

(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2005-508401

(P2005-508401A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/00	C08G 61/00	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 680	4J032
H05B 33/14	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 110 頁)

(21) 出願番号 特願2003-525057 (P2003-525057) (86) (22) 出願日 平成14年8月29日 (2002.8.29) (85) 翻訳文提出日 平成16年3月2日 (2004.3.2) (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/009628 (87) 国際公開番号 W02003/020790 (87) 国際公開日 平成15年3月13日 (2003.3.13) (31) 優先権主張番号 101 43 353.0 (32) 優先日 平成13年9月4日 (2001.9.4) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE) (81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), CN, JP, KR, US	(71) 出願人 504024368 コビオン オーガニック セミコンダクターズ ゲーエムペーハー ドイツ国 65926 フランクフルト (74) 代理人 100074505 弁理士 池浦 敏明 (72) 発明者 ベッカー ハインリッヒ ドイツ国 61479 グラッシュエテン ズム タルブリック 30 (72) 発明者 トレアチャー ケビン イギリス国 チェシャー シーダブリュ8 4ティージー ノースウィッチ ウッド リー コート 2 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 スピロピフルオレンユニットを含有する共役ポリマーおよびその使用

(57) 【要約】

【課題】スピロピフルオレンユニットを含有する共役ポリマー及びその用途を提供する。

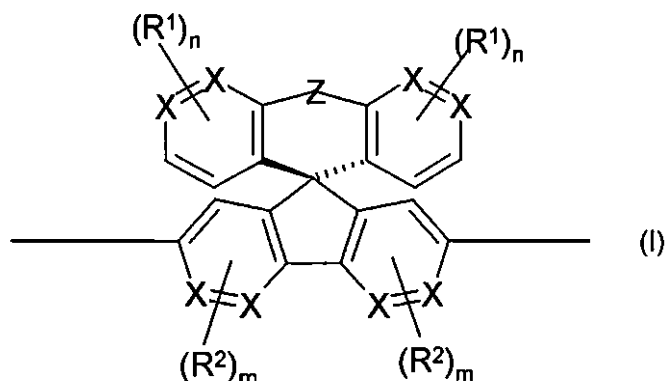
【解決手段】スピロピフルオレンユニットを含有する新規な共役ポリマー及びそれらをオプトエレクトロニックデバイス、好ましくは、例えば、ポリマー状有機発光ダイオード系ディスプレイへ使用する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記グループの中から選ばれる 1 つ又はそれ以上のユニットとともに、下記式 (I) のユニットを含有することを特徴とする共役ポリマー。

【化 1】



10

グループ 1 : ポリマーのホールの注入又は輸送特性を実質的に増加させるユニット ;

グループ 2 : ポリマーの電子の注入又は輸送特性を実質的に増加させるユニット ;

グループ 3 : グループ 1 とグループ 2 の各ユニットの組合せからなるユニット ;

グループ 4 : 蛍光の代りにリン光が得られるように発光特性を変えるユニット ;

20

前記式中の符号は次の意味を有する ;

X は、同一又は異なってもよく、CH、 CR^1 又は N を示す。

Z は、同一又は異なってもよく、単化学結合、 CR^3R^4 基、 $-CR^3R^4-CR^3R^4$ 基、 $-CR^3=CR^4$ 基、O、S、 $N-R^5$ 、 $C=O$ 、 $C=CR^3R^4$ 又は SiR^3R^4 を示す。

R^1 は、同一又は異なってもよく、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルもしくはアルコキシ基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の非隣接炭素原子はまた $N-R^5$ 、O、S、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O$ によって置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の H 原子はまたフッ素で置換されていてもよいものとし、あるいは炭素数 5 ~ 40 のアリールもしくはアリーロキシ基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の炭素原子はまた O、S もしくは N で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R^1 によって置換されていてもよいものとし、又は Cl、F、CN、 $N(R^5)_2$ 、 $N(R^5)_3^+$ を示すが、その 2 つ又はそれ以上の基 R^1 は、また一緒になって環システムを形成してもよいものとし ;

30

R^2 は、同一又は異なってもよく、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基又はアルコキシ基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の非隣接炭素原子は $N-R^5$ 、O、S、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O$ で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の水素原子はまたフッ素によって置換されていてもよいものとし、又は炭素数 5 ~ 40 のアリールもしくはアリーロキシ基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の炭素原子はまた O、S もしくは N で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R^1 によって置換されていてもよいものとし、又は CN を示す ;

40

R^3 、 R^4 は、同一又は異なってもよく、水素、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の非隣接炭素原子はまた $N-R^5$ 、O、S、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O$ で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の H 原子はまたフッ素で置換されていてもよいものとし、又は炭素数 5 ~ 40 のアリール基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の炭素原子はまた O、S もしくは N で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R^1 によって置換されていてもよいものとし、又は CN を示すが、複数の隣接基 R^3 及び / 又は R^4 は一緒になってまた環を形成してもよく ;

R^5 は、同一又は異なってもよく、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状

50

のアルキル基を示すが、その1つ又はそれ以上の非隣接炭素原子はまた、O、S、-CO-O-、O-CO-Oで置換されていてもよく、かつその1つ又はそれ以上のH原子はまたフッ素で置換されていてもよいものとし、又は炭素数5～40のアリール基を示すが、その1つ又はそれ以上の炭素原子はまたO、SもしくはNで置換されていてもよく、かつその1つ又はそれ以上の非芳香族基 R^1 によって置換されていてもよいものとし；

mは、同一又は異なってもよく、0、1、2又は3を示し；

nは、同一又は異なってもよく、0、1、2、3又は4を示し；

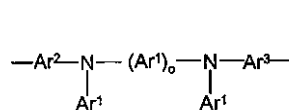
但し、繰り返しユニットである式(I)のユニットとグループ1～4のユニットは一緒になってポリマーの全繰り返しユニットの少なくとも40%を構成し、式(I)の繰り返しユニットとグループ1～4のそれらの合計との比は20：1～1：2の範囲にあるものとする。

10

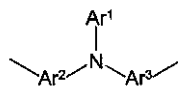
【請求項2】

該グループ1のユニットが、下記式(II)～(XIX)のユニットの中から選ばれることを特徴とする請求項1のポリマー。

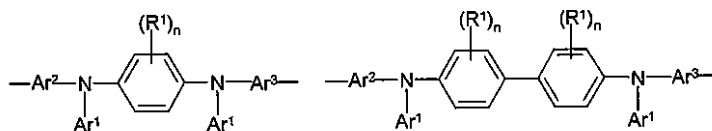
【化 2】



Formel (II)

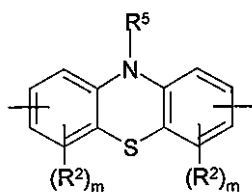


Formel (III)

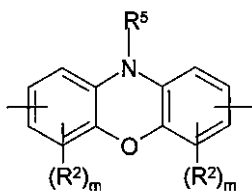


Formel (IV)

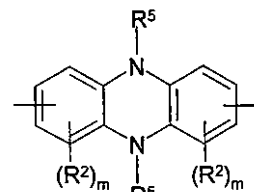
Formel (V)



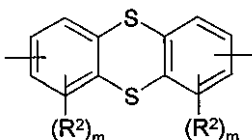
Formel (VI)



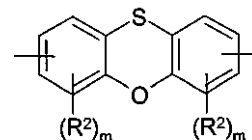
Formel (VII)



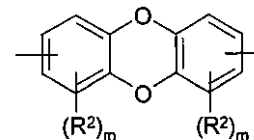
Formel (VIII)



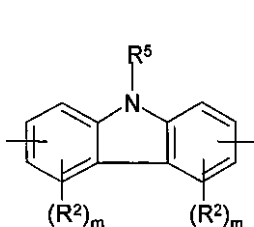
Formel (IX)



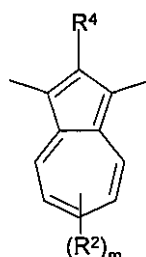
Formel (X)



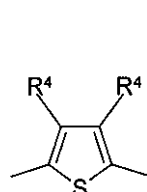
Formel (XI)



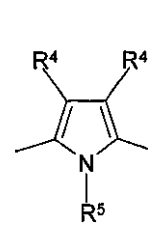
Formel (XII)



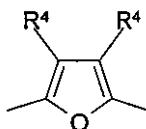
Formel (XIII)



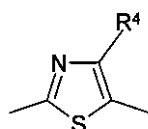
Formel (XIV)



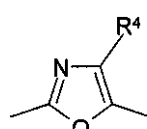
Formel (XV)



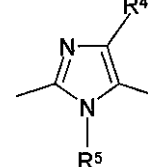
Formel (XVI)



Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)

(前記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 及び n は前記と同じ意味を有し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、同一又は異なっているいてもよく、炭素数2～40の芳香族又はヘテロ芳香族炭化水素を示すが、1つ又はそれ以上の非芳香族基 R^1 によって置換されていても；

Oは1、2、又は3を示す。)

【請求項3】

該グループ2のユニットが、下記式(XX)～(XXX)のユニットの中から選ばれるこ

10

20

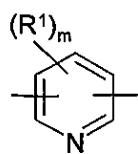
30

40

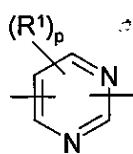
50

とを特徴とする請求項 1 又は 2 のポリマー。

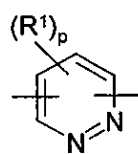
【化 3】



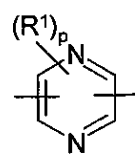
Formel (XX)



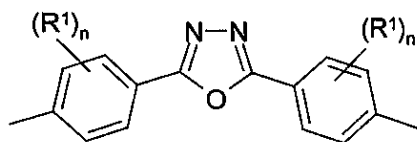
Formel (XXI)



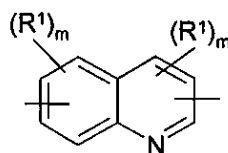
Formel (XXII)



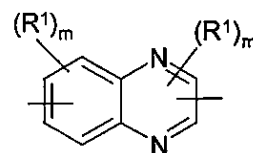
Formel (XXIII)



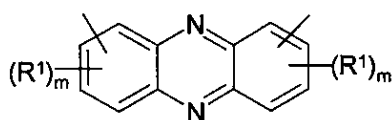
Formel (XXIV)



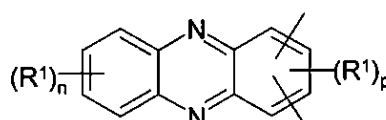
Formel (XXV)



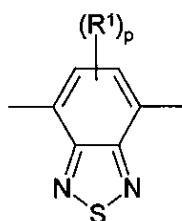
Formel (XXVI)



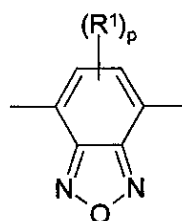
Formel (XXVII)



Formel (XXVIII)



Formel (XXIX)



Formel (XXX)

10

20

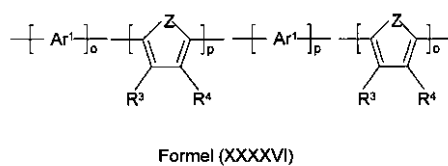
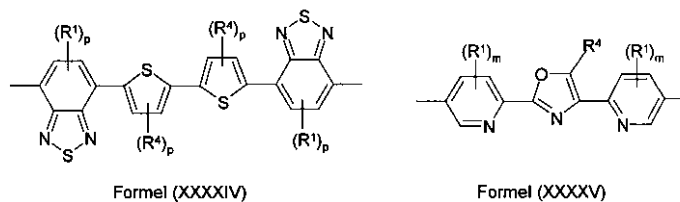
30

(前記式中、 R^1 、 m 及び n は前記と同じ意味を有し、 p は0、1又は2を示す。)

【請求項 4】

該グループ 3 のユニットが、下記式 (XXXXI) ~ (XXXXVI) のユニットの中から選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかのポリマー。

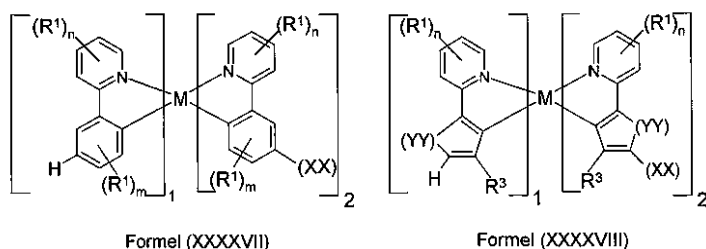
10



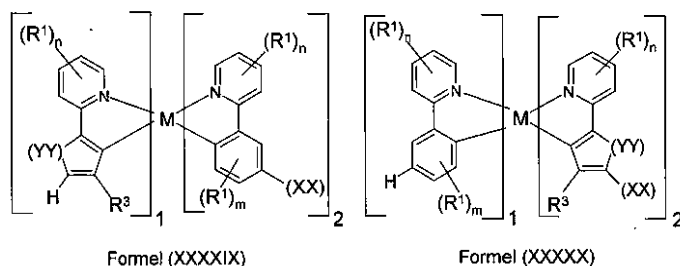
【請求項 5】

該グループ 4 のユニットが、下記式 (XXXXVII) ~ (XXXXX) のユニットの中から選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかのポリマー。

【化 5】



10



20

(前記式中、 R^1 、 R^3 、 m 及び n は前記と同じ意味を有し、
 M は Rh 、 Ir を示し、
 XX は、ポリマー中のリンケージポイントに対応し、
 YY は、同一又は異なってもよく、 O 、 S 又は Se を示す。)

【請求項 6】

該式 (I) の構造ユニットと、グループ 1 ~ 4 の中から選ばれる少なくとも 2 つのグループの構造ユニットの両方を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかのポリマー。

【請求項 7】

該式 (II) の構造ユニットと、グループ 1 及び 2 又は 1 及び 3 又は 1 及び 4 又は 2 及び 3 又は 2 及び 4 又は 3 及び 4 のさらなるユニットの両方が存在することを特徴とする請求項 6 のポリマー。

30

【請求項 8】

該式 (I) の構造ユニットと、グループ 1 及び 2 及び 3 及び 3 又は 1 及び 2 及び 4 又は 2 及び 3 及び 4 のさらなる構造ユニットの両方が存在することを特徴とする請求項 6 のポリマー。

【請求項 9】

該式 (I) の構造ユニットと、該式 (II) ~ (V) のさらなるユニット及び該式 (XXIV) 又は (XXVI) ~ (XXX) のユニットの両方が存在することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかのポリマー。

【請求項 10】

グループからの 1 以上の構造ユニットが同時に存在する請求項 1 ~ 9 のいずれかのポリマー。

40

【請求項 11】

$X = C - H$ 又は $C - R^1$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかのポリマー。

【請求項 12】

Z が単化学結合を示すことを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかのポリマー。

【請求項 13】

R^1 は、同一又は異なってもよく、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐鎖もしくは環状のアルキル又はアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基を示すが、1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R^1 で置換されていてもよく、 n は同一又は異なってもよく、1 又は 2 を示すことを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかのポリマー。

50

【請求項 14】

R¹ は、同一又は異なっているいてもよく、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐鎖状のアルキル又はアルコキシ基又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基を示すが、1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R¹ で置換されているいてもよく、n は同一又は異なっているいてもよく、1 又は 2 を示すことを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかのポリマー。

【請求項 15】

グループ 1 ~ 4 に属しない少なくとも 1 つの芳香族又は他の共役構造をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれかのポリマー。

【請求項 16】

1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R¹ によって置換されているいてもよい 6 ~ 40 の炭素原子を有する芳香族構造又はスチルベンもしくはビススチルベンの誘導体を含有することを特徴とする請求項 15 のポリマー。 10

【請求項 17】

1, 4 - フェニレン、1, 4 - ナフチレン、1, 4 又は 9, 10 - アントラセニレン、1, 6 - 又は 2, 7 - 又は 4, 9 - ピレン、3, 9 - 又は 3, 10 - ペリレン、2, 7 又は 3, 6 - フェナンスレン、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' - スチルベン又は 4, 4' - ビススチリルアリーレン誘導体が合体されていることを特徴とする請求項 15 又は 16 のポリマー。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のいずれかのポリマーを、PLED、特にエレクトロルミネセンス物質として用いる方法。 20

【請求項 19】

1 つ又はそれ以上の活性層を有する PLED であって、該層の少なくとも 1 つは、請求項 1 ~ 17 のいずれかの新規ポリマーの 1 つ又はそれ以上を含有することを特徴とする PLED。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 17 のいずれかのポリマーの 1 つ又はそれ以上からなることを特徴とするエレクトロニックコンポーネント（デバイス）。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 17 のいずれかのポリマーの 1 つ又はそれ以上を含有することを特徴とする有機集積回路（O-IC）、有機フィールドエフェクトトランジスター（OFET）、有機シンフィルムトランジスター（OTFT）、有機ソーラーセル（O-SC）又は有機レーザーダイオード（O-レーザー）。 30

【請求項 22】

1 つ又はそれ以上の溶媒中に請求項 1 ~ 17 のいずれかのポリマーの 1 つ又はそれ以上を含有することを特徴とする溶液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は、新規な共役ポリマーおよび光電気装置への使用、好適には例えばポリマー状有機発光性ダイオードに基づく表示装置に関する。 40

【背景技術】

【0002】

ポリマー状（有機）発光ダイオード（PLEDs）に基づくディスプレイおよび発光素子の商業化に関する広範囲な研究は、約 10 年間に亘って実施されてきた。この展開は、EP 4 232 83（WO 90 / 1 31 4 6）に開示された基本的開発によりなされた。すでに市場に導入されている低分子有機発光ダイオード（OLEDs）とは反対に、パイオニア社から市販された「有機ディスプレイ」を持つカーラジオでも示されるように、PLED はさらに市場に導入されるべきである。これらのディスプレイを現在市場を支配している液晶ディスプレイ（LCDs）に対して本当に競争力があるかまたは優れているように 50

するには著しい改良が必要とされる。

【0003】

EP - A - 0423283, EP - A - 0443861, WO98/27136, EP - A - 1025183 及び WO99/24526 は、共役ポリマー発光体としてポリアリーレンービニレン誘導体を開示している。

EP - A - 0842208, WO99/54385, WO00/22027, WO00/22026 及び WO00/46321 は、共役ポリマー発光体としてポリフルオレン誘導体を開示している。

EP - A - 0707020 及び EP - A - 0894107 は、共役ポリマー発光体としてポリスピロフルオレン誘導体を開示している。

10

【0004】

本発明の目的のために、共役ポリマーは主として sp^2 - ハイブリッド化した炭素原子を含有したポリマーであり、このポリマーはまた主鎖中で適当な異種原子により置換されている。これは主鎖中にまた二重結合や単結合が存在していても同等である。「主として」の語句は、共役へ障害となる自然に起こる欠陥は「共役ポリマー」の術語を無効とはしない。然しながら、この術語は比較的大量の故意に導入された非共役部分を含むポリマーを含まない。しかも本明細書の目的のため、共役の術語は、例えばアリアルアミン単位（ユニット）及び（または）特定の複素環（すなわち N、O または S 原子による共役）及び（または）有機金属錯化合物（すなわち金属原子を介して共役）が主鎖に存在する場合に同様に使用される。これに対して例えば単純な（チオ）エーテル架橋、エステル結合、アミドまたはイミド結合のような単位は明確に非共役区分と定義される。

20

【0005】

PLEDs の一般構造は、上記の特許出願または特許に開示されており、以下に詳細に記載される。さらに精緻な点（例えば受動マトリックス・アドレッシング、能動マトリックス・アドレッシング）は同様に知られているが、本特許出願の詳細な記載としては特に重要ではない。

現在、PLEDs に基づく単一色及びマルチカラー双方のディスプレイの商業化が評価されている。単一色ディスプレイは単純な単一被覆技術（例えばドクター・ブレード被覆、スピン被覆）により生産できるが、マルチカラー及びフルカラーディスプレイ素子は多分印刷技術（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、スクリーン印刷の方法）の使用が必要となる。然しながらこれら全ての方法は可溶性ポリマーを必要とする。

30

【0006】

上記の特許出願に開示された共役ポリマーの数種は上記の適用に良い性質を示す。重要な性質は特に下記の者を包含する。

- ・ PLEDs に使用した場合の高度な発光効率及びエネルギー効率
- ・ PLEDs に使用した場合の長い駆動寿命
- ・ 低い駆動電圧
- ・ PLEDs に使用した場合及び相当する装置に導入する前の双方で良好な貯蔵安定性
- ・ 全て可能な被覆方法を適当にするための有機溶剤に対する良好な溶解性
- ・ 大量生産で経済的な使用を可能にする合理的有用性
- ・ フルカラーディスプレイを可能にする種々のカラーを獲得する能力

