

(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
20. Dezember 2012 (20.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/171609 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 61/12 (2006.01) **H01L 51/00** (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01) **H01L 51/50** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/002143

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Mai 2012 (18.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 104 745.3 17. Juni 2011 (17.06.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PAN, Junyou** [CN/DE];
Hansaallee 130, 60320 Frankfurt am Main (DE).
SCHULTE, Niels [DE/DE]; Frankfurter Strasse 69, 65779
Kelkheim (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung : MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The present invention describes copolymers containing indenocarbazole derivatives having electron- and hole-transporting properties, especially for use in the interlayer, emission layer and/or charge transport layer of electroluminescent devices, and the monomers needed for preparation of the copolymers. The invention further relates to a process for preparing the inventive copolymers, and to electronic devices comprising them.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt Copolymere enthaltend Indeno- carbazol-Derivate mit elektronen- und lochtransportierenden Eigenschaften, insbesondere zur Verwendung in der Interlayer, Emissions- und/oder Ladungstransportschicht von Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie die zur Herstellung der Copolymere notwendigen Monomere. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere, sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend diese.



WO 2012/171609 A1

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

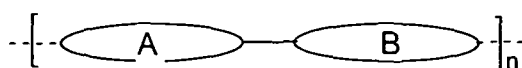
5 Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige nichtlineare Copolymere, insbesondere solche mit elektronischen Ladungstransporteigenschaften, die sich insbesondere zur Verwendung in der Interlayer, Emissions- und/oder Ladungstransportschicht von Elektrolumineszenzvorrichtungen sowie die zur Herstellung der Copolymere notwendigen Monomere eignen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungs-
10 gemäßen Copolymere, sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend diese.

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

Seit einiger Zeit werden deshalb konjugierte Polymere mit den entsprechenden Eigenschaften für optoelektronische Anwendungen verwendet, da
25 diese durch Spin-Coating oder Druckbeschichtung leicht und kostengünstig als Schicht aufgetragen werden können. Konjugierte Polymere werden bereits seit langem intensiv als vielversprechende Materialien in OLEDs untersucht. OLEDs, die als organische Materialien Polymere
30 aufweisen, werden dabei häufig auch als PLEDs (PLED = Polymer Light Emitting Device) bezeichnet. Ihre einfache Herstellung verspricht eine kostengünstige Herstellung von entsprechenden Elektrolumineszenzvorrichtungen.

35 PLEDs bestehen entweder nur aus einer Schicht, die möglichst sämtliche Funktionen (Ladungsinjektion, Ladungstransport, Rekombination und

Emission) einer OLED in sich vereinigen kann, oder sie bestehen aus mehreren Schichten, die die jeweiligen Funktionen einzeln oder teilweise kombiniert aufweisen. Zur Herstellung von Polymeren mit den entsprechenden Eigenschaften werden unterschiedliche Monomere zur Polymerisation eingesetzt, die die entsprechenden Funktionen übernehmen. So ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben in der Regel nötig, bestimmte Monomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren. Um durch Lichtmischung weißes Licht zu erzeugen, benötigt man Licht der drei Farben Rot, Grün und Blau. Um eine hohe Lichteffizienz zu gewährleisten zieht man Triplett-Emitter (Phosphoreszenz) den lichtschwächeren Singulett-Emittern (Fluoreszenz) vor. Gemäß Stand der Technik eignen sich konjugierte Polymere als Host-Materialien nur für rot- oder gelb-emittierende Triplett-Emitter, nicht jedoch für Triplett-Emitter mit höherer Energie (blau- bzw. grün-emittierende Triplett-Emitter), da die niedrigen Triplett-Energien der konjugierten Polymere die Emission jeglicher Triplett-Emitter mit höherer Energie (kürzeren Wellenlängen) auslöschen (quenchen). Das Hauptproblem besteht darin, dass die „Triplett-Energie“ des Phosphoreszenz-Emitters in das konjugierte Polymer zurücktransferiert wird, wenn das Triplett-Niveau der Polymermatrix niedriger liegt, als das des Metall-Komplexes (siehe Evans et. al., „Triplet Energy Back Transfer in Conjugated Polymers with Pendant Phosphorecent Iridium Complexes“, J. Am. Chem. Soc., 128[20], 6647-6656, 2006). Bisher bekannte konjugierte Polymere, wie zum Beispiele Polyphenylenevinylene, Poly(para-phenylene), Polyfluorene haben immer die folgendene linear Strukturen (I), wobei A und B stabförmig konjugierte Wiederholungseinheiten sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Axe beider Wiederholungseinheiten A und B entlang dem Backbone des Polymers sind.



Struktur (I)

Derart konjugierte Polymere haben gewöhnlich ein niedriges Triplett-Niveau, weshalb es bisher nicht möglich war, eine konjugierte Polymermatrix für beispielsweise grüne Phosphoreszenz-Emitter bereitzustellen.

Um das genannte Problem des Quenchens zu umgehen, hat man nicht-konjugierte oder teilweise konjugierte Polymere eingesetzt, die ein hohes Triplett-Niveau besitzen. Diese weisen jedoch bisher den Nachteil auf, dass die Lebensdauer solcher Systeme nicht zufriedenstellend ist. So ist zum Beispiel Poly-N-vinylcarbazol (siehe z.B. US 7,250,226 B2) ein bekanntes System für einen Phosphoreszenz-Emitter im grünen Bereich. Daraus hergestellte opto-elektronische Vorrichtungen weisen jedoch äußerst kurze Lebensdauern auf und aufgrund des nicht-konjugierten Polymergrundgerüsts in der Vorrichtung kann zudem der Ladungstransport behindert werden, was zu einer hohen Betriebsspannung führt.

Aus diesem Grund werden nach wie vor konjugierte Polymere mit einem hohen Triplett-Niveau benötigt.

Es war demnach eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine neue Klasse konjugierter Polymere und Verbindungen mit einem hohen Triplett-Niveau bereitzustellen, die grüne und sogar blaue organische phosphoreszierende Elektrolumineszenzvorrichtungen mit konjugierten Polymeren als Matrix mit höherer Lebensdauer und einer niedrigeren Betriebsspannung ermöglichen.

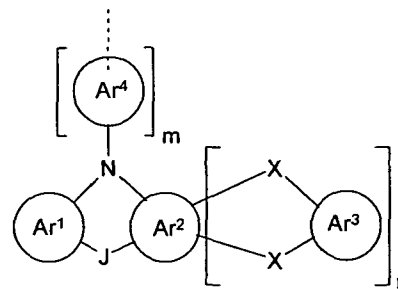
Die Erfindung ist ferner auf PLEDs mit einer Zwischenschicht (Interlayer) gerichtet. Einschichtige PLEDs, bei denen der Lochtransport, der Elektronentransport und die Emitterfunktion in einer Schicht kombiniert sind, sind einfach herstellbar, weisen jedoch nur geringe Lebensdauern auf.

WO 2004/084260 A2 offenbart eine PLED, wobei mit einer zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Emissionsschicht angeordneten Interlayer eine verbesserte Lebensdauer im Vergleich zu einschichtigen PLEDs erreicht werden konnte. Solch eine Interlayer weist gewöhnlich zumindest eine Lochtransport- und Elektronenblockierfunktion auf, allerdings ist es wünschenswert weitere Funktionen in der Interlayer zu haben, insbesondere eine Excitonen blockierende Funktion, um die Excitonen in der Emissionsschicht zu halten. Dies ist besonders bei Triplett-Emittlern erwünscht. Hierbei werden allerdings hohe Anforderungen an die Interlayerpolymere gestellt, beispielsweise ist ein geeignetes HOMO Energie-

5 niveau, ein hoch liegendes LUMO und ein hohes Triplett-Niveau notwendig. Im Stand der Technik bekannte Interlayer-Polymere weisen wegen ihrer Konjugation diese Eigenschaften bisher nicht auf, insbesondere besitzen sie ein unzureichendes Triplett-Niveau und ein zu tief liegendes LUMO.

10 Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand deshalb in der Bereitstellung eines geeigneten Interlayer-Polymers und/oder Elektronen blockierenden Polymers und/oder Excitonen blockierenden Polymers für Hochleistungs Singulett- und Triplett-OLEDs.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein Copolymer enthaltend als Struktureinheit die Verbindung der allgemeinen Formel (1).



Formel (1)

wobei für die Symbole und Indizes gilt:

- 25 J ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Brücke, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N(R¹), B(R¹), C(R¹)₂, O, Si(R¹)₂, C=C(R¹)₂, S, S=O, SO₂, P(R¹) und P(=O)R¹;
- 30 R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -H, -F, -Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -CF₃, B(OR²)₂, Si(R²)₃, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3
- 35 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch R²C=CR², C≡C, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂,

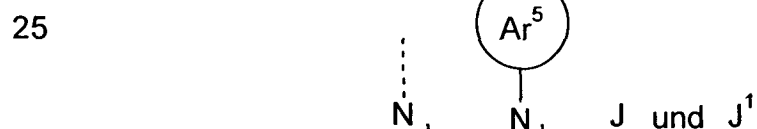
5 C=O, C=S, C=Se, C=NR², O, S, -COO- oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder Arylamine, oder substituierte oder unsubstituierte Carbazole, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, das durch einen oder mehrere aromatische;

10 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder ein substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen;

15 k ist entweder 0 oder 1, wobei für k = 0 die Bindung zu einer benachbarten Monomereinheit im Polymer über Ar² erfolgt;

m ist entweder 0 oder 1;

20 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden voneinander und ausgewählt aus



30 mit der Maßgabe, dass wenigstens ein X ungleich J ist, wobei für den Fall, dass k = 1 und X gleich J und J¹, die Bindung zu einer benachbarten Monomereinheit im Polymer über Ar³ erfolgt;

35 Ar¹-Ar⁵ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem unsubstituierten oder mit R¹ substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem;

J^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, O , $Si(R^1)_2$, $C=C(R^1)_2$, S , $S=O$, SO_2 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;

5

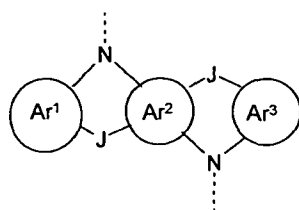
und wobei die gestrichelte Linie eine Bindung zu einer benachbarten Monomereinheit im Polymer darstellt.

10

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindungen sind hierin genannte Copolymere, wobei für die Einheiten der allgemeinen Formel (1) k gleich 1 ist.

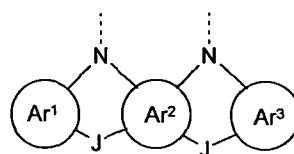
15

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform bezieht sich die vorliegenden Erfindung auf Copolymere enthaltend als Struktureinheit die Verbindungen der allgemeinen Formeln (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) oder (9).

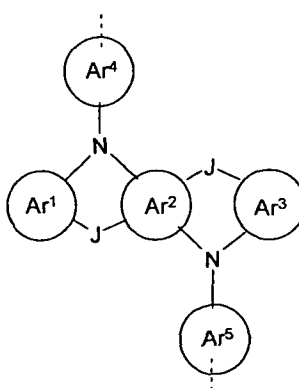


20

Formel (2)

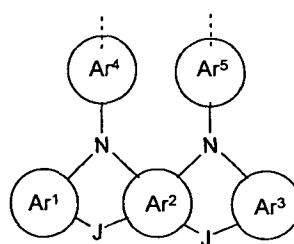


Formel (3)



25

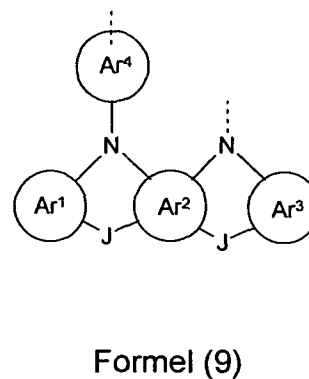
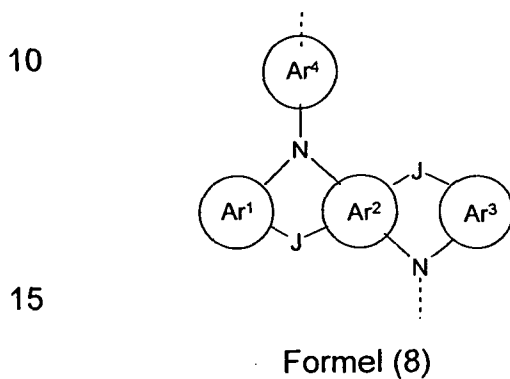
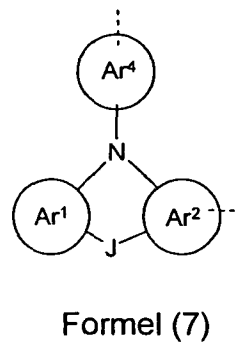
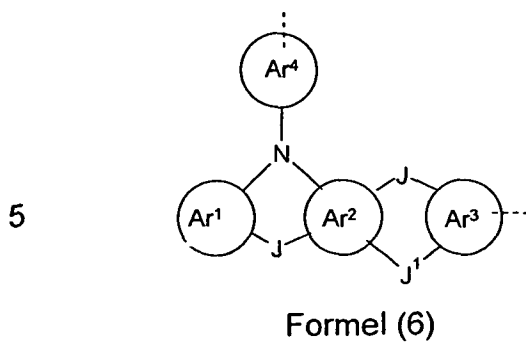
Formel(4)



30

Formel (5)

35



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes obige Definitionen gelten und wobei die gestrichelte Linie wieder eine Bindung zu einer benachbarten Monomereinheit im Polymer darstellt.

Ein Copolymer, dass mindestens eine Struktureinheit der Formel (2), (3), (4), (5), (6), (8) oder (9) enthält, ist dabei bevorzugt.

Es wurde festgestellt, dass ein Copolymer, das mindestens eine Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, enthält, als Matrixmaterial für blau-, grün- und rot (orange)-emittierende Phosphoreszenz-Emitter dienen kann, wobei deren Emission nicht gequencht wird, so dass die hohe Emissionseffizienz der Phosphoreszenz-Emitter erhalten bleibt. Zudem kann durch die Wahl geeigneter Substituenten in den Formel (1) bis (9) die Löslichkeit der resultierenden Polymere entsprechend abgestimmt werden, so dass die Schichtauftragung der Polymere für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen in einem einfachen und kostengünstigen Verfahren bewerkstelligt werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer Alkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², -O-, -S-, -COO- oder -CONR²- substituiert sein können,

5 bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl und 2,2,2-Trifluorethyl verstanden. Unter einer Alkenylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere
10 Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl verstanden. Unter einer Alkynylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden bevorzugt Methoxy, Trifluor-
15 methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden.

Unter Halogen versteht man in der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom oder Iod, wobei Chlor, Brom und Iod bevorzugt sind und Brom und Iod besonders bevorzugt sind.
20

Eine Arylgruppe bzw. aromatische Gruppe im Sinne dieser Erfindung enthält bevorzugt 5 bis 40 C-Atome, mehr bevorzugt 5 bis 25 C-Atome, am meisten bevorzugt 6 bis 20 C-Atome; eine Heteroarylgruppe bzw.
25 heteroaromatische Gruppe im Sinne dieser Erfindung enthält bevorzugt 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mehr bevorzugt 3 bis 25 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, am meisten bevorzugt 5 bis 20 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die
30 Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Thiophen, etc., oder eine polycyclische kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise
35 Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Benzanthracen, Chinolin, Isochinolin, Benzothiophen, Benzofuran und Indol etc., verstanden.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 5 bis 40 C-Atome, mehr bevorzugt 5 bis 25 C-Atome, am meisten bevorzugt 6 bis 20 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 40 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mehr bevorzugt 3 bis 25 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, am meisten bevorzugt 5 bis 20 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll darüber hinaus ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 -hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 40 Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten Resten R substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Benzanthracen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin,

Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, 5 Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 10 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.

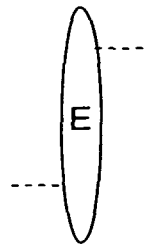
15 Das aromatische bzw. heteroaromatische Ringsystem kann monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. es kann einen Ring (z.B. Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche kondensiert (z.B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z.B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind 20 vollständig konjugierte Ringsysteme.

In der vorliegenden Anmeldung sind unter dem Begriff „Polymer“ bzw. „Copolymer“ sowohl polymere Verbindungen, oligomere Verbindungen sowie Dendrimer zu verstehen, wobei zur Herstellung von Dendrimeren 25 neben den erfindungsgemäßen Struktureinheiten auch andere, trifunktionelle Struktureinheiten hinzugefügt werden müssen. Die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen weisen vorzugsweise 10 bis 10000, besonders bevorzugt 20 bis 5000 und insbesondere 50 bis 2000 Struktureinheiten auf. Die erfindungsgemäßen oligomeren 30 Verbindungen weisen vorzugsweise 2 bis 9 Struktureinheiten auf.

Gemäß einer Ausführungsform ist es bevorzugt, dass mindestens eine Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, mit einer weiteren Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, oder einer davon 35 unterschiedlichen Struktureinheit zu einem nichtlinear-konjugierten System verknüpft ist. Schematisch kann dies durch folgende Darstellung

verdeutlicht werden, wobei die angegebenen elliptischen Formen die Struktureinheiten der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, darstellen und die Strukturen (II) bis (IV) erfindungsgemäße Strukturen sind, wohingegen es sich bei A um nicht erfindungsgemäße Einheiten (s. Struktur (I)) handelt.

5



Struktur (II)



Struktur (III)

10



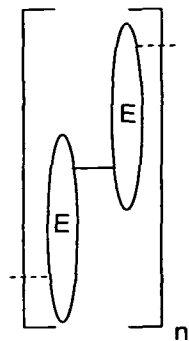
Struktur (IV)

15

20

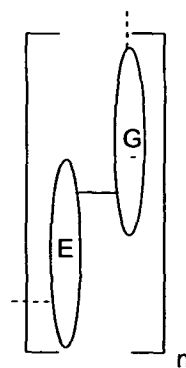
Beispiele für solche Verknüpfungen sind im Folgenden dargestellt, ohne hierbei limitierend zu wirken.

25



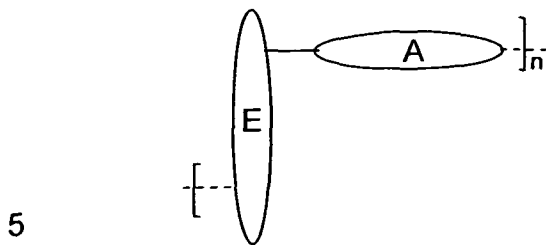
Struktur (V)

30

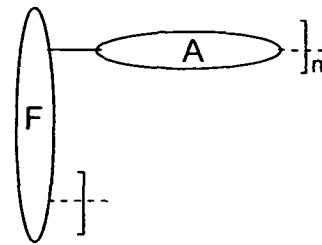


Struktur (VI)

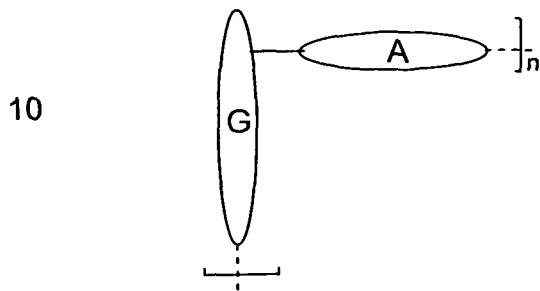
35



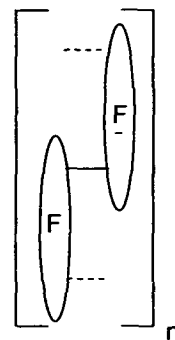
Struktur (VII)



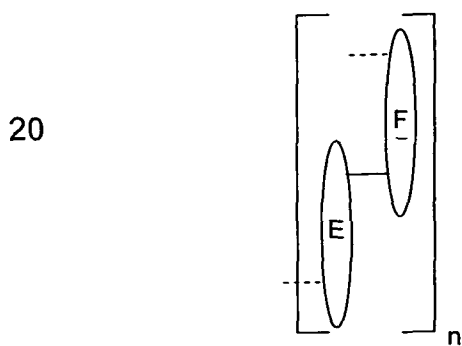
Struktur (VIII)



Struktur (IX)



Struktur (X)



Struktur (XI)

25

30

Der Fachmann kann, ohne erfindersich zu sein, weitere Verknüpfungen zwischen erfindungsgemäßen und zwischen erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Wiederholungseinheiten hinzufügen, wie bspw. zwischen E und F oder zwischen F und G.

35

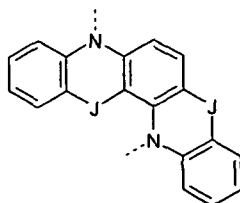
In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 in den Struktureinheiten der Formeln (1) und/oder (2) bis (9) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem unsubstituierten oder mit R^1 substituierten aromatischen Ringsystem.

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 in den Struktureinheiten der Formeln (1) und/oder (2) bis (9) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem monocyclischen unsubstituierten oder mit R^1 substituierten monocyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringen, bevorzugt monocyclische aromatische Ringe, wobei solche Struktureinheiten mit $k = 1$ bevorzugt sind.

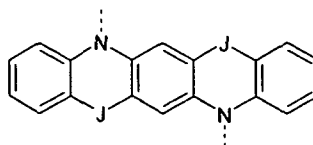
In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 in den Struktureinheiten der Formeln (1) und/oder (2) bis (9) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem monocyclischen unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring, bevorzugt aus einem monocyclischen unsubstituierten aromatischen Ring, ganz bevorzugt ist Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 ein monocyclischen unsubstituierter aromatischer 6-gliedriger Ring, wobei solche Struktureinheiten mit $k = 1$ bevorzugt sind.

In einer weiterhin ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist $k = 1$ und Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 in den Struktureinheiten der (1) und/oder (2), (3), (4), (5), (6), (8) und (9) sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem monocyclischen unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring, bevorzugt aus einem monocyclischen unsubstituierten aromatischen Ring, ganz bevorzugt ist Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 ein monocyclischen unsubstituierter aromatischer 6-gliedriger Ring.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entsprechen die Verbindungen der Formeln (1) und/oder (2) bis (9) den Verbindungen der Formeln (10) bis (28), ganz bevorzugt (10) bis (22) und (24) bis (28).

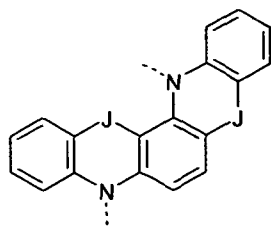


Formel (10)



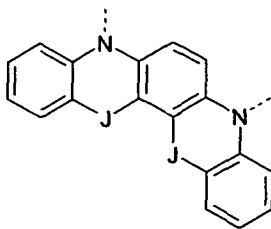
Formel (11)

5



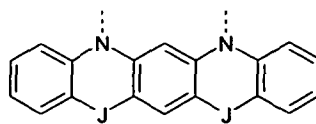
Formel (12)

10

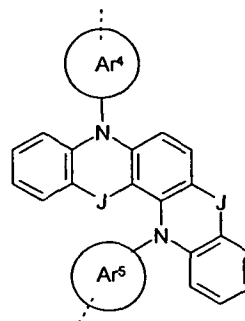


Formel (14)

15

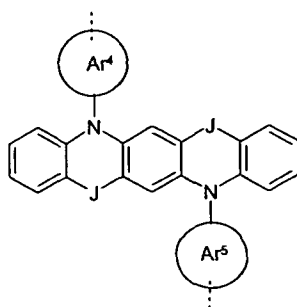


Formel (13)



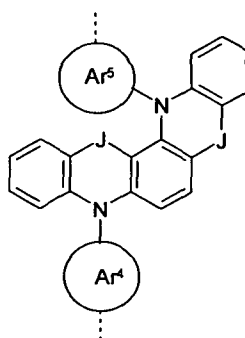
Formel (15)

20



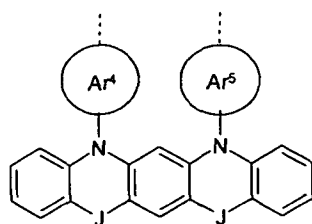
Formel (16)

25

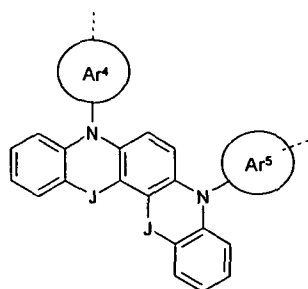


Formel (17)

30

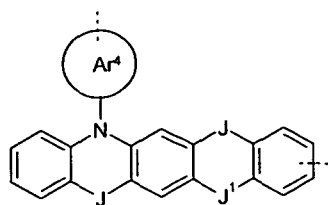


Formel (18)

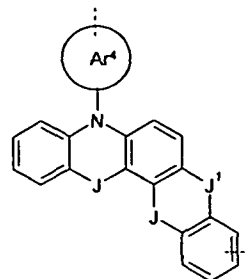


Formel (19)

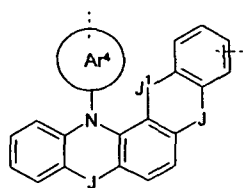
35



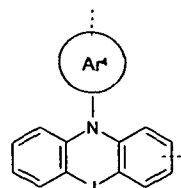
Formel (20)



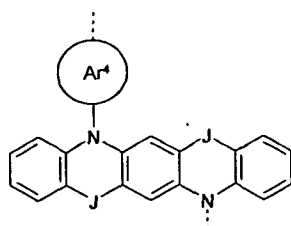
Formel (21)



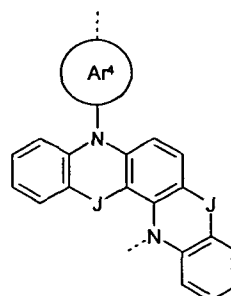
Formel (22)



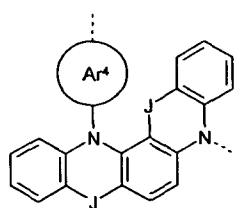
Formel (23)



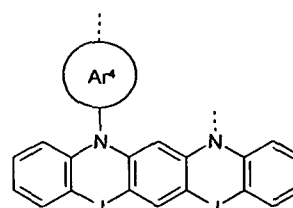
Formel (24)



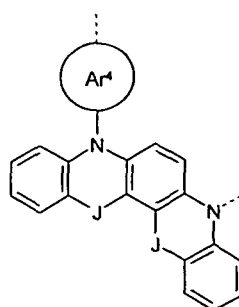
Formel (25)



Formel (26)



Formel (27)

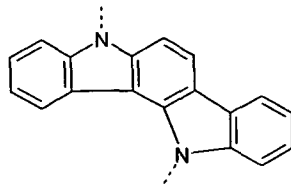


Formel (28)

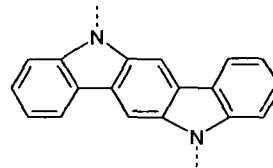
35

wobei die Symbole und Indices die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

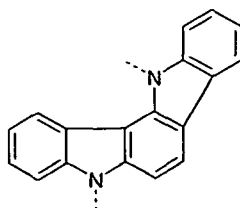
- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar^4 und Ar^5 in den Struktureinheiten der Formeln (1), bevorzugt mit $k = 1$, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem unsubstituierten oder mit R^1 substituierten aromatischen Ringsystem.
- 10 In einer ganz bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar^4 und Ar^5 in den obigen Struktureinheiten der allgemeinen Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem unsubstituierten oder mit R^1 substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Ringen, bevorzugt aromatische Ringe.
- 15 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entsprechen die Verbindungen der Formeln (1) den Verbindungen der Formeln (29) bis (48), wobei die der Formeln (29) bis (42) und (44) bis (48) bevorzugt sind.



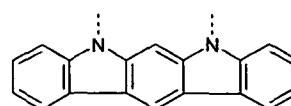
Formel (29)



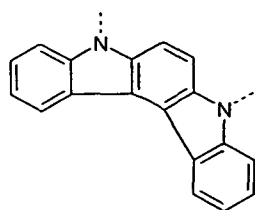
Formel (30)



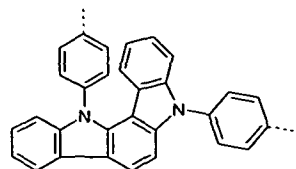
Formel (31)



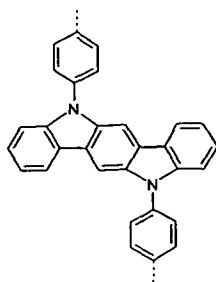
Formel (32)



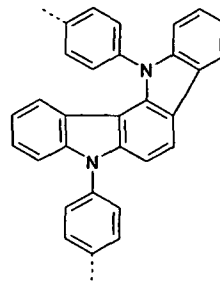
Formel (33)



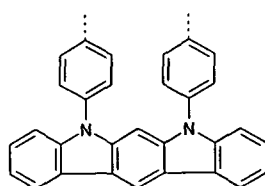
Formel (34)



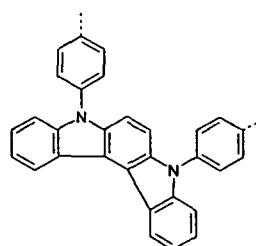
Formel (35)



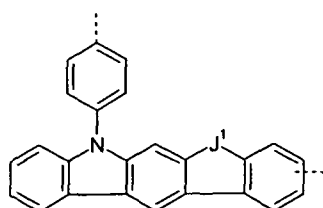
Formel (36)



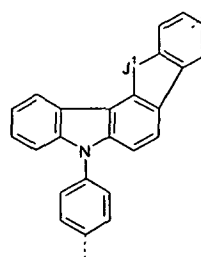
Formel (37)



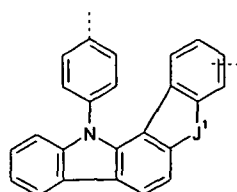
Formel (38)



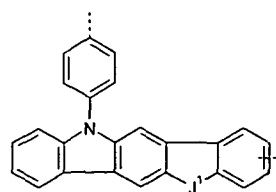
Formel (39)



Formel (40)

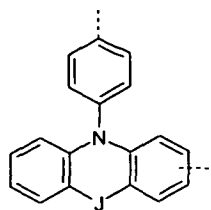


Formel (41)

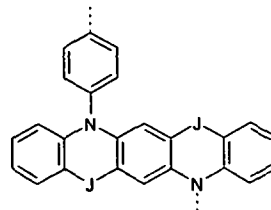


Formel (42)

5

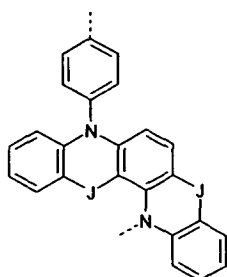


Formel (43)

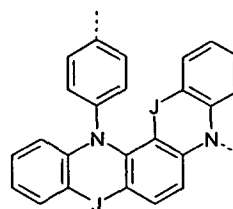


Formel (44)

10

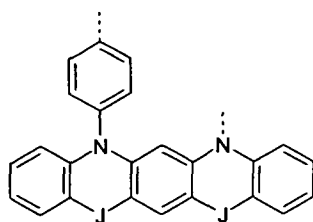


Formel (45)

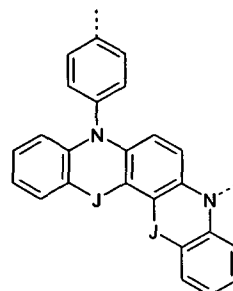


Formel (46)

15



Formel (47)



Formel (48)

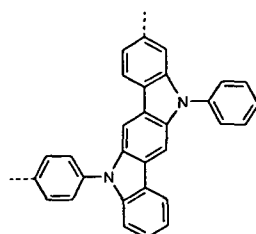
20

wobei die Symbole und Indices die oben angegebene Bedeutung haben.

