

(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  
15. Februar 2007 (15.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/017066 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**H05B 33/14** (2006.01) **C09K 11/06** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007105

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Juli 2006 (19.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 037 734.3 10. August 2005 (10.08.2005) 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): **BUESING, Arne**  
[DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65929 Frankfurt  
(DE). **SCHEURICH, René** [DE/DE]; Bertha-von-Sut-  
tner-Strasse 34, 64846 Gross-Zimmern (DE). **SCHULTE,**  
**Niels** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 69, 65779 Kelkheim  
(DE). **FALCOU, Aurélie** [FR/DE]; Melemstrasse 12,  
60322 Frankfurt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT POLYMERS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZIERENDE POLYMERE UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to electroluminescent polymers containing at least 5 mole percent of structural units of formula (1) as well as the use thereof. The inventive polymers are provided with improved efficiency and an increased service life especially when used in polymer organic light emitting diodes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft elektrolumineszierende Polymere, die mindestens 5 mol% Struktur-einheiten der Formel (1) enthalten sowie deren Verwendung. Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer insbesondere bei Verwendung in polymeren organischen Leuchtdioden.



WO 2007/017066 A1

## Elektrolumineszierende Polymere und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere, vorzugsweise elektrolumineszierende Polymere, die mindestens 5 mol% Struktureinheiten der Formel (1) enthalten sowie deren Verwendung. Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer insbesondere bei Verwendung in polymeren organischen Leuchtdioden.

Seit mehr als zehn Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in der WO 90/13148 A1 offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes, wenn auch einfaches, Produkt (eine kleine Anzeige in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen der verwendeten Materialien nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen.

Für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben ist es notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z.B. WO 00/46321 A1, WO 03/020790 A2 und WO 02/077060 A1). Auf diese Weise ist dann in der Regel, ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone"), die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (Full-Colour-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen sowohl z.B. Poly-Fluoren-Derivate als auch Poly-Spirobifluoren-, Poly-Dihydrophenanthren- und Poly-Indenofluoren-Derivate in Betracht. Auch Polymere, die eine Kombination der genannten Strukturelemente enthalten, wurden bereits vorgeschlagen. Darüber hinaus werden Polymere, welche Poly-para-phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, eingesetzt.

- 2 -

Die Polymere gemäß dem Stand der Technik zeigen teilweise schon gute Eigenschaften in der Anwendung in PLEDs. Trotz der bereits erzielten Fortschritte entsprechen diese Polymere allerdings noch nicht den Anforderungen, die an sie für hochwertige Anwendungen gestellt werden.

5 Insbesondere ist die Lebensdauer der grün und vor allem der blau emittierenden Polymere für viele Anwendungen noch nicht ausreichend. Gleiches gilt für die Effizienz der rot emittierenden Polymeren.

10 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine neue Klasse von Polymeren sehr gute und den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Diese Polymere und ihre Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die neuen Struktureinheiten eignen sich insbesondere als Polymer-Grundgerüst, aber je nach Substitutionsmuster auch als Lochleiter, Elektronenleiter und/oder Emitter.

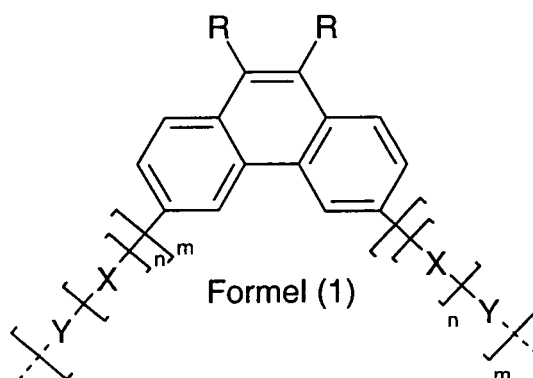
15 Die Verwendung von Phenanthrenen in elektrolumineszierenden Polymeren ist bekannt, sie wird beispielsweise in der WO 02/077060 A1, der WO 03/020790 A2 und in der DE 10337346 A1 offenbart. Allerdings ist dort nur allgemein aufgezählt, dass diese Strukturelemente, ebenso wie  
20 eine große Vielzahl weiterer Monomere, als mögliche weitere Elemente, neben dem eigentlichen Polymer-Grundgerüst, vorhanden sein können. Besondere Vorteile dieser Einheiten sind nicht beschrieben. Außerdem ist nur ganz allgemein beschrieben, dass diese mit nicht-aromatischen Substituenten substituiert oder unsubstituiert sein können. Die  
25 Verwendung unsubstituierter Phenanthren-Einheiten führt jedoch zu unlöslichen Polymeren, so dass diese Einheiten höchstens in einem geringen Anteil verwendet werden können. Welche Substituenten allerdings besonders geeignet sind und an welchen Positionen der Phenanthren-Einheit diese Substituenten vorzugsweise gebunden sein  
30 sollten, geht aus diesen Offenbarungen nicht hervor. Ebenso wenig geht daraus hervor, dass sich die neuen Struktureinheiten besonders eignen, in einem höheren Anteil im Polymer eingesetzt zu werden, da sie im Stand der Technik nur als Comonomere in vergleichsweise geringen Anteilen erwähnt sind. Es ist also für den Fachmann nicht ersichtlich, wie diese  
35 Einheiten nutzbringend in elektrolumineszierenden Polymeren verwendet

- 3 -

werden können. Daher ist die allgemeine Offenbarung von Phenanthren-Einheiten als zufällige Offenbarung zu bewerten.

Die Substitution der Phenanthren-Einheiten in 9- bzw. 9,10-Position und die Verknüpfung im Polymer in der 3,6-Position hat sich überraschenderweise als besonders geeignet im Vergleich zur Substitution in anderen Positionen der Phenanthren-Einheit erwiesen. Diese Bevorzugung lässt sich durch die besonders gute synthetische Zugänglichkeit der in diesen Positionen substituierten Einheiten begründen, aber auch durch die besseren optischen und elektronischen Eigenschaften.

Gegenstand der Erfindung sind Polymere, enthaltend mindestens 5 mol%, vorzugsweise mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 30 mol% und insbesondere mindestens 50 mol% Einheiten der Formel (1),



worin

R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die durch R<sup>1</sup> substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch =N-R<sup>1</sup>, -O-, -S-, -O-CO-O-, -CO-O-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>- oder -C≡C- ersetzt sein können, vorzugsweise mit der Maßgabe, dass die Heteroatome nicht direkt an die Phenanthren-Einheit gebunden sind, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen ist, welches

- 4 -

auch durch ein oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann;  
dabei können die beiden Reste R miteinander auch ein weiteres  
mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches  
Ringsystem bilden; vorzugsweise mit der Maßgabe, dass  
mindestens einer der beiden Reste R ungleich H ist;

5

X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$   
oder  $=N-Ar-$  ist;

Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes  
aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40  
C-Atomen ist, welches unsubstituiert oder durch ein oder  
mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann;

10

$R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine  
geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette  
mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht  
benachbarte C-Atome durch  $=N-R^2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  
 $-CR^2=CR^2-$  oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können und in der auch ein  
oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein  
können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Hetero-  
aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen ist, welche auch durch ein  
oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^2$  substituiert sein kann;  
dabei können auch zwei oder mehrere der Reste  $R^1$  miteinander  
und/oder mit R ein Ringsystem bilden; oder F, Cl, Br, I, CN,  
 $N(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_3$  oder  $B(R^2)_2$  bedeuten;

15

20

25

$R^2$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein  
aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis  
20 C-Atomen ist;

30

Ar bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes  
aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40  
C-Atomen ist, welches unsubstituiert oder mit  $R^1$  substituiert  
sein kann;

35

- 5 -

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

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

5 die gestrichelte Bindung dabei in Formel (1) ebenso wie in allen weiteren Formeln die Verknüpfung im Polymer bedeutet. Sie soll hier keine Methylgruppe darstellen.