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者は意外にも、改良されさらに開発された共役ポリマーの新規な一群が前記した先行技術よりも優れた良好な性質を持つことを発見した。これらのポリマー及び PLEDs へのこれらのポリマーの使用が本発明の主題である。

【課題を解決するための手段】

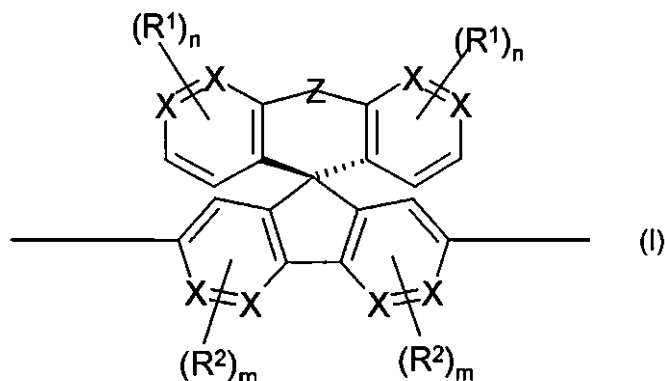
【0008】

50

本発明は、下記グループの中から選ばれる１つ又はそれ以上のユニットとともに、下記式（Ⅰ）のユニットを含有することを特徴とする共役ポリマーを提供する。

【 0 0 0 9 】

【 化 6 】



10

【 0 0 1 0 】

グループ 1：ポリマーのホールの注入又は輸送特性を実質的に増加させるユニット；

グループ 2：ポリマーの電子の注入又は輸送特性を実質的に増加させるユニット；

グループ 3：グループ 1 とグループ 2 の各ユニットの組合せからなるユニット；

グループ 4：蛍光の代りにリン光が得られるように発光特性を変えるユニット；

20

前記式中の符号は次の意味を有する；

X は、同一又は異なってもよく、CH、CR¹ 又は N を示す。

Z は、同一又は異なってもよく、単化学結合、CR³R⁴ 基、-CR³R⁴-CR³R⁴ 基、-CR³=R⁴ 基、O、S、N-R⁵、C=O、C=CR³R⁴ もしくは SiR³R⁴ を示す。

【 0 0 1 1 】

R¹ は、同一又は異なってもよく、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルもしくはアルコキシ基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の非隣接炭素原子はまた N-R⁵、O、S、-CO-O-、-O-CO-O- によって置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の H 原子はまたフッ素で置換されていてもよいものとし、あるいは炭素数 5 ~ 40 のアリールもしくはアリーロキシ基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の炭素原子はまた O、S もしくは N で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R¹ によって置換されていてもよいものとし、又は Cl、F、CN、N(R⁵)₂、N(R⁵)₃⁺ を示すが、その 2 つ又はそれ以上の基 R¹ はまた一緒になって環システムを形成してもよいものとし；

30

【 0 0 1 2 】

R² は、同一又は異なってもよく、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基又はアルコキシ基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の非隣接炭素原子は N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O- で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の水素原子はまたフッ素によって置換されていてもよいものとし、又は炭素数 5 ~ 40 のアリールもしくはアリーロキシ基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の炭素原子はまた O、S もしくは N で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R¹ によって置換されていてもよいものとし、又は CN を示す；

40

【 0 0 1 3 】

R³、R⁴ は、同一又は異なってもよく、水素、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の非隣接炭素原子はまた N-R⁵、O、S、-CO-O-、O-CO-O- で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の H 原子はまたフッ素で置換されていてもよいものとし、又は炭素数 5 ~ 40 のアリール基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の炭素原子はまた O、S もしくは N で置換されていてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R¹ によって置換されていても

50

よいものとし、又はC Nを示すが、複数の隣接基 R^3 及び / 又は R^4 は一緒になってまた環を形成してもよく；

【0014】

R^5 は、同一又は異なっているいてもよく、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の非隣接炭素原子はまた、O、S、-CO-O-、O-CO-O で置換されているいてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上のH原子はまたフッ素で置換されているいてもよいものとし、又は炭素数 5 ~ 40 のアリール基を示すが、その 1 つ又はそれ以上の炭素原子はまたO、SもしくはNで置換されているいてもよく、かつその 1 つ又はそれ以上の非芳香族基 R^1 によって置換されているいてもよいものとし；

【0015】

m は、同一又は異なっているいてもよく、0、1、2 又は 3、好ましくは 0、1 又は 2、より好ましくは 0 又は 2 を示し；

n は、同一又は異なっているいてもよく、0、1、2、3 又は 4、好ましくは 0、1 又は 2、より好ましくは 1 又は 2 を示し；

【0016】

但し、繰り返しユニットである式 (I) のユニットとグループ 1 ~ 4 のユニットは一緒になってポリマーの全繰り返しユニットの少なくとも 40 %、好ましくは 60 % 以上、より好ましくは 80 % 以上を構成し、式 (I) の繰り返しユニットとグループ 1 ~ 4 のそれらの合計との比は 20 : 1 ~ 1 : 2、好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 2、より好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 1 の範囲にあるものとする。

【0017】

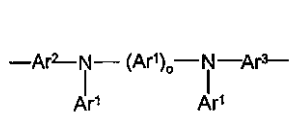
グループの好適なユニット (単位) は式 (II) ~ (XIX) のユニットである。

【0018】

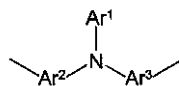
【化7】

10

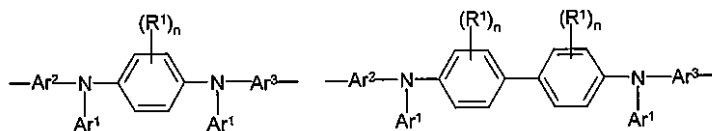
20



Formel (II)

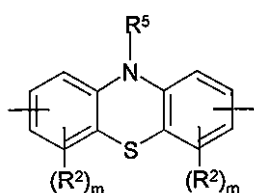


Formel (III)

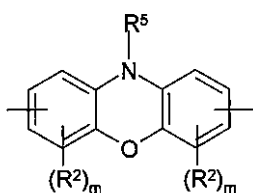


Formel (IV)

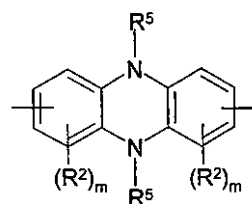
Formel (V)



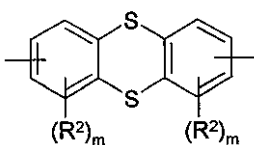
Formel (VI)



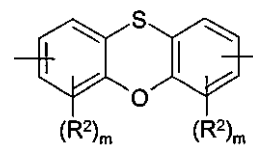
Formel (VII)



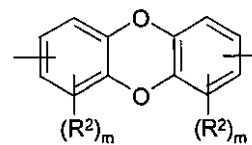
Formel (VIII)



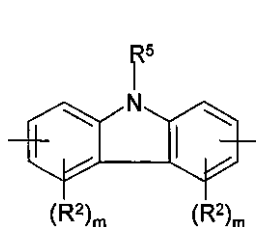
Formel (IX)



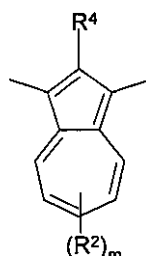
Formel (X)



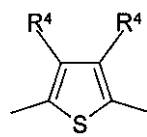
Formel (XI)



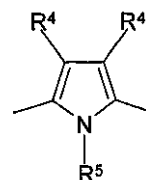
Formel (XII)



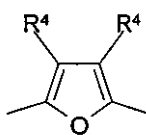
Formel (XIII)



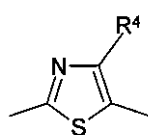
Formel (XIV)



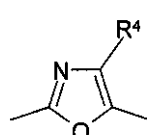
Formel (XV)



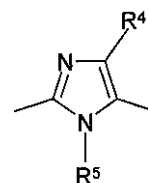
Formel (XVI)



Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)

10

20

30

40

【 0 0 1 9 】

前記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 m 及び n は前記と同じ意味を有し、
 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 は、同一又は異なってもよく、炭素数2～40の芳香族又は
 ヘテロ芳香族炭化水素を示すが、1つ又はそれ以上の非芳香族基 R^1 によって置換されて
 いてもよく、好適には6～20個の炭素原子を有する置換されているか置換されていない
 芳香族炭化水素であり、特に好適で適当なものはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、
 ピレンまたはペリレン誘導体であり、
 o は1、2または3であり、好適には1または2である。

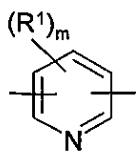
50

【 0 0 2 0 】

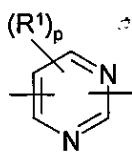
グループ 2 の好適なユニットは式 (X X) ~ (X X X) のユニットである

【 0 0 2 1 】

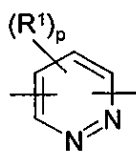
【 化 8 】



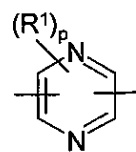
Formel (XX)



Formel (XXI)

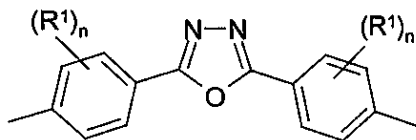


Formel (XXII)

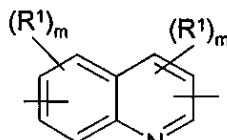


Formel (XXIII)

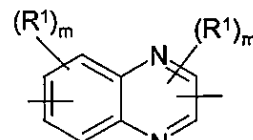
10



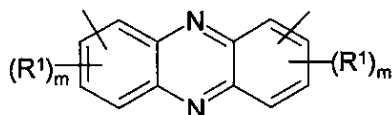
Formel (XXIV)



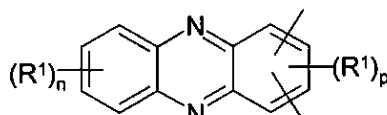
Formel (XXV)



Formel (XXVI)

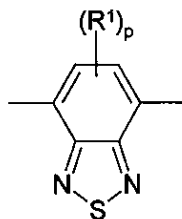


Formel (XXVII)

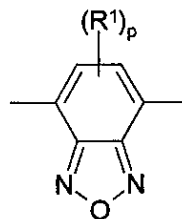


Formel (XXVIII)

20



Formel (XXIX)



Formel (XXX)

30

【 0 0 2 2 】

前記式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 n および m は式 (I) における前記の意味を持ち、そして

p は0、1または2であり、好適には0または1である。

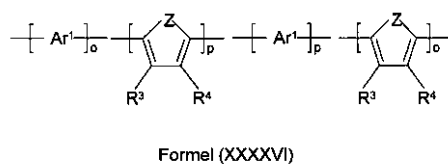
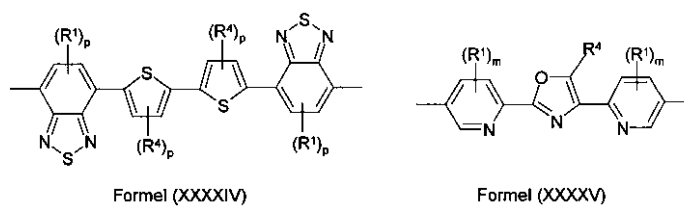
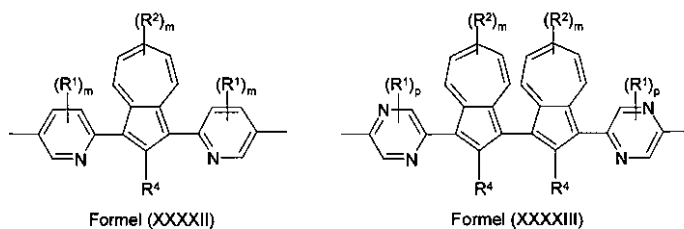
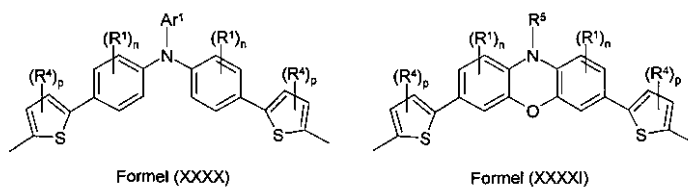
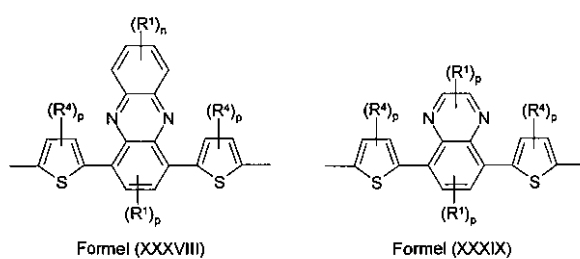
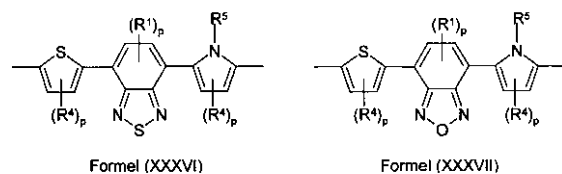
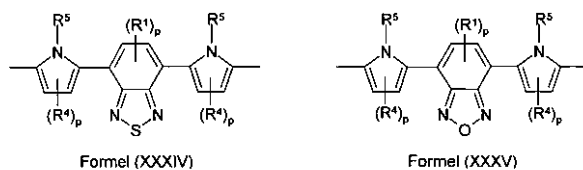
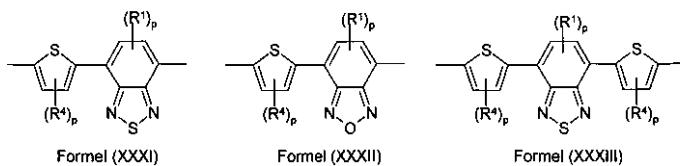
【 0 0 2 3 】

グループ 3 の好適なユニットは式 (X X X I) ~ (X X X X V I) のユニットである。

【 0 0 2 4 】

【 化 9 】

40



10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

前記式中、 Ar^1 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Z ならびに n および m は式 (I) における前記の意味を持ち、そして

o は 1、2 または 3、好適には 1 または 2 であり、

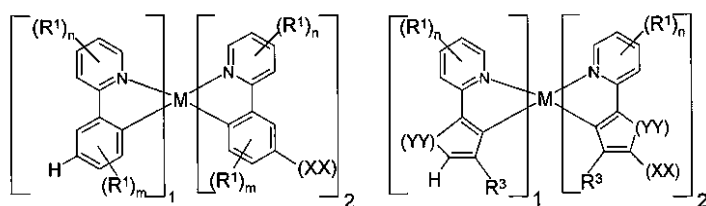
p は 0、1 または 2、好適には 0 または 1 である。

【 0 0 2 6 】

グループ 4 の好適なユニットは式 (X X X V I I) ~ (X X X X X) のユニットである。

【 0 0 2 7 】

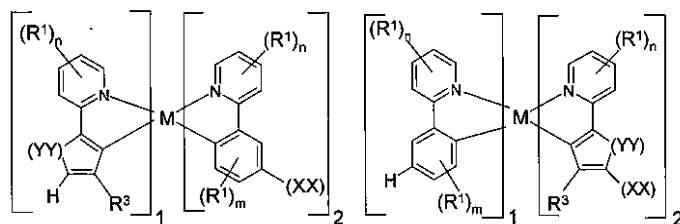
【 化 1 0 】



Formel (XXXXVII)

Formel (XXXXVIII)

10



Formel (XXXXIX)

Formel (XXXXX)

20

【 0 0 2 8 】

式中において、 R^1 、 R^3 、 n および m は式 (I) における前記の意味を持ち、そして
 M は Rh または Ir であり、
 XX はポリマー中の結合点に相当し、
 YY は同一または異なっており、そして O 、 S または Se である。

【 0 0 2 9 】

本発明によりポリマーで好適なものは式 (I) の構造ユニットがグループ 1 ~ 4 の少なくとも 2 種の構造ユニットと一緒に存在する。

この場合、特に好適なものはグループ 1 及び 2 のユニット、またはグループ 1 及び 3 のユニット、またはグループ 1 及び 4 のユニット、またはグループ 2 及び 3 のユニット、またはグループ 2 及び 4 のユニット、またはグループ 3 及び 4 のユニットが同時に存在することである。

30

同様に好適なものはグループ 1、2 及び 3 からの構造、グループ 1、2 及び 4 からの構造、グループ 2、3 及び 4 からの構造の同時存在である。

また同様に式 (I I) ~ (V) のユニット及び式 (X X I V) または (X X V I) ~ 式 (X X X) のユニットが共存していることも特に好適である。

さらに一つのグループから一つ以上の構造ユニットが共存するのも同様に好適である。このようにグループ 1 から、またはグループ 2 から、またはグループ 3 から、またはグループ 4 から少なくとも 2 種の構造ユニットが共存することも好適である。

【 0 0 3 0 】

明細書に指定されていない場合でも、式 (I) の構造ユニットは非対称に置換されていることができ、即ち一つのユニットに異種の置換基 R^1 および (または) R^2 が存在することができるか、またはこれらの置換基が二つの側のそれぞれに異なった位置を取ることでもここで明白に記載することができる。

40

【 0 0 3 1 】

相当するモノマーの合成は例えば前記した特許出願及び特許に記載されている。

従って例えばポリマーにおいて式 (I) の構造を与えるモノマーは E P - A - 0 6 7 6 4 6 1、E P - A - 0 7 0 7 0 2 0、E P - A - 0 8 9 4 1 0 7 及びこれらに引用されている文献に記載されたようにして合成することができる。

【 0 0 3 2 】

本発明のポリマーは (E P - A - 0 7 0 7 0 2 0 や E P - A - 0 8 9 4 1 0 7 に記載され

50

ているように)、これらの特許出願が式(I)の構造を包含することはあるが、式(II)ないし(XXXXX)について記載が無く、以前公知のポリスピロピフルオレンとは異なっている。これらのコポリマーが存在することが開示されていても、これらのコポリマーはそれらの記載によれば、主としてアリーレンまたはビニレン構造に加えて式(I)の構造を包含する。式(II)ないし(XXXXX)の構造上の要素の存在は、以下に記載したように意外な利益をもたらす。

(1)式(II)~(XIX)の構造が存在すると、特にホールに対して改善されたチャージインжекションと輸送が観察される。使用中にこれは高電流をもたらす、その結果所定の電圧で高い発光が得られる。これは特にモバイル用途(例えば携帯電話、PDA等の)では最大駆動電圧が限られているので特に重要である。さらなる詳細につ

10

いては、実施例1(C1-C3の比較)、同様にP2-P19、P21-P23、P25-32、P34-P41を参照。

(2)式(XX)~(XXX)の構造が存在すると、電子に対して同様な状況が観察される。これは(1)で記載したと類似の利益が得られる可能性がある。式(II)~(XIX)の構造と式(XX)~(XXX)の構造の両方が存在すると、これにより効果がさらに増大する。さらに詳しくは、実施例P12-P24、P40、P41(比較:C1-C3)を参照。

(3)式(XXIX)~(XXXXV)の構造は多分電子バンドギャップの変化を起こし、その結果カラー性質の変化を示す。主として前記の使用では青色発光が挙げられるが、これらの構造の使用は青緑色、緑色、黄色、橙色及び赤色の発光も同様に得ることが可能である。さらなる詳細については、P12-P35、P40、P41、(比較:C1)を参照。

20

(4)式(XXXXVII)~(XXXXX)の構造は異種の発光(燐光として知られる)の生起をもたらす。これは高度の量子効果を与える可能性があり、相当する成分の改善に貢献する。

【0033】

本発明のポリマーは、一般に反復ユニット(繰返しユニット)を10~10000、好適には50~5000、特に好適には50~2000有する。

【0034】

特に置換基 R^1 、 R^3 及び(または) R^4 により必要な溶解性が保証される。置換基 R^2 が存在すると、これは溶解性に貢献する。十分な溶解性を確実にするためには反復ユニット当たり平均して2個以上の非芳香属性の炭素原子が置換基中に存在することが必要である。好適には4個以上、特に好適には8個以上の炭素原子が良い。これらの炭素原子の一部はOまたはSにより置換されていても良い。然しながら、これは反復ユニットのある種の成分および式(I)~(XXXXX)および他の構造型の双方がさらに非芳香族置換基が無いことを意味する。

30

【0035】

フィルムの形態が損なわれるのを防止するため、直鎖中に12個よりも多い長鎖置換基が無いことが好ましく、さらに好適には8個よりも多いものがないこと、特に好適には6個よりも多いものがないことが良い。