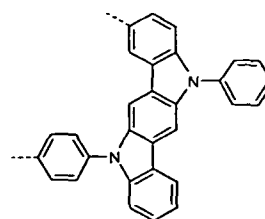
25

Weitere geeignete erfindungsgemäße Verbindungen sind beispielsweise die folgenden, bevorzugt Verbindungen der Formeln (49) bis (80) und (87) bis (113):

30



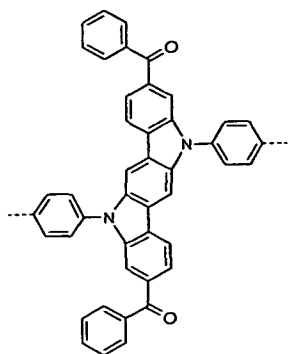
Formel (49)



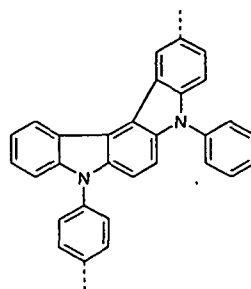
Formel (50)

35

5

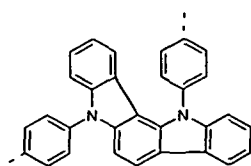


Formel (51)

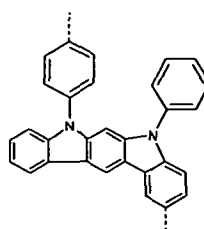


Formel (52)

10

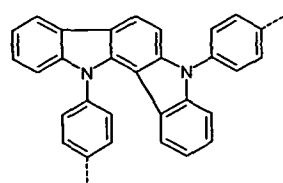


Formel (53)

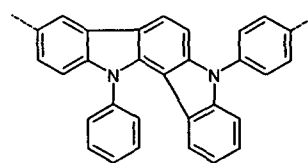


Formel (54)

15

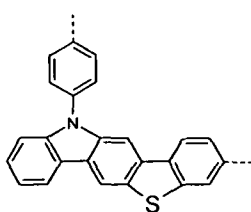


Formel (55)

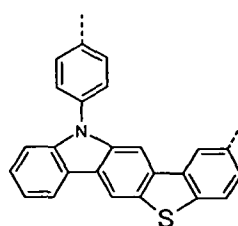


Formel (56)

20

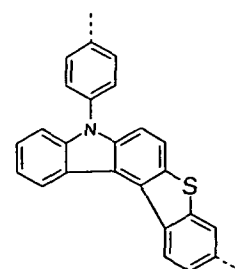


Formel (57)

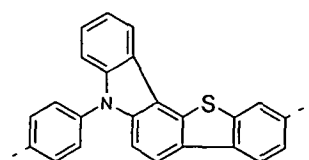


Formel (58)

25



Formel (59)

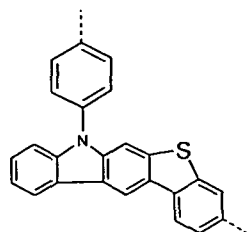


Formel (60)

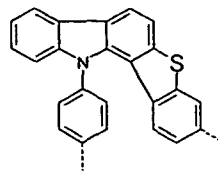
30

35

5

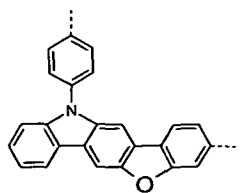


Formel (61)

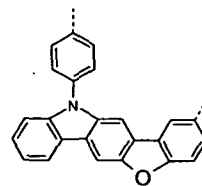


Formel (62)

10

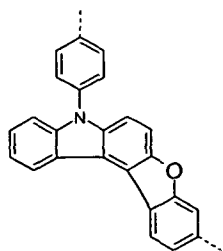


Formel (63)

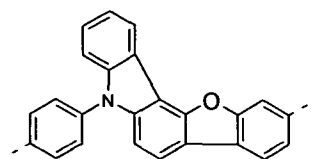


Formel (64)

15

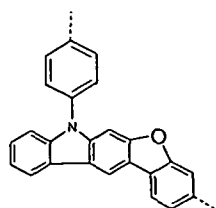


Formel (65)

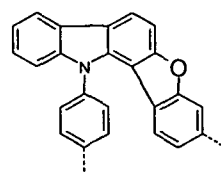


Formel (66)

20

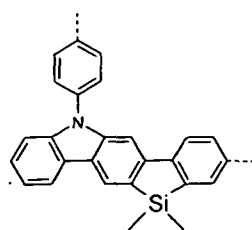


Formel (67)

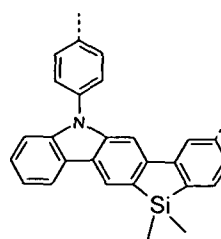


Formel (68)

25



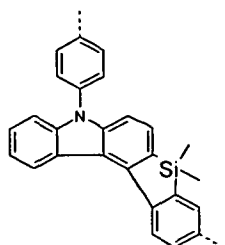
Formel (69)



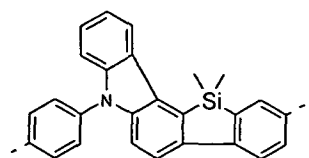
Formel (70)

35

5

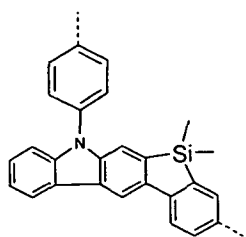


Formel (71)

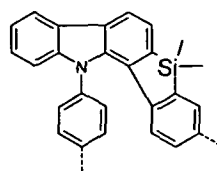


Formel (72)

10

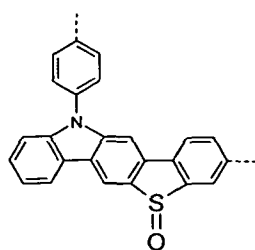


Formel (73)

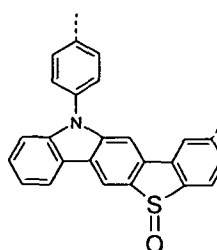


Formel (74)

15

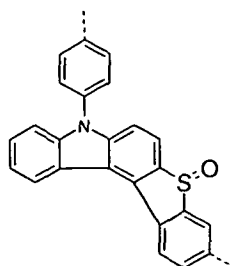


Formel (75)

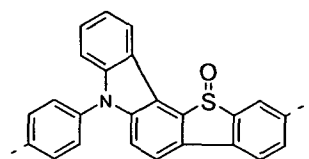


Formel (76)

20



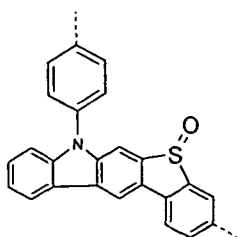
Formel (77)



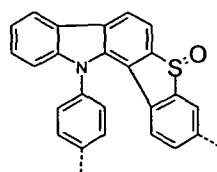
Formel (78)

25

30



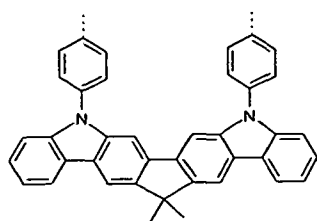
Formel (79)



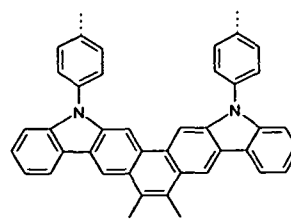
Formel (80)

35

5

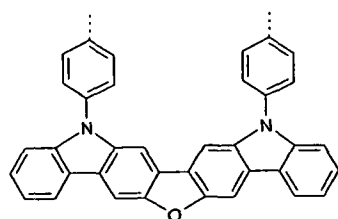


Formel (81)

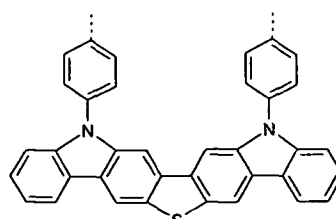


Formel (82)

10

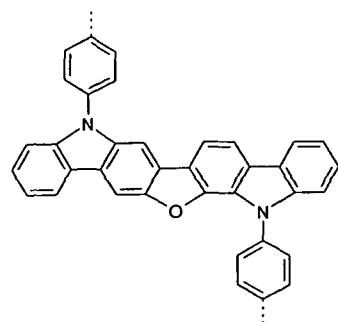


Formel (83)

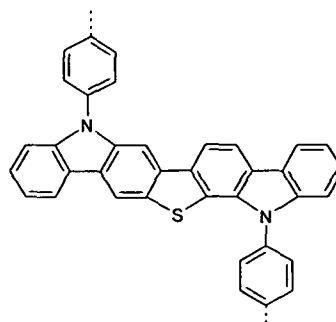


Formel (84)

15



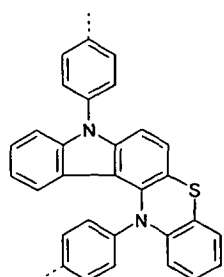
Formel (85)



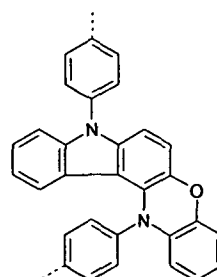
Formel (86)

20

25



Formel (87)

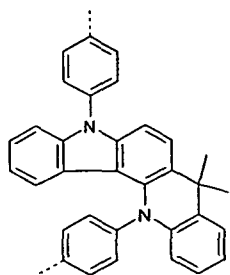


Formel (88)

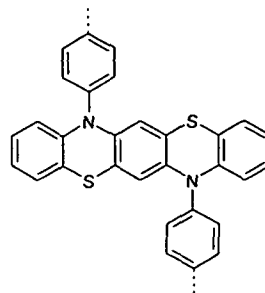
30

35

5

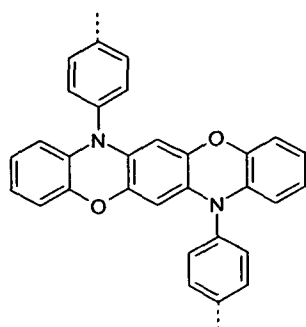


Formel (89)

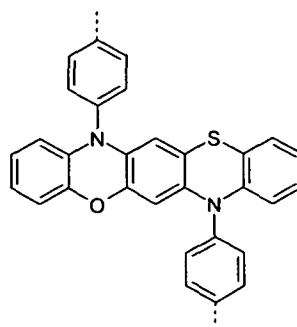


Formel (90)

10



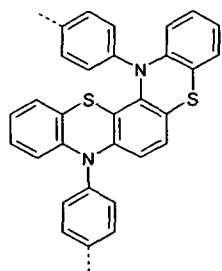
Formel (91)



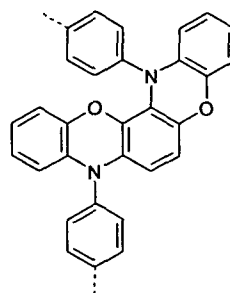
Formel (92)

15

20



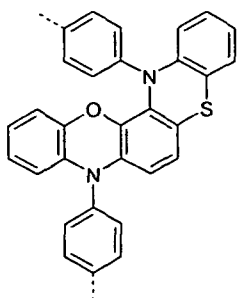
Formel (93)



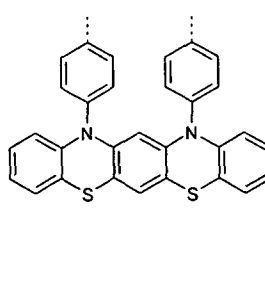
Formel (94)

25

30

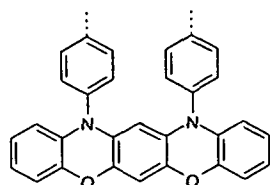


Formel (95)

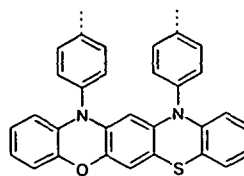


Formel (96)

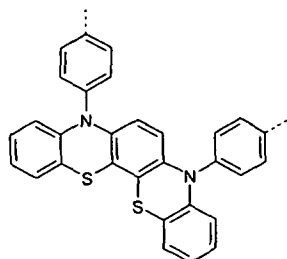
35



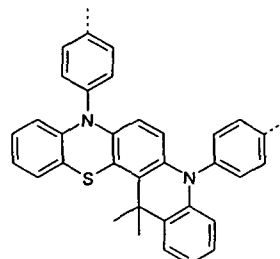
Formel (97)



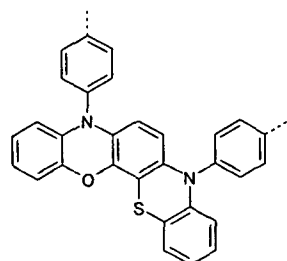
Formel (98)



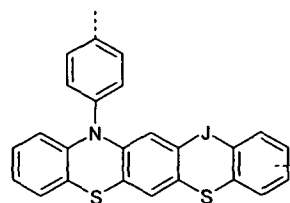
Formel (99)



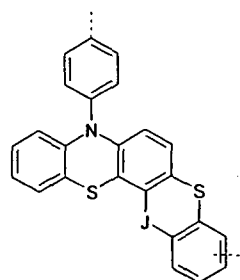
Formel (100)



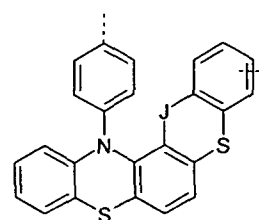
Formel (101)



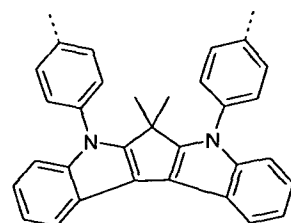
Formel (102)



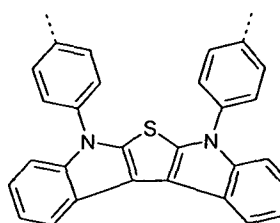
Formel (103)



Formel (104)

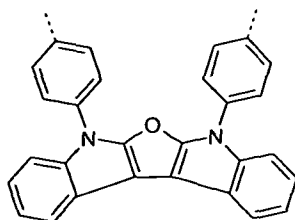


Formel (105)



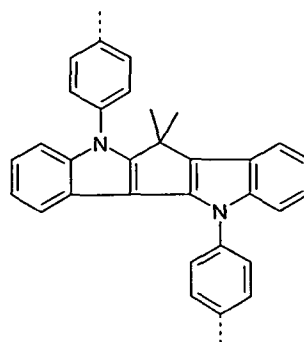
Formel (106)

5



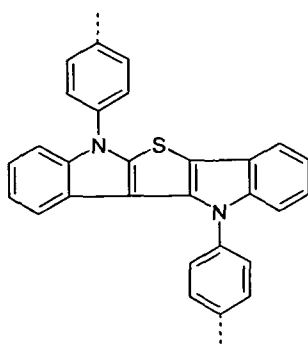
Formel (107)

10



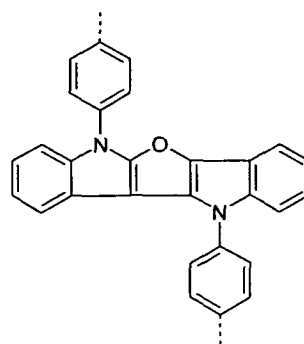
Formel (108)

15



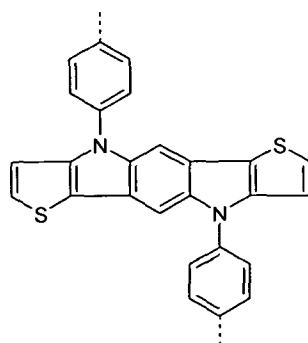
Formel (109)

20



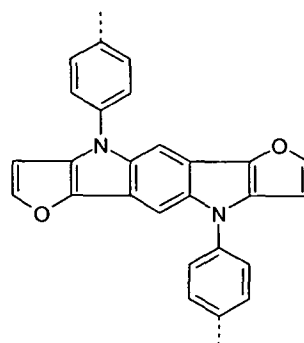
Formel (110)

25



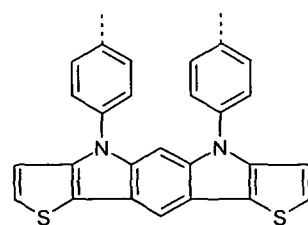
Formel (111)

30



Formel (112)

35



Formel (113)

- In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform beträgt der Anteil der Einheiten der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, im Copolymer weniger als 100 mol%, bevorzugt bis 95 mol%, besonders bevorzugt bis 80 mol% und insbesondere bis 60 mol%. Ebenfalls in einer bevorzugten Ausführung
- 5 form beträgt der Anteil der Einheiten der Formel (1) im Copolymer mindestens 0,01 mol%, bevorzugt mindestens 1 mol%, besonders bevorzugt mindestens 10 mol% und insbesondere mindestens 30 mol%.
- 10 Die zahlenmittlere Molekülmasse M_n des erfindungsgemäßen Copolymers liegt bevorzugt im Bereich 4000 bis 2000000 g/mol, mehr bevorzugt 5000 bis 1500000 g/mol, am meisten bevorzugt 6000 bis 1000000 g/mol. Die Bestimmung der zahlenmittlere Molekülmasse M_n erfolgt über GPC (Gel-permeationschromatographie) mit internen Polystyrolstandard.
- 15 Die Copolymere können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein, bevorzugt konjugiert. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Copolymere einer Segment gemäß Struktur (V) bis (IX). In den Strukturen können die Struktureinheiten der Formel (1), bevorzugt mit
- 20 $k = 1$, bis (113) sowohl 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 einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Copolymer verzweigt sein. In verzweigten Strukturen
- 25 können beispielsweise drei oder mehrere Struktureinheiten der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, über eine trivalente oder höhervalente Gruppe, beispielsweise über eine trivalente oder höhervalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, zu einem verzweigten Cooligomer oder Copolymer verknüpft sein. Das Copolymer kann aber auch weitere, normal
- 30 linear konjugierte Segmente enthalten.
- Im Falle der teilkonjugierten Copolymere kann es sich bevorzugt um statistische Copolymere oder Blockcopolymere aus der erfindungsgemäßen Struktureinheit und mindestens einer weiteren Monomereinheit
- 35 handeln. Welche Gruppen als weitere Monomereinheit eingesetzt werden

können wird weiter unten beschrieben. Im Fall der teilkonjugierten Copolymere trägt mindestens eine der weiteren Struktureinheiten (Monomereinheiten), die von der erfindungsgemäßen Struktureinheit verschieden ist, dazu bei, dass das Copolymer zumindest in Teilen ein konjugiertes System bildet.

Im Falle der nicht-konjugierten Copolymere kann das Copolymer auch ein statistisches oder alternierendes Copolymer oder Blockcopolymer aus der Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, und mindestens einer weiteren Monomereinheit, die von den erfindungsgemäßen Struktureinheiten verschieden sind, sein. Im Fall des statistischen Copolymers und des Blockcopolymers sind die weiteren Struktureinheiten vorzugsweise Einheiten, die selbst nicht konjugiert sind. Geeignete nicht konjugierte Struktureinheiten sind beispielweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearem oder verzweigtem Alkylen, Cycloalkylen, Alkylsilylen, Silylen, Arylsilylen, Alkylalkoxyalkylen, Arylalkoxyalkylen, Alkylthioalkylen, Sulfon, Alkylensulfon, Sulfonoxid, Alkylensulfonoxid, wobei die Alkylengruppe jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12 C-Atomen aufweist und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, Alkyl, Heteroalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl ersetzt sein können.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Copolymer ein konjugiertes Polymer. Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall ein abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, daß natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugierte Polymere" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Daher werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Struktureinheiten der allgemeinen Formel (1) nicht als konjugationsunterbrechend angesehen. Gleiches gilt auch wenn eine

oder mehrere metallorganische Komplexe in das Copolymer integriert werden. Man kann mittels quantenchemischer Berechnungen die Delokalisierung der Elektronen innerhalb des Copolymers an Modellverbindungen (bspw. Monomer, Dimer und Trimer) qualitativ beurteilen.

5 Durch die weiter unten beschriebene Methode zur Berechnung von Singulett und Triplett-Niveaus erhält man neben diesen Energieniveaus auch die Lage, Form und Verteilung von zweier wichtiger Molekülorbitale, nämlich des HOMO und LUMO. Im Sinne dieser Erfindung soll ein Atom X nicht konjugationsunterbrechend sein, wenn sich entweder das HOMO
10 oder das LUMO über das Atom X erstreckt.

Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten neben einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, noch mindestens eine weitere Struktureinheit, die von der Struktureinheit der Formel (1)
15 verschieden ist. Dies sind u. a. solche, wie sie in der WO 02/077060 A1 und in der WO 2005/014689 A2 offenbart und umfangreich aufgelistet sind. Diese werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

20

Gruppe 1: Lochinjektions- und/oder Lochtransportmaterialien (HIM/HTM);

25

Gruppe 2: Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportmaterialien (EIM/ETM);

Gruppe 3: Fluoreszenz-Emitter oder Singulett Emitter;

30

Gruppe 4: Phosphoreszenz-Emitter oder Triplett Emitter;

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

35

Gruppe 6: Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere/Copolymere beeinflussen;

Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone (Grundgerüst) verwendet werden;

5 Gruppe 8: Einheiten, welche die filmmorphologischen und/oder die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Polymere/Copolymere beeinflussen.

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

15 Geeignete HIM oder HTM (Gruppe 1) sind vorzugsweis ausgewählt aus Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugs-
weise führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Co-
polymer von mehr als -5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt
20 von mehr als -5.5 eV.

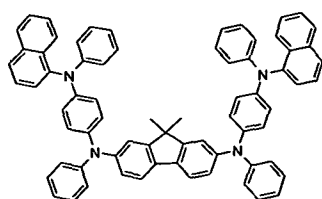
25 Weitere geeignete HTM- oder HIM-Einheiten sind beispielsweise die in Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 offenbarten Verbindungen oder andere Materialien, wie sie gemäß dem Stand der Technik in die Lochtransportsschichten oder Lochinjektionsschichten eingesetzt werden.

30 Beispiele für bevorzugte HTM- oder HIM-Einheiten, die in erfindungsgemäßen Verbindungen oder Polymere oder Oligomere eingebunden werden können, sind Indenofluorenamine und Derivate (z. B. gemäß WO 2006/122630 oder WO 2006/100896), die in EP 1661888 offenbarten Aminderivate, Hexaazatriphenylenderivate (z. B. WO 2001/049806), Aminderivate mit kondensierten Aromaten (z. B. gemäß US 5,061,569),
35 die in WO 95/09147 offenbarten Aminderivate, Monobenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 2008/006449), Dibenzoindenofluorenamine (z. B. gemäß WO 2007/140847) oder Piperidinderivate (z. B. gemäß

DE 102009005290). Weiterhin geeignete Lochtransport- und Lochinjektionsmaterialien sind Derivate der oben abgebildeten Verbindungen, wie sie in JP 2001/226331, EP 676461, EP 650955, WO 2001/049806, US 4780536, WO 98/30071, EP 891121, EP 1661888, JP 2006/253445, EP 650955, WO 2006/073054 und US 5061569 offenbart werden.

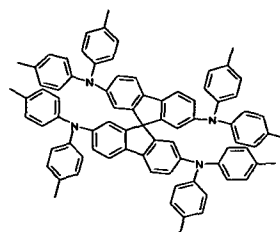
Bevorzugte HTM- oder HIM-Einheiten sind weiterhin beispielsweise die folgenden Materialien.

10



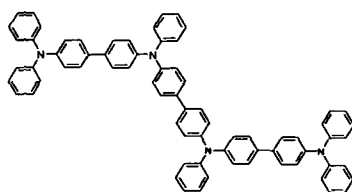
Formel (114)

15

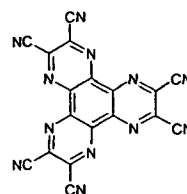


Formel (115)

20

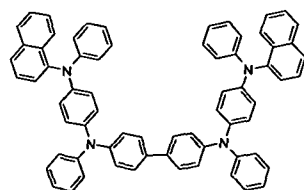


Formel (116)

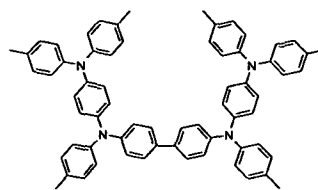


Formel (117)

25

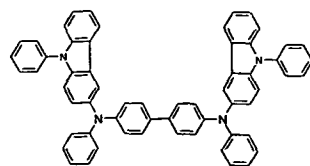


Formel (118)

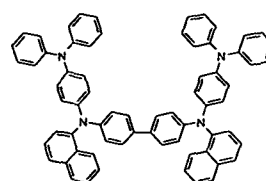


Formel (119)

30

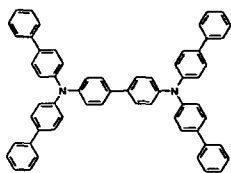


Formel (120)



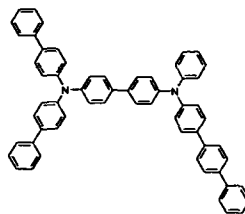
Formel (121)

35

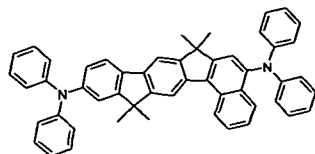


5

Formel (122)

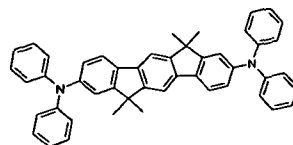


Formel (123)

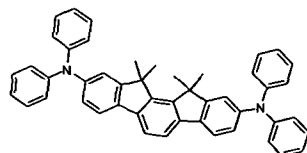


10

Formel (124)

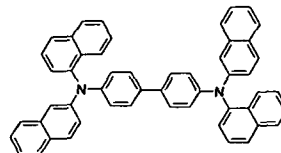


Formel (125)

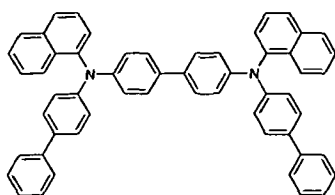


15

Formel (126)

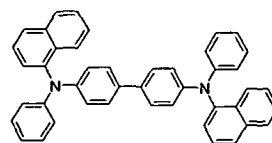


Formel (127)

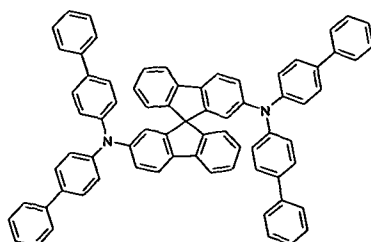


20

Formel (128)

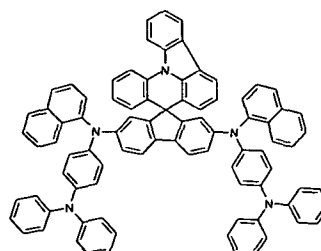


Formel (129)



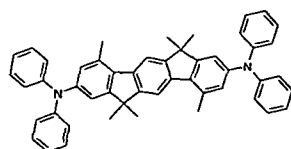
25

Formel (130)



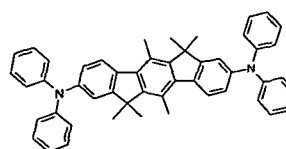
30

Formel (131)

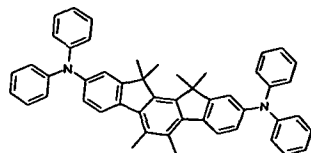


35

Formel (132)



Formel (133)



Formel (134)

5

10

15

Geeingente EIM oder ETM (Gruppe 2) sind vorzugsweis ausgewählt aus Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Einheiten im Copolymer zu einem LUMO von weniger als -1.9 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -2.5 eV.

20

Es kann der Fall sein, dass das Copolymer verschiedene Farben, wie zum bespiele Rot, Grün und weiß, emittieren soll. Dies kann durch den Einbau unterschiedlicher Emitter in das Copolymer realisiert werden.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Emitter ein Singulett Emitter, insbesondere wenn eine blaue Emission erwünscht ist. Ein Singulett-Emitter im Sinne dieser Erfindung ist eine Verbindung, welche Licht aus einem angeregten Singulett-Zustand emittiert.

30

Im Kontext der vorliegenden Erfindung haben die Begriffe Singulett Emitter, Singulett Dotanden, fluoreszierende Emitter und fluoreszierende Dotanden dieselbe Bedeutung.

35

Geeignete Dotanden sind ausgewählt aus der Klasse der Monostyrylamine, der Distyrylamine, der Tristyrylamine, der Tetrastyrylamine, der Styrylphosphine, der Styrylether und der Arylamine. Unter einem Monostyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die eine substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppe und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Distyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die zwei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Unter einem Tristyrylamin wird

eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält.

Unter einem Tetrastyrylamin wird eine Verbindung verstanden, die vier substituierte oder unsubstituierte Styrylgruppen und mindestens ein, bevorzugt aromatisches, Amin enthält. Die Styrylgruppen sind besonders bevorzugt Stilbene, die auch noch weiter substituiert sein können. Entsprechende Phosphine und Ether sind in Analogie zu den Aminen definiert.

Unter einem Arylamin bzw. einem aromatischen Amin im Sinne dieser Erfindung wird eine Verbindung verstanden, die drei substituierte oder unsubstituierte aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme direkt an den Stickstoff gebunden enthält. Bevorzugt ist mindestens eines dieser aromatischen oder heteroaromatischen Ringsysteme ein kondensiertes Ringsystem, bevorzugt mit mindestens 14 aromatischen Ringatomen.

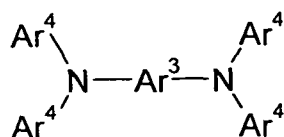
Bevorzugte Beispiele hierfür sind aromatische Anthracenamine, aromatische Anthracendiamine, aromatische Pyrenamine, aromatische Pyrendiamine, aromatische Chrysenamine oder aromatische Chrysendiamine.

Unter einem aromatischen Anthracenamin wird eine Verbindung verstanden, in der eine Diarylaminogruppe direkt an eine Anthracengruppe gebunden ist, vorzugsweise in 2- oder in 9-Position. Unter einem aromatischen Anthracendiamin wird eine Verbindung verstanden, in der zwei Diarylaminogruppen direkt an eine Anthracengruppe gebunden sind, vorzugsweise in 2,6- oder 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 Dotanden sind gewählt aus Indenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2006/122630, Benzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2008/006449, und Dibenzoindenofluorenaminen bzw. -diaminen, beispielsweise gemäß WO 2007/140847. Beispiele für Dotanden aus der Klasse der Styrylamine sind substituierte oder unsubstituierte Tristilbenamine oder die Dotanden, die in den Patentanmeldungen WO 2006/000388, WO 2006/058737, WO 2006/000389, WO 2007/065549 und WO 2007/115610 beschrieben sind. Weiterhin bevorzugt sind überbrückte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. die

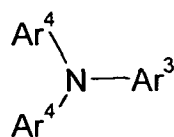
in WO 2010/012328 offenbarten Verbindungen.

Bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind die Verbindungen der folgenden Formeln (135) und (136)

5



Formel (135)



Formel (136)

10

wobei für die verwendeten Symbole gilt:

Ar^3 ist eine kondensierte Aryl- bzw. Heteroarylgruppe bzw. ein kondensiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 10 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

15

Ar^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann; dabei können auch zwei Reste Ar^4 , welche an dasselbe Stickstoffatom binden, durch eine Einfachbindung oder eine Brücke, ausgewählt aus $\text{B}(\text{R}^2)$, $\text{C}(\text{R}^2)_2$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NR}^2$, $\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)_2$, O , S , $\text{S}=\text{O}$, SO_2 , $\text{N}(\text{R}^2)$, $\text{P}(\text{R}^2)$ und $\text{P}(=\text{O})\text{R}^2$, miteinander verknüpft sein;

25

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H , D , F , Cl , Br , I , CHO , $\text{N}(\text{R}^3)_2$, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^3$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^3$, $\text{CR}^3=\text{C}(\text{R}^3)_2$, CN , NO_2 , $\text{Si}(\text{R}^3)_3$, $\text{B}(\text{OR}^3)_2$, $\text{B}(\text{R}^3)_2$, $\text{B}(\text{N}(\text{R}^3)_2)_2$, OSO_2R^3 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkynylgruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei die Alkyl-, Alkoxy-, Thioalkoxy-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^3$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{Si}(\text{R}^3)_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{NR}^3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O , S oder CONR^3 ersetzt

35

sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R² auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

10

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer, aromatischer und/oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, in dem auch H-Atome durch D, CN oder F ersetzt sein können; dabei können zwei oder mehrere benachbarte Substituenten R³ auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar³ eine kondensierte Arylgruppe bzw. ein kondensiertes aromatisches Ringsystem.

Bevorzugte kondensierte Arylgruppen bzw. aromatische Ringsysteme Ar³ sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Anthracen, Pyren, Fluoranthren, Naphthacen, Chrysen, Benzanthracen, Benzofluoren, Triphenylen, Perylen, cis- oder trans-Monobenzoindenofluoren und cis- oder trans-Dibenzoindenofluoren, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein können.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Ar⁴ ein aromatisches Ringsystem. Bevorzugte aromatische Ringsysteme Ar⁴ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, 2-Fluorenyl oder 2-Spirobifluorenyl, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R² substituiert sein können.

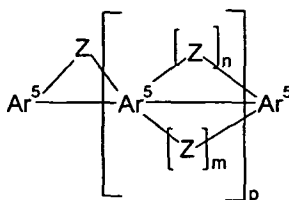
30

Bevorzugte Reste R² sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, D, F, CN, geradkettigen

35

Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen oder verzweigten Alkylgruppen mit 3 bis 10 C-Atomen.

Weitere bevorzugte fluoreszierende Dotanden sind die Verbindungen der folgenden Formel (137).



Formel (137)

wobei R² die oben genannte Bedeutung aufweist und für die weiteren verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Ar⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, die mit einem oder mehreren Resten R² substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe Ar⁵ für eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 10 bis 30 aromatischen Ringatomen steht;

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus BR², C(R²)₂, Si(R²)₂, C=O, C=NR², C=C(R²)₂, O, S, S=O, SO₂, NR², PR² und P(=O)R²;

m, n ist 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass m + n = 1 ist;

p ist 1, 2 oder 3;

dabei bilden jeweils zwei Gruppen Ar⁵ und Z zusammen einen Fünfring oder einen Sechsring, bevorzugt jeweils ein Fünfring.

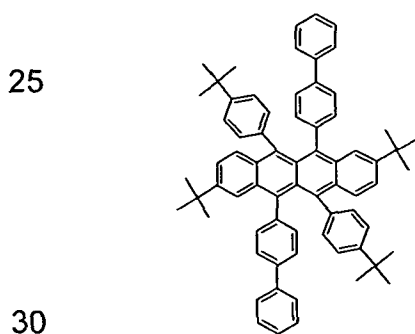
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Summe aller π-Elektronen der Gruppen Ar⁵ mindestens 28, wenn p = 1 ist, und

beträgt mindestens 34, wenn $p = 2$ ist, und beträgt mindestens 40, wenn $p = 3$ ist.

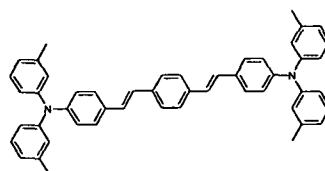
5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe Ar^5 für eine kondensierte Arylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Pyren, Fluoranthen, Naphthacen, Chrysen, Benzanthracen, Benzphenanthren und Triphenylen und die anderen beiden Gruppen Ar^5 stehen gleich oder verschieden bei jedem Auftreten
10 für eine Arylgruppe mit 6 mit 18 C-Atomen, bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für Phenyl oder Naphthyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus der Gruppe
15 bestehend aus $C(R^2)_2$, $C=O$, NR^2 , O und S, besonders bevorzugt gleich oder verschieden bei jedem Auftreten $C(R^2)_2$ oder NR^2 , ganz besonders bevorzugt $C(R^2)_2$.

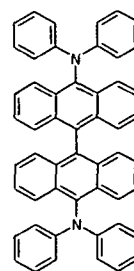
Geeignete fluoreszierende Dotanden sind weiterhin die im Folgenden
20 abgebildeten Strukturen, sowie die in JP 06/001973, WO 2004/047499, WO 2006/098080, WO 2007/065678, US 2005/0260442 und WO 2004/092111 offenbarten Strukturen.