10 Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (1) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R bzw. R<sup>1</sup> vorhanden sein können, bzw. dass die Substituenten X und Y, soweit vorhanden, unterschiedlich sein können oder auch nur einseitig auftreten.

15 Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. hetero-  
20 aromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp<sup>3</sup>-hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, etc. als aromatische  
25 Ringsysteme verstanden werden.

30 In einem Aspekt der Erfindung handelt es sich um konjugierte Polymere. In einem weiteren Aspekt der Erfindung handelt es sich um nicht-konjugierte Polymere. In nochmals einem weiteren Aspekt der Erfindung handelt es sich um teilkonjugierte Polymere. Bevorzugt sind konjugierte oder teilkonjugierte Polymere.

35 Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und

- 6 -

Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldungstext 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. Hingegen werden Einheiten wie beispielsweise einfache Alkylbrücken, (Thio)Ether-, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert. Unter einem teilkonjugierten Polymer soll ein Polymer verstanden werden, in dem längere konjugierte Abschnitte in der Hauptkette durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen sind, bzw. das längere konjugierte Abschnitte in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers enthält.

Die erfindungsgemäßen Polymere können neben den Einheiten gemäß Formel (1) noch weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in der WO 02/077060 A1 und in der DE 10337346 A1 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:

- Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen;
- Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen;
- Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
- Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;

- 7 -

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

Gruppe 6: Einheiten, welche die Morphologie und/oder die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;

5

Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden.

10

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens ein Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus den Gruppen 1 und/oder 2 enthalten.

15

Strukturelemente aus der Gruppe 1, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von mehr als -5,8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5,5 eV.

20

25

Strukturelemente aus der Gruppe 2, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von weniger als -2,7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -3,0 eV.

30

35

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

- 8 -

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

- 5        Struktureinheiten gemäß der Gruppe 4 sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer
- 10        Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle beinhalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen hier
- 15        z. B. verschiedene Komplexe in Frage, wie sie z.B. in der WO 02/068435 A1, der DE 10116962 A1, der EP 1239526 A2 und der DE 10238903 A1 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der DE 10350606 A1 beschrieben.
- 20        Strukturelemente der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage,
- 25        wie sie in der DE 10304819 A1 und der DE 10328627 A1 beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie in der DE 10349033 A1 beschrieben werden.
- 30        Strukturelemente der Gruppe 6, die die Morphologie und/oder die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, sind neben oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fallen, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nur wenig beeinflussen, die keine
- 35        metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den

- 9 -

Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die Morphologie und/oder die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten  $R^1$  substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivaten.

Strukturelemente 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-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spirobifluorenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzooxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate. Da jedoch der Anteil an Einheiten gemäß Formel (1) ganz besonders bevorzugt mindestens 50 mol% beträgt, werden diese Strukturelemente aus Gruppe 7 hier nicht vorzugsweise als das hauptsächliche Polymergrundgerüst, sondern höchstens als Grundgerüst, das in geringerem Anteil anwesend ist, eingesetzt.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten der Formel (1) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 7 enthalten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an Einheiten der Formel (1) mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 30 mol% und insbesondere mindestens 50 mol%. Diese Bevorzugung gilt vor allem, wenn es sich bei den Einheiten der Formel (1) um das Polymer-Grundgerüst handelt. Bei anderen Funktionen können andere Anteile bevorzugt sein, beispielsweise ein Anteil in der Größenordnung von 5 bis 20 mol%, wenn es sich um den

- 10 -

Lochleiter bzw. den Emitter in einem elektrolumineszierenden Polymer handelt. Für andere Anwendungen, beispielsweise für organische Transistoren, kann der bevorzugte Anteil nochmals unterschiedlich sein, beispielsweise bis zu 100 mol%, wenn es sich um loch- oder elektronenleitende Einheiten handelt.

5

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die außer Struktureinheiten der Formel (1) noch mindestens eine Struktureinheit aus den oben genannten Gruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind mindestens zwei Struktureinheiten aus unterschiedlichen der oben genannten Klassen.

10

Wenn vorhanden, ist der Anteil dieser Strukturelemente vorzugsweise jeweils mindestens 5 mol%, besonders bevorzugt jeweils mindestens 10 mol%. Insbesondere ist eine dieser Struktureinheiten aus der Gruppe der lochleitenden Einheiten ausgewählt und die andere Gruppe ist eine emittierende Einheit, wobei diese beiden Funktionen (Lochleitung und Emission) auch von derselben Einheit übernommen werden können.

15

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 in der DE 10343606 A1 beschrieben.

20

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, vorzugsweise 50 bis 5000 und besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

25

Die nötige Löslichkeit der Polymere wird u. a. durch die Substituenten R bzw. R<sup>1</sup> an den Einheiten der Formel (1) sowie gegebenenfalls an weiteren anwesenden Einheiten gewährleistet. Falls weitere Substituenten vorhanden sind, können auch diese zur Löslichkeit beitragen.

30

Um eine ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, ist es bevorzugt, dass im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Vorzugsweise sind dabei mindestens 4 und besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne

35

- 11 -

dieser C-Atome können auch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, dass ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten trägt.

5 Um die Morphologie des Films nicht zu verschlechtern, ist es bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, besonders bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen und insbesondere keine mit mehr als 6 C-Atomen.

10 Nicht-aromatische C-Atome sind, wie beispielsweise in der Beschreibung für R und R<sup>1</sup> in bezug auf Formel (1), in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten der Formel (1) gilt, dass

15 R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 2 bis 25 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C Atome durch =N-R<sup>1</sup>, -O-, -S-, -O-CO-O-, -CO-O-, -CH=CH- oder C≡C- ersetzt sein  
20 können, vorzugsweise mit der Maßgabe, dass die Heteroatome nicht direkt an die Phenanthren-Einheit gebunden sind, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, oder eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 4 bis 20 C-Atomen ist, welche auch durch ein oder mehrere  
25 nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R zusammen auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;

30 X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -C≡C- oder =N-Ar- ist;

Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 30

35

- 12 -

C-Atomen ist, welches durch ein oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann;

5  $R^1$  bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $=N-R^2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CH=CH-$  oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen ist, 10 welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste  $R^1$  miteinander und/oder mit R ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden; oder F, Cl, Br, I, CN,  $N(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_3$  oder  $B(R^2)_2$  bedeuten;

15 Ar bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 30 C-Atomen ist, welches unsubstituiert oder mit  $R^1$  substituiert sein kann;

20 m bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist; und

die weiteren Symbole und Indizes wie oben in bezug auf Formel (1) definiert sind.

25 Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, bei denen für Einheiten der Formel (1) gilt, dass

30 R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 4 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt eine verzweigte Alkylkette ist, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $=N-R^1$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CH=CH-$  oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können, vorzugsweise mit der Maßgabe, dass diese nicht direkt an die 35 Phenanthren-Einheit angrenzen, und in der auch ein oder mehrere

- 13 -

H-Atome durch F ersetzt sein können; dabei können die beiden Reste R zusammen auch ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;

5 X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden -CH=CH-, -C≡C- oder =N-Ar- ist;

10 Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 25 C-Atomen ist, welches durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

15 Ar bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine monovalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 20 C-Atomen ist, welche mit nicht-aromatischen Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann;

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

die weiteren Symbole und Indizes wie oben definiert sind.

20 Die Bevorzugung aliphatischer Reste R lässt sich durch die nochmals bessere Löslichkeit der resultierenden Polymere und die bessere synthetische Zugänglichkeit begründen.

