

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536896

(P2004-536896A)

(43) 公表日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/00	C08G 61/00	3K007
H01L 29/786	H05B 33/14	4J032
H01L 51/00	H05B 33/22	5F110
H05B 33/14	H05B 33/22	
H05B 33/22	H01L 29/28	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 101 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2002-576516 (P2002-576516)	(71) 出願人	503279150
(86) (22) 出願日	平成14年3月22日 (2002. 3. 22)		コピオン・オーガニック・セミコンダクタ
(85) 翻訳文提出日	平成15年9月24日 (2003. 9. 24)		ーズ・ゲーエムペーハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/003221		ドイツ連邦共和国、65926 フランク
(87) 国際公開番号	W02002/077060		フルト・アム・マイン、インダストリーパ
(87) 国際公開日	平成14年10月3日 (2002. 10. 3)		ーク・ヘヒスト、ビルディング・エフ・8
(31) 優先権主張番号	101 14 477.6		21
(32) 優先日	平成13年3月24日 (2001. 3. 24)	(74) 代理人	100058479
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 鈴江 武彦
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,	(74) 代理人	100091351
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AG, CN, DZ, JP, KR, US			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スピロピフルオレン単位およびフルオレン単位を含む共役ポリマーおよびその使用

(57) 【要約】

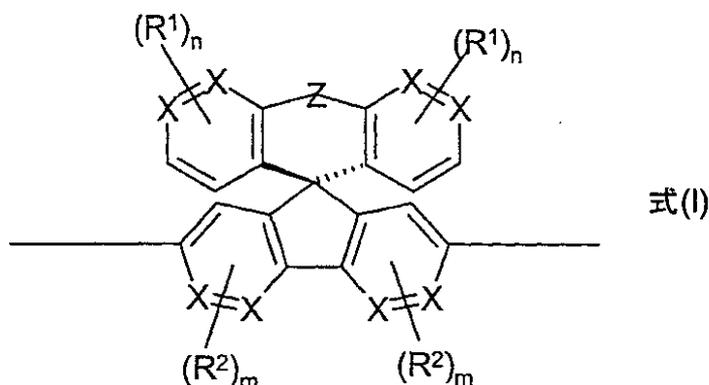
スピロピフルオレン単位およびフルオレン単位を含む共役ポリマー並びにその使用。本発明は、式(Ⅰ)および式(Ⅱ)のスピロピフルオレン単位およびフルオレン単位を含んでなり、更に電荷輸送特性、ホール輸送特性および/または電子輸送特性を有し得る追加の構造要素を含んでなる新規なポリマーに関する。このような材料は、電子部品、特にエレクトロルミネッセンス材料としてPLEDに使用されたとき、有機集積回路(0-IC)、有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機太陽電池(0-SC)または有機レーザダイオード(0-レーザ)に使用されたときに、特に顕著に改善された特性プロファイルを示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)の繰返し単位と、

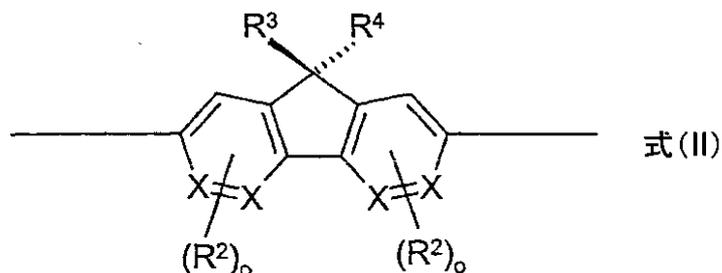
【化 1】



10

式(II)の繰返し単位とを含んでなり、

【化 2】



20

式(1)および式(II)の反復単位の合計が少なくとも20%であり、式(II)の反復単位に対する式(1)の反復単位の比が1:10~10:1の範囲であり、且つ各記号および各添え字が次の意味を有することを特徴とする共役ポリマー；

30

Xは、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々がOH、CR¹またはNであり；

Zは、出現する毎に同一化かまたは異なり、夫々が一重化学結合、CR³R⁴基、CR³R⁴-CR³R⁴基、CR³=OR⁴基、O、S、N-R⁵、C=O、C=CR³R⁴またはSiR³R⁴であり；

R¹は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~22の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子がN-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されてもよく、また一以上のH原子がまたフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、5~40の炭素原子を有し且つ一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基R¹またはCl、F、CN、N(R⁵)₂で置換されてもよいアリールもしくはアリールオキシ基であり、ここで二以上の基R¹が結合して環系を形成してもよく；

40

R²は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~22の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子がN-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されてもよく、また一以上のH原子もまたフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、5~40の炭素原子を有し且つ一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基R¹もしくはCNで置換されてもよいアリールもしくはアリールオキシ基であり；

R³、R⁴は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々がH、または1~22の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子がN-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されてもよく、また一以上のH原子がフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖、5~40の炭素原子を有し且つ一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以

50

上の非芳香族基 R^1 またはCNで置換されてもよいアリールもしくはアリールオキシ基であり；またこの二つの基 R^3 および R^4 は結合して、式(1)の構造にはならない環を形成してもよく；

R^5 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々がH、または1~22の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子がO、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されてもよく、また一以上のH原子もフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖、5~40の炭素原子を有し且つまた一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリールもしくはアリールオキシ基であり；

n は、夫々が同一かまたは異なり、0、1、2、3または4であり；

m は、夫々が同一かまたは異なり、0、1、2または3であり；

o は、夫々が同一かまたは異なり、0、1、2または3である；

但し、少なくとも一単位の式(1)の場合、少なくとも一つの指数 n および/または m は0ではない。

10

【請求項2】

請求項1に記載のポリマーにおいて、 $X = C-H$ または $C-R^1$ であることを特徴とするポリマー。

【請求項3】

請求項1および/または2に記載のポリマーにおいて、記号Zは一重化学結合であることを特徴とするポリマー。

【請求項4】

請求項1~3の何れか1項に記載のポリマーにおいて、

R^1 は、出現する毎に同一か又は異なり、夫々が1~10の炭素原子を有し且つ一以上のH原子がフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、または6~14の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基もしくはアリールオキシ基であることを特徴とするポリマー。

20

【請求項5】

請求項1~4の何れか1項に記載のポリマーにおいて、

R^1 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~8の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、または6~14の炭素原子を有し且つ1以上の非芳香族基 R^1 で置換されたアリール基であり；

n は、同一かまたは異なり、夫々が1または2であることを特徴とするポリマー。

30

【請求項6】

請求項1~5の何れか1項に記載のポリマーにおいて、

R^2 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~10の炭素原子を有し且つ一以上のH原子がフッ素で置換されてもよい直鎖もしくは分岐鎖のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、6~14の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 もしくはCN置換されてもよいアリール基もしくはアリールオキシ基であり；

o 、 m は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が0または1であることを特徴とするポリマー。

40

【請求項7】

請求項1~6の何れか1項に記載のポリマーにおいて、

R^2 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~8の炭素原子を有し且つ一以上のH原子がフッ素で置換されてもよい直鎖もしくは分岐鎖のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、または6~10の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基であり；

o 、 m は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が0または1であり、当該ポリマー中に存在する式(1)および式(11)の全ての反復単位の少なくとも50%について、 o および m が0であることを特徴とするポリマー。

【請求項8】

請求項1~7の何れか1項に記載のポリマーにおいて、

50

R^3 、 R^4 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~10の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子が0で置換されてもよく、また一以上のH原子もフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖、または5~40の炭素原子を有し且つ一以上の炭素原子が0、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基もしくはアリールオキシ基であることを特徴とするポリマー。

【請求項9】

請求項1~8の何れか1項に記載のポリマーにおいて、

R^3 、 R^4 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が6~14の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基であることを特徴とするポリマー。

【請求項10】

請求項1~9の何れか1項に記載のポリマーにおいて、

R^3 、 R^4 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が6~14の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基であり、また置換基 R^3 、 R^4 は式(II)の単位上で相互に異なることを特徴とするポリマー。

10

【請求項11】

請求項1~10の何れか1項に記載のポリマーにおいて、式(I)または式(II)のものとは異なる構造を有する更なる反復単位が追加的に存在することを特徴とするポリマー。

【請求項12】

請求項11に記載のポリマーにおいて、少なくとも一つの更なる構造要素が電荷輸送特性を有することを特徴とするポリマー。

20

【請求項13】

請求項11または12に記載のポリマーであって、少なくとも一つの更なる構造要素はホール輸送特性を有することを特徴とするポリマー。

【請求項14】

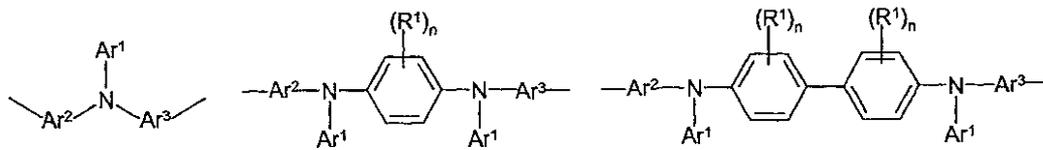
請求項11~13の何れか1項に記載のポリマーにおいて、トリアリールアミン誘導体、ベンジジン誘導体、テトラアリーレン-パラ-フェニレンジアミン誘導体、フェノチアジン誘導体、フェノキサジン誘導体、ジヒドロフェナジン誘導体、チアントレン誘導体、ベンゾ-p-ジオキシン誘導体、フェノキサチン(phenoxathiine)誘導体、カルバゾール誘導体、アズレン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、およびフラン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの構造要素が存在することを特徴とするポリマー。

30

【請求項15】

請求項11~14の何れか1項に記載のポリマーにおいて、1%以上で且つ70%以下の、式(III)~式(XIX)の一以上の構造単位が存在することを特徴とするポリマー：

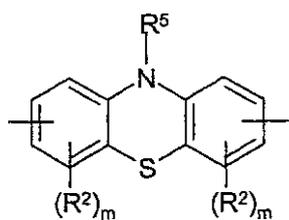
【化3】



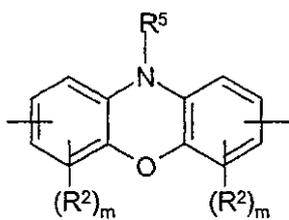
式 (III)

式 (IV)

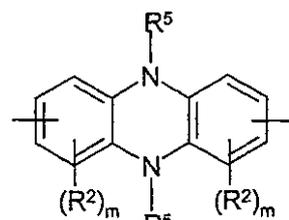
式 (V)



式 (VI)

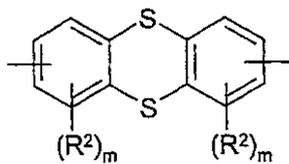


式 (VII)

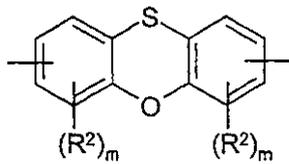


式 (VIII)

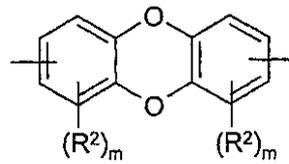
10



式 (IX)



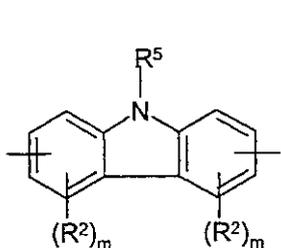
式 (X)



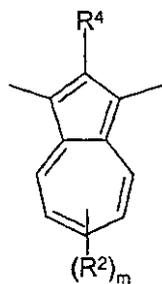
式 (XI)

20

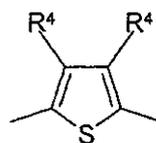
【化4】



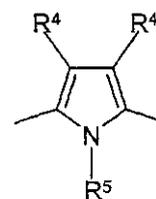
式 (XII)



式 (XIII)

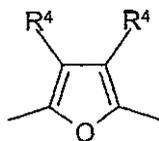


式 (XIV)

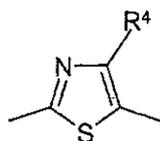


式 (XV)

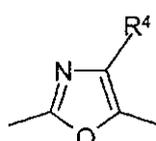
30



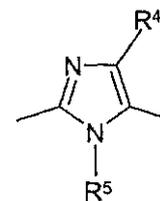
式 (XVI)



式 (XVII)



式 (XVIII)



式 (XIX)

40

ここで、記号R¹ ~ R⁵ および指数nおよびmは請求項1で定義したとおりであり、更なる記

50

号は下記の意味を有する：

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、出現する毎に同一かまたは異なり、2~40の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよい芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素である。

【請求項16】

請求項11~15の何れか1項に記載のポリマーにおいて、少なくとも一つの更なる構造要素が電子輸送特性を有することを特徴とするポリマー。

【請求項17】

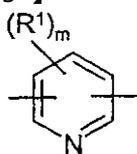
請求項16に記載のポリマーにおいて、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピラジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、またはフェナジン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの構造要素が存在することを特徴とするポリマー。

10

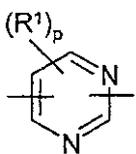
【請求項18】

請求項16または17に記載のポリマーにおいて、1%以上で且つ70%以下の、式(XX)~式(XXX)の一以上の構造単位が存在することを特徴とするポリマー：

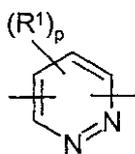
【化5】



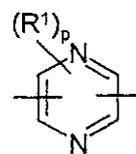
式(XX)



式(XXI)

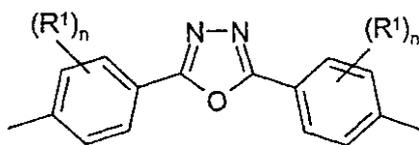


式(XXII)

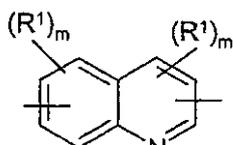


式(XXIII)

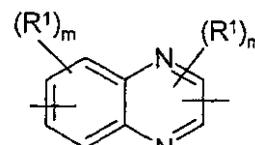
20



式(XXIV)

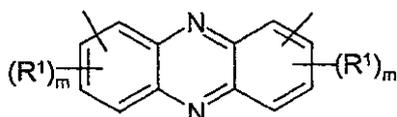


式(XXV)

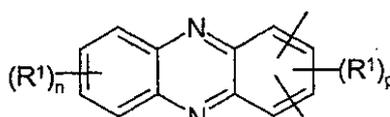


式(XXVI)

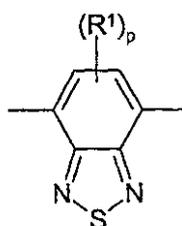
30



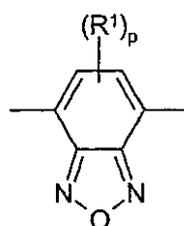
式(XXVII)



式(XXVIII)



式(XXIX)



式(XXX)

40

ここで、記号 R^1 および指数 n および m は請求項1で定義したとおりであり、指数 p は下記の意味を有する：

p は、0、1、または2であり、好ましくは0もしくは1である。

【請求項19】

請求項11に記載のポリマーにおいて、電子輸送特性を有する少なくとも一つの更なる構

50

造要素、およびホール輸送特性を有する少なくとも一つの更なる構造要素を含むことを特徴とするポリマー。

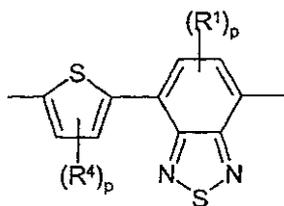
【請求項 20】

請求項 19 に記載のポリマーにおいて、請求項 15 において定義した式 (III) ~ 式 (XIX) の一以上の構造要素を、請求項 18 において定義した式 (XX) ~ 式 (XXX) の一以上の構造要素と共に含むことを特徴とするポリマー。

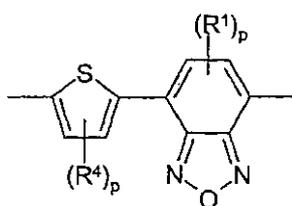
【請求項 21】

請求項 19 または 20 に記載のポリマーにおいて、該ポリマーが、更に式 (XXXI) ~ 式 (XXXV) の一以上の構造単位を含むことを特徴とするポリマー：

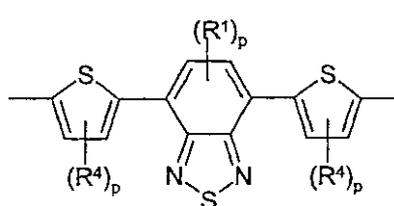
【化 6】



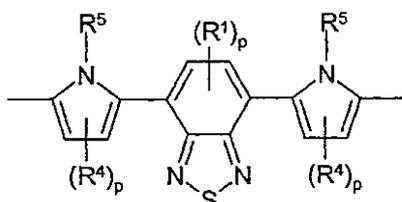
式 (XXXI)



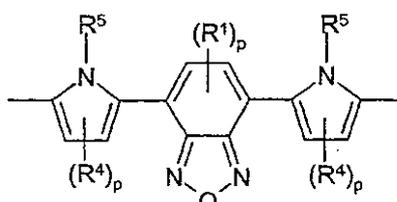
式 (XXXII)



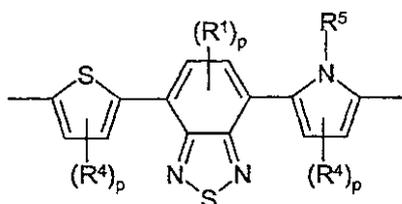
式 (XXXIII)



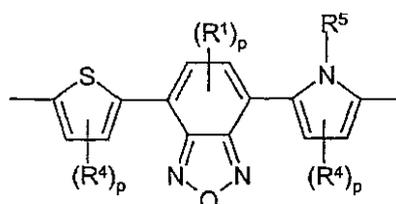
式 (XXXIV)



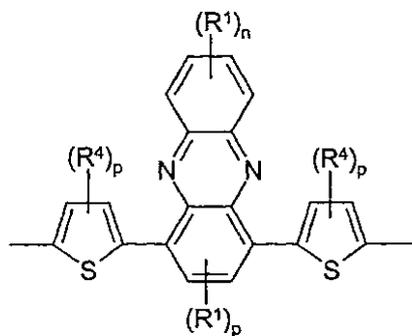
式 (XXXV)



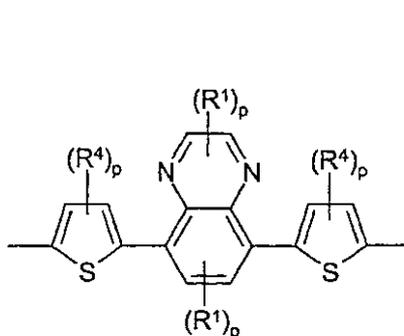
式 (XXXVI)



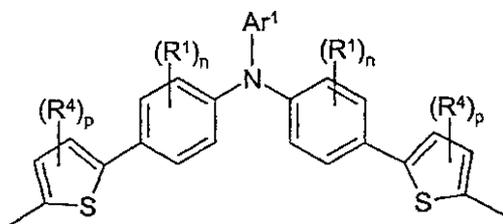
式 (XXXVII)



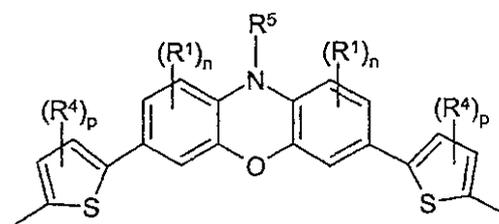
式 (XXXVIII)



式 (XXXIX)



式 (XXXX)



式 (XXXI)

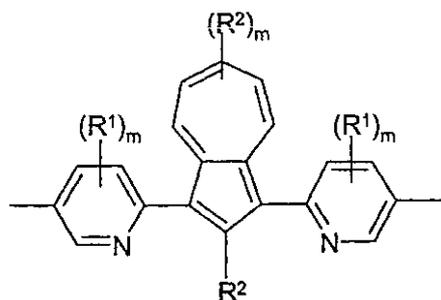
10

20

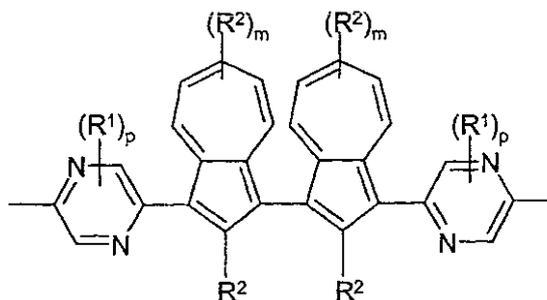
30

40

【化 7】

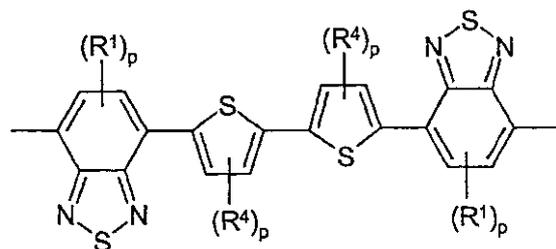


式 (XXXXII)

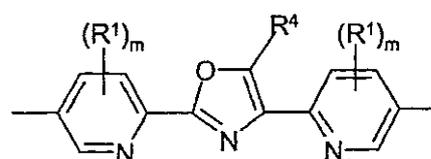


式 (XXXXIII)

10



式 (XXXXIV)



式 (XXXXV)

20

ここでの記号および指数は、請求項 1 および請求項 18 において定義した通りである。

【請求項 22】

請求項 11 ~ 21 の何れか 1 項に記載のポリマーにおいて、更に、電荷キャリア移動度に対して影響がないか、または極く僅かの影響しかもたない、少なくとも一つの追加の芳香族または他の共役構造を含むことを特徴とするポリマー。

【請求項 23】

請求項 22 に記載のポリマーにおいて、6 ~ 40 の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R¹ で置換されてもよい芳香族構造、スチルベンまたはビススチリルアリーレン誘導体を含むことを特徴とするポリマー。

30

【請求項 24】

請求項 22 または 23 に記載のポリマーにおいて、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,4-もしくは9,10-アントラセニレン、1,6-もしくは2,7-もしくは4,9-ピレン、3,9-もしくは3,10-ペリレン、2,7-もしくは3,6-フェナントレン、4,4'-ビフェニレン、4,4''-ターフェニレン、4,4'ビ-1,1'-ナフチレン、4,4'-スチルベン、または4,4''-ビススチリルアリーレン誘導体が組込まれることを特徴とするポリマー。

【請求項 25】

請求項 11 ~ 24 の何れか 1 項に記載のポリマーにおいて、有機金属錯体が主鎖に組込まれることを特徴とするポリマー。

【請求項 26】

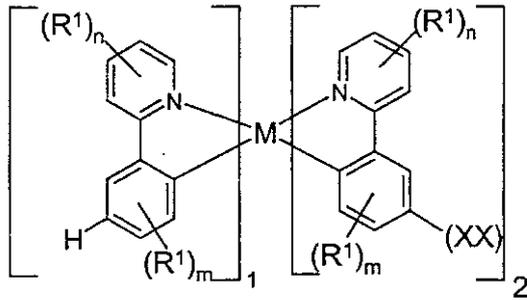
請求項 25 に記載のポリマーにおいて、鉄、コバルトおよびニッケル三つ組み元素のより高次の金属の d 遷移金属錯体、即ち、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウムおよび白金の錯体が存在することを特徴とするポリマー。

40

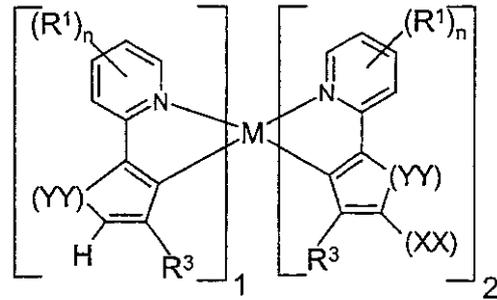
【請求項 27】

請求項 26 または 27 に記載のポリマーにおいて、式 (XXXXVI) ~ 式 (XXXXIX) の一以上の構造単位が追加的に存在することを特徴とするポリマー：

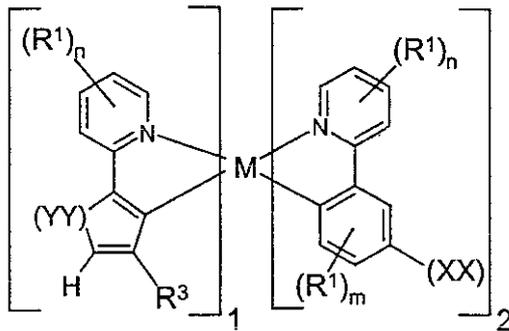
【化 8】



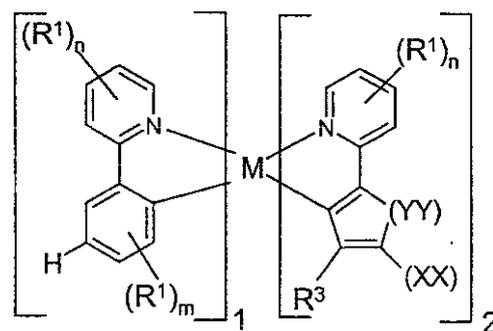
式(XXXXVI)



式(XXXXVII)



式(XXXXVIII)



式(XXXXIX)

ここで、記号 $R^1 \sim R^5$ および指数 n および m は請求項1で定義したとおりであり、
Mは、RhまたはIrであり、

XXは、ポリマー中の結合点であり、

YYは、出現する毎に同一かまたは異なり、0、SまたはSeである。

【請求項28】

PLED、特にエレクトロルミネッセンス材料における、請求項1～27の何れか1項に記載のポリマーの使用。

【請求項29】

一以上の活性層を有するPLEDにおいて、これら活性層の少なくとも一つは、請求項1～27の何れか1項に記載の一以上のポリマーを含有することを特徴とするポリマー。

【請求項30】

請求項1～27の何れか1項に記載の一以上のポリマーを含有する電子部品（装置）

【請求項31】

請求項1～27の何れか1項に記載の一以上のポリマーを含有することを特徴とする、有機集積回路（O-IC）、有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機薄膜トランジスタ（OTFT）、有機太陽電池（O-SO）または有機レーザーダイオード（O-レーザ）

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

【0001】

ポリマー（有機）発光ダイオード（PLEDs）に基づく、表示素子および照明素子の商業化に関する広範な研究が約10年に亘って追求されてきた。この開発は、EP 423 283（WO 90/13148）に開示された基礎的開発を契機としてなされたものである。既に市場に導入された低分子量有機発光ダイオード（OLEDs）、例えばパイオニア社から商業的に入手可能な「有機ディスプレイ」を有するカーラジオとは対照的に、PLEDは未だ商業化されていない

10

20

30

40

50

。これらのディスプレイを、市場で現在優位を占めている液晶ディスプレイ（LCD）に対して真に競合させ、または凌駕するようにするためには、未だ著しい改良が必要とされる。

【0002】

EP-A-0 423 283、EP-A-0 443 861、WO 98/27136、EP-A-1 025 183およびWO 99/24526 は、共役ポリマー発光体としてのポリアリーレン-ビニレン誘導体を開示している。EP-A-0 842 208、WO 99/54385、WO 00/22027、WO 00/22026およびWO 00/46321は、共役ポリマー発光体としてのポリフルオレン誘導体を開示している。EP-A-0 707 020およびEP-A-0 894 107は、共役ポリマー発光体としてのポリスピロピフルオレン誘導体を開示している。

【0003】

本発明の目的において、共役ポリマーとは、主に sp^2 -混成の炭素原子を有するポリマーであり、主鎖中において適切なヘテロ原子で置換されてもよい。これは、主鎖中に二重結合と単結合が交互に存在することと等価である。なお、共役に中断を生じるような天然に存在する欠陥が、「共役ポリマー」の用語を無効にしないことに留意すべきである。しかし、比較的多数の故意に挿入された非共役断片を有するポリマーは、この定義には包含されない。更に、主鎖中に、例えばアリアルアミン単位および/または特定のヘテロ環（即ち、N-、O-、またはS-原子を介しての共役）および/または有機金属錯体（即ち、金属原子を介しての共役）を有するポリマーは、同様に本願の目的で共役しているとみなされる。他方、単純な（チオ）エーテルブリッジ、エステル結合、アミド結合、またはイミド結合のような単位は、明らかに非共役断片として定義される。

10

20

【0004】

PLEDの一般的構造は、上記で述べた特許出願および特許に記載されており、また以下で更に詳細に説明する。更なる改善（例えばパッシブマトリクス式アドレス指定、アクティブマトリクス式アドレス指定）が既に同様に知られているが、本願の更なる説明にはさほど重要ではない。PLEDに基づく白黒ディスプレイおよびフルカラーディスプレイの商業化は、両者ともに現在試験中である。白黒ディスプレイは、簡単なコーティング技術（例えばドクターブレードコーティング、スピンコーティング）によって製造できるかも知れないが、多色またはフルカラーディスプレイ素子は、印刷法（例えばインクジェット印刷、オフセット印刷、グラビア印刷）の使用を必要とする可能性が非常に高い。しかし、これら全ての方法は可溶性ポリマーを必要とする。