Formel (138)

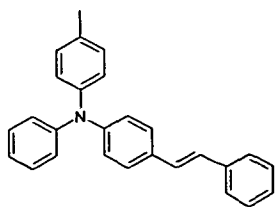


Formel (139)

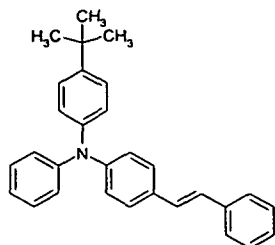


Formel (140)

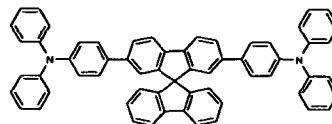
5



Formel (141)

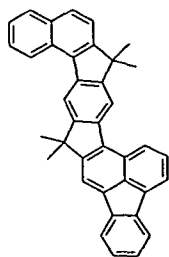


Formel (142)

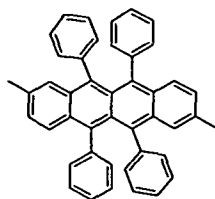


Formel (143)

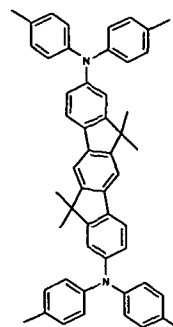
10



Formel (144)



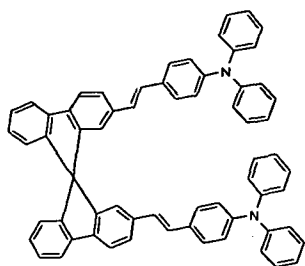
Formel (145)



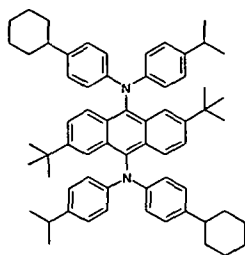
Formel (146)

15

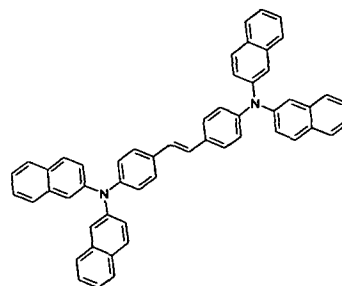
20



Formel (147)



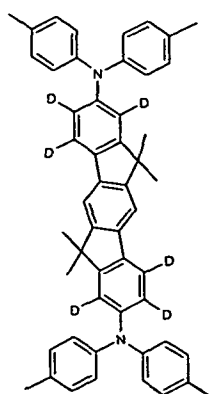
Formel (148)



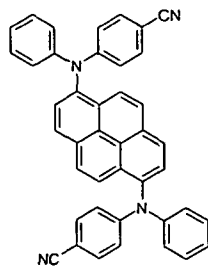
Formel (149)

25

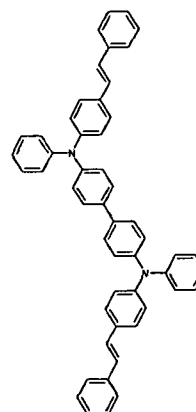
30



Formel (150)



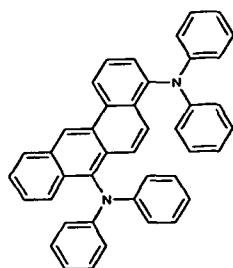
Formel (151)



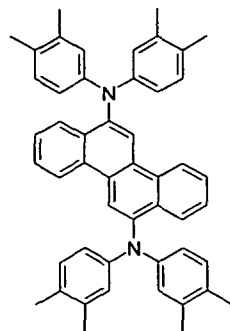
Formel (152)

35

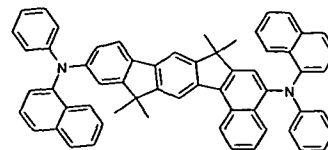
5



Formel (153)

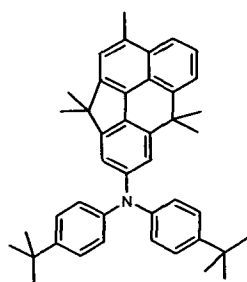


Formel (154)

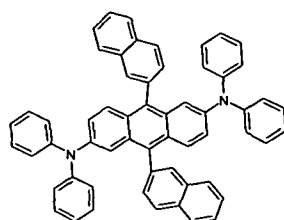


Formel (155)

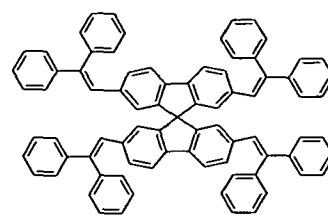
10



Formel (156)



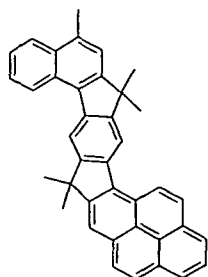
Formel (157)



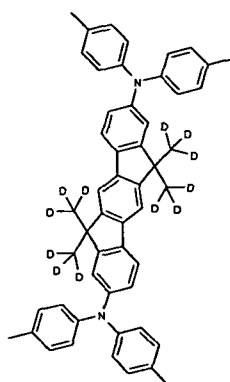
Formel (158)

15

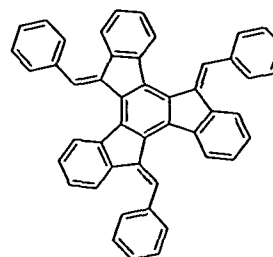
20



Formel (159)



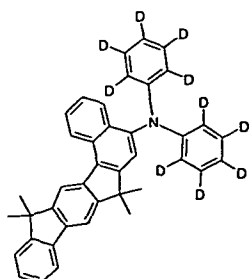
Formel (160)



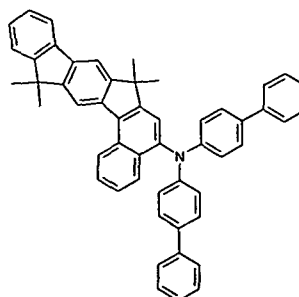
Formel (161)

25

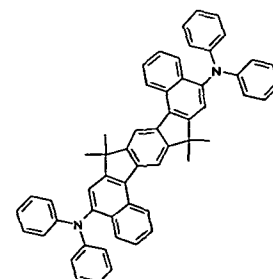
30



Formel (162)



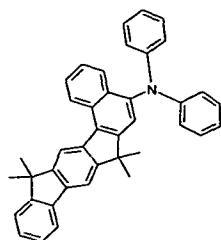
Formel (163)



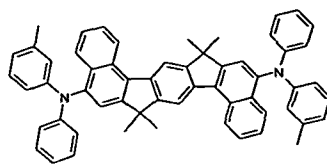
Formel (164)

35

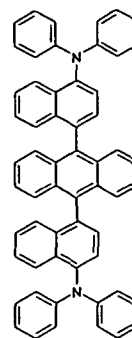
5



Formel (165)

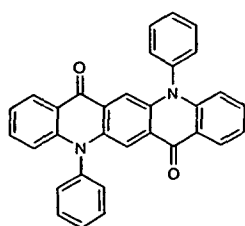


Formel (166)

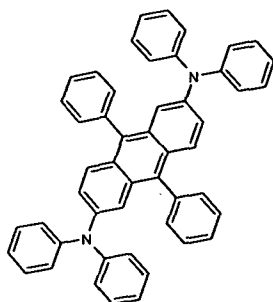


Formel (167)

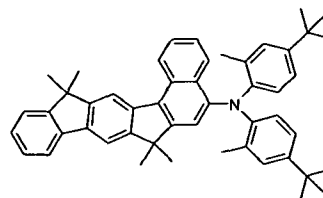
10



Formel (168)



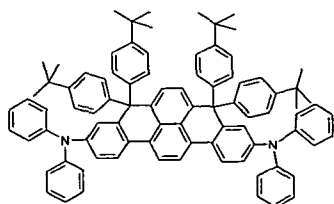
Formel (169)



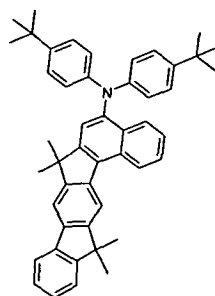
Formel (170)

15

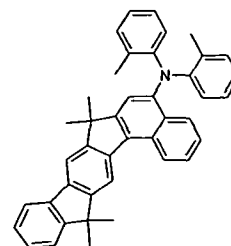
20



Formel (171)



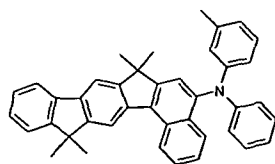
Formel (172)



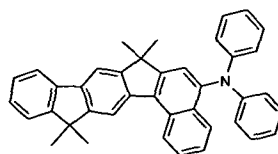
Formel (173)

25

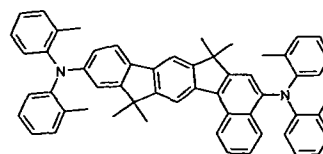
30



Formel (174)

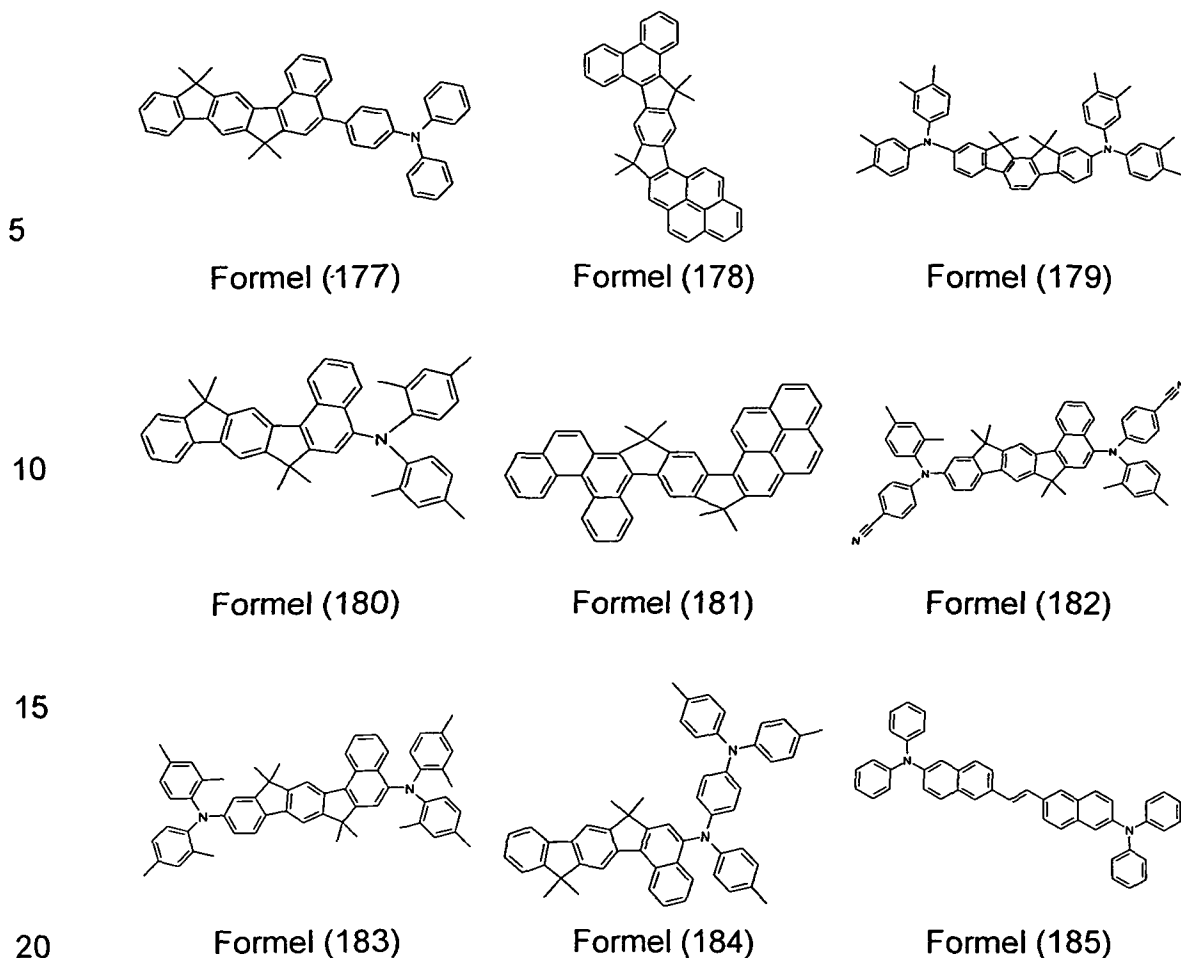


Formel (175)



Formel (176)

35



In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vor-
 liegenden Erfindung ist die Emitter-Einheit ein Triplett Emitter, insb-
 25ondere wenn eine hoch effiziente Emission von rotem oder grünen Licht
 erwünscht ist.

Bei einem Triplett-Emitter, auch als phosphoreszierende Verbindung
 bekannt, wird eine Verbindung verstanden, die Lumineszenz aus einem
 30angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität zeigt, also ein Spin-
 zustand größer als 1, insbesondere aus einem angeregten Triplett-
 Zustand oder aus einem MLCT-Mischzustand. Als phosphoreszierende
 Verbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter
 Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und
 35außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahlen größer als 38 und
 kleiner als 84, besonders bevorzugt größer als 56 und kleiner als 80

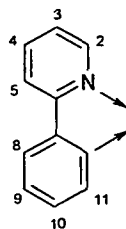
enthalten. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-Emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, insbesondere Verbindungen, die Iridium, Platin oder Kupfer enthalten. Beispiele
5 der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/7065, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie
10 dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst der phosphoreszierende Emitter vorzugsweise eine metallorganische Verbindungseinheit, bzw. stellt eine metallorganische Verbindungseinheit dar. Die
15 metallorganische Verbindungseinheit ist vorzugsweise eine metallorganische Koordinationsverbindung. Unter einer metallorganischen Koordinationsverbindung versteht man eine Verbindung mit einem Metallatom oder -ion im Zentrum der Verbindung umgeben von einer organischen Verbindung als Ligand. Eine metallorganische Koordinationsverbindung ist
20 zudem dadurch charakterisiert, dass ein Kohlenstoffatom des Ligands über eine Koordinationsbindung an das Zentralmetall bindet.

Des Weiteren bevorzugt ist, dass der organische Ligand ein Chelatligand ist. Unter einem Chelatligand versteht man einen zwei- oder mehr-
25 zähnigen Ligand, der entsprechend über zwei oder mehr Atome an das Zentralmetall binden kann.

Vorzugsweise umfasst der organische Ligand eine Einheit (im folgenden als Ligandeneinheit bezeichnet), die durch die folgende Formel (186) dargestellt ist:

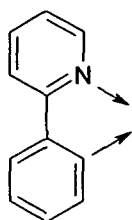
30



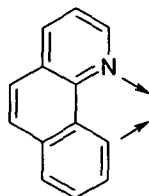
Formel (186)

wobei die Atome, von denen die Pfeile wegdeuten, an das Metallatom koordiniert sind, und die Ziffern 2 bis 5 und 8 bis 11 lediglich eine Nummerierung zur Unterscheidung der C-Atome darstellt. Die organische Ligandeneinheit der Formel (186) kann anstelle von Wasserstoff an den Positionen 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 und 11 unabhängig voneinander einen Substituenten aufweisen, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C₁₋₆-alkyl, C₆₋₂₀-aryl, 6- bis 14-gliedrigem Heteroaryl und weiteren Substituenten besteht.

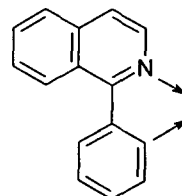
Bevorzugte Beispiele der Liganden gemäß Formel (186) sind die folgenden Verbindungen (187) bis (195):



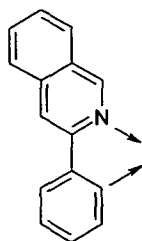
Formel (187)



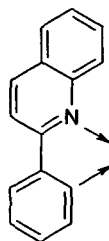
Formel (188)



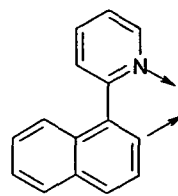
Formel (189)



Formel (190)

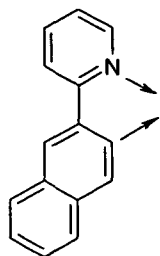


Formel (191)

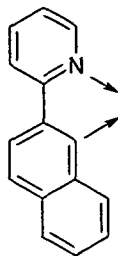


Formel (192)

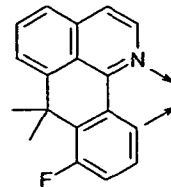
5



Formel (193)



Formel (194)



Formel (195)

10

Stärker bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen (187), (189) und (195).

Das Metallzentrum der organischen Koordinationsverbindung ist vorzugsweise ein Metallatom in der Oxidationsstufe 0.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Metallzentrum Pt oder Ir. Ist das Metallzentrum Pt, so weist es vorzugsweise die Koordinationszahl 4 auf. Im Fall von Ir als Metallzentrum ist die Koordinationszahl vorzugsweise 6.

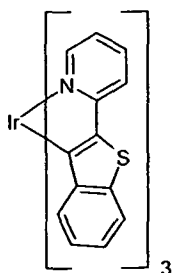
20

Des Weiteren ist es bevorzugt, dass Pt von zwei Ligand-Einheiten der Formel (186) und Ir von drei Ligand-Einheiten der Formel (186) auf die oben angegebene Weise koordiniert ist.

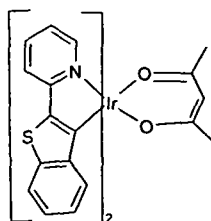
25

Beispiele für geeignete phosphoreszierende Verbindungen oder Gruppe sind im Folgenden aufgeführt.

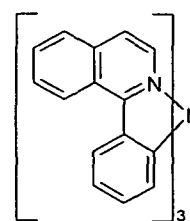
30



Formel (196)



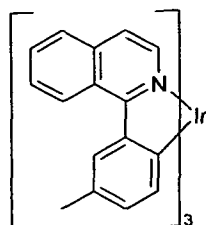
Formel (197)



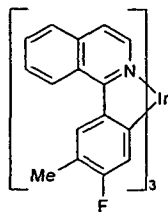
Formel (198)

35

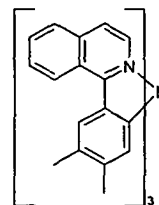
5



Formel (199)

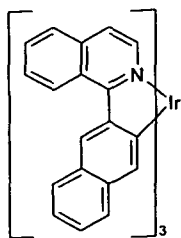


Formel (200)

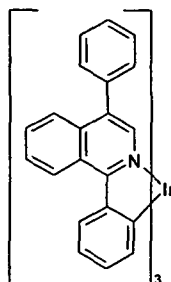


Formel (201)

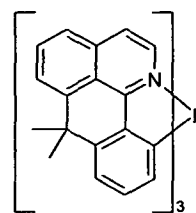
10



Formel (202)

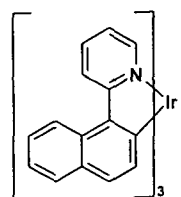


Formel (203)

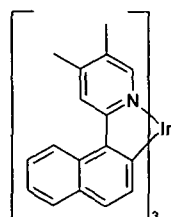


Formel (204)

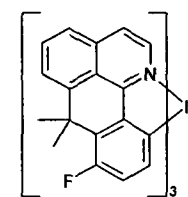
15



Formel (205)



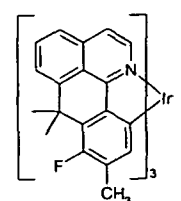
Formel (206)



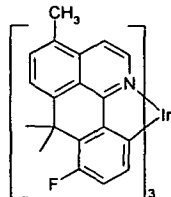
Formel (207)

20

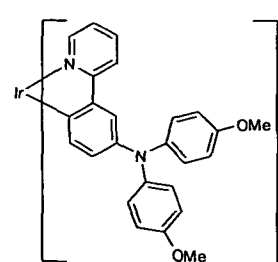
25



Formel (202)



Formel (203)

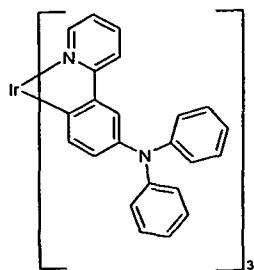


Formel (204)

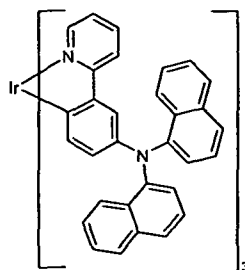
30

35

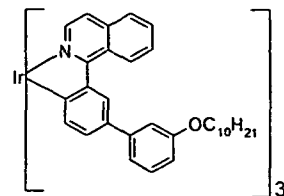
5



Formel (208)

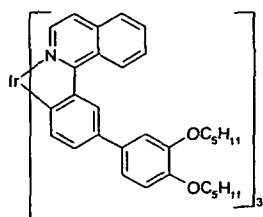


Formel (209)

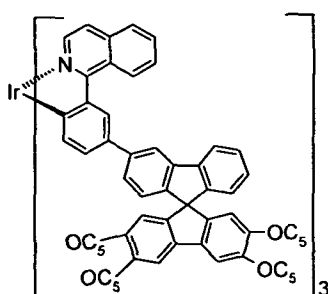


Formel (210)

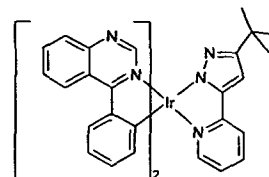
10



Formel (211)

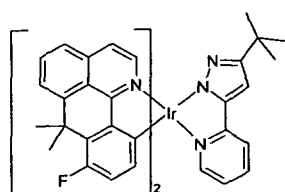


Formel (212)

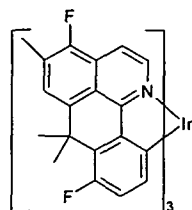


Formel (213)

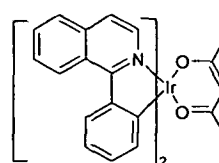
15



Formel (214)

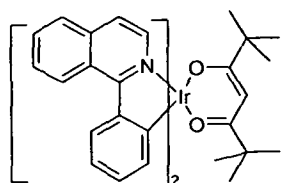


Formel (215)

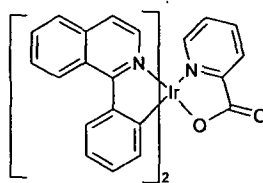


Formel (216)

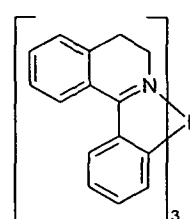
20



Formel (217)

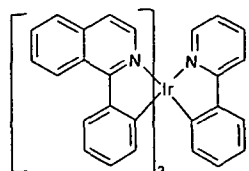


Formel (218)

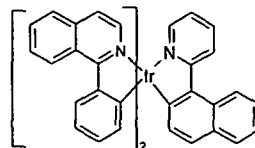


Formel (219)

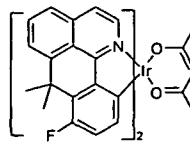
30



Formel (220)



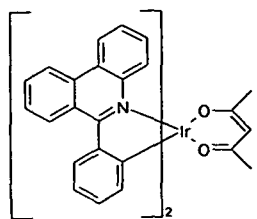
Formel (221)



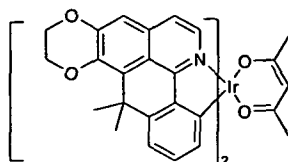
Formel (222)

35

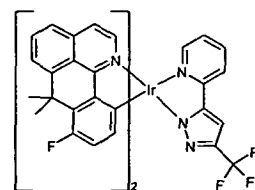
5



Formel (223)

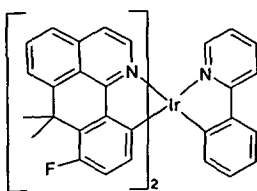


Formel (224)

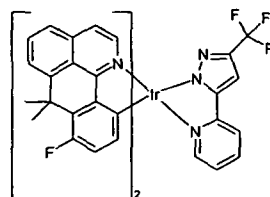


Formel (225)

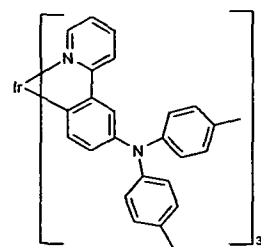
10



Formel (226)

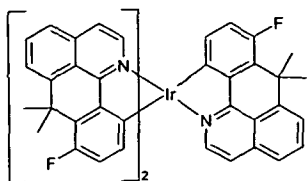


Formel (227)

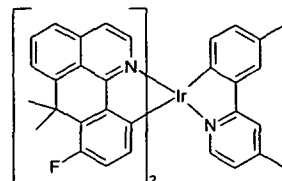


Formel (228)

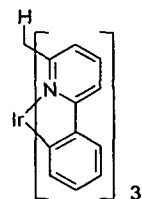
15



Formel (229)

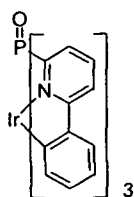


Formel (230)

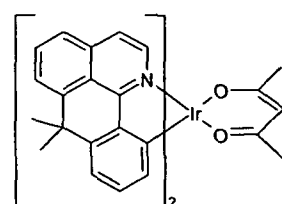


Formel (231)

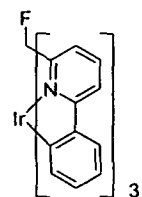
20



Formel (232)

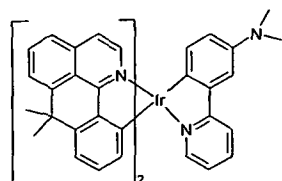


Formel (233)

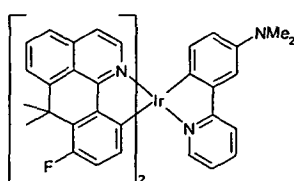


Formel (234)

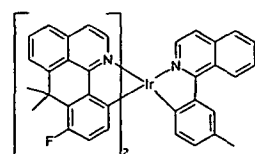
25



Formel (235)



Formel (236)

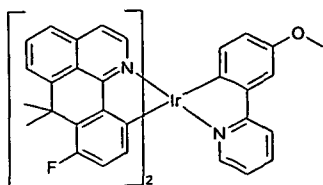


Formel (237)

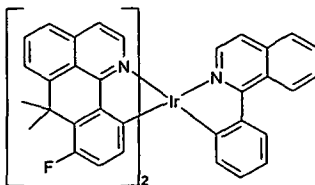
30

35

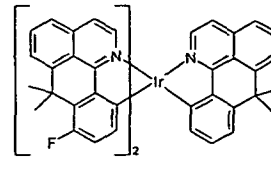
- 48 -



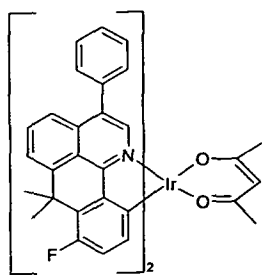
Formel (238)



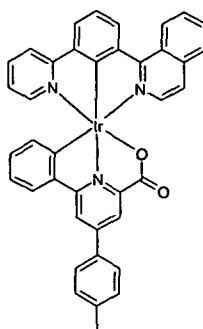
Formel (239)



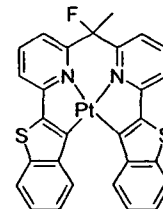
Formel (240)



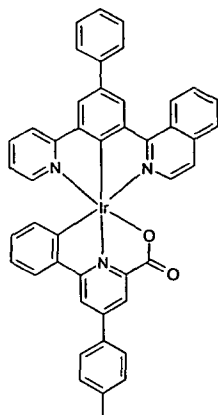
Formel (241)



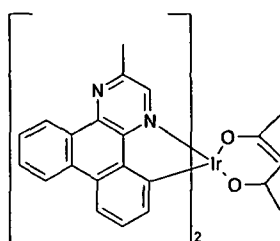
Formel (242)



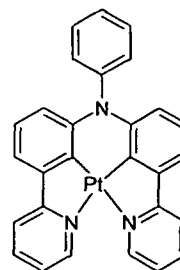
Formel (243)



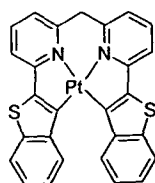
Formel (244)



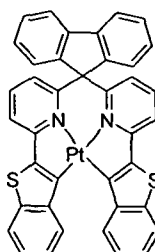
Formel (245)



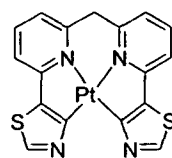
Formel (246)



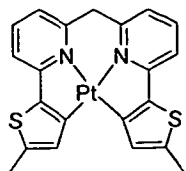
Formel (247)



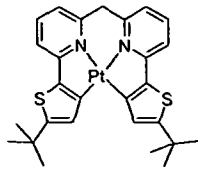
Formel (248)



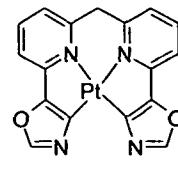
Formel (249)



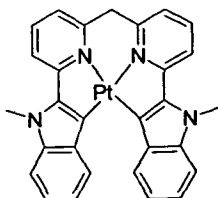
Formel (250)



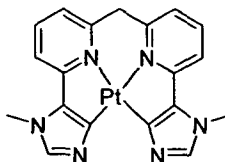
Formel (251)



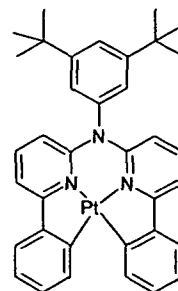
Formel (252)



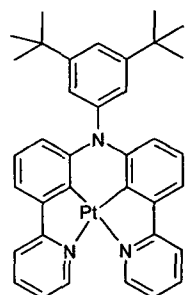
Formel (253)



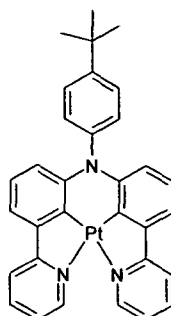
Formel (254)



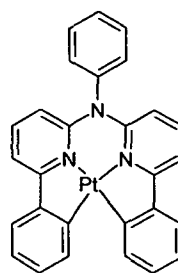
Formel (255)



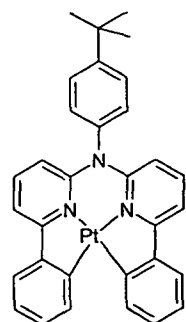
Formel (256)



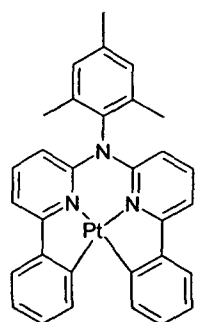
Formel (257)



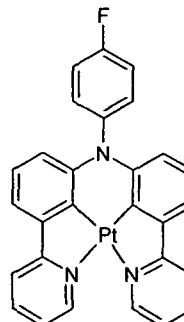
Formel (258)



Formel (259)



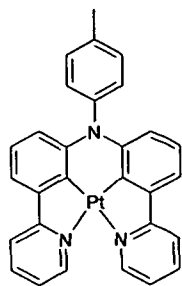
Formel (260)



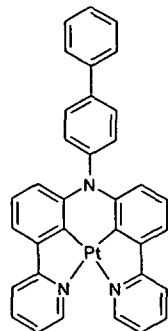
Formel (261)

- 50 -

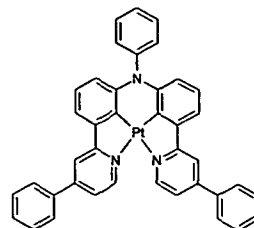
5



Formel (262)

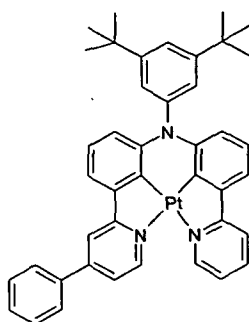


Formel (263)

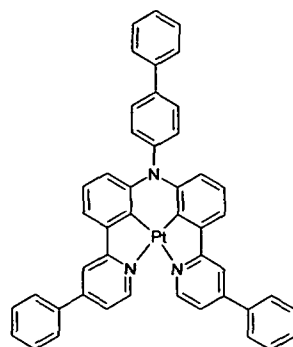


Formel (264)

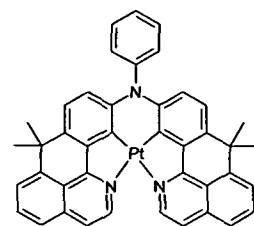
10



Formel (265)



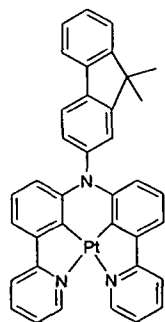
Formel (266)



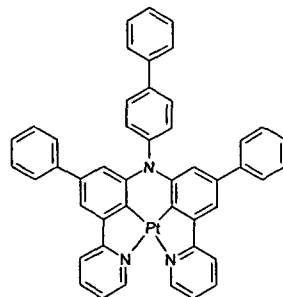
Formel (267)

15

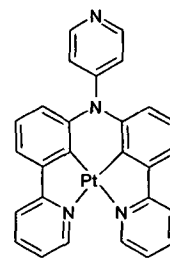
20



Formel (268)



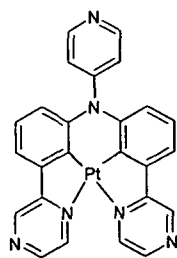
Formel (269)



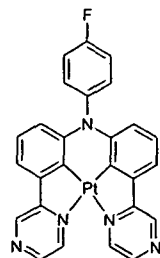
Formel (270)

25

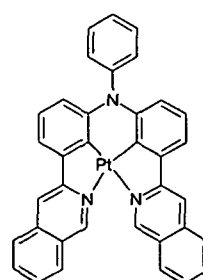
30



Formel (271)

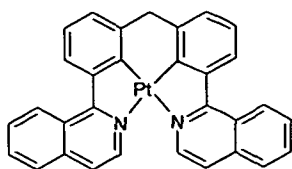


Formel (272)

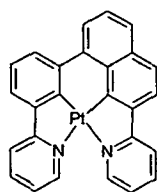


Formel (273)

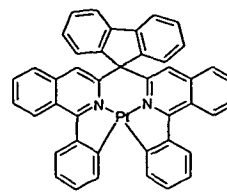
35



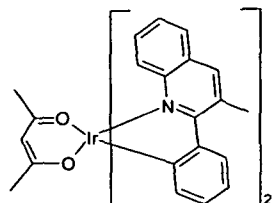
Formel (274)



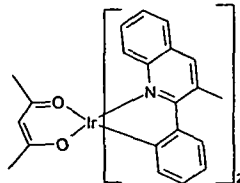
Formel (275)



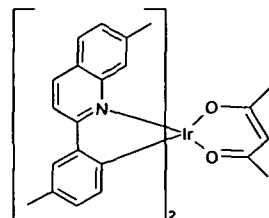
Formel (276)



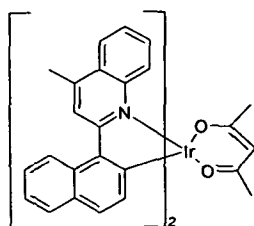
Formel (277)



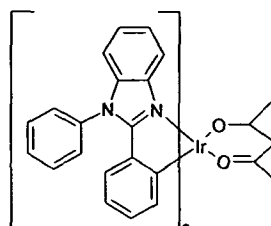
Formel (278)



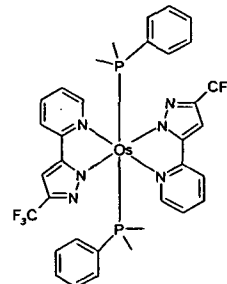
Formel (279)



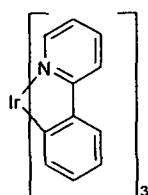
Formel (280)



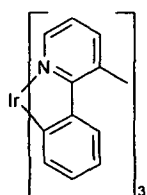
Formel (281)



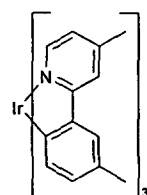
Formel (282)



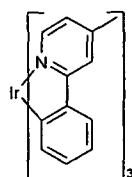
Formel (283)



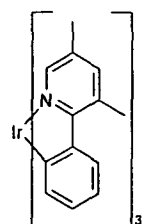
Formel (284)



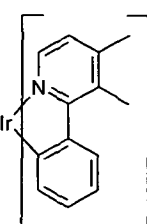
Formel (285)



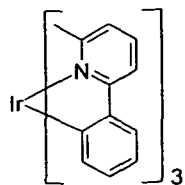
Formel (286)



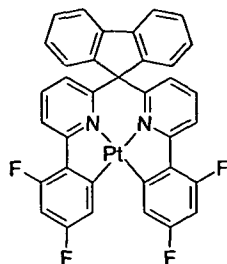
Formel (287)



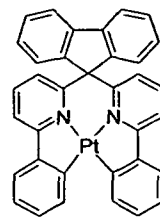
Formel (288)



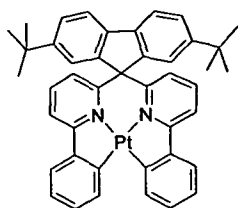
Formel (289)



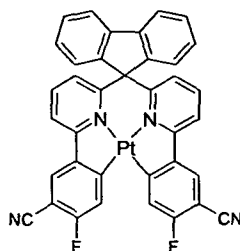
Formel (290)



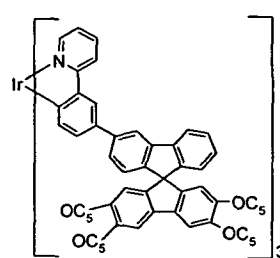
Formel (291)