40

非芳香族炭素原子は、例えば適当な直鎖状、分枝状または環状アルキルまたはアルコキシ基に存在する R^1 に関する記載と同様である。

【0036】

本発明によれば、XがC-HまたはC- R^1 であることが好ましい。また本発明によるポリマーはZが単一化学結合であることが好ましい。

【0037】

さらに本発明によるポリマーは特に次のようなことが好ましい。

R^1 は同一または異なっているがよく、直鎖状または分枝状の1~8個の炭素原子を持つアルキルまたはアルコキシ鎖であるか、または6~10個の炭素原子を持つアリール基であり、これらはまた1個またはそれ以上の非芳香族基 R^1 により置換されていても良く、

50

n は同一または異なっているいても良く、それぞれ 1 または 2 である。

【0038】

さらに本発明によるポリマーは次のようなことが好ましい。

R^2 は同一または異なっているいてもよく、そして直鎖状または分枝状の 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ鎖であって、1 個またはそれ以上の H 原子はフッ素により置換されているいてもよく；あるいはまた 6 ~ 14 個の炭素原子を持つアリールまたはアリールオキシ基であって 1 個またはそれ以上の非芳香族基 R^1 で置換されているいても良く；あるいは CN であり、

m は同一または異なっているいてもよく、0 または 1 である。

【0039】

さらに本発明によるポリマーは特に次のようなことが好ましい。

R^2 は同一または異なっているいてもよく、直鎖状または分枝状の 1 ~ 8 個のアルキルまたはアルコキシ鎖であって 1 個またはそれ以上の H 原子はフッ素原子により置換されているいても良く、あるいはまた 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリール基であって 1 個またはそれ以上の非芳香族基 R^1 で置換されているいても良く、

m は同一または異なっているいてもよく、0 または 1 であり、この場合、ポリマー中に存在する式 (I) または (II) ~ (XIII) の全ての反復ユニットの少なくとも 50 %、好適には少なくとも 70 %、特に非常に好適には少なくとも 90 % に対して m は 0 となる。

【0040】

本発明によるポリマーはまた次のようなことが好ましい。

R^3 、 R^4 は同一または異なっているいてもよく、直鎖状、分枝状または環状の 1 ~ 10 個の炭素原子を持つアルキル鎖であってその 1 個またはそれ以上の非隣接炭素原子は O (酸素) により置換されているいても良く、その 1 個またはそれ以上の H 原子はまたフッ素により置換されているいても良く、または 5 ~ 40 個の炭素原子を持つアリール基であってこれらの中の 1 個またはそれ以上の炭素原子は O、S または N により置換されているいても良く、それはまた 1 個またはそれ以上の芳香族基により置換されているいても良い。

【0041】

本発明のポリマーは、それ自体少なくとも 2 種の異なった反復ユニット { 1 種は式 (I) で、1 種は式 (II) ~ (XXXXX) } を持つ。本発明のコポリマーは、ランダム、交互またはブロック構造を持つことができる。あるいは複数のこれらの構造が交互に存在することができる。

然しながら、本発明のコポリマーは 1 個またはそれ以上の異なった式 (I) の構造および (または) 1 個またはそれ以上の異なった式 (II) ~ (XXXXX) の構造を持つことが好ましい。

複数の異なった構造要素の使用は種々の性質例えば溶解性、ソリッドステーツ形態、カラー、チャージ・インジェクションおよびトランスポート性、熱安定性、電気光学的特性等を調整可能にする。

【0042】

本発明による好適なポリマーは 1 種以上の構造要素がチャージ・トランスポート性を持ったポリマーである。

本特許出願のために、このような構造要素は次のようなものである。もしホモポリマーまたはオリゴマーがこれらの構造要素から製造されたとしたら、これらは式 (I) の構造要素だけからなるポリマーに対する場合と同様に少なくとも 1 個のチャージキャリアー即ちエレクトロンまたはホールはいずれかに対して一層高いチャージキャリアーモビリティを持つことになる。このチャージキャリアーモビリティ { $\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ } で測定は、好適には少なくとも 10 高い因数 (ファクター) であり、特に好適には少なくとも 50 高い因数である。

【0043】

ホールトランスポート性を持つ構造要素は、例えばトリアリールアミン誘導体、ペンジジン誘導体、テトラアリーレン-p-フェニレンジアミン誘導体、フェノチアジン誘導体、

10

20

30

40

50

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さらに高HOMO（最高占有分子軌道）を持つO、SまたはN含有複素環化合物である。これらの複素環化合物は好適には5.8 eV（真空レベルに関して）よりも少ない、特に好適には5.5 eVよりも少ないポリマー中にHOMOをもたらす。

【0044】

式(II)～(XXX)の構造ユニットの少なくとも1種をさらに包含する本発明によるポリマーが好ましい。これらの構造要素の割合は1%以上、好適には5%以上である。最大の割合は50%、好適には30%である。これらの構造ユニットもまたポリマー中に可変する様式でランダムにまたはブロックで包含させることができる。

【0045】

構造が包含（合体）される方法は、構造の多くに対して{例えば式(II)～(V)および式(XIII)～(XIX)}既に直接に指示されている。他の構造の場合には、本発明によれば多数の可能性が各場合に可能である。然しながらこれらの場合に構造が包含できる好適な方法もある。

N-含有三環性複素環化合物{式(VI)～(VIII)}（フェノチアジンおよびフェノキサジン誘導体の場合：3、7位置；ジヒドロフェナジン誘導体の場合：2、7または3、7位置）の場合には窒素に関してp位置の炭素原子間を通る結合がそれぞれの場合好ましい。同様な事情がカルバゾール誘導体{式(XII)}にも適用される。他方、O-および（または）S-含有3環性化合物の場合{式(IX)～(XI)}、複素原子の一方に関してオルトおよびパラの両位置が好ましい。多くの環が存在する複素環化合物の場合、単一の環または2個の環を通るポリマーの結合も可能である。

【0046】

式(II)、式(III)、式(IV)および式(V)の構造ユニットを包含させるためのモノマーは、例えばWO 98/06773に記載したように合成することができる。

式(VI)、式(VII)および式(VIII)の構造ユニットを包含させるためのモノマーは、例えばM. Jovanovic et al., J. Org. Chem. 1984, 49, 1905およびShine et al., J. Org. Chem. 1979, 44, 3310に記載したように合成することができる。

式(IX)および式(X)の構造ユニットを包含させるためのモノマーは例えばJ. Lovell et al., Tetrahedron 1996 52, 4745, US-A-4,505,841およびそこに引用された文献に記載したように合成することができる。

式(XI)の構造単位（ユニット）を包含させるためのモノマーは、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に記載したように合成することができる。

【0047】

式(XII)の構造単位を包含させるための多くのハロゲン化されたモノマーは文献から知られており、これらの一部は市販すらされている。全ての可能性のある方法を列挙するのは本特許出願の範囲を超えることになる。

式(XIII)の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えばR. H. Mitchell et al., Org. Prep. Proced. Int. 1997, 29, 715に記載されたように合成することができる。

式(XIV)の構造単位を包含させるための多くのハロゲン化されたモノマーは文献から知られており、これらの一部は市販すらされている。全ての可能性のある方法を列挙するのは本特許出願の範囲を超えることになる。

式(XV)の構造単位を包含させるためのモノマーは例えば、H. M. Gilow e

t al., J. Org. Chem. 1981, 46, 2221 および G. A. Cordell, J. Org. Chem. 1975, 40, 3161 に記載されたように合成することができる。

【0048】

式(XVI)の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば M. A. Keegstra et al., Synth. Commun. 1990, 20, 3371 および R. Somay et al., Bull. Soc. Chem. Fr. 1971, 3, 990 に記載されたように合成することができ、それらの一部はまた市販されている。

式(XVII)の構造単位を包含させるための一部のモノマーは市販されている。

10

式(XVIII)の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば JP 63-250385 に記載されたように合成することができる。

式(IX)の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば M. El Borai et al., Pol. J. Chem. 1981, 55, 1659 に記載されたように合成することができ、そしてこれらの一部はまた市販されている。

【0049】

ポリマー中で式(II)~(IX)の構造を与えるモノマーの合成のために、本明細書で挙げた参考文献は主としてハロゲン誘導体好適には臭素誘導体の合成を記載している。これらの文献から当業者は、例えばホウ素酸誘導体やスズ酸を容易に製造できる。例えばこれは金属化{例えば Mg (グリニヤル反応) または Li (例えば Bu-Li)}により次いで適当なホウ素またはスズの誘導体、例えばトリアルキルボーレートまたはトリアルキルチンハライドとの反応により得ることができる。然しながら、ボランやジボランを使用して遷移金属触媒の存在下に相当する臭化物からホウ素酸誘導体を製造することも当然である。文献から知られる多くの種類の別方法があり、当業者ならばこれらを使用することも当然である。

20

【0050】

グループ2の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、フェナジン誘導体ならびにさらに低い LUMO (LUMO = 最低非占有分子軌道) を持つ O-、S- または N- 含有複素環化合物である。これらの複素環化合物は好適には 2.7 eV (真空レベルに関して) よりも大きい、特に好適には 3.0 eV よりも大きいポリマー中に LUMO をもたらす。

30

【0051】

式(XX)~(XXX)の少なくとも1個の構造単位を含有する本発明によるポリマーが好ましい。これらの構造要素の割合は少なくとも1%、好適には少なくとも5%である。最大割合は70%、好適には50%である。これらの構造単位もまたポリマー中に可変する様式でランダムにまたはブロックで包含させることができる。

【0052】

構造を包含される方法は、構造の多くに対して{例えば式(XXIV), (XXIX) および (XXX)} 既に直接に指示されている。他の構造の場合には、本発明によれば多数の可能性が各場合に可能である。然しながらこれらの場合に構造が包含できる好適な方法もある。

40

ピリジン誘導体の場合には、2, 5 または 2, 6 位置を通る結合が好ましく、ピラジンおよびピリミジン誘導体の場合には、2, 5 位置を通る結合が好ましく、そしてピリダジン誘導体の場合には 3, 6 位置を通る結合が好ましい。

2 環性複素環化合物の場合、複数の結合が一般に可能であり、また好ましい。然しながらキノキサリンの場合は 5, 8 位置を通る結合が明確に好ましい。

フェナジンの場合には、指示されるように2個の外部環を通して結合が起きるかあるいはまた一つの環だけを経由して合体させることが好ましい。従って好適な位置は、1, 4 または 2, 3 または 2, 7 または 3, 7 の炭素原子における合体である。

50

【0053】

ピリジン誘導体 (XX) の化学は、極めて詳細に調査した。従って 2, 5 - および 2, 6 - ジハロピリジンの製造は同様に知られている。ここでは複素環化学に関する多数の標準作業が好適とされる。さらに多数の化合物も市販されている。

式 (XXI) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば Arantz et al., J. Chem. Soc. C 1971, 1889 に記載されたように合成することができる。

式 (XXII) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば Pedrali et al., J. Org. Synth. 1958, 23, 778 に記載されたように合成することができる。

10

式 (XXIII) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば Ellingson et al., J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 2798 に記載されたように合成することができる。

式 (XXIV) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば Stollé et al., J. Prakt. Chem. 1904, 69, 480 に記載されたように合成することができる。

式 (XXV) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば Metzger, Chem. Ber. 1884, 17, 187 および A. I. Tochilkin et al., Chem. Heterocycl. Compd. (英訳) 1988, 892 に記載されたように合成することができる。

20

【0054】

式 (XXVI) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば Calhane et al., J. Am. Chem. Soc. 1899, 22, 457 および Yamamoto et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3930 に記載されたように合成することができる。

式 (XXVII) および (XXVIII) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば L. Horner et al., J. Liebigs Ann. Chem., 1955, 597, 1 および P. R. Buckland et al., J. Chem. Res. Miniprint 1981, 12, 4201 に記載されたように合成することができる。

30

式 (XXIX) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば K. Pilgram et al., J. Heterocycl. Chem. 1970, 7, 692 および WO 00 / 55927 に記載されたように合成することができる。

式 (XXX) の構造単位を包含させるためのモノマーは、例えば Hammich et al., J. Chem. Soc. 1931, 3308 および K. Pilgram et al., J. Heterocycl. Chem. 1974, 11, 813 に記載されたように合成することができる。

【0055】

ポリマー中で式 (XX) ~ (XXX) の構造を与えるモノマーの合成のために、本明細書で引用した文献は主としてハロゲン誘導体好適には臭素誘導体の合成を記載している。これらを出発点として使用し、当業者であればホールモビリティを増加するために前記したように例えばホウ素酸誘導体またはスズ酸塩を得るためさらに転換を実施することができる。

40

さらにグループ 3 の単位が存在する本発明によるポリマーも好適である。

従って特に好適なものは式 (II) ~ (XIX) の 1 種またはそれ以上の構造と式 (XX) ~ (XXX) の 1 種またはそれ以上の構造との両方を包含する本発明によるポリマーである。

それぞれの成分に対する上記の限定は引き続いてここでも適用される。

例えば、式 (XXXI) ~ (XXXXV) に対する場合のようにそして式 (XXXXVI) にさらに一般的に指示されるように、ホールモビリティおよび電子モビリティを増大す

50

る構造がそれぞれ直接にまたは互变的になる単位を包含するのが本発明のポリマーとして特に好ましい可能性がある。

【0056】

式(XXXI)~(XXXXVI)のモノマーは、適当なプレカーサーの適当な組み合わせにより式(III)~(XXX)に対して示した方法により合成することができる。少なくとも一部の合成例が前記した特許出願WO/00/46321およびWO00/55927に記載されていることも指摘できよう。

このような構造は例えばH. A. M. Mullerkom et al., J. Chem. Eur. J. 1998, 4, 1235にも報告されている。式(XXXI)~(XXXXVI)の構造は本発明をどんな手段でもこの構造に対して限定するものではないが、当業者にとって上記の式(III)~(XIX)または(XX)~(XXX)の構造の好適な組み合わせを合成することおよびこれらを本発明のポリマーに包含させることは至極簡単なことである。

【0057】

またエミッション特性が変えられて蛍光の代わりに燐光が起こるコポリマーが好ましい。特にこれは有機金属錯化合物が主鎖に包含された場合である。この場合d系の遷移金属の錯化合物が特に好ましく、非常に特に好適なのは鉄、コバルトおよびニッケル三つ組み元素の高級金属の錯化合物であり、すなわちルテニウム、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化合物である。このような錯化合物はしばしば励起された三つ組み状態から発光が可能であり、しばしばエネルギー効率を増大させる。このような錯化合物を低分子量OLEDsに使用することは例えばM. A. Baldo, S. L. Lamansky, P. E. Burrows, W. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4~6に記載されている。これらの化合物をポリマーに包含させることについては何も報告されていない。相当するモノマーは未だ公告されていない特許出願DE 10109027.7に記載されている。このような構造要素は得られるポリマーの発光色やエネルギー効率について実質的な影響を与える可能性がある。

【0058】

本発明のポリマーに合体できる特に好適な錯化合物の例は、上記の式(XXXXVII)~(XXXXX)の化合物である。

相当するモノマーの製造は、上記の未公開特許出願DE 10109027.7に記載されているが、これを含めることで本発明に記載したことにする。

【0059】

式(I)及び式(II)~(XXXXX)のものに加えて、付加的構造要素をさらに含むコポリマーは好ましいものである。このものは、少なくとも1つのさらなる芳香族構造又は他の共役構造を含有するものであるが、前記グループの1つに属しないもの、即ちチャージキャリア移動性に対して殆ど影響を与えないか又は有機金属化合物でないものである。そのような構造要素は、生じるポリマーの構造と、また放出光の色に影響を与えることができる。

【0060】

好ましいものは、6~40個の炭素原子を有する芳香族構造、又はスチルベン又は、1つ又はそれ以上の非芳香族基R¹によりそれぞれ置換されていてもよいビススチリルアリーレン誘導体である。特に好ましいものは、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,4-又は9,10-アントラセニレン、1,6-又は2,7-又は4,9-ピレン、3,9-又は3,10-ペリレン、2,7又は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、又は4,4''-ビススチリルアリーレン誘導体である。

これらの構造は、また最初に引合いに出されて、特許出願EP-A-0 707 020及びEP-A-0 894 107中で言及されているが、そこで与えられた情報と対照的に、これらのものは、さらなる改変を得るために、付加的な可能性としてのみ、この発

明の新規ポリマー中に導入される。

【0061】

そのような構造は、文献中で広く知られており、また大部分は、商業上、入手できる。全ての可能な総合的変形の記載は、この特許出願の範囲を遙かに越えるだろう。

【0062】

この発明のポリマーは、一般に、2つ又はそれ以上のモノマーの重合により製造される。上記モノマーの少なくとも1つ以上が式(I)の構造を与え、又上記モノマーの少なくとも1つ以上が式(II)~(XXXXX)の中から選ばれた構造を与える。用いることのできる比較的多数の異なる重合反応が原則としてあるが、以下にリストされたタイプは特に有用であることがわかった。原則として、全てのこれらの反応のタイプはC-C結合を与える。

10

【0063】

(A)「Suzuki」法による重合

ここでは、用いられるモノマーは、まず第1にビスハライドであり、第2に、ビスボロニックアシッド類及びその相当する誘導体、又は相当するモノハライド-モノボロニックアシッド誘導体である。そして、これらは、パラジウム触媒及び溶媒の存在下に塩基性の条件下で連結される。共役ポリマーに導くこの型の反応は、多数回、記載されてきた。そのような反応を効率的に進行させ、高分子量ポリマーに導く一連の提案がある。これらは、なканずく、次のレファレンス中で記載されている。

即ち、(i)EP 707,020, (ii)EP 842,208, (iii)EP 1,025,142, (iv)WO 00/53656及び(v)それらの中に引用されているレファレンス。この相当する記述は、これによって、この特許出願の開示の中に、レファレンスにより編入される。

20

【0064】

(B)「Yamamoto」法による重合

ここでは、もっぱらビスハライドがモノマーとして用いられる。重合は、溶媒、ニッケル化合物、ことによると塩基、及び、もし希望するならば、還元剤及びまたさらに配位子(リガンド)の存在下で行われる。共役ポリマーへ導くこの型の反応は比較的ひんばんに記述されてきた。このような反応を効率的に進行させて高分子量のポリマーへ導くためのいくつかの提案がある。これらは、とりわけ、次のリファレンスに記述されている。

30

即ち、(i)M. Uedaなど, *Macromolecules*, 1991, 24, 2694, (ii)T. Yamamotoなど, *Macromolecules* 1992, 25, 1214, (iii)T. Yamamotoなど, *Synth. Met.* 1995, 69, 529-31, (iv)T. Yamamotoなど, *J. Organometallic Chem.* 1992, 428, 223, (v)I. Colonなど, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.* 1990, 28, 367, (vi)T. Yamamotoなど, *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 341. この相当する記述は、これによって、この特許出願の開示の中に、レファレンスにより編入される。

【0065】

40

(C)「STILLE」法による重合

ここで用いられるモノマーは、まず第1にビスハライドであり、第2にビススタナン(bisstannanes)又は相当するモノハライド-モノスタナンであり、これらはパラジウム触媒と溶媒の存在下、ことによると塩基性条件下で連結される。共役ポリマーへ導くこの型の反応は文献中に記述されてきた。しかしながら、その反応は、「Suzuki」又は「Suzuki」カップリングと同程度には調査されてこなかった。「STILLE」カップリングによって得られる共役ポリマーは、例えば、W. Schorfなど, *J. Opt. Soc. Am. B* 1998, 15, 889. 中で記述されている。「STILLE反応」の可能性や困難性の再検討は、とりわけ, V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott (編集者)「The Stille Rea

50

ction」1998, Wiley, New York, N. Y. 中で行われている。相当する記述は、これによって、この特許出願の開示の中に、レファレンスにより編入される。

【0066】

重合（重縮合）が行われた後に、合成されたポリマーは、第1に反応媒体から分離されねばならない。これは、一般に、非溶媒中での沈殿により成し遂げられる。得られたポリマーは引き続き精製されねばならない。それは、特に低分子量有機不純物の内容物と、またイオン内容物又は他の無機不純物の内容物がPLED中の重合体の用途の性質に非常に強力な影響を、時々及ぼすからである。それゆえに、低分子量成分は効率をかなり減少させ、また、作動する寿命に劇的な悪化を生じさせ得る。無機不純物の存在は、類似した影響を及ぼす。

10

【0067】

適当な精製方法は、第1にポリマーが非溶媒中で繰り返し、溶解及び沈殿される。不要成分（ゲル粒子）や、またダスト粒子を分離するために、ポリマー溶液をフィルターに通すことが有利である。さらなる可能性は、イオンの内容物を低下させるためにイオン交換体の使用である。ポリマー溶液を、水性溶液を含有している例えばキレート配位子と攪拌することがまた有用であり得る。さらなる有機又は無機抽出方法、例えば、溶剤／非溶剤混合物を用いるか、又は超臨界のCO₂を使う方法は、ここでかなりの改善をまた生じ得る。