30

【0005】

上記で述べた特許出願に記載された共役ポリマーの幾つかは、上記で述べた使用のための良好な特性を示す。重要な特性には下記のものが含まれる：

- ・ PLEDに使用したときの高い発光効率およびエネルギー効率。

【0006】

- ・ PLEDに使用したときの長い動作寿命。

【0007】

- ・ 低い動作電圧。

【0008】

- ・ PLEDに使用するとき、および対応する装置に導入する前の良好な保存安定性。

40

【0009】

- ・ 適切なコーティングプロセスを可能にするための、有機溶媒中での良好な安定性
- ・ 大量生産製品における経済性を可能にするための、実際的な入手可能性。

【0010】

- ・ フルカラーディスプレイ素子を可能にするように、種々の色を達成する能力。

【発明の開示】

【発明の目的】

【0011】

今回、驚くべきことに、新規な分類の共役ポリマーが非常に良好な特性を有し、これは屢々、上記で述べた従来技術を凌駕することが分かった。これらのポリマーおよびPLEDにお

50

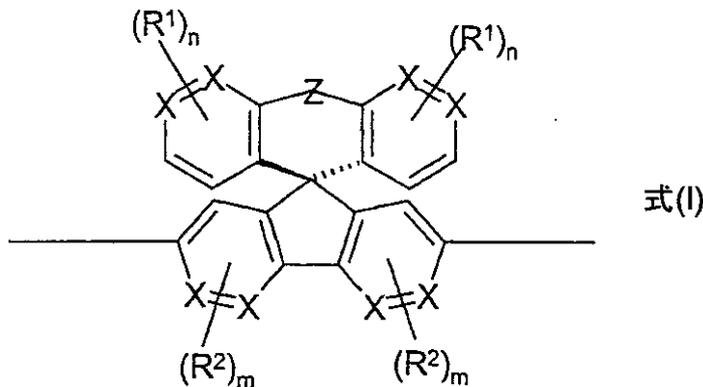
けるその使用が本発明の主題である。

【発明の概要】

【0012】

本発明は、式(1)の繰返し単位と、

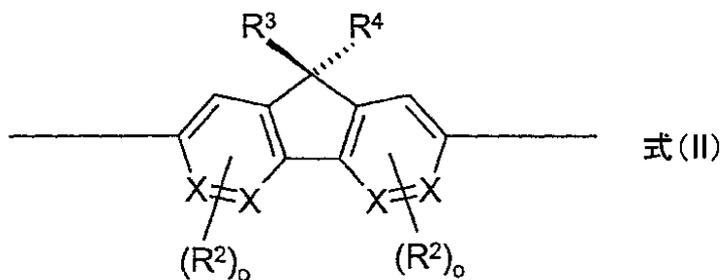
【化9】



10

式(II)の繰返し単位

【化10】



20

とを含んでなる共役ポリマーを提供する。ただし、

ポリマー中の全ての反復単位のうちの式(1)および式(II)の反復単位の合計は少なくとも20%、好ましくは少なくとも30%、特に好ましくは少なくとも50%で、式(II)の反復単位に対する式(1)の反復単位の比は1:10~10:1、好ましくは1:5~5:1、特に好ましくは1:2~2:1の範囲であり、各記号および各添え字は次の意味を有する。

30

【0013】

Xは、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々がOH、CR¹ またはNであり；

Zは、出現する毎に同一化かまたは異なり、夫々が一重化学結合、CR³R⁴基、CR³R⁴-CR³R⁴基、CR³=OR⁴基、O、S、N-R⁵、C=O、C=CR³R⁴ またはSiR³R⁴であり；

R¹は、出現する毎に同一化かまたは異なり、夫々が1~22の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子がN-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されてもよく、また一以上のH原子がまたフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、5~40の炭素原子を有し且つ一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基R¹またはCl、F、CN、N(R⁵)₂で置換されてもよいアリールもしくはアリールオキシ基であり、ここで二以上の基R¹が結合して環系を形成してもよく；

40

R²は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~22の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子がN-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されてもよく、また一以上のH原子もまたフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、5~40の炭素原子を有し且つ一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基R¹もしくはCNで置換されてもよいアリールもしくはアリールオ

50

キシ基であり；

R^3 、 R^4 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々がH、または1~22の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子がN- R^5 、O、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されてもよく、また一以上のH原子がフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖、5~40の炭素原子を有し且つ一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基 R^1 またはCNで置換されてもよいアリールもしくはアリールオキシ基であり；またこの二つの基 R^3 および R^4 は結合して、式(1)の構造にはならない環を形成してもよく；

R^5 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々がH、または1~22の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子がO、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されてもよく、また一以上のH原子もフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖、5~40の炭素原子を有し且つまた一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリールもしくはアリールオキシ基であり；

nは、夫々が同一かまたは異なり、0、1、2、3 または4であり；

mは、夫々が同一かまたは異なり、0、1、2または3であり；

oは、夫々が同一かまたは異なり、0、1、2 または3である；

なお、少なくとも一単位の式(1)の場合、少なくとも一つの指数nおよび/またはmは0ではない。

【0014】

説明中に指示されているが、特に留意すべき点は、式(1)の構造単位および式(11)の構造単位の両者が非対称的に置換されてもよいこと、即ち、一つの単位に異なる置換基 R^1 および/または R^2 が存在でき、またはこれら置換基が二つの単位の夫々において異なった位置に存在し得るという事実である。

【0015】

対応するモノマーの合成は、例えば、上記で述べた特許出願および特許に包括的に記載されている。従って、例えばポリマーにおいて式(1)の構造を形成するモノマーは、EP 67 6.461、EP 707.020、EP 894.107およびこれらの中に引用された参照文献に記載されたようにして合成することができる。更に、ポリマーにおいて式(11)の構造を形成するモノマーは、例えば、EP-A-0 842 208、WO 99/54385、WO 00/22026およびこれらの中に引用された参照文献に記載されたようにして合成することができる。

【0016】

上記のポリスピロピフルオレン類(これらは式(1)の単位を含むが式(11)の単位を含まない)、ポリフルオレン類(これらは式(11)の単位のみを含むが式(1)の単位を含まない)と比較すると、本発明のポリマーは特に下記の利点を有する。

【0017】

(1) 驚くべきことに、本発明のポリマー(他の点では同一もしくは類似の構造を有する)は、使用においてより高い発光効率を示すことが分った(例えば、比較ポリマーC1およびC6のデータと比較したときの本発明によるポリマーP3のデータ；P8とC2との同様の比較；例えばパートBの表を参照されたい)。

【0018】

これは、より低いエネルギー消費で同じ輝度を達成することを可能にし〔モバイル用途(パームトップ、携帯無線、PDA等のディスプレイ)において特に重要である〕、または同じエネルギー消費でより大きな輝度を得ることを可能にする(これは例えば照明用途で有益な可能性がある)ので、非常に重要である。

【0019】

(2) 更に、これも直接の比較において、本発明のポリマーは驚くべきことに高い運転寿命を有することが分った(上記と同様に、比較ポリマーC1およびC6のデータと比較したときの本発明によるポリマーP3のデータ；P8とC2との同様の比較；例えばパートBの表を参照されたい)。

【0020】

10

20

30

40

50

(3) 溶解度の属性(例えば所定の濃度でのゲル化温度、所定の濃度での粘度)においても、本発明のポリマーは、公知のポリマーと同等以上に優れている(例えば比較ポリマーC2のデータと比較したときの本発明によるポリマーP8のデータ; P1およびP3とC1およびC6との同様の比較; P6とC5との同様の比較; 例えばパートBの表を参照されたい)。

【0021】

(4) 本発明のポリマーを使用したときの色の入手可能性および達成可能性は、従来技術と同等である。これは特に利点ではないが、上記の利点(1)~(3)には、技術的最適化において屢々生じる悪影響を伴わない。

【0022】

本発明のポリマーは、一般に10~10000、好ましくは50~5000、特に好ましくは50~2000の反復単位を有する。 10

【0023】

必要な溶解度は、特に置換基 R^1 、 R^3 および/または R^4 によって保証される。置換基 R^2 が存在すれば、これもまた溶解度に寄与する。十分な溶解度を保証するためには、反復単位当り平均で少なくとも二つの非芳香族炭素原子が置換基に存在することが必要である。ここでは、少なくとも4個の炭素原子が好ましく、少なくとも8個の炭素原子が特に好ましい。これら炭素原子の幾つかは、0またはSで置換されてもよい。しかし、特別な比率の反復単位、式(1)もしくは(11)の単位、または他の構造タイプの単位が、更なる非芳香族置換基を有していないことも可能である。膜の形態が悪影響を受けるのを防止するために、12を超える炭素原子を有する長鎖置換基が直鎖の中に存在しないこと、好ましくは8を超える炭素原子を有する置換基が存在しないこと、特に好ましくは6を超える炭素原子を有する置換基が存在しないことが望ましい。非芳香族炭素原子は、例えば R^1 の説明にあるように、適切な直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル鎖またはアルコキシ鎖の中に存在する。 20

【0024】

$X = C-H$ または $C-R^1$ である本発明のポリマーが好ましい。また、記号Zが一重化学結合を表す本発明のポリマーが好ましい。

【0025】

更に、本発明によれば、

R^1 は、出現する毎に同一か又は異なり、夫々が1~10の炭素原子を有し且つ一以上のH原子がフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、または6~14の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基もしくはアリールオキシ基であることを特徴とするポリマーが好ましい。 30

【0026】

更に、本発明によれば、

R^1 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~8の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、または6~14の炭素原子を有し且つ1以上の非芳香族基 R^1 で置換されたアリール基であり;

n は、同一かまたは異なり、夫々が1または2であることを特徴とするポリマーが好ましい。 40

【0027】

更に、本発明によれば、

R^2 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~10の炭素原子を有し且つ一以上のH原子がフッ素で置換されてもよい直鎖もしくは分岐鎖のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、6~14の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 もしくはCN置換されてもよいアリール基もしくはアリールオキシ基であり;

o 、 m は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が0または1であることを特徴とするポリマーが好ましい。

【0028】

更に、本発明によれば、

R^2 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~8の炭素原子を有し且つ一以上のH原子がフッ素で置換されてもよい直鎖もしくは分岐鎖のアルキル鎖もしくはアルコキシ鎖、または6~10の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基であり；

o 、 m は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が0または1であり、当該ポリマー中に存在する式(1)および式(11)の全ての反復単位の少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%、特に好ましくは少なくとも90%について、 o および m が0であることを特徴とするポリマーが特に好ましい。

【0029】

更に、本発明によれば、

R^3 、 R^4 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が1~10の炭素原子を有し且つ一以上の非隣接炭素原子が0で置換されてもよく、また一以上のH原子もフッ素で置換されてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル鎖、または5~40の炭素原子を有し且つ一以上の炭素原子がO、SまたはNで置換されてもよく、また一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基もしくはアリールオキシ基であることを特徴とするポリマーが好ましい。

10

【0030】

本発明によれば、

R^3 、 R^4 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が6~14の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基であることを特徴とするポリマーが特に好ましい。

20

【0031】

本発明によれば、

R^3 、 R^4 は、出現する毎に同一かまたは異なり、夫々が6~14の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよいアリール基であり、また置換基 R^3 、 R^4 は式(11)の単位上で相互に異なることを特徴とするポリマーが特に非常に好ましい。同一のアリール基を有するが異なる基 R^1 を有し、またはこれらを異なる位置に有する置換基は、本発明の目的にとっては異なるものとみなされる。

【0032】

この後者の好ましさは、特に、形態学的特性に同時に悪影響を及ぼすことなく、溶解度特性の非常な改善を導く。

30

【0033】

本発明のポリマーは、それ自身、少なくとも二つの異なる反復単位(式(1)および式(11))を有する共重合体である。更に、式(1)または式(11)のものとは異なる構造を有する異なる反復単位ヲ更に有するするポリマーも好ましい。このような異なる構造について以下でより詳細に説明する。本発明の共重合体は、ランダムな、交互の、またはブロック構造を有することができ、或いは、これら複数の構造が交互に連続した配列を有することができる。しかし、式(1)の一以上の異なる構造および式(11)の一以上の異なる構造を含んでなる本発明による共重合体もまた好ましい。複数の異なる構造要素を使用することは、溶解度、固相形態、色彩等の調節を可能にする。

40

【0034】

式(1)および式(11)の構造要素に加えて異なる構造要素を含んでなる好ましい共重合体は、少なくとも一つの異なる構造要素が電荷輸送特性を有するものである。本特許出願の目的にとって、以下のことがこのような構造要素に適用される。即ち、ホモポリマーまたはホモオリゴマーがこれら構造要素から製造されるならば、少なくとも一つの電荷キャリア(即ち、電子またはホール)の場合に、これらは式(1)および式(11)の構造要素だけからなる本発明によるポリマーの場合よりも高い電荷キャリア移動度を有する。この電荷キャリア移動度($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ で測定される)は、好ましくは少なくとも10倍、特に好ましくは少なくとも50倍だけ大きい。

【0035】

50

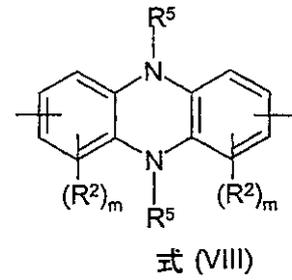
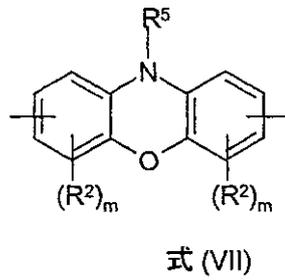
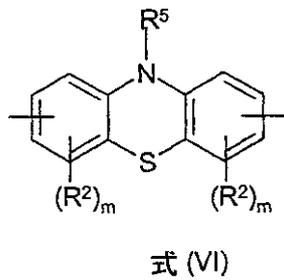
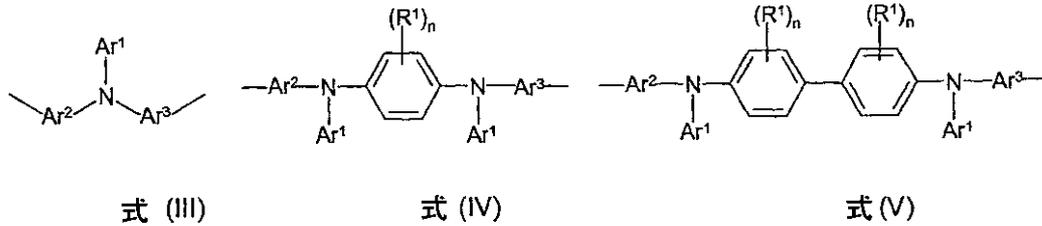
ホール輸送特性を有する構造要素は、例えば、トリアリールアミン誘導体、ベンジジン誘導体、テトラアリーレン - パラ - フェニレンジアミン誘導体、フェノチアジン誘導体、フェノキサジン誘導体、ジヒドロフェナジン誘導体、チアントレン誘導体、ベンゾ-p-ジオキシン誘導体、フェノキサチン (phenoxathiine) 誘導体、カルバゾール誘導体、アズレン誘導体、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、フラン誘導体、および更にHOMO (highest occupied molecular orbital; 最大占有分子軌道) を有するO-、S-、またはN-含有ヘテロ環であり、これらヘテロ環は好ましくは60 eV (真空レベルに対して) 未満、特に好ましくは5.5 eV未満のHOMOを有する。

【0036】

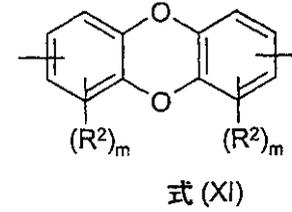
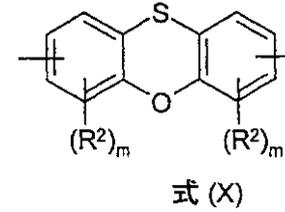
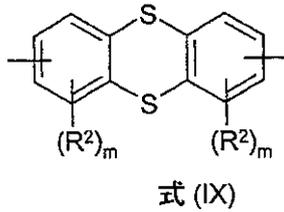
式(III) ~ 式(XIX)の少なくとも一つの構造単位を更に含んでなる本発明によるポリマーが好ましい。これら構造要素の比率は、少なくとも1%、好ましくは少なくとも5%である。最大比率は70%以下、好ましくは50%以下である。これらの構造単位もまた、ランダムに、交互に、またはブロック様式で当該ポリマー中に組込むことができる。

10

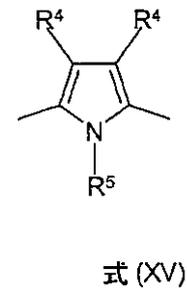
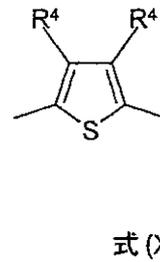
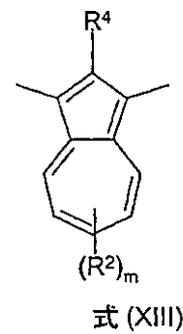
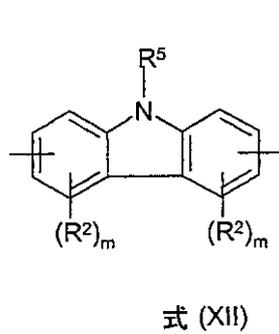
【化11】



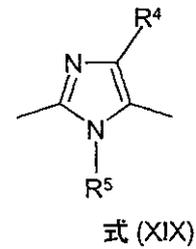
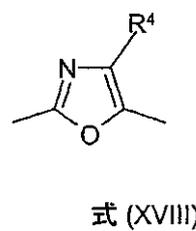
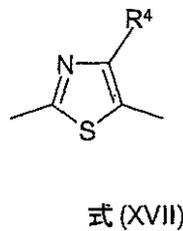
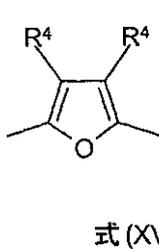
10



20



30



40

これらの式において、記号 $R^1 \sim R^5$ 並びに指数 n および m は、式(1)および式(11)で定義した通りであり、更なる記号は下記の意味を有する：

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、出現する毎に同一かまたは異なり、20~40の炭素原子を有し且つ一以上の非芳香族基 R^1 で置換されてもよい芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素である。

【0037】

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、好ましくは、6~20の炭素原子を有する置換もしくは非置換の芳香族炭

50

化水素であり、特に好ましくは適切なベンゼン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体またはペリレン誘導体である。

【0038】

これら構造を組込む方法は、多くの場合に直接決定される（例えば、式（III）～式（V）および式（XIII）～式（XIX）参照）。他の構造の場合、本発明による夫々の場合に複数の可能性が存在する。しかし、これらもまた好ましい組込み形式を有する。N-含有三環式ヘテロ環（式（VI）～式（VIII）の場合）の場合、夫々の場合に、窒素に対してパラ位にある炭素原子を介しての結合（即ち、フェノチアジンおよびフェノキサジン誘導体の場合は3,7-位、ジヒドロフェナジン誘導体の場合は2,7-位または3,7-位）が好ましい。類似の状況が、カルバゾール誘導体（式（XII））にも適用される。他方0-および/またはS-含有の三環系（式（IX）～式（XI））の場合、ヘテロ原子に対してオルト位およびパラ位の両方が好ましい。

10

【0039】

式（III）、式（IV）および式（V）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えばW098/06773に記載されているようにして合成することができる。式（VI）、式（VII）および式（VIII）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えばM. Jovanovic et al., J. Org. Chem. 1984, 49, 1905、およびH. J. Shine et al., J. Org. Chem. 1979, 44, 3310に記載されているようにして合成することができる。式（IX）および式（X）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えばJ. Lovell et al., Tetrahedron 1996, 52, 4745、US-A-4,505,841およびその中に引用された参考文献に記載されているようにして合成することができる。式（XI）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えば、A. D. Kuntsevich et al., Zh. Obshch. Khim. 1994, 64, 1722、およびA. D. Kuntsevich et al., Dokl. Akad. Nauk 1993, 332, 461に記載されているようにして合成することができる。式（XII）の構造単位を組込むための広範なハロゲン化されたモノマーが文献から公知であり、そのいくつかは商業的にも入手可能である。全ての可能な方法を列記することは、本特許出願においては不要であろう。式（XIII）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えば R. H. Mitchell et al., Org. Prep. Proced. Int.. 1997, 29, 715に記載されているようにして合成することができる。式（XIV）の構造単位を組込むための広範なハロゲン化されたモノマーが文献から公知であり、そのいくつかは商業的にも入手可能である。全ての可能な方法を列挙することは、本特許出願においては不要であろう。式（XV）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えば、H. M. Gilow et al., J. Org. Chem. 1981, 46, 2221 and G. A. Cordell, J. Org. Chem. 1975, 40, 3161に記載されているようにして合成することができる。式（XVI）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えば、M. A. Keegstra et al., Synth. Commun. 1990, 20, 3371、およびR. Sornay et al., Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 3, 990に記載されているようにして合成することができる。またそのいくつかは商業的にも入手可能である。式（XVII）の構造単位を組込むために適した幾つかのモノマーは、商業的にも入手可能である。式（XVIII）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えばJP 63-250385に記載されているようにして合成することができる。式（XIX）の構造単位を組込むためのモノマーは、例えばM. El Borai et al., Pol. J. Chem. 1981, 55, 1659に記載されているようにして合成することができる。またその幾つかは商業的にも入手可能である。ポリマー中に式（III）～式（XIX）の構造を形成するモノマーを合成するためにここに引用した参考文献は、主にハロゲン誘導体、好ましくは臭素誘導体の合成を記載している。当業者は、これらから、例えばホウ酸誘導体またはスタンネートを容易に調製することができる。これは、例えばメタレーション（例えばMg（グリニャール反応）またはLi（例えばBuLiにより）での）、およびその後の適切なホウ素誘導体または錫誘導体、例えばホウ酸トリアルキルまたはハロゲン化トリアルキル錫との反応によって達成することができる。しかし、当然ながら、遷移金属触媒の存在下でのジボラン類との反応によって、対応する臭化物からホウ酸誘導体を製造することも可能である。多くの更なる方法が文献から公知であり、当然ながら、当業者はこれらを使用することができる。

20

30

40

【0040】

50

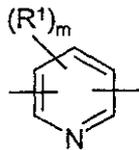
電子輸送特性を有する構造要素は、例えば、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピラジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナジン誘導体、および低LUMO (LUMO = 最低非占有分子軌道) を有する更なるO-、S-またはN-含有ヘテロ環である；これらのヘテロ環は、好ましくは2.7 eV超 (真空レベルに対して)、特に好ましくは3.0 eV超のLUMOを有する。

【0041】

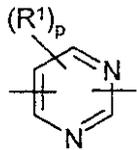
本発明によれば、更に式 (XX) ~ 式 (XXX) の少なくとも一つの構造単位を含んでなるポリマーが好ましい。これら構造要素の比率は、少なくとも1%、好ましくは少なくとも5%である。最大比率は70%以下、好ましくは50%以下である。これらの構造要素もまた、ランダム様式、交互様式、またはブロック様式で当該ポリマー中に組込むことができる。

10

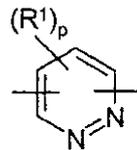
【化12】



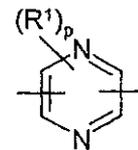
式 (XX)



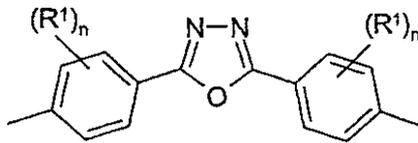
式 (XXI)



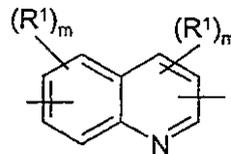
式 (XXII)



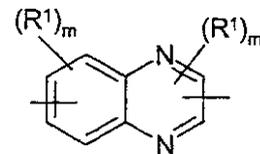
式 (XXIII)



式 (XXIV)

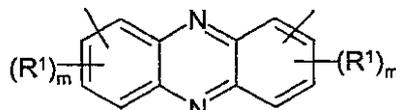


式 (XXV)

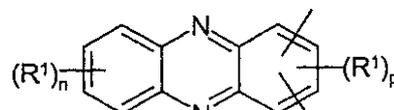


式 (XXVI)

20

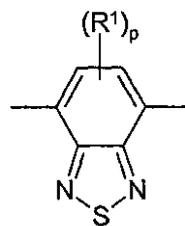


式 (XXVII)

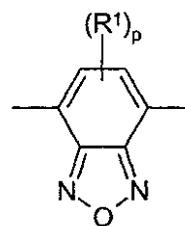


式 (XXVIII)

30



式 (XXIX)



式 (XXX)

40

これらの式において、記号 R^1 並びに指数 n および m は、式 (I) および式 (II) で定義した通りであり、また

p は、0、1または2であり、好ましくは0または1である。

【0042】

これら構造を組込む方法は、多くの場合に直接決定される (例えば、式 (XXIV)、式 (XXIX) および式 (XXX) 参照)。他の構造の場合は、本発明に従う夫々の場合に複数の可能性が存在する。しかし、これらを組込む好ましい様式も存在する。即ち、ピリジン誘導体

50

の場合は、2,5-または2,6-位を介しての結合が好ましい；ピラジンおよびピリミジン誘導体の場合は、2,5-位を介しての結合が好ましく、またピリダジン誘導体の場合は、3,6-位を介しての結合が好ましい。二環系のヘテロ環の場合、多くの結合が一般に可能で且つ好ましい。しかし、キノキサリンの場合は明らかに、5,8-位を介しての結合が好ましい。フェナジンの場合は、示されるように、二つの外側の環を介して結合が生じ、または一つの環においてのみ組み込みが生じるのが好ましいかもしれない。従って、好ましい位置は、1,4-, 2,3-, 2,7- または3,7-の炭素原子での組み込みである。

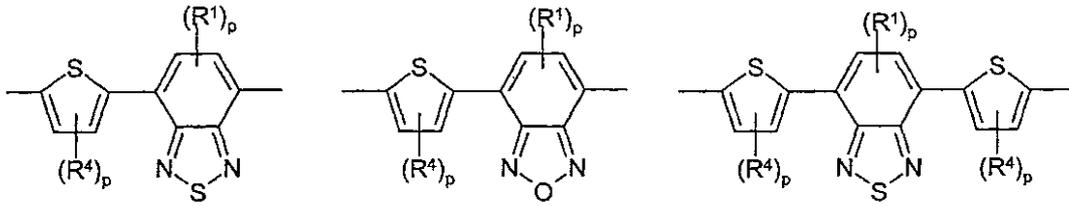
【0043】

ピリジン誘導体 (XX) の化学は非常に広範に研究されてきた。従って、2,5-および2,6-ジハロピリジン類の調製も同様に知られている。ここでは、ヘテロ環の化学に関する非常に多くの標準的な研究を挙げるができる。更に、これら化合物の多くは商業的に入手することも可能である。式 (XXI) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、Arantz et al., J. Chem. Soc. C 1971, 1889に記載されているようにして合成することができる。式 (XXII) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、Pedrali et al., J. Org. Synth. 1958, 23, 778に記載されているようにして合成することができる。式 (XXIII) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、Ellingson et al., J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 2798に記載されているようにして合成することができる。式 (XXIV) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、Stolle et al., J. Prakt. Chem. 1904, 69, 480に記載されているようにして合成することができる。式 (XXV) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、Metzger, Chem. Ber. 1884, 17, 187、およびA I. Tochilkin et al., Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl) 1988, 892に記載されているようにして合成することができる。式 (XXVI) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、Cahane et al., J. Am. Chem. Soc. 1899, 22, 457、およびT. Yamamoto et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3930に記載されているようにして合成することができる。式 (XXVII) および式 (XXVIII) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、L. Homer et al., J. Liebigs Ann. Chem., 1955, 597, 1、およびP. R. Buckland et al., J. Chem. Res. Miniprint 1981, 12, 4201に記載されているようにして合成することができる。式 (XXIX) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、K. Pilgram et al., J. Heterocycl. Chem. 1970, 7, 629、およびW0 00/55927に記載されているようにして合成することができる。式 (XXX) の構造単位を組み込むためのモノマーは、例えば、Hammick et al., J. Chem. Soc. 1931, 3308、およびK. Pilgram et al., J. Heterocycl. Chem. 1974, 11, 813に記載されているようにして合成することができる。当該ポリマー中に式 (XX) ~ 式 (XXX) の構造を形成するモノマーを合成するためにここで引用した参考文献もまた、主にハロゲン誘導体、好ましくは臭素誘導体を記載している。当業者は、ホール移動度を増加させる単位について上記で説明したのと同様、これらの更なる変換を行なって、例えばホウ酸誘導体またはスタンネートを製造することができる。

【0044】

本発明に従えば、ホール移動度を増大させる単位および電子移動度を増大させる単位の両方が存在するポリマーもまた好ましい。従って、特に好ましいのは、式 (XX) ~ 式 (XXX) の一以上の構造と共に、式 (III) ~ 式 (XIX) の一以上の構造を含んでなる本発明によるポリマーである。上記で述べた夫々の比率に対する限定は、ここでも継続して適用される。本発明のポリマーは、例えば式 (XXXI) ~ 式 (XXXXV) における場合のように、ホール移動度を増大する構造および電子移動度を増大する構造が直接連続して、または交互に存在する単位を含むのが特に好ましい可能性がある。

