschicht, emittierende Schicht und Elektronentransportschicht umfassen, die jeweils durch eine Ladungserzeugungsschicht (charge generation layer) voneinander getrennt sind.

Es ist bevorzugt, wenn die Verbindung gemäß Formel (I) in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird. Insbesondere eignet sich die Verbindung gemäß Formel (I) zur Verwendung als emittierende Verbindung, besonders als blau emittierende Verbindung oder als im Nah-UV emittierende Verbindung.

Wenn die erfindungsgemäße Verbindung als emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Matrixmaterialien eingesetzt. Unter einem Matrixmaterial wird dabei ein Material verstanden, welches in der emittierenden Schicht vorliegt, bevorzugt als Hauptkomponente, und welches im Betrieb der Vorrichtung nicht Licht emittiert.

Der Anteil der emittierenden Verbindung in der Mischung der emittierenden Schicht beträgt zwischen 0.1 und 50.0 %, bevorzugt zwischen 0.5 und 20.0 %, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 10.0 %. Entsprechend beträgt der Anteil des Matrixmaterials bzw. der Matrixmaterialien zwischen 50.0 und 99.9 %, bevorzugt zwischen 80.0 und 99.5 %, besonders bevorzugt zwischen 90.0 und 99.0 %.

Dabei wird unter den Angaben der Anteile in % im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Vol.-% verstanden, wenn die Verbindungen aus der Gasphase aufgebracht werden, und es wird darunter Gew.-% verstanden, wenn die Verbindungen aus Lösung aufgebracht werden.

35

- 31 -

Im Folgenden sind allgemein bevorzugte Materialklassen zur Verwendung als entsprechende Funktionsmaterialien in den erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt.

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

15 Dabei werden im Sinne der vorliegenden Erfindung alle lumineszierenden Iridium-, Platin- oder Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

Beispiele der oben beschriebenen phosphoreszierenden emittierenden Verbindungen können den Anmeldungen WO 2000/70655,  
20 WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244, WO 2005/019373 und US 2005/0258742 entnommen werden. 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 Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannt sind, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen.  
25 Auch kann der Fachmann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs einsetzen.

30 Bevorzugte fluoreszierende Emittier sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen ausgewählt aus der Klasse der Arylamine. Unter einem Arylamin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische  
35 Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist

- 32 -

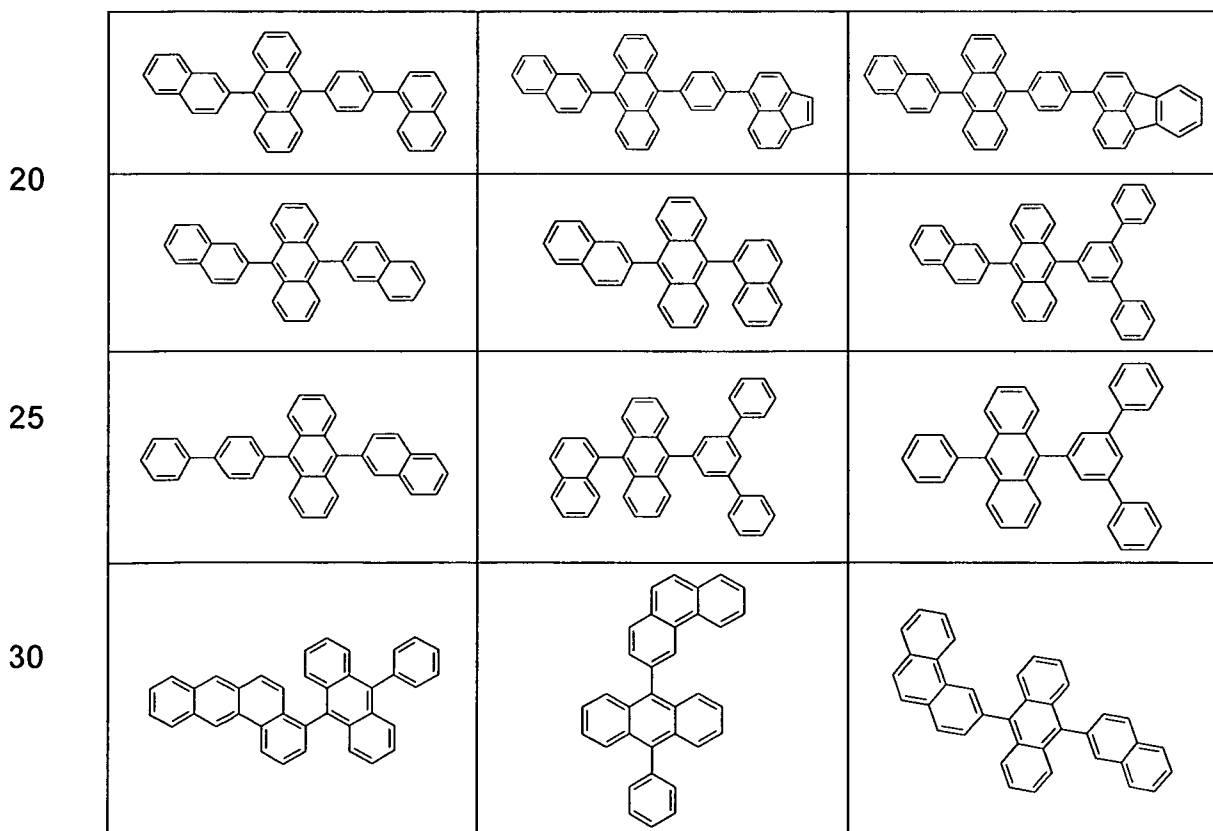
mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, besonders bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine. Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 9,10-Position. Aromatische Pyrenamine, Pyrendiamine, Chrysenamine und Chrysendiamine sind analog dazu definiert, wobei die Diarylaminogruppen am Pyren bevorzugt in 1-Position bzw. in 1,6-Position gebunden sind. Weitere bevorzugte Emitter sind Indenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2006/108497 oder WO 2006/122630, Benzoindenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoidenofluorenamine bzw. -diamine, beispielsweise gemäß WO 2007/140847, sowie die in WO 2010/012328 offenbarten Indenofluorenderivate mit kondensierten Arylgruppen. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2012/048780 und WO 2013/185871 offenbarten Pyren-Arylamine. Ebenfalls bevorzugt sind die in WO 2014/037077 offenbarten Benzoindenofluoren-Amine, die in WO 2014/106522 offenbarten Benzofluoren-Amine und die in WO 2014/111269 offenbarten erweiterten Indenofluorene.

Bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung in Kombination mit fluoreszierenden emittierenden Verbindungen sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene (z. B. 2,2',7,7'-Tetraphenylspirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligoarylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligoarylenvinylene (z. B. DPVBi oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 2004/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 2004/058911), der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 2005/084081 und WO 2005/084082), der Atropisomere (z. B.