25 Je nach Substitutionsmuster eignen sich die Einheiten der Formel (1) insbesondere für verschiedene Funktionen im Polymer. So können diese Einheiten vorzugsweise als (elektronenleitendes) Polymer-Grundgerüst, als Lochleiter oder als Emitter eingesetzt werden. Welche Verbindungen sich insbesondere für welche Funktion eignen, wird vor allem durch die Substituenten X und Y festgelegt. Die Substituenten R haben einen  
30 weniger ausgeprägten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Einheiten der Formel (1).

So gilt für der Verwendung als Polymer-Grundgerüst vorzugsweise, dass

35 n bei jedem Auftreten gleich 0 ist,

- 14 -

d. h. es sich um eine rein aromatische Struktureinheit handelt.

Für die Verwendung von Einheiten der Formel (1) als Iochtransportierende Einheiten gilt vorzugsweise, dass

5

n bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist, wobei mindestens ein  $n = 1$  ist;

10

m bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2 ist, wobei  $m$  ungleich 0 ist, wenn das entsprechende  $n = 1$  ist;

X bei jedem Auftreten  $=N-Ar-$  ist;

15

d. h. es sich um Triarylaminderivate des Phenanthrens handelt.

Für die Verwendung von Einheiten der Formel (1) als Emitter gilt vorzugsweise, dass

20

n bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist, wobei mindestens ein  $n = 1$  ist;

m bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2 ist, wobei  $m$  ungleich 0 ist, wenn das entsprechende  $n = 1$  ist;

25

X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  oder  $=N-Ar-$  ist, wobei mindestens ein X gleich  $-CR^1=CR^1-$  oder  $-C\equiv C-$  ist,

30

d. h. es sich um Diarylvinylen- oder Diarylacetylderivate im weitesten Sinne handelt, die auch noch zusätzlich Triarylamineinheiten enthalten können.

Weiterhin bevorzugt sind Einheiten der Formel (1), die in den 9,10-Positionen der Phenanthren-Einheiten symmetrisch substituiert sind.

35

Diese Bevorzugung ist durch die bessere synthetische Zugänglichkeit der

- 15 -

Monomere zu begründen. Vorzugsweise gilt also, dass in einer Einheit der Formel (1) alle R gleich und besonders bevorzugt auch gleich substituiert sind. Diese Bevorzugung schließt nicht aus, dass die Substituenten X und Y nur einseitig auftreten bzw. auch unterschiedlich sein können.

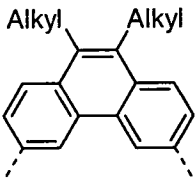
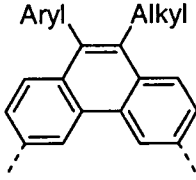
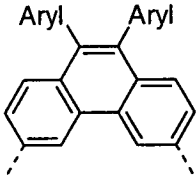
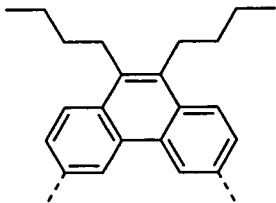
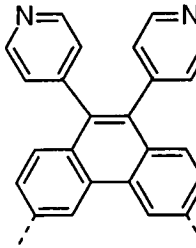
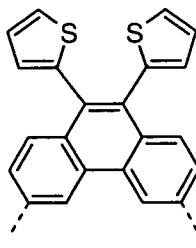
- 5 Beispiele für bevorzugte Einheiten der Formel (1) sind die folgenden Strukturen (S1) bis (S33), wobei die Verknüpfung im Polymer jeweils über die 3,6-Positionen der Phenanthreneinheiten erfolgt, wie über die gestrichelten Bindungen angedeutet. Mögliche Substituenten sind wegen der Übersichtlichkeit im Allgemeinen nicht bzw. nicht überall aufgeführt.
- 10 Alkyl steht hier allgemein für eine aliphatische Alkylgruppe, Aryl für ein aromatisches oder heteroaromatisches System, wie für R beschrieben. Dabei sind die Strukturen (S1) bis (S18) Beispiele für Grundgerüst-Einheiten, die Strukturen (S19) bis (S30) Beispiele für emittierende Einheiten und die Strukturen (S31) bis (S33) Beispiele für lochleitende Einheiten.
- 15 Einheiten.

20

25

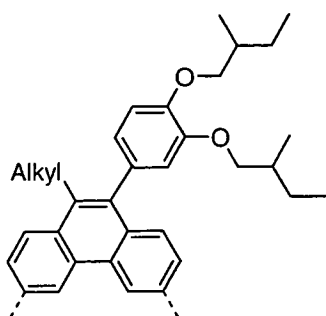
30

35

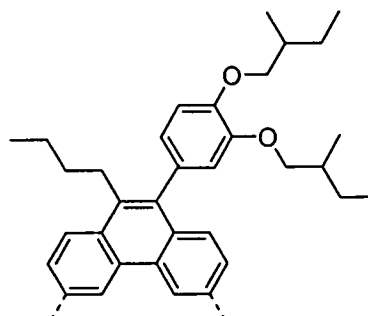
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |
| S1                                                                                  | S2                                                                                   |
|  |  |
| S3                                                                                  | S4                                                                                   |
|  |  |
| S5                                                                                  | S6                                                                                   |

- 16 -

5

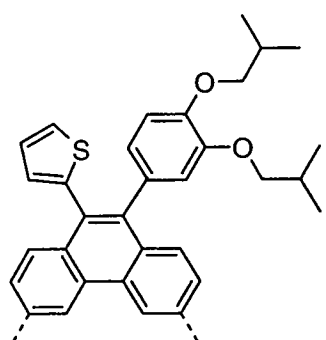


S7

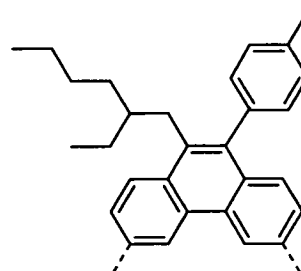


S8

10

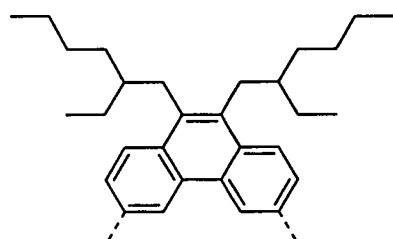


S9

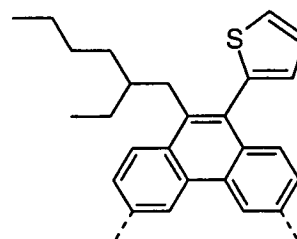


S10

15



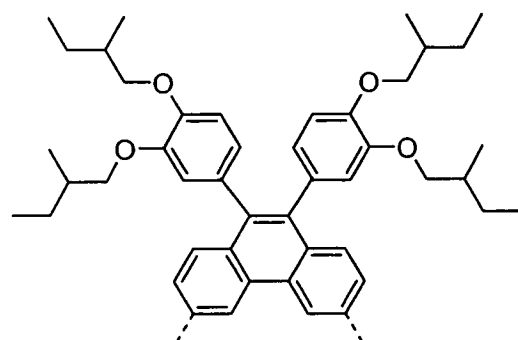
S11



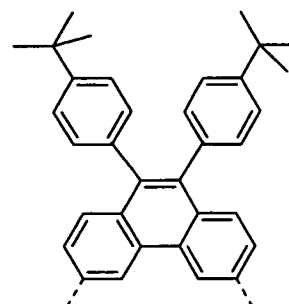
S12

20

25



S13



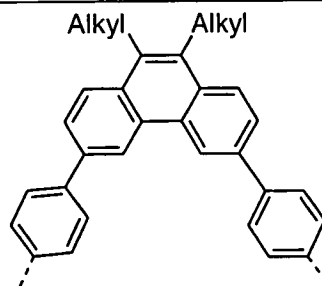
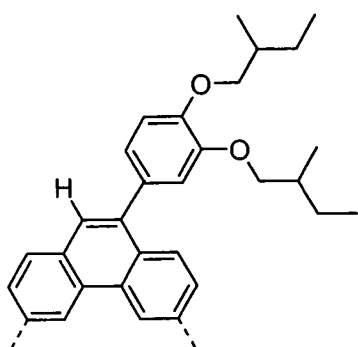
S14