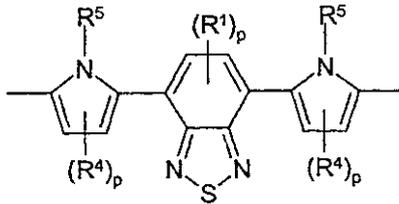
【化13】



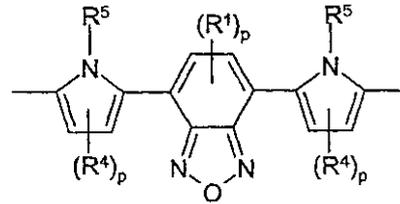
式 (XXXI)

式 (XXXII)

式 (XXXIII)

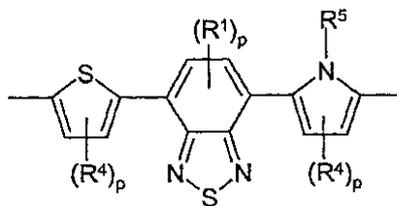


式 (XXXIV)

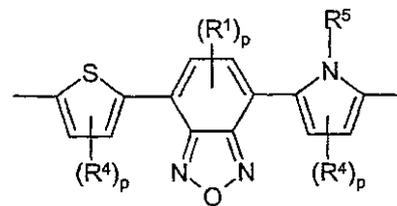


式 (XXXV)

10

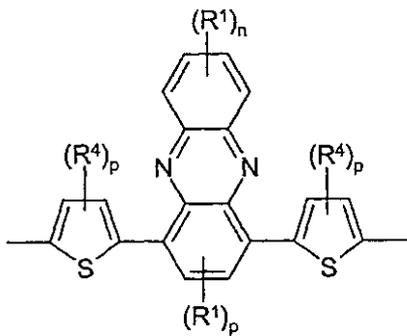


式 (XXXVI)

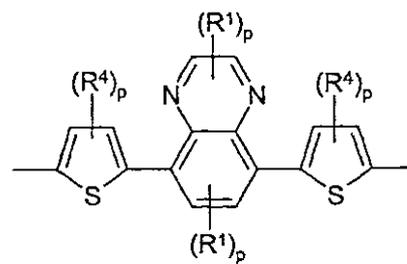


式 (XXXVII)

20

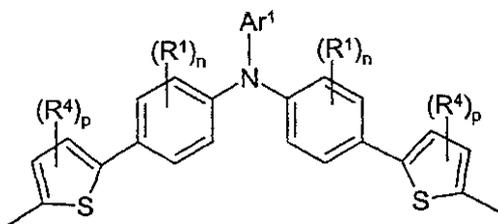


式 (XXXVIII)

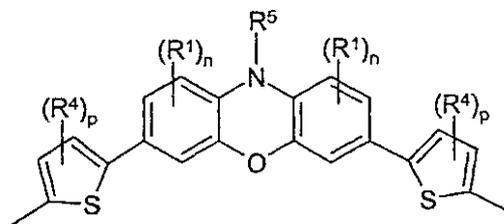


式 (XXXIX)

30

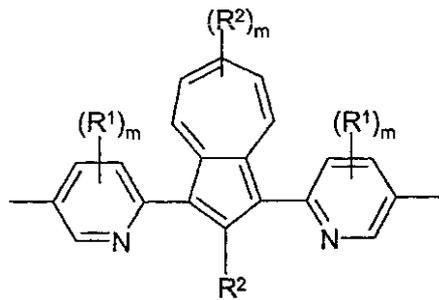


式 (XXXX)

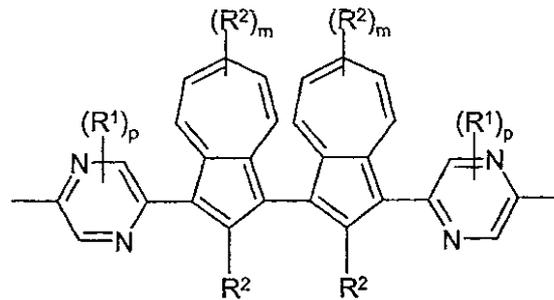


式 (XXXI)

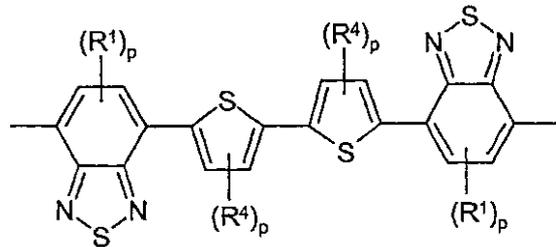
40



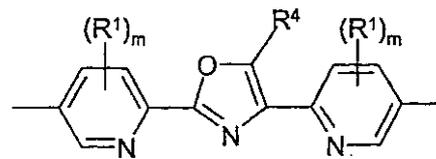
式 (XXXXII)



式 (XXXXIII)



式 (XXXXIV)



式 (XXXXV)

10

20

式 (XXI) ~ 式 (XXXXV) のモノマーは、適切な前駆体の組合せにより、式 (III) ~ 式 (XX) について示した方法を用いて合成することができる。これら合成のうち少なくとも幾つかの例は、上記で述べた特許出願 W0 00/46321、および W0 00/55927 に記載されていることに留意されたい。更に、この種の構造は、例えば H. A. M. Mullekom et al., Chem. Eur. J., 1998, 4, 1235 にも報告されている。また、式 (XXXI) ~ 式 (XXXXV) の構造は全く本発明の範囲を限定するものではなく、当然ながら、当業者は上記構造 (III) ~ (XIX) および (XX) ~ (XXX) の適切な組合せを容易に合成して、これらを本発明のポリマー中に組み込むことができることを指摘することができる。

30

【0045】

また、式 (I) および式 (II) の構造要素に加えて更に追加の構造要素を含有する好ましい共重合体には、上記のグループに入らない構造、即ち、電荷キャリア移動度に対して影響しないか、または僅かしか影響しないような、少なくとも一つの追加の芳香族または他の共役構造を含むものも含まれる。このような構造要素は、得られるポリマーの形態に影響する可能性があり、また、特に得られるポリマーの発光の色に影響することができる。6~40の炭素原子を有する芳香族構造、または夫々がスチルベンもしくはビススチリルアリーレン誘導体が好ましく、これらはそれぞれ一以上のR¹で置換されてもよい。

【0046】

1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,4-もしくは9,10-アントラセニレン、1,6-もしくは2,7-もしくは4,9-ピレン、3,9-もしくは3,10-ペリレン、2,7-もしくは3,6-フェナントレン、4,4'-ビフェニレン、4,4''-ターフェニレン、4,4'-ビ-1,1'-ナフチレン、4,4'-スチルベン、または4,4''-ビススチリルアリーレン誘導体が特に好ましい。この種の多くの構造が文献中で知られており、それらの殆どは商業的にも入手可能である。この合成の全ての可能な変形例を列記することは、本特許出願においては不要であろう。

40

【0047】

式 (I) および式 (II) に加えて更に追加の構造要素を含んでなる好ましい共重合体には、有機金属錯体が主鎖の中に組み込まれたものが含まれる。この場合に特に好ましいのはd遷移金属の錯体であり、特に好ましいのは鉄、コバルトおよびニッケル三つ組み元素のより高次の金属のd遷移金属錯体、即ち、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウムおよび白金の錯体である。このような錯体は、励起三重項状態からの光を放

50

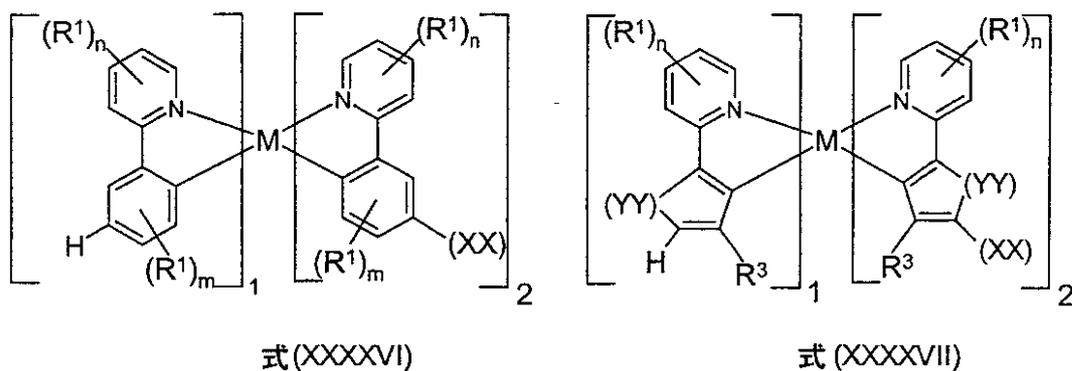
出できることが多く、これは屢々エネルギー効率を増大させる。低分子量OLEDにおけるこのような錯体の使用は、例えば、M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6に記載されている。これまで、ポリマー中へのこれら化合物の取り込みについては報告されていない。未公開の特許出願DE 10109027.7には、適切なモノマーが記載されている。このような構造要素もまた、得られたポリマーの形態、特に発光の色およびエネルギー効率に対して影響を及ぼすことができる。

【0048】

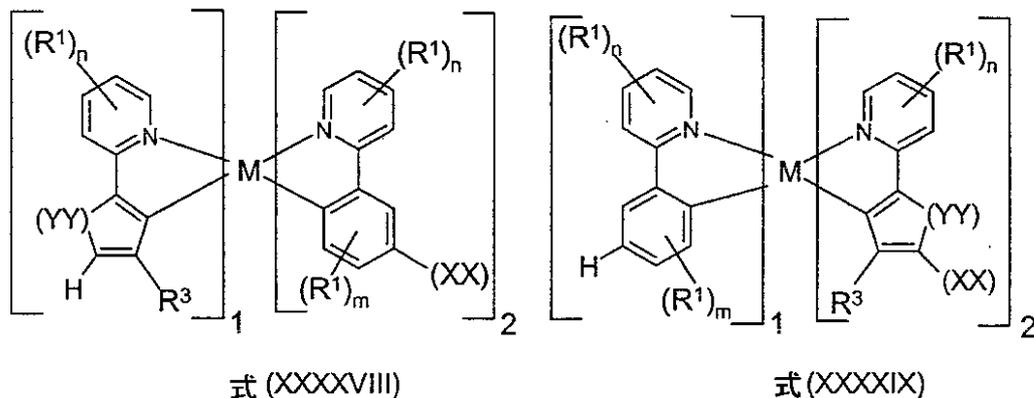
本発明のポリマー中に組込むことができる特に好ましい錯体の例は、式(XXXXVI)～式(XXXXIX)の化合物である。

10

【化15】



20



30

これらの式において、記号 R^1 および R^3 ならびに指標 m および n は、式(I)および式(II)について定義した通りであり；また
Mは、RhまたはIrであり、

XXは、ポリマー中の結合点に対応し、

YYは、出現する毎に同一かまたは異なり、O、SまたはSeである。

40

【0049】

このようなモノマーの調製は、上記の未公開の特許出願DE 10109027.7に記載されており、この出願の内容は本発明の開示の一部として援用する。

【0050】

次いで、一般には、少なくとも一つが後で式(I)の構造を形成し、更に少なくとも一つ
のモノマーが式(II)の構造を形成するような二以上のモノマーの重合によって、本発明
のポリマーが製造される。原理的には、この目的に適した比較的多数の異なる重合反応が
存在するが、以下に記載するタイプは特に有用であることが分っている。原理的に、これ
らタイプの全ての反応がC-C結合を形成する：

(A) SUZUKI法による重合：ここでは、ジハロゲン化物およびビスホウ酸、もしくは適切

50

な誘導体、または対応するモノハロゲン化物-モノホウ酸誘導体がモノマーとして使用され、パラジウム触媒および溶媒の存在下に塩基性条件でカップリングされる。共役ポリマーを導くこのタイプの反応は、何回も報告されてきた。このような反応を効率的に進行させて、高分子量ポリマーを得るための一連の提案がなされてきた；中でも、(i) EP 707.020、(ii) EP 842.208、(iii) EP 1.025.142、(iv) WO 00/53656、および(v) これらの中に引用された参考文献である。これらの対応する説明は、本特許出願の開示の一部として本願に援用される。

【0051】

(B) YAMAMOTO法により重合：ここではジハロゲン化物がモノマーとして使用される。これらは溶媒、ニッケル化合物、塩基、および望ましいときには還元剤、および更なるリガンドの存在下で行なわれる。共役ポリマーに導くこのタイプの反応は、過去に何回も報告されてきた。このような反応を効率的に進行させて、高分子量ポリマーを得るための幾つかの提案が存在し、これらは就中、以下の文献中に記載されている：(i) M. Ueda et al., *Macromolecules*, 1991, 24, 2694、(ii) T. Yamamoto et al., *Macromolecules* 1992, 25, 1214、(iii) T. Yamamoto et al., *Synth. Met.* 1995, 69, 529-31、(iv) T. Yamamoto et al., *J. Organometallic Chem.* 1992, 428, 223、(v) I. Colon et al., *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.* 1990, 28, 367、(vi) T. Yamamoto et al., *Macromol Chem. Phys.* 1997, 198, 341。その対応する説明を、本特許出願の開示の一部として本願に援用する。

10

【0052】

(C) STILLE法による重合：ここで、ジハロゲン化物およびビスタンネート、または対応するモノハロゲン化物-モノスタンネートがモノマーとして使用され、パラジウム触媒および溶媒の存在下に塩基性条件下で行なわれる。共役ポリマーを導くこのタイプの反応は既に報告されている。しかし、この場合は、SUZUKIまたはYAMAMOTOのカップリングのような広範な発展は存在しない。STILLEカップリングにより得られる一つの共役ポリマーは、例えば、W. Schorf et al., *J. Opt. Soc. Am. B* 1998, 15, 889に記載されている。STILLEの可能性および困難性の検討が、特にV. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott (editors) "The Stille Reaction" 1998, Verlag: Wiley, New York, N.Y.に与えられている。その対応する記述を、本特許出願の開示の一部として本願に援用する。

20

【0053】

重合(ポリ濃縮)が行なわれた後、合成されたポリマーは先ず反応媒質から分離されなければならない。これは、一般に非溶媒中での沈殿によって達成される。低分子量の有機不純物含量およびイオン含量または他の無機不純物含量が、PLEDにおける当該ポリマーの使用特性に対して非常に大きな影響を有するので、この得られたポリマーは、その後に精製されなければならない。このように、低分子量の構成成分は効率を低下させ、また動作寿命を劇的に悪化させる可能性がある。無機不純物の存在は類似の効果をもたらし、適切な精製法には析出法が含まれ、この方法ではポリマーを溶解させ、非溶媒中で何回も析出させる。このような場合、ポリマー溶液をフィルタに通して、未溶解成分(架橋したゲル粒子)およびダスト粒子を除去するのが有用である。更なる可能性は、イオン交換樹脂を使用してイオン含量を低下させることである。ここで、例えばキレート化リガンドを含有する水溶液でポリマー溶液を攪拌することもまた、補助になり得る可能性がある。また、この場合には、例えば溶媒/非溶媒混合物または超臨界CO₂を用いた更なる有機もしくは無機の抽出プロセスも、顕著な改善を与える可能性がある。この方法で得られる新規なポリマーは、次いで、PLEDにおいて使用することができる。一般に、これは次の一般的な方法を使用して実施されるが、該方法は、当然ながら個々の場合に適切に適合される：

30

40

・基板(例えばガラス、または特別に処理されたPETのようなプラスチック)を、透明なアノード材料(例えばインジウム錫酸化物:ITO)でコーティングする。その後、該アノードを加工し(例えばフォトリソグラフィにより)、所望の用途に適するように接続する。この場合には、全く複雑なプロセスにより、可能であればアクティブマトリックスド

50

ライブを作成するように、最初に全体の基板および適切な回路を製造することが可能である。

【0054】

・次いで、全体の領域または活性(=アノード)部位だけを覆って、導電性ポリマー、例えばドーピングされたポリチオフェン、またはポリアニリン誘導体が一般に適用される。発光ポリマーについて以下で説明されるプロセスは、原理的に、この目的に適している。このポリマー層の厚さは広い範囲で変化することができるが、実際的な応用にとっては、10~1000 nm、好ましくは20~500 nmの範囲であろう。

【0055】

・適用によっては、次いで、本発明によるポリマーの溶液が塗布される。多色またはフルカラーのディスプレイ素子については、次いで適切な色を生じるように、複数の異なる溶液が種々の領域に塗布される。この目的のために、本発明によるポリマーは、先ず個別に溶媒または溶媒混合物中に溶解され(二以上のポリマーの混合物を使用することも推奨できる)、次いで濾過される。有機ポリマー、特にPLEDにおける界面は、酸素または空気中の他の成分に対して極度に感受性を有するので、この操作は保護ガスで行なうことが推奨される。適切な溶媒は、トルエン、キシレン、アニソール、クロロベンゼンのような芳香族液体、または環状エーテル(例えばジオキサソ、メチルジオキサソ)もしくはアミドのような他の溶媒、例えばNMPまたはDMF、或いは未公開の特許出願DE 10111633.0に記載されているような溶媒混合物である。先にコーティングされた支持体は、次いで、例えばスピニング法またはドクターブレード技術により全体に亘って、またはインク 10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9530
9540
9550
9560
9570
9580
9590
9600
9610
9620
9630
9640
9650
9660
9670
9680
9690
9700
9710
9720
9730
9740
9750
9760
9770
9780
9790
9800
9810
9820
9830
9840
9850
9860
9870
9880
9890
9900
9910
9920
9930
9940
9950
9960
9970
9980
9990
10000

【0056】

・望ましいときは、発光ポリマーについて説明されている方法を用いて、例えば気相成長または溶液から、これらのポリマー層に電子注入材料を適用することができる。使用する電子注入材料は、例えば、トリアリールボラン化合物またはアルミニウム・トリスヒドロキシキノリネート(Alq_3)のような低分子量化合物、またはポリピリジン誘導体などのような適切なポリマーであることができる。

【0057】

・また、適切なドーピングによって、発光ポリマーの薄層を電子注入層に変換することも 30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
310
320
330
340
350
360
370
380
390
400
410
420
430
440
450
460
470
480
490
500
510
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
640
650
660
670
680
690
700
710
720
730
740
750
760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550
1560
1570
1580
1590
1600
1610
1620
1630
1640
1650
1660
1670
1680
1690
1700
1710
1720
1730
1740
1750
1760
1770
1780
1790
1800
1810
1820
1830
1840
1850
1860
1870
1880
1890
1900
1910
1920
1930
1940
1950
1960
1970
1980
1990
2000
2010
2020
2030
2040
2050
2060
2070
2080
2090
2100
2110
2120
2130
2140
2150
2160
2170
2180
2190
2200
2210
2220
2230
2240
2250
2260
2270
2280
2290
2300
2310
2320
2330
2340
2350
2360
2370
2380
2390
2400
2410
2420
2430
2440
2450
2460
2470
2480
2490
2500
2510
2520
2530
2540
2550
2560
2570
2580
2590
2600
2610
2620
2630
2640
2650
2660
2670
2680
2690
2700
2710
2720
2730
2740
2750
2760
2770
2780
2790
2800
2810
2820
2830
2840
2850
2860
2870
2880
2890
2900
2910
2920
2930
2940
2950
2960
2970
2980
2990
3000
3010
3020
3030
3040
3050
3060
3070
3080
3090
3100
3110
3120
3130
3140
3150
3160
3170
3180
3190
3200
3210
3220
3230
3240
3250
3260
3270
3280
3290
3300
3310
3320
3330
3340
3350
3360
3370
3380
3390
3400
3410
3420
3430
3440
3450
3460
3470
3480
3490
3500
3510
3520
3530
3540
3550
3560
3570
3580
3590
3600
3610
3620
3630
3640
3650
3660
3670
3680
3690
3700
3710
3720
3730
3740
3750
3760
3770
3780
3790
3800
3810
3820
3830
3840
3850
3860
3870
3880
3890
3900
3910
3920
3930
3940
3950
3960
3970
3980
3990
4000
4010
4020
4030
4040
4050
4060
4070
4080
4090
4100
4110
4120
4130
4140
4150
4160
4170
4180
4190
4200
4210
4220
4230
4240
4250
4260
4270
4280
4290
4300
4310
4320
4330
4340
4350
4360
4370
4380
4390
4400
4410
4420
4430
4440
4450
4460
4470
4480
4490
4500
4510
4520
4530
4540
4550
4560
4570
4580
4590
4600
4610
4620
4630
4640
4650
4660
4670
4680
4690
4700
4710
4720
4730
4740
4750
4760
4770
4780
4790
4800
4810
4820
4830
4840
4850
4860
4870
4880
4890
4900
4910
4920
4930
4940
4950
4960
4970
4980
4990
5000
5010
5020
5030
5040
5050
5060
5070
5080
5090
5100
5110
5120
5130
5140
5150
5160
5170
5180
5190
5200
5210
5220
5230
5240
5250
5260
5270
5280
5290
5300
5310
5320
5330
5340
5350
5360
5370
5380
5390
5400
5410
5420
5430
5440
5450
5460
5470
5480
5490
5500
5510
5520
5530
5540
5550
5560
5570
5580
5590
5600
5610
5620
5630
5640
5650
5660
5670
5680
5690
5700
5710
5720
5730
5740
5750
5760
5770
5780
5790
5800
5810
5820
5830
5840
5850
5860
5870
5880
5890
5900
5910
5920
5930
5940
5950
5960
5970
5980
5990
6000
6010
6020
6030
6040
6050
6060
6070
6080
6090
6100
6110
6120
6130
6140
6150
6160
6170
6180
6190
6200
6210
6220
6230
6240
6250
6260
6270
6280
6290
6300
6310
6320
6330
6340
6350
6360
6370
6380
6390
6400
6410
6420
6430
6440
6450
6460
6470
6480
6490
6500
6510
6520
6530
6540
6550
6560
6570
6580
6590
6600
6610
6620
6630
6640
6650
6660
6670
6680
6690
6700
6710
6720
6730
6740
6750
6760
6770
6780
6790
6800
6810
6820
6830
6840
6850
6860
6870
6880
6890
6900
6910
6920
6930
6940
6950
6960
6970
6980
6990
7000
7010
7020
7030
7040
7050
7060
7070
7080
7090
7100
7110
7120
7130
7140
7150
7160
7170
7180
7190
7200
7210
7220
7230
7240
7250
7260
7270
7280
7290
7300
7310
7320
7330
7340
7350
7360
7370
7380
7390
7400
7410
7420
7430
7440
7450
7460
7470
7480
7490
7500
7510
7520
7530
7540
7550
7560
7570
7580
7590
7600
7610
7620
7630
7640
7650
7660
7670
7680
7690
7700
7710
7720
7730
7740
7750
7760
7770
7780
7790
7800
7810
7820
7830
7840
7850
7860
7870
7880
7890
7900
7910
7920
7930
7940
7950
7960
7970
7980
7990
8000
8010
8020
8030
8040
8050
8060
8070
8080
8090
8100
8110
8120
8130
8140
8150
8160
8170
8180
8190
8200
8210
8220
8230
8240
8250
8260
8270
8280
8290
8300
8310
8320
8330
8340
8350
8360
8370
8380
8390
8400
8410
8420
8430
8440
8450
8460
8470
8480
8490
8500
8510
8520
8530
8540
8550
8560
8570
8580
8590
8600
8610
8620
8630
8640
8650
8660
8670
8680
8690
8700
8710
8720
8730
8740
8750
8760
8770
8780
8790
8800
8810
8820
8830
8840
8850
8860
8870
8880
8890
8900
8910
8920
8930
8940
8950
8960
8970
8980
8990
9000
9010
9020
9030
9040
9050
9060
9070
9080
9090
9100
9110
9120
9130
9140
9150
9160
9170
9180
9190
9200
9210
9220
9230
9240
9250
9260
9270
9280
9290
9300
9310
9320
9330
9340
9350
9360
9370
9380
9390
9400
9410
9420
9430
9440
9450
9460
9470
9480
9490
9500
9510
9520
9

【0062】

本発明の目的にとって、エレクトロルミネッセンス材料とは、PLEDにおける活性層として使用できる材料である。「活性層」の用語は、この層が、電界を印加すると光を放出できる（発光層である）こと、および/または正電荷および/または負電荷の注入および/または輸送を改善すること（電荷注入層間てやA電荷輸送層であること）を意味する。

【0063】

従って、本発明はまた、本発明によるポリマーのPLEDにおける使用、特にエレクトロルミネッセンス材料としての使用を提供する。

【0064】

こうして、本発明は、一以上の活性層を有し、これら活性層の少なくとも一つが一以上の本発明によるポリマーを含んでなるPLEDを提供する。該活性層は、例えば、発光層および/または輸送層および/または電荷注入層であることができる。

【0065】

PLEDは、例えば、自己照明ディスプレイ装置、例えば指示ランプ、英数字ディスプレイ、多色もしくはフルカラーディスプレイ、サインとして、また光電子カプラーにおいて使用される。

【0066】

本特許出願および以下の実施例においては、本発明によるポリマーまたは本発明によるポリマー混合物の、PLEDおよび対応するディスプレイにおける使用が特に取り扱われる。この説明の限定にもかかわらず、当業者は、更なる発明的ステップを行なうことなく、更なる用途において本発明のポリマーを他の電子装置に利用することができ、そのうちの幾つかの応用としては、例えば有機集積乖離（O-IC）、有機電界効果トランジスタ（OFET）有機薄膜トランジスタ（OTFT）、有機太陽電池（O-SC）、または有機レーザダイオード（O-レーザ）が挙げられる。以下の実施例により本発明を例示するが、本発明はこれら実施例によって限定されない。

【実施例】

【0067】

<パートA>：モノマーの合成：

A 1：式(1)（スピロ化合物）単位のためのモノマー

例 M 1 / M 2：2,7-ジブromo-2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン、および2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン-2,7-ビスボロン酸のエチレングリコールエステルの調製

3,3',4,4'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)ピフェニールの調製

229.405g(696.6mmol)の3,4-ビス(2-メチルブチルオキシ)-1-ブromoベンゼン、215g(73.1mmol)の3,4-ビス(2-メチルブチルオキシ)ベンゼンボロン酸および202.1g(1.462mol)の K_2CO_3 を、800mLのトルエン中に懸濁させ、800mLの水および混合物を N_2 を用いて1時間飽和させた。1.74g(1.505mmol)の $Pd(PPh_3)_4$ を、保護ガス下にて連続的に添加した。不透明なわずかに黄色がかった混合物を、還流で約7時間、窒素下で勢いよく攪拌した。冷却後、有機層を500mLの1%濃度のNaCN溶液と共に攪拌した。相が分離し、有機層を水で洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、回転蒸発器で蒸発させた。これにより339g(679.7mmol, 98%)の薄茶色の油状物を得、これは 1H NMRによれば97%の純度を有し、後に続く反応に直接用いられた。

【0068】

1H NMR($CDCl_3$, 500MHz)：7.05(s, 2H, H2/H2')；7.04(d, 2H, H6/H6', J=8.5)；6.91(d, 2H, H5/H5', J=8.6)；3.94-3.77(m, 8H, OCH_2)；1.98-1.82(m, 4H, H-C)；1.68-1.58(m, 4H, CH_2)；1.39-1.25(m, 4H, CH_2)；1.07-0.93(m, 24H, $8 \times CH_3$)。

【0069】

2-ブromo-4,5,3',4'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)ピフェニールの調製

339g(679.7)mmolの3,3',4,4'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)ピフェニールを800mLの酢酸エチル中に溶解させた。次いで、120.98g(679.7mmol)のN-ブromoスクシンイミドを固体で

、15分にわたり保護ガス下にて、光が存在しない状態で0～5 にまで冷却しながら添加した。この懸濁物を保護ガスのブランケット下でゆっくりと室温にまで加温し、次いで、室温で4時間勢いよく攪拌した。500mLの酢酸エチルおよび300mLの水を添加し、相が分離し、水相を各回100mLの酢酸エチルを用いて2回抽出した。合体した有機相を各回に50mLの水を用いて2回洗浄し、MgSO₄上で乾燥させた。得られた油状物を、ヘキサンの助けを用いてシリカゲルを介して濾過した。溶剤を除去して361.2g(625.3mmol, 92%)の2-ブロモ-4,5,3',4'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)ピフェニールを無色の油状物で得た。

【0070】

¹H NMR(CDCl₃, 500MHz): 7.10(s, 1H, H6); 6.93(d, 1H, H6', J = 1.3Hz); 6.88(s, 1H, H3); 6.87(d, 1H, H5', J = 1.4Hz); 6.38(s, 1H, H2'); 3.92-3.73(m, 8H, OCH₂); 1.98-1.84(m, 4H, H-C); 1.68-1.54(m, 4H, CH₂); 1.37-1.25(m, 4H, CH₂); 1.08-0.91(m, 24H, 8 × CH₃)。 10

