

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. November 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/104263 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 51/30**,
C08G 61/12, C08L 65/00, C09K 11/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004447

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. April 2005 (26.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 020 299.0 26. April 2004 (26.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH** [DE/DE]; Industriepark Höchst, F 821, 65926
Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PARHAM, Amir**
[DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt (DE).
HEUN, Susanne [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812
Bad Soden (DE). **FALCOU, Aurelie** [DE/DE]; Rödel-
heimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt (DE). **BÜSING,**
Arne [DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65929 Frankfurt
(DE). **PAN, Junyou** [DE/DE]; Mittlerer Hasenpfad 59,
60598 Frankfurt (DE). **BECKER, Heinrich** [DE/DE];
Eppsteiner Strasse 5, 65817 Eppstein-Niederjosbach (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst Geb.
F821, 65926 Frankfurt am Main (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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
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, 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).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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 COMPRISING PLANAR ARYLAMINE UNITS THE PREPARATION AND
USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZIERENDE POLYMERE ENTHALTEND PLANARE ARYLAMIN-EINHEITEN, DE-
REN DARSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to polymers, comprising certain triarylamine units of formula (I). Said materials have a greater
lifespan than conventional materials and are thus more suited for use in polymeric organic light diodes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere, die bestimmte Triarylamin-Einheiten gemäß Formel (I) ent-
halten. Die erfindungsgemäßen Materialien zeigen höhere Lebensdauer als Materialien gemäß Stand der Technik und eignen sich
daher besser zur Verwendung in polymeren organischen Leuchtdioden.

WO 2005/104263 A1

Beschreibung

ELEKTROLLUMINESZIERENDE POLYMERE ENTHALTEND PLANARE ARYLAMIN-EINHEITEN, DEREN DARSTELLUNG UND VERWENDUNG

Seit ca. 13 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 WO 90/13148 offenbart sind. Seit kurzem ist 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.

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

Des Weiteren wurde berichtet, dass das Einfügen bestimmter Arylamino-Gruppierungen eine Verbesserung der Eigenschaften ergibt:

- WO 99/54385 beschreibt Polyfluorene, deren Effizienz und Einsatzspannung verbessert werden kann, indem Derivate von Triphenylamin, Tetraphenyl-p-diaminobenzol oder Tetraphenyl-4,4'-diaminobiphenyl in die Hauptkette der entsprechenden Polymere mit einpolymerisiert werden.
- WO 01/49769 beschreibt Polymere, welche Triarylamino-Gruppen enthalten, bei welchen mindestens eine Arylgruppe eine Heteroarylgruppe darstellt. Besondere Vorteile dieser Polymere werden nicht beschrieben.
- In WO 04/037887 werden Triarylamino-Einheiten beschrieben, die kondensierte Aryl-Substituenten, wie beispielsweise Naphthyl-Einheiten, enthalten. Diese eignen sich besonders gut für Passiv-Matrix-Anwendungen.
- In WO 04/106409 werden Tris- und Tetrakis-Triarylamine als Lochleiter und Emmitter in konjugierten Polymeren beschrieben.
- In WO 05/017065 werden statt Triarylamino-Derivaten Triarylphosphin-Derivate als Lochleiter in konjugierten Polymeren vorgeschlagen.

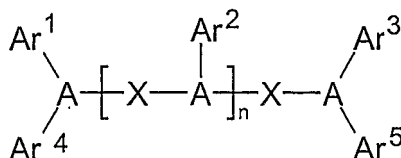
Die Polymere gemäß dem Stand der Technik zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften in der Anwendung in PLEDs. Trotz der bereits erzielten Fortschritte entsprechen sie allerdings noch nicht den Anforderungen, die an sie für hochwertige Anwendungen gestellt werden. Insbesondere ist die Lebensdauer der grün und vor allem der blau emittierenden Polymere für viele Anwendungen noch nicht ausreichend.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass konjugierte oder teilkonjugierte Polymere, die bestimmte planare Bis(triarylamin)-Einheiten enthalten, sehr gute und den Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweisen. Dies bezieht sich insbesondere auf die Lebensdauer, aber auch auf die Strom-Spannungskurven und die Effizienz der Polymere. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Tetraphenyl-p-diaminobenzol, dessen zentrale Einheit (Phenylen) auch planar aufgebaut ist, ist hierfür ungeeignet, da es in Kombination mit einigen Monomeren zu starken Farbverschiebungen führt.

In US 6066712 werden alternierende Lochinjektionspolymere beschrieben, bestehend aus Divinylarylen-Einheiten und aromatischen Diaminen, die über eine polykondensierte, cyclische Gruppe, wie beispielsweise Fluoren oder Dihydrophenanthren, verbrückt sind. Diese Polymere eignen sich jedoch offensichtlich nicht für hochwertige OLED-Anwendungen, da hiermit in OLEDs sehr schlechte Lebensdauern in der Größenordnung von 200 h bei einer sehr geringen Stromdichte (und somit sehr geringer Helligkeit) von nur 1 mA/cm² erreicht werden.

Gegenstand der Erfindung sind konjugierte oder teilkonjugierte Polymere, enthaltend mindestens 0.1 mol%, bevorzugt mindestens 1 mol%, besonders bevorzugt mindestens 5 mol%, ganz besonders bevorzugt mindestens 7 mol% Einheiten gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder As;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes planares konjugiertes System mit 6 bis 40 C-Atomen, das mindestens 2 Arylengruppen enthält und das mit R^1 substituiert sein kann;

$Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4, Ar^5$ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass keine der Gruppen Ar^1 bis Ar^5 ein kondensiertes Ringsystem darstellt, wenn diese Gruppe nicht eine direkte Bindung zur Polymerkette aufweist;

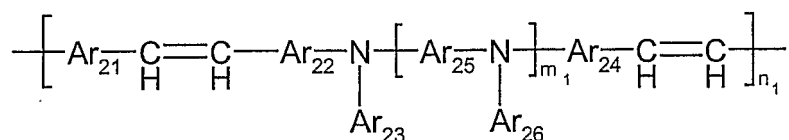
R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, OH, N(R^1)₂, Si(R^2)₃, B(R^2)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-CR^2=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $-NR^2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-O-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste R^1 miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;

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

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

die Verknüpfung der Einheiten gemäß Formel (1) mit dem Polymer erfolgt über eine oder zwei der Einheiten Ar^1 bis Ar^5 ;

ausgenommen Polymere gemäß Formel (2),



Formel (2)

worin gilt: $Ar_{21}, Ar_{22}, Ar_{24}$ sind jeweils eine Arylengruppe, die einen Substituenten tragen kann; Ar_{25} ist eine Arylengruppe oder eine bivalente polykondensierte Ringgruppe, die einen Substituenten tragen kann; Ar_{23} und Ar_{26} sind jeweils eine Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe, die einen Substituenten tragen kann; m_1 ist 0, 1, 2 oder 3; n_1 ist eine natürliche Zahl.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Polymere konjugiert.

Die Einheiten gemäß Formel (1) können in die Hauptkette oder in die Seitenkette des Polymers gebunden sein, bevorzugt in die Hauptkette. Wenn die Einheiten gemäß Formel (1) in die Hauptkette des Polymers gebunden sind, sind zwei der Gruppen Ar^1 bis Ar^5 bivalente Gruppen mit Anknüpfung an die Polymerkette, während die anderen monovalente Gruppen sind. Wenn die Einheiten gemäß Formel (1) in die Seitenkette des Polymers gebunden sind, ist eine der Gruppen Ar^1 bis Ar^5 eine bivalente Gruppe mit Anknüpfung an die Polymerkette, während die anderen monovalente Gruppen sind.