- 33 -

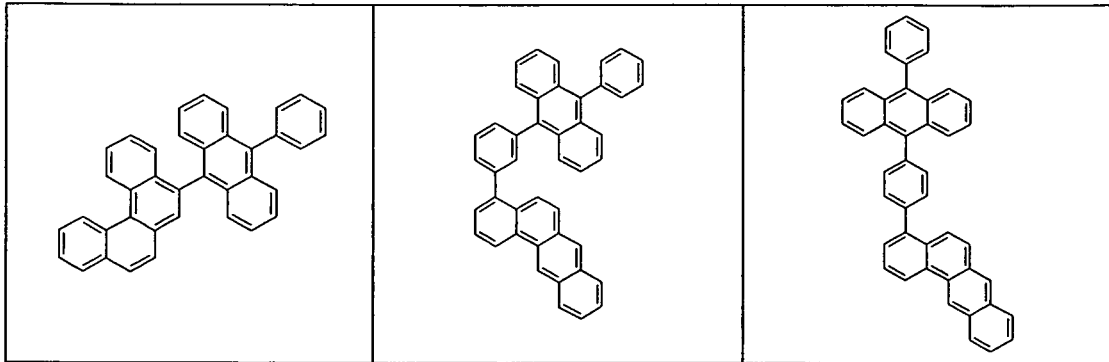
gemäß WO 2006/048268), der Boronsäurederivate (z. B. gemäß  
 WO 2006/117052) oder der Benzanthracene (z. B. gemäß  
 WO 2008/145239). Besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind  
 ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Naphthalin,  
 Anthracen, Benzanthracen und/oder Pyren oder Atropisomere dieser  
 5 Verbindungen, der Oligoarylenvinylene, der Ketone, der Phosphinoxide  
 und der Sulfoxide. Ganz besonders bevorzugte Matrixmaterialien sind  
 ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen,  
 Benzanthracen, Benzphenanthren und/oder Pyren oder Atropisomere  
 dieser Verbindungen. Unter einem Oligoarylen im Sinne dieser Erfindung  
 10 soll eine Verbindung verstanden werden, in der mindestens drei Aryl- bzw.  
 Arylengruppen aneinander gebunden sind.

Besonders bevorzugte Matrixmaterialien zur Verwendung in Kombination  
 mit der Verbindung der Formel (I) in der emittierenden Schicht sind in der  
 15 folgenden Tabelle abgebildet.