【0071】

2,7-ジブロモ-2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン(M1)の調製

360g(623.2mmol)の2-ブロモ-4,5,3',4'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)ピフェニールを400mLの蒸留THF中に溶解させた。15.59g(641.89mmol, 1.03当量)のマグネシウム屑および少量のヨウ素の結晶を、反応槽にN₂下で配置した。これらを短時間加熱し、THF中の出発物質の総量の10%を添加した。反応が開始したのち、残りの出発物質を、反応混合物が加熱されずにそれ自身で還流するような速度で添加した(1時間)。混合物をさらに2時間還流させ、さらに100mLの蒸留THFを添加した。 20

【0072】

800mLの蒸留THF中の210.64g(623.2mmol)の2,7-ジブロモフルオレン-9-オンの懸濁物を、0 にまで冷却した。次いでこの懸濁物に、グリニャール溶液を0～5 で滴下添加した。混合物を90分連続的に還流させた。

【0073】

室温にまで冷却したのち、755mLの氷水および41.7mLのHCl(37%濃度)の混合物を、反応混合物に添加し、全混合物を30分攪拌した。有機相を、最初にNaHCO₃溶液(2 × 30mL)、次いで水(2 × 100mL)で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、回転蒸発器で蒸発させた。これにより530gの薄茶色の油状物を得、これを直ちにさらに反応させた。 30

【0074】

油状物を1250mLの酢酸および18.5mLの濃縮した塩酸と共に混合し、窒素下にて沸騰するまで加熱した。10分後、200mLの酢酸を添加した。2時間後、混合物を室温にまで冷却し、沈殿した固体を濾過除去し、最初に200mLの酢酸、次いで200mLの水を用いて洗浄し、減圧下で乾燥させた。固体をメタノールと共に攪拌し、乾燥オーブンにて一晩40 で乾燥させた。固体を、2-ブタノンから2回再結晶化させた。これにより329.7g(402.7mmol, 64%)の2,7-ジブロモ-2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレンを無色の固体で得、これはHPLC(Zorbax SB-C18 3.5 μm, 4.6 × 75mm, 90%メタノール/10%THF, 1mL/mm, UV検出 230-330nm)によれば > 99.8%の純度を有した。

【0075】

¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): 7.64(d, 2H, H4/5, J = 8.0Hz); 7.47(dd, 2H, H3/6, J = 8.0, 1.9Hz); 7.19(d, 2H, H1/8, J = 1.5Hz); 6.85(s, 2H, H4'/5'); 6.12(s, 2H, H1'/8'); 3.97-3.83(m, 4H, 2 × OCH₂); 3.58-3.45(m, 4H, 2 × OCH₂); 2.02-1.89(m, 2H, H-C); 1.80-1.70(m, 2H, H-C); 1.68-1.59(m, 2H, CH₂); 1.53-1.42(m, 2H, CH₂); 1.39-1.26(m, 2H, CH₂); 1.22-1.10(m, 2H, CH₂); 1.08(d, 6H, 2 × CH₃, J = 6.7Hz); 0.95(t, 6H, 2 × CH₃, J = 7.4Hz); 0.93(d, 6H, 2 × CH₃, J = 6.9Hz); 0.86(t, 6H, 2 × CH₃, J = 7.4Hz)。 40

【0076】

2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン-2,7-ビスボロン酸のエチレングリコールエステル(M2)の調製

150g(183mmol)の2,7-ジブロモ-2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフル 50

オレンを500mLの蒸留THF中に溶解させた。11.2g(458mmol)のマグネシウム屑をアルゴン下にて少量のヨウ素と混合し、短時間加熱し、5%の出発物質溶液と混合させた。グリニャール反応が開始した後、溶液がそれ自身で沸騰するような速度で残量を滴下添加した。添加が完了した後、混合物を3時間還流させ、次いで室温にまで冷却した。

【0077】

47.6g(458mmol, 51.2mL)のホウ酸トリメチルを300mLのTHF中に溶解させ、この溶液を連続的に-78にまで冷却した。次いでグリニャール溶液を、温度が-60を超えないような速度で滴下添加した。この懸濁物を一晩室温にまで加温し、250mLの酢酸エチルと混合した。600gの氷水および15mLの濃縮したH₂SO₄を連続的に添加し、混合物を1時間撪拌した。水相を300mLの酢酸エチルを用いて抽出し、合体した有機相を飽和NaCl溶液で洗浄し、Na₂SO₄上で乾燥させ、減圧下で蒸発させた。

10

【0078】

固体を600mLのクロロホルム中に溶解させ、31.7mL(563mmol)のエチレングリコールおよび1.5mLの濃縮したH₂SO₄を添加し、混合物を水分離器(water separator)を用いて合計で10時間還流させた。溶剤を減圧下で除去した。物質を、60mLの水および540mLのエチレングリコールの混合物中に懸濁させ、1時間撪拌した。

【0079】

混合物を濾過し、残渣をメチル t-ブチルエーテルで洗浄した。物質を500mLのメチル t-ブチルエーテル中に懸濁させ、3時間還流させた。混合物を一晩静置し、固体を濾過除去し、メチル t-ブチルエーテルで洗浄した。固体を500mLのメチル t-ブチルエーテル中に再び懸濁させ、2時間還流させた。混合物を一晩静置し、固体を濾過除去し、メチル t-ブチルエーテルで洗浄した。減圧下で乾燥させて、85.73g(107.1mmol, 58%)の2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン-2,7-ビスボロン酸のエチレングリコールエステルを白色の固体で得、これはHPLC(Zorbax SB-C18 3.5 μm, 4.6 × 75mm, 98% アセトニトリル / 2% エチレングリコール, 1mL/mm, UV検出 230-330nm)によれば > 99.8% の純度を有した。

20

【0080】

¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): 7.56(d, 2H, H4/5, J = 7.4Hz); 7.82(d, 2H, H3/6, J = 7.6Hz); 7.20(s, 2H, H1/8); 7.17(s, 2H, H4'/5'); 6.07(br s, 2H, H1'/8'); 4.27(s, 8H, エチレングリコール); 3.97-3.85(m, 4H, 2 × OCH₂); 3.53-3.38(m, 4H, 2 × OCH₂); 2.00-1.89(m, 2H, C-H); 1.92-1.60(m, 4H, C-H, CH₂); 1.48-1.38(m, 2H, CH₂); 1.35-1.27(m, 2H, CH₂); 1.17-1.07(m, 2H, CH₂); 1.07(d, 6H, 2 × CH₃, J = 6.7Hz); 0.97(t, 6H, 2 × CH₃, J = 7.5Hz); 0.93(d, 6H, 2 × CH₃, J = 6.7Hz); 0.82(t, 6H, 2 × CH₃, J = 7.4Hz)。

30

【0081】

2,7-ジブromo-2',7'-ジ-tert-ブチルスピロピフルオレン(M3)の調製

200g(579.1mmol)の2-ブromo-4,4'-ジ-tert-ブチルピフェニール(この化合物の調製はOrg. Prep. Proced. Int. 1983, 15, 271, およびJ. Org. Chem. 1979, 44, 3037に記載されている)を400mLの蒸留THF中に溶解させた。14.55g(598.5mmol)のマグネシウム屑及び少量のヨウ素の結晶を反応槽に静置した。これらを短時間加熱し、次いでTHF中の、出発物質の総量の5%を添加した。反応が開始した後、反応混合物がさらに加熱されずにそれ自体で還流する速度で残りを添加した(1時間)。次いで混合物を2時間還流させ、残留するマグネシウムから液体を注ぎ出した。この溶液を激しく撪拌しながら0にまで冷却し、1LのTHF中の195.75g(579.1mmol)の2,7-ジブromoフルオレン-9-オンの懸濁物を40分にわたり滴下添加した。氷槽を取り外し、次いで混合物を90分還流させた。反応混合物を1800gの氷および45mLの濃縮HCl中に注ぎ、氷が溶けるまで撪拌した。有機相を、各回に飽和NaHCO₃ 30mLを用いて2回、次いで各回に100mLの水を用いて2回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、蒸発させた。これにより379gの薄茶色の油状物を得、これをさらに直接反応に用いた。この油状物を800mLの酢酸および9.0mLの濃縮塩酸と共に窒素下にて沸騰するまで加熱した。2時間後混合物を冷却し、沈殿した固体を濾過除去し、酢酸(200mL)および水(300mL)で洗浄した。固体をメタノールと共に撪拌し、濾過除去し、乾燥させた

40

50

。これを1,4-ジオキサンから2回再結晶化させた。120 で減圧下で乾燥させることにより、229g(390.5mmol, 67%)の2,7-ジブromo-2',7'-ジ-tert-ブチルスピロピフルオレンを無色の固体で得、これはHPLC(Zorbax SB-C18 3.5 μ m, 4.6 \times 75mm, 85%メタノール/10%THF/5%水, 1mL/mm, UV検出290-320nm)によれば、>99.8%の純度を有した。

【0082】

¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): 7.70(dd, 2H, H4/5, J = 8.1, 0.6Hz); 7.67(d, 2H, H4'/5', J = 8.1Hz); 7.48(dd, 2H, H3/H6, J = 8.3, 1.8Hz); 7.41(dd, 2H, H3'/H6', J = 8.1, 1.6Hz); 6.83(d, 2H, H1/8, J = 1.6Hz); 6.62(d, 2H, H1'/8', J = 1.3Hz); 1.18(s, 18H, t-ブチル)。

【0083】

2,7-ジ-t-ブチル-2',7'-ジ(トリメチルシリル)スピロピフルオレンの調製
50g(85.2mmol)の2,7-ジブromo-2',7'-ジ-t-ブチルスピロピフルオレンを450mLの蒸留THE中に溶解させ、溶液を-78 にまで冷却した。ヘキサン中のブチルリチウム2.5M溶液85.2mL(213mmol)をゆっくりと滴下添加した。この温度で混合物を1時間攪拌し、次いで50mLの蒸留THF中の23.14g(213mmol, 27mL)のクロロトリメチルシランの溶液を滴下添加し、混合物を一晩室温にまで加温した。反応溶液を400mLの水および7mLの濃縮した塩酸中に注ぎ、水相を30mLの酢酸エチルを用いて抽出した。合体した有機相を100mLの酢酸エチルと混合させ、各回に100mLのNaHCO₃溶液を用いて3回洗浄した。有機相をMgSO₄上で乾燥させ、溶剤を除去し、残渣(61.12g)を酢酸エチルから再結晶化させた。これにより41.82g(73.0mmol, 86%)の2,7-ジ-t-ブチル-2',7'-ビス(トリメチルシリル)スピロピフルオレンを無色の固体で得、これは¹H NMRによれば>99%の純度を有した。

【0084】

¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): 7.83(dd, 2H, H4/5, J = 8.1, 0.7Hz); 7.72(d, 2H, H4'/5', J = 8.0Hz); 7.51(dd, 2H, H3/H6, J = 7.5, 1.3Hz); 7.37(dd, 2H, H3'/H6', J = 8.0, 1.6Hz); 6.79(d, 2H, H1/8, J = 1.6Hz); 6.72(d, 2H, H1'/8', J = 1.3Hz); 1.13(s, 18H, t-ブチル); 0.09(s, 18H, CH₃-Si)。

【0085】

2',7'-ジ-t-ブチルスピロピフルオレン-2,7-ビスボロン酸のグリコールエステルの調製(M4)
30.0g(52.3mmol)の2,7-ジ-t-ブチル-2',7'-ビス(トリメチルシリル)スピロピフルオレンを、N₂下で100mLの乾燥塩化メチレン中に溶解させ、この溶液を-78 にまで冷却し、39.3g(157mmol, 3当量, 14.8mL)の三臭化ボロンと混合させた。混合物を一晩室温にまで加温し、さらに100mLの塩化メチレンと混合させ、500mLの水/40gのNaOH中に注いだ。形成された白色の沈殿物を減圧下で乾燥させた。沈殿物を150mLのクロロホルム中に溶解させ、10.1mL(162.9mmol)のエチレングリコールおよび0.2mLの濃縮したH₂SO₄と混合させ、5時間還流させた。冷却して形成された固体を、吸引で濾過除去し、クロロホルムから再結晶化させた。これにより20.1g(35.4mmol, 67%)の2',7'-ジ-t-ブチルスピロピフルオレン-2,7-ビスボロン酸のグリコールエステルを無色の固体で得、これは¹H NMRによれば>99%の純度を有した。

【0086】

¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): 7.90(dd, 2H, H4/5, J = 8.1, 0.7Hz); 7.84(dd, 2H, H4'/5', J = 7.5, 1.0Hz); 7.66(d, 2H, H3/H6, J = 8.0Hz); 7.33(dd, 2H, H3'/H6', J = 8.0, 2.0Hz); 7.17(br s, 2H, H1/8); 6.57(d, 2H, H1'/8', J = 1.6Hz); 4.26(s, 8H, エチレングリコールエステル); 1.13(s, 18H, t-ブチル)。

【0087】

A2: 式(II)(フルオレン)の単位に対するモノマー

例M5/M6: 2,7-ジブromo-9-(2,5-ジメチルフェニル)-9-[4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル]フルオレンおよび対応するビスホウ酸エステルの調製

i) 2,7-ジブromo-9-(2,5-ジメチルフェニル)フルオレン-9-オール調製の調製

ii) 2,7-ジブromo-9-(2,5-ジメチルフェニル)-9-(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの調

10

20

30

40

50

製

iii) 2,7-ジブromo-9-(2,5-ジメチルフェニル)-9-[4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル]フルオレン (M5) の調製

iv) 9-(4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル)-9-(2,5-ジメチルフェニル)フルオレン-2,7-ビスボロン酸のビス(エチレングリコール)エステル (M6) を形成するための、2,7-ジブromo-9-(2,5-ジメチルフェニル)-9-[4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル]フルオレンのグリニャール反応

これらのモノマーの調製はW0 00/22026に記載されている。

【0088】

例 M7 / M8 : 2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-[3",4"-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル]フルオレンおよび対応するビスホウ酸エステルの調製 10

2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-(3",4"-ビスヒドロキシフェニル)フルオレンの調製

99.17g(900.6mmol)のカテコールおよび200.0g(450.3mmol)の2,7-ジブromo-9-(2,5-ジメチルフェニル)-9-ヒドロキシフルオレンを、700mLのトルエン中に溶解させた。白色の懸濁液を60 にまで加熱した。2.39g(22.5mmol, 1.96mL)の3-メルカプトプロピオン酸を添加した後、さらに加熱せずに25分にわたり81.7mLの濃縮したH₂SO₄(150.4g, 1533mmol)をゆっくりと滴下添加した。この懸濁物をさらに2時間60~65 で攪拌した。沈殿した固体を吸引して濾過除去し、500mLの酢酸エチル中に溶解させ、1200mLの飽和Na₂CO₃溶液と共に攪拌した。相が分離し、カテコールが存在しなくなるまで有機相を飽和Na₂CO₃溶液と共に振とうした。次いで有機相を各回に200mLの水と共に2回振とうし、続けて回転蒸発器で蒸発させた。残渣をヘキサン/酢酸エチルから再結晶化させた。これにより201.2g(375.2mmol, 83%)の2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-(3",4"-ビスヒドロキシフェニル)フルオレンを無色の固体で得た。¹H NMRによれば純度は>99%であった。 20

【0089】

¹H NMR(d6-DMSO, 500MHz): 8.87(br s, 2H, 2×OH); 7.90(d, 2H, H4/H5, J=8.1Hz); 7.59(dd, 2H, H3/H6, J=8.0, 1.6Hz); 7.41(d, 2H, H1, H8, J=1.5Hz); 6.98-6.94(m, 2H, H5', H6'); 6.89(br s, 1H, H6"); 6.64(d, 1H, H3", J=8.3Hz); 6.56(d, 1H, H6", J=2.3Hz); 6.43(dd, 1H, H4", J=8.3, 2.3Hz); 2.16(s, 3H, C5"でCH₃); 1.42(br s, 3H, C2"でCH₃)。 30

【0090】

2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-[3",4"-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル]フルオレン (M7) の調製

76.1g(550mmol, 2.2当量)の粉碎した炭酸カリウムを、270mLの乾燥ジメチルホルムアミド中に懸濁させた。134.1g(250mmol)の2,7-ジブromo-9-(2,5-ジメチルフェニル)-9-(3,4-ジヒドロキシフェニル)フルオレンを少量ずつ添加し、154.6g(600mmol, 2.4当量)の1-トルエンシルホニルオキシ-2-メチルブタンを20分にわたり滴下添加した。混合物を85 で18時間加熱した。さらに25.5gの炭酸カリウムおよび51.6g(200mmol)の1-トルエンシルホニルオキシ-2-メチルブタンを添加し、この混合物をさらに30時間加熱した。反応混合物を冷却し、得られた生成物から沈殿物を吸引で濾過除去し、ヘキサンの洗浄した。白色の固体を、各回に200mLのエタノールと共に4回攪拌し、乾燥させた。1,4-ジオキサンからの再結晶化を経て、169.3g(197.6mmol, 79%)の2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-[3",4"-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル]フルオレン (M7) を無色の固体で得た。 40

【0091】

¹H NMR(CDCl₃, 500MHz): 7.56(2H, H4/H5, J=8.3Hz); 7.46(d, 2H, H3/H6, J=8.1Hz); 7.55-7.35(br m, 2H, H1/H8); 6.98および6.93(2×d, それぞれ1H, H3'/H4', J=7.5Hz), 6.94(br s, 1H, H6'); 6.84(d, 1H, H2", J=2.3); 6.65(d, 1H, H5", J=8.3Hz); 6.52(dd, 1H, H6", J=8.3 2.3Hz); 3.8-3.6(m, 4H, OCH₂); 2.21(s, 3H, C5'上でCH₃); 1.90-1.77(m, 2H, H-C); 1.60-1.48(m, 2H, CH₂); 1.47(br s, 3H, C2'上でCH₃); 1.30-1.18(50

m, 2H, CH₂); 1.01-0.88(m, 12H, 4 × CH₃).

【0092】

ビス(ピナコリル)-9-(3',4'-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル)-9-(2',5'-ジメチルフェニル)フルオレン-2,7-ビスボロネート(M8)の調製

92.0g(136mmol)の2,7-ジブromo-9-(3',4'-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル)-9-(2',5'-ジメチルフェニル)フルオレンを250mLのTHF中に溶解させた。6.96g(286mmol)のMgを反応槽に配置し、へら先量の(spatula tip)ヨウ素を添加し、次いで出発物質溶液の総量の10%を添加した。反応が開始した後、残った溶液を半時間にわたり滴下添加し、次いで混合物をさらに3時間還流させた。76.0g(408mmol, 83.4mL)のホウ酸イソプロピルピナコリルを200mLのTHE中に溶解させ、溶液を-70℃にまで冷却した。グリニヤール溶液を1時間10にわたり滴下添加し、混合物を-70℃でさらに3時間攪拌し、次いで一晩溶解(thaw)させた。室温で、最初に250mLの水中の65.34g(62.3mL, 1088mmol)の酢酸を、次いで200mLの酢酸エチルを連続的に添加した。有機相を100mLの水で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、回転蒸発器で蒸発させた。これにより得られた89.2gの組成物をn-ヘキサン/イソプロパノールから再結晶化させた。これにより82.6g(107.2mmol, 78%)の固体が得られ、¹H NMRおよびHPLC(Zorbax SB-C18 3.5 μm, 4.6 × 75mm, 98%アセトニトリル/2%ピナコール, 1mL/mm, UV検出230-330nm)によれば>99.8%の純度を有した。

【0093】

¹H NMR(CDCl₃, 500MHz): 7.92-7.63(m, 6H, H-フルオレン); 7.08(d, 1H, H2'', J=2.4); 7.05(br s, 1H, H6'), 6.95および6.86(2 × d, それぞれ1H, H3'/H4', J=7.7), 6.60-6.54(m, 2H, H5'', H6''); 3.8-3.6(m, 4H, OCH₂); 2.23(s, 3H, CH₃-C5'); 1.94-1.77(m, 2H, C-H); 1.59-1.48(m, 2H, CH₂); 1.31(br s, 3H, C2'上でCH₃); 1.28-1.18(m, 2H, .CH₂); 1.00-0.85(m, 12H, 4 × CH₃).

【0094】

例M14/M15: 2,7-ジブromo-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレンおよび対応するビスホウ酸エステルの調製

2,7-ジブromo-9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン(M14)及び9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ビスホウ酸のビスグリコールエステル(M15)の調製はWO 00/22027に記載されている。

【0095】

A3: 式(III)~(V)単位(トリアリールアミン、フェニレンジアミン誘導体、及びテトラアリールベンジジン)に対するモノマー

N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)ベンジジンの調製

30.79g(91.53mmol)のN,N'-ジフェニルベンジジン及び42.92g(201.4mmol)の1-ブromo-4-tert-ブチルベンゼンを、N₂下にて光を遮断して、600mLの蒸留トルエン中に溶解させた。次いで740.4mg(3.66mmol)のtris-o-トリールホスフィン、412.2mg(1.83mmol)の酢酸パラジウムおよび22.75g(236.5mmol)のNaOtBuを添加した。この懸濁物を90℃で1時間加熱した。

【0096】

室温にまで冷却した後、形成された沈殿物を吸引で濾過除去し、母液を400mLの1%濃度のNaCN溶液と共に攪拌した。水相を各回に200mLの酢酸エチルを用いて2回抽出し、合体した有機相を各回に100mL水を用いて2回洗浄した。有機相をNa₂SO₄上で乾燥させ、溶剤を回転蒸発器で除去した。得られた個体をヘキサンと共に攪拌し、酢酸エチルから再結晶化させた。これにより28.98g(48.2mmol, 53%)のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチル)フェニルベンジジンを無色の固体で得、これはHPLC(Zorbax SB-C18 3.5 μm, 4.6 × 75mm, 85%メタノール/10%THE/5%水, 1mL/mm, UV検出280-380nm)によれば、>99.9%の純度であった。

【0097】

¹H NMR(CDCl₃ + N₂H₄ · H₂O, 500MHz): 7.43(FSを伴うd(d with FS), 4H, H-芳香族, J=8.7Hz); 7.32-7.21(m, 8H, H-芳香族); 7.13-7.08(m, 8H, H-芳香族); 7.04(FSを伴うd, 4H

, H-芳香族, J = 8.6Hz); 7.01-6.96(m, 2H, H-芳香族); 1.32(s, 18H, t-ブチル)。

【0098】

N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-メトキシフェニル)ベンジジンの調製

先の例と同様の方法を用い、10g(29.72mmol)のN,N'-ジフェニルベンジジン、12.23g(65.4mmol)の1-ブロモ-4-メトキシベンゼンを、362mg(1.19mmol)のトリス-o-トリルホスフィン、7.43g(77.4mmol)のNaOtBu及び132mg(0.58mmol)の酢酸パラジウムと200mLの蒸留トルエン中で反応させた。同様の処理及びヘキサンからの再結晶化を経て12.7g(73%)の固体を得、これはHPLC(Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6×75mm, 85%メタノール/10%THF/5%水, 1mL/mm, UV検出 280-380nm)によれば>99.8%の純度を有した。

【0099】

¹H NMR(CDCl₃ + N₂H₄ · H₂O, 500MHz): 7.41(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 7.25-7.20(m, 4H, H-芳香族); 7.12-7.05(m, 12H, H-芳香族); 6.98-6.92(m, 2H, H-芳香族); 6.85(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.6Hz); 3.81(s, 6H, OCH₃)。 10

【0100】

N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)ベンジジン(M9)の調製

10.57g(17.59mmol)のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)ベンジジンを100mLのクロロホルム中に溶解させ、1滴のヒドラジン水和物と混合させ、0にまで冷却した。次いで6.26g(35.18mmol, 2当量)のN-ブロモスクシンイミドを少量ずつ15分にわたり添加した。この温度で混合物をさらに20分攪拌した。形成された沈殿物を吸引で濾過除去し、母液を100mLの飽和Na₂SO₃溶液で洗浄した。水相を100mLのクロロホルムを用いて抽出し、合体した有機相を各回に100mLの水を用いて2回洗浄し、MgSO₄上で乾燥させた。溶剤を取り出し、酢酸エチルからの再結晶化により、10.45g(13.8mmol, 78%)のN,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)ベンジジンを無色の固体で得、これはHPLC(Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6×75mm, 85%メタノール/10%THF/5%水, 1mL/mm, UV検出280-380nm)によれば、>99.8%の純度を有した。 20

【0101】

¹H NMR(CDCl₃ + N₂H₄ · H₂O, 500MHz): 7.43(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 7.32(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 7.28(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 7.09(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 7.03(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 6.97(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 1.32(s, 18H, t-ブチル)。 30

【0102】

N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-メトキシフェニル)ベンジジン(M10)の調製

先の調製と同様の方法を用いて、350mLのクロロホルム中の12.6g(22.96mmol)のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-メトキシフェニル)ベンジジンを、10.62g(59.7mmol, 2当量)のN-ブロモスクシンイミドと反応させ、酢酸エチルから再結晶化させた。これにより9.81g(13.9mmol, 60%)のN,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-メトキシフェニル)ベンジジンを無色の固体M10で得、これはHPLC(Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6×75mm, 85%メタノール/10%THF/5%水, 1mL/mm, UV検出 280-380nm)によれば、>99.5%の純度を有した。 40

【0103】

¹H NMR(CDCl₃ + N₂H₄ · H₂O, 500MHz): 7.40(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 9.0Hz); 7.30(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 9.0Hz); 7.07および7.05(2×x FSを伴うd, それぞれ4H, H-芳香族, J=8Hz); 6.92(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 6.85(FSを伴うd, 4H, H-芳香族, J = 8.7Hz); 3.80(s, 6H, OCH₃)。 50

【0104】

4,4'-ジブromotriフェニルアミン(M11)の調製

この化合物の合成はDE 19 981 010に記載されている。

【0105】

A4: 式(VI)~(XXXXV)単位に対するモノマー

4,7-ジブromoベンゾ[1,2,5]チアジアゾール (M 1 2) の調製

この化合物の調製は、J. Heterocycl. Chem. 1970, 629-633に記載されている。

【 0 1 0 6 】

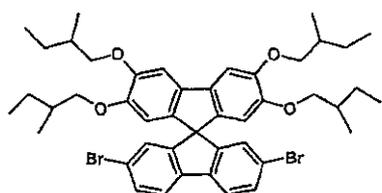
4,7-ジブromoベンゾフラゾン (M 1 3) の調製

この化合物の調製はJ. Chem. Soc. 1931, 3308-3311に記載されている。

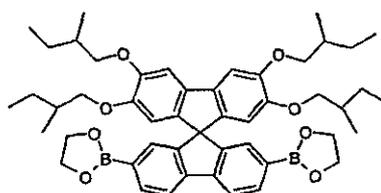
【 0 1 0 7 】

より良い概要を提示するために、これまでに合成方法を記載したモノマーの構造式を以下に示す。

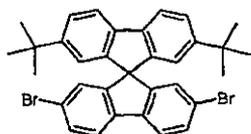
【 化 1 6 】



M1



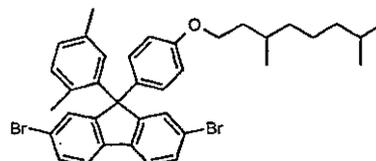
M2



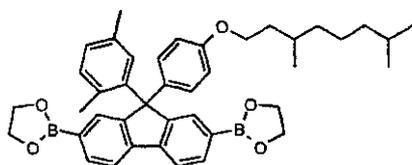
M3



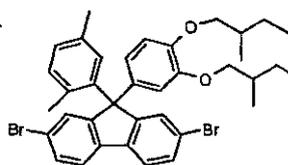
M4



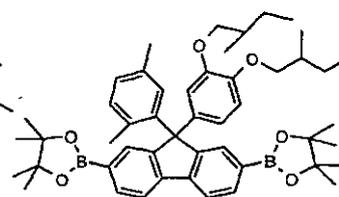
M5



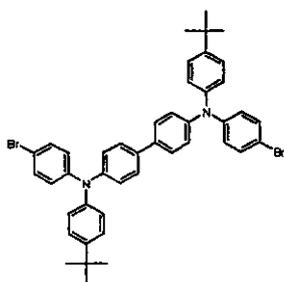
M6



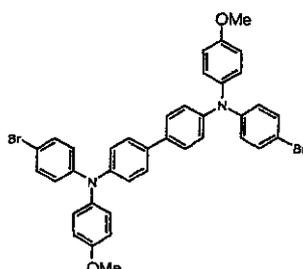
M7



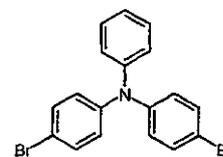
M8



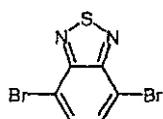
M9



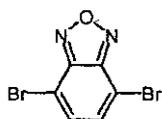
M10



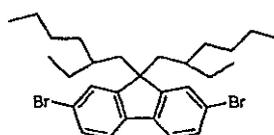
M11



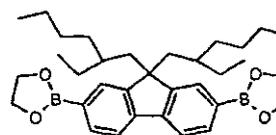
M12



M13



M14



M15

10

20

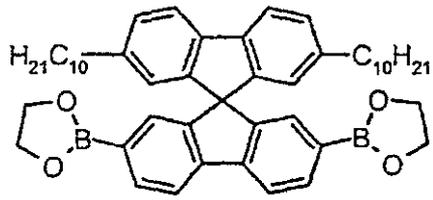
30

40

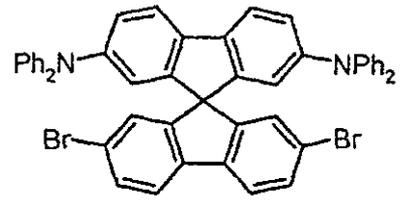
同様の方法により、または上記参考文献の記載に従い、さらなるモノマーが調製された。これらを以下に示す：