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 in einer Einheit unterschiedliche Atome A, unterschiedliche Gruppen X und/oder unterschiedliche Gruppen Ar^1 bis Ar^5 bzw. unterschiedliche Substituenten R^1 und R^2 vorhanden sein können, bzw. diese auch an unterschiedlichen Positionen gebunden sein können.

Unter einem „bivalenten planaren konjugierten System“ im Sinne dieser Erfindung, wie es durch das Symbol X beschrieben wird, soll ein bivalentes konjugiertes System verstanden werden, das mindestens zwei Arylengruppen enthält, die miteinander und mit den Atomen A in Konjugation stehen und deren Diederwinkel kleiner als 35° ist, bevorzugt kleiner als 30° , besonders bevorzugt kleiner als 25° . Da der gemessene bzw. berechnete Diederwinkel immer von der Bestimmungsmethode abhängt, soll im Sinne dieser Erfindung der Diederwinkel durch quantenchemische Rechnung erfolgen. Dafür wird die Geometrie mittels „Berny“-Optimierung (H. B. Schlegel *et al.*, *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 49) mit der semiempirischen Methode AM1 (z. B. M. J. S. Dewar *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902) in internen Koordinaten ermittelt. Die Berechnung der Energien und Orbitale erfolgt dann durch Dichtefunktionaltheorie mit dem Hybrid-Funktionalen B3PW91 (J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16533) und dem „Split-Valence“ Basissatz 6-31G(d) (J. A. Pople *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1971**, 54, 724), wobei alle Rechnungen mit dem Gaussian 98 Programmpaket (J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001) durchgeführt werden.

Dabei muss das planare konjugierte System nicht zwangsläufig nur konjugierte Gruppen enthalten, sondern kann auch beispielsweise aliphatische Brücken enthalten, die die Arylengruppen überbrücken und damit die Planarität des Systems

herbeiführen. Ebenso kann das System substituiert sein, wobei auch die Substituenten selbst wiederum ein oder mehrere Ringsysteme ausbilden können. Bevorzugt sind steife planare konjugierte Systeme, die nicht durch Rotation um eine Einfachbindung von der Planarität abweichen können.

Beispiele für planare konjugierte Systeme sind Fluoren (Diederwinkel im Diamin 0.1°), trans-Indenofluoren (Diederwinkel im Diamin 0.5°), Dihydrophenanthren (Diederwinkel im Diamin 20.2°) und Tolan (Diederwinkel im Diamin 0.7°), wobei das Tolan kein steifes System darstellt. Im Gegensatz dazu ist der Diederwinkel im Biphenyl, wie es gemäß dem Stand der Technik verwendet wird, 42° ; Biphenyl stellt somit kein planares System dar.

Unter einer Arylengruppe im Sinne dieser Anmeldung wird eine einfache oder kondensierte bivalente aromatische oder heteroaromatische Gruppe, wie z. B. Phenylen, Naphthylen, etc., verstanden, wohingegen beispielsweise ein Biphenyl-System oder ein Fluoren-System nicht als eine einfache Arylengruppe verstanden werden soll, da hier zwei Phenyleneinheiten über eine Einfachbindung (und im Fluoren noch über eine zusätzliche nicht-konjugierte Brücke) verbunden sind. Dabei enthalten die aromatischen Gruppen mindestens 6 C-Atome und die heteroaromatischen Gruppen mindestens 2 C-Atome.

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit ($< 10\%$ der von H verschiedenen Atome, bevorzugt $< 5\%$ der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -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 Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Dabei enthalten die aromatischen Ringsysteme mindestens 6 C-Atome und die heteroaromatischen Ringsysteme mindestens 2 C-Atome.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders 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, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl,

Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, 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, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, 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, 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.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp²-hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch sp-hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich (unwillkürlich) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamin-, Arylphosphin- oder Arylarsineinheiten, wie zum Beispiel Einheiten gemäß Formel (1), und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, P- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden 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.

Der Einbau der Einheiten gemäß Formel (1) in das konjugierte Polymer kann über beliebige Positionen der aromatischen Einheiten Ar^1 bis Ar^5 erfolgen. Bevorzugt erfolgt der Einbau in die Seitenkette über die Gruppe Ar^1 und der Einbau in die Hauptkette über die Gruppen Ar^1 und Ar^3 . Bevorzugt ist dabei, wenn die Verknüpfung so erfolgt, dass eine gerade Anzahl C-Atome (bzw. entsprechender Heteroatome, also N, O und/oder S) zwischen der Verknüpfung mit dem Polymer und dem Stickstoff- bzw. Phosphor- bzw. Arsenatom A liegt. Besonders bevorzugt ist die Anzahl der C-Atome (bzw. entsprechender Heteroatome) ein Vielfaches von vier.

Die erfindungsgemäßen Polymere enthalten neben Einheiten gemäß Formel (1) bevorzugt noch weitere Strukturelemente und sind somit als Copolymere zu bezeichnen. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreichen Auflistungen in WO 02/077060, in WO 05/014689 und die darin aufgeführten Zitate verwiesen. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

Gruppe 1: Einheiten, welche das Polymer-Grundgerüst darstellen:

Einheiten dieser Gruppe sind solche, die aromatische, carbocyclische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, die substituiert oder unsubstituiert sein können. Hier kommen Fluoren-Derivate (z. B. EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026, WO 00/46321) in Betracht. Des Weiteren sind auch Spirobifluoren-Derivate (z. B. EP 0707020, EP 0894107, WO 03/020790) eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Monomer-Einheiten enthalten (WO 02/077060), wurden bereits vorgeschlagen. In WO 05/014689 sind Dihydrophenanthren-Derivate beschrieben. Weiterhin kommen cis- oder trans-Indenofluoren-Derivate (z. B. GB 0226010.7, WO 04/113412) in Frage, aber zum Beispiel auch Dihydropyren- oder Tetrahydropyren-Derivate und weitere nicht explizit aufgeführte aromatische Strukturen.

Gruppe 2: Einheiten, welche die Morphologie bzw. die Emissionsfarbe verändern:

Es sind auch Strukturelemente möglich, die die Morphologie, aber auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen können. Bevorzugt sind dabei substituierte oder unsubstituierte aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, wie z. B.

5 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4"-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilbenyl- oder 4,4"-Bisstyrylarylenderivate.

10 Gruppe 3: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen:

Dies sind im Allgemeinen aromatische Amine oder elektronenreiche Heterocyclen, wie beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Triarylamine, Benzidine, N,N,N',N'-Tetraaryl-para-phenylendiamine, Triarylphosphine, Phenothiazine,

15 Phenoxazine, Dihydrophenazine, Thianthrene, Dibenzo-*p*-dioxine, Phenoxathiine, Carbazole, Azulene, Thiophene, Pyrrole, Furane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Da jedoch die Einheiten gemäß Formel (1) bereits lochleitende Eigenschaften besitzen, können die erfindungsgemäßen Polymere auch ohne die

20 zusätzliche Verwendung weiterer Lochtransporteinheiten eine ausreichende Lochleitfähigkeit aufweisen.