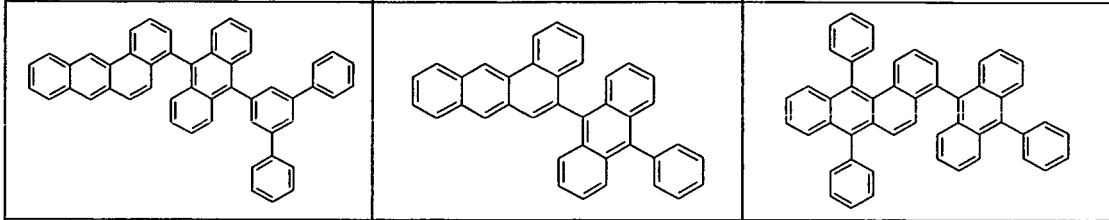


35

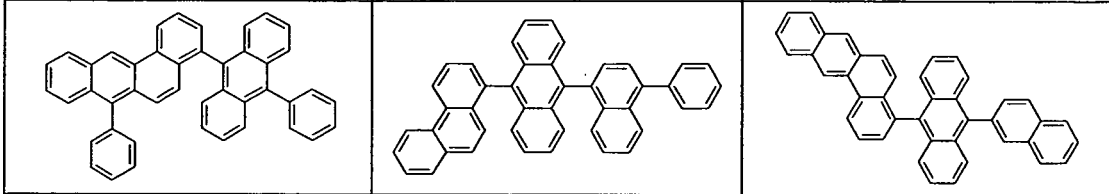
5



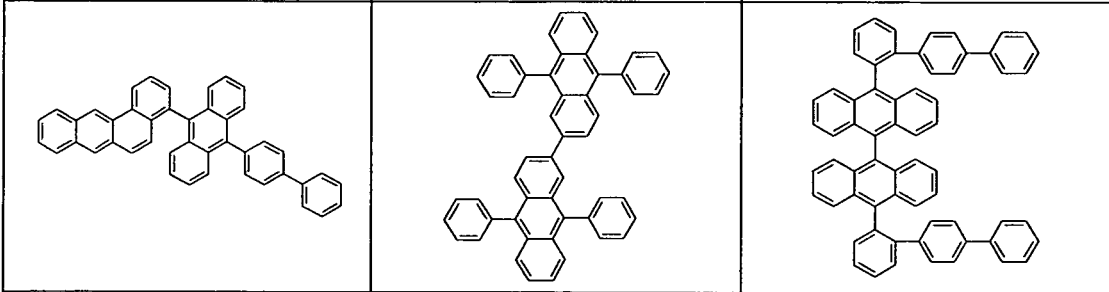
10



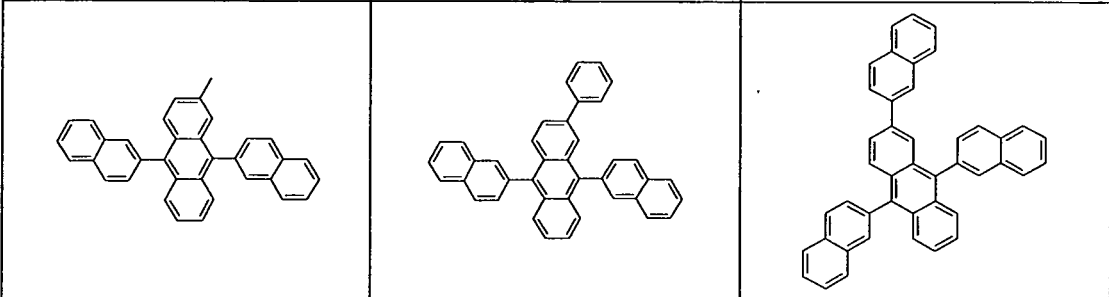
15



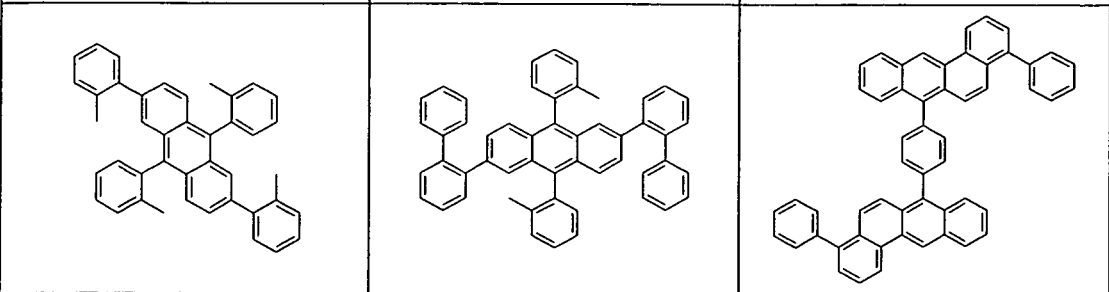
20



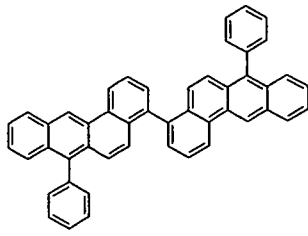
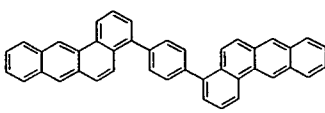
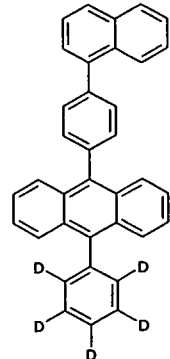
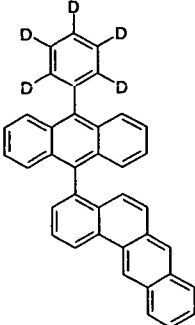
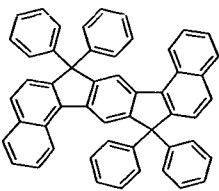
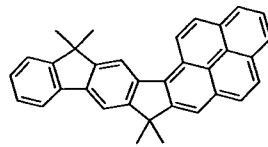
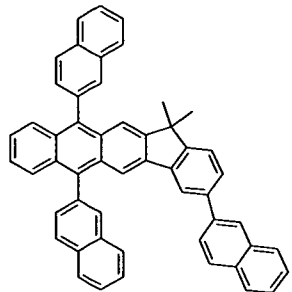
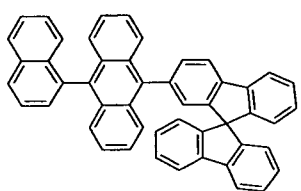
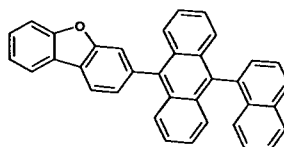
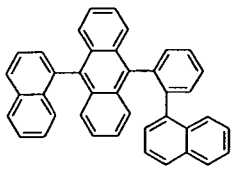
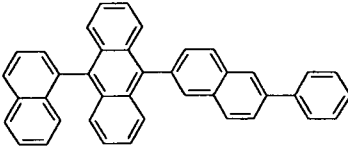
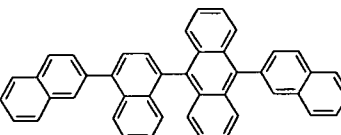
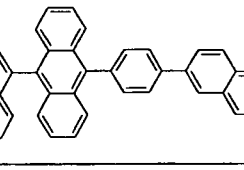
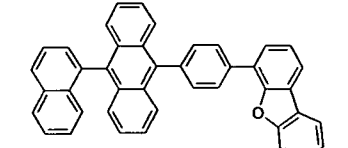
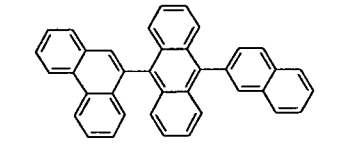
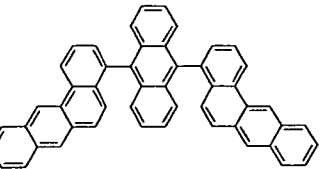
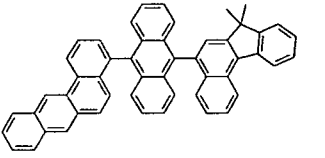
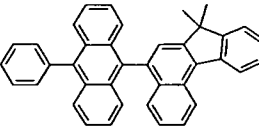
25



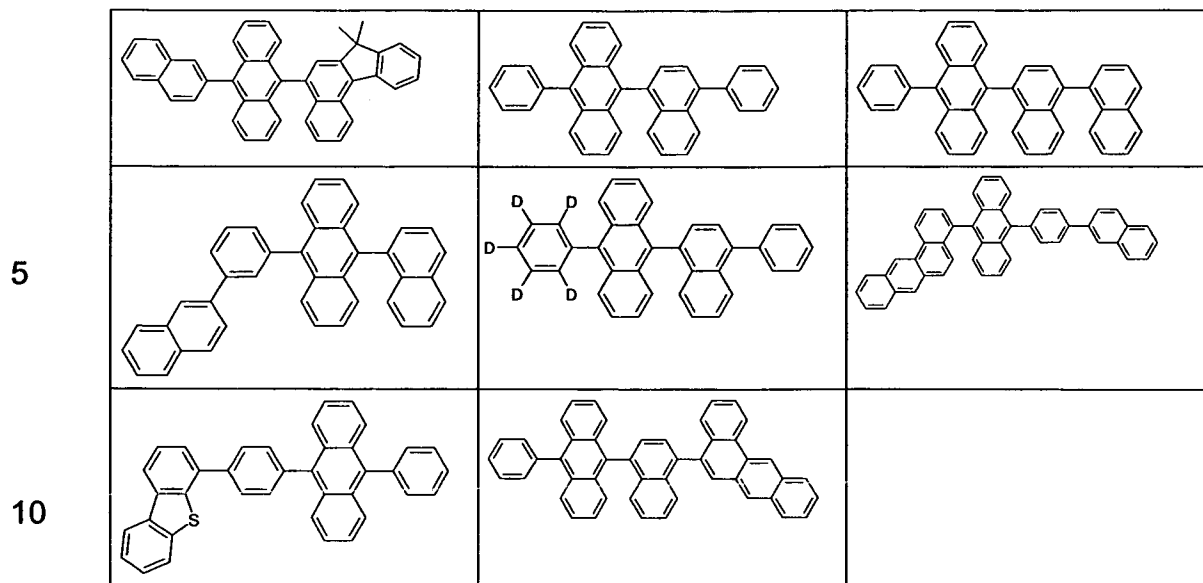
30



35

5			
10			
15			
20			
25			
30			

- 36 -



Geeignete Ladungstransportmaterialien, wie sie in der Lochinjektions- bzw. Lochtransportschicht bzw. Elektronenblockierschicht oder in der Elektronentransportschicht der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind neben den erfindungsgemäßen Verbindungen beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in diesen Schichten eingesetzt werden.

Beispiele für bevorzugte Lochtransportmaterialien, die in einer Lochtransport-, Lochinjektions- oder Elektronenblockierschicht in der erfindungsgemäßen Elektrolumineszenzvorrichtung verwendet werden können, sind Indenofluorenamin-Derivate (z. B. gemäß WO 06/122630 oder WO 06/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. gemäß WO 01/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569), die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 08/006449), Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 07/140847), Spirobifluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2012/034627 oder WO 2013/120577), Fluoren-Amine (z. B. gemäß WO 2014/015937, WO 2014/015938 und WO 2014/015935), Spiro-Dibenzopyran-Amine (z. B. gemäß WO 2013/083216) und Dihydroacridin-Derivate (z. B. gemäß WO 2012/150001).