50

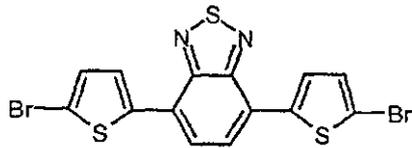
【化 17】



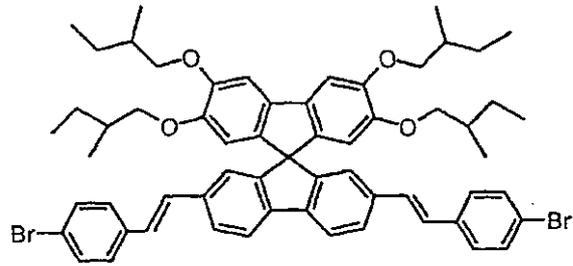
M16



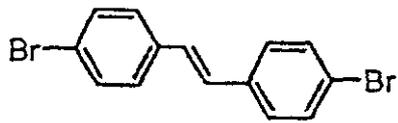
M17



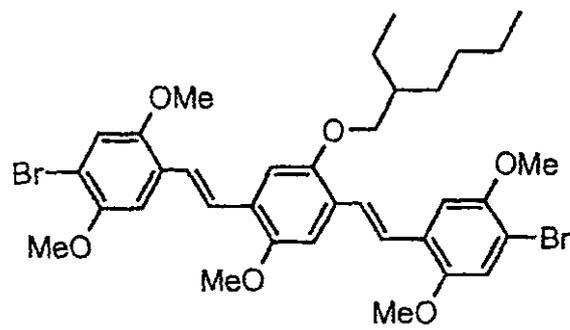
M18



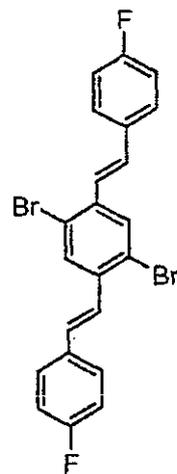
M19



M20



M21



M22

10

20

30

40

例 P 1 : Yamamotoのカップリングによる、50mol%の2,7-ジブromo-2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン(M1)、40mol%の2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-[3",4"-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル]フルオレン(M7)、および10mol%のN,N'-ビス(4-ブromo)フェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチル)フェニルベンジジン(M9)の共重合(ポリマーP1)

25mLのジメチルホルムアミドおよび80mLのトルエンを80 にまでアルゴン下にて加熱し、次いで1.53g(5.57mmol)のNi(COD)₂および0.87g(5.57mmol)の2,2'-ビピリジルを添加した。30分後、最初に0.379g(3.51mmol, 0.43mL)の1,5-シクロオクタジエン、次いで20mLのトルエン中の、0.990g(1.21mmol)の2,7-ジブromo-2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン、0.652g(0.968mmol)の2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-[3",4"-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル]フルオレンおよび0.183g(0.242mmol)のN,N'-ビス(4-ブromo)フェニル-N,N'-ビス(4-tert-ブチル)フェニルベンジジンの溶液を添加した。144時間後、混合物を冷却し、ジオキサン中の5mLのHClを添加し、反応混合物を15分攪拌した。50mLのクロロホルムを添加し、混合物を15分攪拌した。有機相を各回に100mLの5M HClを用いて2回、および100mLの飽和NaHCO₃溶液を用いて1回洗浄した。溶液を450mLのメタノール中で沈殿させ、粗製ポリマーを吸引で濾過除去した。再度、各回に100mLのTHF/150mLのメタノールを用いて2回沈殿を行った。これにより0.90g(63%)の繊維状の薄黄色のポリマーP1を得た。

10

【0108】

¹H NMR(CDCl₃): 7.8-7.7(m, 1H, スピロ); 7.7-7.1(m, 10.7H, フルオレン, スピロ, TAD); 6.6(br s, 0.8H, フルオレン), 6.21(m, 1H, スピロ); 4.0-3.4(3×m, 5.6H, 00H₂), 2.16(s, 1.2H, CH₃); 1.9-0.7(m, アルキルH, 1.30でt-ブチルを含む)。

20

【0109】

GPO: THF; 1mL/分, Plgel 10 μm Mixed-B 2×300×7.5mm², 35 , RI検出: Mw = 180000g/mol, Mn = 79000g/mol。

【0110】

例 P 2 : Suzuki反応による、2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン-2,7-ビスボロン酸(M2)のエチレングリコールエステル、2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-[3",4"-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル]フルオレン(M7)および12.5mol%のN,N'-ビス(4-ブromoフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)ベンジジン(M9)の共重合(ポリマーP2)

30

5.0740g(7.500mmol)の2,7-ジブromo-9-(2',5'-ジメチルフェニル)-9-[3",4"-ビス(2-メチルブチルオキシ)フェニル]フルオレン、8.0065g(10.00mmol)の2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン-2,7-ビスボロン酸のエチレングリコールエステル、1.8966g(2.500mmol)のN,N'-ビス(4-ブromoフェニル)-N,N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)ベンジジン、9.67g(42mmol)のK₃PO₄・H₂O、30mLのトルエン、15mLの水および0.25mLのエタノールを、これらの混合物中にN₂を通過させることにより30分脱気させた。175mg(0.15mmol)のPd(PPh₃)₄を、保護ガス下にて連続的に添加した。この懸濁液を、87 の内部温度でN₂のブランケット下(穏やかな還流)にて勢いよく攪拌した。4日後、さらに2',3',6',7'-テトラ(2-メチルブチルオキシ)スピロピフルオレン-2,7-ビスボロン酸のエチレングリコールエステル0.30gを添加した。さらに6時間加熱した後、0.3mLのブromoベンゼンを添加し、混合物をさらに3時間還流させた。

40

【0111】

反応溶液を200mLのトルエンを用いて希釈し、200mLの2%濃度のNaCN水溶液と共に3時間攪拌した。この間、混合物は実質的に無色になった。有機相をH₂Oで洗浄し、800mLのエタノールを添加することによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを200mLのTHF中に40 で1時間溶解させ、250mLのMeOHにより沈殿させ、減圧下で洗浄した。200mLのTHF/250mLのメタノール中でもう一度沈殿させ、吸引で濾過除去し、一定質量になるまで乾燥させた。これにより10.03g(16.7mmol, 84%)のポリマーP2を薄黄色の固体で得た。

【0112】

50

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: 7.8-7.7(m, 1H, スピロ) ; 7.7-7.1(m, 10.75H, フルオレン、スピロ, TA D) ; 6.6(br s, 0.75H, フルオレン) , 6.21(m, 1H, スピロ) ; 4.0-3.4(3 × m, 5.5H, OCH_2) , 2.16(s, 1.125H, CH_3) ; 1.9-0.7(m, アルキルH, 1.30で t-ブチルを含む)。

【 0 1 1 3 】

GPC : THF ; 1mL/mm , PLgel 10 μm Mixed-B 2 × 300 × 7.5mm² , 35 , RI検出 : Mw = 67000g/mol , Mn = 29000g/mol。

【 0 1 1 4 】

さらなるポリマーが P 1 および P 2 の記載と同様の方法により調製された。化学的特徴を下記の表にまとめる。いくつかの比較ポリマー（それぞれ、式(I)の単位は式(II)の単位のいずれかのみを含むか、さらに付加的な単位を有し得る）もまた調製された。これらもまた以下の表に示す。これら全てのポリマーを、PLEDにおける使用について試験した。PLEDの生成可能な方法は上記に既に述べられており、パートCにおいてより詳細に記載される。最も重要な装置の特徴（色、効率、および寿命）もまた表に示す。

10

【表 1】

ポリマー (型)*	重合におけるモノマーの割合[%]				GPC**			エレクトロロミネッセンス***			粘度****
	モノマー 1	モノマー 2	モノマー 3	モノマー 4	Mw ($\times 1000$ g/mol)	Mn ($\times 1000$ g/mol)	λ_{max} [nm]	Max. Eff [Cd/A]	100Cd/m ² での電圧[V]	100 Cd/m ² での 寿命[時間]	
P1 (Y)	50% M1	40% M7	10% M9		180	79	468	2.5	4.2	800	<0°C
P2 (S)	50% M2	37.5% M7	12.5% M9		67	29	467	2.3	4.6	650	<0°C
P3 (S)	50% M2	40% M7	10% M9		73	33	466	1.8	5.2	390	<0°C
P4 (S)	50% M2	30% M7	20% M9		95	36	469	1.5	5.8	200	<0°C
P5 (S)	50% M2	10% M7	40% M9		56	24	473	0.4	7.3	100	<0°C
P6 (S)	50% M2	50% M7			79	40	458	0.3	7.3	100	<0°C
P7 (Y)	50% M1	50% M7			170	82	457	0.4	7.1	100	<0°C
P8 (S)	50% M4	40% M7	10% M9		73	34	467	1.9	5.3	450	10°C
P9 (S)	50% M2	40% M7	10% M10		63	29	469	1.6	5.6	330	<0°C
P10 (S)	50% M2	40% M7	10% M11		59	28	466	1.3	6.4	230	<0°C
P11 (S)	50% M2	40% M5	10% M9		78	39	468	1.7	5.5	290	<0°C
P12 (S)	50% M2	40% M7	10% M9		73	33	466	1.8	5.2	390	<0°C
P13 (S)	50% M2	30% M7	10% M9	10% M12	82	38	550	6.5	4.9	800	<0°C
P14 (S)	50% M2	30% M7	10% M9	10% M13	76	32	575	5.9	5.3	600	<0°C
P15 (S)	50% M2	40% M7	10% M22		500	230	455	1.3	6.0	700	<0°C
P16 (S)	50% M2	30% M7	20% M17		750	215	459	1.7	5.5	400	<0°C
P17 (S)	50% M2	30% M7	10% M9	10% M19	450	100	462	4.5	4.0	2000	<0°C
P18 (S)	50% M2	30% M7	20% M20		600	200	472	2.8	4.7	600	<0°C
P19 (S)	50% M2	20% M7	10% M9	20% M21	350	110	505	8.6	3.3	3500	<0°C
P20 (S)	25% M2	25% M7	10% M9	35% M12, 5% M18	240	60	634	1.6	3.9	8500	<0°C
P21 (S)	50% M16	40% M7	10% M9		600	200	443	3.0	5.0	500	<0°C
V1 (S)	50% M2	40% M1	10% M9		66	29	471	1.2	6.3	60	~0°C
V2 (S)#	50% M4	40% M1	10% M9		59	29	468	0.9	7.8	30	20°C
V3 (S)	50% M4	40% M3	10% M9		--	--	--	--	--	--	>50°C
V4 (S)	50% M6	40% M5	10% M9		73	33	471	0.8	6.9	8	~0°C
V5 (S)	50% M8	50% M7			85	40	459	0.2	9.5	<2	10°C
V6 (S)	50% M8	40% M7	10% M9		69	30	470	0.5	8.3	6	5°C

*S=Suzuki 重合により調製(参照:例 P2), Y=Yamamoto 重合により調製(参照:例 P1)

**THF における GPC 測定; 1mL/mm, PI ゲル 10 μ m Mixed-B2 x 300 x 7.5 mm², 35°C, RI 検出をポリスチレンについて実施した。

***ポリマーLED の調製について、パート C を参照のこと。

****トルエン中のポリマーの溶液(10mg/mL)を 60°C にまで加熱し、1°C/分で冷却し、粘度を Brookfield LVDV-III 検流計(OP-41)で測定した。

#溶解度が劣るため、クロロベンゼンから PLED を生成した。

< パート C > : LED の製造および特性調査

下記に概説する一般的な方法により LED を製造した。当然ながら、これは夫々の環境(例え

ばポリマー粘度、および装置におけるポリマー層の最適厚さ)に従って、夫々の個別の場合に適合させる必要があった。以下に記載したLEDは、夫々が二層システム、即ち、基板 / ITO / PEDOT / ポリマー / カソードであった。PEDOTはポリチオフェン誘導体である。

【 0 1 1 5 】

高効率の長寿命LEDを製造する一般的方法：

ITOコーティングした基板(例えばガラス支持体、PET膜)を正しい寸法に切断した後、それらを超音波浴(例えば、石鹼溶液、ミリポア水(Millipore water)、イソプロパノール)中において、多くの洗浄段階で洗浄する。それらをN₂銃でブローイングすることにより乾燥し、デシケータ中に保存する。ポリマーでコートする前に、それらを約20分間オゾンプラズマ装置によって処理する。夫々のポリマーの溶液(一般には、例えばトルエン、塩化ベンゼン、キシレン：シクロヘキサノン(4:1)中の4~25 mg/mLの濃度を有する溶液)を作成し、室温で攪拌することによりポリマーを溶解させる。ポリマーに応じて、50~70で何回か攪拌するのが有利であるかも知れない。ポリマーが完全に溶解されたときに、該溶液を5μmのフィルターを通して濾過し、スピコートを使用して可変速度(400~6000)で塗布する。この方法における層厚は、約50~300 nmの範囲で変化することができる。導電性ポリマー、好ましくはドーピングされたPEDOTまたはPANIが、通常は事前に、加工されたITOに塗布される。次いで、ポリマー膜の頂部に電極が適用される。これは、一般には熱気相成長(Balzer BA360またはPfeiffer PL S 500)によって行なわれる。その後、透明ITO電極がアノードとして接続され、金属電極(例えば、Ba, Yb, Ca)がカソードとして接続され、装置のパラメータが測定される。当該ポリマーを用いて得られた結果は、パートBの表にまとめられている。ポリマーP1についての、試験ポリマーLEDにおけるIVL特性が図1に示されている。

10

20

【国際公開パンフレット】

(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. Oktober 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/077060 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08G 61/00, (DE), FALCOU, Aurelie [FR/DE]; Bretzenheimerstrasse
C09K 11/06, H105B 33/14, H10L 51/30 36, 55128 Mainz (DE); PARHAM, Amir [DE/DE]; Am
Dorfgarten 36, 60436 Frankfurt (DE); BÜSING, Arne
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03221 (DE/DE); Rödelheimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt
(DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 22. März 2002 (22.03.2002) (74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst,
Gebäude P 821, 65926 Frankfurt (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AG, CN, DZ, JP, KR,
US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 101 14 477.6 24. März 2001 (24.03.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).
Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TREACHER, Kevin [GB/DE]; Mühlwiese 3, 65779 Kelheim/Münster (DE);
BECKER, Heinrich [DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479
Glashütten (DE); STÖSSEL, Philipp [DE/DE]; Horten-
sien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE); SPREITZER, Hu-
bert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONJUGATED POLYMERS CONTAINING SPIROBIFLUORENE UNITS AND FLUORENE UNITS, AND THE
USE THEREOF

(54) Bezeichnung: KONJUGIERTE POLYMERE ENTHALTEND SPIROBIFLUOREN-EINHEITEN UND FLUOREN-EINHEITEN
UND DUREN VIRWINDUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel polymers containing spirobifluorene units and fluorene units of formulas (I) and (II),
which can contain additional other structural elements that can have charge transfer properties, hole transfer properties and/or electron
transfer properties. Materials of this type exhibit a distinctly improved property profile in electronic components, particularly when
used in a PLED, especially as electroluminescence material, in organic integrated circuits (O-IC's), organic field effect transistors
(OFET's), organic thin-film transistors (OTFT's), organic solar cells (O-SC's) or in organic laser diodes (O-lasers).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Polymere enthaltend Spirobifluoren- und Fluoren-Einheiten
der Formel (I) und (II), die zusätzliche weitere Strukturelemente enthalten können, die Ladungstransportigenschaften, Lochtrans-
portigenschaften und/oder Elektronentransportigenschaften aufweisen können. Derartige Materialien zeigen ein deutlich verbes-
sertes Eigenschaftsprofil in elektronischen Bauteilen, insbesondere bei Verwendung in einer PLED, insbesondere als Elektrolu-
minenzmaterial, in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen
Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische Solarzellen (O-SCs) oder organische Laserdioden (O-laser).

WO 02/077060 A1

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

1

Beschreibung

Konjugierte Polymere enthaltend Spirobifluoren-Einheiten und Fluoren-Einheiten und deren Verwendung

Seit ca. 10 Jahren läuft eine breitangelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis Polymerer (Organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Im Gegensatz zu den niedermolekularen Organischen Leuchtdioden (OLEDs), bei denen die Markteinführung bereits erfolgt ist, wie die im Markt erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen, steht diese bei den PLEDs noch bevor. Es sind hier immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

In EP-A-0 423 283, EP-A-0 443 861, WO 98/27136, EP-A-1 025 183 und WO 99/24526 werden als konjugierte polymere Emitter Poly-Arylen-Vinyl-Derivate offenbart.

In EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 werden als konjugierte polymere Emitter Poly-Fluoren-Derivate offenbart.

In EP-A-0 707 020 und EP-A-0 894 107 werden als konjugierte polymere Emitter Poly-Spirobifluoren-Derivate offenbart.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sollen Polymere sein, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies ist gleichbedeutend mit dem abwechselnden Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, daß natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "Konjugierte Polymere" nicht entwerfen. Es sind jedoch keine Polymere, welche absichtlich eingefügte größere Mengen an nichtkonjugierten Segmenten enthalten, gemeint. Des weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn

WO 02/077060

2

PCT/EP02/03221

sich in der Hauptkette z. B. Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyklen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder Metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

Der allgemeine Aufbau von PLEDs ist in den o. g. Anmeldeschriften bzw. Patenten wiedergegeben und auch weiter unten noch näher erläutert. Weitere Verfeinerungen (beispielsweise Passiv-Matrix-Adressierung, Aktiv-Matrix-Adressierung) sind ebenfalls bereits bekannt, sind aber für die weitere Beschreibung der hier vorliegenden Anmeldung nicht entscheidend.

Derzeit wird die Kommerzialisierung von sowohl einfarbigen als auch vollfarbigen Displays basierend auf PLEDs erwogen. Während die einfarbigen Displays eventuell durch einfache Beschichtungstechnologien (wie z. B. Rackeln, Spin-Coaten) erzeugt werden können, ist bei mehr- bzw. vollfarbigen Anzeigeelementen der Einsatz von Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Tiefdruckverfahren) sehr wahrscheinlich. All diese Verfahren benötigen jedoch lösliche Polymere.

Die konjugierten Polymere gemäß den o. g. Anmeldungen zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften für die aufgeführten Anwendungen auf.

Wichtige Eigenschaften sind hierbei v. a. folgende:

- Hohe Leucht- und Energieeffizienz in der Verwendung in PLEDs.
- Lange Operative Lebensdauer in der Verwendung in PLEDs.
- Niedrige Betriebsspannung.
- Gute Lagerstabilität, sowohl in der Verwendung in PLEDs, als auch vor deren Einbringen in entsprechende Vorrichtungen.
- Gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln um überhaupt ein entsprechendes Beschichtungsverfahren zu ermöglichen.
- Vernünftige Zugänglichkeit um die wirtschaftliche Verwendung in Massenprodukten zu ermöglichen.
- Erzielbarkeit verschiedener Farben, um vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) zu ermöglichen.

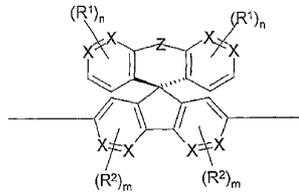
WO 02/077060

3

PCT/EP02/03221

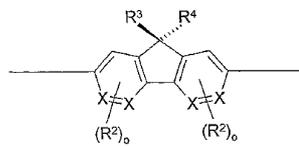
Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine neue Klasse von konjugierten Polymeren sehr gute und häufig den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere, die neben Einheiten der Formel (I)



Formel (I)

auch solche der Formel (II) enthalten,



Formel (II)

mit der Maßgabe, daß der Anteil der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) und Formel (II) zusammen mindestens 20%, bevorzugt mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% aller Wiederholeinheiten im Polymer ausmachen, und daß dabei das Verhältnis der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) zum Typ Formel (II) im Bereich von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:5 bis 5:1, besonders bevorzugt 1:2 bis 2:1 liegt,

und die Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CH, CR¹ oder N,
- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer chemischen Einfachbindung, einer CR³R⁴-Gruppierung, einer -CR³R⁴-CR³R⁴-Gruppierung, einer -CR³=CR⁴-Gruppierung, O, S, N-R⁵, C=O, C=CR³R⁴ oder SiR³R⁴;

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

4

- R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 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^5 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, N(R^5)₂, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden können;
- R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 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^5 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder CN;
- R^3 , R^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^5 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder CN; die beiden Reste R^3 und R^4 können zusammen auch einen Ring ausbilden, der allerdings nicht zu Strukturen gemäß Formel (I) führt;
- R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können;

WO 02/077060

5

PCT/EP02/03221

- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, oder 4, bevorzugt 0, 1, oder 2, besonders bevorzugt 1 oder 2;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, oder 3, bevorzugt 0, 1, oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;
- o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, oder 3, bevorzugt 0, 1, oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1,
- und der Maßgabe, daß bei mindestens einer Einheit gemäß Formel (I) mindestens ein Index n und/oder m von 0 verschieden ist.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier noch mal explizit darauf verwiesen, daß sowohl die Struktureinheiten gemäß Formel (I), als auch jene gemäß Formel (II) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R^1 und/oder R^2 vorhanden sein können, bzw. diese auch unterschiedliche Stellungen auf den jeweils beiden Seiten haben können.

Die Synthese der entsprechenden Monomeren ist z. B. in den oben bereits genannten Anmeldeschriften und Patenten ausführlich beschrieben.

So können beispielsweise Monomere, die dann im Polymer Strukturen gemäß Formel (I) ergeben, gemäß EP 676.461, EP 707.020, EP 894.107 und den darin zitierten Literaturstellen synthetisiert werden.

Des weiteren können beispielsweise Monomere, die dann im Polymer Strukturen gemäß Formel (II) ergeben, gemäß EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22026 und den darin zitierten Literaturstellen synthetisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen v. a. gegenüber den o. g. Poly-Spirobifluorenen (welche zwar Einheiten gemäß Formel (I), nicht aber solche gemäß Formel (II) enthalten) und Polyfluorenen (welche nur Einheiten gemäß Formel (I), nicht aber solche gemäß Formel (I) enthalten) folgende Vorteile auf:

- (1) Es wurde überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäßen Polymere (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Struktur) höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung aufweisen (vgl. z. B. die Daten für das erfindungsgemäße Polymer P3 mit denjenigen der Vergleichspolymere V1 und V6; analoger Vergleich für P8 mit V2; siehe Beispiele, Tabelle in Teil B).

WO 02/077060

6

PCT/EP02/03221

- 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.) sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.
- (2) Des Weiteren hat sich auch überraschend gezeigt, daß wiederum im direkten Vergleich die erfindungsgemäßen Polymere höhere operative Lebensdauern aufweisen (vgl. w. o. die Daten für das erfindungsgemäße Polymer P3 mit denjenigen der Vergleichspolymere V1 und V6; analoger Vergleich für P8 mit V2; siehe Beispiele, Tabelle in Teil B).
- (3) Auch vom Löslichkeitsverhalten (z. B. Gelierungstemperatur bei gegebener Konzentration, Viskosität bei gegebener Konzentration) sind die erfindungsgemäßen Polymere den bekannten Polymeren gleichwertig bzw. überlegen (vgl. z. B. die Daten für das erfindungsgemäße Polymer P8 mit denjenigen des Vergleichspolymers V2; analoger Vergleich für P1 bzw. P3 mit V1 und V6; analoger Vergleich für P6 mit V5; siehe Beispiele, Tabelle in Teil B).
- (4) Die Zugänglichkeit und die Erzielbarkeit von Farben ist bei den erfindungsgemäßen Polymeren gleichwertig zum Stand der Technik. Dies stellt somit zwar keinen Vorteil dar, die genannten Vorteile unter (1) bis (3) zeitigen aber auch keine negativen Auswirkung, was ja häufig bei technischen Optimierungen eintritt.

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

Die nötige Löslichkeit wird v. a. durch die Substituenten R^1 , R^3 und/oder R^4 gewährleistet. Falls Substituenten R^2 vorhanden sind, tragen auch diese zur Löslichkeit bei.

Um ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten ist es nötig, daß im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch noch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber durchaus bedeuten, daß ein gewisser Anteil von

WO 02/077060

7

PCT/EP02/03221

Wiederholeinheiten, sowohl solche gemäß Formel (I) oder (II) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten tragen.

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

Nicht-aromatische C-Atome sind, wie in der Beschreibung für bspw. R^1 , in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere bei denen für das Symbol X = C-H oder C- R^1 gilt.

Des weiteren bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere bei denen das Symbol Z für eine chemische Einfachbindung steht.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert ist.

Besonders bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert ist;

n ist gleich oder verschieden 1 oder 2.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

8

Aryloxygruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder CN;

o, m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

Besonders bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können;

o, m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für mindestens 50%, bevorzugt für mindestens 70%, ganz besonders bevorzugt für mindestens 90% aller im Polymer vorhandenen Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) und (II) gilt, daß o und m gleich 0 ist.

Des weiteren bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^3, R^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können.

Besonders bevorzugt sind hierbei erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^3, R^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können.

Ganz besonders bevorzugt sind hierbei erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^3, R^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können und bei denen jeweils an einer Einheit gemäß Formel (II) die Substituenten R^3 und R^4 voneinander unterschiedlich sind.

Unterschiedlich sind hierbei auch schon Substituenten, die zwar gleiche

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

9

Arylgruppen aufweisen, aber unterschiedliche Reste R^1 tragen, bzw. diese in unterschiedlichen Stellung tragen.

Gerade diese letzte Bevorzugung führt zu einer enormen Verbesserung der Lösungseigenschaften, ohne gleichzeitig morphologische Eigenschaften zu verschlechtern.

Die erfindungsgemäßen Polymere per se sind bereits Copolymere, die mindestens zwei verschiedene Wiederholeinheiten (Formel (I) und Formel (II)) besitzen. Darüber hinaus sind auch Copolymere bevorzugt, die noch weitere, andere Wiederholeinheiten besitzen, die andere Strukturen als diejenigen gemäß Formel (I) oder (II) aufweisen. Derartige weitere Strukturen werden unten noch näher erläutert. Die erfindungsgemäßen Copolymeren können nun statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen, oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen.

Es sind aber auch erfindungsgemäße Copolymere bevorzugt, die ein oder mehrere verschiedene Strukturen gemäß Formel (I) und ein oder mehrere verschiedene Strukturen gemäß Formel (II) aufweisen.

Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe etc. eingestellt werden.

Bevorzugte Copolymere, die noch weitere Strukturelemente neben denen gemäß Formel (I) und Formel (II) enthalten, sind solche, bei denen mindestens ein weiteres Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist.

Im Sinne dieses Anmeldetextes soll unter solchen Strukturelementen folgendes verstanden werden: würde man aus diesen Strukturelementen HOMOPOLYMERE oder -OLIGOMERE erzeugen, hätten diese – zumindest für einen Ladungsträger, d. h. entweder Elektronen oder Löcher – eine höhere Ladungsträgermobilität, wie dies bei einem erfindungsgemäßen Polymer, welches ausschließlich aus Strukturelementen gemäß Formeln (I) und Formeln (II) besteht, der Fall ist.

Bevorzugt ist die Ladungsträgerbeweglichkeit (gemessen in $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) mindestens einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens einen Faktor 50 größer.

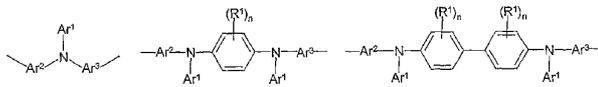
WO 02/077060

10

PCT/EP02/03221

Strukturelemente, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenyldiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenderivate, Benzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolderivate, Furanderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen, mit hochliegenden HOMO (HOMO = höchstliegendes besetztes Molekülorbital); bevorzugt haben diese Heterocyclen ein HOMO bei weniger als 6.0 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

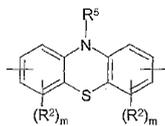
Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (III) bis (XIX) enthalten. Der Anteil dieser Strukturelemente ist dabei mindestens 1%, bevorzugt mindestens 5%. Der maximale Anteil ist dabei höchstens 70%, bevorzugt höchstens 50%. Auch diese Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.