Gruppe 4: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen:

25 Dies sind im Allgemeinen elektronenarme Aromaten oder Heterocyclen, wie beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine, Pyrazine, Oxadiazole, Chinoline, Chinoxaline, Benzothiadiazole oder Phenazine, aber auch Verbindungen wie Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes

30 Molekülorbital).

Gruppe 5: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 3 und Gruppe 4 aufweisen:

Es kann auch bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten

35 enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen, direkt aneinander gebunden sind. Einige dieser Einheiten verschieben die Emissionsfarbe ins Grüne, Gelbe oder Rote; ihre Verwendung eignet sich also beispielsweise für die Erzeugung anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

Gruppe 6: Einheiten, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, bzw. welche den Transfer vom Singulett- zum Triplett-Zustand verbessern

Struktureinheiten aus Gruppe 6 sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Besonders geeignet sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle beinhalten, die diese Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten, insbesondere Iridium und/oder Platin. Diese Metallkomplexe können in die Hauptkette und/oder in die Seitenkette des Polymers gebunden werden.

Für den Einsatz solcher Strukturelemente ist es bevorzugt, unterstützend weitere Strukturelemente einzusetzen, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplett-Zustand und damit die Elektrophosphoreszenzeigenschaften verbessern. Hierfür kommen beispielsweise Carbazoleinheiten, bevorzugt überbrückte Carbazoldimereinheiten, in Frage, wie in WO 04/070772 und WO 04/113468 beschrieben, aber beispielsweise auch Keto-Einheiten, wie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10349033.7 beschrieben.

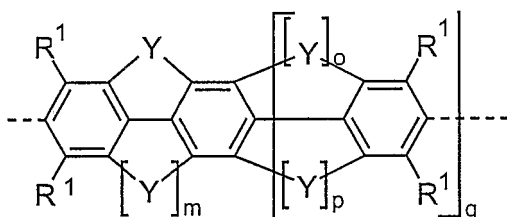
Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die neben Struktureinheiten gemäß Formel (1) zusätzlich noch eine oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 6 enthalten. Dabei kann es auch vorteilhaft sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer der Gruppen 1 bis 6 vorliegt.

Besonders bevorzugt sind Polymere, die neben Einheiten gemäß Formel (1) noch Einheiten aus der Gruppe 1 enthalten, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 mol% dieser Einheiten. Die Einheiten aus der Gruppe 1 sind bevorzugt ausgewählt aus Spirobifluoren, Fluoren, Dihydrophenanthren, cis-Indenofluoren und/oder trans-Indenofluoren, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

Bevorzugt ist ein Anteil von 1 – 50 mol% Einheiten gemäß Formel (1). Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 5 – 30 mol% Einheiten gemäß Formel (1), ganz besonders bevorzugt ein Anteil von 7 – 15 mol%. Dieser Anteil hat sich insbesondere für elektrolumineszierende Polymere als besonders geeignet erwiesen. Für andere Anwendungen, wie beispielsweise für Ladungstransportpolymere in verschiedenen Anwendungen, kann ein deutlich höherer Anteil Einheiten gemäß Formel (1) geeignet sein, beispielsweise bis zu 100 mol% Einheiten gemäß Formel (1).

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, bei denen A, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, für N oder P steht, besonders bevorzugt für N.

- 5 Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen für das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine Einheit gemäß Formel (3) steht,



Formel (3)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- 10 Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $-C(R^1)_2-$, $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$, $-N(R^1)-$, $-O-$, $-S-$, $-P(R^1)-$, $-P(=O)(R^1)-$, $-O-C(R^1)_2-$ oder $-O-C(=O)-$, bevorzugt $-C(R^1)_2-$ oder $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, bevorzugt 0, wobei im Fall, dass der Index $m = 0$ ist, der Rest Y entfällt und keiner chemischen
- 15 Bindung entspricht;
- o, p sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass o und p nicht gleichzeitig 0 sein dürfen, wobei im Fall, dass einer der Indizes o oder $p = 0$ ist, der Rest Y entfällt und keiner chemischen Bindung entspricht;
- 20 q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1; dabei stellt die gestrichelte Bindung in Formel (3) die Verknüpfung dieser Formel mit dem Atom A in Struktureinheiten gemäß Formel (1) dar.

- 25 Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, bei denen die Symbole Ar^1 bis Ar^5 , bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 30 C-Atomen steht, das mit R^1 substituiert sein kann, bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 25 C-Atomen, das mit R^1 substituiert sein kann.

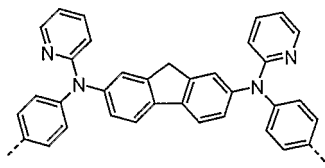
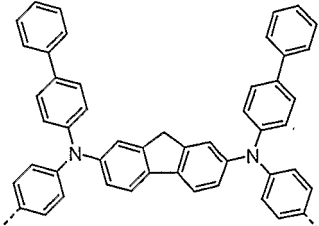
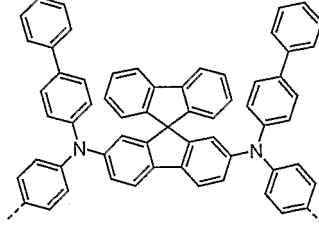
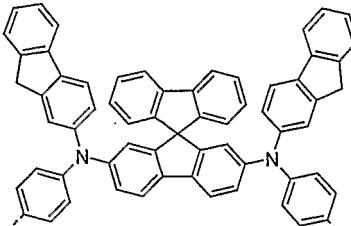
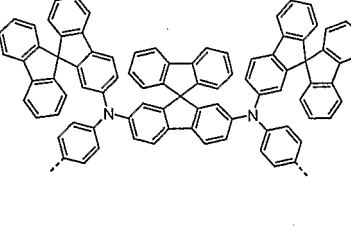
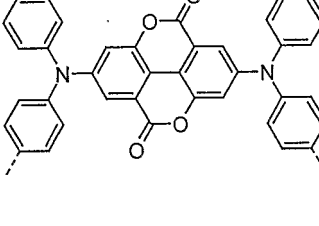
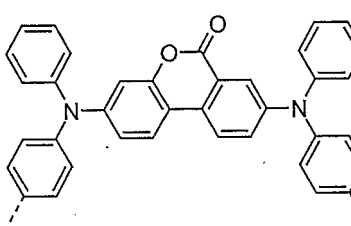
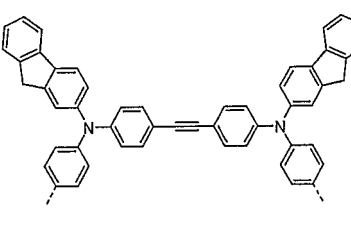
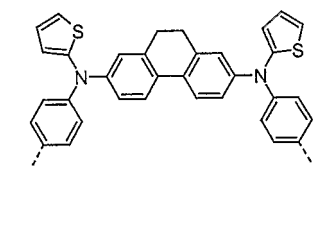
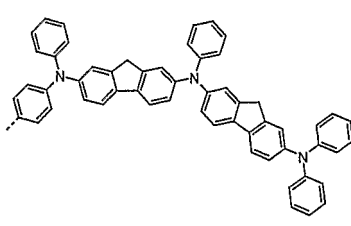
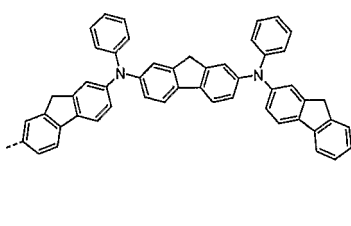
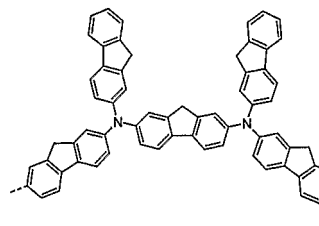
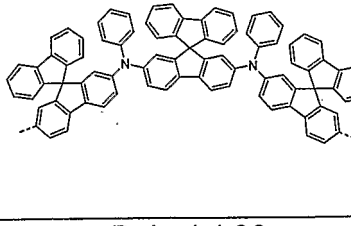
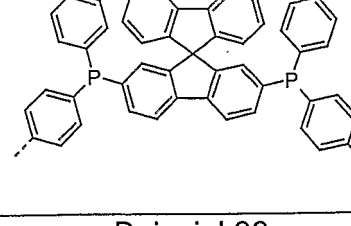
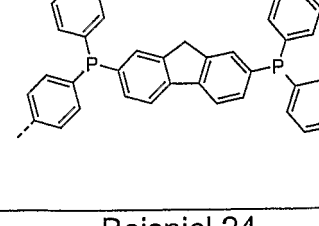
- 30 Weiterhin bevorzugt steht der Index n bevorzugt für 0 oder 1, besonders bevorzugt für 0.