30

35

- 17 -

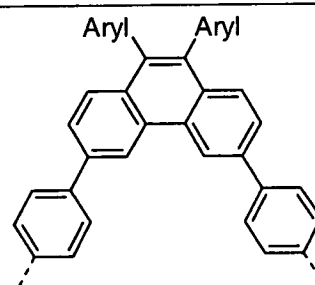
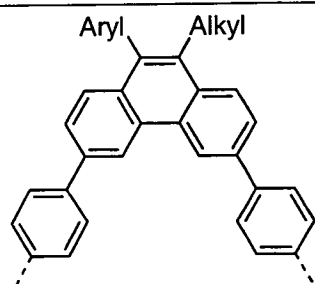
5



S15

S16

10

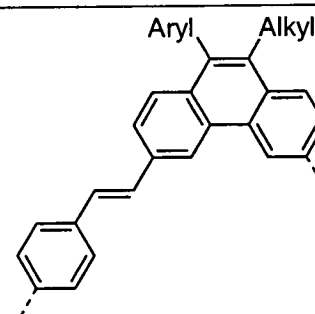
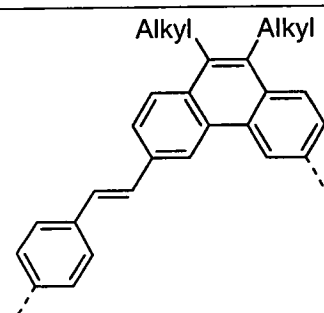