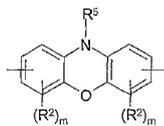
Formel (III)

Formel (IV)

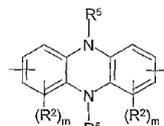
Formel (V)



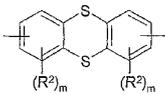
Formel (VI)



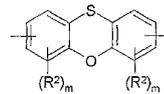
Formel (VII)



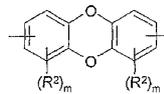
Formel (VIII)



Formel (IX)



Formel (X)

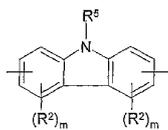


Formel (XI)

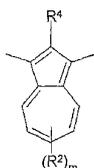
WO 02/077060

11

PCT/EP02/03221



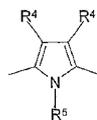
Formel (XII)



Formel (XIII)



Formel (XIV)



Formel (XV)



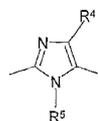
Formel (XVI)



Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)

wobei die Symbole R^1 bis R^5 und die Indizes n und m die unter Formel (I) und Formel (II) genannten Bedeutungen haben, und die weiteren Symbole Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 40 C-Atomen, welche auch mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein können, sind.

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 sind dabei bevorzugt substituierte oder unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, welche 6 bis 20 C-Atome aufweisen, besonders bevorzugt entsprechende Benzol-, Naphthalin-, Anthracen-, Pyren- oder Perylenderivate.

Die Art des Einbaus dieser Strukturen ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (III) bis (V) und Formeln (XIII) bis (XIX)). Bei anderen Strukturen sind jeweils mehrere Möglichkeiten erfindungsgemäß. Allerdings gibt es bei diesen auch bevorzugte Einbauweisen:

So ist bei den N-haltigen tricyclischen Heterocyclen (Formeln (VI) bis Formel (VIII)) jeweils die Verknüpfung via C-Atomen in para-Stellung zum Stickstoff (d. h. bei Phenothiazin- und Phenoxazinderivaten: 3,7-Position; bei Dihydrophenazinderivaten: 2,7- bzw. 3,7-Position) bevorzugt. Analoges gilt auch bei Carbazolderivaten (Formel (XII)). Für die O- und/oder S-haltigen Tricyclen (Formeln

(IX) bis (XI) sind hingegen sowohl ortho- bzw. para-Positionen zu einem der Heteroatome bevorzugt.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (III), Formel (IV) und Formel (V) können beispielsweise gemäß WO98/06773 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (VI), Formel (VII) und Formel (VIII) können beispielsweise gemäß M. Jovanovic et al., *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1905 und H. J. Shine et al., *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3310 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (IX) und Formel (X) können beispielsweise gemäß J. Lovell et al., *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4745, US-A- 4.505.841 und den darin genannten Literaturstellen synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XI) können beispielsweise gemäß A. D. Kuntsevich et al., *Zh. Obshch. Khim.* **1994**, *64*, 1722 und A. D. Kuntsevich et al., *Dokl. Akad. Nauk* **1993**, *332*, 461 synthetisiert werden.

Halogenierte Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XII) sind in großer Breite in der Literatur bekannt und teilweise sogar kommerziell verfügbar. Eine Aufzählung aller möglichen Verfahren würde den Rahmen dieser Anmeldeschrift sprengen.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XIII) können beispielsweise gemäß R. H. Mitchell et al., *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29*, 715 synthetisiert werden.

Halogenierte Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XIV) sind in großer Breite in der Literatur bekannt und teilweise sogar kommerziell verfügbar. Eine Aufzählung aller möglichen Verfahren würde den Rahmen dieser Anmeldeschrift sprengen.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XV) können beispielsweise gemäß H. M. Gilow et al., *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2221 und G. A. Cordell, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3161 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XVI) können beispielsweise gemäß M. A. Keegstra et al., *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 3371 und R. Sornay et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *3*, 990 synthetisiert werden und sind teilweise auch kommerziell verfügbar.

WO 02/077060

13

PCT/EP02/03221

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XVII) sind teilweise kommerziell verfügbar.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XVIII) können beispielsweise gemäß JP 63-250385 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XIX) können beispielsweise gemäß M. El Borai et al., *Pol. J. Chem.* **1981**, 55, 1659 synthetisiert werden und sind teilweise auch kommerziell verfügbar.

In den hier aufgeführten Literaturstellen zur Synthese von Monomeren, die im Polymer Strukturen gemäß den Formeln (III) bis (XIX) geben, wird hauptsächlich die Synthese von Halogenderivaten, bevorzugt von Brom-derivaten beschrieben. Davon ausgehend, ist es für den Fachmann leicht z. B. Boronsäurederivate bzw. Stannate herzustellen. Dies kann beispielsweise durch Metallierung (z. B. mit Mg (Grignard-Reaktion) oder Li (z. B. durch Bu-Li)) und anschließender Umsetzung mit entsprechenden Bor- oder Zinnderivaten, wie z. B. Borsäuretrialkylestern oder Trialkylzinnhalogeniden geschehen. Es ist aber natürlich auch möglich, Boronsäurederivate aus den entsprechenden Bromiden unter Übergangsmetall-Katalyse und Einsatz von Diboranen zu erzeugen. Weitere literaturbekannte Verfahren sind sehr vielfältig und können vom Fachmann natürlich ebenso verwendet werden.

Strukturelemente, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate, Phenazinderivate und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen, mit niedrigliegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); bevorzugt haben diese Heterocyclen ein LUMO von mehr als 2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als 3.0 eV.

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) enthalten. Der Anteil dieser Strukturelemente ist dabei mindestens 1%, bevorzugt mindestens 5%. Der maximale Anteil ist dabei höchstens 70%, bevorzugt höchstens 50%. Auch diese

WO 02/077060

14

PCT/EP02/03221

Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.



Formel (XX)



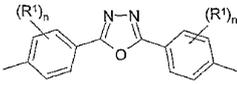
Formel (XXI)



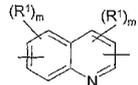
Formel (XXII)



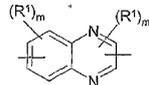
Formel (XXIII)



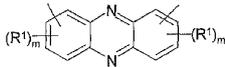
Formel (XXIV)



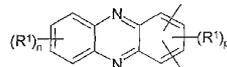
Formel (XXV)



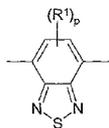
Formel (XXVI)



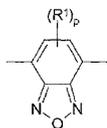
Formel (XXVII)



Formel (XXVIII)



Formel (XXIX)



Formel (XXX)

wobei das Symbol R^1 und die Indizes n und m die unter Formel (I) und Formel (II) genannten Bedeutungen haben, und der Index

p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1 bedeutet.

Die Art des Einbaus dieser Strukturen ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (XXIV), (XXIX) und (XXX)). Bei anderen Strukturen sind jeweils mehrere Möglichkeiten erfindungsgemäß. Allerdings gibt es bei diesen auch bevorzugte Einbauweisen:

WO 02/077060

15

PCT/EP02/03221

So ist bei Pyridinderivaten die Verknüpfung via 2,5- bzw. 2,6-Position, bei Pyrazin- und Pyrimidinderivaten diejenige via 2,5-Position und bei Pyridazinderivaten diejenige via 3,6-Position bevorzugt.

Bei den bicyclischen Heterocyclen sind in der Regel mehrere Verknüpfungen möglich und auch bevorzugt. Bei Chinoxalin ist jedoch diejenige via 5,8-Position eindeutig bevorzugt.

Bei Phenazin kann es nun – wie angedeutet – sowohl bevorzugt sein, daß die Verknüpfung via die beiden äußeren Ringe erfolgt, oder daß nur an einem Ring eingebaut wird. Bevorzugte Positionen sind dadurch der Einbau am 1,4- bzw. 2,3- bzw. 2,7- bzw. 3,7-Kohlenstoffatom.

Die Chemie von Pyridinderivaten (XX) ist sehr ausführlich untersucht. So ist die Darstellung von 2,5- und 2,6-Dihalogenpyridinen ebenfalls bekannt. Es sei hier auf die zahlreichen Standardwerke der Heterocyclen Chemie verwiesen. Darüber hinaus sind etliche der Verbindungen auch kommerziell verfügbar.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXI) können beispielsweise gemäß Arantz et al., *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1889 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXII) können beispielsweise gemäß Pedrali et al., *J. Org. Synth.* **1958**, 23, 778 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXIII) können beispielsweise gemäß Ellingson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2798 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXIV) können beispielsweise gemäß Stolle et al., *J. Prakt. Chem.* **1904**, 69, 480 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXV) können beispielsweise gemäß Metzger, *Chem. Ber.* **1884**, 17, 187 und A. I. Tochilkin et al., *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl)* **1988**, 892 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXVI) können beispielsweise gemäß Calhane et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1899**, 22, 457 und T. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3930 synthetisiert werden.

WO 02/077060

16

PCT/EP02/03221

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXVII) und (XXVIII) können beispielsweise gemäß L. Horner et al., *J. Liebigs Ann. Chem.*, **1955**, 597, 1 und P. R. Buckland et al., *J. Chem. Res. Miniprint* **1981**, 12, 4201 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXIX) können beispielsweise gemäß K. Pilgram et al., *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 629 und WO 00/55927 synthetisiert werden.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (XXX) können beispielsweise gemäß Hammick et al., *J. Chem. Soc.* **1931**, 3308 und K. Pilgram et al., *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, 11, 813 synthetisiert werden.

Auch in den hier aufgeführten Literaturstellen zur Synthese von Monomeren, die im Polymer Strukturen gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) geben, wird hauptsächlich die Synthese von Halogenderivaten, bevorzugt von Brom-derivaten beschrieben.

Davon ausgehend, kann der Fachmann, wie auch oben bei den die Lochmobilität erhöhenden Einheiten beschrieben, weitere Umwandlungen, z. B. zu Boronsäurederivaten oder Stannaten, vornehmen.

Bevorzugt sind weiterhin auch erfindungsgemäße Polymere, bei denen sowohl Einheiten, welche die Lochbeweglichkeit, als auch solche, welche die Elektronenbeweglichkeit erhöhen, enthalten sind.

Besonders bevorzugt sind demgemäß erfindungsgemäße Polymere, die sowohl ein oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (III) bis (XIX), als auch ein oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) enthalten.

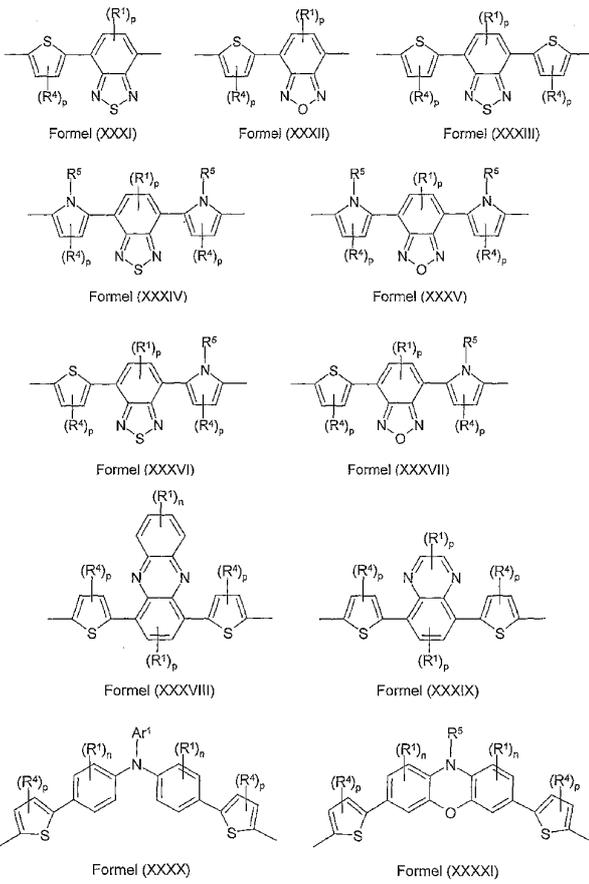
Dabei sollen weiterhin die o. g. Grenzen für den jeweiligen Anteil gelten.

Es kann dabei ganz besonders bevorzugt sein, daß man in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten hat, in denen Lochbeweglichkeit- und Elektronenbeweglichkeit-erhöhende Strukturen direkt aufeinanderfolgen bzw. sich abwechseln, wie dies beispielsweise für die Formeln (XXXI) bis (XXXV) der Fall ist:

WO 02/077060

17

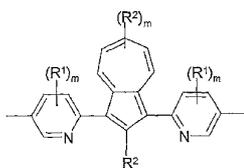
PCT/EP02/03221



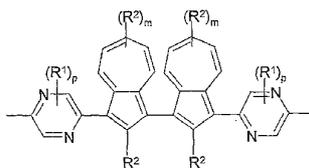
WO 02/077060

18

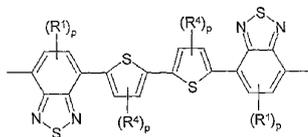
PCT/EP02/03221



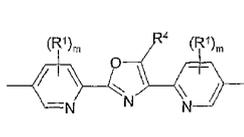
Formel (XXXXII)



Formel (XXXXIII)



Formel (XXXXIV)



Formel (XXXXV)

Monomere gemäß den Formeln (XXXI) bis (XXXXV) lassen sich gemäß den für die Formeln (III) bis (XXX) gemachten Angaben durch entsprechende Kombination der entsprechenden Vorstufen synthetisieren. Es sei auch darauf verwiesen, daß zumindest einige Synthesebeispiele in den oben bereits genannten Anmeldungen WO 00/46321 und WO 00/55927 aufgeführt sind. Weiterhin wird auch beispielsweise in H. A. M. Mullekom et al., *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 1235 von derartigen Strukturen berichtet. Es sei darauf verwiesen, daß die Strukturen gemäß den Formeln (XXXI) bis (XXXXV) keineswegs die Erfindung darauf begrenzen soll, sondern daß es natürlich für den Fachmann ein leichtes ist, aus den o. g. Strukturen (III) bis (XIX) bzw. (XX) bis (XXX) geeignete Kombinationen zu synthetisieren und diese in die erfindungsgemäßen Polymere zu inkorporieren.

Bevorzugte Copolymere, die noch weitere Strukturelemente neben denen gemäß Formel (I) und Formel (II) enthalten, sind des weiteren solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder andere eine konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fällt, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nicht oder nur wenig beeinflusst. Derartige Strukturelemente können die Morphologie, aber

WO 02/077060

19

PCT/EP02/03221

auch in besonderem Maße die Emissionsfarbe der resultierende Polymere beeinflussen.

Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen, die 6 bis 40 C-Atome aufweisen oder auch Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R¹ substituiert sein können.

Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyren-, 3,9- oder 3,10- Perylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthren-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilben- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivate.

Derartige Strukturen sind vielfach in der Literatur bekannt und zum großen Teil auch kommerziell verfügbar. Eine Aufzählung aller möglichen Synthesevarianten würde den Rahmen dieser Anmeldeschrift deutlich sprengen.

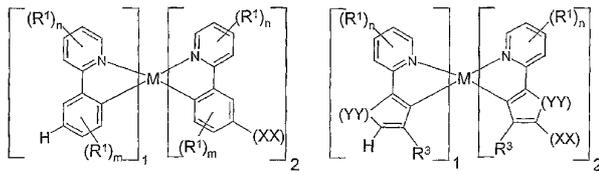
Bevorzugte Copolymere, die noch weitere Strukturelemente neben denen gemäß Formel (I) und Formel (II) enthalten, sind des weiteren auch noch solche, die metallorganische Komplexe in die Hauptkette inkorporiert haben. Besonders bevorzugt sind dabei Komplexe der d-Übergangsmetalle, ganz besonders solche der höheren Metalle der Eisen-, Cobalt- und Nickeltriade, d. h. Komplexe von Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin. Derartige Komplexe sind häufig in der Lage, aus angeregten Triplett-Zuständen Licht zu emittieren, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Die Verwendung derartiger Komplexe in niedermolekularen OLEDs ist beispielsweise in M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, **1999**, 75, 4-6 beschrieben. Über den Einbau dieser Verbindungen in Polymere wurde bislang noch nichts berichtet. Entsprechende Monomere sind in der noch nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10109027.7 beschrieben. Derartige Strukturelemente können die Morphologie aber auch in besonderem Maße die Emissionsfarbe und die Energieeffizienz der resultierende Polymere beeinflussen.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Komplexe, die in erfindungsgemäße Polymere eingebaut werden können, seien hier die Verbindungen gemäß den Formeln (XXXXVI) bis (XXXXIX) genannt.

WO 02/077060

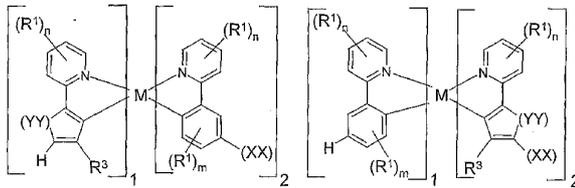
20

PCT/EP02/03221



Formel (XXXXVI)

Formel (XXXXVII)



Formel (XXXXVIII)

Formel (XXXXIX)

In diesen Formeln haben die Symbol R^1 und R^3 und die Indices n und m die unter den Formeln (I) und (II) genannten Bedeutungen.

M entspricht Rh oder Ir

XX entspricht der Verknüpfungsstelle im Polymer

YY ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S oder Se.

Die Herstellung entsprechender Monomere ist in der o. g. nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10109027.7 ausgeführt; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet.

Die erfindungsgemäßen Polymere werden nun in der Regel durch Polymerisation von zwei oder mehreren Monomeren, von den mindestens eines anschließend Strukturen der Formel (I) und mindestens ein weiteres solche der Formel (II) ergibt, hergestellt.

Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell relativ viele Verschiedene, es haben sich jedoch die im folgenden aufgeführten Typen

besonders bewährt. Grundsätzlich ergeben all diese Reaktionstypen C-C-Verknüpfungen:

- (A) Polymerisation gemäß SUZUKI: Hierbei werden als Monomere zum einen Bishalogenide, zum anderen Bisboronsäuren und entsprechende -derivate, oder entsprechende Monohalogenid-monoboronsäurederivate, eingesetzt und unter Palladiumkatalyse, in Anwesenheit von Lösemitteln und basischen Bedingungen gekuppelt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits vielfach beschrieben. Es gibt eine ganze Reihe von Vorschlägen, wie derartige Reaktionen effizient ablaufen und zu hochmolekularen Polymeren führen; diese sind u. a. in den folgenden Stellen aufgeführt: (i) EP 707.020, (ii) EP 842.208, (iii) EP 1.025.142, (iv) WO 00/53656, und (v) in den darin zitierten Literaturstellen. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.
- (B) Polymerisationen gemäß YAMAMOTO: Hierbei werden als Monomere ausschließlich Bishalogenide verwendet. Diese werden in Anwesenheit von Lösemitteln, einer Nickel-Verbindung, einer Base und gegebenenfalls eines Reduktionsmittels sowie weiterer Liganden durchgeführt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits öfters beschrieben. Es gibt einige Vorschläge, wie derartige Reaktionen effizient ablaufen und zu hochmolekularen Polymeren führen; diese sind u. a. in den folgenden Stellen aufgeführt: (i) M. Ueda et al., *Macromolecules*, **1991**, *24*, 2694, (ii) T. Yamamoto et al., *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214, (iii) T. Yamamoto et al., *Synth. Met.* **1995**, *69*, 529-31, (iv) T. Yamamoto et al., *J. Organometallic Chem.* **1992**, *428*, 223, (v) I. Colon et al., *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.* **1990**, *28*, 367, (vi) T. Yamamoto et al., *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 341. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.
- (C) Polymerisationen gemäß STILLE: Hierbei werden als Monomere zum einen Bishalogenide, zum anderen Bisstannate, oder entsprechende Monohalogenid-monostannate, eingesetzt und unter Palladiumkatalyse, in Anwesenheit von Lösemitteln und basischen Bedingungen gekuppelt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits beschrieben. Es gibt hier allerdings noch nicht so weite Ausarbeitungen, wie dies im Falle der SUZUKI- oder YAMAMOTO-Kupplung der Fall ist. Ein konjugiertes Polymer, welches

durch STILLE-Kupplung erhalten wurde, wird z. B. in W. Schorf et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 889 beschrieben. Eine Übersicht über die Möglichkeiten und die Schwierigkeiten der STILLE-Reaktion gibt u. a. V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott (Hers.) "**The Stille Reaction**" **1998**, Verlag: Wiley, New York, N. Y. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

Nach der durchgeführten Polymerisation (Polykondensation) müssen die synthetisierten Polymere zunächst vom Reaktionsmedium abgetrennt werden. Dies geschieht in der Regel durch Ausfällen in einem Nicht-Lösemittel. Anschließend müssen die erhaltenen Polymere aufgereinigt werden, da gerade der Gehalt an organischen niedermolekularen Verunreinigungen und auch der Ionengehalt bzw. Gehalt an sonstigen anorganischen Verunreinigungen teilweise sehr starke Auswirkungen auf die Anwendungseigenschaften der Polymere in PLEDs haben. So können niedermolekulare Bestandteile zum einen die Effizienz erheblich absenken, aber auch die operative Lebensdauer dramatisch verschlechtern. Analoges gilt für die Anwesenheit von anorganischen Verunreinigungen.

Geeignete Reinigungsverfahren sind zum einen Umfällvorgänge, bei denen das Polymer mehrfach gelöst und in einem Nicht-Lösemittel gefällt wird. Es ist dabei sinnvoll, die Polymerlösung über einen Filter zu geben, um von ungelösten Bestandteilen (vernetzten Gelpartikeln) und auch Staubpartikeln abzutrennen. Eine weitere Möglichkeit ist das Verwenden von Ionenaustauschern, um den Gehalt an Ionen zu erniedrigen. Hierbei kann auch das Ausrühren einer Polymerlösung mit einer wässrigen Lösung, welche z. B. chelatierende Liganden enthält, helfen. Auch weitere organische oder anorganische Extraktionsverfahren, z. B. mit Lösemittel / Nicht-Lösemittelgemischen, oder mit überkritischem CO₂ können hier deutliche Verbesserungen bringen.

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Polymere können nun in PLEDs verwendet werden. Dazu wird in der Regel folgendes allgemeine Verfahren verwendet, daß natürlich für den Einzelfall dann entsprechend anzupassen ist:

- Ein Substrat (z. B. Glas oder auch ein Kunststoff, wie speziell behandeltes PET) wird mit einem transparenten Anodenmaterial beschichtet (beispielsweise

Indium-Zinn-Oxid, ITO); anschließend wird die Anode (z. B. photolithografisch) der gewünschten Anwendung gemäß strukturiert und verschaltet. Es kann hier auch sein, daß das ganze Substrat und die entsprechende Verschaltung zunächst über einen recht aufwendigen Prozeß erzeugt wird, um dadurch eine sogenannte Aktiv-Matrix-Steuerung zu ermöglichen.

- Anschließend wird entweder vollflächig, oder nur auf die aktiven (= anodischen) Stellen i. d. R. zunächst ein leitfähiges Polymer, z. B. ein dotiertes Polythiophen- oder Polyanilinderivat, aufgebracht. Dies erfolgt in aller Regel durch Beschichtungsverfahren, welche eine Dispersion des entsprechenden Polymers aufbringen. Hierzu eignen sich prinzipiell die weiter unten für das lichtemittierende Polymer beschriebenen Verfahren. Die Schichtdicke dieser Polymerlage kann in weiten Bereichen variieren, wird aber für die praktische Anwendung im Bereich zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 500 nm liegen.
- Darauf bringt man dann, je nach Anwendung, eine Lösung eines erfindungsgemäßen Polymers auf. Für mehr- oder vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) werden dann mehrere verschiedene Lösungen in verschiedenen Regionen aufgebracht, um entsprechende Farben zu erzeugen. Die erfindungsgemäßen Polymeren werden dazu zunächst einzeln (es kann auch empfehlenswert sein, Blends von zwei oder mehr Polymeren zu verwenden) in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und schließlich filtriert. Da die organischen Polymere und v. a. die Zwischenschichten (Interface) in der PLED teilweise extrem durch Sauerstoff oder andere Luftbestandteile beeinflusst werden, empfiehlt es sich, diese Operation unter Schutzgas durchzuführen. Als Lösemittel eignen sich aromatische Flüssigkeiten wie beispielsweise Toluol, Xylol, Anisol, Chlorbenzol, aber auch andere, wie beispielsweise cyclische Ether (z. B. Dioxan, Methyldioxan) oder auch Amide, wie beispielsweise NMP oder DMF, aber auch Lösemittelgemische, wie diese in der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10111633.0 beschrieben werden. Mit diesen Lösungen können nun die vorher beschriebenen Träger beschichtet werden, und zwar entweder ganzflächig z. B. durch Spin-Coat-Verfahren oder Rackel-Techniken, oder aber auch aufgelöst durch Druckverfahren, wie

Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Screen-Printing-Verfahren, Tiefdruckverfahren, und ähnlichen.

- Auf diese Polymerschichten können nun wahlweise noch Elektroneninjektionsmaterialien aufgebracht werden, z. B. durch Aufdampfen, oder auch aus Lösung, durch Methoden, wie diese für die emittierenden Polymere beschrieben wurden. Als Elektroneninjektionsmaterialien können beispielsweise niedermolekulare Verbindungen, wie Triarylboranverbindungen oder auch Aluminium-trishydroxychinolinat (Alq₃), aber auch entsprechende Polymere, wie beispielsweise Poly-pyridinderivate und ähnliche, verwendet werden. Es ist auch möglich, dünne Schichten des emittierenden Polymers durch entsprechendes Dotieren, zu Elektroneninjektionsschichten umzuwandeln.
- Daran anschließend wird eine Kathode aufgedampft. Dies erfolgt i. d. R. durch einen Vakuumprozeß und kann beispielsweise sowohl durch thermisches Bedampfen als auch durch Plasmaspritzen (Sputtern) geschehen. Die Kathode kann dabei vollflächig oder auch durch eine Maske strukturiert aufgebracht werden. Als Kathode werden i. d. R. Metalle mit geringer Austrittsarbeit, z. B. Alkali-, Erdalkali- und f-Übergangsmetalle, wie z. B. Ca, Mg, Sr, Ba, Yb, Sm, oder auch Aluminium, oder auch Legierungen von Metallen, oder auch mehrlagige Strukturen mit verschiedenen Metallen verwendet. Bei letzterem können auch Metalle mitverwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen das Metall und das emittierende Polymer bzw. die Elektroneninjektionsschicht, eine sehr dünne dielektrische Schicht (z. B. LiF oder ähnliches) einzubringen. Die Kathoden sind i. d. R. zwischen 10 und 10000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 1000 nm, dick.
- Anschließend werden die so erzeugten PLEDs bzw. Displays entsprechend angeschlossen und verkapselt um dann getestet oder verwendet zu werden.

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

WO 02/077060

25

PCT/EP02/03221

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als 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 der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

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

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 sein.

PLEDs finden z.B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrolllampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbigen Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends aus erfindungsgemäßen Polymeren in Bezug auf PLEDs und den 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), in Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), für Organische Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

WO 02/077060

26

PCT/EP02/03221

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

Teil A: Synthese der Monomere:**A1: Monomere für Einheiten gemäß Formel (I) (Spiro-Verbindungen)**

Beispiel M1/M2: Herstellung von 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren und 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester

Darstellung von 3,3',4,4'-Tetra(2-methylbutyloxy)biphenyl

229.405 g (696.6 mmol) 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)-1-brombenzol, 215 g (731 mmol) 3,4-Bis(2-methyl-butyl-oxy)benzolboronsäure und 202.1 g (1.462 mol) K_2CO_3 wurden in 800 ml Toluol und 800 ml Wasser suspendiert und es wurde 1 h mit N_2 gesättigt. Anschließend wurde unter Schutzgas 1.74 g (1.505 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ zugegeben. Das trübe, leicht gelbliche Gemisch wurde unter Stickstoff bei Rückfluß für ca. 7h kräftig gerührt. Nach Abkühlen wurde die organische Phase mit 500 ml 1%-iger NaCN Lsg. ausgerührt. Es wurde mit Wasser nachgewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Man erhielt 339 g (679.7 mmol, 98%) eines leicht braunen Öls, welches lt. 1H NMR 97%ig war und direkt in die Folgereaktion eingesetzt wurde. 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 7.05 (s, 2 H, H2/H2'); 7.04 (d, 2 H, H6/H6', J = 8.5); 6.91 (d, 2 H, H5/H5', J = 8.6); 3.94-3.77 (m, 8H, OCH_2); 1.98-1.82 (m, 4H, H-C); 1.68-1.58 (m, 4H, CH_2); 1.39-1.25 (m, 4H, CH_2); 1.07-0.93 (m, 24 H, 8 x CH_3).

Herstellung von 2-Bromo-4,5,3',4'-tetra(2-methylbutyloxy)biphenyl

339 g (679.7) mmol 3,3',4,4'-Tetra(2-methylbutyloxy)biphenyl wurden in 800ml Essigester gelöst. Dann wurde unter Schutzgas, Lichtausschluß und Kühlung auf 0-5°C 120.98 g (679.7 mmol) N-Bromsuccinimid innerhalb von 15 Minuten als Feststoff zugegeben. Die Suspension wurde unter Schutzgasüberlagerung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann bei Raumtemperatur für 4 Stunden kräftig gerührt. Es wurden 500 ml Essigester und 300 ml Wasser zugefügt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 100 ml Essigester extrahiert.