【0068】

このようにして得られた新規ポリマーは、それから、PLEDに用いられる。これは、通常、次の一般的な方法を用いて行われる。その方法は、特定の場合に適切に適応させねばならない。

20

* 基板（例えば、ガラス又は、特別に処理されたPETのようなプラスチック）は、透明な陽極物質（例えばインジウム - 錫酸化物, ITO）で被覆される。この陽極は、続いて構造を付与され（例えば、フォトリソグラフィーにより）、希望する適用に従って、接続される。活性マトリックスを制御可能にするために、全体の基板及び電気回路の構成部分を、第1にかなり複雑な工程により製造することが、また可能である。

* このあとで、伝導性のポリマー、例えばドーブされたポリチオフェン又はポリアニリン誘導体、が一般に第1に全体の領域にわたって、又は活性な（＝陽極の）場所に適用される。これは、一般的には適当なポリマーのデスパーションが適用される被覆方法により行われる。これは、下記に記述された方法を用いて、原則的に行うことができる。このポリマーの層の厚さは広い範囲内で変えることができる。しかし、実際に使われ方では10～1000nm、好ましくは20～500nmの範囲だろう。

30

* この発明によるポリマーの溶液は、意図された用途に応じて適用される。

マルチカラー又はフルカラーのディスプレイのために、多数の異なる溶液が適当な色を製造するために異なる領域に適用される。

【0069】

この発明のポリマーは、この目的のために、第1に溶剤又は溶剤混合物中で個々に（2つ又はそれ以上のポリマーのブレンドを使用することが勧められる。）溶解され、ことによると機械的にあと処理され、引き続き濾過される。有機ポリマー及び特にPLED中の中間面（インターフェイス）は、酸素又は空気中の他の成分に時々極端に敏感であるから、この操作を保護ガスのもとで行うことが賢明である。未公開特許出願DE 10111633.0. 中に記載されているように、適当な溶剤はトルエン、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、及びまた環状エーテル（例えば、ジオキサン、メチルジオキサン）又はアミド、例えばNMP又はDMF、及びまた溶媒混合物を含む。

40

【0070】

次に、該溶液を上記された支持体に対し、それから例えばスピンコーティング又はドクターブレード法によって全体領域上にわたって、又は、ほかにインクジェット印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷法、グラビア印刷法などの手段によって、分解された仕方で（

50

resolved manner)で被覆することができる。

これらの上述された溶液は、新規であり、このようにまた、この発明の主題である。

*もし希望すれば、電子注入物質は、それから、例えば発光ポリマーのために記述されてきたような方法を使用して、気相被着(ベーパー デポジション)により又は溶液を使用する方法からこれらのポリマー層に適用することができる。電子注入物質として、例えば、トリアリールボラン化合物、又はアルミニウム トリスヒドロキシキノリネイト(Alq3)又はポリピリジン誘導体などのような適当なポリマーを使用することが可能である。適当なドーピングにより発光ポリマーの薄い層を電子注入層へ変えることがまた可能である。

*次に、陰極は、気相被着により、付けられる。これは、一般に真空プロセスにより行われ、例えば熱気相被着(サーマル ベーパー デポジション)か又はプラズマ噴射(スパッタリング)により達成することができる。陰極は、全体の領域にわたって、又はマスクにより構造を与える仕方で行われる。

陰極としては、慣例は、低作業機能を有する金属(例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属)及びf系列の遷移金属、例えばLi, Ca, Mg, Sr, Ba, Yb, Sm, あるいはなければアルミニウム又は金属の合金、又は種々の金属から成る多層構造でつくられる。後者の場合、比較的高い作業機能を有する金属、例えばAgが随伴して使用することができる。金属と発光ポリマー又は電子注入層との間に非常に薄い誘電性の層(例えば、LiFなど)を導入することがまた好まれる。陰極は、一般に10~10000nm、好ましくは20~1000nmの厚さを有する。

*PLED、即ち、このようにして製造されるディスプレイは、次に適当な電気の接続がされ、カプセルに入れられ、それから、試験されるか、又は使用される。

【0071】

前記したように、この発明のポリマーは、前述の方法で製造されたPLED又はディスプレイ中のエレクトロルミネッセンス物質として特に有用である。

【0072】

この発明の目的のために、エレクトロルミネッセンス物質は、PLED中で活性層として用いることができる物質である。活性層は、この文脈において、その層が、電場を掛ける際、光を放出する(光-放出層)ことができること、又はその層が陽及び/又は陰の電荷の注入及び/又は移送(電荷注入層又は電荷移送層)を改善することを意味する。

この発明は、それゆえまた、PLED中でこの発明に従って、ポリマーの使用、特にエレクトロルミネッセンス物質としての使用をもたらす。

この発明は、だからまた少なくともその1層がこの発明に従って1つ又はそれ以上のポリマーからなる、1つ又はそれ以上の活性層を有するPLEDを供給する。この活性層は、例えば、光-放出層及び/又は移送層及び/又は電荷注入層であることができる。

PLEDは、例えば、制御ランプ、文字数字式のディスプレイ、マルチカラー又はフルカラーのディスプレイ、情報標示(インフォメーションサイン)、のような自己照明するディスプレイ素子として及び光電子カプラー中で使用される。

【0073】

今の記載及び下記の例は、PLED及びその相当するディスプレイにおける、この発明に従ったポリマー又はこの発明に従ったポリマーのブレンドの使用を記述する。この記述の制約にかかわらず、この技術に精通した人は、さらなるインベンティブ ステップをなすことなく、他の電子デバイス、例えば、応用を少しだけ示すと、有機集積回路(O-ICs)、有機電界効果トランジスタ(OFETs)、有機薄膜トランジスタ(OTFTs)、有機太陽電池(O-SCs)又は有機レーザーダイオード(O-lasers)へのさらなる適用のため、この発明のポリマーを利用することが容易にできるだろう。

【0074】

この発明は、限定されることなく、次の実施例により説明される。この技術に精通した人は、この記述と提供される実施例に基づいて、本発明のさらなる溶液を用意でき、そしてインベンティブ ステップをなすことなしに、層を製造するためにこれらを使用すること

10

20

30

40

50

ができるだろう。

【 0 0 7 5 】

パート A : モノマーの合成 :

A 1 : 式 (I) (スピロ化合物) のユニットのためのモノマ -

A 1 . 1 . 対称のスピロモノマーの調製

2 , 7 - ジブロモ - 2 ' , 3 ' , 6 ' , 7 ' - テトラ (2 - メチルブチロキシ) スピロビフルオレン (S - S Y 1) 及び 2 ' , 3 ' , 6 ' , 7 ' - テトラ (2 - メチルブチロキシ) スピロビフルオレン - 2 , 7 - ビスボロニックアシッドのエチレングリコールエステル (S - S Y 2) の調製

2 , 7 - ジブロム - 2 ' , 7 ' - ジ - ターシャリィ - ブチルスピロビフルオレン (S - S Y 3) の調製 10

2 ' , 7 ' - ジ - t - ブチルスピロビフルオレン - 2 , 7 - ビスボロニックアシッドのグリコールエステル (S - S Y 4) の調製

この合成は、未公開のドイツ特許出願 D E 1 0 1 1 4 4 7 7 . 6 . の中で記述されている。

【 0 0 7 6 】

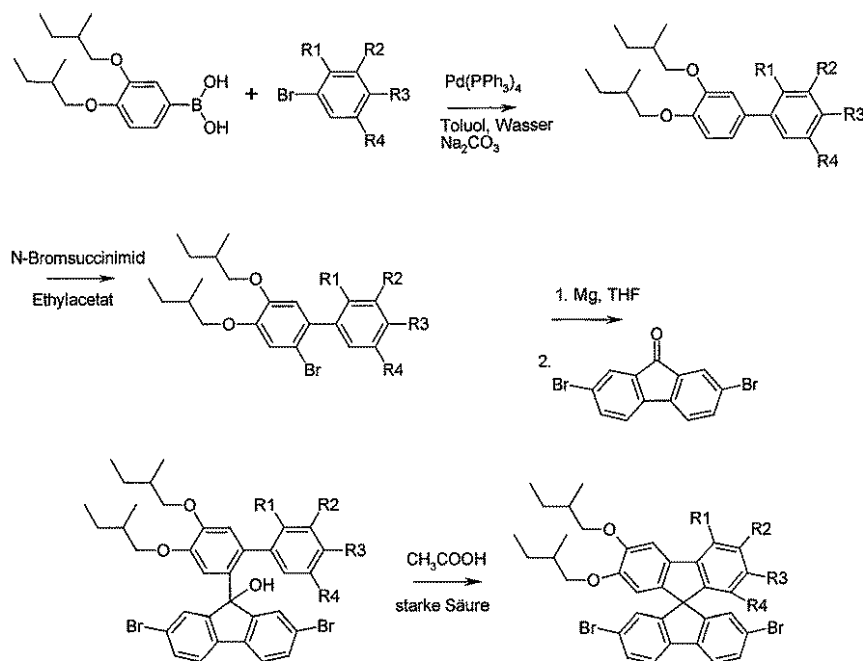
A 1 . 2 . 非対称のスピロモノマーの調製

非対称のスピロビフルオレンモノマーの調製は、次のスキームに従って、行われる。

【 0 0 7 7 】

【 化 1 1 】

20



30

【 0 0 7 8 】

その合成は、モノマー S - U S 1 に関して詳細に記述される。その他のモノマーは、同様の方法によって調製された。

【 0 0 7 9 】

2 , 7 - ジブロモ - 8 ' - t - ブチル - 5 ' - (4 " - t - ブチルフェニル) - 2 ' , 3 ' - ビス (2 - メチルブチロキシ) スピロビフルオレン (S - U S 1) の調製

5 ' - t - ブチル - 2 ' - (4 " - t - ブチルフェニル) - 2 , 3 - ビス (2 - メチルブチロキシ) ビフェニルの調製

2 0 5 . 5 g (0 . 5 9 5 モル) の 2 - ブロモ - 4 , 4 ' - ジ - t - ブチルビフェニル , 1 8 8 . 7 g (0 . 6 4 1 モル) の 3 , 4 - ビス (2 - メチルブチロキシ) ベンゼンボロニックアシッド及び 1 7 7 . 2 g (1 . 2 8 2 モル) の K ₂ C O ₃ が 8 4 0 m l のトルエ 50

ン及び840 mlのH₂Oの中で懸濁され、そしてこの混合物は、N₂で1時間飽和された。1.48 g (1.28ミリモル)のPd(PPh₃)₄が、保護ガス下で、続いて加えられ、そしてその混合物は、保護ガスの下に還流下で約8時間激しく攪拌された。630 mlの1%濃度のNaCN溶液が加えられ、そしてその混合物は、2時間攪拌された。有機相が水で3回洗われ、Na₂SO₄上で乾燥され、ろ過され、そして引き続き、回転蒸発器上で完全に蒸発される。これは、¹H NMRによれば、純度97%を有する300.2 g (98%)の薄い茶色の油を生じ、これは直接、次の反応で用いられた。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 7.5 - 7.3 (m, 3H); 7.23 (m, 2H); 7.08 (m, 2H); 6.81 - 6.87 (m, 2H); 6.51 (d, 1H); 3.87 - 3.7 (m, 2H, OCH₂); 3.44 - 3.30 (m, 2H, OCH₂); 1.88 (m, 1H, H-C); 1.71 (m, 1H, H-C); 1.62 - 1.42 (m, 2H, CH₂); 1.39 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.29 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.10 - 1.33 (m, 4H, CH₂); 1.07 - 0.83 (m, 12H, 4 × CH₃)

【0080】

2 - ブロモ - 5' - t - ブチル - 2' - (4'' - t - ブチルフェニル) - 4, 5 - ビス(2 - メチルブチロキシ)ビフェニルの調製

300.2 g (0.583モル)の5' - t - ブチル - 2' - (4'' - t - ブチルフェニル) - 2, 3 - ビス(2 - メチルブチロキシ)ビフェニルを保護ガス下で500 mlの酢酸エチル中に溶解し、そして0 に冷却した。103.8 g (0.583モル)のN - ブロモコハク酸イミドが、固体として加えられ、そしてその混合物は室温に温められた。反応は1時間後に完了した。有機相が水で3度洗浄され、乾燥され、回転蒸発器上で蒸発され、そして引き続きエタノールから再結晶された。

これは、¹H - NMRによれば99%を越える純度及びHPLCによれば99.7%の純度を有する294.1 g (85%)の無色固体を与えた。

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 7.45 - 7.35 (m, 3H); 7.19 (m, 2H); 7.06 (m, 3H); 6.50 (d, 1H); 3.87 - 3.70 (m, 2H, OCH₂); 3.55 - 3.25 (m, 2H, OCH₂); 1.88 (m, 1H, H-C); 1.67 (m, 1H, H-C); 1.62 - 1.42 (m, 1H, CH₂); 1.38 (s + m, 10H, C(CH₃)₃ + 1H); 1.27 (s + m, 10H, C(CH₃)₃ + 1H); 1.15 (m, 1H, CH₂); 1.12 (d, 3H, CH₃); 0.95 (t, 3H, CH₃); 0.9 - 0.8 (m, 6H, 2 × CH₃)

【0081】

2, 7 - ジブロモ - 8' - t - ブチル - 5' - (4'' - t - ブチルフェニル) - 2', 3' - ビス(2 - メチルブチロキシ)スピロビフルオレン(S - US1)の調製

294 g (0.495モル)の2 - ブロモ - 5' - t - ブチル - 2' - (4'' - t - ブチルフェニル) - 4, 5 - ビス(2 - メチルブチロキシ)ビフェニルが700 mlの蒸留済THF中に溶解された。12.4 g (0.510モル)のマグネシウム削りくず及び2, 3個の結晶のヨウ素が保護ガス下に保たれたフラスコ中に置かれた。その混合物は手短に加熱され、そしてTHF中の出発物質の量の10%が加えられた。反応が始まった後、さらに熱の導入なしに、反応混合物が還流するような速度で残りが加えられた(1時間)。この混合物はさらに3時間還流され、そしてさらに100 mlの蒸留済THFがそれから加えられた。500 mlの蒸留済THF中189.7 g (561.2ミリモル)の2, 7 - ジブロムフルオレン - 9 - オンの懸濁液が0 に冷却された。次に、グリニヤール試薬が、0 - 5 の温度で該懸濁液に滴下された。その混合物は、引き続き90分間還流された。室温に冷却後、反応混合物は、600 mlの氷水, 33.2 mlのHCl及び900 mlの酢酸エチルの混合物と混合され、そしてその有機相は、2度、NaHCO₃溶液と水で洗浄され、引き続き乾燥され、回転蒸発器上で蒸発された。この薄い茶色のオイルは保護ガス下で3000 mlの氷酢酸及び21 mlの37%の塩酸と一緒に沸騰するまで加

熱されて、無色の固体の沈殿物を生じた。該混合物はさらに2時間加熱され、室温に冷却され、固体が吸引ろ過され、1500mlの氷酢酸で洗浄された。2-ブタノンからの1回の再結晶は、310.1g(75%)の生成物を生じた。それは、 $^1\text{H-NMR}$ によれば99.5%を越える純度であり、HPLCによれば99.8%の純度を有していた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz): [ppm] = 7.67 (d, 2H); 7.55 (d, 2H); 7.53 - 7.43 (m, 5H); 7.26 (d, 1H); 6.97 (s, 1H); 6.27 (s, 1H); 5.60 (s, 1H), 3.40 - 3.21 (m, 4H, OCH_2); 1.67 - 1.55 (m, 2H, H-C); 1.42 (s + m, 11H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{H}$); 1.19 - 1.01 (m, 2H); 1.27 (s + m, 10H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1\text{H}$); 1.15 (m, 1H, CH_2); 1.12 (d, 3H, CH_3); 0.95 (t, 3H, CH_3); 0.82 (s + m, 21H, $1 \times \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 4 \times \text{CH}_3$)

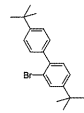
10

【0082】

その他のモノマーは次の表中に要約されている。

【0083】

【表1】

モノマー	出発アリール ブロマイド	前記最終物質の 全収率 [%]	HPLCによる純度 [%]
S-US1		62.5	99.8
S-US2		60.3	99.6
S-US3		27.8	99.8 (2つの異性体混合物、異性体比=70/30)
S-US4		44.2	99.3

20

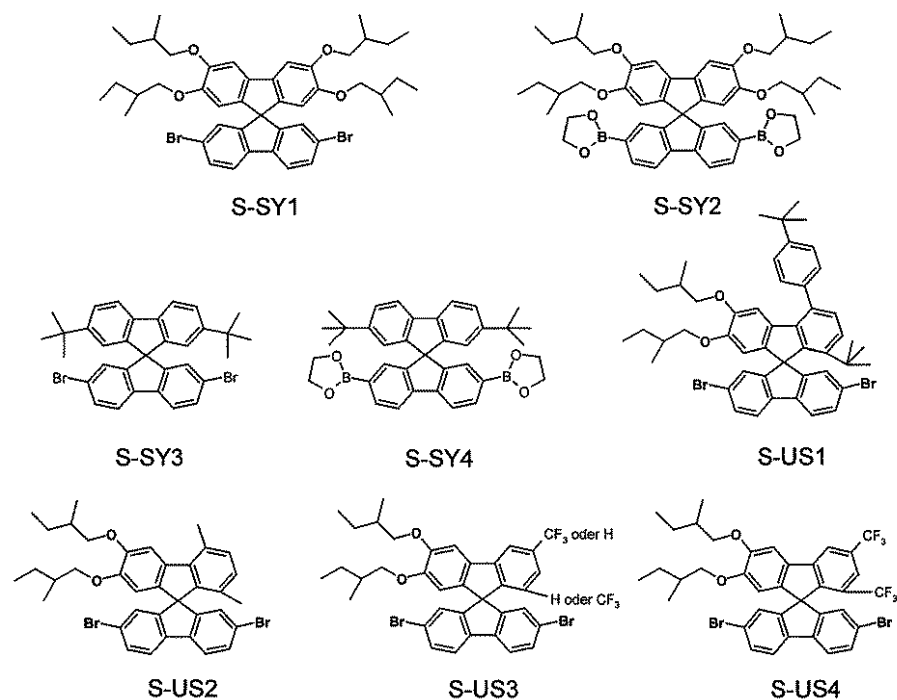
30

【0084】

概要を示すために、その製造がここで実施された式(I)のモノマーを以下にまとめて示す。

【0085】

【化12】



10

20

【 0 0 8 6 】

A 2 : 式 (I I) ~ (V) (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ン) のユニット用モノマー

N , N ' - ビス (4 - ブロモフェニル) - N , N ' - ビス (4 - t e r t - ブロモフェニル) ベンジジン (A M 1) の製造

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 (A M 2) の製造

4 , 4 ' - ジプロモフェニルアミン (A M 3) の製造

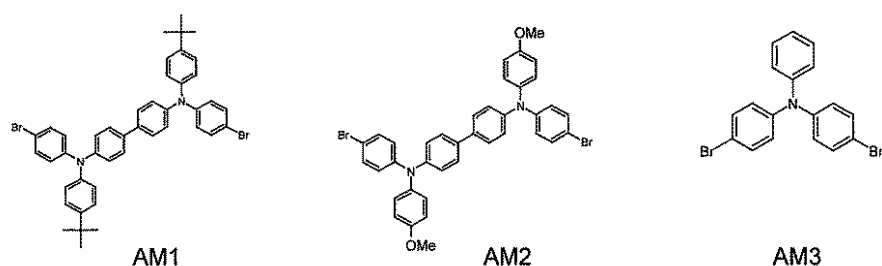
その合成は、未公開のドイツ特許出願 D E 1 0 1 1 4 4 7 7 . 6 に記載されている。