15

S17

S18

20

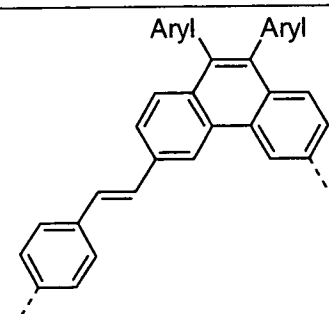


25

S19

S20

30

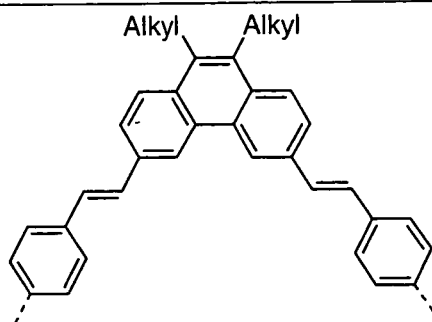


S21

35

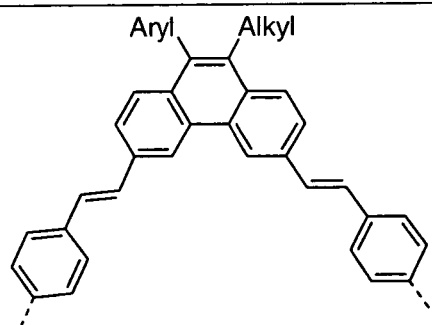
- 18 -

5



S22

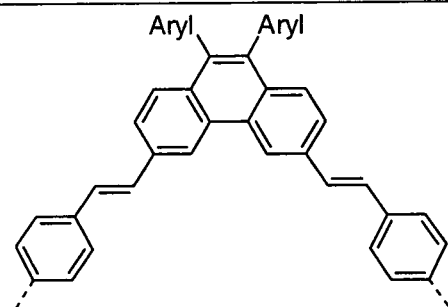
10



15

S23

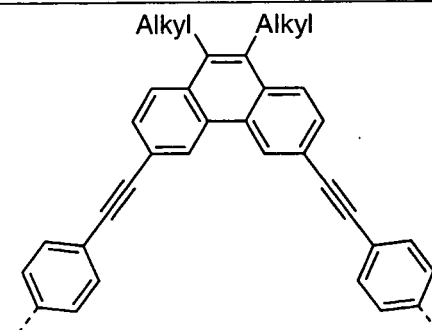
20



25

S24

30

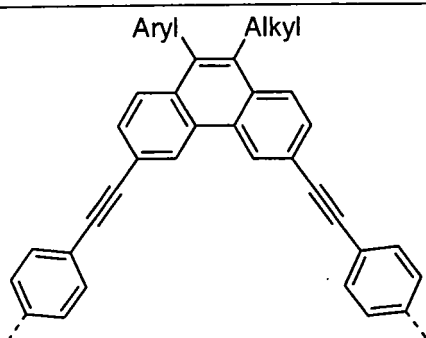


S25

35

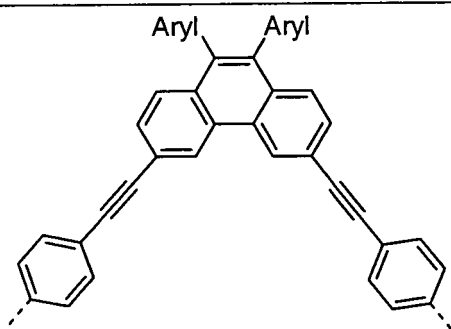
- 19 -

5



S26

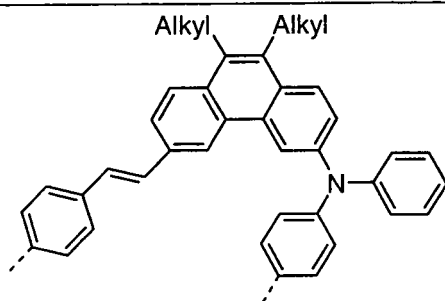
10



15

S27

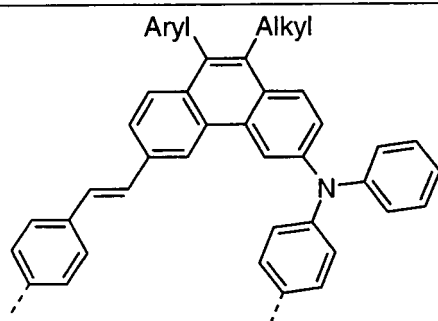
20



25

S28

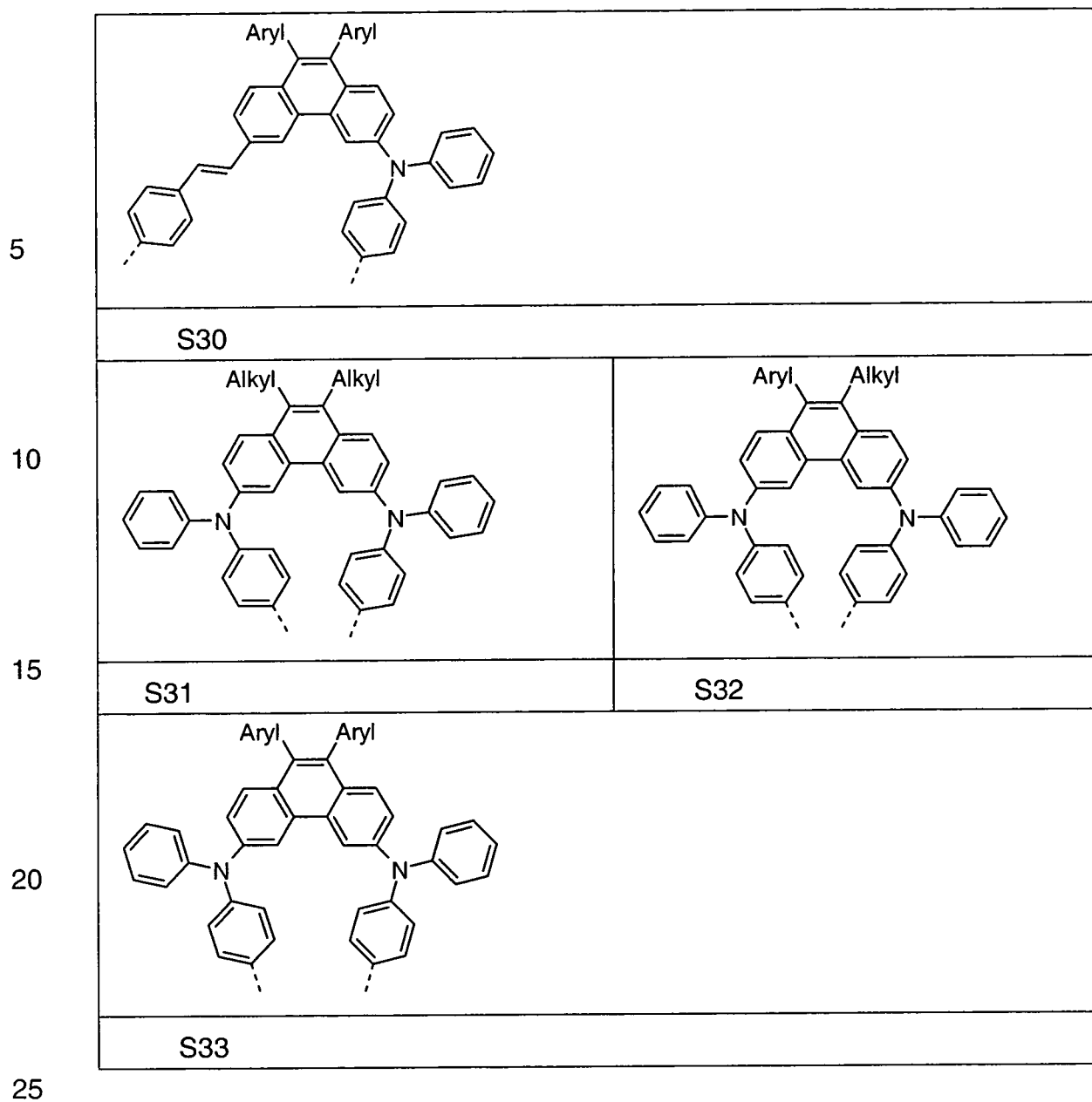
30



S29

35

- 20 -



Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere oder Copolymere. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Strukturen der Formel (1) potenziell eine oder mehrere weitere Strukturen, beispielsweise aus den oben genannten Gruppen 1 bis 7, aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können, ist beispielsweise ausführlich in der

- 21 -

DE 10337077 A1 beschrieben. Diese Offenlegungsschrift ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

5 Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe, Ladungsinjektions- und -transporteigenschaften, Temperaturstabilität, elektrooptische Charakteristik etc. eingestellt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Einheiten der Formel (1) führt. Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell viele. Es haben sich hier jedoch einige Typen besonders bewährt, die zu C-C- bzw. zu C-N-Verknüpfungen führen:

- 15 (A) Polymerisation gemäß SUZUKI;  
(B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO;  
(C) Polymerisation gemäß STILLE;  
(D) Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD.

20 Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail in der DE 10249723 A1 beschrieben.

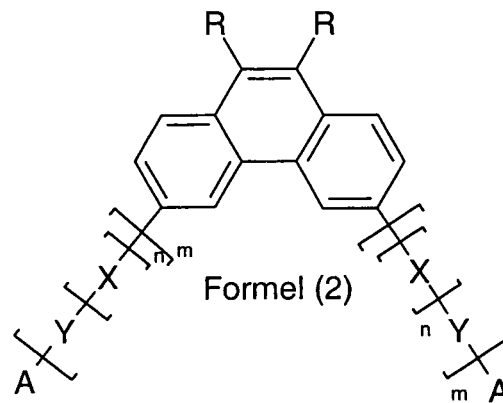
25 Monomere, die in den erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten der Formel (1) führen, sind Phenanthren-Derivate, die in der 9- und/oder 10-Position geeignet substituiert sind und an der 3,6-Position (bzw. in einer geeigneten Position an Y, falls vorhanden) geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer  
30 einzubauen.

Monomere, die im Polymer zu Einheiten der Formel (1) führen, sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

35

- 22 -

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (2),



die dadurch gekennzeichnet sind, dass die beiden funktionellen Gruppen A, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen copolymerisieren, wobei die weiteren Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung wie in bezug auf Formel (1) haben.

Vorzugsweise ist A ausgewählt aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub> und Sn(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, besonders bevorzugt aus Br, I und B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei R<sup>2</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und wobei zwei oder mehrere Reste R<sup>2</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

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

Dabei gilt für bifunktionelle monomere Verbindungen der Formel (2) dieselbe Bevorzugung wie sie für die Struktureinheiten der Formel (1) oben beschrieben ist.

Es kann bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektro-

- 23 -

nischen Eigenschaften verbessern, den Transfer vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflussen oder selber aus dem Singulett- oder aus dem Triplettzustand Licht emittieren. Aber auch elektronisch inerte Substanzen können sinnvoll sein, um beispielsweise die Morphologie des gebildeten Polymerfilms oder die Viskosität von Polymerlösungen zu beeinflussen.  
5 Solche Blends sind daher auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist beispielsweise in der WO 02/072714 A1, in der WO 10 03/019694 A2 und in der darin zitierten Literatur beschrieben. Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder Druckverfahren (z. B. Ink Jet Printing).

15 Die erfindungsgemäßen Polymere können in PLEDs verwendet werden. Diese enthalten Kathode, Anode, Emissionsschicht und gegebenenfalls weitere Schichten, wie z. B. vorzugsweise eine Lochinjektionsschicht und gegebenenfalls eine Zwischenschicht zwischen der Lochinjektions- und der Emissionsschicht. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als  
20 allgemeines Verfahren ausführlich in der DE 10304819 A1 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

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

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden  
30 können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht). Es kann sich auch um eine Zwischenschicht  
35 zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Emissionsschicht handeln.

- 24 -

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht und/oder  
10 eine Zwischenschicht sein.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den in der WO 03/020790 A2 und der WO 02/077060 A1 beschriebenen Poly-Spirobifluorenen und Polyfluorenen, die hiermit als nächstliegender Stand  
15 der Technik genannt werden, folgende überraschende Vorteile auf:

- (1) Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Polymere (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung) höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung aufweisen. Dies gilt  
20 besonders für die Copolymere, die blaue Emission zeigen. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist.  
25 Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.
- (2) Des Weiteren hat sich überraschenderweise gezeigt, dass  
30 wiederum im direkten Vergleich die erfindungsgemäßen Polymere höhere operative Lebensdauern aufweisen, insbesondere im Fall von grün und blau emittierenden PLEDs.
- (3) Auch vom Löslichkeitsverhalten (z. B. Gelierungstemperatur bei  
35 gegebener Konzentration, Viskosität bei gegebener Konzentration)

- 25 -

sind die erfindungsgemäßen Polymere den bekannten Polymeren gleichwertig bzw. weisen z. T. bessere Löslichkeit in einer größeren Bandbreite von Lösungsmitteln auf und eignen sich daher genauso gut oder besser zur Verarbeitung aus Lösung, z. B. durch Drucktechniken.

5

- (4) Die Zugänglichkeit und die Erzielbarkeit von Farben ist bei den erfindungsgemäßen Polymeren gleichwertig oder besser im Vergleich zum Stand der Technik. Insbesondere bei blau emittierenden Polymeren wird ein verbesserter Farbtort und eine gesättigtere blaue Emission beobachtet.