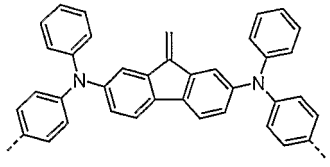
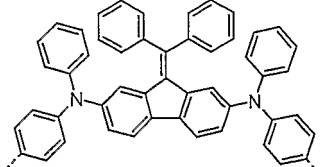
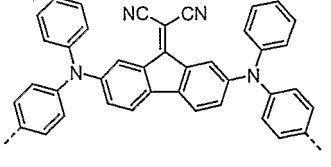
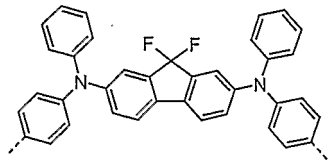
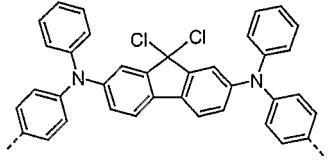
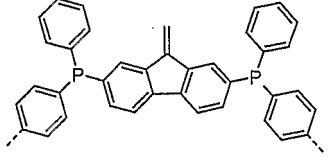
Weiterhin bevorzugt sind symmetrische Einheiten gemäß Formel (1). Diese Bevorzugung ist durch die leichtere synthetische Zugänglichkeit der Monomere zu begründen. Bevorzugt gilt also, dass in einer Einheit gemäß Formel (1) alle A gleich sind und dass die Einheiten bezüglich Ar^1 bis Ar^5 symmetrisch aufgebaut sind.

Wenn mehrere Einheiten X auftreten, so sind auch diese bevorzugt gleich zu wählen.

Beispiele für Einheiten gemäß Formel (1) sind Strukturen gemäß den abgebildeten Beispielen (1) bis (30), wobei die gestrichelten Bindungen eine Verknüpfung im Polymer bedeuten. Mögliche Substituenten sind für die bessere Übersichtlichkeit im Allgemeinen nicht aufgeführt, können aber aus synthetischen Gründen, für die Löslichkeit, für die Effizienz oder die Stabilität der Systeme durchaus bevorzugt sein.

Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9

		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
		
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24

		
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27
		
Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30

Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere aus Einheiten gemäß Formel (1) oder Copolymere. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Strukturen gemäß Formel (1) potenziell eine oder mehrere weitere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 6 besitzen. 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 WO 05/014688 beschrieben. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass das Polymer nicht linear aufgebaut sein muss, sondern auch verzweigt sein kann, bzw. auch dendritische Strukturen aufweisen kann.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen bevorzugt 10 bis 10000, besonders bevorzugt 20 bis 5000, ganz besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Einheiten gemäß 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:

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

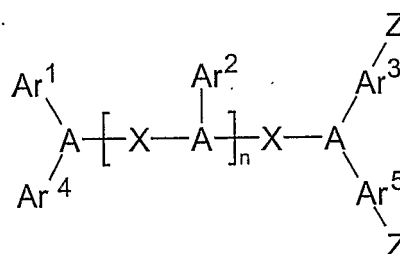
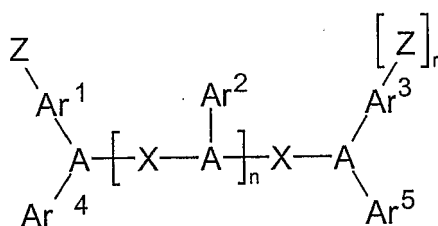
Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail in WO 03/048225 oder WO 04/022626 beschrieben.

- 5 Zur Synthese der Polymere werden die entsprechenden Monomere benötigt. Für die Synthese von Einheiten aus Gruppe 1 bis 6 sei auf WO 05/014689 und die darin zitierte Literatur verwiesen.

- 10 Monomere, die in erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten gemäß Formel (1) führen, sind entsprechende Triarylaminderivate (bzw. die entsprechenden Phosphor- und Arsen-Derivate), die an geeigneten Positionen geeignet substituiert sind und geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen.

- 15 Diese Monomere sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (4) und Formel (5),



Formel (4)

Formel (5)

20 wobei A, X, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, R¹, R² und n dieselbe Bedeutung haben, wie unter Formel (1) beschrieben, und weiterhin gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine funktionelle Gruppe, die unter Bedingungen der C-C- bzw. der C-N-Verknüpfungen copolymerisiert, bevorzugt Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R¹, B(OR¹)₂ oder Sn(R¹)₃, besonders bevorzugt Br, I, B(OR¹)₂ oder Sn(R¹)₃;

25 r ist 0 oder 1.

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

Dabei gilt für bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (4) und Formel (5) dieselbe Bevorzugung, wie für Struktureinheiten gemäß Formel (1) oben beschrieben.

5 Es kann außerdem 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 elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren. Aber auch elektronisch inerte Blendbestandteile
10 können sinnvoll sein, um beispielsweise die Viskosität einer Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

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

Die erfindungsgemäßen Polymere und Blends können in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich
25 in WO 04/037887 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten PLEDs oder Displays.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als
30 aktive Schicht in einer PLED 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 von positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht). Auch eine Verwendung als
35 „Pufferschicht“ zwischen einer Emissionsschicht und einer Lochinjektionsschicht ist möglich.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers oder Blends in einer PLED, insbesondere als emittierendes Material.

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

10 Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den in WO 03/020790 beschriebenen Poly-Spirobifluorenen, den in WO 02/077060 beschriebenen Polyfluorenen und den in WO 05/014689 beschriebenen Poly-Dihydrophenanthrenen, die keine Einheiten gemäß Formel (1) enthalten und die hier als nächstliegender Stand der Technik genannt werden, folgende überraschenden Vorteile auf:

- 15 (1) Die Lebensdauer ist höher als bei vergleichbaren Polymeren, die bei ansonsten gleicher Zusammensetzung keine Einheiten gemäß Formel (1) enthalten, sondern statt dessen Bis(triarylamin)derivate, deren zentrale aromatische Einheit nicht planar aufgebaut ist. Eine Verbesserung der Lebensdauer ist für die Anwendung von enormer Bedeutung, da insbesondere bei blau und grün emittierenden Polymeren die unzureichende Lebensdauer bislang noch das größte Hindernis für eine Anwendung ist.
- 20 (2) Die erfindungsgemäßen Polymere weisen, bei ansonsten gleicher Zusammensetzung, vergleichbare oder höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung auf. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Anwendungen (Displays für Handys, Pager, PDA, etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei 25 gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.
- 30 (3) Die Strom-Spannungs-Kurven sind steiler, wenn Triarylamin-Einheiten mit planarer (und bevorzugt steifer) überbrückender Einheit verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Triarylamin-Einheiten sind also bessere Lochleiter als 35 Triarylamin-Einheiten gemäß dem Stand der Technik.