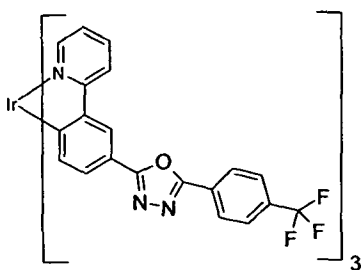
Formel (292)



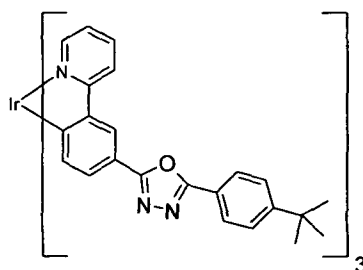
Formel (293)



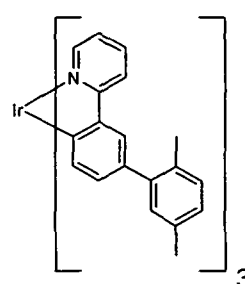
Formel (294)



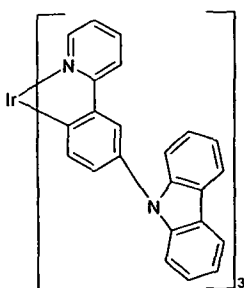
Formel (295)



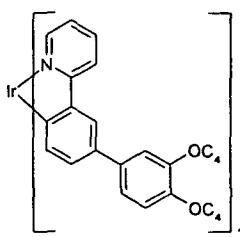
Formel (296)



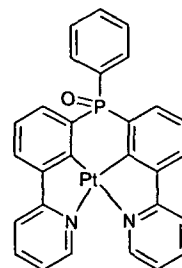
Formel (297)



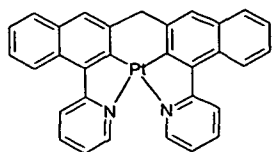
Formel (298)



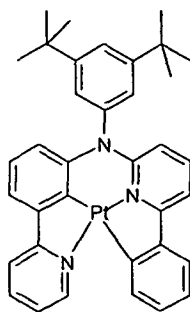
Formel (299)



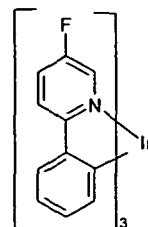
Formel (300)



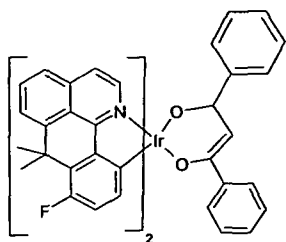
Formel (301)



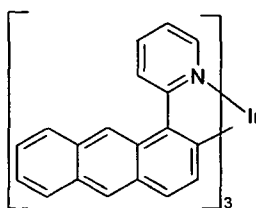
Formel (302)



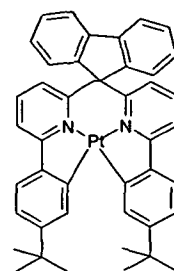
Formel (303)



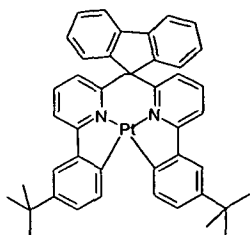
Formel (304)



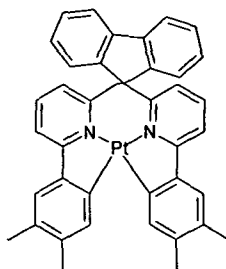
Formel (305)



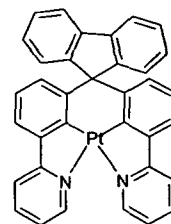
Formel (306)



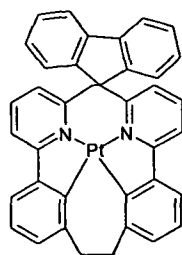
Formel (307)



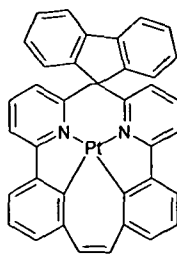
Formel (308)



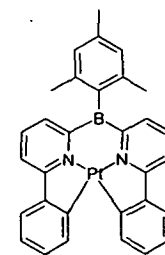
Formel (309)



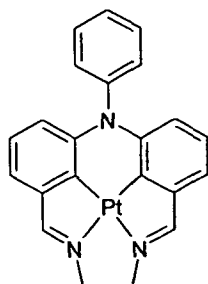
Formel (310)



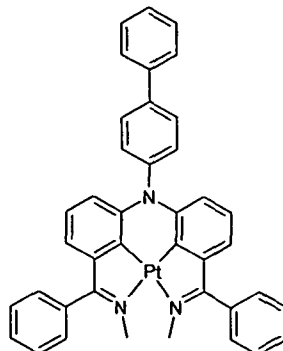
Formel (311)



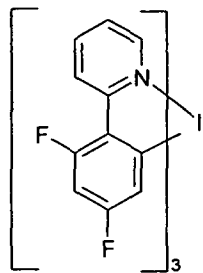
Formel (312)



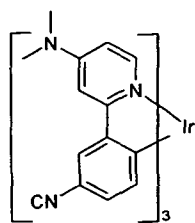
Formel (313)



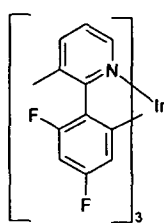
Formel (314)



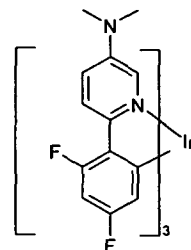
Formel (315)



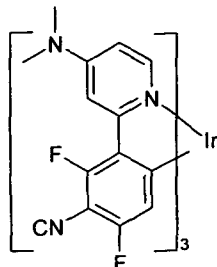
Formel (316)



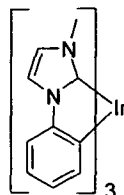
Formel (317)



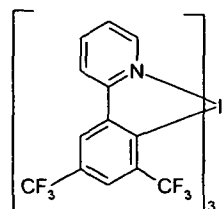
Formel (318)



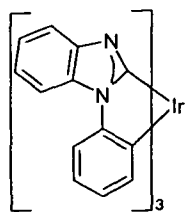
Formel (319)



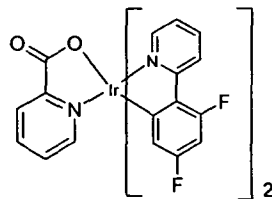
Formel (320)



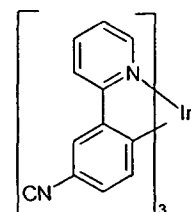
Formel (321)



Formel (322)

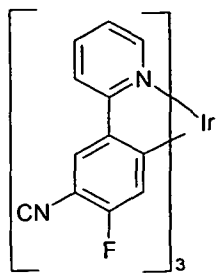


Formel (323)

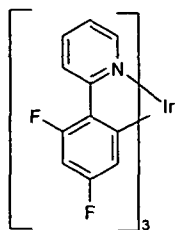


Formel (324)

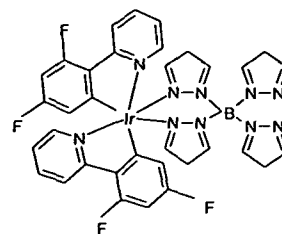
5



Formel (325)

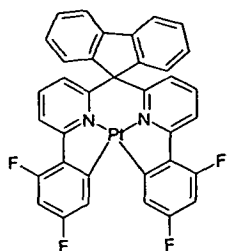


Formel (326)

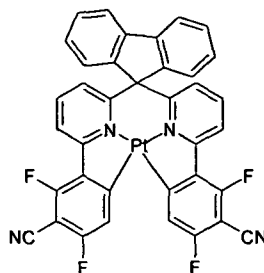


Formel (327)

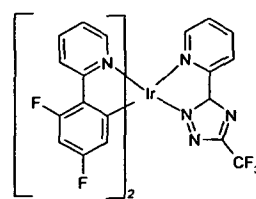
10



Formel (328)

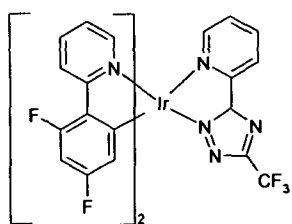


Formel (329)

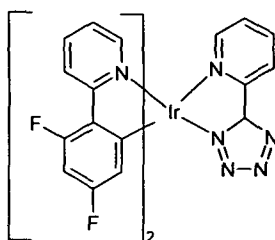


Formel (330)

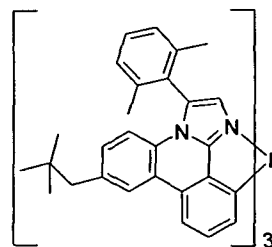
15



Formel (331)



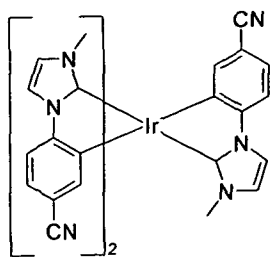
Formel (332)



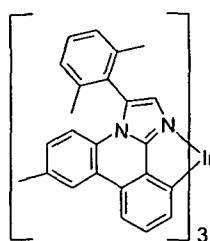
Formel (333)

20

25



Formel (334)



Formel (335)

30

35

Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, die den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den oben genannten Triplett-Emitter-Einheiten eingesetzt, die

Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazol-dimereinheiten in Frage, wie sie z.B. in der WO 2004/070772 A2 und der WO 2004/113468 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür

5 Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z.B. in der WO 2005/040302 A1 beschrieben werden.

Struktureinheiten der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche,

10 die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o.g. Gruppen fallen, d.h. die die Ladungsträgermobilitäten nur wenig beeinflussen, die keine metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die

15 Emissionsfarbe der resultierenden Copolymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emmitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist

20 dabei der Einbau von 1,4 Phenylen-, 1,4-Naphthylen-, 1,4- oder 9,10-Anthrylen-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenylen-, 3,9- oder 3,10-Perylenylen-, 4,4'-Biphenylylen-, 4,4'' Terphenylylen, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylylen-, 4,4'-Tolanylen-, 4,4'-Stilbenylen-, 4,4'' Bisstyrylarylen-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenylen)-,

25 Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylenderivaten, die vorzugsweise substituiert sind, oder vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die vorzugsweise

30 substituiert sind.

Struktureinheiten der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies sind beispielsweise 4,5-

35 Dihdropyren-derivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spiro-bifluorenderivate, Phenanthrenderivate, 9,10-Dihydrophenan-

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

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

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

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

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

In einer besonderen bevorzugten Ausführungsform ist das Copolymer ein Lochtransportmaterial, bzw. ein Interlayermaterial. Weiterhin bevorzugt ist, wenn das Interlayermaterial eine LUMO mindestens -2.5 eV (oder höher)

und Triplett Niveau mindesten von 2.6 eV (oder höher) aufweist. Dies kann mittels der erfindungsgemäßen Copolymere, beispielweise, auf die folgen zwei Arten realisiert werden:

- 5 (a) durch erfindungsgemäßen Polymere, die hauptsächlich Wiederholungseinheiten aus einer Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, ausgewählt sind, und die eine bevorzugte Struktur gemäß Struktur (V), (VI), (X) und (XI) haben. Bevorzugt ist ein Copolymer, das in der Summe mindestens 50 mol% der Struktureinheiten der Formel (1),
10 bevorzugt mit $k = 1$, ganz bevorzugt mindestens 70 mol%, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 mol% und insbesondere bevorzugt bevorzugt mindestens 90 mol% bezogen auf alle Einheiten des Copolymers enthält;
- 15 (b) durch erfindungsgemäße Polymere, die neben mindestens einer Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, noch Einheiten aus der Gruppe 1 (HIM/HTM) enthalten. Vorzugsweise enthält das Copolymer eine Struktur gemäß Struktur (VII), (VIII) und/oder Struktur (IX), wobei A eine HIM oder HTM Einheit ist. Besonders bevorzugt macht die Summe
20 aus Struktureinheiten der Formel (1) und Einheiten der Gruppe 7 des Polymers mindestens 50 mol% bezogen auf alle Einheiten des Copolymers aus. Ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 0,5 bis 30 mol% des HIM oder HTM; insbesondere bevorzugt ist ein Anteil von 5 bis 20 mol% des HIM oder HTM.
- 25 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Copolymer ein Matrixmaterial, ganz besonders ein Matrixmaterial mit einem hohen Triplett Niveau für phosphoreszierende Emitter. Dies kann durch unterschiedliche Arten mittels der erfindungsgemäßen Copolymere
30 realisiert werden, beispielweise durch
- (a) erfindungsgemäße Polymere, wobei die meisten der Wiederholungseinheiten aus einer Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, ausgewählt sind, und die vorzugsweise eine Struktur gemäß der Struktur
35 (V), (VI), (X) und/oder Struktur (XI) haben. Ganz bevorzugt enthält das Copolymer in der Summe die Struktureinheiten der Formel (1) zu

mindestens 50 mol%, besonders bevorzugt mindestens 70 mol%, ganz besonders bevorzugt mindestens 80 mol% und insbesondere bevorzugt mindestens 90 mol%, bezogen auf alle Einheiten des Copolymers;

- 5 (b) erfindungsgemäße Polymere, die neben mindestens einer Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, noch Einheiten aus der Gruppe 5 enthalten. Bevorzugt ist dabei, wenn die Summe aus Struktureinheiten der Formel (1) des Polymers mindestens 40 mol% bezogen auf
10 alle Einheiten des Copolymers beträgt. Ganz bevorzugt beträgt dieser Anteil der Gruppe 5 Einheiten 1 bis 50 mol% der Gruppe 5, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 mol% und insbesondere bevorzugt 20 bis 40 mol%.

- 15 (c) erfindungsgemäße Polymere, die neben mindestens einer Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, noch (EIM/ETM) Einheiten aus der Gruppe 2 enthalten. Bevorzugt ist dabei ein Copolymer, das in der Summe die Struktureinheiten der Formel (1) zu mindestens 40 mol% bezogen auf alle Einheiten des Copolymers enthält. Ganz bevorzugt beträgt dieser Anteil von Gruppe 2 Einheiten 0.5 bis 30 mol%, ganz
20 besonders bevorzugt 1 bis 30 mol%; insbesondere bevorzugt 10 bis 20 mol%.

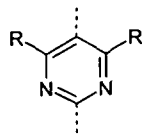
In jedem Fall sind die Strukturen des Copolymer nach Struktur (V), (VII) und/oder Struktur (VIII) sowie nach Struktur (X) und (XI) bevorzugt.

- 25 In noch einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Copolymer ein phosphoreszierendes Material. Dies kann dadurch realisiert werden, dass mindestens eine phosphoreszierende Emitter Einheit im Copolymer integriert wird.
30 Vorzugweise enthält das erfindungsgemäße Copolymer neben mindestens einer Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, noch Einheiten aus der Gruppe 4. Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Copolymer, das in der Summe mindestens 50 mol% der Struktureinheiten der Formel (1) bezogen auf alle Einheiten des Copolymers enthält. Ganz
35 bevorzugt liegt der Anteil von Gruppe 4 Einheiten bei 0.5 bis 10 mol%,

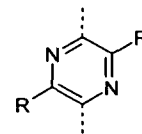
ganz besonders bevorzugt bei 1 bis 8 mol% und insbesondere bevorzugt bei 1 bis 5 mol%.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Copolymer um ein elektrontransportierendes oder lochblockierendes Copolymer (ETM Copolymer).

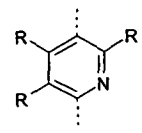
10 Vorzugsweis enthält dieses ETM Copolymer mindestens eine der Struktureinheit der Formeln (4), (5), (6), (7), (8) oder (9), besonders bevorzugt (4), (5), (6), (8) oder (9), wobei wenigstens eine der Gruppen Ar^4 oder Ar^5 eine elektrontransportierende Einheit ist, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxa-
 15 diazol-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO. Besonders bevorzugt ist mindestens einer Ar^4 oder Ar^5 ausgewählt aus:



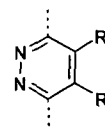
Formel (336)



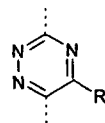
Formel (337)



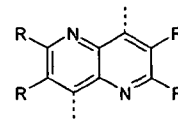
Formel (338)



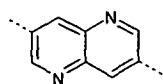
Formel (339)



Formel (340)



Formel (341)



Formel (342)

Weiterhin bevorzugt ist, wenn das ETM Copolymer neben mindestens einer Struktureinheit der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, noch (EIM/ETM) Einheiten aus der Gruppe 2 enthält. Besonders bevorzugt ist, wenn dieses Copolymer in der Summe mindestens 40 mol% der Struktureinheiten der Formel (1) bezogen auf alle Einheiten des Copolymers enthält. Ganz
5 bevorzugt ist der Anteil von Grupp 2 Einheiten 0.5 bis 30 mol%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 30 mol% und insbesondere bevorzugt 10 bis 20 mol%.

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

Die erfindungsgemäßen Copolymere mit Struktureinheiten der Formel (1) sind gut und in hohen Ausbeuten zugänglich.

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

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden in der Regel durch Polymerisation von mehr als einer Monomersorte hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Struktureinheiten der Formel (1) 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,
25 sind folgende:
30

- (A) SUZUKI-Polymerisation;
- (B) YAMAMOTO-Polymerisation;
- (C) STILLE-Polymerisation;
- 35 (D) HECK-Polymerisation;
- (E) NEGISHI-Polymerisation;

- (F) SONOGASHIRA-Polymerisation;
- (G) HIYAMA-Polymerisation; und
- (H) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

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

10

Um die Struktureinheiten der Formel (1) und die weiteren Struktureinheiten polymerisieren zu können, weisen die Struktureinheiten bevorzugt Abgangsgruppen auf, die einer Kupplungsreaktion, vorzugsweise einer metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion, zugänglich sind. Die mit den

15 Abgangsgruppen funktionalisierten Verbindungen stellen die Basis für eine Polymerisation dar. So können Bromderivate durch Suzuki-Kupplung mit Arylboronsäuren oder Arylboronsäurederivaten oder mit Organozinnverbindungen gemäß Stille zu den entsprechenden Cooligomeren, Copolymeren oder Dendrimeren umgesetzt werden.

20

Diese Verfahren sind im Stand der Technik bekannt. So handelt es sich bei der Suzuki-Kupplung beispielsweise um eine Kreuzkupplungsreaktion, wobei vorzugsweise Arylboronsäuren mit Halogenaromaten unter katalytischer Verwendung von vorzugsweise Palladiumphosphankomplexen

25 umgesetzt werden. Die Reaktivität der Aromaten steigt dabei von Brom über Trifluormethansulfonsäureester bis zum Jod, wobei mittlerweile selbst schwach reaktive Chloraromaten mit Palladium-Phosphan Katalysatoren umgesetzt werden können. Analog verläuft die Kreuzkupplungsreaktion gemäß Stille, wobei anstatt von Bororganen auf Organozinnverbindungen zurückgegriffen wird, die jedoch aufgrund ihrer hohen Toxizität nicht so sehr bevorzugt sind.

30

Im Sinne der Erfindung sind insbesondere solche Struktureinheiten der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, bevorzugt, welche mit reaktiven

35 Abgangsgruppen substituiert sind, vorzugsweise Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-Mesylat, O-Nonaflat, NH, $\text{SiMe}_{3-n}\text{F}_n$ ($n = 1$ oder 2), $\text{O-SO}_2\text{R}^1$,

5 $B(OR^1)_2$, $-CR^1=C(R^1)_2$, $-C\equiv CH$ und $Sn(R^1)_3$, wobei R^1 die gleiche Bedeutung hat, wie oben beschrieben und wobei zwei oder mehr Reste R^1 auch zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein Ringsystem bilden können. Besonders bevorzugt ist die reaktive Abgangsgruppe ausgewählt aus Br, I und $B(OR^1)_2$. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität bzw. die Boronsäurefunktionalität.

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

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

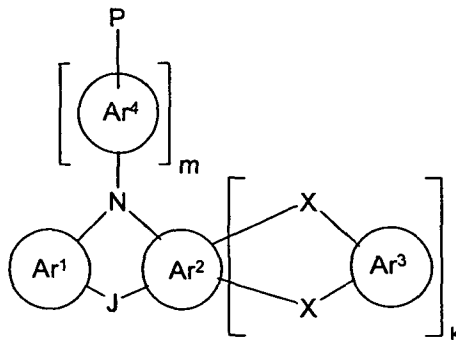
20 Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, z.B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional,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

30 Zur Synthese der erfindungsgemäßen Copolymere werden die entsprechenden Monomere benötigt. Monomere, die in den erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten der Formel (1) sind Verbindungen, die entsprechend substituiert sind und an zwei Positionen geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das
35 Polymer einzubauen. Diese Monomere sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Verbindungen der allgemeinen Formel (343)

5

10



Formel (343)

15

wobei Ar¹ bis Ar⁵, J, J¹, R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

P ist jeweils unabhängig voneinander eine reaktive Abgangsgruppe;

20

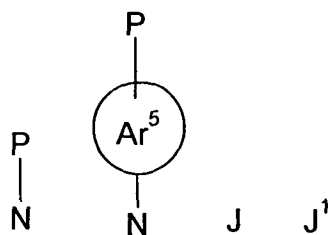
k ist entweder 0 oder 1, bevorzugt 1, wobei für k = 0 eine weitere reaktive Abgangsgruppe P an Ar² gebunden ist;

m ist entweder 0 oder 1;

25

X ist unabhängig voneinander ausgewählt aus

30

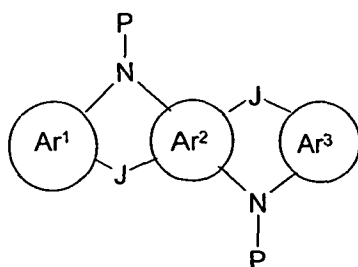


mit der Maßgabe, dass wenigstens ein X ungleich J ist, wobei für den Fall, dass k = 1 und X gleich J und J¹ eine weitere reaktive Abgangsgruppe P an Ar³ gebunden ist.

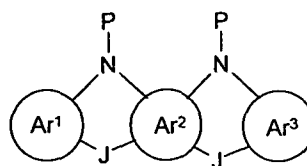
35

Ganz bevorzugt sind als Monomere die Verbindungen der allgemeinen Formeln (345) bis (352), besonders bevorzugt (345), (346), (347), (348), (349), (351) oder (352)

5

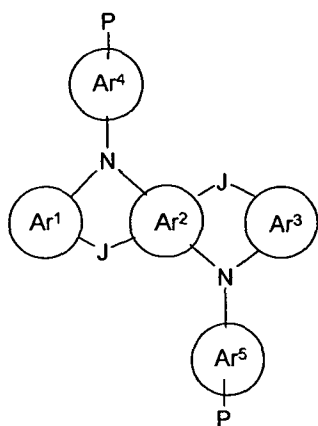


Formel (345)

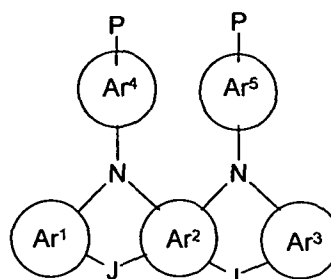


Formel (346)

10



Formel (347)

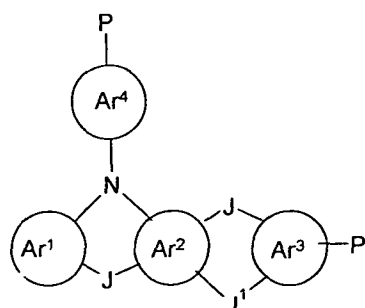


Formel (348)

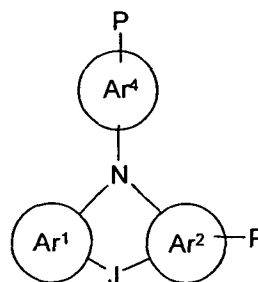
15

20

25



Formel (349)

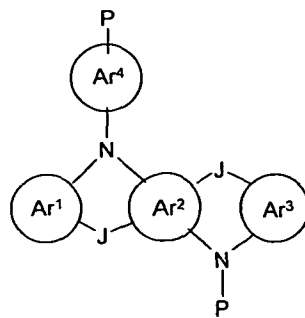


Formel (350)

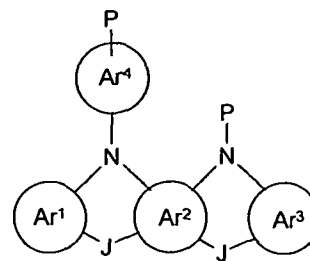
30

35

5



Formel (351)



Formel (352)

10

wobei für die Symbole und Indizes gilt:

15

Bevorzugt ist P ausgewählt aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-Mesylat, O-Nonaflat, NH, $\text{SiMe}_{3-n}\text{F}_n$ ($n = 1$ oder 2), $\text{O-SO}_2\text{R}^1$, $\text{B(OR}^1)_2$, - $\text{CR}^1=\text{C(R}^1)_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{Sn(R}^1)_3$, wobei R^1 die gleiche Bedeutung hat, wie oben beschrieben und wobei zwei oder mehr Reste R^1 auch zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, ein Ringsystem bilden können. Besonders bevorzugt ist P ausgewählt aus Br, I und $\text{B(OR}^1)_2$.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar^1 bis Ar^5 in den Struktureinheiten der Formeln (343) bis (352) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem unsubstituierten oder mit R^1 substituierten aromatischen Ringsystem, wobei solche Struktureinheiten mit $k = 1$ bevorzugt sind.

25

In einer ganz bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar^1 bis Ar^5 in den Struktureinheiten der Formeln (343) bis (352) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem monocyclischen unsubstituierten oder mit R^1 substituierten monocyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Ringen, bevorzugt monocyclische aromatische Ringe, wobei solche Struktureinheiten mit $k = 1$ bevorzugt sind..

30

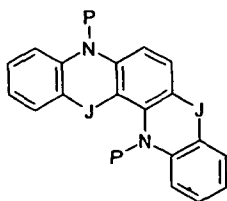
35

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Ar^1 bis Ar^5 in den Struktureinheiten der Formeln (343) bis (352) gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem monocyclischen unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Ring, bevorzugt aus einem monocyclischen unsubstituierten aromatischen

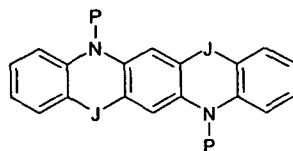
Ring, ganz bevorzugt sind Ar^1 bis Ar^5 ein monocyclischen unsubstituierter aromatischer 6-gliedriger Ring, wobei solche Struktureinheiten mit $k = 1$ bevorzugt sind.

- 5 Gemäß einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Monomere entsprechen die Verbindungen der Formel (343) den folgenden Verbindungen der Formeln (353) bis (371).

10

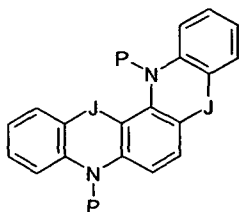


Formel (353)

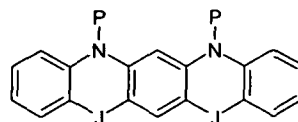


Formel (354)

15

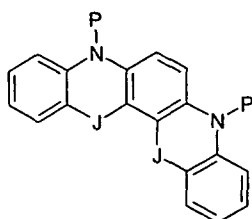


Formel (355)

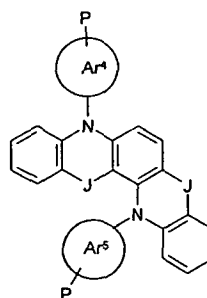


Formel (356)

20

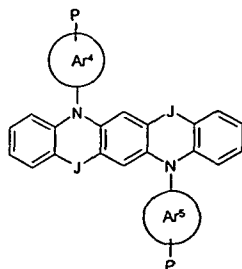


Formel (357)

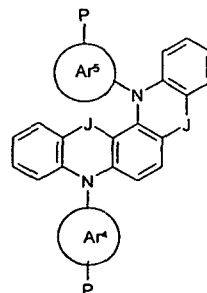


Formel (358)

25



Formel (359)

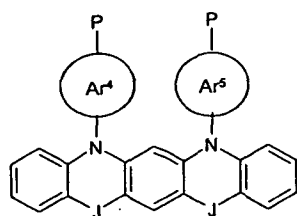


Formel (360)

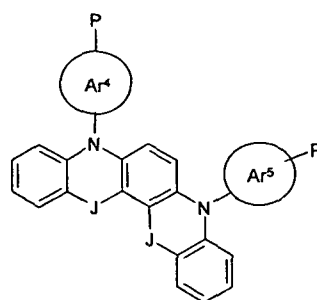
30

35

5

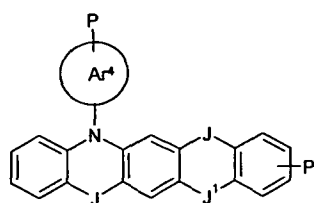


Formel (361)

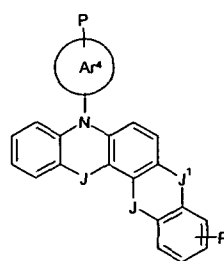


Formel (362)

10

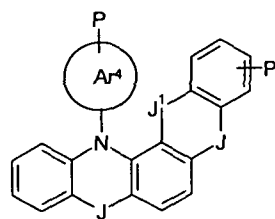


Formel (363)

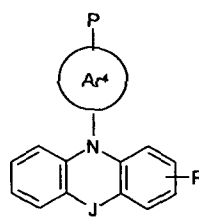


Formel (364)

15

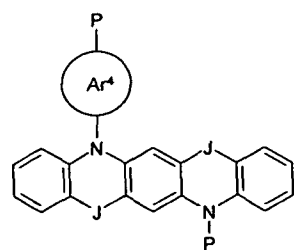


Formel (365)

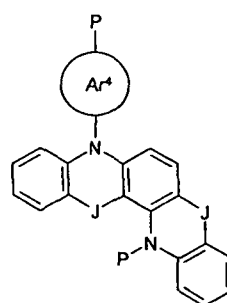


Formel (366)

20

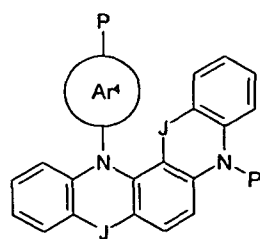


Formel (367)

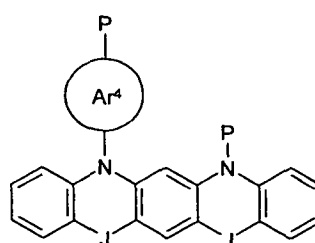


Formel (368)

25



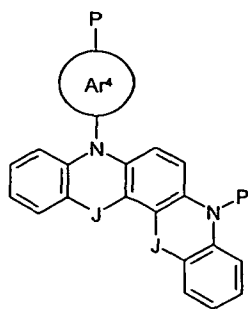
Formel (369)



Formel (370)

35

5



Formel (371)

10

wobei die Symbole und Indices die oben angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind hierbei die Verbindungen der Formeln (353) bis (365) und (367) bis (371).

15

Weiterhin bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formeln (29) bis (48), bevorzugt (29) bis (42) und (44) bis (48), wobei die punktierte Bindungen in der Formeln der Verbindungen (29) bis (48) durch die oben definierte Gruppe -P zu ersetzen ist.

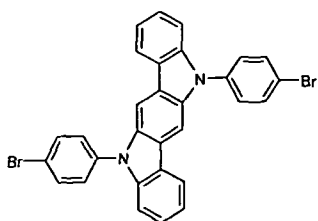
20

Ganz bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formeln (49) bis (113), bevorzugt (49) bis (80) und (87) bis (113), wobei die punktierte Bindungen in der Formeln der Verbindungen (49) bis (113) durch die oben definierte Gruppe -P zu ersetzen ist.

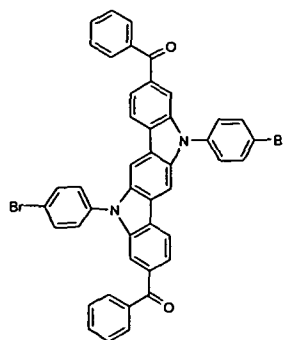
25

Beispiele für erfindungsgemäße polymerisierbare Verbindungen sind die nachfolgend dargestellten Verbindungen.

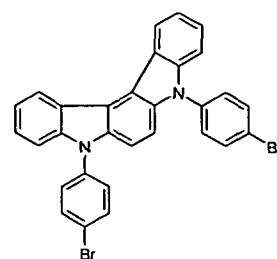
30



Formel (372)



Formel (373)

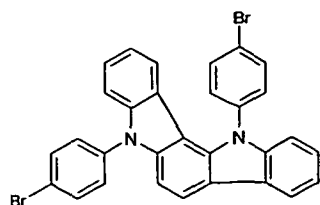


Formel (374)

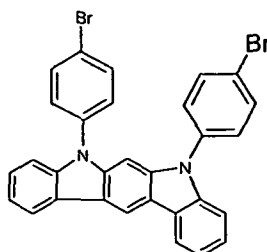
35

- 70 -

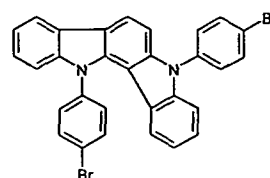
5



Formel (375)

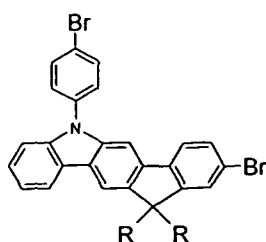


Formel (376)

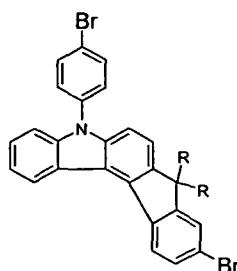


Formel (377)

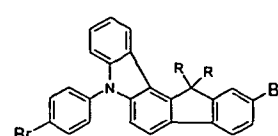
10



Formel (378)

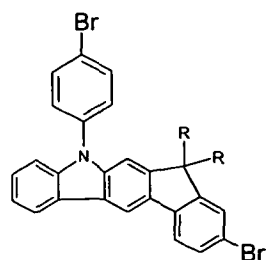


Formel (379)

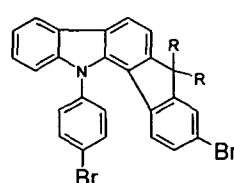


Formel (380)

15



Formel (381)



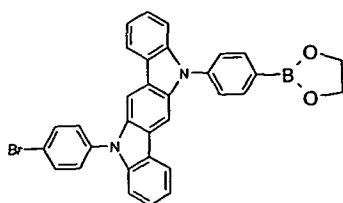
Formel (382)

20

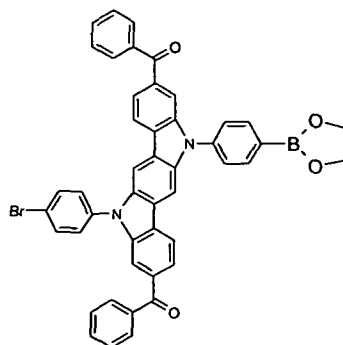
Darüber hinaus sind bevorzugte Verbindungen solche, die unterschiedlich reaktive Abgangsgruppen aufweisen. So kann der Aufbau der Polymerkette besser gesteuert werden. Beispiele hierfür sind die nachfolgend dargestellten Verbindungen.