Als Kathode der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung sind Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Weiterhin eignen sich Legierungen aus einem Alkali- oder Erdalkalimetall und Silber, beispielsweise eine Legierung aus Magnesium und Silber. Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag oder Al, wobei dann in der Regel Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/Ag, Mg/Ag oder Ba/Ag verwendet werden. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen einer metallischen Kathode und dem organischen Halbleiter eine dünne Zwischenschicht eines Materials mit einer hohen Dielektrizitätskonstante einzubringen. Hierfür kommen beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide oder Carbonate in Frage (z. B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF, CsF, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.). Weiterhin kann dafür Lithiumchinolinat (LiQ) verwendet werden. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0.5 und 5 nm.

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

Die Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich versiegelt, da sich die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft verkürzt.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar  
10 aufgedampft. Dabei ist es jedoch auch möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer ist, beispielsweise kleiner  $10^{-7}$  mbar.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem  
15 OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägervassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so  
20 strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung,  
25 wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck, Nozzle Printing oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (I) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich  
30 durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

Weiterhin bevorzugt ist es, dass zur Herstellung einer erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten aus Lösung und eine oder mehrere Schichten durch ein  
35 Sublimationsverfahren aufgetragen werden.

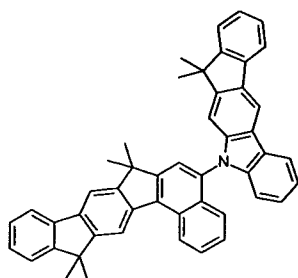
- 39 -

Erfindungsgemäß können die elektronischen Vorrichtungen enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen in Displays, als Lichtquellen in Beleuchtungsanwendungen sowie als Lichtquellen in medizinischen und/oder kosmetischen Anwendungen (z.B. Lichttherapie) eingesetzt werden.

## Ausführungsbeispiele

### A) Synthesebeispiele

#### A-1) Synthese der Verbindung 1



5-Brom-7,13-dihydro-7,7,13,13-tetramethylbenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren (400 mg, 0.86 mmol, 95.4%ig), 5,7-Dihydro-7,7-dimethyl-indeno-[2,1-b]carbazol (292.4 mg, 1.03 mmol, 1.2 Äquiv.), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (16.07 mg, 0.017 mmol, 2 Mol-%) und SPhos (14.12 mg, 0.034 mmol, 4 Mol-%) werden in ein Vial eingewogen, mit Schutzgasatmosphäre versehen, einem Septum verschlossen und mit 8 mL Toluol versetzt. Anschließend wird bei RT K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (583.3 mg, 2.69 mmol, 3.1 Äquiv.) unter Rühren zu der Reaktionsmischung zugegeben. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei 105 °C für 8 d in einem Heizblock unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlenlassen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit destilliertem H<sub>2</sub>O versetzt und die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeengt und das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Eluent: Heptan : DCM Vol./Vol. 15:1 → 1:1) auf Kieselgel aufgereinigt.

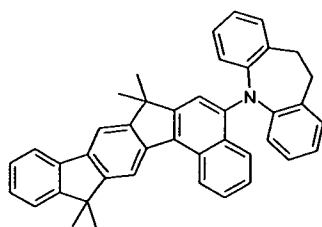
- 40 -

Das Produkt wird als hellgelber Feststoff (78 mg, 14%) erhalten.  
MS (EI)  $m/z$  berechnet für  $C_{49}H_{39}N$ : 641.3, gefunden  $[M]^+$ : 641.4.  
Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{49}H_{39}N$ : C 91.69, H 6.12, N 2.18,  
gefunden: C 91.62, H 6.55, N 2.07.

5

## A-2) Synthese der Verbindung 2

10



15

5-Brom-7,13-dihydro-7,7,13,13-tetramethylbenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren  
(400 mg, 0.86 mmol, 95.4%ig), 11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (184.7 mg,  
0.95 mmol, 1.2 Äquiv.),  $Pd(OAc)_2$  (3.93 mg, 0.017 mmol, 2 Mol-%) und  
SPhos (14.12 mg, 0.034 mmol, 4 Mol-%) werden in ein Vial eingewogen, mit  
Schutzgasatmosphäre versehen, einem Septum verschlossen und mit 6 mL  
Toluol versetzt. Anschließend wird bei RT n-Hexyllithium (2.47M in Hexan)  
(0.39 mL, 0.96 mmol, 1.1 Äquiv.) unter Rühren zu der Reaktionsmischung  
vorsichtig zugetropft. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei 85 °C für  
einen Tag in einem Heizblock unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlenlassen  
auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit destilliertem  $H_2O$  versetzt  
und die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird  
über  $MgSO_4$  getrocknet, eingeeengt und das Rohprodukt wird durch  
Säulenchromatographie auf Kieselgel (Eluent: Heptan : Toluol Vol./Vol. 2:1  
→ 1:1 → DCM) aufgereinigt.

30

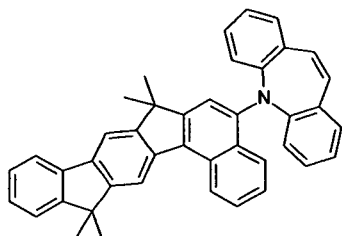
Das Produkt wird als hellgelber Feststoff (28 mg, 6%) erhalten.  
MS (EI)  $m/z$  berechnet für  $C_{42}H_{35}N$ : 553.3, gefunden  $[M]^+$ : 553.3.  
Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{42}H_{35}N$ : C 91.10, H 6.37, N 2.53,  
gefunden: C 89.91, H 7.18, N 2.25.

35

- 41 -

## A-3) Synthese der Verbindung 3

5



10

15

20

25

5-Brom-7,13-dihydro-7,7,13,13-tetramethylbenzo[g]indeno[1,2-b]fluoren  
(400 mg, 0.86 mmol, 95.4%ig), 5H-Dibenz[b,f]azepin (199.5 mg, 1.03 mmol,  
1.2 Äquiv.), Pd(OAc)<sub>2</sub> (3.93 mg, 0.017 mmol, 2 Mol-%) und SPhos  
(14.12 mg, 0.034 mmol, 4 Mol-%) werden in ein Vial eingewogen, mit  
Schutzgasatmosphäre versehen, einem Septum verschlossen und mit 6 mL  
Toluol versetzt. Anschließend wird bei RT n-Hexyllithium (2.47M in Hexan)  
(0.39 mL, 0.96 mmol, 1.1 Äquiv.) unter Rühren zu der Reaktionsmischung  
vorsichtig zugetropft. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei 85 °C für  
einen Tag in einem Heizblock unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlenlassen  
auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit destilliertem H<sub>2</sub>O versetzt  
und die wässrige Phase mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird  
über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, über AlOx (basisch) filtriert und eingeeengt. Der  
erhaltene Rückstand wird mit Acetonitril und 2-Propanol behandelt, der  
ausgefallene Feststoff filtriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 445 mg  
(93%) des Produktes in Form eines leuchtend gelben Feststoffes erhalten.  
MS (EI) m/z berechnet für C<sub>42</sub>H<sub>33</sub>N: 551.3, gefunden [M]<sup>+</sup>: 551.4.  
Elementaranalyse berechnet (%) für C<sub>42</sub>H<sub>33</sub>N: C 91.43, H 6.03, N 2.54;  
gefunden: C 91.13, H 6.10, N 2.52.