概要を示すために、その製造がここで実施される式 (I I) ~ (V) のモノマーについて、以下にまとめて示す。

30

【 0 0 8 7 】

【 化 1 3 】



40

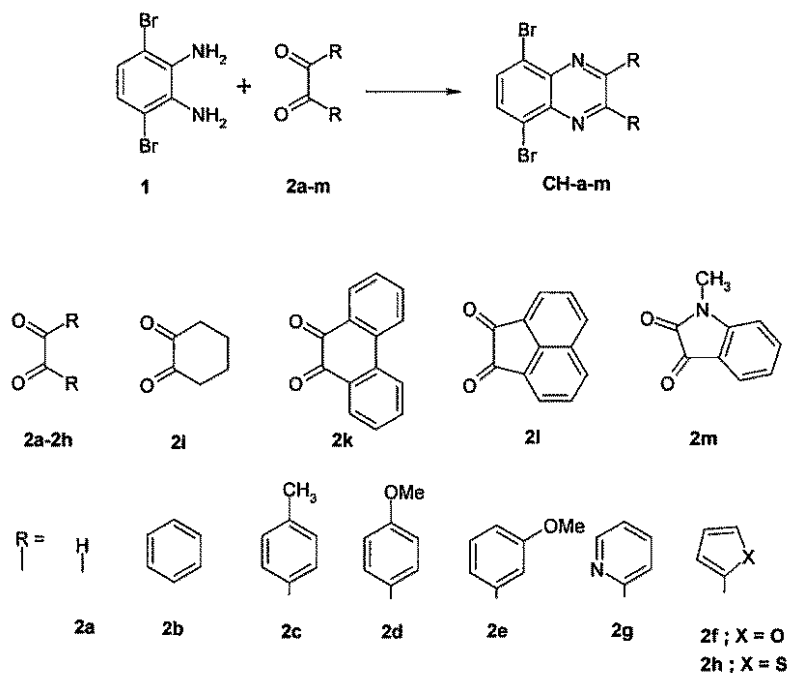
【 0 0 8 8 】

A 3 : 式 (X X V I) のユニット用のモノマー

置換キノキサリンモノマーの製造は、次のスキームに従って実施された。

【 0 0 8 9 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 9 0 】

20

5, 8 - ジブロモジフェニルキノキサリン (CH - b) の製造

5.3 g (20 mmol) の 3, 6 - ジブromo - 1, 2 - フェニレンジアミン、1.4 g (19 mmol) のベンジル 2b、4.2 g の酢酸ナトリウム及び150 ml の氷酢酸を含む溶液を4時間リフラックスした。沈殿を濾別し、100 ml の水で洗浄し、ジオキサリンから2回再結晶化した。減圧下、50 で乾燥すると、純製品が無色の結晶として得られた。このもののHPLC分析では、約99.5%の純度であった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 7.92 (s, 2H), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.67 \text{ Hz}$, 2H), 6.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.67 \text{ Hz}$, 2H)

, (m, 6H)

30

【 0 0 9 1 】

他のキノキサリンモノマーCH - a及びCH - c ~ CH - mを同様の方法で製造した。個々のキノキサリンモノマーは、前記スキームに示されている。

【 0 0 9 2 】

A 4 : 式 (XXIX) 及び (XXX) のユニット用モノマー

4, 7 - ジブromoベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール (N2S - 1) の製造

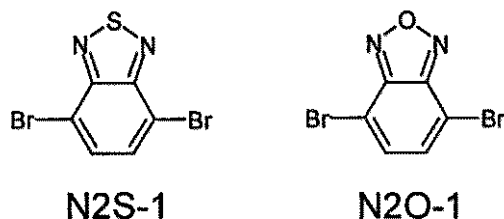
4, 7 - ジブromoベンゾフラゾン (N2O - 1) の製造

よりよい概要を示すために、式 (XXIX) 及び (XXX) の記述モノマーを以下に示す。

【 0 0 9 3 】

40

【 化 1 5 】



50

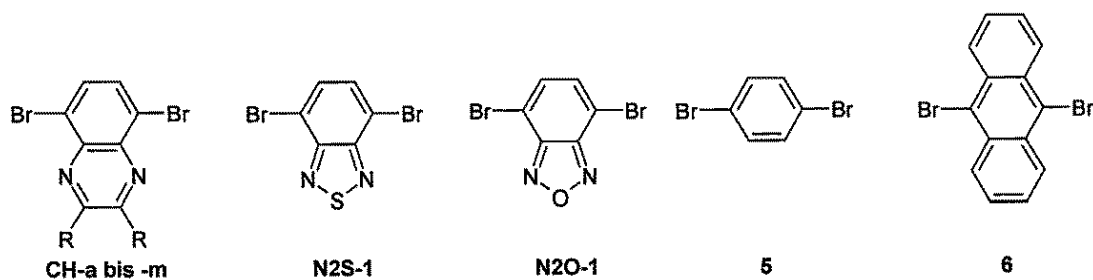
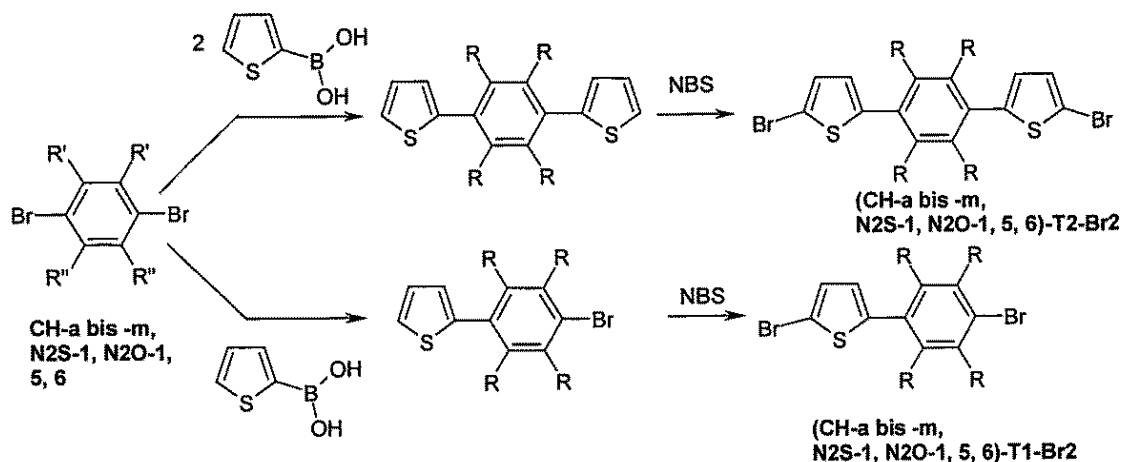
【 0 0 9 4 】

A 5 : 式 (X X X I) 及び (X X X X V I) のユニット用モノマー

このようなモノマーは、下記のスキームで製造された。

【 0 0 9 5 】

【 化 1 6 】



【 0 0 9 6 】

ビス - 4 , 7 - (2 ' - ブロモ - 5 ' - チエニル) - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール (N 2 S - 1) - T 2 - B r 2 の製造 30

ビス - 4 , 7 - (チエン - 2 - イル) - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール 2 の製造

13.5 g (11.7 mmol、0.065 eg.) の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を、5.92 g (180 mmol) の 1,4'-ジブロモ - 2,1,3-ベンゾチアジアゾール、60 g (468.9 mmol、2.6 eg.) のチオフエン - 2 - ホウ素酸、149 g (702 mmol、3.9 eg.) の K_3PO_4 、1リットルのジオキサン、及び1リットルの水からなる混合物 (窒素飽和) に加え、このサスペンションを 80 で7時間加熱した。次に0.8 g の NaCN を加え、水相を分離した。有機相を2回水洗し、その後、 Na_2SO_4 上で乾燥した。溶媒を除去し、残渣を、 $\text{CHCl}_3 / \text{MeOH}$ から2回再結晶化して、ダークレッドのニードルを得た。このものは、HPLCで約99%の純度を示した。 40

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) : [ppm] = 8.11 (dd , $^3J_{\text{HH}} = 3.68 \text{ Hz}$, 2H)、7.89 (s , 2H)、7.46 (dd , $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$, 2H)、7.21 (dd , $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$, 2H)

ビス - 4 , 7 - (2 ' - ブロモ - 5 ' - チエニル) - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール (N 2 S - 1) - T 2 - B r 2 の製造

【 0 0 9 7 】

9.51 g (54 mmol) の N - ブロモサクシンイミドを、7.72 g (25.7 mmol) のビス - 4 , 7 - (チエン - 2 - イル) - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾリンを770 ml のクロロホルムに溶かした溶液に、保護ガス雰囲気下及び光遮断下、室温で15 50

分間かけて加えた。該混合物を6時間攪拌し、次いで、80 mlの飽和 Na_2SO_4 上で乾燥した。溶媒を除去後、残渣を、DMF/EtOHから再結晶化して、再圧下、50で乾燥すると、イエロー/オレンジ色の結晶製品を得た。このものは、HPLCで約99.6%の純度を示した。収量は10 g (85%)であった。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz): [ppm] = 8.17 (s, 2H)、7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$, 2H)、7.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.2\text{ Hz}$, 2H)

化合物(CH-a ~ CH-m, 5, 6) - T2 - Br2も同様に製造可能である。

【0098】

4 - ブロモ - 7 - (2 - ブロモ - 5' - チエニル) - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (N2S-1) - T1 - Br2の製造 10

【0099】

4 - ブロモ - 7 - (チエン - 2 - イル) - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾールの製造
6.75 g (5.85 mmol, 0.032 eq.)のPd(PPh₃)₄を、52.92 g (180 mmol)の1', 4' - ジブロモ - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール、30 g (234.4 mmol, 1.3 eq.)のチオフェン - 2 - ホウ素酸、74.5 g (351 mmol, 1.95 eq.)のK₃PO₄、2リットルのジオキサン及び2リットルの水からなる混合物(窒素飽和)に加え、次いで80で7時間加熱した。0.8 gのNaClを加え、水相を分別した。有機相を2回水洗し、次いで Na_2SO_4 上で乾燥した。溶媒を除去し、残渣を、CH₂Cl₂/MeOHから2回再結晶化して、ダークレッドのニードルを得た。このものは、HPLCで約99%の純度を示した。収量は30 g (60%)であった。 20

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 8.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.9\text{ Hz}$, 2H) 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, 2H)、6.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, 2H)、7.40 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, 2H) 7.12 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.2\text{ Hz}$, 2H)

【0100】

4 - ブロモ - 7 - (2' - ブロモ - 5 - チエニル) - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾール (N2S-1) - T¹ - Br²の製造 30
2.1 g (11.38 mmol)のN - ブロモサクシンイミドを2.93 g (9.9 mmol)の4 - ブロモ - 7 - (チエン - 2 - イル) - 2, 1, 3 - ベンゾチアジアゾリンを250 mlのクロロホルム及び150 mlのエチルアセテートに溶解した溶液に、保護ガス雰囲気下、光の遮断下、室温で15分間かけて加えた。その混合物を6時間攪拌し、次いで、50 mlの飽和 Na_2CO_3 溶液を加えた。次に有機相を分離し、 Na_2SO_4 上で乾燥した。溶媒除去後、残渣を、DMF/EtOHから再結晶化した。減圧下、50で乾燥すると、ブロモ化合物を、イエロー - オレンジ色の結晶を得た。このものは、HPLCにより、約99.6%の純度を示した。収量は3.2 g (87%)であった。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 8.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, 1H)、8.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, 1H)、7.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0\text{ Hz}$, 1H)、7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0\text{ Hz}$, 1H) 40

化合物(CH-a ~ CH-m, 5, 6) - T1 - Br²も同様にして得ることができた。

【0101】

A6: コポリマーに使用し得るさらなるモノマーの製造

【0102】

1 - (2 - エチルヘキシロキシ) - 4 - メトキシ - 2, 5 - ビス(4 - ブロモ - 2, 5 - ジメトキシスチリル) - ベンゼン(NX-1)の製造
10.5 g (19.5 mmol)の1 - (2 - エチルヘキシロキシ) - 4 - メトキシ - 2, 5 - メチレンホスホネートを、85 mlの乾燥DMFに溶解し、窒素下、2.4 g (43 mmol)のNaOMeと混合し、次いで10.6 g (43 mmol)の4 - ブロモ - 2, 5 - ジメトキシベンズアルデヒドと混合した。このオレンジ色のサスペンションを室 50

温で5時間攪拌し、水に注入し、得られたイエロー色の沈殿を濾別し、水とn-ヘキサンで洗浄し、トルエン/ヘキサンから2回再結晶化した。これにより11.8g(83%)のビスフェニレンビニレンを、99.8%の純度(RP-HPLCにより決定)のイエロー色のニードルとして得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 7.43 (m, 4H)、7.18 (s, 1H)、7.17 (s, 1H)、7.14 (s, 2H)、7.10 (s, 2H)、3.97 (m, 2H)、3.93 (s, 3H)、3.92 (s, 3H)、3.91 (s, 3H)、3.85 (s, 6H)、1.81 (m, 1H)、1.61 (m, 4H)、1.35 (m, 4H)、0.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H)、0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 3H)

10

【0103】

2, 3, 6, 7-テトラ-(2-メチルブチロキシ)-2', 7'-(4-ブロモスチリル)-9, 9'-スピロピフルオレン(MX-2)の製造

12.8g(13.8mmol)の2, 3, 6, 7-(2-メチルブチロキシ)-9, 9'-スピロピフルオレン-2', 7'-メチレンホスホネートを、60mlの乾燥DMFに溶解し、そして、1.7gのNaOMe及び20mlの乾燥DMF中の5.6g(30.4mmol)のブロモベンズアルデヒドを順次加えた。この混合物を90℃で6時間加熱した後、水中に注入し、沈殿を吸引で濾別し、 H_2O 、MeOH、及びヘキサンで洗浄し、そしてトルエン/ヘキサンから2回再結晶化した。このようにして、スピロピフルオレンを純度99.7%(RP-HPLCにより決定)のイエロー色のプレートレットとして得た。

20

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, スピロ)、7.49 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 2H, スピロ)、7.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$, 4H, フェニレン)、7.26 (m, 6H, フェニレン, スピロ)、6.91 (2d, $^3J_{\text{HH}} = 16.1 \text{ Hz}$, 4H, オレフィン)、6.88 (s, 2H, スピロ)、6.2 (s, 2H, スピロ)、3.95 (m, 4H, CH_2)、3.55 (m, 4H, CH_2)、1.95 (m, 2H, CH_2)、1.75 (m, 2H, CH_2)、1.64 (m, 2H, CH)、1.48 (m, 2H, CH)、1.34 (m, 2H, CH_2)、1.18 (m, 2H, CH_2)、1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3)、0.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 6H, CH_3)、0.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.7 \text{ Hz}$, 6H, CH_3)、0.86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, CH_3)

30

【0104】

1, 4-ジブロモ-2, 5-(4-フルオロスチリル)ベンゼン(MX-3)の製造

15.3gの1, 4-ジブロモベンゼン-2, 5-メチレンホスホネートを、60mlのDMFに溶解し、3.3g(60mmol)のNaOMeを加え、次いで7.1g(57mmol)を10mlのDMFに溶かした溶液を、熱を放出させながら滴下した。10分後、そのイエロー色の溶液を水に中加して、黄色のフェルト状固体を吸引濾別し、水、MeOH及びヘキサンで洗浄した。この固体を CHCl_3 から3回再結晶化することにより、10g(70%)の黄色ニードルを得た。このものは、純度99.9%(RP-HPLC)を有するものであった。

40

$^1\text{H NMR}$ (d_2 -テトラクロロエタン 500 MHz): [ppm] = 7.85 (s, 2H, ジブロモフェニル)、7.53 (m, 4H, フェニレン)、7.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16.1 \text{ Hz}$, 2H, オレフィン)、7.09 (m, 4H, フェニレン)、7.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16.1 \text{ Hz}$, 2H, オレフィン)

【0105】

2, 7-ジブロモ-2', 7'-N, N-ジフェニルアミノ-9, 9'-スピロピフルオレン(MX-4)の製造

【0106】

(A) 2, 7-ジイオド-2', 7'-ジブロモ-9, 9'-スピロピフルオレン

50

92.0 g (194.1 mmol) の 2,7-ジブロモビフルオレンを 200 ml の CHCl₃ に溶かし、その後、100.1 g (233 mmol) のビス(トリフルオロアセチル)イオドベンゼンと 59.0 g の I₂ を加え、その混合物を、窒素下、室温 (RT) で 12 時間撹拌した。そのサスペンションを濾過した。残渣を、CHCl₃ で洗浄し、1,4-ジオキサンから 2 回再結晶化した。ジヨウ素化されたスピロビフルオレンの収量は 121.4 g (86%) で、その純度は > 99% (¹H NMR) であった。

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): 8.04 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H)、7.88 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H)、7.82 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H)、7.66 (dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, 2H)、6.98 (d, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H)、6.83 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H)

10

【0107】

(B) 2,7-ジブロモ-2',7'-N,N-ジフェニルアミノ-9,9'-スピロビフルオレン (MX-4)

30.0 g (41 mmol) の 2,7-ジイオド-2',7'-ジブロモ-9,9'-スピロビフルオレンと 15.1 g (93 mmol) のジフェニルアミンをトルエンに溶解し、その溶液を N₂ で飽和し、その後、93 mg (0.41 mmol) の Pd(OAc)₂、167 mg (0.82 mmol) のトリス-O-トリルホスフィン及び 11 g (115 mmol) の NaO^tBu を連続して加え、得られたサスペンションを 70 °C で 12 時間加熱した。その後、20 ml の 1% 濃度の NaCN 溶液を滴下して加え、その混合物を 2 時間撹拌し、沈殿固体を吸引濾別した。この固体を H₂O 及び EtOH で洗浄し、トルエンで 3 回再結晶化した。これによって 21.7 g (65%) のジアミンを無色の結晶として得た。このものの純度は 99.6% (RP-HPLC) であった。

20

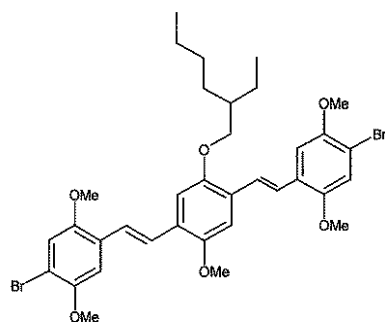
¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): [ppm] = 7.83 (m, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H, スピロ)、7.18 (m, 8H, N-フェニル)、6.96 (m, 6H, N-フェニル, スピロ) 6.88 (m, 10H, N-フェニル, スピロ)、6.19 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 2H, スピロ)

より良く概要を示すために、A6 で記述したモノマーを以下に示す。

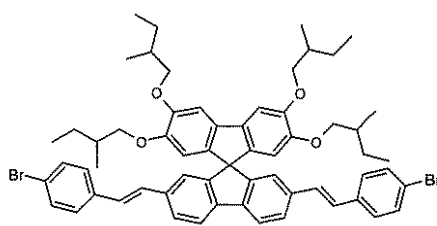
【0108】

【化17】

30

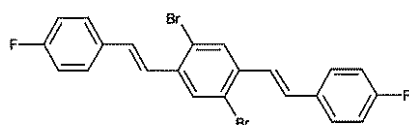


(MX-1)

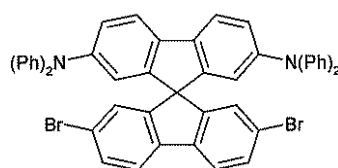


(MX-2)

40



(MX-3)



(MX-4)

【0109】

50

パートB：ポリマーの製造

「Yamamoto」カップリングによる共重合（87.5モル%の2,7-ジブromo-2',3',6',7'-テトラ（2-メチルブチロキシ）-スピロピフルオレン〔S-SY1〕と12.5モル%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〔AM1〕との共重合）（ポリマーP1）
 1.53（5.57mmol）のNi(COD)₂及び0.87g（5.57mmol）の2,2'-ビピリジルをアルゴン下でSchlenkベッセルに入れ、25mlのジメチルホルムアミドと80mlのトルエンを加え、その混合物を80℃に加熱した。30分後、先ず、0.379g（3.51mmol、0.43ml）の1,5-シクロオクタジエン、次に、1.768g（2.11mmol）の2,7-ジブromo-2',3',6',7'-テトラ（2-メチルブチロキシ）スピロピフルオレン（S-SY1）の溶液及び20ml中の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（AM1）を加えた。144時間後、その混合物を冷却し、ジオキサン中の5mlのHClを加え、反応混合物を15分間撹拌した。50mlのクロロホルムを加え、混合物を15分間撹拌した。有機相を、各回毎に5MHCl100mlを用いて2回洗浄し、そして100mlの飽和NaHCO₃溶液を用いて1回洗浄した。この溶液を450mlのメタノール中で沈殿させ、クルードポリマーを吸引濾別した。これを各回毎に100mlのTHF/150mlのメタノールを用いて2回再沈殿させた。これにより、1.30g（2.24mmol、83%）のファイバー状の淡黄色のポリマーP1を得た。

10

20

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.7 - 6.7 (m, 9.4H, スピロ, TAD); 6.2 - 6.0 (m, 2H, スピロ); 4.0 - 3.2 (2xm, 7.2H, OCH₂); 1.9 - 0.7 (m, アルキルH, 1.30含有t-ブチル)
 GPC: THF; 1ml/min、Plgel 10µm Mixed-B 2×300×7.5mm²、35℃、RI detection: Mw = 155000g/mol、Mn = 53000g/mol