10

- (5) Die erfindungsgemäßen Polymere sind, auch ohne den Einsatz von elektronenleitenden Comonomeren, gute Elektronenleiter. Elektronenleitende Eigenschaften in Polymeren sind bislang schwierig zu verwirklichen gewesen, da viele Elektronenleiter gemäß dem Stand der Technik für hochwertige Anwendungen nicht ausreichend stabil sind.

15

- (6) Da das neue Polymergrundgerüst der Formel (1) selber zu tiefblauer Emission führt, ist es leicht möglich, bestimmte emittierende Einheiten einzuführen, die dann im Polymer immer noch zu blauer Emission führen. Dadurch ist es leicht möglich, Ladungstransport- und Emissionseigenschaften im Polymer zu trennen. Dies erscheint nötig, um stabile Polymere zu erhalten. Dies war jedoch bislang nur schwierig möglich, da das Polymergrundgerüst selbst immer gleichzeitig auch emittiert hat.

20

25

Im vorliegenden Anmeldungstext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs),

30

35

- 26 -

organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische Solarzellen (O-SCs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

5 Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

10 Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch jedoch eingeschränkt zu werden.

15

20

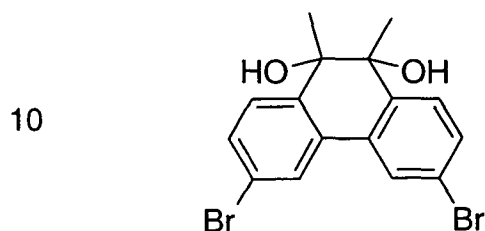
25

30

35

**Beispiele:****Beispiel 1:****Synthese von 3,6-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren**

- 5 a) Synthese von 3,6-Dibrom-9,10-dihydroxy-9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren

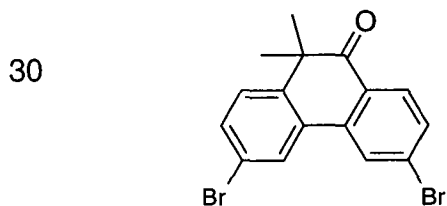


15 34,3 g (94 mmol) 3,6-Dibromphenanthren-9,10-chinon werden unter Argon bei -10°C in 600 ml trockenem THF suspendiert, und es werden 141 ml (282 mmol) Methylmagnesiumchlorid (2 molare Lösung in THF) so zugetropft, dass die Innentemperatur 0°C nicht übersteigt. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dem Ansatz werden unter Eiskühlung 50 ml Eisessig

20 zugegeben, und es wird mit Ethylacetat verdünnt. Nach zweimaligem Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel werden entfernt. Man erhält das Produkt, das ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird.

25

- b) Synthese von 3,6-Dibrom-9-keto-10,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren

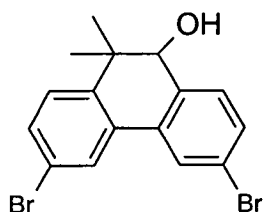


35

- 28 -

132,8 g (294 mmol) 3,6-Dibrom-9,10-dihydroxy-9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren werden unter Argon in 420 ml Essigsäure und 210 ml Trifluoressigsäure suspendiert und 3 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird abgesaugt, der Rückstand mit Wasser und Methanol gewaschen, in Toluol gelöst, über Kieselgel filtriert und das Lösemittel entfernt. Man erhält das Produkt, das ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird.

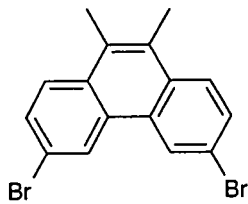
c) Synthese von 3,6-Dibrom-9-hydroxy-10,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren



Im ausgeheizten Kolben werden 2,16 g (57 mmol) Lithium-aluminiumhydrid vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 100 ml THF zugegeben. Danach werden 43,4 g (114 mmol) 3,6-Dibrom-9-keto-10,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren in 150 ml THF zugetropft und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Über Nacht läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, dann werden vorsichtig 2 ml Wasser zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren werden 2 ml 15 %ige NaOH zugegeben, 15 Minuten gerührt, 6 ml Wasser zugetropft und 15 Minuten gerührt. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt, mit THF gewaschen und das Lösemittel vom Filtrat entfernt. Man erhält das Produkt, das ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird.

d) Synthese von 3,6-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren

- 29 -

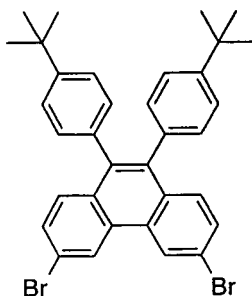


- 5 43,4 g (113 mmol) 3,6-Dibrom-9-hydroxy-10,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren werden in 610 ml Essigsäure suspendiert. Es werden 780 mg Iod und 3,5 ml HBr in Essigsäure zugegeben und die Suspension zum Rückfluss erhitzt. Über Nacht läßt man unter Rühren abkühlen. Man erhält das Produkt, indem der Rückstand abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen wird.
- 10

### Beispiel 2:

#### Synthese von 3,6-Dibrom-9,10-bis(4-tert-butylphenyl)phenanthren

15



20

- 25 Die Synthese erfolgt analog zu Beispiel 1 unter Verwendung von 4-tert-Butylphenylmagnesiumchlorid statt Methylmagnesiumchlorid. Das Produkt wird durch mehrfache Umkristallisation aus Toluol und aus Chlorbenzol gereinigt.

### 30 Beispiel 3: Synthese der Polymeren

- Die Polymeren werden durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 03/048225 synthetisiert. Die Zusammensetzung der synthetisierten Polymere **P1** bis **P3** ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Außerdem werden die
- 35

- 30 -

Vergleichspolymeren **V1** und **V2** synthetisiert, die statt der Monomeren **M1** und **M2**, die im Polymeren zu Einheiten gemäß Formel (1) führen, die Monomere **M4** und/oder **M5** enthalten. Die Zusammensetzung dieser Vergleichspolymeren ist ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

5

#### **Beispiel 4: Herstellung der PLEDs**

Die Polymeren werden für den Einsatz in PLEDs untersucht. Die PLEDs sind jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat/ITO/PEDOT/Polymer/Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat (Baytron P, von H. C. Starck, Goslar). Als Kathode wird in allen Fällen Ba/Ag (Aldrich) verwendet. Wie PLEDs dargestellt werden, ist ausführlich in der WO 04/037887 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

#### **Beispiel 5 bis 9: Device-Beispiele**

Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Polymere **P1** bis **P3** in PLEDs erhalten werden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Ebenso aufgeführt sind die Elektrolumineszenz-Ergebnisse, die unter Verwendung der Vergleichspolymeren **V1** bis **V2** erhalten werden.