25

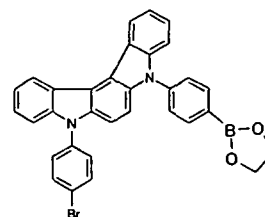
30



Formel (383)



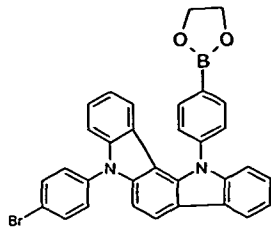
Formel (384)



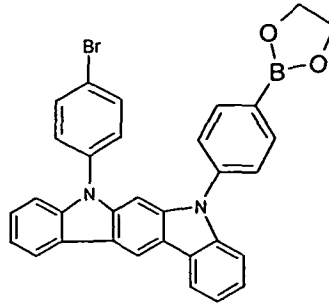
Formel (385)

35

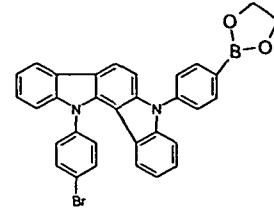
5



Formel (386)

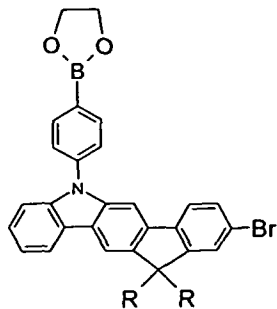


Formel (387)

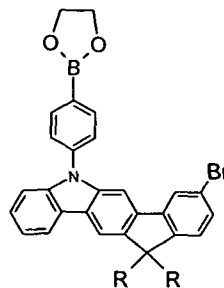


Formel (388)

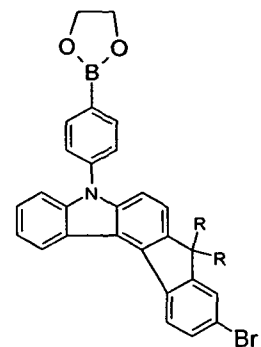
10



Formel (389)



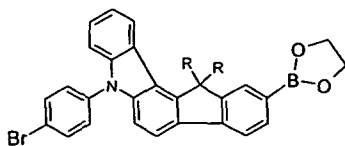
Formel (390)



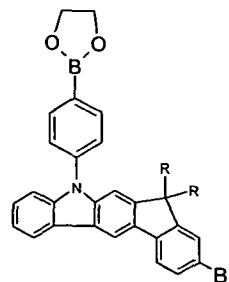
Formel (391)

15

20



Formel (392)



Formel (393)

25

30

35

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

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

5

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

10

In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, dass das Copolymer, das Struktureinheiten der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, enthält, zusammen mit einer emittierenden Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird. In diesem Fall wird das Polymer bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplett-Emitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne der vorliegenden Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand größer als 1, insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand oder aus einem MLCT-Mischzustand. Die Mischung aus dem erfindungsgemäßen Copolymer bzw. der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsform und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 70 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 75 Gew.-% des erfindungsgemäßen Copolymers bzw. der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsform bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung bis 99 Gew.-%, vorzugsweise bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 30 Gew.-% und insbesondere bis 25 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Darüber hinaus enthält die Mischung mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% und insbesondere mindestens 5 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

35

In der oben genannten Ausführungsform, bei der das Copolymer, das Struktureinheiten der Formel (1) enthält, zusammen mit einer emittierenden Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, kann der Anteil der emittierenden Verbindung aber auch deutlich niedriger sein. In diesem Fall enthält die Mischung vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung, jedoch vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% und insbesondere weniger als 1.5 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung.

Als phosphoreszierende Verbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten.

Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005/033244 und DE 102008015526 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

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

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst der Phosphoreszenz-Emitter vorzugsweise eine metallorganische Verbindungseinheit. Die metallorganische Verbindungseinheit ist vorzugsweise eine metallorganische Koordinationsverbindung. Unter einer metallorganischen Koordinationsverbindung versteht man in der vorliegenden

Erfindung eine Verbindung mit einem Metallatom oder -ion im Zentrum der Verbindung umgeben von einer organischen Verbindung als Ligand. Eine metallorganische Koordinations-Verbindung ist zudem dadurch charakterisiert, dass mindestens ein Kohlenstoffatom des Ligands über eine Koordinationsbindung an das Zentralmetall bindet. Weiterhin bevorzugt handelt es sich um elektrisch neutrale Phosphoreszenz - Emitter.

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

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Copolymer, das Struktureinheiten der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, enthält, in einer Interlayer eingesetzt wird. Das Copolymer weist hierbei bevorzugt eine Excitonen und/oder Elektronen blockierende Funktion auf.

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Emulsion, enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes Copolymer und mindestens ein Lösungsmittel. Als Lösungsmittel können alle denkbaren eingesetzt werden, die in der Lage sind die erfindungsgemäßen Copolymere zu lösen oder mit ihnen eine Suspension zu bilden. Folgende organische

Lösungsmittel sind hierbei – ohne auf die Erfindung beschränkend zu wirken - erfindungsgemäß bevorzugt: Dichlormethan, Trichlormethan, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Anisol, Morpholin, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,4-Dioxan, Aceton, Methylethylketon, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Ethylacetat, n-Butylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Tetralin, Decalin, Indan und/oder Mischungen davon.

Die Konzentration des erfindungsgemäßen Copolymers in der Lösung ist vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Optional umfasst die Lösung auch einen oder mehrere Bindemittel um die rheologischen Eigenschaften der Lösung entsprechend einzustellen, wie beispielsweise in der WO 2005/055248 A1 beschrieben.

Nach dem angemessenen Vermischen und Altern der Lösungen werden diese in eine der folgenden Kategorien eingeteilt: „Vollständige“ Lösung, „grenzwertige“ Lösung oder unlöslich. Die Grenzlinie zwischen diesen Kategorien wird anhand der Löslichkeitsparameter gezogen. Die entsprechenden Werte können aus der Literatur entnommen werden, wie beispielsweise aus „Crowley, J. D., Teague, G. S. Jr. und Lowe, J. W. Jr., Journal of Paint Technology, 38, No. 496, 296 (1966)“.

Lösungsmittelmischungen können auch verwendet werden und werden so identifiziert, wie in „Solvents, W.H. Ellis, Federation of Societies for Coatings Technology, S. 9 bis 10, 1986“ beschrieben werden. Solche Verfahren können zu einer Mischung von sogenannten „nicht“-Lösungsmitteln führen, die die Zusammensetzung lösen, obwohl es wünschenswert ist, wenigstens ein wirkliches Lösungsmittel in der Mischung zu haben.

Eine weitere bevorzugte Form der Formulierung ist eine Emulsion, und stärker bevorzugt eine Miniemulsion, die insbesondere als Heterophasensysteme hergestellt werden, in denen stabile Nanotröpfchen einer ersten Phase in einer zweiten kontinuierlichen Phase dispergiert werden. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere eine Miniemulsion, worin die

verschiedenen Komponenten der erfindungsgemäßen Copolymer entweder in kontinuierlichen Phase oder Nanotröpfchen angeordnet sind.

5 Sowohl eine Miniemulsion, worin die kontinuierliche Phase eine polare Phase ist, als auch eine inverse Miniemulsion, worin die kontinuierliche Phase eine nicht polare Phase ist, können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die bevorzugte Form ist eine Miniemulsion. Um die kinetische Stabilität der Emulsion zu erhöhen, können auch Tenside beigemischt werden. Die Wahl der Lösungsmittel für zweiphasige Systeme, 10 der Tenside und der Verarbeitung zu einer stabilen Miniemulsion sollten für einen Fachmann auf diesem Gebiet auf Basis seines Fachwissens oder durch zahlreiche Veröffentlichungen bekannt sein, wie zum Beispiel ein umfassender Artikel von Landfester in Annu. Rev. Mater. Res. (06), 36, S. 231.

15 Zur Verwendung von sogenannten Dünnschichten in elektronischen oder optoelektronischen Vorrichtungen kann die erfindungsgemäße Copolymer oder eine Formulierung dieser durch ein entsprechend geeignetes Verfahren abgeschieden werden. Flüssigbeschichtung von Vorrichtungen, 20 wie zum Beispiel von OLEDs, ist wünschenswerter als Vakuumabscheidungstechniken. Abscheidungsverfahren aus Lösung sind besonders bevorzugt. Bevorzugte Abscheidungstechniken schließen, ohne die Erfindung entsprechend einzuschränken, Tauchbeschichtung, Spin-coating, Tintenstrahl-Druck, „Letter-press“-Druck, „Screenprinting“, „Doctor Blaid“-Beschichten, „Rollerprinting“, „Reverse-Rollerprinting“, Offset-Lithographie, flexographisches Drucken, „Webprinting“, Sprühbeschichten, 25 Pinselbeschichten oder „Padprinting“ und „Slot-die coating“ ein. Tintenstrahldruck ist besonders bevorzugt und es ermöglicht die Herstellung von hochauflösenden Displays.

30 Die erfindungsgemäßen Lösungen können auf vorgefertigte Vorrichtungssubstrate mithilfe von Tintenstrahldruck oder durch Mikroverabreichung aufgebracht werden. Bevorzugt werden hierzu industrielle piezoelektrische Druckköpfe, wie von Aprion, Hitachi-Koki, Inkjet Technology, On Target 35 Technology, Picojet, Spectra, Trident, Xaar verwendet werden, um die organischen Halbleiterschichten auf ein Substrat aufzubringen. Zusätzlich

können auch halbindustrielle Druckköpfe, wie solche von Brother, Epson, Konika, Seiko Instruments, Toshiba TEC oder eindüsige Mikroverabreichungsgeräten, wie sie zum Beispiel von Mikrodrops und Mikrofab hergestellt werden, verwendet werden.

5

Damit das erfindungsgemäße Copolymer durch Tintenstrahl-Druck oder Mikroverabreichung aufgebracht werden kann, sollte es zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Die Lösungsmittel müssen die oben genannten Anforderungen erfüllen und dürfen nicht irgendwelche nachteiligen Wirkungen auf den ausgewählten Druckkopf haben.

10

Zusätzlich sollten die Lösungsmittel einen Siedepunkt von über 100°C, vorzugsweise über 140°C und stärker bevorzugt über 150°C haben, um Verarbeitungsprobleme zu vermeiden, die durch das Austrocknen der Lösung im Inneren des Druckkopfes hervorgerufen werden. Neben den

15

oben genannten Lösungsmitteln sind auch die folgenden Lösungsmittel geeignet: Substituierte und nicht substituierte Xylolderivate, Di-C₁₋₂-Alkylformamide, substituierte und nicht substituierte Anisole und andere Phenoetherderivate, substituierte Heterozyklen, wie substituierte Pyridine, Pyrapsine, Pyrimidine, Pyrrolidinone, substituierte und nicht substituierte N, N-Di-C₁₋₂-Alkylaniline und andere fluorierte oder chlorierte Aromaten.

20

Ein bevorzugtes Lösungsmittel für die Ablagerung der erfindungsgemäßen Copolymere durch Tintenstrahl-Druck umfasst ein Benzolderivat, das einen durch einen oder mehrere Substituenten substituierten Benzolring aufweist, worin die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des einen oder der mehreren Substituenten wenigstens drei ist. So kann zum Beispiel das Benzolderivat mit einer Propylgruppe oder drei Methylgruppen substituiert sein, wobei in jedem Fall die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome wenigstens drei sein muss. Ein solches Lösungsmittel ermöglicht die Bildung einer Tintenstrahl-Flüssigkeit, die das Lösungsmittel mit der erfindungsgemäßen Verbindung umfasst, und vermindert oder verhindert das Verkleben der Düsen und die Trennung der Komponenten während dem Aufsprühen. Das/die Lösungsmittel kann/können (ein) solche(s) sein, das/die aus der folgenden Beispielsliste ausgewählt wird/werden: Dodecylbenzol, 1-Methyl-4-tert-butylbenzol, Terpeneolimonen, Isodurol, Terpinolen, Cymol und Dethylbenzol. Das Lösungsmittel kann auch eine

30

35

Lösungsmittelmischung aus zwei oder mehr Lösungsmittel sein, wobei jedes der Lösungsmittel vorzugsweise einen Siedepunkt von größer 100 °C, stärker bevorzugt größer 140 °C aufweist. Solche Lösungsmittel fördern die Filmbildung der abgelagerten Schicht und vermindern Schichtfehler.

5

Die Tintenstrahl-Flüssigkeit, (das heißt eine Mischung vorzugsweise aus Lösungsmittel(n), Bindemittel und der erfindungsgemäßen Verbindung) weist vorzugsweise eine Viskosität bei 20°C von 1 bis 100 mPa·s, stärker bevorzugt 1 bis 50 mPa·s und am stärksten bevorzugt 1 bis 30 mPa·s auf. Die erfindungsgemäße Verbindung oder Formierung kann zusätzlich ein oder mehrere weitere Komponenten wie zum Beispiel oberflächenaktive Substanzen, Gleitmittel, Benetzungsmittel, Dispergiermittel, wasserabweisende Mittel, Haftmittel, Fließverbesserer, Antischäumungsmittel, Luftabscheidungsmittel, Verdünnungsmittel, die reaktive oder nicht reaktive Substanzen sein können, Hilfsmittel, Farbmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Sensibilisatoren, Stabilisatoren oder Inhibitoren umfassen.

10

15

Copolymere, die Struktureinheiten der Formel (1), bevorzugt mit $k = 1$, enthalten, welche eine oder mehrere polymerisierbare und damit vernetzbare Gruppen enthalten, eignen sich besonders zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen, z.B. durch thermische oder lichtinduzierte in-situ-Polymerisation und in-situ-Vernetzung, wie beispielsweise in-situ-UV-Photopolymerisation oder Photopatterning. Besonders bevorzugt für solche Anwendungen sind erfindungsgemäße Copolymere mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen, ausgewählt aus Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Epoxy und Oxetan. Dabei können sowohl entsprechende Copolymere in Reinsubstanz verwendet werden, es können aber auch Formulierungen oder Blends dieser Copolymere wie oben beschrieben verwendet werden. Diese können mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln verwendet werden. Geeignete Materialien, Verfahren und Vorrichtungen für die oben beschriebenen Methoden sind z.B. in der WO 2005/083812 A2 beschrieben. Mögliche Bindemittel sind beispielsweise Polystyrol, Polycarbonat, Polyacrylate, Polyvinylbutyral und ähnliche, optoelektronisch neutrale Polymere.

20

25

30

35

Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisole, Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol und Tetrahydrofuran oder Mischungen davon.

5

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

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymeren, Mischungen und Formulierungen in elektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise Elektrolumineszenzvorrichtungen (organischen Leuchtdioden (OLEDs), Polymer lichtemittierenden Leuchtdioden (PLEDs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organisch lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs) und organisch lichtemittierenden elektrochemischen Transistoren (OLEETs)), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (ODSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen Laserdioden (O-Laser) und organic plasmon emitting devices" (D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4) organische Solarkonzentratoren.

25

Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Copolymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, besonderes bevorzugt in OLEDs, PLEDs, OLECs, oder Displays.

30

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung weist vorzugsweise eine planare Form auf und/oder ist Faser-förmig.

35

Unter einer Faser im Sinne der vorliegenden Erfindung wird jede Form verstanden, in dem das Verhältnis zwischen Länge zu Durchmesser größer oder gleich 10:1, bevorzugt 100:1 ist, wobei es auf die Form des

Querschnitts entlang der Längsnachse nicht ankommt. Der Querschnitt entlang der Längsnachse kann demnach bspw. rund, oval, dreieckig, viereckig oder polygonal sein. Lichtemittierende Faser weisen bevorzugte Eigenschaften hinsichtlich ihrer Verwendung auf. So eignen sie sich u.a. für die Anwendung im Bereich der therapeutischen und/oder kosmetischen Phototherapie. Weitere Einzelheiten hierzu sind im Stand der Technik beschrieben (bspw. in US 6538375, US 2003/0099858, Brendan O'Connor et al. (Adv. Mater. 2007, 19, 3897-3900 und der nicht offen-gelegte Patentanmeldung EP 10002558.4).

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

Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere oder Mischungen in einer OLED, oder PLED oder OLEC, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial, besonders bevorzugt als Triplett-/ Phosphoreszenz – Matrixmaterial, oder phosphoreszenzende Material oder Interlayer.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner elektronische, vorzugsweise organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), Polymer lichtemittierenden Leuchtdioden (PLEDs), organisch lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs) und organisch lichtemittierenden elektrochemischen Transistoren (OLEET)), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (ODSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photo-rezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), organischen

Laserdioden (O-Laser), organic plasmon emitting devices" (D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4) oder organische Solarkonzentratoren. Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen.

- 5 Der Aufbau der oben erwähnten elektronischen Vorrichtung ist einem Fachmann auf dem Gebiet von elektronischen Vorrichtungen bekannt. Nichtsdestotrotz werden im Folgenden einige Literaturstellen angegeben, die eine detaillierte Vorrichtungsstruktur offenbaren.
- 10 Eine organische Plasma-emittierende Vorrichtung ist vorzugsweise eine Vorrichtung wie sie von Koller et al., in Nature Photonics (08), 2, Seiten 684 bis 687 beschrieben wird. Das sogenannte OPED ist dem weiter oben beschriebenen OLED sehr ähnlich, abgesehen davon, dass zumindest die Anode oder Kathode in der Lage sein soll, das Oberflächenplasma auf der
- 15 emitierenden Schicht zu verankern. Es ist desweiteren bevorzugt, dass das OPED eine erfindungsgemäße Copolymer umfasst.

Ein organischer lichtemittierender Transistor (OLET) hat eine sehr ähnliche Struktur wie ein organischer Feldeffekttransistor, aber mit einem

20 bipolaren Material als Aktivschicht zwischen der Quelle und dem Abfluss. Eine neuere Entwicklung kann aus einer Veröffentlichung von Muccini et al., in Nature Materials 9, 496 bis 503 (2010) entnommen werden. Auch hier ist es bevorzugt, dass das OLET wenigstens eine erfindungsgemäße Copolymer umfasst.

25 Organische lichtemittierenden elektrochemischen Transistoren (OLEET) haben eine Struktur, die der von organischen Feldeffekttransistoren sehr ähnlich ist, aber mit einer Mischung aus Elektrode und emittierende Spezies zwischen der Quelle und dem Abfluss. Eine neuere Entwicklung

30 kann der Veröffentlichung von Sariciftci in Appl. Phys. Lett. 97, 033302 (2010) entnommen werden. Auch hier ist es bevorzugt, dass das OLEET wenigstens eine erfindungsgemäße Copolymer umfasst.

Elektrophotographische Elemente umfassen ein Substrat, eine Elektrode

35 und eine Ladungstransportschicht oberhalb der Elektrode, sowie optional eine Ladungserzeugungsschicht zwischen der Elektrode und der

Ladungstransportschicht. Bezüglich diverser Details und Variationen solcher Vorrichtungen und Materialien, die hierin verwendet werden können, wird auf das Buch „Organic Photoreceptors for Xerography“ von Marcel Dekker, Inc., Ed. by Paul M. Borsenberger & D. S. Weiss (1998) verwiesen. Es ist bevorzugt, dass eine solche Vorrichtung wenigstens ein erfindungsgemäßes Copolymer umfasst, besonders bevorzugt innerhalb einer Ladungstransportschicht.

Eine besonders bevorzugte organische Spintronic-Vorrichtung ist eine Drehventil-Vorrichtung, wie von Z. H. Xiong et al., in Nature 2004 Vol. 727, Seite 821 berichtet, die zwei ferromagnetische Elektroden und eine organische Schicht zwischen den zwei ferromagnetischen Elektroden umfasst, worin wenigstens eine der organischen Schichten, die eine erfindungsgemäße Copolymer und die ferromagnetische Elektrode umfasst, aus Cobalt, Nickel, Eisen oder einer Legierung davon zusammengesetzt ist, oder einem ReMnO_3 oder CrO_2 , worin Re ein Seltenerdelement ist.

Organische lichtemittierende elektrochemische Zellen (OLECs) umfassen zwei Elektroden und eine Mischung aus Elektrode und fluoreszierender Spezies dazwischen, wie zuerst von Pei & Heeger in Science (95), 269, Seiten 1086 bis 1088 berichtet. Es ist erwünscht, dass eine erfindungsgemäße Copolymer in einer solchen Vorrichtung verwendet wird.

Farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSSCs) umfassen in der folgenden Abfolge eine Elektrode/einen farbstoffsensibilisierten TiO_2 porösen Dünnsfilm/einen Elektrolyten /eine Gegenelektrode, wie zuerst von O'Regan & Grätzel in Nature (91), 353, Seiten 737 bis 740 berichtet. Die flüssige Elektrode kann durch eine feste Lochtransportschicht ersetzt werden, wie in Nature (98), 395, Seiten 583 bis 585 berichtet.

Organische Solarkonzentratoren (OSC) können wie in dem Bericht von Baldo et al., in Science 321, 226 (2008) verwendet werden. Ein OSC besteht aus einem Dünnsfilm aus organischen Farbstoffen, die auf einem Glassubstrat mit einem hohen Brechungsindex abgeschieden sind. Der Farbstoff absorbiert einfallende Sonnenenergie und reemittiert diese bei

niedriger Energie. Die Mehrzahl der reemittierten Photonen werden von einem Wellenleiter durch interne Totalreflektion voll umfänglich eingefangen. Dies geschieht durch eine Photovoltaik-Vorrichtung, die am Substratrand angeordnet ist.

5

Besonders bevorzugt in dieser Erfindung sind organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, insbesondere polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Copolymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine Emissionsschicht, eine Interlayer, eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein, bevorzugt eine Emissionsschicht oder Interlayer.

10

15

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

20

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst die Vorrichtung mehrere Schichten. Dies können Schichten sein, die das erfindungsgemäße Copolymer enthalten oder Schichten, welche davon unabhängige Polymere, Blends oder niedermolekulare Verbindungen enthalten. Das erfindungsgemäße Copolymer oder Polymer kann dabei in Form einer Interlayer, Lochtransport-, Lochinjektions-, Emitter-, Elektronentransport-, Elektroneninjektions-, Ladungsblockier- und/oder Ladungserzeugungsschicht vorliegen, bevorzugt als Emitterschicht/Emissionsschicht oder Interlayer.

25

30

Vorzugsweise kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens ein erfindungsgemäßes Copolymer, wie oben definiert, enthält. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den

35

emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Weiß emittierende Vorrichtungen eigenen sich z.B. als Beleuchtung oder Hintergrundbeleuchtung von Displays (LCD).

Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjectionsschichten, Excitonenblockierschichten und/oder 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). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Interlayer eingebracht sein, welche beispielsweise eine Excitonen-blockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Diese Schichten können ebenfalls die erfindungsgemäßen Copolymere, wie oben definiert, enthalten. Möglich ist auch, dass mehrere OLEDs übereinander angeordnet werden, wodurch eine weitere Effizienzsteigerung hinsichtlich der Lichtausbeute erreicht werden kann. Zur Verbesserung der Lichtauskopplung kann die letzte organische Schicht auf der Lichtaustrittseite bei OLEDs auch als Nanoschaum ausgeführt sein, wodurch der Anteil der Totalreflexion gemindert wird.

Die Vorrichtung kann ferner Schichten enthalten, welche aus kleinen Molekülen aufgebaut sind (SMOLED). Diese können durch Verdampfen von kleinen Molekülen im Hochvakuum erzeugt werden.

Weiterhin bevorzugt ist somit eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, wobei eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer
5 Tränergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, wobei eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spin-coating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light
10 Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche gegebenenfalls durch geeignete Substitution erhalten
15 werden.

Die Vorrichtung enthält gewöhnlich eine Kathode und eine Anode (Elektroden). Die Elektroden (Kathode, Anode) werden im Sinne dieser Erfindung so gewählt, dass ihr Potential möglichst gut mit dem Potential
20 der angrenzenden organischen Schicht übereinstimmt, um eine möglichst effiziente Elektronen- bzw. Lochinjektion zu gewährleisten.

Als Kathode sind Metallkomplexe, Metalle mit geringer Austrittsarbeit, Metalllegierungen oder mehrlagige Strukturen aus verschiedenen
25 Metallen bevorzugt, wie beispielsweise Erdalkalimetalle, Alkalimetalle, Hauptgruppenmetalle oder Lanthanoide (z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm, etc.). Bei mehrlagigen Strukturen können auch zusätzlich zu den genannten Metallen weitere Metalle verwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag, wobei dann in der Regel
30 Kombinationen der Metalle, wie beispielsweise Ca/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
35 Erdalkalimetallfluoride, aber auch die entsprechenden Oxide in Frage (z.

B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF, etc.). Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt bevorzugt zwischen 1 und 10 nm, mehr bevorzugt 2 bis 8 nm.

5 Als Anode sind Materialien mit hoher Austrittsarbeit bevorzugt. Bevorzugt weist die Anode ein Potential größer 4.5 eV vs. Vakuum auf. Hierfür sind einerseits Metalle mit hohem Redoxpotential geeignet, wie beispielsweise Ag, Pt oder Au. Es können andererseits auch Metall/Metalloxid-Elektronen (z. B. Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) bevorzugt sein. Für einige Anwendungen muss mindestens eine der Elektroden transparent sein, um entweder die

10 Bestrahlung des organischen Materials (O-SC) oder die Auskopplung von Licht (OLED/PLED, O-LASER) zu ermöglichen. Ein bevorzugter Aufbau verwendet eine transparente Anode. Bevorzugte Anodenmaterialien sind hier leitfähige gemischte Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Indium-Zink Oxid (IZO). Bevorzugt sind weiterhin

15 leitfähige, dotierte organische Materialien, insbesondere leitfähige dotierte Polymere.

Die Vorrichtung wird in an sich bekannter Weise je nach Anwendung entsprechend strukturiert, kontaktiert und schließlich hermetisch

20 versiegelt, da sich die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen/Copolymere sowie die Vorrichtungen enthaltend diese sind weiterhin dazu geeignet im Rahmen

25 phototherapeutischer Maßnahmen eingesetzt zu werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich daher auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen/Copolymere und Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen/Copolymere zur

30 Behandlung, Prophylaxe und Diagnose von Erkrankungen. Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung, der erfindungsgemäßen Verbindungen/Copolymere und Vorrichtungen enthaltend die Verbindungen/Copolymere zur Behandlung und Prophylaxe kosmetischen Umstände.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die erfindungsgemäßen Verbindungen/Copolymere zu Herstellung von Vorrichtungen zur Therapie, Prophylaxe und/oder Diagnose therapeutischer Erkrankungen.

5

Dabei sind viele Erkrankungen mit kosmetischen Aspekten assoziiert. So leidet ein Patient mit schwerer Akne in der Gesichtspartie nicht nur an den medizinischen Ursachen und Folgen der Erkrankung, sondern auch an den kosmetischen Begleitumständen.

10

Phototherapie oder Lichttherapie findet in vielen medizinischen und/oder kosmetischen Bereichen Anwendung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie die Vorrichtungen enthaltend diese Verbindungen können daher zur Therapie und/oder Prophylaxe und/oder Diagnose von allen

15

Erkrankungen und/oder in kosmetischen Anwendungen eingesetzt werden, für die der Fachmann die Anwendung von Phototherapie in Betracht zieht. Der Begriff Phototherapie beinhaltet dabei neben der Bestrahlung auch die photodynamischen Therapie (PDT) sowie das Desinfizieren und Sterilisieren im Allgemeinen. Behandelt werden können mittels Phototherapie oder Lichttherapie nicht nur Menschen oder Tiere, sondern auch jegliche andere Art lebender oder unbelebter Materie. Hierzu gehören, bspw., Pilze, Bakterien, Mikroben, Viren, Eukaryonten, Prokaryonten, Nahrungsmittel, Getränke, Wasser und Trinkwasser.

20

25

Der Begriff Phototherapie beinhaltet auch jede Art der Kombination von Lichttherapie und anderen Therapiearten, wie bspw. die Behandlung mit Wirkstoffen. Viele Lichttherapien haben zum Ziel äußere Partien eines Objektes zu bestrahlen oder zu behandeln, so wie die Haut von Menschen und Tieren, Wunden, Schleimhäute, Auge, Haare, Nägel, das Nagelbett, Zahnfleisch und die Zunge. Die erfindungsgemäße Behandlung oder Bestrahlung kann daneben auch innerhalb eines Objektes durchgeführt werden, um bspw. innere Organe (Herz, Lunge etc.) oder Blutgefäße oder die Brust zu behandeln.

30

35

Die erfindungsgemäßen therapeutischen und/oder kosmetischen Anwendungsgebiete sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der

Hauterkrankungen und Haut-assoziierten Erkrankungen oder Veränderungen bzw. Umstände wie bspw. Psoriasis, Hautalterung, Hautfaltenbildung, Hautverjüngung, vergrößerte Hautporen, Cellulite, ölige/fettige Haut, Follikulitis, aktinische Keratose, precanceröse aktinische Keratose, Haut Läsionen, sonnengeschädigte und sonnengestresste Haut, Krähenfüße, Haut Ulkus, Akne, Akne rosacea, Narben durch Akne, Akne Bakterien, Photomodulierung fettiger/öliger Talgdrüsen sowie deren umgebende Gewebe, Ikterus, Neugeborenenikterus, Vitiligo, Hautkrebs, Hauttumore, Crigler Najjar, Dermatitis, atopische Dermatitis, diabetische Hautgeschwüre sowie Desensibilisierung der Haut. Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von Psoriasis, Akne, Cellulite, Hautfaltenbildung, Hautalterung, Ikterus und Vitiligo.

Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Zusammensetzungen und/oder Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind ausgewählt aus der Gruppe der Entzündungserkrankungen, rheumatoide Arthritis, Schmerztherapie, Behandlung von Wunden, neurologische Erkrankungen und Umstände, Ödeme, Paget's Erkrankung, primäre und metastasierende Tumoren, Bindegewebserkrankungen bzw. -veränderungen, Veränderungen des Kollagens, Fibroblasten und von Fibroblasten stammende Zellspiegel in Geweben von Säugetieren, Bestrahlung der Retina, neovasculare und hypertrophe Erkrankungen, allergische Reaktionen, Bestrahlung der Atemwege, Schwitzen, okulare neovasculare Erkrankungen, virale Infektionen besonders Infektionen durch Herpes Simplex oder HPV (Humane Papillomviren) zur Behandlung von Warzen und Genitalwarzen.

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind die Behandlung und/oder Prophylaxe von rheumatoider Arthritis, viraler Infektionen, und Schmerzen.

Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Copolymeren und/oder Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Copolymeren sind ausgewählt aus der Winterdepression, Schlafkrankheit, Bestrahlung zur Verbesserung der Stimmung, Linderung von Schmerzen besonders

Muskelschmerzen durch bspw. Verspannungen oder Gelenkschmerzen, Beseitigung der Steifheit von Gelenken und das Aufhellen der Zähne (Bleaching).

- 5 Weitere erfindungsgemäße Anwendungsgebiete für die Copolymeren und/oder Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Copolymeren sind ausgewählt aus der Gruppe der Desinfektionen. Mit den erfindungsgemäßen Copolymeren und/oder mit den erfindungsgemäßen Vorrichtungen können jegliche Art von Objekten (unbelebte Materie) oder Subjekten (lebende Materie wie bspw. Mensch und Tier) zum Zweck der
- 10 Desinfektion behandelt werden. Hierzu zählt, zum Beispiel, die Desinfektion von Wunden, die Reduktion von Bakterien, das Desinfizieren chirurgischer Instrumente oder anderer Gegenstände, das Desinfizieren von Nahrungs- und Lebensmitteln, von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, Trinkwasser und andere Getränke, das Desinfizieren von Schleimhäuten und Zahnfleisch und Zähnen. Unter Desinfektion wird hierbei die Reduktion lebender mikrobiologischer Verursacher unerwünschter Effekte, wie Bakterien und Keime, verstanden.
- 15
- 20 Zu dem Zweck der oben genannten Phototherapie emittieren Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Copolymeren bevorzugt Licht der Wellenlänge zwischen 250 und 1250 nm, besonders bevorzugt zwischen 300 und 1000 nm und insbesondere bevorzugt zwischen 400 and 850 nm.
- 25
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Copolymeren in einer organischen lichtemittierenden Diode (OLED) oder einer organischen lichtemittierenden elektrochemischen Zelle (OLEC) zum Zwecke der
- 30 Phototherapie eingesetzt. Sowohl die OLED als auch die OLEC können dabei einen planaren oder Fiber- bzw. Faser-artigen Aufbau mit beliebigem Querschnitt (z.B. rund, oval, polygonal, quadratisch) mit einem ein- oder mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Diese OLECs und/oder OLEDs können in andere Vorrichtungen eingebaut werden, die weitere mechanische, adhäsive und/oder elektronische Bausteine (z.B. Batterie und/oder
- 35 Steuerungseinheit zur Einstellung der Bestrahlungszeiten, -intensitäten

und -wellenlängen) enthalten. Diese Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen OLECs und/oder OLEDs sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Pflaster, Pads, Tapes, Bandagen, Manschetten, Decken, Hauben, Schlafsäcken, Textilien und Stents.

5

Die Verwendung von den genannten Vorrichtungen zu dem genannten therapeutischen und/oder kosmetischen Zweck ist besonders vorteilhaft gegenüber dem Stand der Technik, da mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtungen unter Verwendung der OLEDs und/oder OLECs homogene Bestrahlungen geringerer Bestrahlungsintensitäten an nahezu jedem Ort und zu jeder Tageszeit möglich sind. Die Bestrahlungen können stationär, ambulant und/oder selbst, d.h., ohne Einleitung durch medizinisches oder kosmetisches Fachpersonal durchgeführt werden. So können, bspw., Pflaster unter der Kleidung getragen werden, so dass eine Bestrahlung auch während der Arbeitszeit, in der Freizeit oder während des Schlafes möglich ist. Auf aufwendige stationäre/ambulante Behandlungen mit kann in vielen Fällen verzichtet bzw. deren Häufigkeit reduziert werden. Die erfindungsgemäßen Vorrichtungen können zum Wiedergebrauch gedacht sein oder Wegwerfartikel darstellen, die nach ein-, zwei oder dreimaligem Gebrauch entsorgt werden können.

20

Weitere Vorteile gegenüber dem Stand der Technik sind bspw. eine geringere Wärmeentwicklung und emotionale Aspekte. So werden Neugeborene, die aufgrund einer Gelbsucht (Ikterus) therapiert werden müssen typischerweise mit verbundenen Augen in einem Brutkasten, ohne körperlichen Kontakt zur den Eltern bestrahlt, was eine emotionale Stresssituation für Eltern und Neugeborene darstellt. Mit Hilfe einer erfindungsgemäßen Decke enthaltend die erfindungsgemäßen OLEDs und/oder OLECs kann der emotionale Stress signifikant vermindert werden. Zudem ist eine bessere Temperierung des Kindes durch eine verringerte Wärmeproduktion der erfindungsgemäßen Vorrichtungen gegenüber herkömmlicher Bestrahlungsgeräte möglich.

25

30

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Methode zur Therapie, Prophylaxe und/oder Diagnose von Erkrankungen, wobei hierzu die erfindungsgemäßen Copolymeren und Vorrichtungen verwendet werden.