【0110】

「Suzuki」反応による共重合（50mol%の2',3',6',7'-テトラ（2-メチルブチロキシ）スピロピフルオレン-2,7-ビスボロニックアシッド〔S-SY2〕と40モル%の2,7-ジブromo-2',3',6',7'-テトラ（2-メチルブチロキシ）スピロピフルオレン（S-SY1）と10モル%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（AM1）との共重合）（ポリマーP2）

30

8.0065g（10.00mmol）の2',3',6',7'-テトラ（2-メチルブチロキシ）スピロピフルオレン-2,7-ビスボロニックアシッド（S-SY2）のエチレングリコールエステル、6.5499g（800mmol）の2,7-ジブromo-2',3',6',7'-テトラ（2-メチルブチロキシ）スピロピフルオレン（S-SY1）、1.5173g（2.00mmol）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（AM1）、9.67g（42mmol）のK₃PO₄・H₂O、30mlのトルエン、15mlの水及び0.25mlのエタノールを、該混合物中にN₂を流通させることによって、30分間脱ガスした。次に、175mg（0.15mmol）のPd(PPh₃)₄を保護ガス下に加えた。そのサスペンションをN₂雰囲気下、内部温度87℃（弱くりフラックス）で、激しく撹拌した。4日後、さらに0.3gの2',3',6',7'-テトラ（2-メチルブチロキシ）スピロピフルオレン-2,7-ビスボロニックアシッドのエチレングリコールエステルを加えた。さらに6時間加熱後、0.3mlのブromoベンゼンを加え、その混合物をさらに3時間リフラックスした。

40

反応溶液を200mlの2%濃度の水性NaCN溶液とともに撹拌した。該混合物は、この時間中に、実質上無色になった。有機相を水で洗い、800mlのエタノールに滴下して沈殿させた。このポリマーを40℃で1時間にわたって200mlのTHFに溶解させ

50

、これを250 mlのMeOHで沈殿させ、水洗し、減圧下で乾燥した。この固体を、200 mlのTHF / 250 mlのメタノール中でもう一回再沈殿させ、吸引濾過し、一定質量になるまで乾燥した。このようにして、12.25 g (18.8 mmol、94%)のポリマーP2を、淡黄色固体として得た。

¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.7 - 6.7 (m, 9.4 H, スピロ, TAD) ; 6.2 - 6.0 (m, 2 H, スピロ) ; 4.0 - 3.2 (2 x m, 7.2 H, OCH₂) ; 1.9 - 0.7 (m, アルキルH, 1.30 含有 t - ブチル)

GPC : THF ; 1 ml / min、PL gel 10 μm Mixed - B 2 x 300 x 7.5 mm²、35、RI detection : Mw = 124000 g / mol、Mn = 39000 g / mol

10

【0111】

「Suzuki」反応(改良法)による実施例P4共重合(50モル%の2', 3', 6', 7' - テトラ(2 - メチルブチロキシ)スピロビフルオレン - 2, 7 - ビスボロニックアシッド(S - SY2)のエチレングリコールエステルと、30モル%の2, 7 - ジブロモ - 2', 3', 6', 7' - テトラ(2 - メチルブチロキシ)スピロビフルオレン(S - SY1)と、10モル%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(AM1)と、10モル%の2, 3, 6, 7 - テトラ(2 - メチルブチロキシ) - 2', 7' - (4 - ブロモスチリル) - 9, 9' - スピロビフルオレン(MX2)との共重合)(ポリマーP35*)

未公開特許出願DE 10 159 946.3に記載の重合法

20

【0112】

16.0131 g (20.00 mmol)の2', 3', 6', 7' - テトラ(2 - メチルブチロキシ)スピロビフルオレン - 2, 7 - ビスボロニックアシッドのエチレングリコールエステル、9.8249 g (12.00 mmol)の2, 7 - ジブロモ - 2', 3', 6', 7' - テトラ(2 - メチルブチロキシ)スピロビフルオレン(S - SY1)、3.30346 g (4.00 mmol)のN, N' - ビス(4 - ブロモフェニル) - N, N' - ビス(4 - tert - ブロモフェニル)ベンジジン(AM1)、4.0923 g (4.00 mmol)の2, 3, 6, 7 - テトラ(2 - メチルブチロキシ) - 2', 7' - (4 - ブロモスチリル) - 9, 9' - スピロビフルオレン(AM2)、19.57 g (85 mmol)のK₃PO₄・H₂O、250 mlのトルエン、250 mlのジオキサン、40 mlの水を、該混合物中にアルゴンを流通させることによって、30分間脱ガスした。次に、トルエン中の2.25 mg (0.01 mmol)のPdAc₂と18.3 mg (0.06 mmol)のp(o - トリル)₃の混合物を、保護ガス下に加えた。このサスペンションを、アルゴン雰囲気下、ゆっくりとしたリフラックスを行いながら。約5時間はげしく攪拌したこの時間中に、反応混合物は粘性の高いものとなり、青味蛍光色を示した。次に、15 mlトルエン中の118 mg (0.4 mmol)の3, 4 - ビス(2 - メチルブチロキシ)ベンゼンボロニックアシッドを加え、その混合物をさらに1時間リフラックスした。最後に、165 mg (0.5 mmol)の3, 4 - ビス(2 - メチルブチロキシ) - ブロモベンゼン(さらに100 ml中)を加え、さらに1時間リフラックスした。

30

この反応混合物を冷却し、水性相を分別し、次いで、各回毎に、250 mlの5%濃度のソジウムジエチルジチオカルバメート溶液とともに、水中で60の温度で2回攪拌した。次に、このものを、各回毎に250 mlの水とともに攪拌し、750 mlのTHFで希釈し、最後に、この粗製ポリマーを2リットルのメタノールの添加によって沈殿させた。このものは、さらに、THF(1%濃度の溶液)からメタノール中へ2回再沈殿させ精製した。最後に、メタノール / THF(1:1)を用いるソックスレー抽出を約48時間行うことにより、精製した。

40

24.14 g (90%)のポリマーを、黄色ファイバーとして得た。

¹H NMR (CDCl₃) : 7.8 - 6.2 (m, 12.6 H, スピロ, ビニル, TAD) ; 4.0 - 3.3 (2 x m, 7.2 H, OCH₂) ; 1.9 - 0.7 (m, 34.2 H, アルキルH, 1.25でt - ブチル含有)

50

GPC: THF; 1 ml/min, PL gel 10 μ m Mixed-B 2 $\times$ 300 $\times$ 7.5 mm², 35, RI detection: Mw = 830000 g/mol, Mn = 220000 g/mol

【0113】

このポリマーは、表（下記を参照）中に示された旧式重合法により製造されたポリマー 35 よりも高い分子量を有するものであった。これはまた、わずかの特性変化を生じさせた。さらに、いくつかのデータを以下に示す。

* 粘度データ: アニソール/o-キシレン中溶液 (p 35^{*}) (14 g/l): 20.8 mPas (@ 40 s⁻¹); テトラリン中溶液 (p 35^{*}) (8 g/l): 15.8 mPas (@ 40 s⁻¹)。

10

* EL データ: 最大効率: 5.35 Cd/A; 3.8 V @ 100 Cd/m²; カラー: ライトブルー (CIE - 1931: x/y = 0.81, 0.25); 操作寿命 (@ 100 Cd/m²): 4000 h

【0114】

さらなるポリマーを P 1、P 2 及び P 13 に関して示したのと同様の方法で製造した。その化学的特性を下記表にまとめて示す。これらのポリマーはまた、PLEDs への使用について検査した。PLEDs を製造し得る方法については前記に示されており、より詳しくは、パート C に記述されている。その最も重要な特性（カラー、効率、ライフ）については、また、表中に示されている。

【0115】

20

【表 2】

Polymer (Type)*	重合でのモノマー比率 [%]				GPC**		エレクトロルミネッセンス***					粘度**** Gel temp. [°C]
	Monom.1	Monom.2	Monom.3	Monom.4	M _w (1000 g/mol)	M _n (1000 g/mol)	λ _{max} [nm]	Max. eff [Cd/A]	Voltage at 100Cd/m ² [V]	EL color	Life at 100 Cd/m ² [h]	
P1 (Y)	87.5% S-SY1	12.5% AM1			155	53	465	2.7	4.0	blue	800	<0 °C
P2 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM1		124	39	463	2.8	4.5	blue	1250	<0 °C
P3 (S)	50% S-SY2	40% S-US1	10% AM1		101	41	465	2.6	4.5	blue	1150	<0 °C
P4 (S)	50% S-SY2	40% S-US2	10% AM1		90	40	470	3.0	4.7	blue	1550	10 °C
P5 (S)	50% S-SY2	40% S-US3	10% AM1		115	45	473	3.2	4.2	blue	2250	<0 °C
P6 (S)	50% S-SY2	40% S-US4	10% AM1		87	36	472	2.8	4.5	blue	1250	<0 °C
P7 (S)	50% S-SY2	40% S-SY3	10% AM1		120	46	467	1.9	5.1	blue	610	10 °C
P8 (S)	50% S-SY4	40% S-SY1	10% AM1		110	38	468	1.8	5.3	blue	410	15 °C
P9 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM2		89	30	470	2.2	5.0	blue	900	<0 °C
P10 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM3		83	29	465	1.6	5.8	blue	800	<0 °C
P11 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM1		124	39	463	2.8	4.5	blue	1250	<0 °C
P12 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-a	98	48	509	6.8	5.8	green	3000	<0 °C
P13 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-b	77	32	516	7.6	4.6	green	4300	<0 °C
P14 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-c	99	29	516	5.9	5.8	green	2800	<0 °C
P15 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-d	110	51	545	6.9	4.7	green- yellow	4000	<0 °C
P16 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-e	105	37	527	7.7	3.9	green	>5000	<0 °C
P17 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-f	120	48	525	6.0	4.9	green	2100	<0 °C
P18 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-g	29	10	525	3.1	7.1 #	green	---	~20 °C
P19 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-h	91	29	535	6.7	3.8	green	>5000	<0 °C
P20 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	20% CH-h		87	36	534	6.1	4.1	green	4000	<0 °C
P21 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-i	124	63	553	6.5	4.8	green- yellow	2500	<0 °C
P22 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-k	54	20	541	2.2	5.8	green- yellow	---	-5 °C
P23 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-l	111	54	524	5.9	5.1	green	1800	<0 °C
P24 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	20% MX-4	10% CH-b	138	56	516	8.8	3.8	green	>5000	<0 °C
P25 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% N2S-1	98	37	551	7.1	4.9	green- yellow	1600	<0 °C
P26 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% N2O-1	87	39	575	6.2	5.4	yellow	1200	<0 °C

10

20

30

40

50

【 0 1 1 6 】

【 表 3 】

Polymer (Type)*	重合でのモノマー比率				GPC**		エレクトロルミネッセンス***				粘度****	
	Monom.1	Monom.2	Monom.3	Monom.4	M _w (1000 g/mol)	M _n (1000 g/mol)	λ _{max} [nm]	Max. eff. [Cd/A]	Voltage at 100Cd/m ² [V]	EL- Farbe	Life at 100 Cd/m ² [h]	Gel temp. [°C]
P27 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T2-Br2	89	40	632	1.5	3.6	red	>5000	< 0 °C
P28 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T1-Br2	112	45	597	1.6	4.9	red-orange	>5000	< 0 °C
P29(S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(CH-b)-T2-Br2	56	20	619	1.5	3.5	red	>5000	< 0 °C
P30(S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(CH-b)-T1-Br2	89	45	590	1.9	3.9	red-orange	>5000	< 0 °C
P31(S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(5)-T2-Br2	120	62	560	3.2	4.9	yellow-orange	----	< 0 °C
P32(S)	50% S-SY2	10% AM1	35%N2S-1	5%(6)-T2-Br2	79	30	575	1.0	6.9	yellow-orange	----	< 0 °C
P33(S)	50% S-SY2	10% MX-1	35%N2S-1	5%(N2S-1)-T2-Br2	117	48	642	1.9	3.0	red	>5000	< 0 °C
P34 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-1	135	53	520	9.8	3.5	green	>5000	< 0 °C
P35 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-2	102	45	475	4.0	4.2	blue-green	2100	< 0 °C
P36 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-3	65	25	460	2.0	4.4	blue	1200	< 0 °C
P37 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	128	60	468	3.2	4.0	blue	2000	< 0 °C
P38 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	20% MX-4	99	39	468	3.2	3.8	blue	1900	< 0 °C
P39 (Y)	80% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	10% MX-4	176	76	466	3.3	4.0	blue	2500	< 0 °C
P40 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	112	60	517	10.2	3.0	green	>5000	< 0 °C
P41 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	10% CH-b	122	62	515	11.2	2.9	green	>5000	< 0 °C
V1 (S)	50% S-SY2	50% S-SY1	10% MX-1	10% CH-b	142	62	451	0.1	8.9	blue	----	< 0 °C
V2 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	25% MX-1		102	60	518	2.1	9.3	green	100 h	< 0 °C
V3 (S)	50% S-SY2	25% S-SY1	25% MX-1		99	38	523	2.0	9.2	green	80 h	< 0 °C

10

20

30

40

50

【0117】

(註)

* S = 「S u z u k i」重合によって製造

(参照: E x . P 2)、Y = 「Y a m a m o t o」重合によって製造 (参照: E x . P 1)

* * G P CのT H F中での測定; 1 m l / 分, P l g e l 10 μ m M i x e d - B 2 $\times$ 300 $\times$ 7.5 m m²、35、R Iデータはポリスチレンに対して補正された。

* * * ポリマー状L E Dの製造に関しては、パートCを参照

* * * * トルエン中ポリマー溶液 (10 m g / m l) を60 に加熱し、1 / 分で冷却し、次いでブルックスフィールドL V D V - I I I レオメータ (C P - 41) で粘度を測定、このようにして決定されたゲル温度では、粘度のシャープな増加が起こった。 10

* その貧な溶解度のために、P L E D sはクロロベンゼンから製造された。

【0118】

パートC: L E D sの製造と特徴化

L E D sは、下記にそのアウトラインを示した一般的方法により製造した。これはもちろん、個々のケースにおいて、特定の環境 (例えば、ポリマー粘度及びデバイス中のポリマーの適切な層厚) に採用された。以下に示すL E D sは、各ケースにおいて、2層システムであった。即ち、基質 / I T O / P E D O T / ポリマー / カソード。P E D O Tはポリチオフェン誘導体であった。このものは、例えば、B A Y E R A GからB a y t r o n^{T M}として製造されている。 20

【0119】

高効率、ロングライフのL E D sの一般的製造法

I T O - コート化基質 (基板) (例えば、ガラスサポート、P E Tフィルム) を適切なサイズにカットした後、それらを、超音波浴 (例えば、ソープ溶液、ミリボアォータ、イソプロパノール) 中で多数のクリーニング工程でクリーン化した。

これらをN₂ガスでブローウィングして乾燥し、デシケータ中に保存した。ポリマーでコーティングする前に、約20分間、オゾンプラズマ装置で処理した。各ポリマーの溶液 (一般的には、例えば、トルエン、クロロベンゼン、キシレン: シクロヘキサノン (4: 1) 中に4.25 m g / m lの濃度) を作り、室温で攪拌することによって溶解した。ポリマーに依存するが、それはまた、50 ~ 70 でしばらく攪拌するのが有利になることがあった。ポリマーが完全に溶解したときに、5 μ mフィルターを通して濾過し、可変スピード (400 ~ 6000) で、スピンコータにより適用した。層の厚みは、このようにして、約50 ~ 300 n mの範囲で変化させることができる。この測定は、E P 1029019に記載のようにD e k t a k装置を用いて行うことができる。この場合、導電性ポリマー、好ましくは、ドーピングP E D O T又はP A N Iを、あらかじめ、(構造化) I T Oに適用するのが通例である。 30

次に、電極をポリマーフィルムに適用した。これは、一般的には、サーマルベーパデポジション (B a l z e r B A 360又はP f e i f f e r P L S 500) によって実施される。次に、透明なI T O電極をアノードとして連結し、金属電極 (例えば、B a、Y b、C a) をカソードとして連結し、そのデバイスパラメータを決定した。 40

前記の記述ポリマーを用いて得られた結果を、パートBの表にまとめて示す。

【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
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/020790 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: **C08G 61/00**,
C09K 11/06, I105B 33/14, I101L 51/30

FALCOU, Aurelie [FR/DE]; Breitenheimerstrasse 36,
55128 Mainz (DE). STÖSSEL, Philipp [DE/DE]; Hort-
onsen-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE). BÜSING, Arne
[DE/DE]; Rüdelsheimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt
(DE). PARHAM, Amir [DE/DE]; Am Dorigarten 36,
60435 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09628

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2002 (29.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 43 353.0 4. September 2001 (04.09.2001) DE

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Dier, Laderschmidt,
Mat. Oppermann, Rumprecht, Greiber, Schultheiss, Indus-
triepark Höchst, Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:
ohne internationalen Recherchenbericht und erneuert zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECKER, Heinrich
[DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE).
TREACHER, Kevin [GB/GB]; 2 Woodlea Court, North-
wich, Cheshire CW8 4TG (GB). SPREITZER, Hubert
[DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).

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.



WO 03/020790 A2

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

(54) Bezeichnung: KONJUGIERTE POLYMERE ENTHALTEND SPIROBIFLUOREN-EINHEITEN UND DEREN VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel conjugated polymers containing spirobifluorene units and to the use of said polymers
in optoelectronic devices, preferably in devices such as displays based on polymeric organic light-emitting diodes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft neuartige konjugierte Polymere enthaltend Spirobifluoren-Einhei-
ten und deren Verwendung in opto-elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt z. B. in Displays auf der Basis polymerer organischer
Leuchtdioden.

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

1

Beschreibung

Konjugierte Polymere enthaltend Spirobifluoren-Einheiten und deren Verwendung

Die vorliegende Anmeldung handelt von neuartigen konjugierten Polymeren und deren Verwendung in opto-elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt z. B. in Displays auf der Basis polymerer organischer Leuchtdioden.

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 sich in der Hauptkette z. B. Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder Metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imdverknüpfungen 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 mehr- bzw. 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, Siebdruck-Verfahren) 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 bei der Verwendung in PLEDs.
- Lange Operative Lebensdauer bei 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.

WO 03/020790

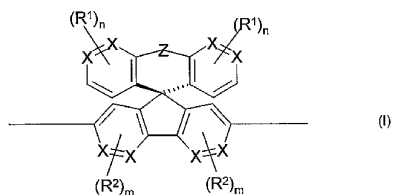
3

PCT/EP02/09628

- Vernünftige Zugänglichkeit um die wirtschaftliche Verwendung in Massenprodukten zu ermöglichen.
- Erzielbarkeit verschiedener Farben, um vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) zu ermöglichen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine verbesserte, weiterentwickelte neue Klasse von konjugierten Polymeren sehr gute und 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)



zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus folgenden Gruppen enthalten:

- Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
- Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
- Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 enthalten;
- Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz erhalten werden kann;

wobei die Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CH, CR¹ oder N,

WO 03/020790

4

PCT/EP02/09628

- Z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer chemischen Einfachbindung, einer CR^3R^4 -Gruppierung, einer $-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{CR}^3\text{R}^4$ -Gruppierung, einer $-\text{CR}^3=\text{CR}^4$ -Gruppierung, O, S, N- R^5 , C=O, C= CR^3R^4 oder SiR^3R^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, $\text{N}(\text{R}^5)_2$, $\text{N}(\text{R}^5)_3^+$ 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; mehrere benachbarte Reste R^3 und/oder R^4 können zusammen auch einen Ring ausbilden;

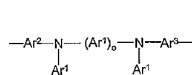
WO 03/020790

PCT/EP02/09628

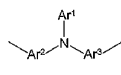
5

- 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;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, oder 3, bevorzugt 0, 1, oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, oder 4, bevorzugt 0, 1, oder 2, besonders bevorzugt 1 oder 2;
- mit der Maßgabe, daß der Gesamtanteil der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) und der Einheiten gemäß aus den Gruppen 1 bis 4 zusammen mindestens 40%, bevorzugt mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80% aller Wiederholeinheiten im Polymer ausmachen, und daß dabei das Verhältnis der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) zur Summe derer aus den Gruppen 1 bis 4 im Bereich von 20:1 bis 1:2, bevorzugt 5:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 3:1 bis 1:1 liegt.