## B) Device-Beispiele

30

## Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem  
Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß  
WO 04/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten  
(Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

35

In den folgenden Beispielen (siehe Tabellen 1 bis 3) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Als Substrate werden Glassubstrate verwendet, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau:  
5 Substrat / Buffer / Lochinjektionsschicht (95% HIL1+ 5% HIL2, 20nm) /  
Lochtransportschicht (HTL, Dicke in Tabelle 1 angegeben) /  
Emissionsschicht (EML, 20nm) / Elektronentransportschicht (50%  
ETL+50% EIL, 20 nm) / Elektroneninjektionsschicht (EIL, 3nm) und  
abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke  
10 Aluminiumschicht gebildet. Als Buffer wird eine 20nm dicke Schicht Clevios  
P VP Al 4083 (bezogen von Heraeus Clevios GmbH, Leverkusen) durch  
Spincoating aufgebracht. Alle restlichen Materialien werden in einer  
Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Der Aufbau der OLEDs ist in  
Tabelle 1 gezeigt. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

15 Die Emissionsschicht (EML) besteht immer aus mindestens einem Matrix-  
material (Host=H) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand=D), der  
dem Matrixmaterial durch Coverdampfung in einem bestimmten  
Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie H1:D1 (97%:3%)  
bedeutet hierbei, dass das Material H1 in einem Volumenanteil von 97%  
20 und D1 in einem Volumenanteil von 3% in der Schicht vorliegt.

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die  
Elektrolumineszenzspektren aufgenommen, die Stromeffizienz (gemessen  
in cd/A) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in  
25 Abhängigkeit der Leuchtdichte unter Annahme einer lambertschen  
Abstrahlcharakteristik aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-  
Kennlinien) berechnet und abschließend die Lebensdauer der Bauteile  
bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte  
von 1000 cd/m<sup>2</sup> aufgenommen und daraus die CIE 1931 x und y  
30 Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe EQE @ 10 mA/cm<sup>2</sup> bezeichnet  
die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsstromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup>.  
Die Lebensdauer LD95 @ 10 mA/cm<sup>2</sup> ist die Zeit, die vergeht, bis die  
Starthelligkeit bei bei einer Betriebsstromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> um 5%  
gesunken ist. Die erhaltenen Daten für die verschiedenen OLEDs sind in  
35 Tabelle 2 zusammengefasst.

**Ergebnisse: Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Dotanden in fluoreszierenden OLEDs**

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich besonders als blau fluoreszierende Dotanden. Die erfindungsgemäße Verbindung D2 wird in den vorliegenden Beispielen als Emitter in der emittierenden Schicht von OLEDs eingesetzt, jeweils in Kombination mit einem der Hostmaterialien H1 und H2. Als Vergleichsbeispiel wird der Emitter V-D1 vermessen, ebenso jeweils in Kombination mit einem der Hostmaterialien H1 und H2.

10

Die erhaltenen erfindungsgemäßen OLEDs sind in Tabelle 2 als E3 und E4 bezeichnet. Sie zeigen sehr gute Lebensdauer bei tiefblauer Emission. Verglichen mit dem im Stand der Technik bekannten Emittermaterial V-D1 (vgl. OLEDs V1 und V2 in Tabelle 2) sind sowohl die externe Quanteneffizienz als auch die Lebensdauer stark verbessert, bei tiefblauer Emission.

15

<b>Tabelle 1: Aufbau der OLEDs</b>		
<i>Bsp.</i>	<i>HTL</i>	<i>EML</i>
		<i>Dicke / nm</i>
V1	20nm	H1(95%) : V-D1(5%) / 20nm
V2	195nm	H2(95%) : V-D1(5%) / 20nm
E3	20nm	H1(95%) : D2(5%) / 20nm
E4	195nm	H2(95%) : D2(5%) / 20nm

20

25

30

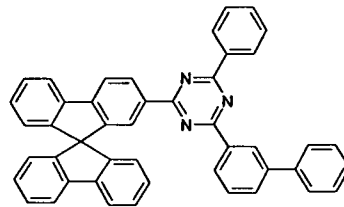
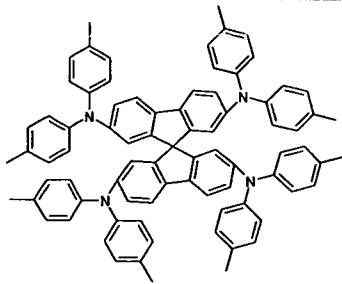
<b>Tabelle 2: Daten der OLEDs</b>			
<i>Bsp.</i>	<i>EQE</i> @ 10 mA/cm <sup>2</sup>	<i>LD95</i> @ 10 mA/cm <sup>2</sup>	<i>CIE</i>

35

	%	[ <i>h</i> ]	x	y
V1	6.8	55	0.149	0.123
V2	6.5	50	0.149	0.115
E3	7.5	90	0.150	0.118
5 E4	7.2	80	0.149	0.121

**Tabelle 3: Strukturen der verwendeten Materialien**

10

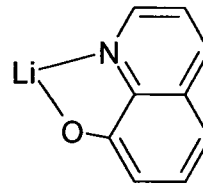
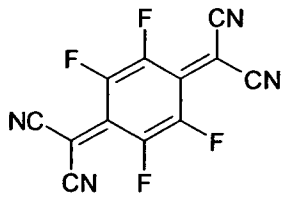


15

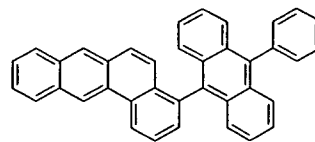
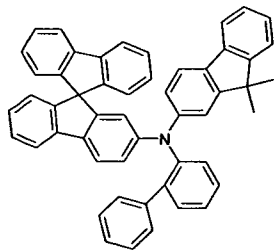
HIL1