35

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Methode zur Therapie, Prophylaxe und/oder Diagnose kosmetischer Umstände, wobei hierzu die erfindungsgemäßen Copolymeren und Vorrichtungen verwendet werden.

5

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

10

15

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

20

25

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

30

35

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

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

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

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

10 Der Fachmann kann, ohne erfinderisch tätig zu werden, weitere erfindungsgemäße Copolymere und/oder Verbindungen herstellen und diese in organischen elektronischen Vorrichtungen verwenden.

15

20

25

30

35

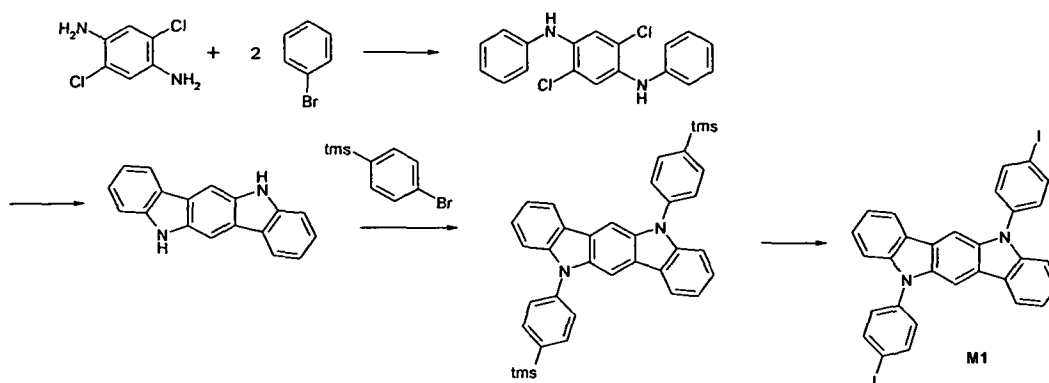
Ausführungsbeispiele**Beispiele 1****Synthese von Monomer M1**

5

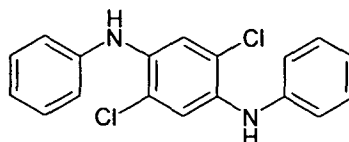
Syntheschema M1

10

15

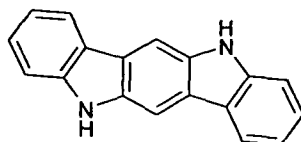
**a) Synthese von N,N-Diphenyl-1,4-diamino-2,5-dichlorbenzol**

20

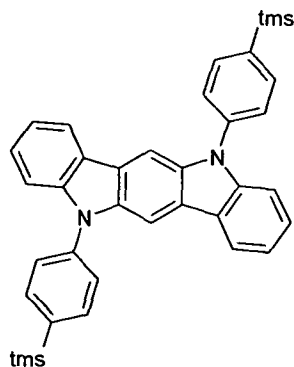


100 g (565 mmol) 1,4-Diamino-2,5-dichlorbenzol, 177 g (1.2 mol) Brombenzol und 163 g (1.7 mol) Na-tert.-Butylat werden in 2000 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 367 mg (0.4 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und 750 mg (1.2 mmol) *rac*-BINAP als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 1000 ml H_2O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 132 g (400 mmol) (71%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.2%.

35

b) Synthese von Indolocarbazol

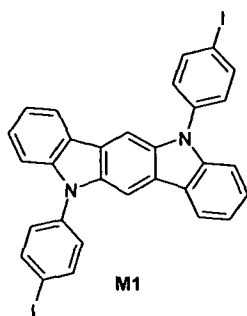
120 g (365 mmol) Diamin, 247 g (1.82 mol) Kaliumcarbonat und 24.8 g (244 mmol) Pivalinsäure werden in 2000 ml DMA gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfällig entgast und mit 20.2 g (36.5 mmol) Tri-tert.-butylphosphin versetzt. Anschließend werden 8.2 g (36.5 mmol) Palladiumacetat zugegeben und die Reaktionsmischung auf 130°C erwärmt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 1000 ml Dichlormethan und 1000 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Heptan/Essigester chromatografiert. Man erhält 58 g (226 mmol) (62%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.3%.

c) Synthese von N,N-Bistrimethylsilylphenylindolocarbazol

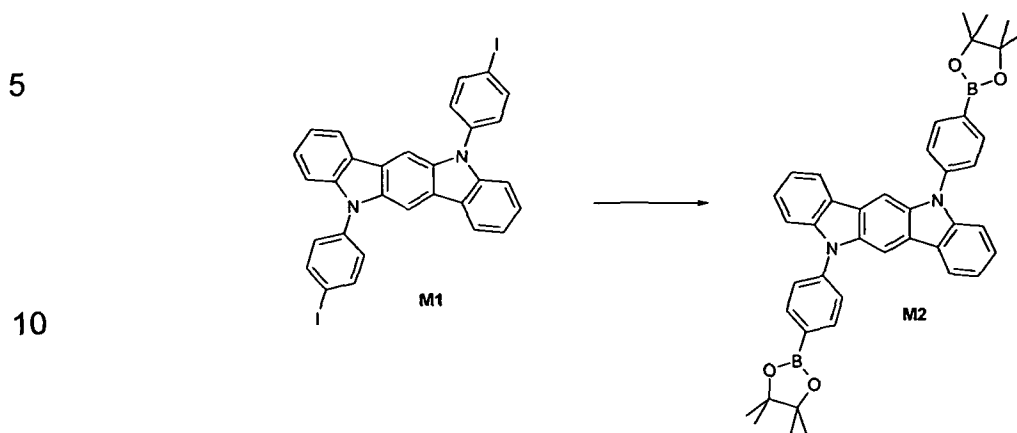
50 g (195 mmol) Indolocarbazol, 92 g (400 mmol) 1-Brom-4-trimethylsilylbenzol und 58 g (600 mmol) Na-tert.-Butylat werden in 800 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfällig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 150 mg (0.67 mmol) Pd(OAc)₂ und 1.1 g (2 mmol) P(t-Bu)₃ als Kata-

lysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 400 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 79.7 g (144 mmol) (74%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.2%.

d) Synthese von N,N-Bisiodphenylindolocarbazol M1



70 g (127 mmol) Indolocarbazol wird in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt und eine 260 ml einer 1 M Lösung Iodchlorid in Dichlormethan langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei 0°C gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt mit gesättigten Natriumthiosulfatlösung bis Entfärbung versetzt und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 79.6 g (120 mmol) (95%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.2%.

Beispiele 2**Synthese von N,N-Bisborolanphenylindolocarbazol M2**

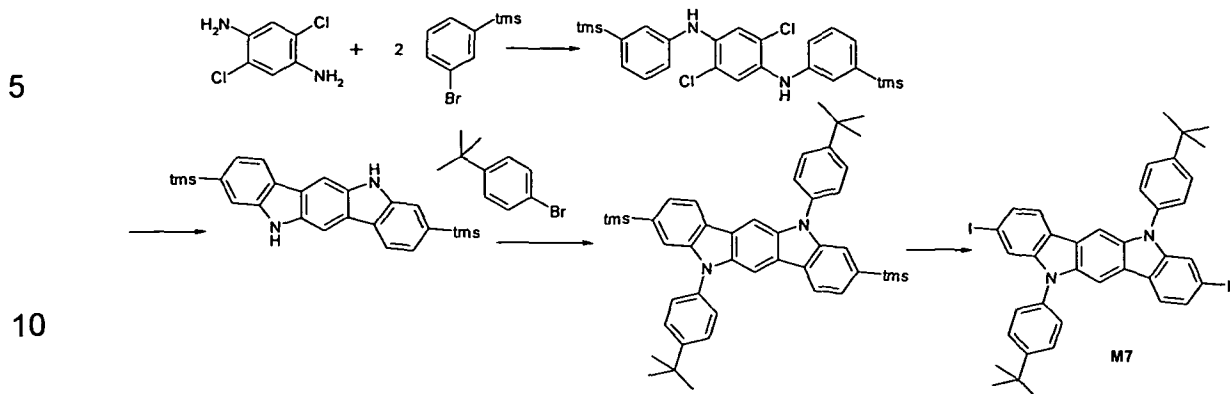
15 30 g (45 mmol) Diiodo wird in 250 ml Dioxan gelöst, und mit 22.8 g (90 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 13.2 g (135 mmol) Kaliumacetat versetzt. Anschließend werden 800 mg 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen-palladium(II)chlorid (Komplex mit Dichlormethan (1:1), Pd 13%) zugegeben und der Ansatz auf 110°C erwärmt. Nach DC-Kontrolle wird

20 der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt. Die organische Phase wird Wasser gewaschen und die wässrige Phase mit Essigester extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 15.7 g (24 mmol) (53%) eines weißen

25 Feststoffes der Reinheit 99.9%.

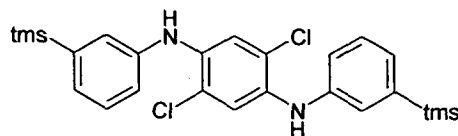
30

35

Beispiele 3:**Synthese von M7**

15

a) Synthese von N,N- Bis-4-trimethylsilylphenyl-1,4-diamino-2,5-dichlorbenzol

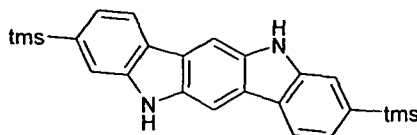


25

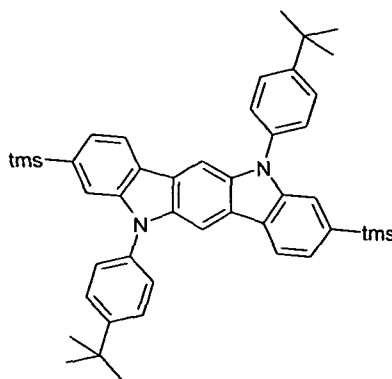
100 g (565 mmol) 1,4-Diamino-2,5-dichlorbenzol, 285 g (1.25 mol) 1-Brom-3-trimethylsilylbenzol und 163 g (1.7 mmol) Na-tert.-Butylat werden in 2000 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 367 mg (0.4 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und 750 mg

30

(1.2 mmol) rac-BINAP als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 1000 ml H_2O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 171 g (362 mmol) (64%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.2%.

b) Synthese von 2,7-Ditrimethylsilylindolocarbazol

150 g (317 mmol) Diamin, 220 g (1.58 mol) Kaliumcarbonat und 21.6 g (211 mmol) Pivalinsäure werden in 2000 ml DMA gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast und mit 17.2 g (31.7 mmol) Tri-tert.-butylphosphin versetzt. Anschließend werden 6.96 g (31.7 mmol) Palladiumacetat zugegeben und die Reaktionsmischung auf 130°C erwärmt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 1000 ml Dichlormethan und 1000 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Heptan/Essigester chromatografiert. Man erhält 73.7 g (184 mmol) (58%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.3%.

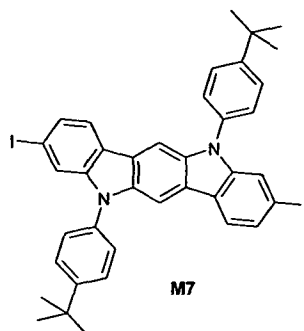
c) Synthese von N,N-Tert.-butylphenyl-2,7-bis(trimethylsilyl)indolocarbazol

50 g (125 mmol) Indolocarbazol, 58 g (275 mmol) 1-Brom-4-tert.-butylbenzol und 38 g (400 mmol) Na-tert.-Butylat werden in 500 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird sorgfältig entgast, auf 80°C erwärmt und mit 120 mg (0.55 mmol) Pd(OAc)₂ und 500 mg (0.165 mmol) P(t-Bu)₃ als Katalysator versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels DC kontrolliert.

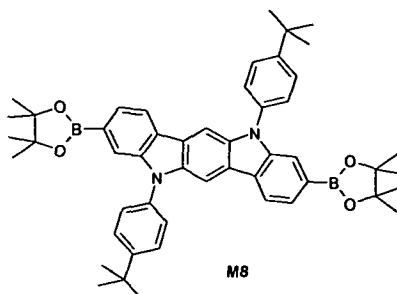
- 99 -

Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 200 ml H₂O versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Toluol extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 75 g (112 mmol) (90%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.2%.

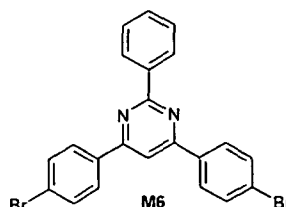
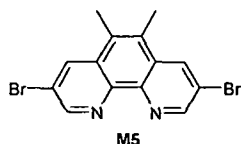
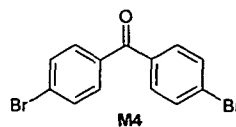
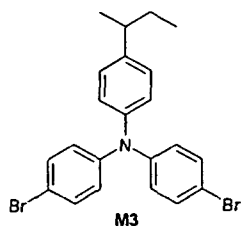
d) Synthese von Dibrom-N,N-tertbutylphenylindolocarbazol M7



50 g (75 mmol) Indolocarbazol wird in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt und mit 155 ml einer 1 M Lösung ICl in Dichlormethan langsam versetzt. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei 0°C gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels DC kontrolliert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung bis Entfärbung versetzt und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mehrfach aus Toluol/Acetonitril 1:1 umkristallisiert. Man erhält 38 g (50 mmol) (66%) eines weißen Feststoffes in einer von Reinheit 99.2%.

Beispiel 4**Synthese von N,N-Tertbutylphenylindolocarbazol-2,7-bisborolan M8**

20 g (26 mmol) Diiodid wird in 200 ml Dioxan gelöst, und mit Bis-(pinacolato)diboran 14.5 g (57 mmol) und 7.6 g (78 mmol) Kaliumacetat versetzt. Anschließend werden 408 mg 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen-palladium(II)chlorid (Komplex mit Dichlormethan (1:1), Pd 13%) zugegeben und der Ansatz auf 110°C erwärmt. Nach DC-Kontrolle wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und 200 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt. Die organische Phase wird Wasser gewaschen und die wässrige Phase mit Essigester extrahiert, danach werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 14.5 g (19 mmol) (72%) eines weißen Feststoffes der Reinheit 99.9%.

Beispiele 5**Weitere Monomere für die Polymerisation nach Suzuki**

Beispiele 6**Synthese von Polymeren P1 bis P5 und V1 bis V5**

Allgemeine Polymerisationsvorschrift für die Suzukipolymerisation der Monomere M1-M8 als polymerisierbare Gruppe.

Die erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P5 sowie die Vergleichspolymere V1 bis V5 werden unter Verwendung der folgenden Monomeren (Prozentangaben = mol%) durch SUZUKI-Kupplung gemäß der WO 03/048225 A2 synthetisiert.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Polymere in mol%

Polymer	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	Mw
P1	50	50	0	0	0	0	0	0	213.000
P2	0	50	50	0	0	0	0	0	307.000
P3	0	50	0	50	0	0	0	0	278.000
P4	0	50	0	0	50	0	0	0	251.000
P5	0	50	0	0	0	50	0	0	389.000
V1	0	0	0	0	0	0	50	50	321.000
V2	0	0	50	0	0	0	0	50	257.000
V3	0	0	0	50	0	0	0	50	281.000
V4	0	0	0	0	50	0	0	50	238.000
V5	0	0	0	0	0	50	0	50	277.000

Beispiele 7**Quantenchemische Simulationen**

Zunächst werden die organischen Verbindungen mittels quantenchemischer Berechnungen analysiert, wobei P1 bis P5 die erfindungsgemäßen Polymere und V1 bis V5 die Vergleichspolymere darstellen.

Die HOMO- (highest occupied molecular orbital) und LUMO-Lagen (lowest unoccupied molecular orbital) sowie das Triplett/Singulett Niveau der organischen Verbindungen werden über quantenchemische Rechnungen

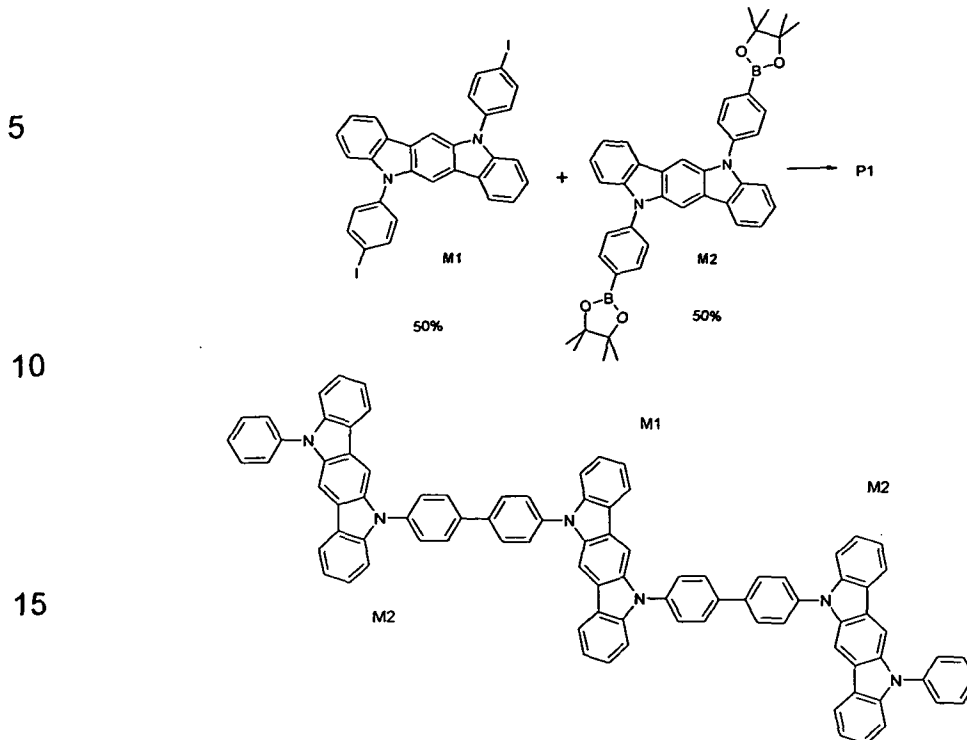
bestimmt. Hierzu wird die Software „Gaussian03W“ (Gaussian Inc.) verwendet. Zur Berechnung organischer Substanzen ohne Metalle wird zuerst eine Geometrieoptimierung anhand einer semiempirischen Methode „Ground State/Semi-empirical/ Default Spin/AM1“ (Charge 0/Spin Singulett) durchgeführt. Im Anschluss daran erfolgt auf Grundlage der optimierten Geometrie eine Energieberechnung. Hierbei wird die Methode „TD-SCF/DFT/ Default Spin/B3PW91“ (TD-SCF/DFT – Time Dependent-Self Consistent Field/Density Functional Theory) mit dem Basissatz „6-31G(d)“ verwendet (Charge 0/Spin Singulett). Für metallorganische Verbindungen wird die Geometrie über die Methode „Ground State/Hartree-Fock/Default Spin/LanL2MB“ (Charge 0/Spin Singulett) optimiert. Die Energieberechnung erfolgt analog zu den organischen Substanzen wie oben beschrieben mit dem Unterschied, dass für das Metallatom der Basissatz „LanL2DZ“ (pseudo=LanL2) und für die Liganden der Basissatz „6-31G(d)“ verwendet wird. Die wichtigsten Ergebnisse aus diesen Berechnungen sind die Energieniveaus der HOMOs und LUMOs und Energien für die Triplett- und Singulett-angeregten Zustände. Der jeweils erste angeregte Singulett- und Triplett-Zustand ist dabei von besonderem Interesse. Diese werden typischerweise mit S1 (erster angeregter Singulett-Zustand) und T1 (erster angeregter Triplett-Zustand) gekennzeichnet. Aus der Energieberechnung erhält man das HOMO HEh bzw. LUMO LEh in Hartree-Einheiten. Daraus werden die HOMO- und LUMO-Werte in Elektronenvolt wie folgt bestimmt, wobei sich diese Beziehungen aus der Kalibrierung anhand von Cyclovoltammetermessungen (CV) ergeben:

$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HEh} \cdot 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} \cdot 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

Für Polymere, insbesondere konjugierte Polymere, wurden die Berechnungen auf Trimere beschränkt, d.h. ein Polymer enthaltend die Monomere M1 und M2 werden die Trimere M2-M1-M2 und / oder M1-M2-M1 berechnet, wobei polymerisierbare Gruppen entfernt werden. Weiterhin werden lange Alkylketten auf eine Methyleinheit reduziert. Ein Beispiel für Polymer P1 ist im Folgenden dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen

CV-Messungen und Simulationen von Polymeren ist in WO 2008/011953 A1 offenbart.



Diese Werte sind im Sinne dieser Anmeldung als energetische Lage des HOMO-Niveaus bzw. des LUMO-Niveaus der Materialien anzusehen. Als Beispiel erhält man für das Polymer P1 (M2-M1-M2 in der Tabelle 2) mittels Simulation ein HOMO von -0.18392 Hartrees und ein LUMO von -0.04771 Hartrees, was einem kalibrierten HOMO von -5.35 eV, einem kalibrierten LUMO von -2.38 eV entspricht.

Zunächst werden die konventionellen konjugierten Polymere und die erfindungsgemäßen Polymere mit der oben beschriebenen Methode untersucht. Hierzu wird das S1 und T1 Niveau von Monomer, Dimer und Trimer von verschiedenen Polymer Backbones simuliert und verglichen. Die Abbildungen 1 bis 6 zeigen die Ergebnisse. Wie man erkennt, verringern sich die T1 Niveau mit Konjugationslänge rasch. Für die Trimere ist das T1 Niveau bereits so niedrig, dass sie nicht mehr für grüne Emittter geeignet sind. Die Abbildungen 7 bis 13 zeigen die Ergebnisse für 7 erfindungsgemäße Polymere (s. Tabelle 2) gezeigt. Im Gegensatz zu

den konventionellen Polymeren weisen die erfindungsgemäßen Polymere eine Reihe von Vorteilen auf:

- 5 1. Das T1 Niveau der erfindungsgemäßen Polymere nimmt tendenziell wesentlich langsamer ab;
2. Insbesondere zwischen dem Dimer und Trimer gibt es nur kleine Unterschiede zwischen den T1 Niveaus.
3. In einigen Fällen (s. Abbildung 8 und 10) ändert sich das T1 Niveau kaum zwischen Monomer, Dimer und Trimer;
- 10 4. In fast allen Fällen zeigen die hohen T1 Niveaus, dass die Verbindungen geeignet sind für grüne Triplett Emitter;

Tabelle 2: Simulierte bevorzugte Ausführungsform

Abbildung	Entsprechenden Ausführungsform
15 Abbildung 7	Formel (34)
Abbildung 8	Formel (35)
Abbildung 9	Formel (37)
Abbildung 10	Formel (38)
Abbildung 11	Formel (39)
20 Abbildung 12	Formel (41)
Abbildung 13	Formel (42)

Tabelle 3 zeigt im Vergleich die Ergebnisse für die erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P5 und die für die Vergleichspolymere V1 bis V5.

25 Folgendes lässt sich hierbei erkennen:

1. Alle Polymere P1 bis P5 weisen höhere T1 Niveaus auf, als die der Polymere V1 bis V5. Sie eignen sich folglich besser als Matrix Materialien für phosphoreszierende grüne Emitter;
- 30 2. P1 und P2 weisen ein HOMO um -5.2 bis -5.3 eV auf und eignen sich daher besonders gut als HTL und/oder Host. Werden die Polymere als HTL eingesetzt, dann werden sie aufgrund des hohen LUMOs verbesserte Elektron-Blocking Eigenschaften haben und aufgrund des hohen T1 Niveaus bessere Triplett-Exciton-Blocking Eigenschaften haben. Sie haben daher technische
- 35 Vorteile gegenüber V1 und V2.

3. P3, P4 und P5 weisen ein höheres T1 Nivea und niedrigeres LUMO als die Polymere V3, V4 und V5 auf. Sie sind daher gut als ETL geeignet.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Energieniveaus von P1-5 und V1-5

		TD-DFT			
		Homo Corr. [eV]	Lumo Corr. [eV]	T1 [eV]	S1 [eV]
P1	M2-M1-M2	-5.35	-2.38	2.72	2.76
V1	M8-M7-M8	-5.39	-2.56	2.46	2.70
P2	M2-M3-M2	-5.21	-2.32	2.57	2.75
V2	M8-M3-M8	-5.12	-2.43	2.46	2.72
P3	M2-M4-M2	-5.45	-2.91	2.59	2.74
V3	M8-M4-M8	-5.47	-2.81	2.54	2.62
P4	M2-M5-M2	-5.41	-2.77	2.48	2.77
V4	M8-M5-M8	-5.45	-2.70	2.46	2.65
P5	M2-M6-M2	-5.42	-2.79	2.70	2.75
V5	M8-M6-M8	-5.45	-2.72	2.60	3.04

Das T1-Niveau von TEG1 ist 2.52 eV, das durch den Onset des PL Spektrums in Toluol Lösung bestimmt wird.

Beispiel 8

Lösungen und Zusammensetzungen enthaltend TMM1, P1 bis P5, V1 bis V5 und TEG1

Lösungen entsprechend der Zusammensetzung aus Tabelle 4 können wie folgt hergestellt werden: Zunächst werden die Zusammensetzungen in 10 ml Chlorbenzol gelöst und so lange gerührt, bis die Lösung klar ist. Die Lösung wird filtriert unter Verwendung eines Filters Millipore Millex LS, Hydrophobic PTFE 5.0 µm.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Lösungen

Lösung	Zusammensetzung	Verhältnis (bezogen auf Gewicht)	Lösemittel	Konzentration
1	P1 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	10 mg/ml
2	P2	100	Chlorbenzol	5 mg/ml
3	P3 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	10 mg/ml
4	P4 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	10 mg/ml
5	P5 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	10 mg/ml
6	V1 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	10 mg/ml
7	V2	100	Chlorbenzol	5 mg/ml
8	V3 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	10 mg/ml
9	V4 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	10 mg/ml
10	V5 + TEG1	80:20	Chlorbenzol	10 mg/ml

Lösungen 2 und 7 werden verwendet, um die Inyterlayer von OLEDs zu beschichten. Andere Lösungen werden verwendet, um die emittierende Schicht von OLEDs zu beschichten. Die entsprechende Feststoffzusammensetzung kann erhalten werden, indem das Lösemittel der Lösungen verdampft wird. Diese kann für die Herstellung weiterer Formulierungen verwendet werden.

Zusätzlich wird HIL-012 (Interlayer Polymer von Merck KGaA) als Standard Interlayer verwendet. Hierfür wird eine Lösung von HIL-012 in Toluol in Konzentration von 5 mg/ml hergestellt..

Beispiel 9

Herstellung von OLEDs

OLED1 bis OLED10 (s. Tabelle 5) mit einer typischen Struktur gemäß dem Stand der Technik (Anode/PEDOT/Interlayer/EML/Kathode) werden unter Verwendung der entsprechenden Lösungen 1 bis 10 (Tabelle 4) gemäß der folgenden Vorschrift hergestellt:

1. Auftragung von 80 nm PEDOT (Baytron P Al 4083) auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat durch Spin-Coating.

2. Auftragung einer 20 nm Interlayer durch Spin-Coating einer Lösung: Lösung 2 (Tabelle 4) für OLED2, Lösung 7 (Tabelle 4) für OLED7, und HIL-012 Lösung in Toluol (Konzentration 0.5 Gew.%) für andere, in einer Glovebox.

3. Ausheizen des Interlayers bei 180°C für 1 h in einer Glovebox.

4. Auftragung einer 80 nm emittierenden Schicht (EML) durch Spin-Coating einer Lösung gemäß Tabelle 4.

5. Ausheizen der Vorrichtung bei 120°C für 20 min.

6. Aufdampfen einer Ba/Al-Kathode (3 nm + 150 nm).

7. Verkapselung der Vorrichtung.

Tabelle 5: Materialien in Schichtaufbau

OLED	Interlayer	EML
OLED1	HIL-012	P1 + TEG1
OLED2	P2	P1 + TEG1
OLED3	HIL-012	P3 + TEG1
OLED4	HIL-012	P4 + TEG1
OLED5	HIL-012	P5 + TEG1
OLED6	HIL-012	V1 + TEG1
OLED7	V2	P1 + TEG1
OLED8	HIL-012	V3 + TEG1
OLED9	HIL-012	V4 + TEG1
OLED10	HIL-012	V5 + TEG1

Beispiel 9

Charakterisierung der OLEDs

Die so erhaltenen OLEDs werden mittels Standardmethoden charakterisiert, die dem Fachmann gut bekannt sind. Dabei werden die folgenden Eigenschaften gemessen: UIL-Charakteristik, Elektroluminesz-

spektrum, Farbkoordinaten, Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst, wobei OLED6 bis OLED10 als Vergleich gemäß dem Stand der Technik dienen. In Tabelle 5 steht U_{on} für die Turn-on Spannung, $U(100)$ für die Spannung bei 100 cd/m² und $U(1000)$ für die Spannung bei 1000 cd/m².

Tabelle 6: Messergebnisse mit OLED1 bis OLED6

	Max. Eff. [cd/A]	U_{on} [V]	$U(100)$ [V]	$U(1000)$ [V]	CIE @ 100 cd/m ²
OLED1	26.2	2.81	3.80	6.10	0.35 / 0.62
OLED2	32.3	2.78	3.90	5.38	0.35 / 0.61
OLED3	25.3	2.84	4.10	5.97	0.35 / 0.62
OLED4	21.1	2.74	3.90	6.65	0.34 / 0.62
OLED5	27.3	2.92	4.00	5.60	0.35 / 0.62
OLED6	18.2	2.80	3.91	7.10	0.34 / 0.62
OLED7	28.3	2.78	3.88	5.61	0.35 / 0.61
OLED8	17.3	2.84	4.20	7.05	0.35 / 0.62
OLED9	20.5	2.73	4.61	7.65	0.35 / 0.62
OLED10	18.3	3.06	5.20	7.41	0.35 / 0.61

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere als Matrix oder Interlayer vorteilhaft.

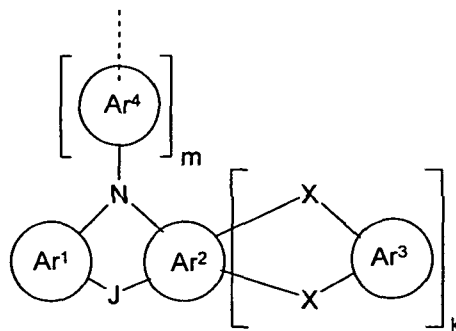
1. OLED1, 3, 4 und 5 zeigen eine deutliche besser Effizienz und Betriebsspannungen als OLED6, 8, 9 und 10;
2. OLED2 zeigt eine bessere Effizienz als die OLED1 und OLED7.

Die Verbesserungen spiegeln die obigen quantenchemischen Simulationen wieder. Alle OLEDs zeigen vergleichbare Farbkoordinaten.

Auf der Grundlage der vorliegenden erfindungsgemäßen technischen Lehre können weitere Optimierungen mittels unterschiedlicher Möglichkeiten realisiert werden ohne dabei erfinderisch zu sein. So kann eine weitere Optimierung bspw. durch die Verwendung andere Co-Matrix oder andere Emmitter in der gleichen oder einer anderen Konzentration erreicht werden.

Patentansprüche

1. Copolymer enthaltend als Struktureinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel (1)



Formel (1)

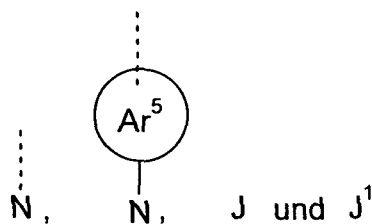
wobei für die Symbole und Indizes gilt:

- J ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine kovalente Einfachbindung oder eine bivalente Brücke, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, O, $Si(R^1)_2$, $C=C(R^1)_2$, S, $S=O$, SO_2 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;
- R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -H, -F, -Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -CF₃, $B(OR^2)_2$, $Si(R^2)_3$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se, C=NR², O, S, -COO- oder CONR² ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder Arylamine, oder substituierte oder unsubstituierte Carbazole, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können,

oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, das durch einen oder mehrere aromatische;

- 5 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder ein substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen;
- 10 k ist entweder 0 oder 1, bevorzugt ist $k = 1$, wobei für $k = 0$ die Bindung zu einer benachbarten Monomereinheit im Polymer über Ar^2 erfolgt;
- 15 m ist entweder 0 oder 1;
- X ist unabhängig voneinander ausgewählt aus

20

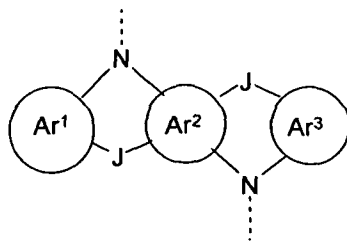


- 25 mit der Maßgabe, dass wenigstens ein X ungleich J ist, wobei für den Fall, dass $k = 1$ und X gleich J und J^1 , die Bindung zu einer benachbarten Monomereinheit im Polymer über Ar^3 erfolgt;
- 30 Ar^1 - Ar^5 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem unsubstituierten oder mit R^1 substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem;
- 35 J^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

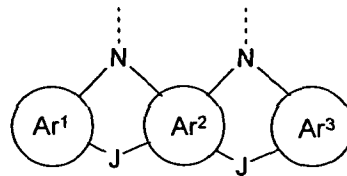
$N(R^1)$, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, O , $Si(R^1)_2$, $C=C(R^1)_2$, S , $S=O$, SO_2 ,
 $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;

und wobei die gestrichelte Linie eine Bindung zu einer benachbarten Monomereinheit im Polymer darstellt.

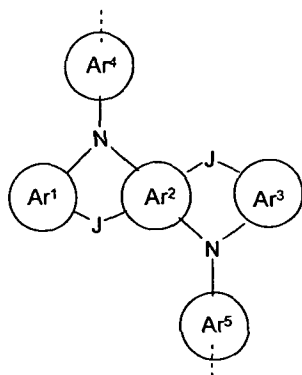
2. Copolymer gemäß Anspruch 1 enthaltend als Struktureinheit eine Verbindung der allgemeinen Formel (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) oder (9).



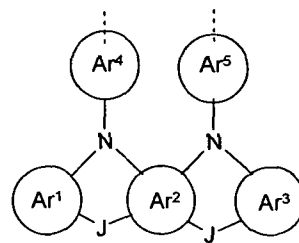
Formel (2)



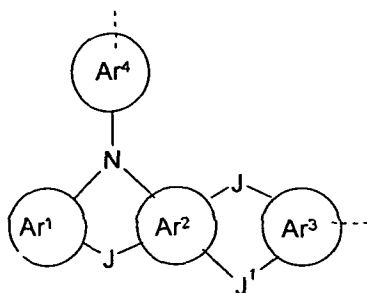
Formel (3)



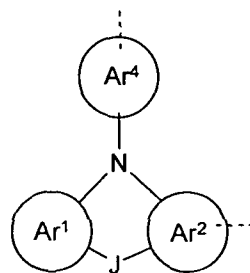
Formel (4)



Formel (5)

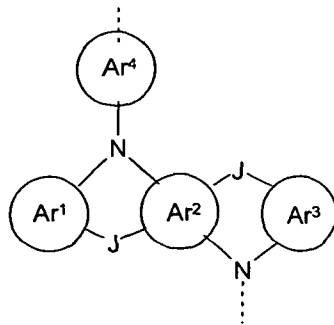


Formel (6)

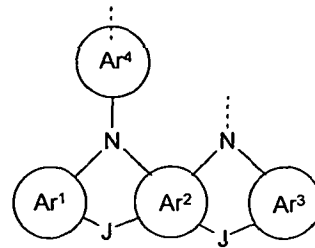


Formel (7)

5



Formel (8)



Formel (9)

10

wobei für die Symbole und Indizes die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, wobei die Verbindungen der Formeln (2), (3), (4), (5), (6), (8) und (9) bevorzugt sind.