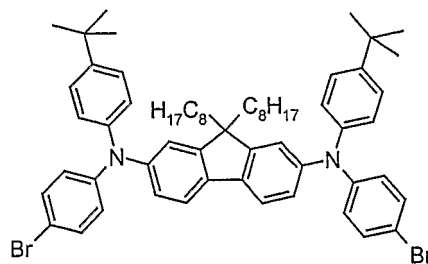
Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in Bezug auf PLEDs und entsprechende Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist

es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere als Halbleiter (oder bei geeigneter Dotierung auch Leiter) auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. in organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQD) oder auch organischen Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Ebenso Gegenstand der Erfindung sind also organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs) und organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes Polymer.

Weiterhin ist es für den Fachmann ein Leichtes, die oben gemachten Beschreibungen für konjugierte oder teilkonjugierte Polymere ohne weiteres erfinderisches Zutun auf konjugierte oder teilkonjugierte Dendrimere oder Oligomere zu übertragen. Solche Dendrimere und Oligomere sind also auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele:

Beispiel 1: Synthese von N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-9,9-dioctylfluoren-2,7-diamin (erfindungsgemäßes Monomer **EM1**)



a) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-9,9-dioctylfluoren-2,7-diamin

Eine entgaste Lösung aus 26 g (47.4 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (synthetisiert gemäß M. Ranger, M. Leclerc, *Chem. Commun.* **1997**, 1597) und 20.2 g (91 mmol) 4-*tert*-Butylphenyl-phenyl-amin (synthetisiert gemäß *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 452) in 150 mL Toluol wurde 1 h mit N₂ gesättigt. Danach wurde die Lösung zuerst mit 174 mg (0.86 mmol) P(^tBu)₃, dann mit 96 mg (0.42 mmol) Pd(OAc)₂ versetzt; anschließend wurden 5.4 g (56 mmol) NaO^tBu im festen Zustand

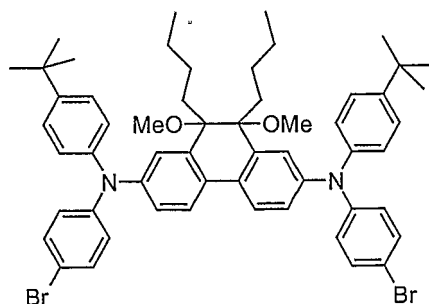
zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 0.8 g NaCN und 40 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wurde mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Nach chromatographischer
 5 Reinigung über Kieselgel erhielt man ein gelbes Öl. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von 99.3 % nach HPLC - betrug 33 g (85 % d. Th.).
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 0.65 (m, 4H), 0.83 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.99-1.28 (m, 20H), 1.31 (s, 18H), 1.71-1.79 (m, 4H), 6.90-7.11 (m, 12H), 7.21-7.31 (m, 10H), 7.40-7.51 (m, 2H).

10 b) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-9,9-dioctylfluoren-2,7-diamin (EM1)

36.6 g (43.7 mmol) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(4-*tert*-butylphenyl)-9,9-dioctylfluoren-2,7-diamin wurden in 500 mL THF vorgelegt. Anschließend tropfte man unter
 15 Lichtausschluss bei 0 °C eine Lösung aus 15.15 g (84.4 mmol) NBS, gelöst in 300 mL THF zu; ließ auf Raumtemperatur kommen und rührte weitere 4 h. Anschließend wurde die Mischung mit 500 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Hexan heiß ausgerührt
 20 und abgesaugt. Man erhielt 35 g (68 % d. Th.) eines weißen Feststoffs, welcher nach mehrmaliger Umkristallisation aus Ethylacetat eine HPLC-Reinheit von 99.9 % aufwies.

25 ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 0.66 (m, 4H), 0.85 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.99-1.28 (m, 20H), 1.33 (s, 18H), 1.73-1.79 (m, 4H), 6.85-7.10 (m, 12H), 7.21-7.35 (m, 8H), 7.40-7.51 (m, 2H).

Beispiel 2: Synthese von N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-diamin (erfindungsgemäßes Monomer EM2)



30 a) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-diamin

Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 1a), wobei als Edukt 24.2 g (47.4 mmol) 2,7-Dibrom-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren (synthetisiert gemäß WO 05/014689) eingesetzt wurden. Nach chromatographischer Reinigung über Kieselgel erhielt man ein gelbes Öl. Die Ausbeute - bei einer

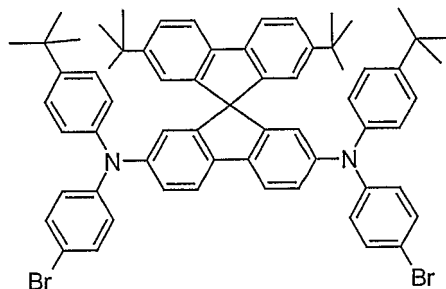
Reinheit von 99.0 % nach HPLC - betrug 30 g (81 % d. Th.).
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 0.53 (m, 2H), 0.81 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.94-1.19 (m, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (t, J = 7.03 Hz, 2H), 3.31 (s, 6H), 6.61-7.5 (m, 24H).

b) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-diamin (**EM2**)

Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 1b), wobei als Edukt 34.9 g (43.7 mmol) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-9,10-dibutyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydrophenanthren-2,7-diamin eingesetzt wurden. Man erhielt 24 g (70 % d. Th.) eines weißen Feststoffs, welcher nach mehrmaliger Umkristallisation aus Ethylacetat eine HPLC-Reinheit von 99.9 % aufwies.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 0.53 (m, 2H), 0.81 (t, J = 7.03 Hz, 6H), 0.94-1.19 (m, 6H), 1.25 (s, 18H), 1.62 (m, 2H), 2.05 (t, J = 7.03 Hz, 2H), 3.31 (s, 6H), 6.85-7.05 (m, 10H), 7.11-7.20 (m, 2H), 7.25-7.33 (m, 8H), 7.42-7.48 (m, 2H).

Beispiel 3: Synthese von N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-2',7'-bis(*tert*-butyl)-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (erfindungsgemäßes Monomer **EM3**)



a) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-2',7'-bis(*tert*-butyl)-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin

Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 1a), wobei als Edukt 31.0 g (54 mmol) 2,7-Dibromo-2',7'-bis(*tert*-butyl)-9,9'-spirobifluoren eingesetzt wurden. Nach chromatographischer Reinigung über Kieselgel erhielt man ein gelbes Öl. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von 99.2 % nach HPLC - betrug 50 g (99 % d. Th.).

¹H-NMR (Aceton-d₆, 500 MHz): 1.28 (s, 36H), 6.39 (s, 2H), 6.81-6.89 (m, 12H), 6.98 (dd, J = 2 Hz, J = 8.3 Hz, 2H), 7.05-7.20 (m, 12H), 7.34 (dd, J = 1.7 Hz, J = 8.0 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 8.3 Hz, 2H).