ETL

20



25

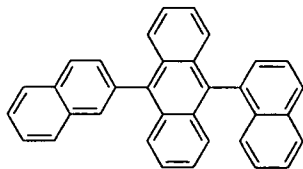


30

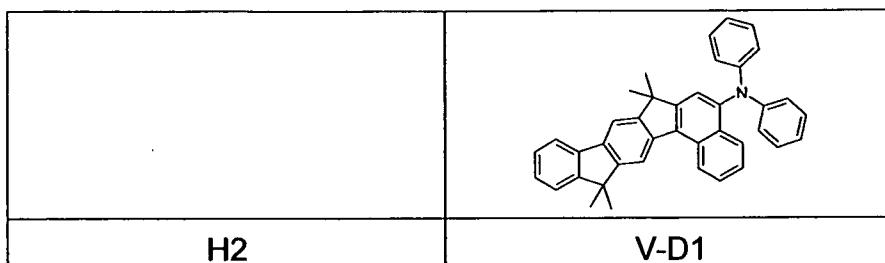
HTL

H1

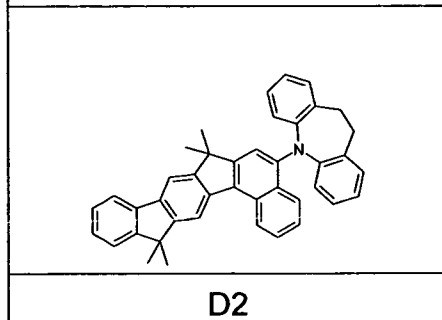
35



5



10



15

20

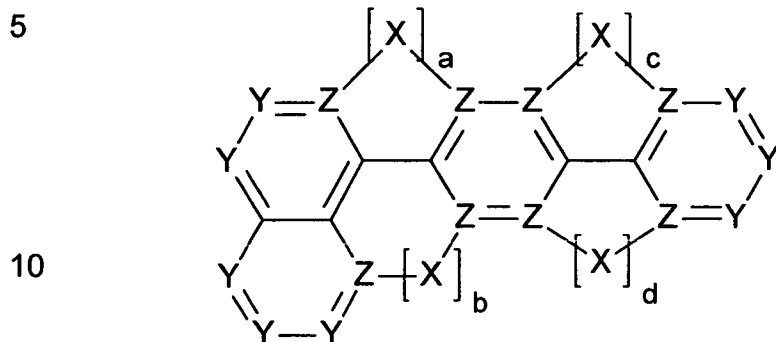
25

30

35

## Patentansprüche

### 1. Verbindung gemäß Formel (I)



Formel (I),

15 wobei für die auftretenden Variablen gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus  $CR^1$  und N;

20 Z ist gleich C, falls an die Gruppe Z eine Brücke X gebunden ist, und ist gleich Y, falls an die Gruppe Z keine Brücke X gebunden ist;

25 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus  $C(R^1)_2$  und  $Si(R^1)_2$ ;

30  $R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F,  $C(=O)R^2$ , CN,  $Si(R^2)_3$ ,  $N(R^2)_2$ ,  $P(=O)(R^2)_2$ ,  $OR^2$ ,  $S(=O)R^2$ ,  $S(=O)_2R^2$ , geradkettigen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, Alkenyl- oder Alkinylgruppen mit 2 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste  $R^1$  miteinander

35

- 47 -

verknüpft sein können und einen Ring bilden können; wobei die genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können; und wobei eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen in den genannten Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkinylgruppen durch  $-R^2C=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $Si(R^2)_2$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^2$ ,  $-C(=O)O-$ ,  $-C(=O)NR^2-$ ,  $NR^2$ ,  $P(=O)(R^2)$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO$  oder  $SO_2$  ersetzt sein können;

5

10

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus H, D, F, CN, Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei zwei oder mehr Reste  $R^2$  miteinander verknüpft sein können und einen Ring bilden können; und wobei die genannten Alkylgruppen, aromatischen Ringsysteme und heteroaromatischen Ringsysteme mit F oder CN substituiert sein können;

15

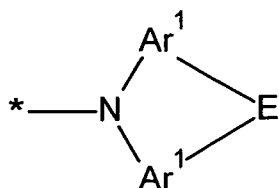
20

a, b, c, d ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass  $a + b = 1$  ist und  $c + d = 1$  ist, wobei  $a = 0$  bzw.  $b = 0$  bzw.  $c = 0$  bzw.  $d = 0$  jeweils bedeutet, dass die entsprechende Brücke X nicht vorhanden ist;

25

wobei mindestens ein Y vorliegt, bei dem anstelle von  $R^1$  eine Einheit der Formel (N) gebunden ist,

30



Formel (N),

35

- 48 -

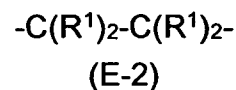
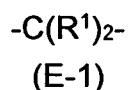
bei der die mit Stern gekennzeichnete Bindung die Bindung an Y markiert, und bei der weiterhin gilt:

- 5            **Ar<sup>1</sup>**    ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt aus aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welche mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können;
- 10           **E**        ist eine Einfachbindung oder eine divalente Gruppe, gewählt aus optional mit R<sup>1</sup> substituierten Arylengruppen, optional mit R<sup>1</sup> substituierten Heteroarylengruppen, B(R<sup>1</sup>), C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C(R<sup>1</sup>)=C(R<sup>1</sup>), C≡C, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, O, S, S=O, SO<sub>2</sub>, N(R<sup>1</sup>), P(R<sup>1</sup>) und P(=O)R<sup>1</sup>, oder Kombinationen aus 2, 3, oder 4 gleichen oder verschiedenen dieser Gruppen.
- 15
- 20           2.        Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel (I) genau ein Y vorliegt, bei dem anstelle von R<sup>1</sup> eine Einheit der Formel (N) gebunden ist.
- 25           3.        Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Einheiten der Formel (N) Ar<sup>1</sup> bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus Phenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Biphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl, Fluorenyl, Spirobifluorenyl, Indenofluorenyl, Carbazolyl, Dibenzothiophenyl, Dibenzofuranyl, Benzofuranyl, Benzothiophenyl, Indolyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, Pyridyl, und Pyridazinyl, wobei die genannten Gruppen jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können.
- 30
- 35

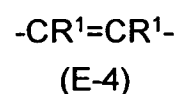
- 49 -

4. Verbindung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Gruppen Ar<sup>1</sup> bei jedem Auftreten gleich gewählt sind.

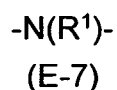
- 5 5. Verbindung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass E in Formel (N) bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt ist aus einer Einfachbindung, optional mit R<sup>1</sup> substituierten Arylengruppen, optional mit R<sup>1</sup> substituierten Heteroarylengruppen und den  
10 folgenden divalenten Gruppen



- 15 
$$\begin{array}{c} -C(R^1)_2-C(R^1)_2-C(R^1)_2- \\ (E-3) \end{array}$$



20



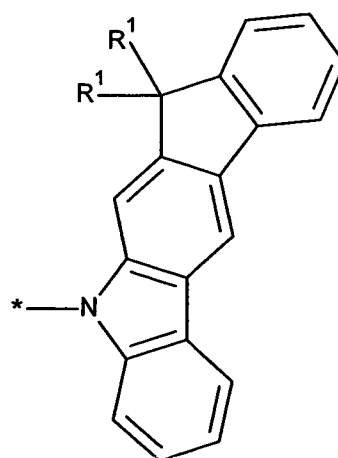
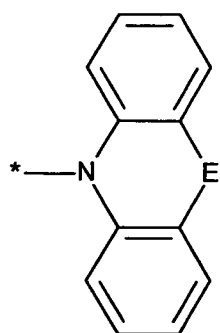
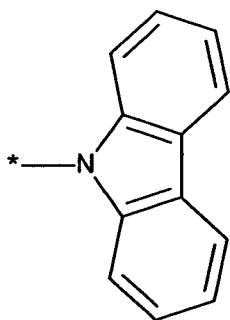
wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie in Anspruch 1.