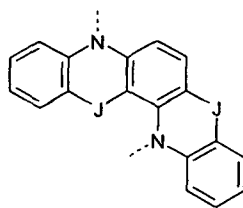
15

3. Copolymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ar^1 bis Ar^3 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ausgewählt aus einem unsubstituierten oder mit R^1 substituierten aromatischen Ring.

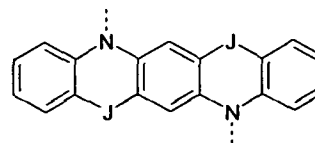
20

4. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (1) ausgewählt ist aus den folgenden Verbindungen der Formeln (10) bis (28), vorzugsweise (10) bis (22) und (24) bis (28).

25

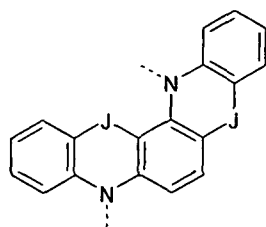


Formel (10)

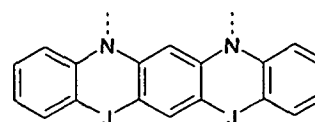


Formel (11)

30

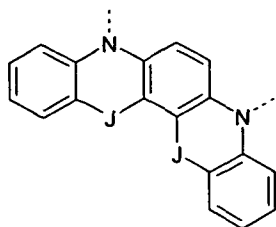


Formel (12)

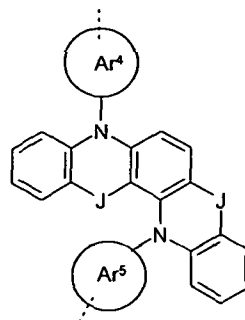


Formel (13)

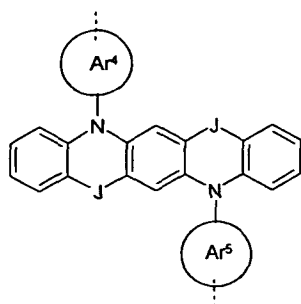
35



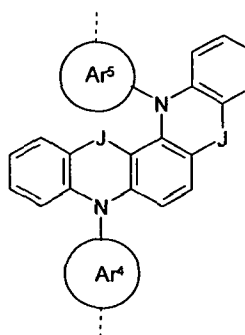
Formel (14)



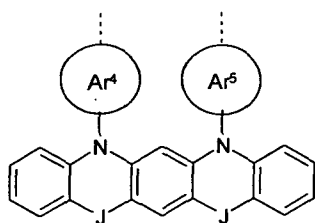
Formel (15)



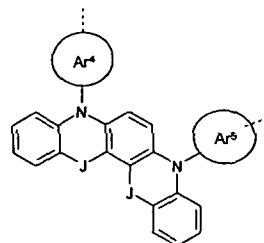
Formel (16)



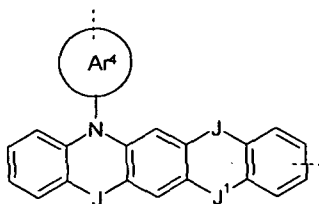
Formel (17)



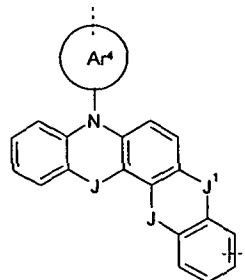
Formel (18)



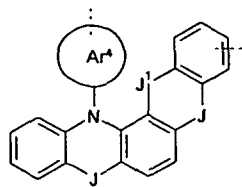
Formel (19)



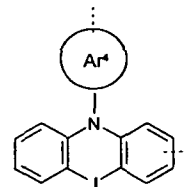
Formel (20)



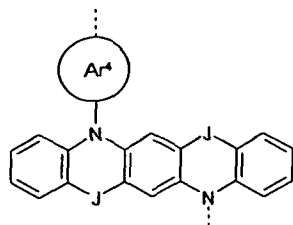
Formel (21)



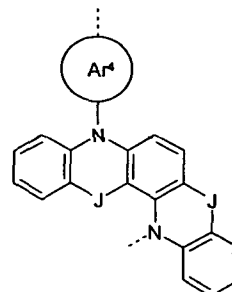
Formel (22)



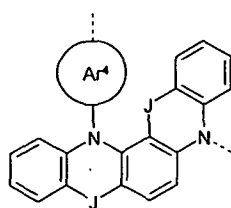
Formel (23)



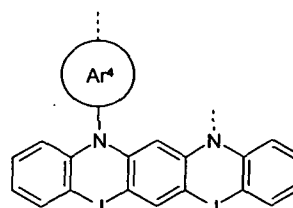
Formel (24)



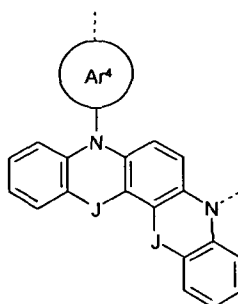
Formel (25)



Formel (26)



Formel (27)



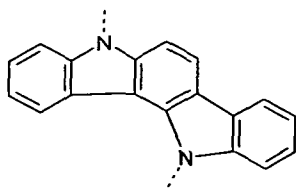
Formel (28)

wobei die Symbole und Indices die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

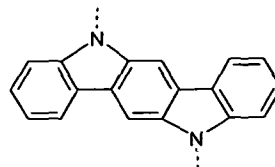
5. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (1) ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (29) bis (48),

vorzugsweise aus (29) bis (42) und (44) bis (48).

5

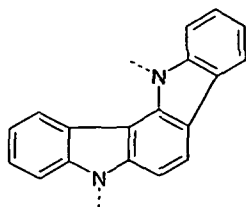


Formel (29)

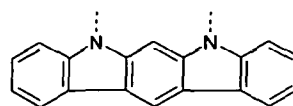


Formel (30)

10

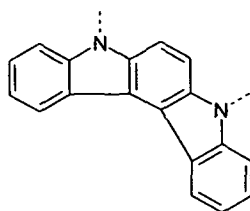


Formel (31)

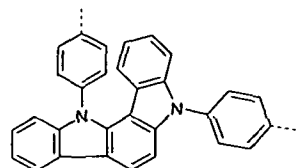


Formel (32)

15

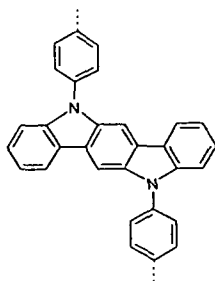


Formel (33)

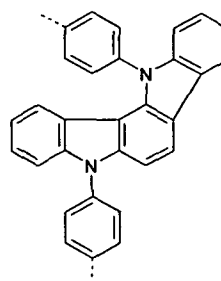


Formel (34)

20

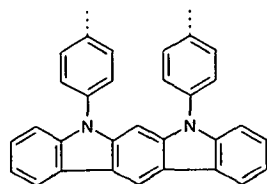


Formel (35)

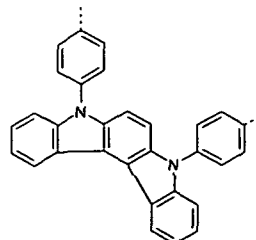


Formel (36)

25



Formel (37)

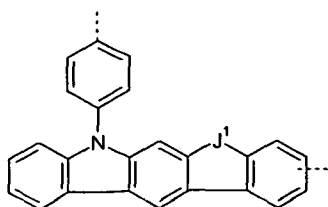


Formel (38)

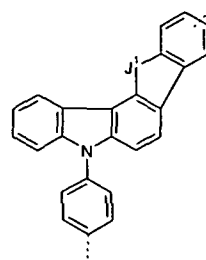
30

35

5

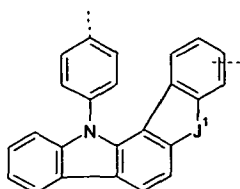


Formel (39)

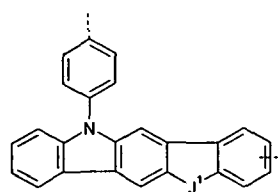


Formel (40)

10

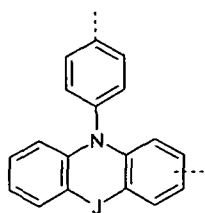


Formel (41)

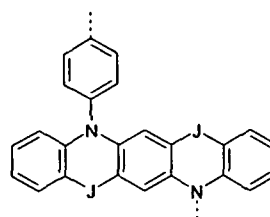


Formel (42)

15

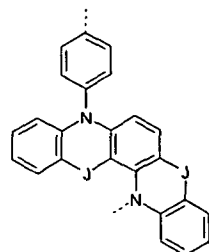


Formel (43)

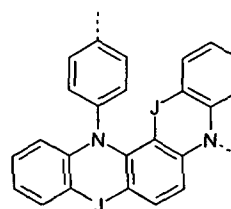


Formel (44)

20

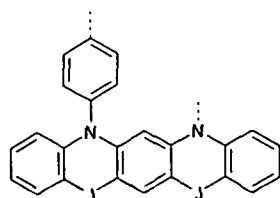


Formel (45)

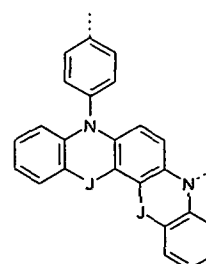


Formel (46)

30



Formel (47)

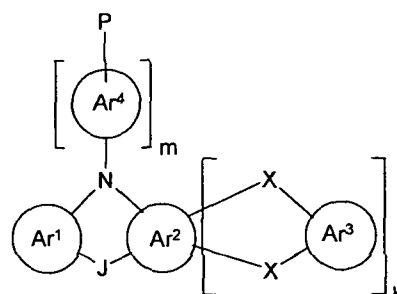


Formel (48)

35

wobei die Symbole und Indices die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

- 5 6. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass J bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine kovalente Einfachbindung oder gleich $C(R^1)_2$ ist und J^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $C(R^1)_2$ ist und ansonsten die Symbole und Indices die im Anspruch 1 angegebene
- 10 Bedeutung haben.
7. Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer mindestens eine von den Formel (1) unterschiedliche Struktureinheit enthält, wobei die
- 15 mindestens eine weitere Struktureinheit eine Emitter-Einheit oder eine Lochtransporteinheit ist, insbesondere eine Emitter-Einheit und ganz besonders eine Phosphoreszenz -Emitter-Einheit ist.
8. Verbindung der allgemeinen Formel (343)
- 20



Formel (343)

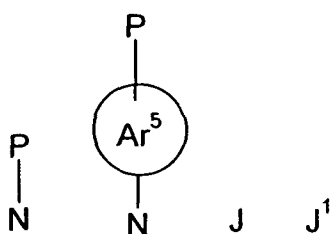
wobei Ar^1 bis Ar^5 , J, J^1 , R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und für die weiteren Symbole und Indizes gilt:

P ist jeweils unabhängig voneinander eine reaktive Abgangsgruppe;

k ist entweder 0 oder 1, bevorzugt 1, wobei für $k = 0$ eine weitere reaktive Abgangsgruppe P an Ar^2 gebunden ist;

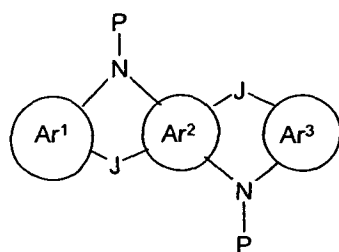
m ist entweder 0 oder 1;

X ist unabhängig voneinander ausgewählt aus

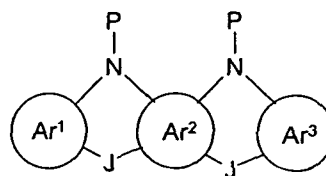


mit der Maßgabe, dass wenigstens ein X ungleich J ist, wobei für den Fall, dass $k = 1$ und X gleich J und J^1 eine weitere reaktive Abgangsgruppe P an Ar^3 gebunden ist.

9. Verbindung gemäß Anspruch 8 ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (345) bis (352), bevorzugt aus (345) bis (349), (351) und (352).

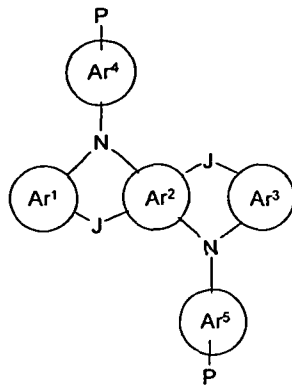


Formel (345)

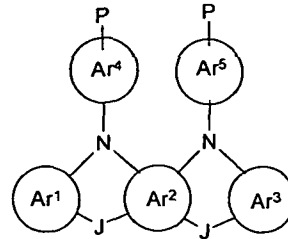


Formel (346)

5

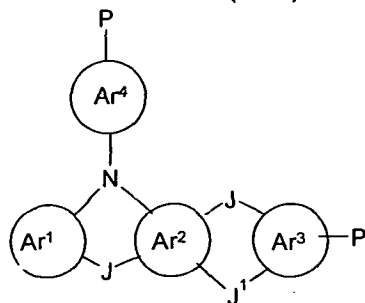


Formel (347)



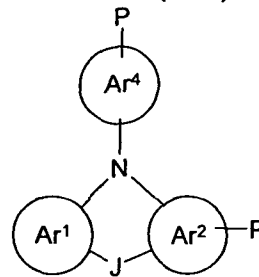
Formel (348)

10



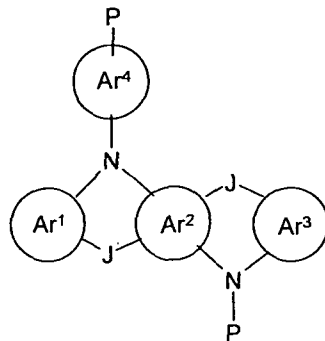
Formel (349)

15



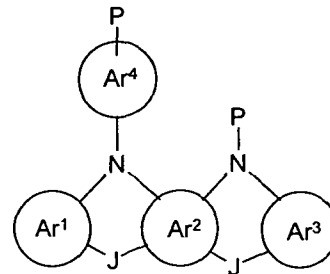
Formel (350)

20



Formel (351)

25



Formel (352)

wobei die Symbole und Indizes die in Anspruch 9 angegebene Bedeutung haben.

30

10. Verbindung gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass P bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ausgewählt ist, aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-Mesylat, O-Nonaflat, NH, $\text{SiMe}_{3-n}\text{F}_n$ ($n = 1$ oder 2), $\text{O-SO}_2\text{R}^1$, $\text{B(OR}^1)_2$, $-\text{CR}^1=\text{C(R}^1)_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{Sn(R}^1)_3$, besonders bevorzugt aus Br, I und $\text{B(OR}^1)_2$, wobei R^1 dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und wobei zwei oder

35

mehr Reste R^1 auch miteinander ein Ringsystem bilden können

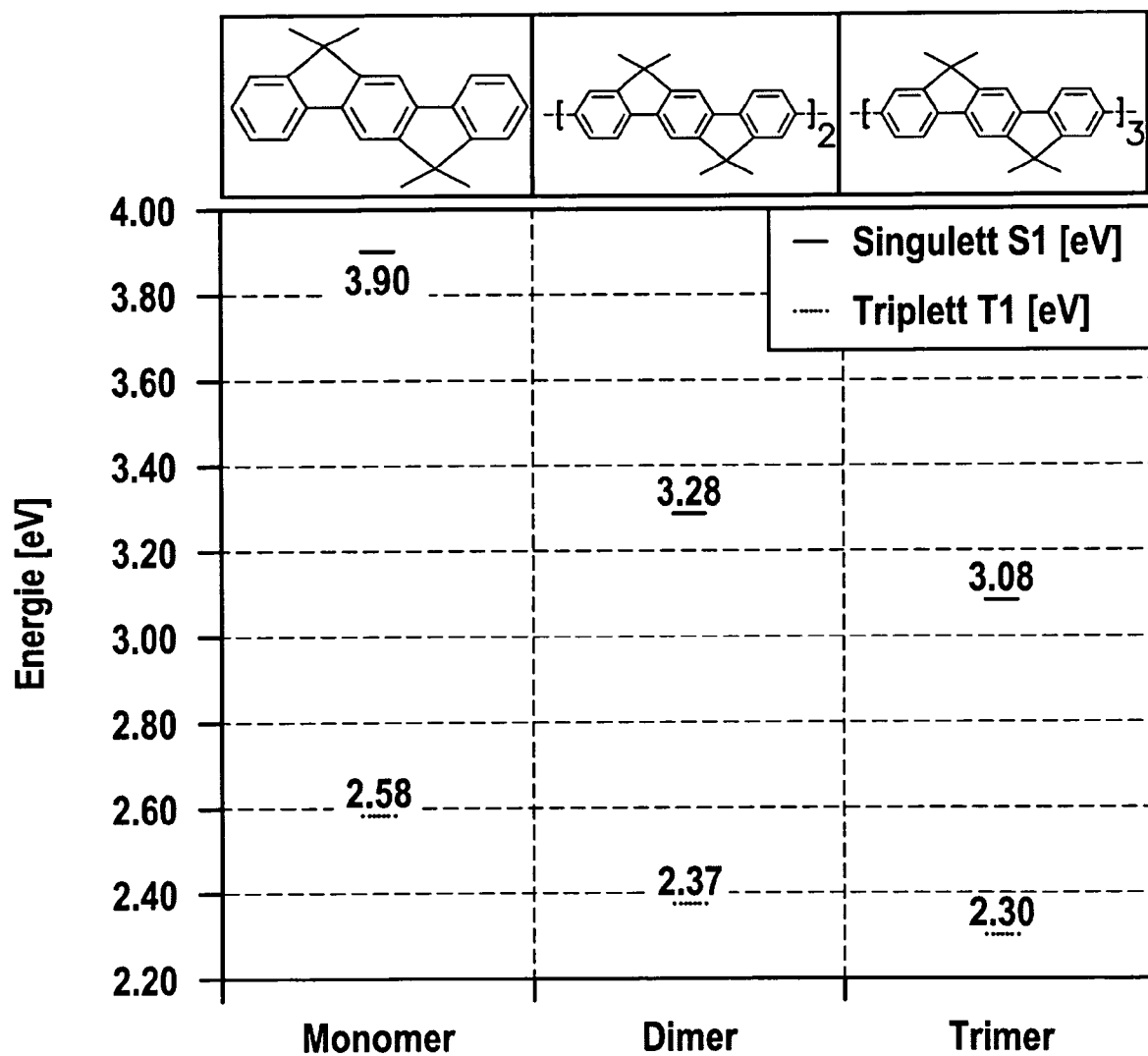
- 5 11. Verfahren zur Herstellung eines Copolymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es durch SUZUKI-, YAMAMOTO-, STILLE- oder HARTWIG-
BUCHWALD-Polymerisation hergestellt wird.
- 10 12. Mischung aus einem Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen und/oder niedermolekularen Substanzen.
13. Mischung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die niedermolekulare Substanz ein Phosphoreszenz -Emitter ist.
- 15 14. Formulierung, insbesondere eine Lösung, Dispersion oder Mini-emulsion, enthaltend mindestens ein Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und mindestens ein Lösungsmittel.
- 20 15. Verwendung eines Copolymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, einer Mischung gemäß Anspruch 12 oder 13 oder einer Formulierung gemäß Anspruch 14 in einer elektronischen Vorrichtung.
- 25 16. Organische elektronische Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine aktive Schicht enthält, die mindestens ein Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder mindestens eine Mischung gemäß Anspruch 12 oder 13 enthält.
- 30 17. Vorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O TFTs), organischen Solarzellen (O SCs), farbstoffsensibilisierten organischen Solarzellen (ODSSCs), organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O
- 35

FQDs), organischen Laserdioden (O Laser), organic plasmon emitting devices“ oder organische Solarkonzentratoren

- 5 18. Vorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt, bevorzugt ausgewählt aus organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen licht-emittierenden elektrochemischen Zellen (OLECs), organischen licht-emittierenden elektrochemischen Transistoren (OLEETs) und organischen lichtemittierenden Transistoren (OLETs).
- 10 19. Vorrichtung gemäß Anspruch 16 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Copolymer als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter und/oder in einer Elektronenblockierschicht und/oder in einer Lochtransportschicht bzw.
- 15 exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Elektronentransportschicht verwendet werden.
- 20
- 25
- 30
- 35

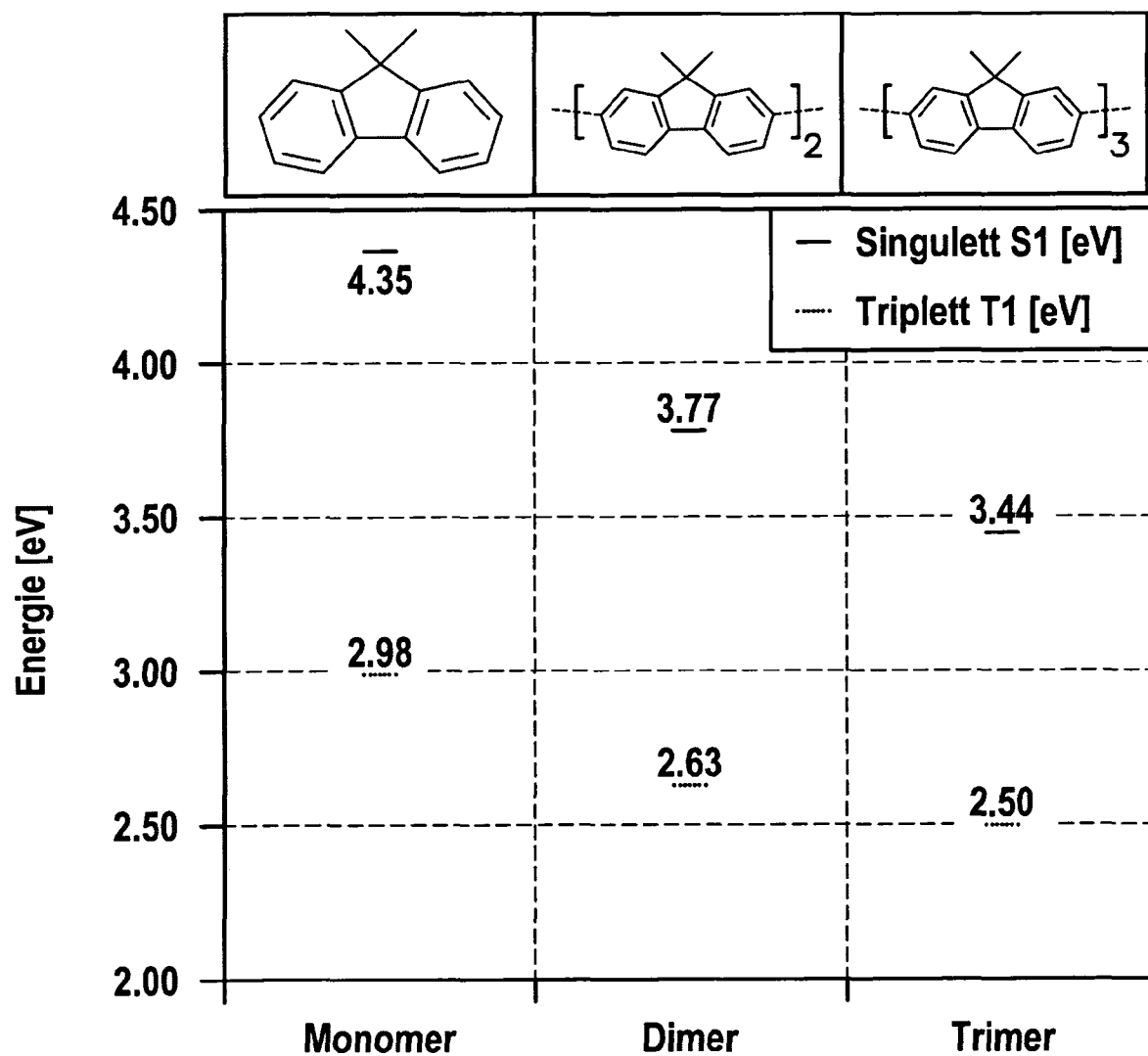
1 / 13

Fig. 1



2 / 13

Fig. 2



3 / 13

Fig. 3

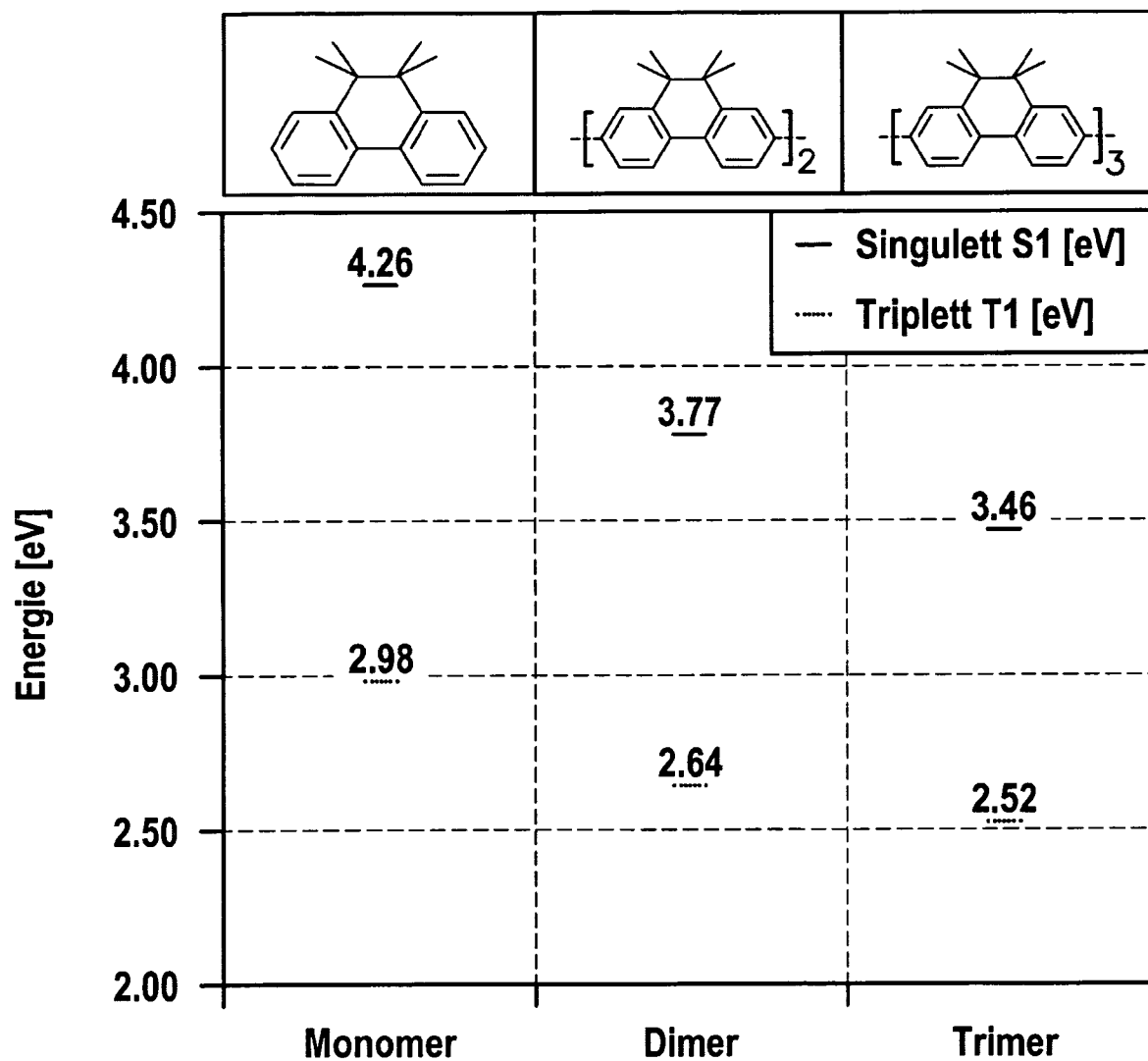
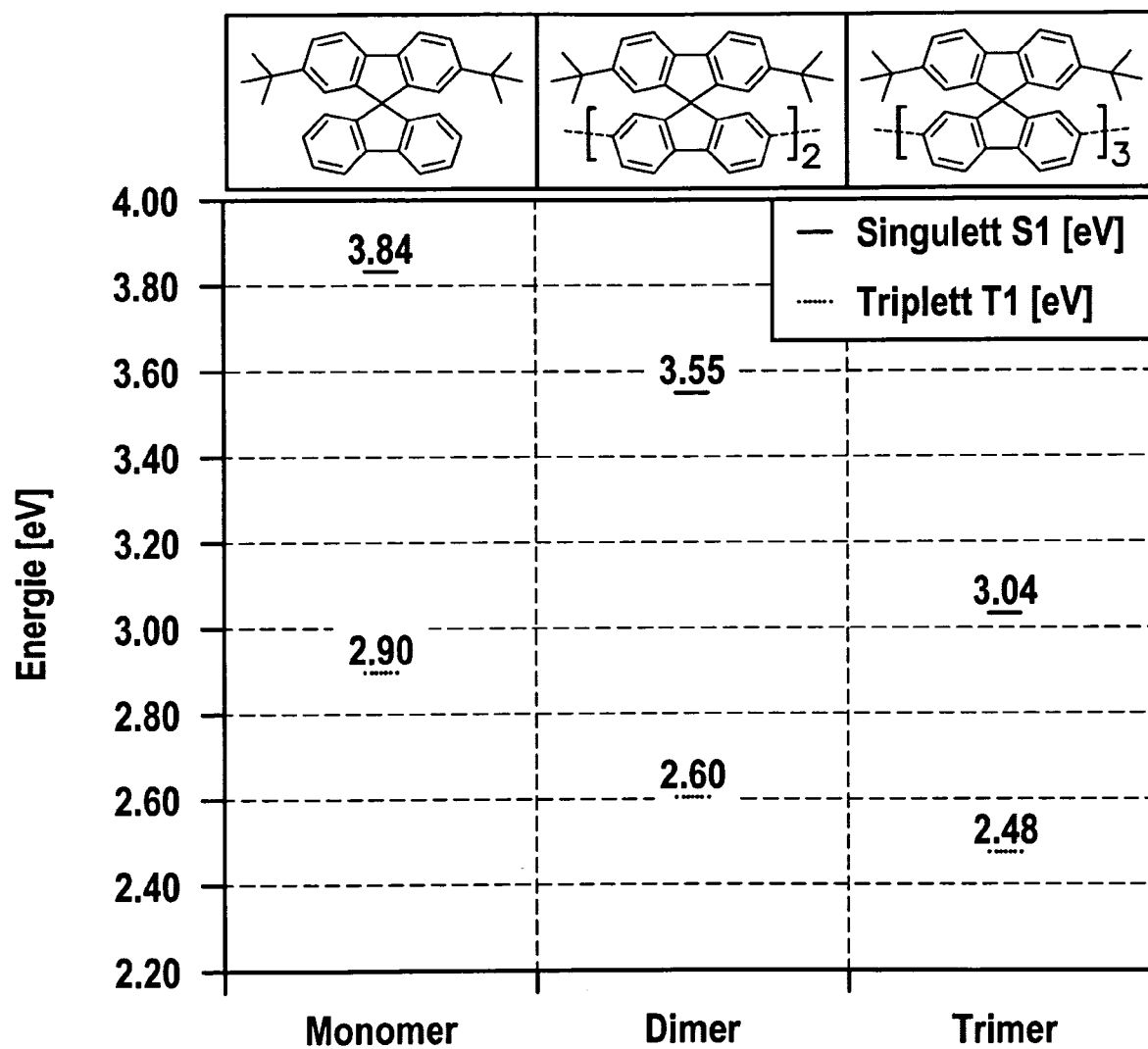
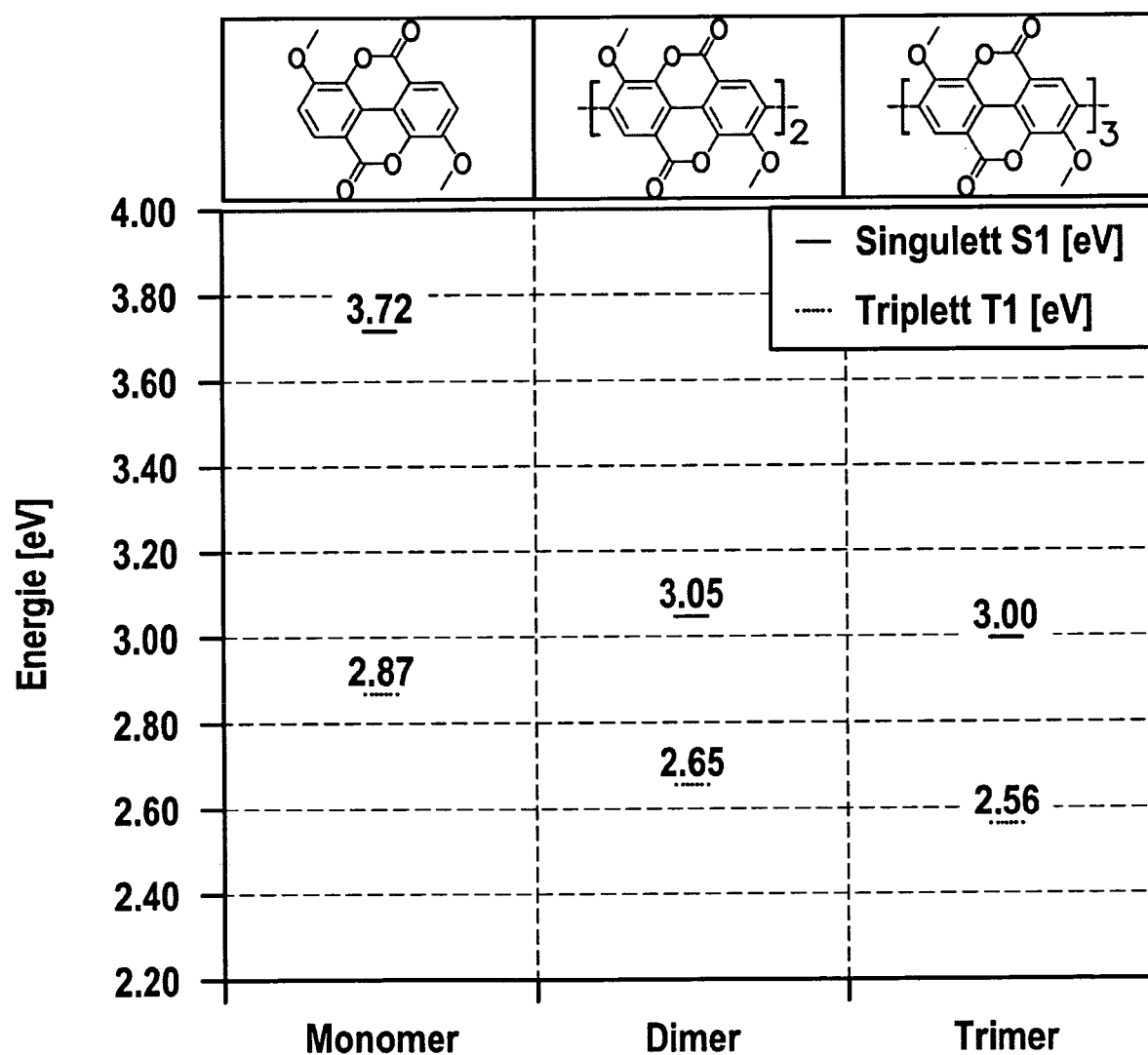