30

35

- 31 -

**Tabelle 1:** Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Polymeren und Vergleichspolymeren

| Beispiel         | Polymer   | Monomer für<br>Einheiten gemäß<br>Formel (1) | Weitere Monomere                                                  | Max. Eff. /<br>cd/A | U @<br>100 cd/m <sup>2</sup><br>/ V | CIE x/y <sup>a</sup> | Lebensdauer <sup>b</sup><br>/ h |
|------------------|-----------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| 5                | <b>P1</b> | 10% <b>M1</b>                                | 50% <b>M3</b> , 30% <b>M4</b> ,<br>10% <b>M6</b>                  | 4,30                | 4,6                                 | 0,15/0,15            | 300                             |
| 6                | <b>P2</b> | 10% <b>M2</b>                                | 50% <b>M3</b> , 20% <b>M4</b> ,<br>10% <b>M6</b> , 10 % <b>M5</b> | 5,50                | 4,0                                 | 0,16/0,21            | 910                             |
| 7                | <b>P3</b> | 30% <b>M2</b>                                | 50% <b>M3</b> , 10% <b>M6</b> ,<br>10 % <b>M5</b>                 | 4,64                | 4,1                                 | 0,15/0,18            | 700                             |
| 8<br>(Vergleich) | <b>V1</b> | ---                                          | 50% <b>M3</b> , 40% <b>M4</b> ,<br>10% <b>M6</b>                  | 2,86                | 4,4                                 | 0,16/0,18            | 80                              |
| 9<br>(Vergleich) | <b>V2</b> | ---                                          | 50% <b>M3</b> , 30% <b>M4</b> ,<br>10% <b>M6</b> , 10 % <b>M5</b> | 4,66                | 3,9                                 | 0,17/0,30            | 530                             |

5

10

15

20

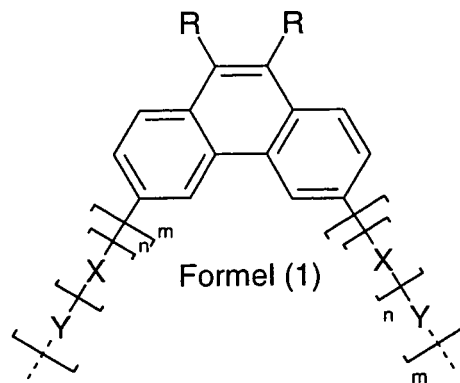
25

# Patentansprüche

1. Polymere, enthaltend mindestens 5 mol% Einheiten der Formel (1),

5

10



wobei die verwendeten Symbole und Indizes die folgenden Bedeutungen besitzen:

15

R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die durch  $R^1$  substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $=N-R^1$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CR^1=CR^1-$  oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen ist, welches auch durch ein oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R miteinander auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden;

20

25

X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  oder  $=N-Ar-$  ist;

30

Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen ist, welches unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann;

35

- 5             $R^1$     bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  $=N-R^2$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-CR^2=CR^2-$  oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen ist, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^2$  substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste  $R^1$  miteinander und/oder mit R ein Ringsystem bilden; oder F, Cl, Br, I, CN,  $N(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_3$  oder  $B(R^2)_2$  bedeuten;
- 10             $R^2$     bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist;
- 15            Ar    bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen ist, welches unsubstituiert oder mit  $R^1$  substituiert sein kann;
- 20            n    bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist;
- 25            m    bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2 ist; und
- die gestrichelte Bindung dabei die Verknüpfung im Polymer bedeutet.
- 30            2.    Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um konjugierte oder teilkonjugierte Polymere handelt.
3.    Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den Einheiten der Formel (1) noch weitere Strukturelemente enthalten.

- 34 -

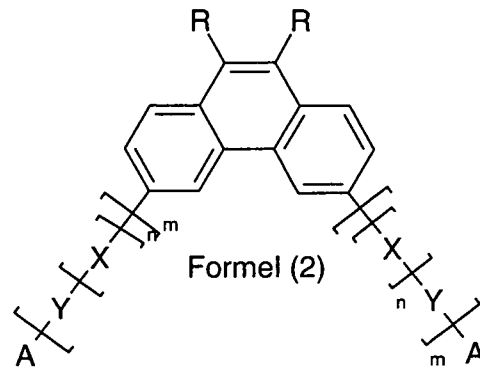
4. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente, die die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften erhöhen, ausgewählt sind aus den Gruppen der Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO.
5. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente, die die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften erhöhen, ausgewählt sind aus den Gruppen der Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weiterer O-, S- oder N-haltiger Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO.
6. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente Kombinationen von Einzeleinheiten gemäß Anspruch 4 und 5 aufweisen.
7. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann.
8. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente, die den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern, ausgewählt sind aus den Klassen der Carbazol- und überbrückten Carbazoldimereinheiten, Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone und Silan-Derivate.

9. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelementen, die die Morphologie und/oder die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, ausgewählt sind aus den Klassen der 1,4-Phenylene-, 1,4-Naphthylene-, 1,4- oder 9,10-Anthrylene-, 1,6-, 2,7- oder 4,9-Pyrenylene-, 3,9- oder 3,10-Perylenylene-, 4,4'-Biphenylene-, 4,4''-Terphenylene-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthylene-, 4,4'-Tolylene-, 4,4'-Stilbenylene- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivate.
10. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelementen, die typischerweise als Backbone verwendet werden, ausgewählt sind aus den Klassen der 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spirobifluorenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzooxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate.
11. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Einheiten der Formel (1) mindestens 10 mol% beträgt.
12. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere außer Einheiten der Formel (1) mindestens zwei Struktureinheiten aus unterschiedlichen Klassen gemäß den Ansprüchen 4 bis 10 enthalten.
13. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine dieser Struktureinheiten aus der Gruppe der lochleitenden Einheiten und die andere Struktureinheit aus der Gruppe der emittierenden Einheiten ausgewählt ist.
14. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie Einheiten der Formel (1) als Grundgerüst enthalten und dass n bei jedem Auftreten gleich 0 ist.

- 36 -

15. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass sie Einheiten der Formel (1) als  
lochtransportierende Einheiten enthalten und dass:
- 5           n    bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist, wobei  
              mindestens ein  $n = 1$  ist;
- m    bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2 ist,  
              wobei  $m$  ungleich 0 ist, wenn das entsprechende  $n = 1$  ist; und
- 10           X    bei jedem Auftreten  $=N-Ar-$  ist.
16. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet, dass sie Einheiten der Formel (1) als  
Emitter enthalten und dass:
- 15           n    bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist, wobei  
              mindestens ein  $n = 1$  ist;
- m    bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2 ist,  
20           wobei  $m$  ungleich 0 ist, wenn das entsprechende  $n = 1$  ist; und
- X    bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$   
                  oder  $=N-Ar-$  ist, wobei mindestens ein X gleich  $-CR^1=CR^1-$  oder -  
                   $C\equiv C-$  ist.
- 25           17. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16,  
              dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten der Formel (1) in den  
              9,10-Positionen der Phenanthren-Einheiten symmetrisch substituiert  
              sind.
- 30           18. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17,  
              dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Polymerisation gemäß  
              SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß  
              STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD  
35           hergestellt werden.

## 19. Verbindungen der Formel (2),



dadurch gekennzeichnet, dass die beiden funktionellen Gruppen A, gleich oder verschieden sind und unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen copolymerisieren; und die weiteren Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 angegeben.

15

20. Verbindungen der Formel (2) nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass A ausgewählt ist aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub> und Sn(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, wobei R<sup>2</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 angegeben, und wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

20

21. Verbindungen der Formel (2) nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die C-C-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung oder dass die C-N-Verknüpfung eine Kupplung gemäß HARTWIG-BUCHWALD ist.

25

22. Mischungen (Blends) aus einem oder mehreren Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen und/oder niedermolekularen Substanzen.

30

- 38 -

23. Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 oder aus Blends nach Anspruch 22 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.
- 5 24. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, eines Blends nach Anspruch 22 oder einer Lösung nach Anspruch 23 in polymeren Leuchtdioden.
- 10 25. Organisches elektronisches Bauteil mit einer oder mehreren aktiven Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 oder Blends nach Anspruch 22 enthält.
- 15 26. Organisches elektronisches Bauteil nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um polymere Leuchtdioden (PLED), organische integrierte Schaltungen (O-IC), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET), organische Dünnschichttransistoren (OTFT), organische Solarzellen (O-SC) oder organische Laserdioden (O-Laser) handelt.
- 20 27. Organisches elektronisches Bauteil nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine polymere Leuchtdiode handelt.