WO 02/077060

27

PCT/EP02/03221

Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das erhaltene Öl wurde mit Hexan durch Kieselgel filtriert. Man erhielt nach Abziehen des Lösungsmittels 361.2 g (625.3 mmol, 92%) 2-Bromo-4,5,3',4'-tetra(2-methylbutyloxy)biphenyl als farbloses Öl. 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 7.10 (s, 1 H, H6); 6.93 (d, 1 H, H6', J = 1.3 Hz); 6.88 (s, 1H, H3); 6.87 (d, 1H, H5', J = 1.4 Hz); 6.38 (s, 1H, H2'); 3.92-3.73 (m, 8H, OCH_2); 1.98-1.84 (m, 4H, H-C); 1.68-1.54 (m, 4H, CH_2); 1.37-1.25 (m, 4H, CH_2); 1.08-0.91 (m, 24 H, 8 x CH_3).

Herstellung von 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (M1)

360 g (623.2 mmol) 2-Bromo-4,5,3',4'-tetra(2-methylbutyloxy)biphenyl wurden in 400 ml destilliertem THF gelöst. 15.59 g (641.89 mmol, 1.03eq) Magnesiumspäne sowie einige Kristalle Iod wurden unter N_2 vorgelegt. Es wurde kurz erhitzt und 10% der Eduktmenge in THF wurde zugegeben. Nach dem Anspringen der Reaktion gab man den Rest so zu, daß das Reaktionsgemisch ohne weitere Wärmezuführung von selbst am Rückfluß siedete (eine Stunde). Man ließ weitere 2 Stunden refluxieren und gab danach noch weitere 100 ml destilliertes THF zu.

Eine Suspension von 210.64 g (623.2 mmol) 2,7-Dibromfluoren-9-on in 800 ml destilliertem THF wurde auf 0°C abgekühlt. Die Grignardlösung wurde nun bei einer Temperatur von 0-5°C zu der Suspension getropft. Anschließend wurde für 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu dem Reaktionsgemisch eine Mischung aus 755 ml Eiswasser und 41.7ml HCl (37%ig) gegeben und 30 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde zuerst mit $NaHCO_3$ Lösung (2 x 30 ml), danach mit Wasser (2 x 100 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Man erhielt 530 g eines hellbraunes Öls, welches sofort weiter umgesetzt wurde.

Es wurde mit 1250 ml Essigsäure und 18.5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten wurde noch 200 ml Essigsäure zugegeben. Nach 2 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und erst mit 200 ml Essigsäure, dann mit 200 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wurde mit Methanol ausgerührt und über Nacht bei 40°C im Trockenschrank getrocknet.

WO 02/077060

28

PCT/EP02/03221

Der Feststoff wurde 2 x aus 2-Butanon umkristallisiert. Man erhielt 329.7 g (402.7 mmol, 64%) 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren als farblosen Feststoff, welcher lt. HPLC (Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6 x 75mm, 90% Methanol/10% THF, 1ml/min, UV Detektion 230-330 nm) eine Reinheit von >99.8% aufwies.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.64 (d, 2 H, H4/5, J = 8.0 Hz); 7.47 (dd, 2 H, H3/6, J = 8.0, 1.9 Hz); 7.19 (d, 2H, H1/8, J ~ 1.5 Hz); 6.85 (s, 2H, H4'/5'); 6.12 (s, 2H, H1'/8'); 3.97-3.83 (m, 4H, 2 x OCH₂); 3.58-3.45 (m, 4H, 2 x OCH₂); 2.02-1.89 (m, 2H, H-C); 1.80-1.70 (m, 2H, H-C); 1.68-1.59 (m, 2H, CH₂); 1.53-1.42 (m, 2H, CH₂); 1.39-1.26 (m, 2H, CH₂); 1.22-1.10 (m, 2H, CH₂); 1.08 (d, 6H, 2 x CH₃, J = 6.7 Hz); 0.95 (pt, 6H, 2 x CH₃, J = 7.4 Hz); 0.93 (d, 6H, 2 x CH₃, J = 6.9 Hz); 0.86 (pt, 6H, 2 x CH₃, J = 7.4 Hz).

Herstellung von 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (M2)

150 g (183 mmol) 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren wurden in 500 ml destilliertem THF gelöst. 11.2 g (458 mmol) Magnesiumspäne wurden unter Argon mit etwas Iod versetzt, kurz erhitzt und mit 5% der Eduktlösung versetzt. Nachdem der Grignard angesprungen war, wurde die restliche Menge so zugetropft, daß das Lösungsmittel von selbst siedete. Nach beendeter Zugabe erhitzte man noch 3 Stunden unter Rückfluß und kühlte dann auf Raumtemperatur. Man löste 47.6 g (458 mmol, 51.2 ml) Borsäuretrimethylester in 300 ml THF und kühlte anschließend auf -78°C. Dann wurde die Grignardlösung zugetropft, wobei -60°C nicht überschritten wurde. Man ließ über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und versetzte die Suspension mit 250 ml Essigester. Anschließend wurden 600 g Eiswasser und 15 ml konzentrierte H₂SO₄ zugegeben und 1 Stunde gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit 300 ml Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

Der Feststoff wurde in 600 ml Chloroform gelöst, 31.7 ml (563 mmol) Ethylenglycol und 1.5 ml konzentrierte H₂SO₄ wurden zugegeben und insgesamt 10 h mit einem Wasserabscheider zum Rückfluß erhitzt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt.

WO 02/077060

29

PCT/EP02/03221

Die Substanz wurde in einem Gemisch aus 60 ml Wasser und 540 ml Ethylenglycol suspendiert und eine Stunde gerührt.

Man filtrierte ab und wusch den Rückstand mit Methyl-*t*-butylether nach. Die Substanz wurde in 500 ml Methyl-*t*-butylether suspendiert und 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Man ließ über Nacht stehen, filtrierte ab und wusch mit Methyl-*t*-butylether nach. Es wurde erneut in 500 ml Methyl-*t*-butylether suspendiert und 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Man ließ über Nacht stehen, filtrierte ab und wusch mit Methyl-*t*-butylether nach. Man erhielt nach Trocknung im Vakuum 85.73 g (107.1 mmol, 58%) 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboron-säureethylen-glycolester als weißen Feststoff, welcher lt. HPLC (Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6 x 75mm, 98% Acetonitril/2% Ethylenglycol, 1ml/min, UV Detektion 230-330 nm) eine Reinheit von > 99.8% aufwies.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.56 (d, 2 H, H4/5, J = 7.4 Hz); 7.82 (d, 2 H, H3/6, J = 7.6 Hz); 7.20 (s, 2H, H1/8); 7.17 (s, 2H, H4'/5'); 6.07 (br. s, 2H, H1'/8'); 4.27 (s, 8H, Ethylenglycol); 3.97-3.85 (m, 4H, 2 x OCH₂); 3.53-3.38 (m, 4H, 2 x OCH₂); 2.00-1.89 (m, 2H, C-H); 1.92-1.60 (m, 4H, C-H, CH₂); 1.48-1.38 (m, 2H, CH₂); 1.35-1.27 (m, 2H, CH₂); 1.17-1.07 (m, 2H, CH₂); 1.07 (d, 6H, 2 x CH₃, J = 6.7 Hz); 0.97 (t, 6H, 2 x CH₃, J = 7.5 Hz); 0.93 (d, 6H, 2 x CH₃, J = 6.7 Hz); 0.82 (t, 6H, 2 x CH₃, J = 7.4 Hz).

Herstellung von 2,7-Dibrom-2',7'-di-tert-butyl-spirobifluoren (M3)

200 g (579.1 mmol) 2-Brom-4,4'-di-tert-butyl-biphenyl (die Herstellung dieser Verbindung ist in Org. Prep. Proced. Int. **1983**, *15*, 271 sowie in J. Org. Chem. **1979**, *44*, 3037 beschrieben) wurden in 400 ml destilliertem THF gelöst. 14.55 g (598.5 mmol) Magnesiumspäne sowie einige Kristalle Iod wurden vorgelegt. Es wurde kurz erhitzt und danach wurde 5% der Eduktmenge in THF zugegeben. Nach dem Anspringen der Reaktion gab man den Rest so zu, daß das Reaktionsgemisch ohne weitere Wärmezuführung von selbst am Rückfluß siedete (eine Stunde). Man ließ danach 2 Stunden refluxieren und dekantierte vom verbliebenen Magnesium ab. Man kühlte auf 0 °C ab und tropfte unter heftigem Rühren innerhalb von 40 Minuten eine Suspension von 195.75 g (579.1 mmol) 2,7-Dibromfluoren-9-on in 1 L THF zu. Das Eisbad wurde entfernt und dann wurde 90 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 1800 g Eis mit 45 ml konz. HCl aufgegossen und

WO 02/077060

30

PCT/EP02/03221

gerührt bis das Eis geschmolzen war. Die organischen Phasen wurden 2 x mit je 30 ml gesättigter NaHCO_3 , danach 2 x mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhielt 379 g eines hellbraunes Öls, welches direkt weiter umgesetzt wurde.

Dieses Öl wurde mit 800 ml Essigsäure und 9.0 ml konzentrierter Salzsäure unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden wurde abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Essigsäure (200 ml) und Wasser (300 ml) gewaschen. Der Feststoff wurde mit Methanol ausgerührt, abfiltriert und getrocknet. Es wurde zweimal aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Nach Trocknung im Vakuum bei 120°C erhielt man 229 g (390.5 mmol, 67%) 2,7-Dibrom-2',7'-di-tert-butylspirobifluoren als farblosen Feststoff, welcher lt. HPLC (Zorbax SB-C18 3.5 μm , 4.6 x 75mm, 85% Methanol/10% THF/5% Wasser, 1ml/min, UV Detektion 290-320 nm) eine Reinheit von >99.8% aufwies.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 7.70 (dd, 2 H, H4/5, J = 8.1, 0.6 Hz); 7.67 (d, 2 H, H4'/5', J = 8.1 Hz); 7.48 (dd, 2H, H3/H6, J = 8.3, 1.8 Hz); 7.41 (dd, 2H, H3'/H6', J = 8.1, 1.6 Hz); 6.83 (d, 2H, H1/8, J = 1.6 Hz); 6.62 (d, 2H, H1'/8', J = 1.3 Hz); 1.18 (s, 18 H, t-Butyl).

Herstellung von 2,7-Di-t-butyl-2',7'-di(trimethylsilyl)spirobifluoren

50 g (85.2 mmol) 2,7-Dibrom-2',7'-di-t-butylspirobifluoren wurden in 450ml destilliertem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. 85.2 ml (213 mmol) einer 2.5M Lösung von Butyllithium in Hexan wurde langsam zugetropft. Man ließ eine Stunde bei dieser Temperatur rühren; dann wurde eine Lösung von 23.14 g (213 mmol, 27 ml) Chlortrimethylsilan in 50 ml destilliertem THF zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf 400 ml Eiswasser und 7 ml konzentrierte Salzsäure gegossen, die wäßrige Phase wurde noch mit 30 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 100 ml Essigester versetzt und 3x mit je 100 ml NaHCO_3 Lösung gewaschen. Es wurde mit MgSO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand (61.12g) wurde aus Essigester umkristallisiert. Man erhielt 41.82 g (73.0 mmol, 86%) 2,7-Di-t-butyl-2',7'-bis(trimethylsilyl)spirobifluoren als farblosen Feststoff, der lt. ^1H NMR > 99%ig war. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 7.83 (dd, 2 H, H4/5, J = 8.1, 0.7 Hz); 7.72 (d, 2 H, H4'/5', J = 8.0 Hz); 7.51 (dd, 2H, H3/H6, J = 7.5, 1.3 Hz); 7.37 (dd, 2H, H3'/H6', J = 8.0, 1.6

WO 02/077060

31

PCT/EP02/03221

Hz); 6.79 (d, 2H, H1/8, J = 1.6 Hz); 6.72 (d, 2H, H1'/8', J = 1.3 Hz); 1.13 (s, 18 H, t-Butyl); 0.09 (s, 18 H, CH₃-Si).

Herstellung von 2',7'-Di-t-butyl-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester (M4)

30.0 g (52.3 mmol) 2,7-Di-t-butyl-2',7'-bis(trimethylsilyl)spirobifluoren wurden unter N₂ in 100 ml trockenem Methylenchlorid gelöst, auf -78°C gekühlt und mit 39.3 g (157 mmol, 3 eq, 14.8 ml) Bortribromid versetzt. Es wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, mit weiteren 100 ml Methylenchlorid versetzt und auf 500 ml Wasser/40 g NaOH gegossen. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag wurde in 150 ml Chloroform gelöst, mit 10.1 ml (162.9 mmol) Ethylenglycol sowie 0.2 ml konzentrierter H₂SO₄ versetzt und 5 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Der beim Abkühlen entstandene Feststoff wurde abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert. Man erhielt 20.1 g (35.4 mmol, 67%) 2',7'-Di-t-butyl-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester als farblosen Feststoff, welcher laut ¹H NMR eine Reinheit von >99% aufwies.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.90 (dd, 2 H, H4/5, J = 8.1, 0.7 Hz); 7.84 (dd, 2 H, H4'/5', J = 7.5, 1.0 Hz); 7.66 (d, 2H, H3/H6, J = 8.0 Hz); 7.33 (dd, 2H, H3'/H6', J = 8.0, 2.0 Hz); 7.17 (br. s, 2H, H1/8); 6.57 (d, 2H, H1'/8', J = 1.6 Hz); 4.26 (s, 8H, Ethylenglycolester); 1.13 (s, 18 H, t-Butyl).

A2: Monomere für Einheiten gemäß Formel (II) (Fluorene)

Beispiel M5/M6: Darstellung von 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)-9-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)phenyl]fluoren und des entsprechenden Bisboronsäureesters

- i) Herstellung von 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)fluoren-9-ol
- ii) Herstellung von 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)-9-(4-hydroxyphenyl)fluoren
- iii) Herstellung von 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)-9-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)phenyl]fluoren (M5)
- iv) Grignard Reaktion von 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)-9-[4-(3,7-dimethyl-octyloxy)phenyl]fluoren zu 9-(4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-9-(2,5-dimethylphenyl)fluoren-2,7-bisboronsäure-bisethylenglycolester (M6)

Die Herstellung dieser Monomere ist in WO 00/22026 beschrieben

WO 02/077060

32

PCT/EP02/03221

Beispiel M7/M8: Darstellung von 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethylphenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butyl-oxy)phenyl]fluoren und des entsprechenden Bisboronsäureesters

Herstellung von 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethylphenyl)-9-(3'',4''-bishydroxyphenyl)fluoren

99.17 g (900.6 mmol) Catechol und 200.0 g (450.3 mmol) 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)-9-hydroxy-fluoren wurden in 700ml Toluol gelöst. Die weiße Suspension wurde auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 2.39 g (22.5 mmol, 1.96ml) 3-Mercaptopropionsäure wurden innerhalb von 25 Minuten langsam ohne weitere Wärmezufuhr 81.7 ml konz. H₂SO₄ (150.4 g, 1533 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde bei 60–65° 2 Stunden nachgerührt. Der angefallene Feststoff wurde abgesaugt, in 500 ml Essigester gelöst und mit 1200ml gesättigter Na₂CO₃ Lösung ausgerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit gesättigter Na₂CO₃ Lösung ausgeschüttelt bis kein Catechol mehr vorhanden war. Danach wurde zweimal mit je 200ml Wasser ausgeschüttelt und anschließend einrotiert. Es wurde aus Hexan/Essigester umkristallisiert. Man erhielt 201.2 g (375.2 mmol, 83%) 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethylphenyl)-9-(3'',4''-bis-hydroxyphenyl)fluoren als farblosen Feststoff. Lt. ¹H NMR war die Reinheit >99%.

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): 8.87 (br. s, 2 H, 2 x OH); 7.90 (d, 2 H, H₄/H₅, J = 8.1 Hz); 7.59 (dd, 2 H, H₃/H₆, J = 8.0, 1.6 Hz); 7.41 (d, 2 H, H₁, H₈, J = 1.5 Hz); 6.98-6.94 (m, 2H, H_{5'}, H_{6'}); 6.89 (br. s, 1H, H_{6'}); 6.64 (d, 1H, H_{3''}, J = 8.3 Hz); 6.56 (d, 1H, H_{6''}, J = 2.3 Hz); 6.43 (dd, 1H, H_{4''}, J = 8.3, 2.3 Hz); 2.16 (s, 3H, CH₃ an C_{5''}); 1.42 (br. s, 3H, CH₃ an C_{2''}).

Herstellung von 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethylphenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butyl-oxy)phenyl]fluoren (M7)

76.1 g (550 mmol, 2.2 eq) gemahlene Kaliumcarbonat wurden in 270 ml trockenen Dimethylformamid suspendiert. Man fügte portionsweise 134.1 g (250 mmol) 2,7-Dibrom-9-(2,5-dimethylphenyl)-9-(3,4-dihydroxyphenyl)-fluoren zu und tropfte innerhalb von 20 min 154.6 g (600 mmol, 2.4 eq) 1-Toluolsulfonyloxy-2-methylbutan zu. Die Mischung wurde 18 Stunden auf 85°C erhitzt. Es wurden noch weitere 25.5 g Kaliumcarbonat und 51.6 g (200 mmol) 1-Toluolsulfonyloxy-2-methylbutan zugeben und weitere 30 Stunden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt

WO 02/07060

33

PCT/EP02/03221

und das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und mit Hexan gewaschen. Der weiße Feststoff wurde 4 x mit je 200 ml Ethanol ausgerührt und getrocknet. Nach Umkristallisation aus 1,4-Dioxan erhielt man 169.3 g (197.6 mmol, 79%) 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethylphenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butyl-oxy)phenyl]fluoren (M7) als farblosen Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 7.56 (2 H, H4/H5, $J = 8.3$ Hz); 7.46 (d, 2 H, H3/H6, $J = 8.1$ Hz); 7.55-7.35 (br. m, 2 H, H1/H8); 6.98 u. 6.93 (2 x d, je 1H, H3'/H4', $J = 7.5$ Hz), 6.94 (br. s, 1H, H6''); 6.84 (d, 1H, H2'', $J = 2.3$); 6.65 (d, 1H, H5'', $J = 8.3$ Hz); 6.52 (dd, 1H, H6'', $J = 8.3$ 2.3 Hz); 3.8-3.6 (m, 4H, OCH_2); 2.21 (s, 3H, CH_3 an C5'); 1.90-1.77 (m, 2H, H-C); 1.60-1.48 (m, 2H, CH_2); 1.47 (br. s, 3H, CH_3 an C2'); 1.30-1.18 (m, 2H, CH_2); 1.01-0.88 (m, 12 H, 4 x CH_3).

Herstellung von 9-(3'',4''-Bis(2-methylbutyl-oxy)phenyl)-9-(2',5'-dimethylphenyl)fluoren-2,7-bisboronsäure-bis-pinacylester (M8)

92.0 g (136 mmol) 2,7-Dibrom-9-(3'',4''-bis(2-methylbutyl-oxy)phenyl)-9-(2',5'-dimethylphenyl)fluoren wurden in 250 ml THF gelöst. 6.96 g (286 mmol) Mg wurden vorgelegt und unter Zugabe einer Spatelspitze Iod mit 10% der Menge der Eduktlösung versetzt. Nach Anspringen der Reaktion wurde die restliche Lösung innerhalb einer halben Stunde zugetropft und dann noch 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

76.0 g (408 mmol, 83.4 ml) Isopropylpinacolyborat wurden in 200 ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Die Grignardlösung wurde innerhalb von einer Stunde zugetropft; es wurde noch 3 h bei -70°C gerührt und dann über Nacht aufgetaut.

Es wurde dann bei Raumtemperatur erst 65.34 g (62.3 ml, 1088 mmol) Essigsäure in 250 ml Wasser, dann 200 ml Essigester zugesetzt. Die organische Phase wurde mit 100 ml Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und einrotiert. Man erhielt 89.2g Rohprodukt, welches aus n-Hexan / iso-Propanol umkristallisiert wurde. Es wurden 82.6g (107.2 mmol, 78 %) eines Feststoffes erhalten, welcher lt. $^1\text{H NMR}$ und HPLC (Zorbax SB-C18 3.5 μm , 4.6 x 75mm, 98% Acetonitril/2% Pinacol, 1ml/min, UV Detektion 230-330 nm) eine Reinheit >99.8% aufwies.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 7.92-7.63 (m, 6 H, H-Fluoren); 7.08 (d, 1 H, H2'', $J = 2.4$); 7.05 (br. s, 1H, H6''), 6.95 u. 6.86 (2 x d, je 1H, H3'/H4', $J = 7.7$), 6.60-6.54 (m, 2H, H5'', H6''); 3.8-3.6 (m, 4H, OCH_2); 2.23 (s, 3H, CH_3 -C5'); 1.94-1.77 (m, 2H, C-

WO 02/077060

34

PCT/EP02/03221

H); 1.59-1.48 (m, 2H, CH₂); 1.31 (br. s, 3H, CH₃ an C2'); 1.26-1.18 (m, 2H, CH₂); 1.00-0.85 (m, 12 H, 4 x CH₃).

Beispiel M14/M15: Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-ethylhexyl)fluoren und des entsprechenden Bisboronsäureesters

Die Herstellung von 2,7-Dibrom-9,9-bis-(2-ethylhexyl)fluoren (**M14**) und 9,9-Bis-(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-bisboronsäure-bisglykolester (**M15**) ist in WO 00/22027 beschrieben.

A3: Monomere für Einheiten gemäß Formel (III) bis (V) (Triarylamine, Phenylendiaminderivate und Tetraarylbendidine)

Herstellung von N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin

Unter N₂ und Lichtausschluss wurden 30.79 g (91.53 mmol) N,N'-Diphenylbenzidin und 42.92 g (201.4 mmol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol in 600 ml destilliertem Toluol gelöst. Man fügte dann 740.4 mg (3.66 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 412.2 mg (1.83 mmol) Palladiumacetat und 22.75 g (236.5 mmol) NaOtBu zu. Die Suspension wurde für 1 Stunde auf 90°C erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde von angefallenem Niederschlag abgesaugt und die Mutterlauge wurde mit 400 ml 1%iger NaCN-Lösung ausgerührt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit je 200 ml Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Es wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Hexan ausgerührt und aus Essigester umkristallisiert. Man erhielt 28.98 g (48.2 mmol, 53%) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin als farblosen Feststoff, welcher laut HPLC (Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6 x 75mm, 85% Methanol/10% THF/5% Wasser, 1ml/min, UV Detektion 280-380 nm) eine Reinheit >99.9% aufwies.

¹H NMR (CDCl₃ + N₂H₄·H₂O, 500 MHz): 7.43 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 7.32 – 7.21 (m, 8H, H-Arom); 7.13–7.08 (m, 8H, H-Arom); 7.04 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.6 Hz); 7.01–6.96 (m, 2H, H-Arom); 1.32 (s, 18H, t-Butyl).

WO 02/07060

35

PCT/EP02/03221

Herstellung von N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-methoxyphenyl)benzidin

Analog dem vorangegangenen Beispiel wurden 10 g (29.72 mmol) N,N'-Diphenylbenzidin, 12.23 g (65.4 mmol) 1-Brom-4-methoxybenzol mit 362 mg (1.19 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin, 7.43 g (77.4 mmol) NaOtBu und 132 mg (0.58 mmol) Palladiumacetat in 200 ml destilliertem Toluol umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan erhielt man 12.7 g (73%) eines Feststoffes, welcher laut HPLC (Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6 x 75mm, 85% Methanol/10% THF/5% Wasser, 1ml/min, UV Detektion 280-380 nm) eine Reinheit >99.8% aufwies.

^1H NMR (CDCl₃ + N₂H₄·H₂O, 500 MHz): 7.41 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 7.25 – 7.20 (m, 4H, H-Arom); 7.12 – 7.05 (m, 12H, H-Arom); 6.98–6.92 (m, 2H, H-Arom); 6.85 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.6 Hz); 3.81 (s, 6H, OCH₃).

Herstellung von N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (M9)

10.57g (17.59 mmol) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin wurden in 100 ml Chloroform gelöst, mit einem Tropfen Hydrazinhydrat versetzt und auf 0°C gekühlt. 6.26 g (35.18 mmol, 2 eq) N-Bromsuccinimid wurden nun innerhalb von 15 Minuten portionsweise zugegeben. Es wurde noch 20 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und es wurde mit 100 ml gesättigter Na₂SO₃-Lösung gewaschen. Die wäßrige Phase wurde mit 100 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten Organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Essigester erhielt man 10.45 g (13.8 mmol, 78%) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin als farblosen Feststoff, welcher laut HPLC (Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6 x 75mm, 85% Methanol/10% THF/5% Wasser, 1ml/min, UV Detektion 280-380 nm) eine Reinheit >99.8 % aufwies.

^1H NMR (CDCl₃ + N₂H₄·H₂O, 500 MHz): 7.43 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 7.32 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 7.28 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 7.09 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 7.03 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 6.97 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 1.32 (s, 18H, t-Butyl).

Herstellung von N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-methoxyphenyl)benzidin (M10)

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

36

Analog der vorhergehenden Vorschrift wurden 12.6 g (22.96 mmol) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-methoxyphenyl)benzidin in 350 ml Chloroform mit 10.62 g (59.7 mmol, 2 eq) N-Bromsuccinimid umgesetzt und aus Essigester umkristallisiert. Man erhielt 9.81 g (13.9 mmol, 60%) N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-methoxyphenyl)benzidin als farblosen Feststoff M10, welcher laut HPLC (Zorbax SB-C18 3.5µm, 4.6 x 75mm, 85% Methanol/10% THF/5% Wasser, 1ml/min, UV Detektion 280-380 nm) eine Reinheit >99.5 % aufwies.

¹H NMR (CDCl₃ + N₂H₄·H₂O, 500 MHz): 7.40 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 9.0 Hz); 7.30 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 9.0 Hz); 7.07 und 7.05 (2 x d mit FS, je 4H, H-Arom, J ~ 8 Hz); 6.92 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 6.85 (d mit FS, 4H, H-Arom, J = 8.7 Hz); 3.80 (s, 6 H, OCH₃).

Herstellung von 4,4'-Dibromtriphenylamin (M11)

Die Synthese dieser Verbindung ist in DE 19.981.010 beschrieben.

A4: Monomere für Einheiten gemäß Formel (VI) bis (XXXXV)

Herstellung von 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (M12)

Die Herstellung dieser Verbindung ist in J. Heterocycl. Chem. **1970**, 629-633 beschrieben.

Herstellung von 4,7-Dibrombenzofurazon (M13)

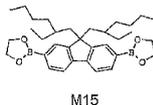
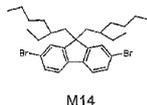
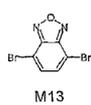
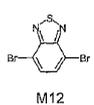
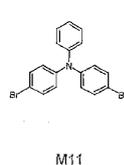
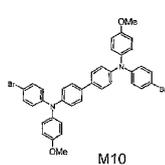
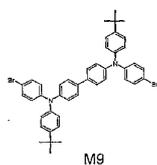
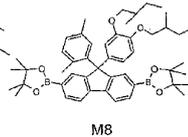
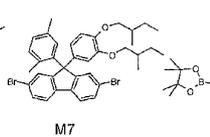
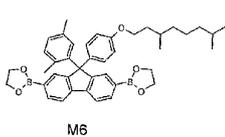
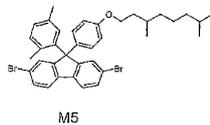
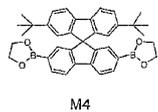
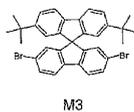
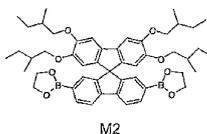
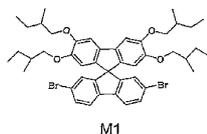
Die Herstellung dieser Verbindung ist in J. Chem. Soc. **1931**, 3308-3311 beschrieben.

Für die bessere Übersichtlichkeit sind die Monomere, deren Synthese hier aufgeführt wurde, in der folgenden Grafik zusammengefaßt.