Fig. 4



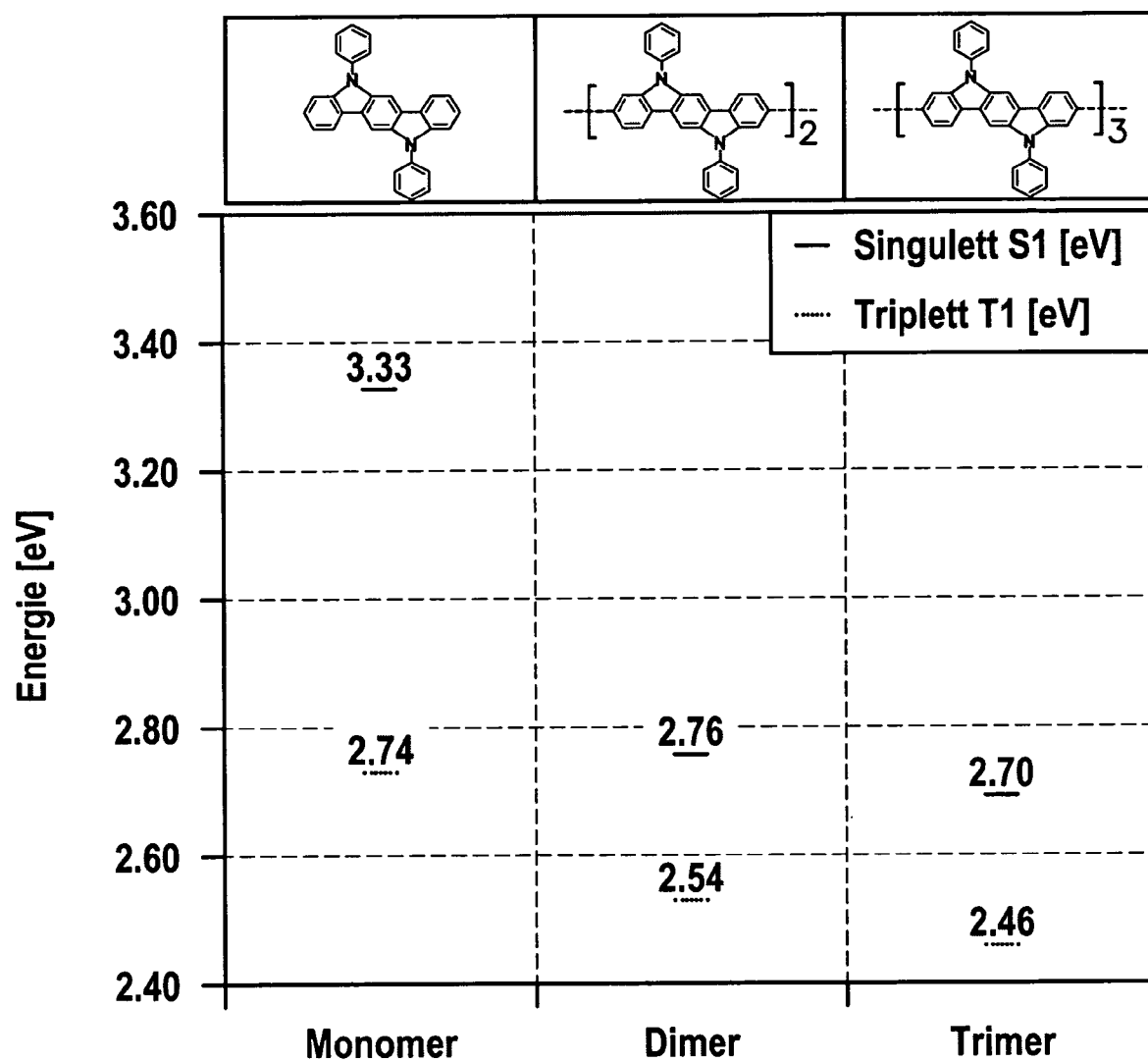
5 / 13

Fig. 5



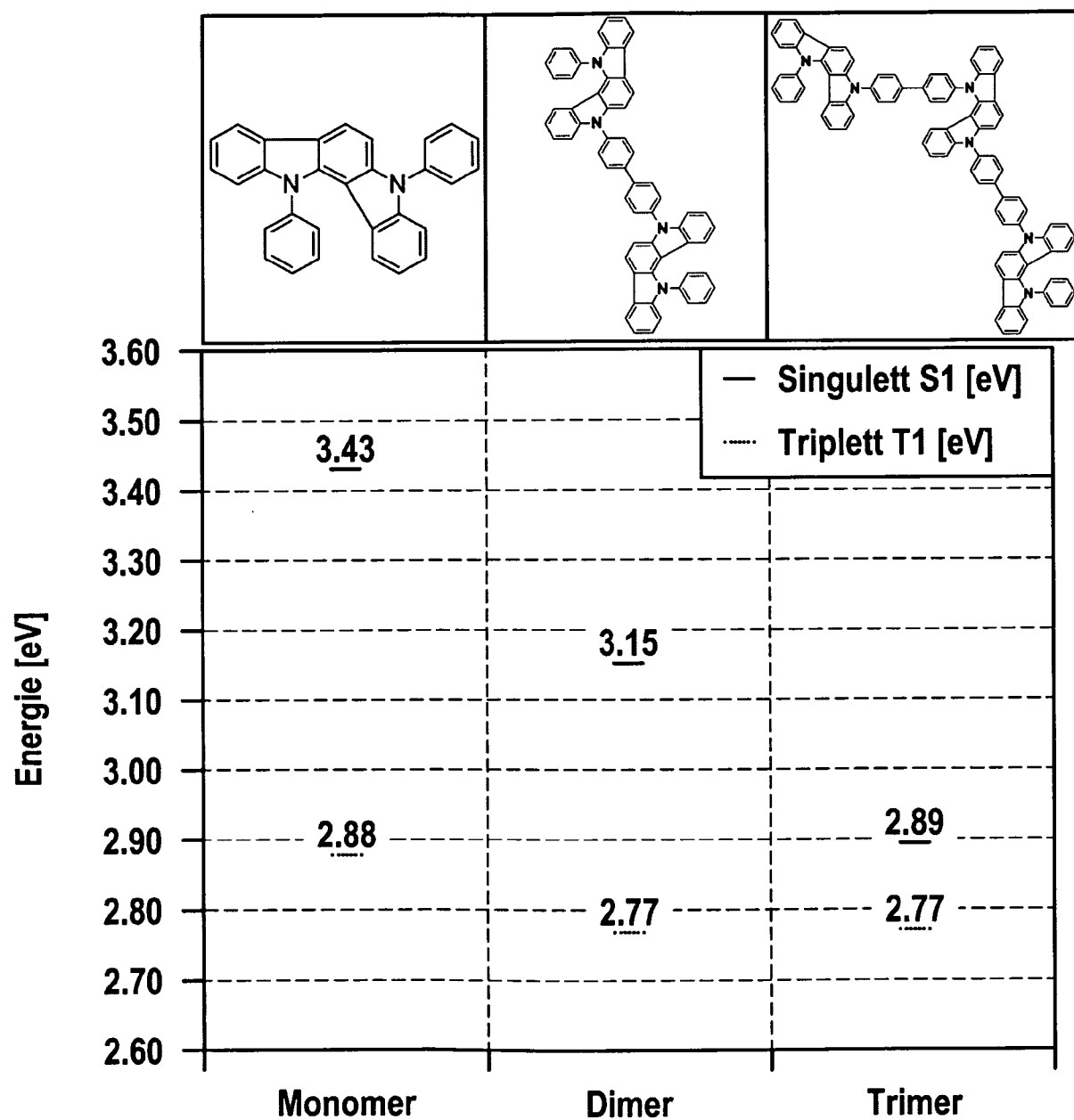
6 / 13

Fig. 6



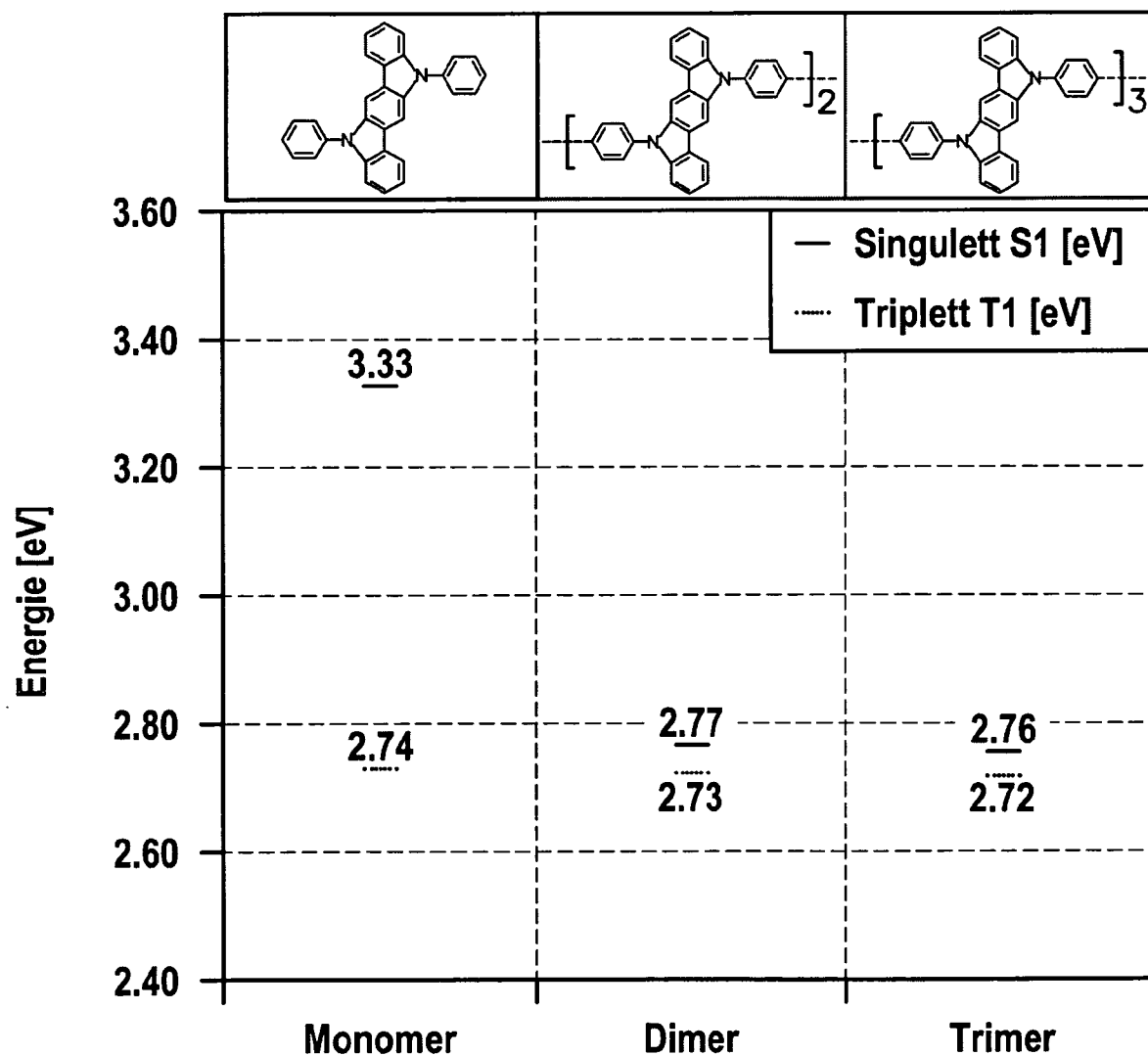
7 / 13

Fig. 7



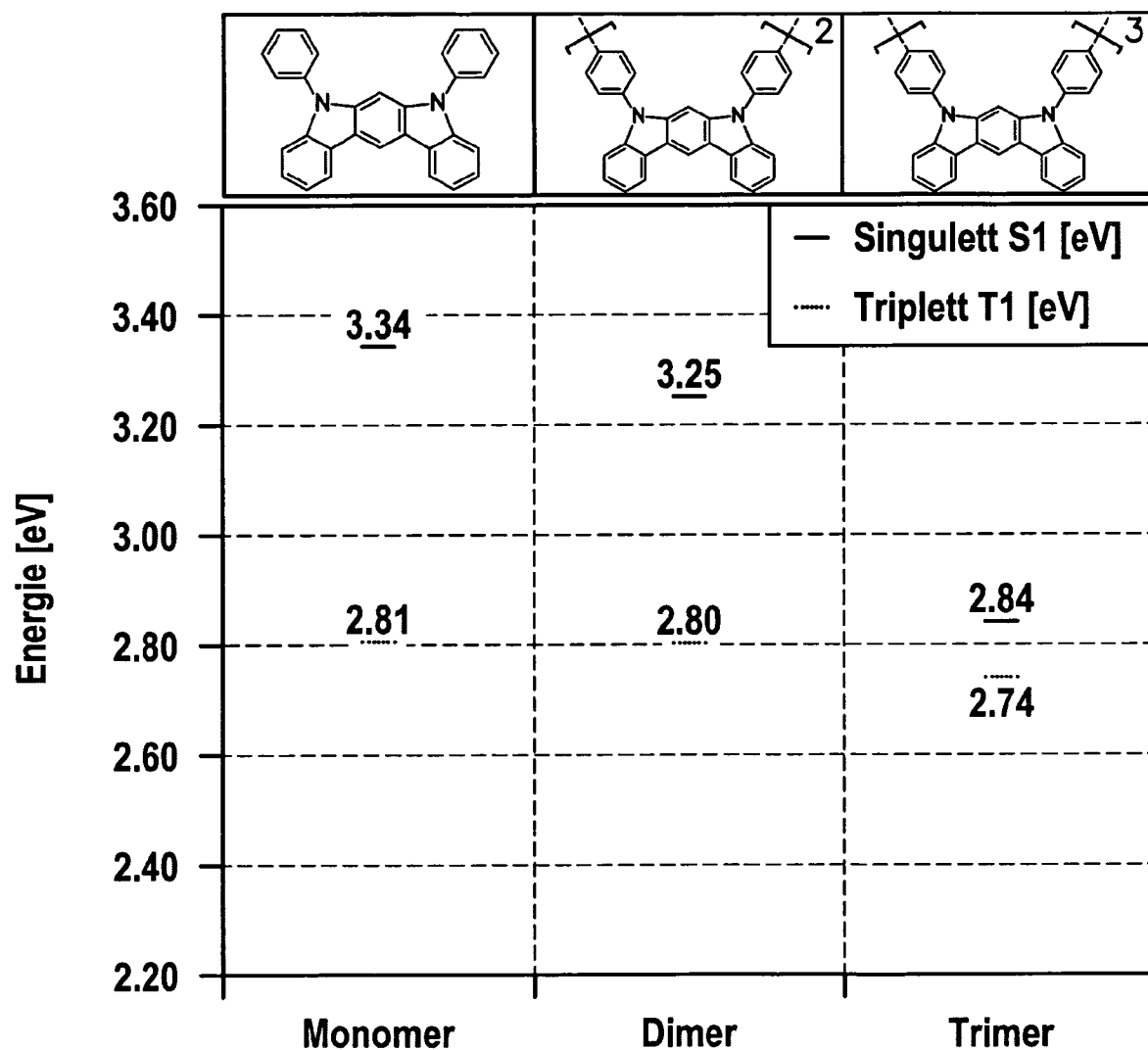
8 / 13

Fig. 8



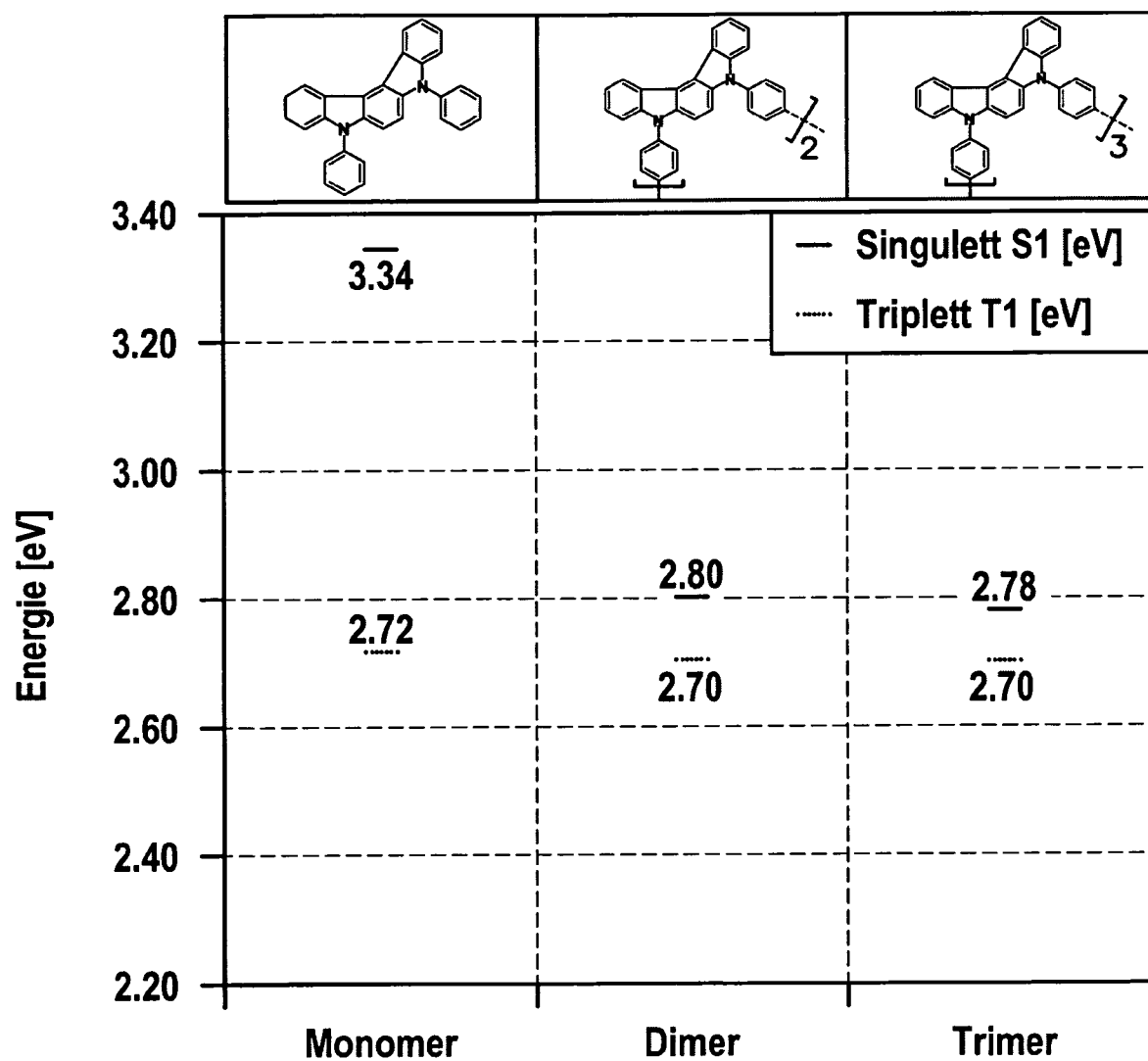
9 / 13

Fig. 9



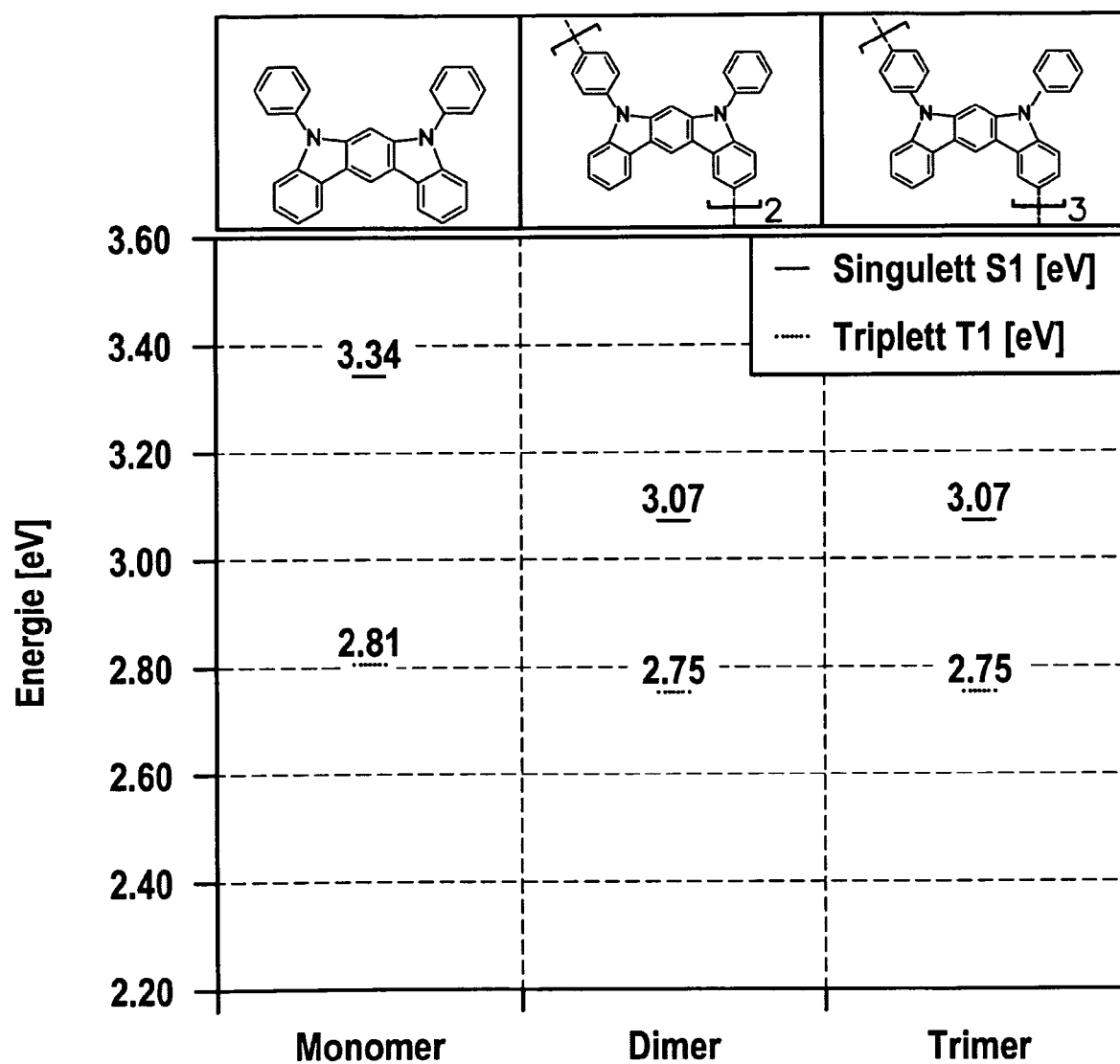
10 / 13

Fig. 10



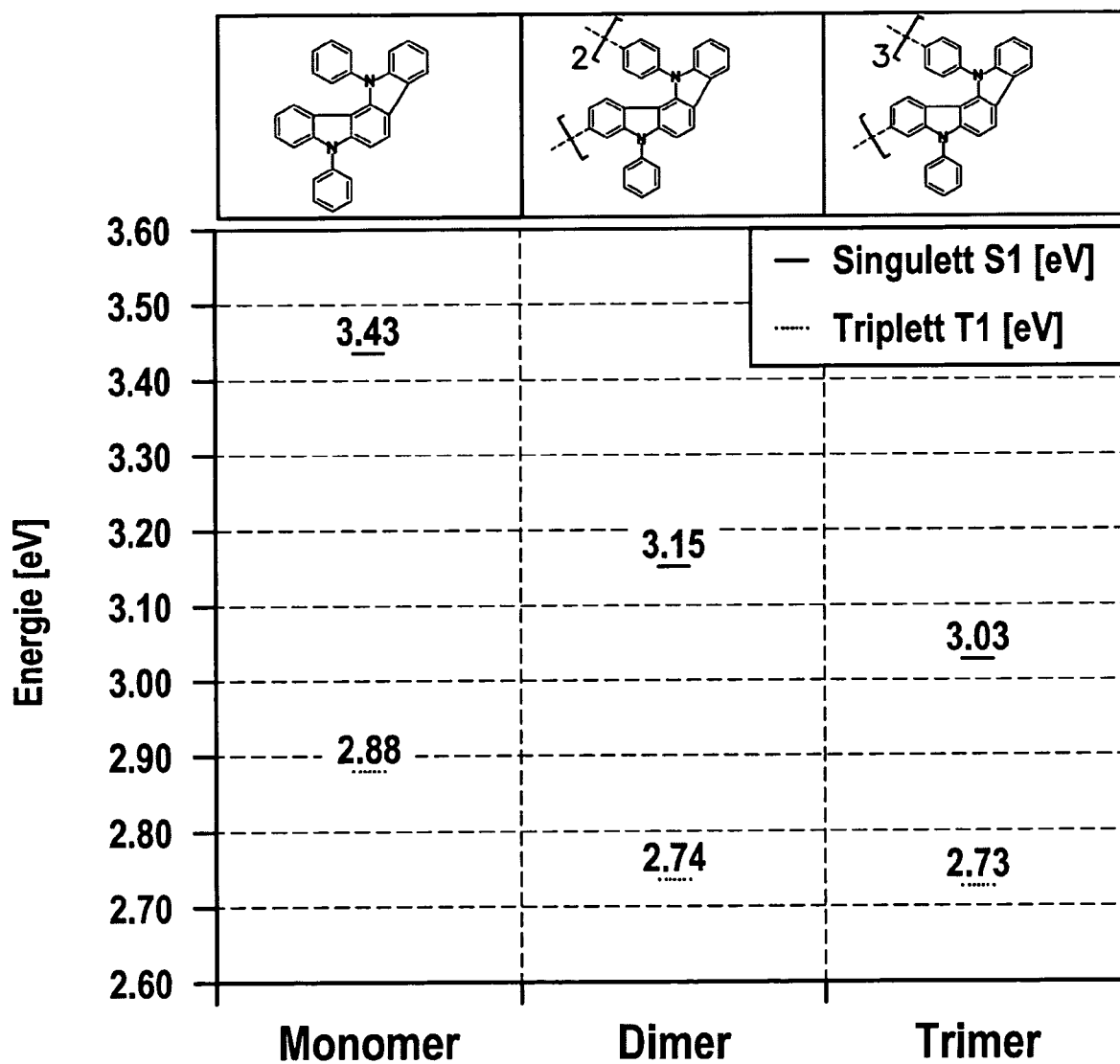
11 / 13

Fig. 11



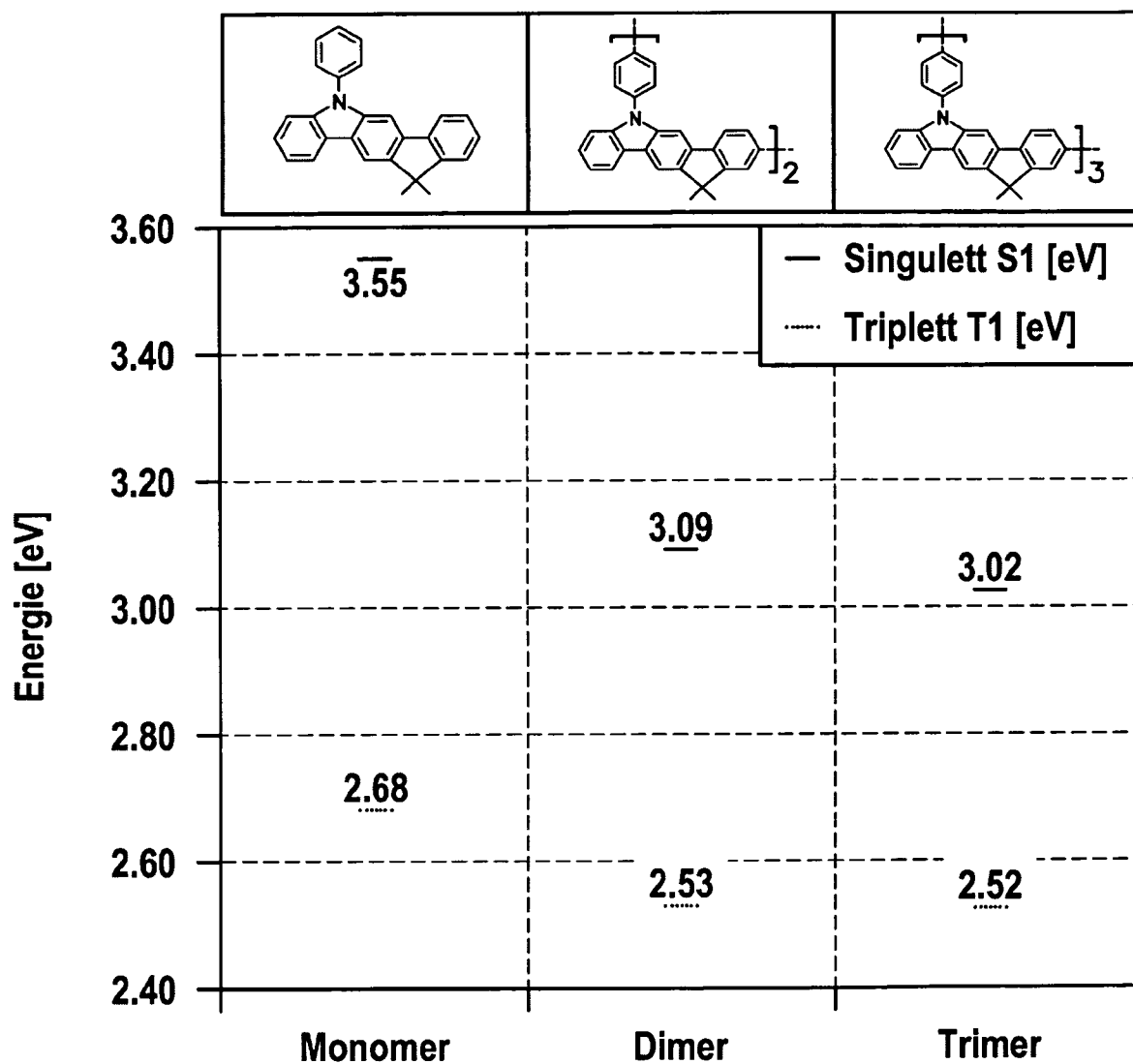
12 / 13

Fig. 12



13 / 13

Fig. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G61/12 C07D487/04 H01L51/00 H01L51/50 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C07D C09D C09J H01B 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	RANSHENG LIU ET AL: "Extremely Color-Stable Blue Light-Emitting Polymers Based on Alternating 2,7-Fluorene-co-3,9-carbazole Copolymer", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 208, no. 14, 19 July 2007 (2007-07-19), pages 1503-1509, XP55035496, ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/macp.200700212 the whole document ----- -/--	1-19
☒ 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 16 August 2012		Date of mailing of the international search report 07/09/2012
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 Meiners, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/002143

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHUNG-WEN WU ET AL: "Synthesis and Characterization of Kinked and Hyperbranched Carbazole/Fluorene-Based Copolymers", MACROMOLECULES, vol. 39, no. 21, 1 October 2006 (2006-10-01), pages 7232-7240, XP55008548, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma061770j abstract Schemen 1-2 -----	1-19
X	HUANG F ET AL: "HIGH-EFFICIENCY AND COLOR STABLE BLUE-EMITTING POLYMERS AND DEVICES", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 17, no. 18, 17 December 2007 (2007-12-17), pages 3808-3815, XP001509474, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/ADFM.200700752 abstract Schema 1 -----	1-19
E	WO 2012/087955 A1 (DU PONT [US]; FELDMAN JERALD [US]; HERRON NORMAN [US]; HOWARD JR MICHA) 28 June 2012 (2012-06-28) page 57, line 2 - page 58, line 2; claim 1; examples 1-7 -----	1-19
X	EP 2 233 508 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 29 September 2010 (2010-09-29) example 16; table 5 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/002143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012087955	A1	28-06-2012	NONE

EP 2233508	A1	29-09-2010	EP 2233508 A1 29-09-2010
			KR 20100092009 A 19-08-2010
			US 2010259163 A1 14-10-2010
			WO 2009075223 A1 18-06-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08G61/12 C07D487/04 H01L51/00 H01L51/50
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C07D C09D C09J H01B 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	RANSHENG LIU ET AL: "Extremely Color-Stable Blue Light-Emitting Polymers Based on Alternating 2,7-Fluorene-co-3,9-carbazole Copolymer", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, Bd. 208, Nr. 14, 19. Juli 2007 (2007-07-19), Seiten 1503-1509, XP55035496, ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/macp.200700212 das ganze Dokument ----- -/-	1-19



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

16. August 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/09/2012

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

Meiners, Christian

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHUNG-WEN WU ET AL: "Synthesis and Characterization of Kinked and Hyperbranched Carbazole/Fluorene-Based Copolymers", MACROMOLECULES, Bd. 39, Nr. 21, 1. Oktober 2006 (2006-10-01), Seiten 7232-7240, XP55008548, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma061770j Zusammenfassung Schemen 1-2 -----	1-19
X	HUANG F ET AL: "HIGH-EFFICIENCY AND COLOR STABLE BLUE-EMITTING POLYMERS AND DEVICES", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, Bd. 17, Nr. 18, 17. Dezember 2007 (2007-12-17), Seiten 3808-3815, XP001509474, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/ADFM.200700752 Zusammenfassung Schema 1 -----	1-19
E	WO 2012/087955 A1 (DU PONT [US]; FELDMAN JERALD [US]; HERRON NORMAN [US]; HOWARD JR MICHA) 28. Juni 2012 (2012-06-28) Seite 57, Zeile 2 - Seite 58, Zeile 2; Anspruch 1; Beispiele 1-7 -----	1-19
X	EP 2 233 508 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 29. September 2010 (2010-09-29) Beispiel 16; Tabelle 5 -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/002143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012087955 A1	28-06-2012	KEINE	
EP 2233508 A1	29-09-2010	EP 2233508 A1	29-09-2010
		KR 20100092009 A	19-08-2010
		US 2010259163 A1	14-10-2010
		WO 2009075223 A1	18-06-2009