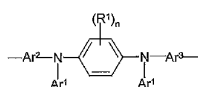
Bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind dabei gemäß den Formeln (II) bis (XIX),



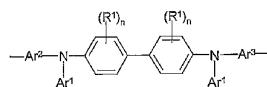
Formel (II)



Formel (III)



Formel (IV)

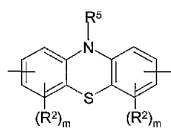


Formel (V)

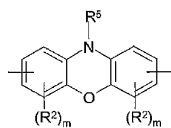
WO 03/020790

PCT/EP02/09628

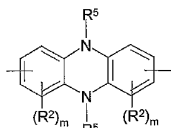
6



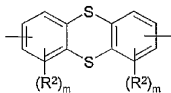
Formel (VI)



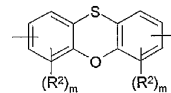
Formel (VII)



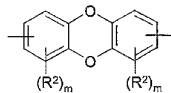
Formel (VIII)



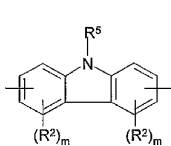
Formel (IX)



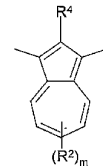
Formel (X)



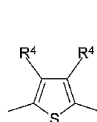
Formel (XI)



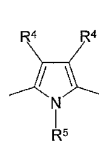
Formel (XII)



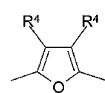
Formel (XIII)



Formel (XIV)



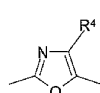
Formel (XV)



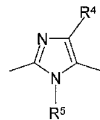
Formel (XVI)



Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)

wobei die Symbole R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und Indizes n und m die unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

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; bevorzugt sind diese substituierte oder unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, welche 6 bis 20 C-

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

7

Atome aufweisen, ganz besonders bevorzugt entsprechende Benzol-, Naphthalin-, Anthracen-, Pyren- oder Perylenderivate;

o 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2, bedeutet.

Bevorzugte Einheiten der Gruppe 2 sind dabei gemäß den Formeln (XX) bis (XXX),



Formel (XX)



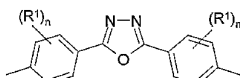
Formel (XXI)



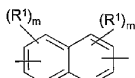
Formel (XXII)



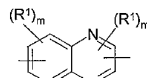
Formel (XXIII)



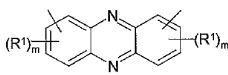
Formel (XXIV)



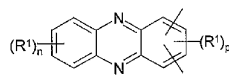
Formel (XXV)



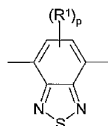
Formel (XXVI)



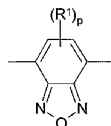
Formel (XXVII)



Formel (XXVIII)



Formel (XXIX)



Formel (XXX)

wobei die Symbole R^1 und Indizes m und n die unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

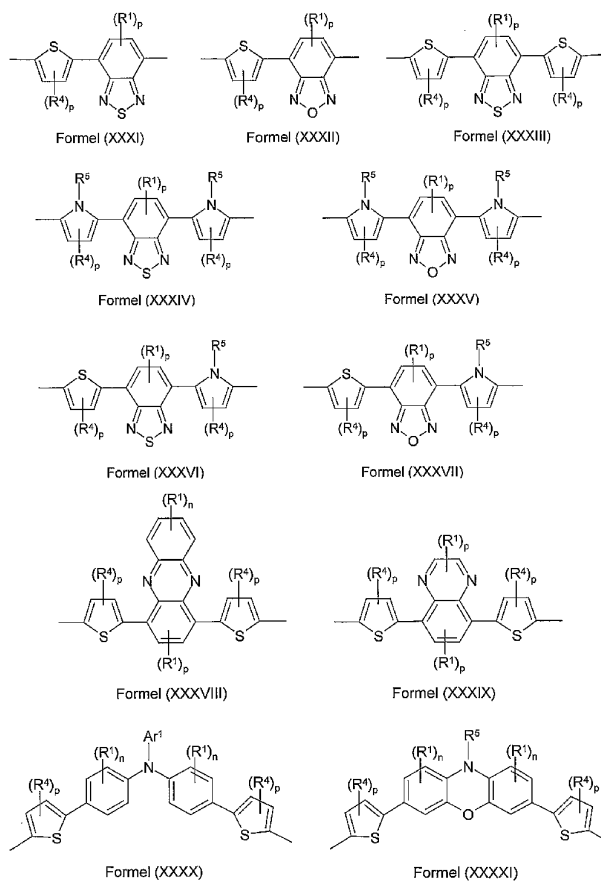
p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1 bedeutet.

Bevorzugte Einheiten der Gruppe 3 sind dabei gemäß den Formeln (XXXI) bis (XXXXVI),

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

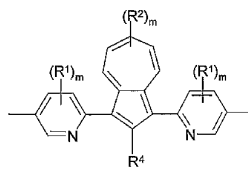
8



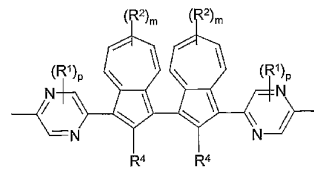
WO 03/020790

9

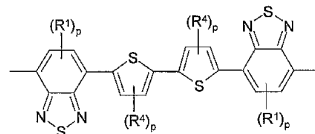
PCT/EP02/09628



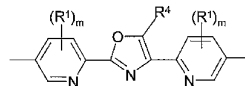
Formel (XXXXII)



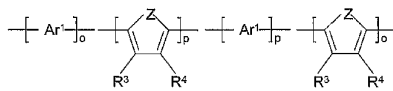
Formel (XXXXIII)



Formel (XXXXIV)



Formel (XXXXV)



Formel (XXXXVI)

wobei die Symbole Ar^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , Z und Indizes m , n und p die unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

o 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 bedeutet;

p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;

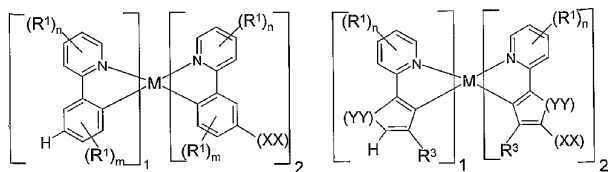
bedeuten.

Bevorzugte Einheiten der Gruppe 4 sind dabei gemäß den Formeln (XXXXVII) bis (XXXXX),

WO 03/020790

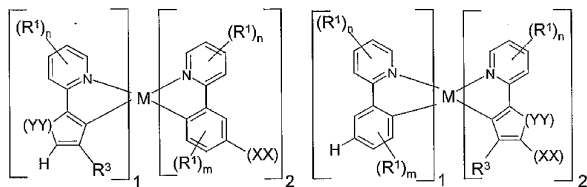
PCT/EP02/09628

10



Formel (XXXVII)

Formel (XXXVIII)



Formel (XXXIX)

Formel (XXXXX)

wobei die Symbole R^1 , R^2 , und Indizes m und n die unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

M entspricht Rh oder Ir

XX entspricht der Verknüpfungsstelle im Polymer

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

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I), solche aus mindestens zwei der Gruppen 1 bis 4 vorliegen haben.

Besonders bevorzugt ist hierbei das gleichzeitige Vorhandensein von Einheiten der Gruppen 1 und 2, bzw. 1 und 3, bzw. 1 und 4, bzw. 2 und 3, bzw. 2 und 4, bzw. 3 und 4. Des weiteren bevorzugt ist auch das gleichzeitige Vorliegen von Strukturen aus den Gruppen 1 und 2 und 3, bzw. 1 und 2 und 4, bzw. 2 und 3 und 4.

WO 03/020790

11

PCT/EP02/09628

So ist es ebenfalls besonders bevorzugt, wenn gleichzeitig Einheiten gemäß den Formeln (II) bis (V) und solche gemäß den Formeln (XXIV) bzw. (XXVI) bis (XXX) vorliegen.

Des weiteren ist es ebenfalls bevorzugt, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt. So ist es bevorzugt, wenn gleichzeitig mindestens zwei Struktureinheiten aus der Gruppe 1, bzw. Gruppe 2, bzw. Gruppe 3, bzw. Gruppe 4 vorliegen.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier noch mal explizit darauf verwiesen, daß die Struktureinheiten gemäß Formel (I) 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-A-0676461, EP-A-0707020, EP-A-0894107 und den darin zitierten Literaturstellen synthetisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind verschieden gegenüber den bereits bekannten Poly-Spirobifluorenen (gemäß EP-A-0 707 020 und EP-A-0 894 107): In diesen Anmeldungen werden Polymere beschrieben, die zwar Strukturen gemäß der Formel (I) enthalten können, auf die Formeln (II) bis (XXXXX) wird jedoch nicht verwiesen. Es werden zwar Copolymere vorgestellt, diese enthalten aber gemäß den Beschreibungen neben Strukturen gemäß Formel (I) hauptsächlich Arylen bzw. Vinylstrukturen. Das Vorhandensein von Elementen gemäß den Strukturen (II) bis (XXXXX) bringt nun folgende überraschende Vorteile:

- (1) Sind Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XIX) vorhanden, ist verbesserte Ladungsinjektion und -transport v. a. für Löcher zu beobachten. Dies führt in der Anwendung dazu, daß bei einer gegebenen Spannung ein höherer Stromfluß und damit auch eine höhere Leuchtdichte erreicht wird. Dies ist v. a. für mobile

Applikationen (z. B. Displays für Handys, PDAs, etc.) von entscheidender Bedeutung, da hier die maximale Betriebsspannung begrenzt ist. Weitere Details s. a. Beispiel P1 (Vergleich: V1-V3); auch P2-P19, P21-P23, P25-P32, P34-P41.

- (2) Sind Strukturen gemäß den Formeln (XX) bis (XXX) enthalten, ist Analoges für Elektronen beobachtbar. Dies kann ähnliche Vorteile wie unter (1) beschrieben bieten. Sind sowohl Strukturen gemäß (II) bis (XIX) als auch solche gemäß (XX) bis (XXX) vorhanden, kann dies den Effekt noch steigern. Weitere Details s. a. Beispiel P12-P24, P40, P41 (Vergleich: V1-V3).
- (3) Strukturen gemäß den Formeln (XXIX) bis (XXXXV) ermöglichen eine Variation des elektronischen Bandabstands, und somit eine Veränderung der Farbeigenschaften. Während in den o. g. Anmeldungen hauptsächlich von blauer Emission gesprochen wird, ist es durch Verwendung dieser Strukturen möglich auch blau-grüne, grüne, gelbe, orange und rote Emission zu erzielen. Weitere Details s. a. P12-P35, P40, P41 (Vergleich: V1).
- (4) Die Strukturen gemäß den Formeln (XXXXVII) bis (XXXXX) führen nun dazu, daß eine andere Art von Emission (die sogenannte Phosphoreszenz) auftritt. Diese kann eine höhere Quanteneffizienz ergeben und somit auch zu einer Verbesserung entsprechender Bauteile beitragen.

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 Wiederholeinheiten, sowohl gemäß den Formeln (I) bis (XXXXX) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten trägt.

WO 03/020790

13

PCT/EP02/09628

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 sind.

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 sind;

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

WO 03/020790

14

PCT/EP02/09628

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;
- 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) bzw. (VI) bis (XIII) gilt, daß 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.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind per se Copolymere, die mindestens zwei verschiedene Wiederholeinheiten (eine gemäß Formel (I), eine weitere ausgewählt aus den Formeln (II) bis (XXXXX)) besitzen. 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/oder ein oder mehrere verschiedene Strukturen gemäß den Formeln (II) bis (XXXXX) aufweisen.

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

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere, sind solche, bei denen mindestens ein 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 Polymer, welches ausschließlich aus Strukturelementen gemäß Formeln (I) besteht, der Fall ist. Bevorzugt ist die Ladungsträgerbeweglichkeit (gemessen in $\text{cm}^2/(\text{V}^*\text{s})$) mindestens einen Faktor 10, besonders bevorzugt mindestens einen Faktor 50 größer.

Strukturelemente, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylaminderivate, Benzidinderivate, Tetraarylen-para-phenylendiaminderivate, Phenothiazinderivate, Phenoxazinderivate, Dihydrophenazinderivate, Thianthrenederivate, 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 führen diese Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von weniger als 5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als 5.5 eV.

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die noch mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (II) bis (XXX) enthalten. Der Anteil dieser Strukturelemente ist dabei mindestens 1%, bevorzugt mindestens 5%. Der maximale Anteil ist dabei höchstens 50%, bevorzugt höchstens 30%. Auch diese Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.

Die Art des Einbaus dieser Strukturen ist bei etlichen schon direkt vorgegeben (siehe z. B. Formeln (II) 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. Bei den Heterocyclen, die mehr als einen Ring enthalten ist jeweils eine Verknüpfung zum Polymer über nur einen oder über zwei Ringe möglich.

Monomere für den Einbau von Struktureinheiten gemäß Formel (II), 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.

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 (II) 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 Boranen oder Diboranen zu erzeugen. Weitere literaturbekannte Verfahren sind sehr vielfältig und können vom Fachmann natürlich ebenso verwendet werden.

Strukturelemente gemäß Gruppe 2, 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 führen diese Heterocyclen im Polymer zu einem 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 Struktureinheiten können im Polymer statistisch, alternierend oder blockartig eingebaut sein.

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:

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 den beiden äußeren Ringen 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.

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 Einheitengemäß Gruppe 3 enthalten sind.

Besonders bevorzugt sind demgemäß erfindungsgemäße Polymere, die sowohl ein oder mehrere Strukturen gemäß den Formeln (II) 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 (XXXXV) der Fall ist, und etwas allgemeiner für die Formel (XXXXVI) angegeben ist.

Monomere gemäß den Formeln (XXXI) bis (XXXXVI) 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 (XXXXVI) 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.

Bevorzugt sind weiterhin Copolymere, deren Emissionscharakteristik insoweit verändert ist, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz stattfindet. Dies ist insbesondere der Fall, wenn 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 o. g. Verbindungen gemäß den Formeln (XXXXVII) bis (XXXXX) genannt.

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.

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

Diese Strukturen sind auch in den eingangs zitierten Anmeldeschriften EP-A-0 707 020 und EP-A-0 894 107 aufgeführt, im Gegensatz zu den dortigen Angaben werden diese in die hier vorliegenden erfindungsgemäßen Polymere nur als zusätzliche Möglichkeiten, um weitere Modifikationen zu gestatten, eingeführt.

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

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 ausgewählt aus den Formeln (II) bis (XXXXX) 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, eventuell 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 Bisstannane, oder entsprechende Monohalogenid-monostannane, eingesetzt und unter Palladiumkatalyse, in Anwesenheit von Lösemitteln und eventuell 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 (Gelpartikel) 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. chelatisierende 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, eventuell mechanisch nachbehandelt und schließlich filtriert. Da die organischen

Polymere und v. a. die Grenzschichten (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.

Diese o. g. Lösungen sind neu und damit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 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 (Alq_3), 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. Li, 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 Elektroneninjectionsschicht, 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.

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 Kontrollampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbigen Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplem.

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.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Lösungen bereiten und diese anwenden, um daraus Schichten zu erzeugen.

Teil A: **Synthese der Monomere:**

A1: Monomere für Einheiten gemäß Formel (I) (Spiro-Verbindungen)

A1.1. Herstellung symmetrischer Spiro-Monomere

Herstellung von 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (S-SY1) und 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2)

Herstellung von 2,7-Dibrom-2',7'-di-tert-butyl-spirobifluoren (S-SY3)

Herstellung von 2',7'-Di-t-butyl-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureglycolester (S-SY4)

Die Synthese ist in der nicht-offengelegten deutschen Anmeldeschrift DE 10114477.6 beschrieben.

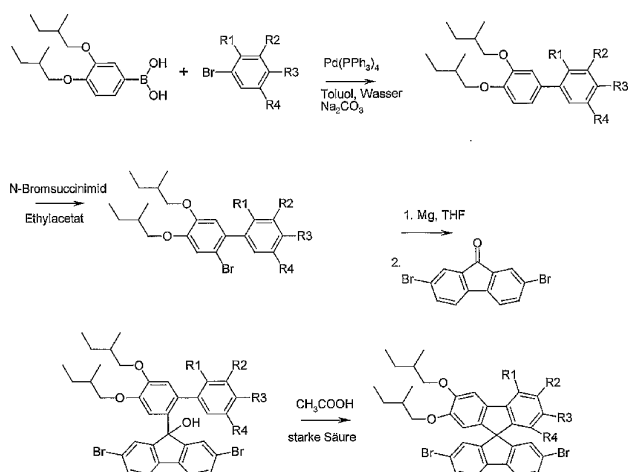
A1.2. Herstellung unsymmetrischer Spiro-Monomere

Die Herstellung der unsymmetrischen Spirobifluorenmonomere wurde nach dem folgenden Schema durchgeführt:

WO 03/020790

28

PCT/EP02/09628



Für Monomer **S-US1** wird die Synthese ausführlich beschrieben, die weiteren Monomere sind analog dazu hergestellt worden.

Herstellung von 2,7-Dibromo-8'-*t*-butyl-5'-(4"-*t*-butylphenyl)-2',3'-bis(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (**S-US1**)

*Darstellung von 5'-*t*-Butyl-2'-(4"-*t*-butylphenyl)-2,3-bis(2-methylbutyloxy)biphenyl*
 205.5 g (0.595 mol) 2-Brom-4,4'-di-*t*-butylbiphenyl, 188.7 g (0.641 mol) 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)benzoboronsäure und 177.2 g (1.282 mol) K_2CO_3 wurden in 840 mL Toluol und 840 mL H_2O suspendiert und 1 Stunde mit N_2 gesättigt. Anschließend wurde unter Schutzgas 1.48 g (1.28 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zugegeben und das Gemisch für ca. 8 h unter Schutzgasüberlagerung bei Rückfluss kräftig gerührt. Es wurden 630 mL 1%ige NaCN-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser nachgewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und anschließend am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt.

WO 03/020790

29

PCT/EP02/09628

Man erhielt 300.2 g (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): [ppm] = 7.5-7.3 (m, 3 H); 7.23 (m, 2 H); 7.08 (m, 2H); 6.81-6.87 (m, 2H); 6.51 (d, 1H); 3.87-3.7 (m, 2H, OCH_2); 3.44-3.30 (m, 2H, OCH_2); 1.88 (m, 1H, H-C); 1.71 (m, 1H, H-C); 1.62-1.42 (m, 2H, CH_2); 1.39 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.29 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.10-1.33 (m, 4H, CH_2); 1.07-0.83 (m, 12 H, 4 x CH_3).

Darstellung von 2-Bromo-5'-t-butyl-2'-(4"-t-butylphenyl)-4,5-bis(2-methylbutyloxy)biphenyl

300.2 g (0.583 mol) 5'-t-Butyl-2'-(4"-t-butylphenyl)-2,3-bis(2-methylbutyloxy)biphenyl wurden in 500 mL Ethylacetat unter Schutzgas gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden 103.8 g (0.583 mol) N-Bromsuccinimid als Feststoff zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Umsetzung war nach 1h abgeschlossen. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, einrotiert und anschliessend aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 294.1 g (85%) eines farblosen Feststoffes, welcher lt. ^1H -NMR eine Reinheit von >99% und lt. HPLC von 99.7% aufwies.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 7.45-7.35 (m, 3 H); 7.19 (m, 2 H); 7.06 (m, 3H); 6.50 (d, 1H); 3.87-3.70 (m, 2H, OCH_2); 3.55-3.25 (m, 2H, OCH_2); 1.88 (m, 1H, H-C); 1.67 (m, 1H, H-C); 1.62-1.42 (m, 1H, CH_2); 1.38 (s+m, 10H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ +1H); 1.27 (s+m, 10H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ +1H); 1.15 (m, 1H, CH_2); 1.12 (d, 3H, CH_3); 0.95 (t, 3H, CH_3); 0.9-0.8 (m, 6H, 2 x CH_3).