25

6. Verbindung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formel (N) einer der  
30 folgenden Formeln entspricht

30

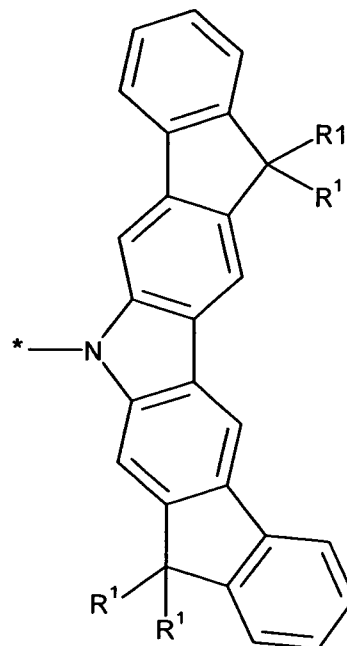
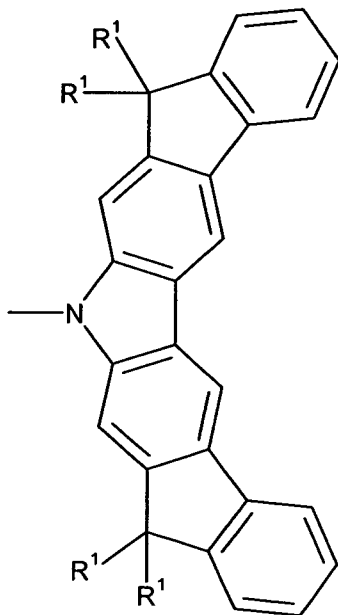
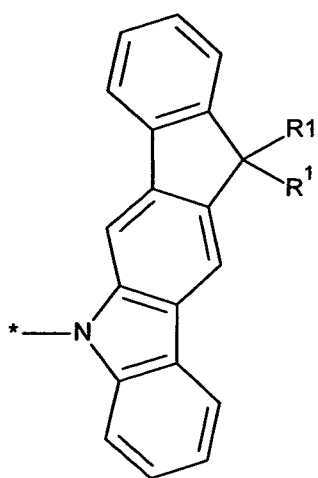
35



(N-1)

(N-2)

(N-3)



(N-4)

(N-5)

(N-6)

5

10

15

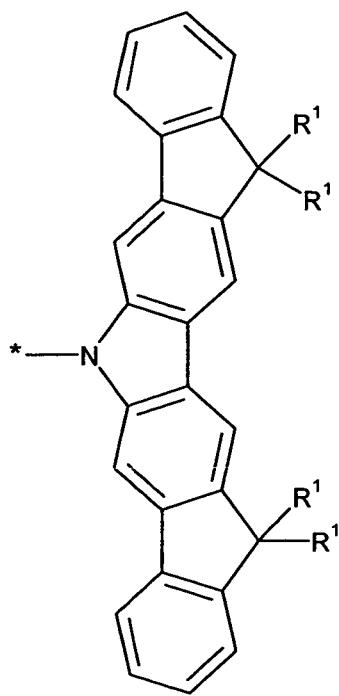
20

25

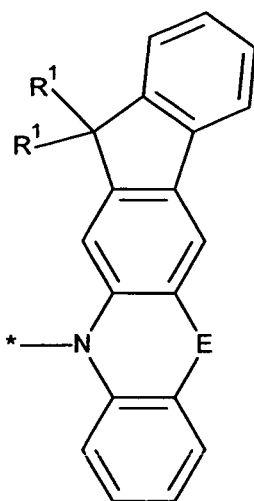
30

35

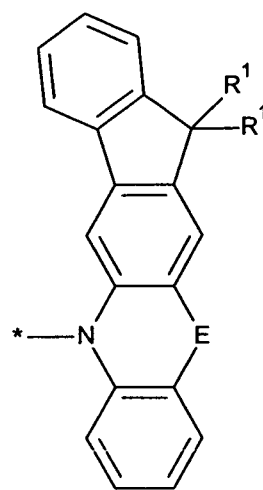
5



(N-7)



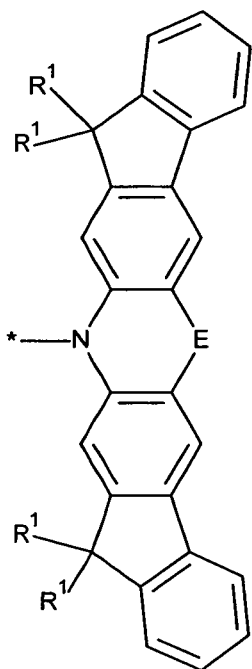
(N-8)



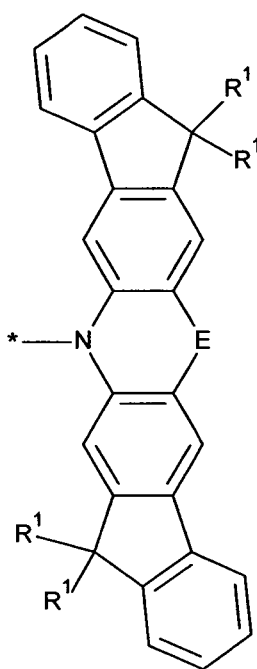
(N-9)

15

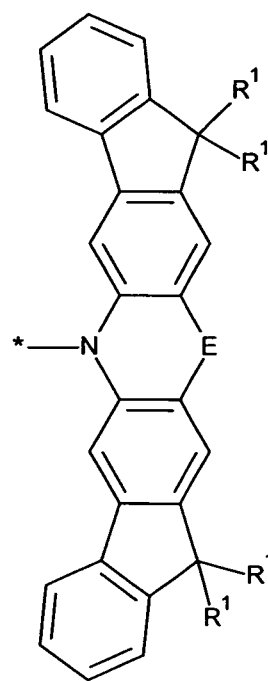
20



(N-10)



(N-11)



(N-12)

25

30

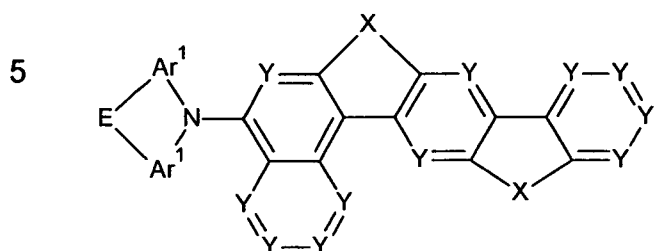
35

- 52 -

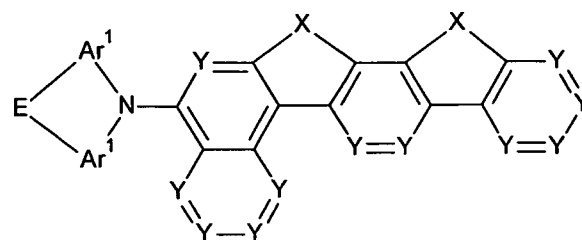
wobei die auftretenden Gruppen wie in Anspruch 1 definiert sind, und wobei die Einheiten der Formel (N) an allen unsubstituiert gezeichneten Positionen mit Resten  $R^1$  substituiert sein können.