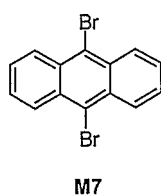
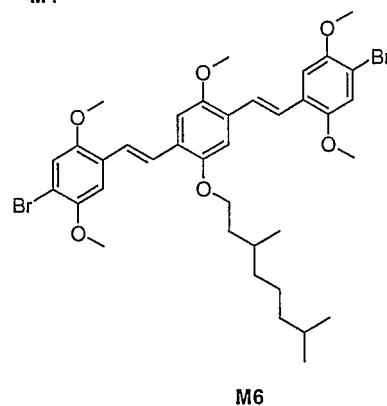
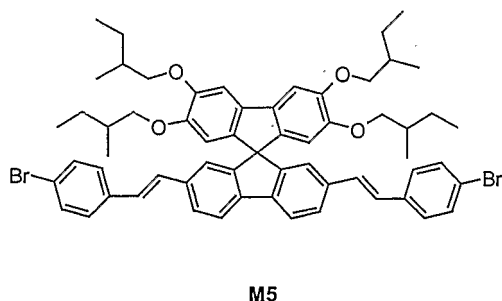
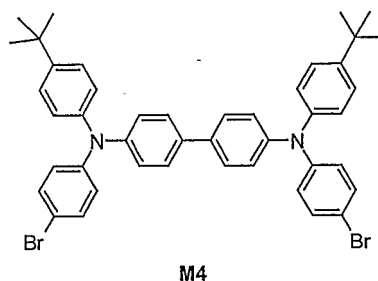
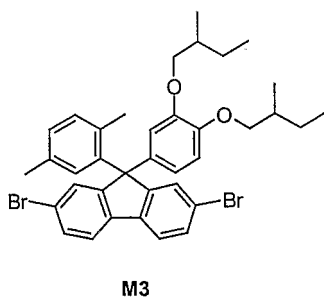
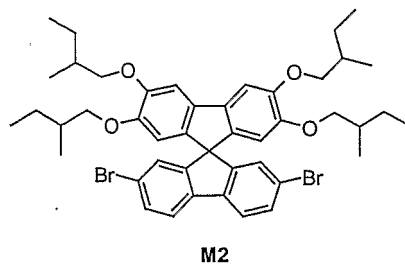
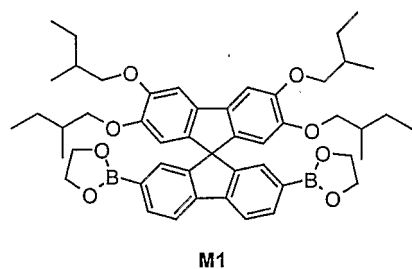
b) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-2',7'-bis(*tert*-butyl)-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin (**EM3**)

Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 1b), wobei als Edukt 52 g (60.8 mmol) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-*tert*-butylphenyl)-2',7'-bis(*tert*-butyl)-9,9'-spirobifluoren-2,7-diamin eingesetzt wurden. Man erhielt 68 g (97.5 % d. Th.) eines weißen Feststoffs, welcher nach mehrmaliger Umkristallisation aus Ethylacetat eine HPLC-Reinheit von 99.8 % aufwies.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 1.25 (s, 36H), 6.49 (s, 2H), 6.65-7.15 (m, 20H), 7.32 (dd, $J = 1.6 \text{ Hz}$, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.56 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.66 (s, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H).

Beispiel 4: Synthese weiterer Comonomere

Die Strukturen der weiteren Monomere (**M**) für erfindungsgemäße Polymere und Vergleichspolymere sind im Folgenden abgebildet. Die Synthese der Monomere **M1** bis **M6** ist in WO 03/020790, in WO 05/014689 und der darin zitierten Literatur beschrieben.



Beispiel 5: Synthese der Polymere

Die Polymere wurden durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 03/048225 synthetisiert. Die Zusammensetzung der synthetisierten Polymere **P1** bis **P5** ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Außerdem wurden die Vergleichspolymere **V1** bis **V5** synthetisiert, die statt der erfindungsgemäßen Monomere **EM1** und **EM2** das Monomer **M4** enthalten. Die Zusammensetzung der Vergleichspolymere ist ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 6: Herstellung der PLEDs

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

Beispiel 7 bis 11: Device-Beispiele

Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Polymere **P1** bis **P5** in PLEDs erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Ebenso aufgeführt sind die Elektrolumineszenz-Ergebnisse, die unter Verwendung der Vergleichspolymere **V1** bis **V5** erhalten wurden. Da die Emissionsfarben der erfindungsgemäßen und Vergleichspolymere nicht immer identisch sind, wurden für die blau emittierenden Polymere für die Lebensdauer korrigierte Werte angegeben, die sich auf eine Anfangshelligkeit von 400 cd/m^2 und eine y-Farbkoordinate von 0.2 beziehen, um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten.

Wie man deutlich sieht, sind die erfindungsgemäßen Polymere, die erfindungsgemäße planare Triarylamin-Einheiten gemäß Formel (1) enthalten, in der Elektrolumineszenz deutlich besser als Polymere, die Triarylamin-Einheiten gemäß dem Stand der Technik enthalten, insbesondere in der Lebensdauer. So wird in der Lebensdauer eine Verbesserung bis zu einem Faktor von mehr als 6 (Polymer **P2** bzw. **V2**) beobachtet. Dieser Effekt ist nicht bei allen Polymeren so stark ausgeprägt, aber bei allen erfindungsgemäßen Polymeren ist eine deutliche Erhöhung der Lebensdauer zu beobachten.

Beispiel	Polymer	Amin	weitere Monomere	Max. Eff. / cd/A	U @ 100 cd/m ² / V	CIE x/y ^a	korrigierte Lebensdauer ^b / h
7	P1	10% EM1	50% M1, 40% M2	3.95	4.9	0.16 / 0.23	53
7 (Vergleich)	V1	10% M4	50% M1, 40% M2	2.86	4.4	0.16 / 0.18	24
8	P2	10% EM1	50% M1, 40% M3	3.78	4.1	0.17 / 0.24	105
8 (Vergleich)	V2	10% M4	50% M1, 40% M3	2.97	5.7	0.15 / 0.15	17
9	P3	10% EM1	50% M1, 30% M2, 10% M7	3.70	4.8	0.17 / 0.24	55
9 (Vergleich)	V3	10% M4	50% M1, 30% M2, 10% M7	2.97	4.5	0.16 / 0.21	12
10	P4	10% EM1	50% M1, 30% M3, 10% M5	4.36	4.3	0.21 / 0.36	102
10 (Vergleich)	V4	10% M4	50% M1, 30% M3, 10% M5	4.38	3.8	0.19 / 0.31	80
11	P5	10% EM1	50% M1, 20% M3, 20% M6	9.24	3.4	0.32 / 0.57	883
11 (Vergleich)	V5	10% M4	50% M1, 20% M3, 20% M6	8.29	3.1	0.33 / 0.58	384

Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit erfindungsgemäßen Polymeren und Vergleichspolymeren

^a CIE-Koordinaten: Farbkoordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage 1931.

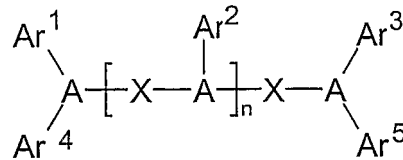
^b Lebensdauer: Zeit bis zum Abfall der Helligkeit auf 50 % der Anfangshelligkeit. Die korrigierte Lebensdauer bezieht sich auf eine Energiedichte von 6.6 W/m², also auf eine Helligkeit von 400 cd/m² bei einer y-CIE-Farbkoordinate 0.2. Die korrigierte Lebensdauer lässt sich aus der tatsächlich gemessenen Lebensdauer, aus der Anfangshelligkeit und aus den Farbkoordinaten berechnen.

Beispiel 12: Vergleich der Strom-Spannungs-Kurven

Die Stromdichte-Spannungs-Kurven für das Polymer **P2** und das Vergleichspolymer **V2** sind in Figur 1 gezeigt. Wie man sieht, ist die Kurve für das Polymer **P2**, das erfindungsgemäße Triarylamin-Einheiten enthält, deutlich steiler als für das Vergleichspolymer **V2**, das Triarylamin-Einheiten gemäß dem Stand der Technik enthält. Man sieht also, dass die erfindungsgemäßen Triarylamin-Einheiten bessere Lochleiter sind.