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/007105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H05B33/14 C09K11/06

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)

C09K H05B

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2005/014689 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BECKER HEINRICH [DE]; BREUNING EST)<br>17 February 2005 (2005-02-17)<br>page 3, line 15 - page 4, line 30<br>page 27, line 10 - page 35, line 23<br>claims 1-36 | 1-27                  |
| X         | JP 2005 005226 A (SONY CORP)<br>6 January 2005 (2005-01-06)<br>abstract; examples 1-50                                                                                                                                 | 19-21                 |
| A         |                                                                                                                                                                                                                        | 1-18,<br>22-27        |
|           | -----<br>-/--                                                                                                                                                                                                          |                       |

☒ 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 document 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 October 2006

Date of mailing of the international search report

31/10/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kövecs, Monika

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/007105

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | FRANK UCKERT: "Neue lösliche Poly(para-phenylen)-Derivate mit überbrückten Biphenyl-Untereinheiten-Synthese und Anwendung in blauen Leuchtdioden" DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES GRADES DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN IM FACHBEREICH CHEMIE UND PHARMAZIE DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT IN MAINZ, 1998, pages 1-210, XP002306981 paragraphs [3.1.2], [3.1.4] page 166 - page 176<br>----- | 1-27                  |
| A         | WO 2004/037887 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BUESING ARNE [DE]; BREUNING ESTHER) 6 May 2004 (2004-05-06) claims 1-15 examples I-XXXIV examples M1-M23<br>-----                                                                                                                                                                                                                        | 1-27                  |
| A         | US 2005/153167 A1 (SUZUKI TOMOYUKI [JP] ET AL) 14 July 2005 (2005-07-14) examples 1-12<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-27                  |
| A         | EP 1 516 902 A (SONY CORP [JP]) 23 March 2005 (2005-03-23) claims 1-18<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-27                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/007105

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                             | Publication<br>date                                                |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| WO 2005014689                             | A2 | 17-02-2005          | CN 1835986 A<br>DE 10337346 A1<br>EP 1656408 A2                                        | 20-09-2006<br>31-03-2005<br>17-05-2006                             |
| JP 2005005226                             | A  | 06-01-2005          | NONE                                                                                   |                                                                    |
| WO 2004037887                             | A2 | 06-05-2004          | CN 1708528 A<br>DE 10249723 A1<br>EP 1558662 A2<br>JP 2006504814 T<br>US 2006058494 A1 | 14-12-2005<br>06-05-2004<br>03-08-2005<br>09-02-2006<br>16-03-2006 |
| US 2005153167                             | A1 | 14-07-2005          | AU 2003281620 A1<br>DE 10392958 T5<br>WO 2004009668 A1                                 | 09-02-2004<br>11-08-2005<br>29-01-2004                             |
| EP 1516902                                | A  | 23-03-2005          | CN 1564857 A<br>WO 2004003104 A1<br>JP 2004087463 A<br>TW 242384 B<br>US 2005158577 A1 | 12-01-2005<br>08-01-2004<br>18-03-2004<br>21-10-2005<br>21-07-2005 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007105

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. H05B33/14 C09K11/06

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09K H05B

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, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | WO 2005/014689 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BECKER HEINRICH [DE]; BREUNING EST)<br>17. Februar 2005 (2005-02-17)<br>Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 30<br>Seite 27, Zeile 10 - Seite 35, Zeile 23<br>Ansprüche 1-36 | 1-27               |
| X          | JP 2005 005226 A (SONY CORP)<br>6. Januar 2005 (2005-01-06)                                                                                                                                                                       | 19-21              |
| A          | Zusammenfassung; Beispiele 1-50                                                                                                                                                                                                   | 1-18,<br>22-27     |
|            | -----<br>-/--                                                                                                                                                                                                                     |                    |



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\* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/10/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kövecs, Monika

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | FRANK UCKERT: "Neue lösliche Poly(para-phenylen)-Derivate mit überbrückten Biphenyl-Untereinheiten-Synthese und Anwendung in blauen Leuchtdioden"<br>DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES GRADES<br>DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN IM<br>FACHBEREICH CHEMIE UND PHARMAZIE DER<br>JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT IN MAINZ,<br>1998, Seiten 1-210, XP002306981<br>Absätze [3.1.2], [3.1.4]<br>Seite 166 - Seite 176<br>----- | 1-27               |
| A          | WO 2004/037887 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BUESING ARNE [DE]; BREUNING ESTHER) 6. Mai 2004 (2004-05-06)<br>Ansprüche 1-15<br>Beispiele I-XXXIV<br>Beispiele M1-M23<br>-----                                                                                                                                                                                                                              | 1-27               |
| A          | US 2005/153167 A1 (SUZUKI TOMOYUKI [JP] ET AL) 14. Juli 2005 (2005-07-14)<br>Beispiele 1-12<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-27               |
| A          | EP 1 516 902 A (SONY CORP [JP])<br>23. März 2005 (2005-03-23)<br>Ansprüche 1-18<br>-----                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1-27               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007105

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie                                                      | Datum der<br>Veröffentlichung                                      |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| WO 2005014689 A2                                   | 17-02-2005                    | CN 1835986 A<br>DE 10337346 A1<br>EP 1656408 A2                                        | 20-09-2006<br>31-03-2005<br>17-05-2006                             |
| JP 2005005226 A                                    | 06-01-2005                    | KEINE                                                                                  |                                                                    |
| WO 2004037887 A2                                   | 06-05-2004                    | CN 1708528 A<br>DE 10249723 A1<br>EP 1558662 A2<br>JP 2006504814 T<br>US 2006058494 A1 | 14-12-2005<br>06-05-2004<br>03-08-2005<br>09-02-2006<br>16-03-2006 |
| US 2005153167 A1                                   | 14-07-2005                    | AU 2003281620 A1<br>DE 10392958 T5<br>WO 2004009668 A1                                 | 09-02-2004<br>11-08-2005<br>29-01-2004                             |
| EP 1516902 A                                       | 23-03-2005                    | CN 1564857 A<br>WO 2004003104 A1<br>JP 2004087463 A<br>TW 242384 B<br>US 2005158577 A1 | 12-01-2005<br>08-01-2004<br>18-03-2004<br>21-10-2005<br>21-07-2005 |

|               |                                                                                                                                                                                            |         |            |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)       | 电致发光聚合物及其用途                                                                                                                                                                                |         |            |
| 公开(公告)号       | <a href="#">EP1913797A1</a>                                                                                                                                                                | 公开(公告)日 | 2008-04-23 |
| 申请号           | EP2006762700                                                                                                                                                                               | 申请日     | 2006-07-19 |
| 申请(专利权)人(译)   | MERCK PATENT GMBH                                                                                                                                                                          |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译) | MERCK PATENT GMBH                                                                                                                                                                          |         |            |
| [标]发明人        | BUESING ARNE<br>SCHEURICH RENE<br>SCHULTE NIELS<br>FALCOU AURELIE                                                                                                                          |         |            |
| 发明人           | BUESING, ARNE<br>SCHEURICH, RENÉ<br>SCHULTE, NIELS<br>FALCOU, AURÉLIE                                                                                                                      |         |            |
| IPC分类号        | H05B33/14 C09K11/06                                                                                                                                                                        |         |            |
| CPC分类号        | C08G61/00 C08G61/10 C08G61/122 C08G61/126 C09B69/105 C09B69/109 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1416 C09K2211/1433 H01L51/0039 H01L51/5012 H01L51/5016 H05B33/14 Y02E10/549 |         |            |
| 优先权           | 102005037734 2005-08-10 DE                                                                                                                                                                 |         |            |
| 外部链接          | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                  |         |            |

#### 摘要(译)

本发明涉及含有至少5摩尔%的式 ( 1 ) 结构单元的电致发光聚合物及其用途。本发明的聚合物具有改进的效率和延长的使用寿命，特别是当用于聚合物有机发光二极管时。