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

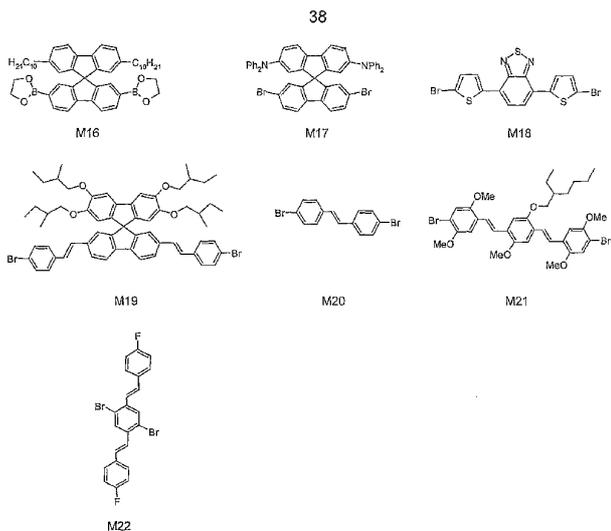
37



Weitere Monomere wurden in Analogie bzw. gemäß den oben zitierten Literaturstellen dargestellt. Diese sind in der nachfolgende Aufstellung zusammengefaßt:

WO 02/077060

PCT/EP02/03221



Teil B: Herstellung der Polymere

Beispiel P1: Copolymerisation von 50 mol% 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (M1), 40 mol% 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethyl-phenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butyloxy)phenyl]fluoren (M7) und 10 mol% von N,N'-Bis(4-bromo)phenyl-N,N'-bis(4-tert-butyl)phenylbenzidin (M9) durch Yamamoto-Kupplung (Polymer P1)

Unter Argon wurden 25 ml Dimethylformamid und 80 ml Toluol auf 80° C erwärmt und 1.53 g (5.57 mmol) Ni(COD)₂ sowie 0.87 g (5.57 mmol) 2,2'-Bipyridyl wurden zugegeben. Nach 30 Minuten wurde zuerst 0.379 g (3.51 mmol, 0.43 ml) 1,5-Cyclooctadien, dann eine Lösung von 0.990 g (1.21 mmol) 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren, 0.652 g (0.968 mmol) 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethyl-phenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butyloxy)phenyl]fluoren und 0.183 g (0.242 mmol) N,N'-Bis(4-bromo)phenyl-N,N'-bis(4-tert-butyl)phenylbenzidin in 20 ml Toluol

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

39

zugeben. Nach 144 h wurde abgekühlt, 5 ml HCl in Dioxan zugeben und die Reaktionsmischung wurde 15 min gerührt. Es wurde 50 ml Chloroform zugeben und 15 min gerührt. Die organische Phase wurde mit zweimal mit je 100 ml 5M HCl und einmal mit 100 ml ges. NaHCO₃ Lösung gewaschen. Die Lösung wurde in 450 ml Methanol gefällt und das rohe Polymer wurde abgesaugt. Es wurde noch zweimal aus jeweils 100 ml THF/150 ml Methanol umgefällt. Man erhielt 0.90 g (63%) faseriges, leicht gelbes Polymer P1.

¹H NMR (CDCl₃): 7.8–7.7 (m, 1 H, Spiro); 7.7–7.1 (m, 10.7 H, Fluoren, Spiro, TAD); 6.6 (br. s, 0.8H, Fluoren), 6.21 (m, 1H, Spiro); 4.0–3.4 (3 x m, 5.6 H, OCH₂), 2.16 (s, 1.2 H, CH₃); 1.9–0.7 (m, Alkyl H, darunter bei 1.30 t-Butyl).

GPC: THF; 1 ml/min, Plgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35°C, RI Detektion:
M_w = 180000 g/mol, M_n = 79000 g/mol

Beispiel P2 Copolymerisation von 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (M2), 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethyl-phenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butylloxy)phenyl]fluoren (M7) und 12.5 mol% N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (M9) durch Suzuki-Reaktion (Polymer P2).

5.0740 g (7.500 mmol) 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethyl-phenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butylloxy)phenyl]fluoren, 8.0065g (10.00 mmol) 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester, 1.8966 g (2,500 mmol) N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin, 9.67 g (42 mmol) K₃PO₄·H₂O, 30 ml Toluol, 15 ml Wasser und 0.25 ml Ethanol wurden 30 min durch Durchleiten von N₂ entgast. Anschließend wurde 175 mg (0.15 mmol) Pd(PPh₃)₄ unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter N₂-Überlagerung bei 87°C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 4 Tagen wurden weitere 0.30 g 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester zugesetzt. Nach weiteren 6 Stunden Erhitzen wurden 0.3 ml Brombenzol zugesetzt und noch 3 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit 200 ml Toluol verdünnt, die Lösung wurde mit 200 ml 2%iger wäßriger NaCN 3h ausgerührt. Dabei hellte sich die Mischung nahezu vollständig auf. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen und durch Zusetzen in 800 ml Ethanol gefällt. Das Polymer wurde in 200 ml THF 1h bei 40°C

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

40

gelöst, mit 250 ml MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. In 200 ml THF/ 250 ml Methanol wurde ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonstanz getrocknet. Man erhielt 10.03 g (16.7 mmol, 84 %) des Polymeren P2 als leicht gelben Feststoff.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.8–7.7 (m, 1 H, Spiro); 7.7–7.1 (m, 10.75 H, Fluoren, Spiro, TAD); 6.6 (br. s, 0.75H, Fluoren), 6.21 (m, 1H, Spiro); 4.0–3.4 (3 x m, 5.5 H, OCH_2), 2.16 (s, 1.125 H, CH_3); 1.9–0.7 (m, Alkyl H, darunter bei 1.30 t-Butyl).

GPC: THF; 1 ml/min, PLgel 10 μm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm 2 , 35°C, RI Detektion:
Mw = 67000 g/mol, Mn = 29000 g/mol.

Weitere Polymere wurden analoge den Beschreibungen für P1 und P2 dargestellt. Die chemischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Es wurden auch einige Vergleichspolymere (die jeweils entweder nur Einheiten gemäß Formel (I) bzw. solche gemäß Formel (II), aber eventuell auch noch weitere, enthalten) dargestellt. Auch diese sind in der Tabelle mit aufgeführt. All diese Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist zum einen oben schon ausgeführt und wird detaillierter noch in Teil C beschrieben.

Auch die wichtigsten Device-Eigenschaften (Farbe, Effizienz und Lebensdauer) sind in der Tabelle mit aufgeführt.

WO 02/077660

PCT/EP02/03221

41

Polymer (Typ)*	Anteil der Monomere in der Polymerisation (%)		GPC**		λ _{max} [nm]	Max. Eff. [CDA]	Elektrolumineszenz***		Visco.****
	Monom.1	Monom.2	Monom.3	Monom.4			M _w (-1000 g/mol)	M _n (-1000 g/mol)	
P1 (Y)	50% M1	40% M7	10% M9		79	488	2.5	4.2	600
P2 (S)	50% M2	37.5% M7	12.5% M9		29	467	2.3	4.6	650
P3 (S)	50% M2	40% M7	10% M9		73	466	1.8	5.2	390
P4 (S)	50% M2	30% M7	20% M9		95	469	1.5	5.8	200
P5 (S)	50% M2	10% M7	40% M9		24	473	0.4	7.3	100
P6 (S)	50% M2	50% M7			79	40	458	0.3	100
P7 (Y)	50% M1	50% M7			170	82	457	0.4	100
P8 (S)	50% M4	40% M7	10% M9		73	34	467	1.9	450
P9 (S)	50% M2	40% M7	10% M10		63	29	469	1.6	330
P10 (S)	50% M2	40% M7	10% M11		59	28	466	1.3	230
P11 (S)	50% M2	40% M5	10% M9		78	39	468	1.7	290
P12 (S)	50% M2	40% M7	10% M9		73	33	466	1.8	390
P13 (S)	50% M2	40% M7	10% M9		82	38	550	6.5	800
P14 (S)	50% M2	30% M7	10% M9	10% M12	76	32	575	5.9	500
P15 (S)	50% M2	30% M7	10% M9	10% M13	76	32	575	5.9	600
P16 (S)	50% M2	40% M7	10% M22		500	230	485	1.3	700
P17 (S)	50% M2	30% M7	20% M17		750	215	469	1.7	400
P18 (S)	50% M2	30% M7	10% M9	10% M19	450	100	482	4.5	2000
P19 (S)	50% M2	30% M7	20% M20		600	200	472	2.8	600
P20 (S)	50% M2	20% M7	10% M9	20% M21	350	110	505	8.6	3500
P21 (S)	25% M2	25% M7	10% M9	35% M12	240	60	634	1.6	8500
P22 (S)	50% M16	40% M7	10% M9	5% M18	600	200	443	3.0	500
V1 (S)	50% M2	40% M7	10% M9		66	29	471	1.2	60
V2 (S)†	50% M4	40% M1	10% M9		59	29	468	0.9	30
V3 (S)	50% M4	40% M3	10% M9		--	--	--	--	--
V4 (S)	50% M6	40% M5	10% M9		73	33	471	0.8	8
V5 (S)	50% M8	50% M7			85	40	459	0.2	-2
V6 (S)	50% M8	40% M7	10% M9		69	30	470	0.5	6

*S = Durch Suzuki-Polymerisation hergestellt (vgl. Bsp. P2), Y = Durch Yamamoto-Polymerisation hergestellt (vgl. Bsp. P1)
 **GPC-Messungen: THF, 1 ml/min, Pegel 10µm Misco-B2 x 300 x 7.5 mm, 35°C, RI Detektor wurde gegen Polystyrol geeicht
 ***100% Herstellung der Polymer LEDs, siehe Teil C
 ****100% Herstellung der Polymer LEDs, siehe Teil C
 † so ermittelten Gellensdichte mit einer starken Anstieg in der Viskosität auf
 ‡ Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurden die LEDs aus Chlorbenzol hergestellt

Bei der Rheometer (CP-41) gemessen. Bei der

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

42

Teil C: Herstellung und Charakterisierung von LEDs:

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Polymerviskosität und optimale Schichtdicke des Polymers im Device) angepaßt werden. Die im nachfolgenden beschriebenen LEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von hocheffizienten, langlebigen LEDs:

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit dem Polymer werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Von dem jeweiligen Polymer wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4-25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol:Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Polymer kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50 - 70°C zu rühren. Hat sich das Polymer vollständig gelöst, wird es durch einen 5µm Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400-6000) mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300nm variiert werden. Vorab wird meist auf das (strukturierte) ITO ein leitfähiges Polymer, bevorzugt gedoptes PEDOT oder PANI aufgebracht. Auf die Polymerfilme werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ba, Yb, Ca) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

Die mit den beschriebenen Polymeren erhaltenen Resultate sind in der Tabelle in Teil B zusammengefaßt. Für Polymer P1 ist in Abbildung 1 noch die typische IVL-Charakteristik in einer Test-Polymer-LED dargestellt.

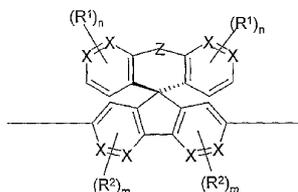
WO 02/077060

PCT/EP02/03221

43

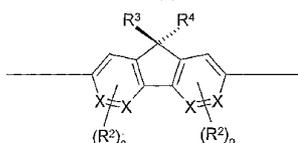
Patentansprüche:

1. Konjugierte Polymere enthaltend wiederkehrende Einheiten der Formel (I)



Formel (I)

und wiederkehrende Einheiten der Formel (II)



Formel (II)

wobei der Anteil der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) und Formel (II) zusammen mindestens 20% ausmachen und das Verhältnis der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) zum Typ Formel (II) im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegt,

und die Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden C-H, CR¹ oder N,
 Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer chemischen Einfachbindung, einer CR³R⁴-Gruppierung, einer -CR³R⁴-CR³R⁴-Gruppierung, einer -CR³=CR⁴-Gruppierung, O, S, N-R⁵, C=O, C=CR³R⁴ oder SiR³R⁴;
 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 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-R⁵, O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können,

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

44

- welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^6)_2$, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden können;
- R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 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^5 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder CN;
- R^3 , R^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^5 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder CN; die beiden Reste R^3 und R^4 können zusammen auch einen Ring ausbilden, der allerdings nicht zu Strukturen gemäß Formel (I) führt;
- R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, oder 4;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, oder 3;
- o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, oder 3,
- und der Maßgabe, daß bei mindestens einer Einheit gemäß Formel (I) mindestens ein Index n und/oder m von 0 verschieden ist.

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

45

2. Polymere gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß für das Symbol X = C-H oder C-R¹ gilt.
3. Polymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol Z für eine chemische Einfachbindung steht.
4. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß gilt:
R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert ist.
5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß gilt:
R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert ist;
n ist gleich oder verschieden 1 oder 2.
6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß gilt:
R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, oder CN;
o, m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

46

7. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß gilt:

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können;

o, m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei für mindestens 50% aller im Polymer vorhandenen Wiederholeinheiten gemäß Formel (I) und (II) gilt, daß o und m gleich 0 ist.

8. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß gilt:

R^3, R^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 10 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können.

9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß gilt:

R^3, R^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können.

10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, daß gilt:

R^3, R^4 sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1

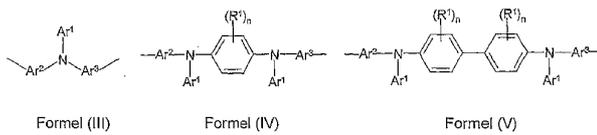
WO 02/077060

PCT/EP02/03221

47

substituiert sein können und bei denen jeweils an einer Einheit gemäß Formel (II) die Substituenten R^3 und R^4 voneinander unterschiedlich sind.

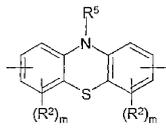
11. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß noch weitere Wiederholeinheiten enthalten sind, die andere Strukturen als diejenigen gemäß Formel (I) oder (II) aufweisen.
12. Polymere gemäß Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein weiteres Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist.
13. Polymere gemäß Anspruch 11 und/oder 12 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein weiteres Strukturelement Lochtransporteigenschaften aufweist.
14. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der folgenden Strukturelemente Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thiantfrenderivate, Benzo-p-dioxinderivate, Phenoxathiinderivate, Carbazolderivate, Azulenderivate, Thiophenderivate, Pyrrolenderivate oder Furanderivate enthalten ist.
15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 1% und höchstens 70% eines oder mehrerer der Struktureinheiten gemäß den Formeln (III) bis (XIX) enthalten ist,



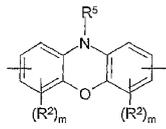
WO 02/077060

PCT/EP02/03221

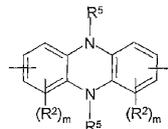
48



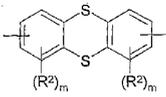
Formel (VI)



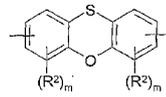
Formel (VII)



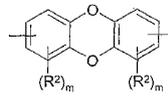
Formel (VIII)



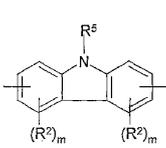
Formel (IX)



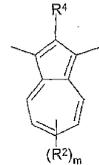
Formel (X)



Formel (XI)



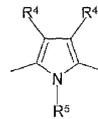
Formel (XII)



Formel (XIII)



Formel (XIV)



Formel (XV)



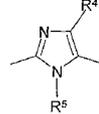
Formel (XVI)



Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)

wobei die Symbole R^1 bis R^5 und die Indizes n und m die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, und die weiteren Symbole

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 40 C-Atomen, welche auch mit einem oder mehreren nicht-aromatischen Resten R^1 substituiert sein können,

bedeuten.

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

49

16. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 15 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein weiteres Strukturelement Elektronentransporteigenschaften aufweist.

17. Polymere gemäß Anspruch 16 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der folgenden Strukturelemente Pyridinderivate, Pyrimidinderivate, Pyridazinderivate, Pyrazinderivate, Oxadiazolderivate, Chinolinderivate, Chinoxalinderivate oder Phenazinderivate enthalten ist.

18. Polymere gemäß den Ansprüchen 16 und/oder 17 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 1% und höchstens 70% eines oder mehrerer der Struktureinheiten gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) enthalten ist,



Formel (XX)



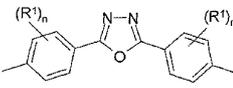
Formel (XXI)



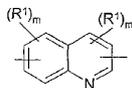
Formel (XXII)



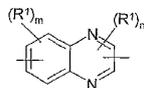
Formel (XXIII)



Formel (XXIV)



Formel (XXV)

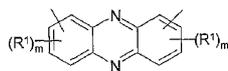


Formel (XXVI)

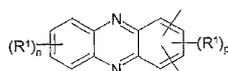
WO 02/077060

PCT/EP02/03221

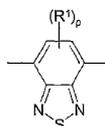
50



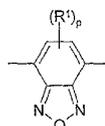
Formel (XXVII)



Formel (XXVIII)



Formel (XXIX)



Formel (XXX)

wobei das Symbol R^1 und die Indizes n und m die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, und der Index

p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1 bedeutet.

19. Polymere gemäß Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein weiteres Strukturelement mit Elektronentransporteigenschaften sowie mindestens ein weiteres Strukturelement mit Lochtransporteigenschaften enthalten.

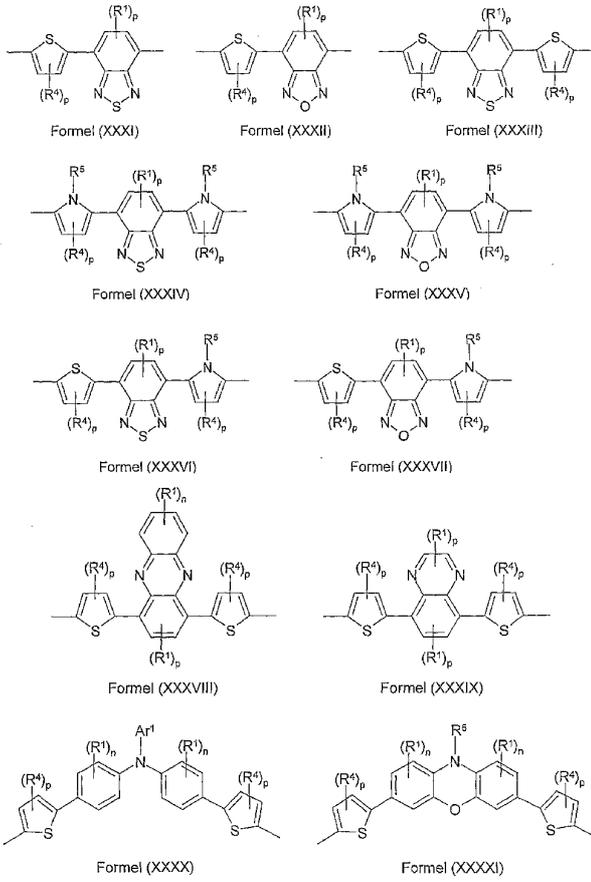
20. Polymere gemäß Anspruch 19 dadurch gekennzeichnet, daß sie sowohl ein oder mehrere Strukturelemente gemäß den Formeln (III) bis (XIX) definiert in Anspruch 15, als auch ein oder mehrere Strukturelemente gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) definiert in Anspruch 18, enthalten.

21. Polymere gemäß den Ansprüchen 19 und/oder 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer zusätzlich ein oder mehrere Struktureinheiten gemäß den Formeln (XXXI) bis (XXXXV),

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

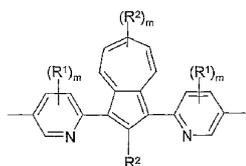
51



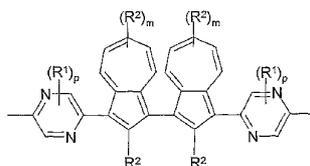
WO 02/077060

PCT/EP02/03221

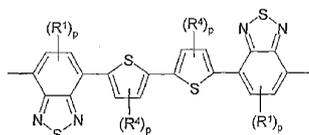
52



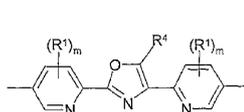
Formel (XXXII)



Formel (XXXIII)



Formel (XXXIV)



Formel (XXXV)

wobei die Symbole und Indizes die in den Ansprüchen 1 und 18 genannten Bedeutungen haben, enthalten ist.

22. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 21, die mindestens noch eine weitere aromatische oder andere konjugierte Struktur aufweisen, welche die Ladungsträgermobilitäten nicht oder nur wenig beeinflussen.
23. Polymere gemäß Anspruch 22 dadurch gekennzeichnet, daß sie aromatischen Strukturen mit 6 bis 40 C-Atome oder Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate aufweisen, welche mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R^1 substituiert sein können.
24. Polymere gemäß den Ansprüchen 22 und/oder 23 dadurch gekennzeichnet, daß 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthracenyl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyren-, 3,9- oder 3,10-Perylen-, 2,7- oder 3,6-Phenanthren-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4"-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Stilben- oder 4,4"-Bisstyrylarylenderivate eingebaut sind.

WO 02/077060

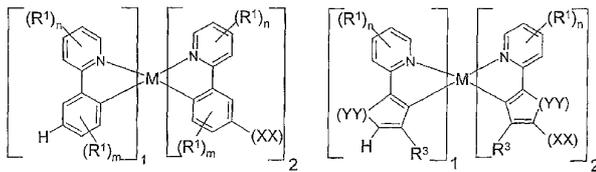
PCT/EP02/03221

53

25. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 24 dadurch gekennzeichnet, daß metallorganische Komplexe in die Hauptkette inkorporiert sind.

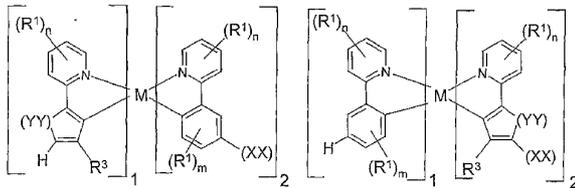
26. Polymere gemäß Anspruch 25 dadurch gekennzeichnet, daß dabei d-Übergangsmetalle-Komplexe der höheren Metalle der Eisen-, Cobalt- und Nickeltriade, d. h. Komplexe von Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium und Platin enthalten sind.

27. Polymere gemäß den Ansprüchen 26 und/oder 27 dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine oder mehrere der Struktureinheiten gemäß den Formeln (XXXXVI) bis (XXXXIX) enthalten ist,



Formel (XXXXVI)

Formel (XXXXVII)



Formel (XXXXVIII)

Formel (XXXXIX)

wobei die Symbol R^1 und R^3 und die Indizes n und m die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, und

WO 02/077060

PCT/EP02/03221

54

M Rh oder Ir,
XX der Verknüpfungsstelle im Polymer, und
YY bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S oder Se
bedeutet.

28. Verwendung eines oder mehrerer der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

29. PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 enthält.

30. Elektronisches Bauteil (Device) enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27.

31. Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organische Solarzellen (O-SCs) oder Organische Laserdioden (O-Laser) dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27 enthalten.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/03221
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G61/00 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30		
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 C08G C09K C07C H05B H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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.
Y	HEEGER ET AL.: "Spiro-functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue-Light-Emitting materials" ADVANCED MATERIALS, vol. 12, no. 11, 22 May 2000 (2000-05-22), pages 828-831, XP002209789 * whole document *	1-24, 28-30
A	EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17 April 1996 (1996-04-17) cited in the application page 3, line 34 - line 44; claim 1 page 4, line 1 -page 9, line 13	1-17, 22-24, 28-30
Y	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10 August 2000 (2000-08-10) cited in the application claims 1-21	16-21, 28-30
--- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		** 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
C earlier document but published on or after the international filing date		*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
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)		** 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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*B* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 19 August 2002		Date of mailing of the international search report 02/09/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5518 Patentlaan 2 NL - 2220 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/EP 02/03221
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 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 (1995-10-11) cited in the application page 4, column 14 -page 13, column 31	1-24, 28-30
P, A	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4 October 2001 (2001-10-04) example 5 -----	25-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
PCT/EP 02/03221

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0707020	A	17-04-1996	DE 4436773 A1	18-04-1996
			AT 195750 T	15-09-2000
			CN 1129714 A , B	28-08-1996
			DE 59508657 D1	28-09-2000
			EP 0707020 A2	17-04-1996
			JP 8188641 A	23-07-1996
			US 5621131 A	15-04-1997
WO 0046321	A	10-08-2000	CN 1337987 T	27-02-2002
			EP 1155096 A1	21-11-2001
			WO 0046321 A1	10-08-2000
			US 6353083 B1	05-03-2002
EP 0676461	A	11-10-1995	DE 4411969 A1	19-10-1995
			DE 4442063 A1	30-05-1996
			DE 4446818 A1	04-07-1996
			CN 1112951 A	06-12-1995
			EP 0676461 A2	11-10-1995
			JP 7278537 A	24-10-1995
			US 5840217 A	24-11-1998
EP 1138746	A	04-10-2001	EP 1138746 A1	04-10-2001
			JP 2001342459 A	14-12-2001
			US 2002027623 A1	07-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/03221
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G61/00 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Forschcharakter Mindestpriorität: (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09K C07C H05B H01L		
Researchierte aber nicht zum Mindestpriorität gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten 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.
Y	HEEGER ET AL.: "Spiro-functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue-Light-Emitting materials" ADVANCED MATERIALS, Bd. 12, Nr. 11, 22. Mai 2000 (2000-05-22), Seiten 828-831, XP002209789 * whole document *	1-24, 28-30
A	EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17. April 1996 (1996-04-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 34 - Zeile 44; Anspruch 1 Seite 4, Zeile 1 -Seite 9, Zeile 13	1-17, 22-24, 28-30
Y	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10. August 2000 (2000-08-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-21	16-21, 28-30
--- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	
<input checked="" type="checkbox"/>	Sicht 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 zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum dieser anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefüllt)		
C 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		
** 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		
** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 naheliegender ist		
** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19. August 2002		02/09/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 6916 Patenten 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Marsitzky, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/03221
C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11. Oktober 1995 (1995-10-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Spalte 14 - Seite 13, Spalte 31 -----	1-24, 28-30
P,A	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Beispiel 5 -----	25-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03221

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0707020	A	17-04-1996	DE 4436773 A1	18-04-1996
			AT 195750 T	15-09-2000
			CN 1129714 A ,B	28-08-1996
			DE 59508657 D1	28-09-2000
			EP 0707020 A2	17-04-1996
			JP 8188641 A	23-07-1996
			US 5621131 A	15-04-1997
WO 0046321	A	10-08-2000	CN 1337987 T	27-02-2002
			EP 1155096 A1	21-11-2001
			WO 0046321 A1	10-08-2000
			US 6353083 B1	05-03-2002
EP 0676461	A	11-10-1995	DE 4411969 A1	19-10-1995
			DE 4442063 A1	30-05-1996
			DE 4446818 A1	04-07-1996
			CN 1112951 A	06-12-1995
			EP 0676461 A2	11-10-1995
			JP 7278537 A	24-10-1995
			US 5840217 A	24-11-1998
EP 1138746	A	04-10-2001	EP 1138746 A1	04-10-2001
			JP 2001342459 A	14-12-2001
			US 2002027623 A1	07-03-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 29/78 6 1 8 B

(74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 トリーチャー、ケビン
ドイツ連邦共和国、6 5 7 7 9 ケルクハイム/ミュンスター、ミュールビーゼ 3

(72)発明者 ベッカー、ハインリッヒ
ドイツ連邦共和国、6 1 4 7 9 グラスヒュッテン、ツム・タルブリック 3 0

(72)発明者 シュテッセル、フィリップ
ドイツ連邦共和国、6 5 9 2 9 フランクフルト、ホルテンズィーン - リング 1 7

(72)発明者 シュプライツァー、フベルト
ドイツ連邦共和国、6 8 5 1 9 フィアーンハイム、ブルノ - タウト - シュトラーゼ 2 0

(72)発明者 ファルコウ、アオレリー
ドイツ連邦共和国、5 5 1 2 8 マインツ、プレッツェンハイマーシュトラーゼ 3 6

(72)発明者 パーハム、アミール
ドイツ連邦共和国、6 0 4 3 6 フランクフルト、アム・ドルフガルテン 3 6

(72)発明者 ビューズィング、アルネ
ドイツ連邦共和国、6 0 4 8 9 フランクフルト、レデルハイマー・パークベーク 1 8

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB06 AB11 AB18 DB03
4J032 BA02 BA07 BA12 BA25 BB06 CA12 CB05 CG01
5F110 AA30 GG05

专利名称(译)	含有螺二苄单元和苄单元的共轭聚合物及其用途		
公开(公告)号	JP2004536896A	公开(公告)日	2004-12-09
申请号	JP2002576516	申请日	2002-03-22
[标]申请(专利权)人(译)	联合Lactobiono有机半导体门EM为主硬		
申请(专利权)人(译)	Kobion有机半导体有限公司		
[标]发明人	トリーチャーケビン ベッカーハインリッヒ シュテッセルフィリップ シュプライツアーフベルト ファルコウアオレリー パーハムアミール ビューズィングアルネ		
发明人	トリーチャー、ケビン ベッカー、ハインリッヒ シュテッセル、フィリップ シュプライツアー、フベルト ファルコウ、アオレリー パーハム、アミール ビューズィング、アルネ		
IPC分类号	H01L51/50 C07C17/26 C07C25/22 C07C43/225 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 H01L29/786 H01L51/05 H01L51/30 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0039 C07C17/2632 C07C25/22 C07C43/225 C07C2603/18 C07C2603/94 C08G61/02 C08G61/12 H01L51/0036 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/0508 H01L51/5012 Y02E10/549 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/00 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D H01L29/28 H01L29/78.618.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 4J032/BA02 4J032/BA07 4J032/BA12 4J032/BA25 4J032/BB06 4J032/CA12 4J032/CB05 4J032/CG01 5F110/AA30 5F110/GG05		
代理人(译)	河野 哲 中村 诚		
优先权	10114477 2001-03-24 DE		
其他公开文献	JP4259875B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含螺二苄和式 (I) 和 (II) 的氟单元的新型聚合物，并且还可包含其他结构元素，其可具有电荷传输性质，空穴传输性质和/或电子传输性质。这些材料在电子元件中显示出显著改善的性能特征，特别是当用于PLED，特别是用作电致发光材料时，在有机集成电路 (O-IC)，有机场效应晶体管 (OFET)，有机薄膜晶体管 (OTFT) 中。 ，有机太阳能电池 (O-SC) 或有机激光二极管 (O激光器)。