Patentansprüche

1. Konjugierte oder teilkonjugierte Polymere, enthaltend mindestens 0.1 mol% Einheiten gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N, P oder As;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes planares konjugiertes System mit 6 bis 40 C-Atomen, das mindestens zwei Arylengruppen enthält und das mit R^1 substituiert sein kann;

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5$ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass keine der Gruppen Ar^1 bis Ar^5 ein kondensiertes Ringsystem darstellt, wenn diese Gruppe nicht eine direkte Bindung zur Polymerkette aufweist;

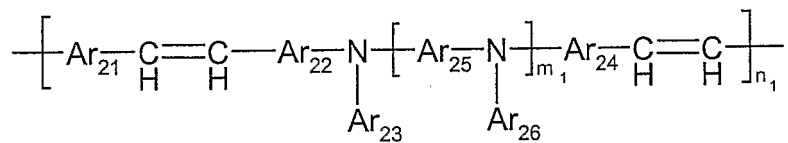
R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , OH, $\text{N}(\text{R}^1)_2$, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{R}^2)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-\text{CR}^2=\text{CR}^2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{NR}^2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 2 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste R^1 miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden;

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

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

die Verknüpfung der Einheiten gemäß Formel (1) mit dem Polymer erfolgt über eine oder zwei der Gruppen Ar^1 bis Ar^5 ;

ausgenommen Polymere gemäß Formel (2),

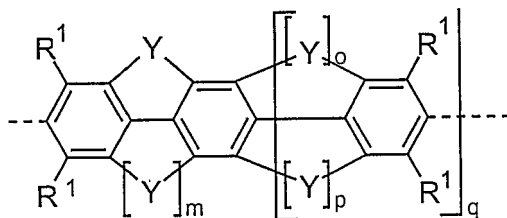


Formel (2)

worin gilt Ar_{21} , Ar_{22} , Ar_{24} sind jeweils eine Arylengruppe, die einen Substituenten tragen kann; Ar_{25} ist eine Arylengruppe oder eine bivalente polykondensierte Ringgruppe, die einen Substituenten tragen kann; Ar_{23} und Ar_{26} sind jeweils eine Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe, die einen Substituenten tragen kann; m_1 ist 0, 1, 2 oder 3; n_1 ist eine natürliche Zahl.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um konjugierte Polymere handelt.
3. Polymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Diederwinkel zwischen den mindestens zwei Arylengruppen der Einheit X kleiner als 30° ist.
4. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Einheit X um ein steifes planares konjugiertes System handelt, das nicht durch Rotation um eine Einfachbindung von der Planarität abweichen kann.
5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verknüpfung der Einheiten gemäß Formel (1) in das Polymer über die Einheiten Ar^1 bis Ar^5 so erfolgt, dass eine gerade Anzahl C-Atome bzw. entsprechend O, N und/oder S zwischen der Verknüpfung mit dem Polymer und dem Stickstoff- bzw. Phosphor- oder Arsenatom A liegt.
6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) in die Hauptkette des Polymers gebunden sind.
7. Polymere gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) über die Gruppen Ar^1 und Ar^3 an das Polymer gebunden sind.

8. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Struktureinheiten ausgewählt sind aus Einheiten, welche das Polymer-Grundgerüst bilden, welche die Morphologie bzw. die Emissionsfarbe verändern, welche die Lochinjektions- und/oder die Lochtransporteigenschaften erhöhen, welche die Elektroneninjektions- und/oder die Elektronentransporteigenschaften erhöhen, welche Kombinationen der beiden letztgenannten Einheiten aufweisen, welche aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren und/oder welche den Transfer vom Singulett- zum Triplett-Zustand verbessern.
9. Polymere gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens 50 mol% Einheiten, die das Polymer-Grundgerüst bilden, enthalten.
10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil Einheiten gemäß Formel (1) 1 – 50 mol% beträgt.
11. Polymere gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil Einheiten gemäß Formel (1) 5 – 30 mol% beträgt.
12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol A, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für N oder P steht.
13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine Gruppe gemäß Formel (3) steht:



Formel (3)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden $-C(R^1)_2-$, $-C(R^1)_2-C(R^1)_2-$, $-N(R^1)-$, $-O-$, $-S-$, $-P(R^1)-$, $-P(=O)(R^1)-$, $-O-C(R^1)_2-$ oder $-O-C(=O)-$;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei im Fall, dass der Index $m = 0$ ist, der Rest Y entfällt und keiner chemischen Bindung entspricht;

o, p sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass o und p nicht gleichzeitig 0 sein dürfen, wobei im Fall, dass einer der Indizes o oder $p = 0$ ist, der Rest Y entfällt und keiner chemischen Bindung entspricht;

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2; dabei stellt die gestrichelte Bindung in Formel (3) die Verknüpfung dieser Struktureinheit mit dem Atom A in Struktureinheiten gemäß Formel (1) dar.

14. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Symbole Ar^1 bis Ar^5 , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 30 C-Atomen stehen, das mit R^1 substituiert sein kann.

15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für 0 oder 1 steht.

16. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) symmetrisch aufgebaut sind.

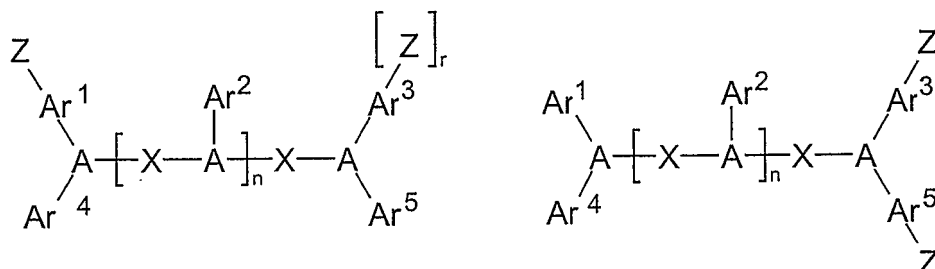
17. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) aus den Beispielstrukturen (1) bis (30), die mit R^1 substituiert sein können, ausgewählt sind.

18. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, gemäß YAMAMOTO, gemäß STILLE oder gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden.

19. Blends aus einem oder mehreren Polymeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Verbindungen.

20. Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren Polymeren oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

21. Bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (4) und Formel (5),



Formel (4)

Formel (5)

wobei A, X, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, R¹, R² und n dieselbe Bedeutung haben, wie unter Anspruch 1 beschrieben, und weiterhin gilt:

Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine funktionelle Gruppe, die unter Bedingungen der C-C- bzw. der C-N-Verknüpfungen copolymerisiert;

r ist 0 oder 1.