- 5 7. Verbindung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass alle Gruppen Y gleich  $CR^1$  sind.
- 10 8. Verbindung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass X gleich  $C(R^1)_2$  ist.
- 15 9. Verbindung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Reste  $R^1$  in Einheiten X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 12 C-Atomen, und aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 20 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkylgruppen und die genannten aromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können.
- 20
- 25 10. Verbindung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Reste  $R^1$  in Einheiten Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden gewählt sind aus H, D, F, CN, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppen mit 3 bis 20 C-Atomen, aromatischen Ringsystemen mit 6 bis 40 aromatischen Ringatomen, und heteroaromatischen Ringsystemen mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen; wobei die genannten Alkylgruppen, die genannten aromatischen Ringsysteme und die genannten heteroaromatischen Ringsysteme jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^2$  substituiert sein können.
- 30
- 35

11. Verbindung nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Formel (I) einer der folgenden Formeln (I-1-1) bis (I-4-1) entspricht

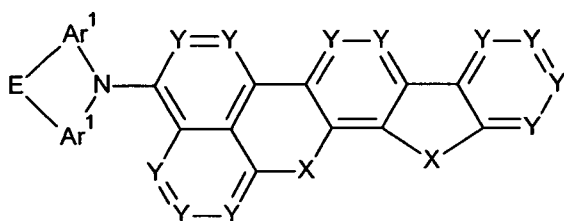


Formel (I-1-1)

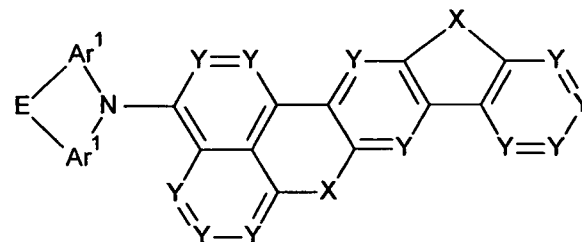


Formel (I-2-1)

10



Formel (I-3-1)



Formel (I-4-1)

20

wobei die auftretenden Variablen definiert sind wie in Anspruch 1.

12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Monobenzindeno-fluoren-Derivat, welches eine oder mehrere reaktive Gruppen umfasst, in einer Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktion mit einem Amin umgesetzt wird.

30

13. Oligomer, Polymer oder Dendrimer, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen gemäß Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Bindung(en) zum Polymer, Oligomer oder Dendrimer an beliebigen, in Formel (I) mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> substituierten Positionen lokalisiert sein können.

35

- 54 -

14. Formulierung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 oder ein Polymer nach Anspruch 13, sowie mindestens ein Lösungsmittel.

5

15. Elektronische Vorrichtung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, oder ein Polymer nach Anspruch 13.

10

16. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung ist, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine emittierende Schicht, wobei mindestens eine organische Schicht der Vorrichtung, die eine emittierende Schicht, eine Lochtransportschicht oder eine andere Schicht sein kann, die mindestens eine Verbindung oder das Polymer enthält.

15

17. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine organische Schicht gewählt ist aus einer emittierenden Schicht, bevorzugt einer emittierenden Schicht, welche zusätzlich zu der mindestens einen Verbindung oder dem Polymer eine oder mehrere Matrixverbindungen enthält.

20

25

18. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in einer elektronischen Vorrichtung.

30

35

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2016/002011

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07D221/08 C07D223/24 C07D265/38 C07D279/22 C07D209/80  
 H01L51/00  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C07D H01L

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/083216 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 13 June 2013 (2013-06-13) examples 106,107 -----	1-5,7-18
X	WO 2012/048781 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; JOOSTEN DOMINIK [DE]; B) 19 April 2012 (2012-04-19) example 46 -----	1-5,7-18
X	DE 10 2006 031990 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 17 January 2008 (2008-01-17) cited in the application the whole document -----	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2017

Date of mailing of the international search report

26/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diederren, Jeroen

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/002011

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013083216 A1	13-06-2013	CN 103946215 A	23-07-2014
		EP 2780325 A1	24-09-2014
		JP 2015505819 A	26-02-2015
		KR 20140096372 A	05-08-2014
		US 2014316134 A1	23-10-2014
		WO 2013083216 A1	13-06-2013
-----			
WO 2012048781 A1	19-04-2012	CN 103180407 A	26-06-2013
		CN 106279229 A	04-01-2017
		DE 102010048608 A1	19-04-2012
		DE 112011103450 A5	14-08-2013
		JP 6022462 B2	09-11-2016
		JP 2014504257 A	20-02-2014
		KR 20140009981 A	23-01-2014
		US 2013200359 A1	08-08-2013
		WO 2012048781 A1	19-04-2012
-----			
DE 102006031990 A1	17-01-2008	AT 555181 T	15-05-2012
		CN 101490207 A	22-07-2009
		DE 102006031990 A1	17-01-2008
		EP 2038370 A1	25-03-2009
		JP 5666130 B2	12-02-2015
		JP 2009542735 A	03-12-2009
		JP 2015007050 A	15-01-2015
		KR 20080109000 A	16-12-2008
		TW 200808683 A	16-02-2008
		US 2009261717 A1	22-10-2009
WO 2008006449 A1	17-01-2008		
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2016/002011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C07D221/08 C07D223/24 C07D265/38 C07D279/22 C07D209/80  
 H01L51/00  
 ADD.  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C07D H01L

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/083216 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 13. Juni 2013 (2013-06-13) Beispiele 106,107 -----	1-5,7-18
X	WO 2012/048781 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; JOOSTEN DOMINIK [DE]; B) 19. April 2012 (2012-04-19) Beispiel 46 -----	1-5,7-18
X	DE 10 2006 031990 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 17. Januar 2008 (2008-01-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-18

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

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. Januar 2017	26/01/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Diederens, Jeroen

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/002011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013083216 A1	13-06-2013	CN 103946215 A	23-07-2014
		EP 2780325 A1	24-09-2014
		JP 2015505819 A	26-02-2015
		KR 20140096372 A	05-08-2014
		US 2014316134 A1	23-10-2014
		WO 2013083216 A1	13-06-2013
WO 2012048781 A1	19-04-2012	CN 103180407 A	26-06-2013
		CN 106279229 A	04-01-2017
		DE 102010048608 A1	19-04-2012
		DE 112011103450 A5	14-08-2013
		JP 6022462 B2	09-11-2016
		JP 2014504257 A	20-02-2014
		KR 20140009981 A	23-01-2014
		US 2013200359 A1	08-08-2013
		WO 2012048781 A1	19-04-2012
DE 102006031990 A1	17-01-2008	AT 555181 T	15-05-2012
		CN 101490207 A	22-07-2009
		DE 102006031990 A1	17-01-2008
		EP 2038370 A1	25-03-2009
		JP 5666130 B2	12-02-2015
		JP 2009542735 A	03-12-2009
		JP 2015007050 A	15-01-2015
		KR 20080109000 A	16-12-2008
		TW 200808683 A	16-02-2008
		US 2009261717 A1	22-10-2009
WO 2008006449 A1	17-01-2008		