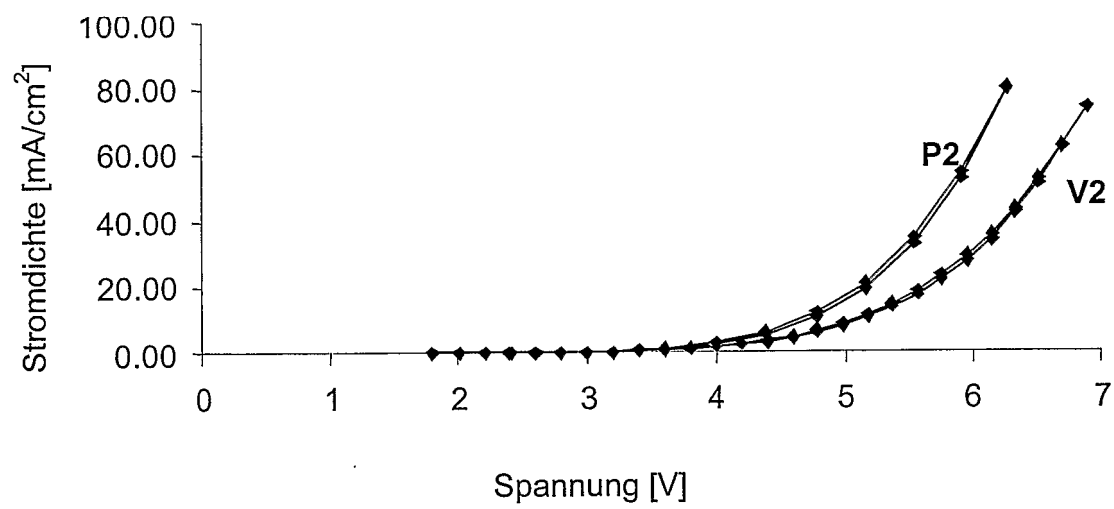
22. Bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass Z ausgewählt ist aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R¹, B(OR¹)₂ und Sn(R¹)₃, wobei R¹ dieselbe Bedeutung hat, wie unter Anspruch 1 beschrieben.

23. Bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Anspruch 21 und/oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die C-C-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung und die C-N-Verknüpfung eine Kupplung gemäß HARTWIG-BUCHWALD ist.

24. Verwendung eines Polymers und/oder eines Blends und/oder einer Lösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 in elektronischen Bauteilen.

25. Elektronisches Bauteil, enthaltend eine oder mehrere Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine dieser Schichten mindestens ein Polymer oder Blend gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 enthält.

26. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine polymere organische Leuchtdiode (PLED), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (O-FET), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Dünnschichttransistor (O-TFT), eine organische Solarzelle (O-SC), ein organisches Field-Quench-Device (O-FQD) oder eine organische Laserdiode (O-Laser) handelt.



Figur 1: Stromdichte-Spannungskurve für das erfindungsgemäße Polymer **P2** und das Vergleichspolymer **V2**.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L51/30 C08G61/12 C08L65/00 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)

IPC 7 H01L C08G C08L C09K

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/037887 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BUESING, ARNE; BREUNING, ESTHER; S) 6 May 2004 (2004-05-06) page 10 - page 15; tables 1,2	1-26
Y	WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; TREACHER, KEVIN; BECKER, HEINRICH;) 3 October 2002 (2002-10-03) page 34 - page 42; table 1	1-26
Y	US 6 066 712 A (UEDA ET AL) 23 May 2000 (2000-05-23) column 27 - column 32	1-26
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

8 August 2005

Date of mailing of the international search report

22/08/2005

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

Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/004447

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 953 624 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 3 November 1999 (1999-11-03)	1-20, 24-26
X	page 5, line 14 - line 19; claims 1-15 -----	21-23
Y	EP 1 400 578 A (TOSOH CORPORATION) 24 March 2004 (2004-03-24)	1-20, 24-26
X	claims 1-21; example 4 -----	21-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004447

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004037887	A	06-05-2004	DE 10249723 A1	06-05-2004
			WO 2004037887 A2	06-05-2004
			EP 1558662 A2	03-08-2005
WO 02077060	A	03-10-2002	CN 1500104 A	26-05-2004
			DE 50200971 D1	14-10-2004
			WO 02077060 A1	03-10-2002
			EP 1381639 A1	21-01-2004
			JP 2004536896 T	09-12-2004
			US 2004135131 A1	15-07-2004
US 6066712	A	23-05-2000	JP 10310635 A	24-11-1998
			JP 10310606 A	24-11-1998
EP 0953624	A	03-11-1999	DE 69914523 D1	11-03-2004
			DE 69914523 T2	03-02-2005
			EP 0953624 A1	03-11-1999
			JP 2000016973 A	18-01-2000
			US 2003207153 A1	06-11-2003
			US 2005025997 A1	03-02-2005
EP 1400578	A	24-03-2004	JP 2004315495 A	11-11-2004
			EP 1400578 A1	24-03-2004
			US 2004110958 A1	10-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 2005/004447

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01L51/30 C08G61/12 C08L65/00 C09K11/06

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01L C08G C08L C09K

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 2004/037887 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BUESING, ARNE; BREUNING, ESTHER; S) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Seite 10 - Seite 15; Tabellen 1,2	1-26
Y	WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; TREACHER, KEVIN; BECKER, HEINRICH;) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) Seite 34 - Seite 42; Tabelle 1	1-26
Y	US 6 066 712 A (UEDA ET AL) 23. Mai 2000 (2000-05-23) Spalte 27 - Spalte 32	1-26
	----- -/-	

☒ 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. August 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/08/2005

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

Marsitzky, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004447

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 953 624 A (CANON KABUSHIKI KAISHA)	1-20,
	3. November 1999 (1999-11-03)	24-26
X	Seite 5, Zeile 14 - Zeile 19; Ansprüche 1-15	21-23

Y	EP 1 400 578 A (TOSOH CORPORATION)	1-20,
	24. März 2004 (2004-03-24)	24-26
X	Ansprüche 1-21; Beispiel 4	21-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004447

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004037887 A	06-05-2004	DE 10249723 A1	06-05-2004
		WO 2004037887 A2	06-05-2004
		EP 1558662 A2	03-08-2005
WO 02077060 A	03-10-2002	CN 1500104 A	26-05-2004
		DE 50200971 D1	14-10-2004
		WO 02077060 A1	03-10-2002
		EP 1381639 A1	21-01-2004
		JP 2004536896 T	09-12-2004
		US 2004135131 A1	15-07-2004
US 6066712 A	23-05-2000	JP 10310635 A	24-11-1998
		JP 10310606 A	24-11-1998
EP 0953624 A	03-11-1999	DE 69914523 D1	11-03-2004
		DE 69914523 T2	03-02-2005
		EP 0953624 A1	03-11-1999
		JP 2000016973 A	18-01-2000
		US 2003207153 A1	06-11-2003
		US 2005025997 A1	03-02-2005
EP 1400578 A	24-03-2004	JP 2004315495 A	11-11-2004
		EP 1400578 A1	24-03-2004
		US 2004110958 A1	10-06-2004

专利名称(译)	包含平面芳基胺的电致发光聚合物单元的制备和用途		
公开(公告)号	EP1741148A1	公开(公告)日	2007-01-10
申请号	EP2005741399	申请日	2005-04-26
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	PARHAM AMIR HEUN SUSANNE FALCOU AURELIE BUSING ARNE PAN JUNYOU BECKER HEINRICH		
发明人	PARHAM, AMIR HEUN, SUSANNE FALCOU, AURELIE BÜSING, ARNE PAN, JUNYOU BECKER, HEINRICH		
IPC分类号	H01L51/30 C08G61/12 C08L65/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0043 C08G61/12 C09B57/00 C09B57/001 C09B57/008 C09B69/109 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1433 C09K2211/145 C09K2211/1458 H01L51/0035 H01L51/0037 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/5012 H01L2251/308 H05B33/14 Y02E10/549		
优先权	102004020299 2004-04-26 DE		
其他公开文献	EP1741148B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含某些式 (I) 的三芳胺单元的聚合物。所述材料比传统材料具有更长的寿命，因此更适合用于聚合有机发光二极管。