Darstellung von 2,7-Dibromo-8'-t-butyl-5'-(4"-t-butylphenyl)-2',3'-bis(2-methylbutyloxy)spirobifluoren, (S-US1)

294 g (0.495 mol) 2-Bromo-5'-t-butyl-2'-(4"-t-butylphenyl)-4,5-bis(2-methylbutyloxy)biphenyl wurden in 700 mL destilliertem THF gelöst. 12.4 g (0.510 mol) Magnesiumspäne sowie einige Kristalle Jod wurden in einem unter Schutzgas gelagerten Kolben vorgelegt. Es wurde kurz erhitzt und 10% 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 weitere 3 h refluxieren und gab danach noch weitere 100 mL destilliertes THF zu. Eine Suspension von 189.7 g (561.2 mmol) 2,7-

WO 03/020790

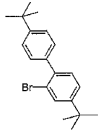
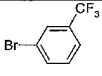
PCT/EP02/09628

30

Dibromfluoren-9-on in 500 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 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit einer Mischung aus 600 mL Eiswasser, 33,2 mL HCl und 900 mL Ethylacetat versetzt und die organische Phase je zweimal mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, anschließend getrocknet und einrotiert. Dieses leicht braune Öl wurde mit 3000 mL Eisessig und 21 mL 37%iger Salzsäure unter Schutzgas zum Sieden erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Es wurde noch 2 h erhitzt, auf RT abgekühlt, der Feststoff abgesaugt und mit 1500 mL Eisessig nachgewaschen. Nach einmaliger Umkristallisation aus 2-Butanon ergaben sich 310.1 g (75%) des Produktes, welches eine Reinheit lt. ¹H-NMR von >99.5% und lt. HPLC von 99.8% aufwies.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 7.67 (d, 2H); 7.55 (d, 2H); 7.53-7.43 (m, 5H); 7.26 (d, 1H); 6.97 (s, 1H); 6.27 (s, 1H); 5.60 (s, 1H); 3.40-3.21 (m, 4H, OCH₂); 1.67-1.55 (m, 2H, H-C); 1.42 (s+m, 11H, C(CH₃)₃+2H); 1.19-1.01 (m, 2H); 1.27 (s+m, 10H, C(CH₃)₃+1H); 1.15 (m, 1H, CH₂); 1.12 (d, 3H, CH₃); 0.95 (t, 3H, CH₃); 0.82 (s+m, 21H, 1 x C(CH₃)₃ + 4 x CH₃).

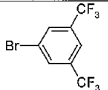
Die weiteren Monomere sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Monomer	Ausgangs-Arylbromid	Gesamtausbeute nach obigem Schema [%]	Reinheit lt. HPLC [%]
S-US1		62.5	99.8
S-US2		60.3	99.6
S-US3		27.8	99.8 (als Mischung aus 2 Isomeren ca. 70/30)

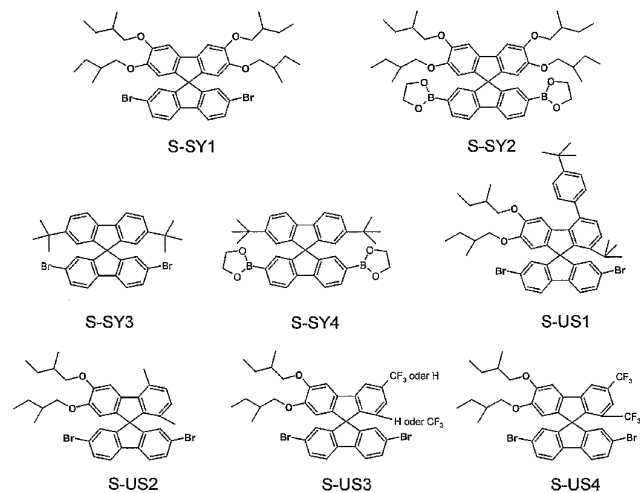
WO 03/020790

31

PCT/EP02/09628

S-US4		44.2	99.3
--------------	---	------	------

Zum Überblick werden die Monomere gemäß Formel (I), deren Herstellung hier ausgeführt ist, in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:



A2: Monomere für Einheiten gemäß Formel (II) bis (V) (Triarylamine, Phenylendiaminderivate und Tetraarylbenzidine)

Herstellung von *N,N'*-Bis(4-bromphenyl)-*N,N'*-bis(4-*tert*-butylphenyl)benzidin (**AM1**)

Herstellung von *N,N'*-Bis(4-bromphenyl)-*N,N'*-bis(4-methoxyphenyl)benzidin (**AM2**)

Herstellung von 4,4'-Dibromtriphenylamin (**AM3**)

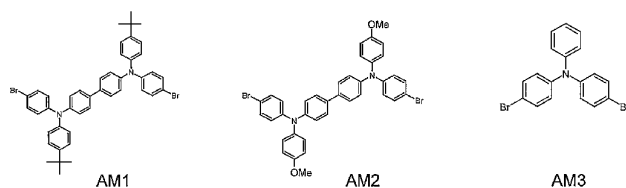
Die Synthese ist in der nicht-offengelegten deutschen Anmeldeschrift DE 10114477.6 beschrieben.

WO 03/020790

32

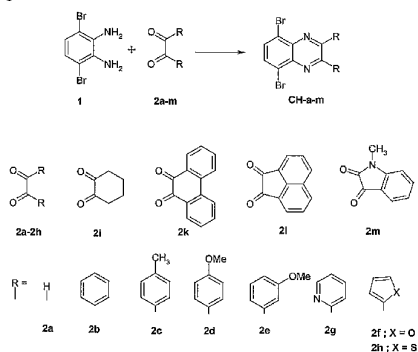
PCT/EP02/09628

Zum Überblick werden die Monomere gemäß Formeln (II) bis (V), deren Herstellung hier ausgeführt ist, in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:



A3: Monomere für Einheiten gemäß Formel (XXVI)

Die Herstellung substituierter Chinoxalin-Monomere wurde analog dem folgenden Schema durchgeführt:



Herstellung von 5,8-Dibrom-diphenyl-Chinoxalin (CH-b).

Eine Lösung aus 5.3 g (20 mmol), 3,6-Dibrom-1,2-phenyldiamin **1**, 4 g (19 mmol) Benzil **2b**, 4.2 g Natriumacetat und 150 mL Eisessig wurden 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 100 mL Wasser gewaschen und zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum bei 50 °C erhielt

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

33

man das reine Produkt in Form farbloser Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99.5 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 6.45 g (73 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 7.92 (s, 2H), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.67$ Hz, 2H), 6.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.67$ Hz, 2H), 7.37 (m, 6H).

Analog wurden die anderen Chinoxalin-Monomere **CH-a** und **CH-c** bis **CH-m** dargestellt. Die einzelnen Chinoxalin-Monomere können dem oben abgebildeten Schema entnommen werden.

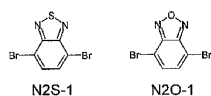
A4: Monomere für Einheiten gemäß Formeln (XXIX) und (XXX)

Herstellung von 4,7-Dibrom-benzof[1,2,5]thiadiazol (**N2S-1**)

Herstellung von 4,7-Dibrombenzofurazon (**N2O-1**)

Die Synthese ist in der nicht-offengelegten deutschen Anmeldeschrift DE 10114477.6 beschrieben.

Für die bessere Übersichtlichkeit sind die beschriebenen Monomere, gemäß Formeln (XXIX) und (XXX), in der folgenden Grafik zusammengefaßt.



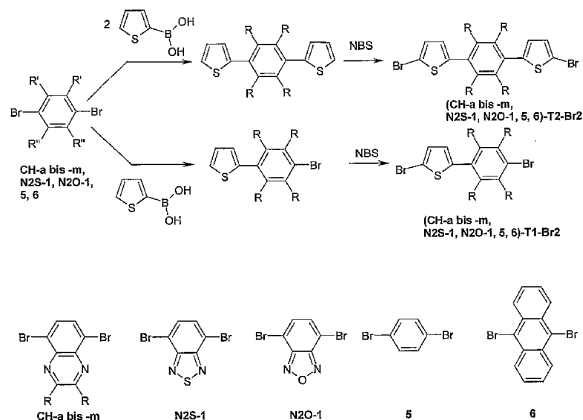
WO 03/020790

34

PCT/EP02/09628

A5: Monomere für Einheiten gemäß Formeln (XXXI) bis (XXXVI)

Derartige Monomere wurden gemäß dem folgenden Schema dargestellt:

**Herstellung von Bis-4,7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (N2S-1)-T2-Br2.****Herstellung von Bis-4,7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol**

Zur einer mit Stickstoff gesättigten Mischung bestehend aus 52.92 g (180 mmol) 1',4'-Dibrom-2,1,3,-benzothiadiazol, 60 g (468.9 mmol) 2.6 eq. Thiophen-2-boronsäure, 149 g (702 mmol) 3.9 eq. K_3PO_4 , 1 L Dioxan und 1 L Wasser wurden 13.5 g (11.7 mmol) 0.065 eq. $Pd(PPh_3)_4$ gegeben und die Suspension für 7 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurden 0.8 g NaCN zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit H_2O gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und zweimaliger Umkristallisation aus $CH_2Cl_2/MeOH$ erhielt man dunkelrote Nadeln, die lt. HPLC eine Reinheit von ca. 99% aufwiesen. Die Ausbeute betrug 43 g (80%).

1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): [ppm]= 8.11 (dd, $^3J_{HH}$ = 3.68 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.46 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.2 Hz, 2H), 7.21 (dd, $^3J_{HH}$ = 5.2 Hz, 2H).

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

35

Herstellung von Bis-4,7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (N2S-1)-T2-Br2

Zu einer Lösung von 7.72 g (25.7 mmol) Bis-4,7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazolin in 770 mL Chloroform wurden bei RT in einer Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschuß 9.51 g (54 mmol) N-Bromsuccinimid innerhalb 15 min zugegeben. Die Mischung wurde für 6 h gerührt, anschließend wurden 80 mL ges. Na₂CO₃ Lsg. zugegeben, die organische Phase abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus DMF/EtOH umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum bei 50 °C erhielt man das Produkt in Form gelboranger Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99.6% aufwiesen. Die Ausbeute betrug 10 g (85%).

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): [ppm]= 8.17 (s, 2H), 7.95 (d, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 2H), 7.40 (d, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 2H).

Analog konnten die Verbindungen (CH-a bis CH-m, 5, 6)-T2-Br2 hergestellt werden.

Herstellung von 4-Brom-7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (N2S-1)-T1-Br2**Herstellung von 4-Brom-7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol**

Zu einer mit Stickstoff gesättigten Mischung bestehend aus 52.92 g (180 mmol) 1',4'-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol, 30 g (234.4 mmol) 1.3 eq. Thiophen-2-boronsäure, 74.5 g (351 mmol) 1.95 eq. K₃PO₄, 2 L Dioxan und 2 L Wasser wurden 6.75 g (5.85 mmol) 0.032 eq. Pd(PPh₃)₄ gegeben und die Suspension für sieben h auf 80 °C erhitzt. Danach wurden 0.8 g NaCN zugegeben und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit H₂O gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und zweimaliger Umkristallisation aus CH₂Cl₂/MeOH erhielt man dunkelrote Nadeln, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 30 g (60%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm]= 8.01 (d, ³J_{HH} = 3.9 Hz, 2H), 7.79 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 6.64 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H), 7.40 (dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H), 7.12 (dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H).

Herstellung von 4-Brom-7-(2'-brom-5'-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (N2S-1)-T1-Br2

Zu einer Lösung von 2.93 g (9.9 mmol) 4-Brom-7-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazolin in 250 mL Chloroform und 150 mL Ethylacetat wurden bei RT in einer

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

36

Schutzgasatmosphäre und unter Lichtausschuß 2.1 g (11.38 mmol) N-Bromsuccinimid innerhalb 15 min zugegeben. Die Mischung wurde für 6 h gerührt, anschließend wurden 50 mL ges. Na_2CO_3 Lsg. zugegeben, die organische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus DMF/EtOH umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum bei 50 °C erhielt man die Dibromverbindung in Form gelboranger Kristalle, die nach HPLC eine Reinheit von ca. 99.6 % aufwiesen. Die Ausbeute betrug 3.2 g (87%).
 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm]= 8.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H), 8.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H), 7.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H).

Analog konnten die Verbindungen (CH-a bis CH-m, 5, 6)-T1-Br2 hergestellt werden.

A6: Herstellung weiterer Monomere, die in Copolymeren Verwendung finden können:

Herstellung von 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-bis-(4-brom-2,5-dimethoxystyryl)-benzol (MX-1)

10.5 g (19.5 mmol) 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxy-2,5-methylenphosphonat wurden in 85 mL trockenem DMF gelöst und unter Stickstoff mit 2.4 g (43 mmol) NaOMe und anschließend mit 10.6 g (43 mmol) 4-Brom-2,5-dimethoxybenzaldehyd versetzt. Die orange Suspension wurde für 5 h bei RT gerührt, auf Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit MeOH und *n*-Hexan gewaschen und zweimal aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhielt 11.8 g (83%) des Bisphenyl-vinylens als gelbe Nadeln mit einem Gehalt von 99.8%, bestimmt durch RP-HPLC.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): [ppm] = 7.43 (m, 4H), 7.18 (s, 1 H), 7.17 (s, 1H), 7.14 (s, 2H), 7.10 (s, 2H), 3.97 (m, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 3.85 (s, 6H), 1.81 (m, 1H), 1.61 (m, 4H), 1.35 (m, 4H), 0.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H), 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H).

Herstellung von 2,3,6,7-Tetra-(2-Methylbutyloxy)-2',7'-(4-bromstyryl)-9,9'-spirobifluoren (MX-2)

12.8 g (13.8 mmol) 2,3,6,7-(2-Methylbutyloxy)-9,9'-spirobifluoren-2',7'-methylenphosphonat wurden in 60 mL trockenem DMF gelöst, nacheinander 1.7 g NaOMe und 5.6 g (30.4 mmol) Brombenzaldehyd in 20 mL trockenem DMF zugegeben. Das

WO 03/020790

37

PCT/EP02/09628

Gemisch wurde für 6 h auf 90 °C erhitzt, anschließend in Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit H₂O, MeOH und Hexan gewaschen und zweimal aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Man erhielt das Spirobifluoren in Form gelber Plättchen mit einem Gehalt von 99,7%, bestimmt durch RP-HPLC.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): [ppm] = 7.78 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, Spiro), 7.49 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, Spiro), 7.40 (d, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 4H Phenylen), 7.26 (m, 6H, Phenylen, Spiro), 6.91 (2 d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 4H, Olefin), 6.88 (s, 2H, Spiro), 6.2 (s, 2H, Spiro), 3.95 (m, 4H, CH₂), 3.55 (m, 4H, CH₂), 1.95 (m, 2H, CH₂), 1.75 (m, 2H, CH₂), 1.64 (m, 2H, CH), 1.48 (m, 2H, CH), 1.34 (m, 2H, CH₂), 1.18 (m, 2H, CH₂), 1.09 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 0.99 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, CH₃), 0.93 (d, ³J_{HH} = 9.7 Hz, 6H, CH₃), 0.86 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6H, CH₃).

Herstellung von 1,4-Dibrom-2,5-(4-fluorstyryl)-benzol (MX-3)

15.3 g 1,4-Dibrombenzol-2,5-methylenphosphonat wurden in 60 mL DMF gelöst, 3.3 g (60 mmol) NaOMe zugegeben und anschließend die Lösung von 7.1 g (57 mmol) in 10 mL DMF unter Wärmetönung zugetropft. Nach 10 min wurde die gelbe Lösung in Wasser gegossen, der gelbe, filzige Feststoff abgesaugt und mit Wasser, MeOH und Hexan gewaschen. Nach dreimaliger Umkristallisation aus CHCl₃ erhielt man 10 g (70%) gelbe Nadeln mit einer Reinheit von 99.9% (RP-HPLC).

¹H NMR (Tetrachlorethan D₂, 500 MHz): [ppm] = 7.85 (s, 2H, Dibromphenyl), 7.53 (m, 4H, Phenylen), 7.28 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 2H, Olefin), 7.09 (m, 4H, Phenylen), 7.04 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, 2H, Olefin).

Herstellung von 2,7-Dibrom-2',7'-N,N-diphenylamino-9,9'-spirobifluoren (MX-4)

(A) 2,7-Diod-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren:

92.0 g (194.1 mmol) 2,7-Dibromspirobifluoren wurden in 200 mL CHCl₃ gelöst, 100.1 g (233 mmol) Bis-(trifluoracetoxyl)-iodbenzol und 59.0 g I₂ zugegeben und die Mischung unter Stickstoff bei RT für 12 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit CHCl₃ gewaschen und zweimal aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Die Ausbeute an diiodiertem Spirobifluoren betrug 121.4 g (86%) bei einer Reinheit von >99% (¹H-NMR).

WO 03/020790

38

PCT/EP02/09628

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H), 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H), 7.82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H), 7.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H), 6.98 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H), 6.83 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H).

(B) 2,7-Dibrom-2',7'-N,N-diphenylamino-9,9'-spirobifluoren (**MX-4**)

30.0 g (41 mmol) 2,7-Diiod-2',7'-dibrom-9,9'-spirobifluoren und 15.1 g (93 mmol) Diphenylamin wurden in Toluol gelöst, die Lösung mit N_2 gesättigt und danach aufeinanderfolgend 93 mg (0.41 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 167 mg (0.82 mmol) Tris-*o*-tolylphosphan und 11 g (115 mmol) NaO^tBu gegeben und die entstandene Suspension für 12 h auf 70 °C erhitzt. Nach dieser Zeit tropfte man 20 mL 1%ige NaCN-Lsg. zu, ließ 2 h rühren und saugte den ausgefallenen Feststoff ab. Er wurde mit H_2O und EtOH gewaschen und dreimal aus Toluol umkristallisiert. Man isolierte 21.7 g (65%) des Diamins in Form farbloser Kristalle mit einer Reinheit von 99.6% (RP-HPLC).

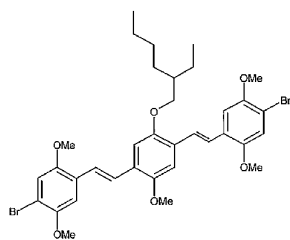
^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): [ppm] = 7.83 (m, 4H, Spiro), 7.56 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, Spiro), 7.18 (m, 8H, N-Phenyl), 6.96 (m, 6H, N-Phenyl, Spiro), 6.88 (m, 10H, N-Phenyl, Spiro), 6.19 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, Spiro).

Zur besseren Übersicht sind die in A6 beschriebenen Monomere nochmals in der folgenden Grafik zusammengefaßt:

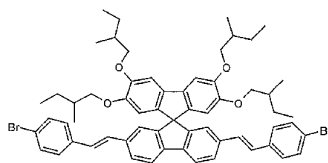
WO 03/020790

39

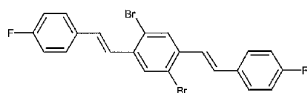
PCT/EP02/09628



(MX-1)



(MX-2)



(MX-3)



(MX-4)

Teil B: Herstellung der Polymere

Copolymerisation von 87,5 mol% 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (**S-SY1**), und 12,5 mol% von N,N'-Bis(4-brom)-phenyl-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-benzidin (**AM1**) durch **Yamamoto-Kupplung (Polymer P1)**

Unter Argon wurden 1,53 g (5,57 mmol) Ni(COD)₂ sowie 0,87 g (5,57 mmol) 2,2'-Bipyridyl in ein Schlenkgefäß überführt. 25 mL Dimethylformamid und 80 mL Toluol wurden zugegeben und die Mischung auf 80° C erwärmt. Nach 30 min wurde zuerst 0,379 g (3,51 mmol, 0,43 mL) 1,5-Cyclooctadien, dann eine Lösung von 1,768 g (2,11 mmol) 2,7-Dibrom-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (**S-SY1**) und 0,183 g (0,242 mmol) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis-(4-tert-butylphenyl)-benzidin (**AM1**) in 20 mL Toluol 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 zweimal mit je 100 mL 5M HCl und einmal mit 100 mL ges. NaHCO₃ Lösung gewaschen. Die

WO 03/020790

40

PCT/EP02/09628

Lösung wurde in 450 mL Methanol gefällt und das rohe Polymer abgesaugt. Es wurde noch zweimal aus jeweils 100 mL THF/150 mL Methanol umgefällt. Man erhielt 1.30 g (2.24 mmol, 83%) faseriges, leicht gelbes Polymer **P1**.

^1H NMR (CDCl_3): [ppm] = 7.7–6.7 (m, 9.4H, Spiro, TAD); 6.2–6.0 (m, 2H, Spiro); 4.0–3.2 (2 x m, 7.2H, OCH_2); 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: M_w = 155000 g/mol, M_n = 53000 g/mol

Copolymerisation von 50 mol% 2',3',6',7'-Tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 40 mol% 2,7-Dibrom-2',3',6',7'-tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (S-SY1) und 10 mol% N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-benzidin (AM1) durch Suzuki-Reaktion (Polymer P2).

8.0065 g (10.00 mmol) 2',3',6',7'-Tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 6.5499g (8.00 mmol) 2,7-Dibrom-2',3',6',7'-tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (S-SY1), 1.5173 g (2.00 mmol) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (AM1), 9.67 g (42 mmol) $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 30 mL Toluol, 15 mL Wasser und 0.25 mL Ethanol wurden 30 min durch Durchleiten von N_2 entgast. Anschließend wurden 175 mg (0.15 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter N_2 -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 h 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 Lsg. 3h ausgerührt. Dabei hellte sich die Mischung nahezu vollständig auf. Die organische Phase wurde mit H_2O gewaschen und durch Eintropfen in 800 mL Ethanol gefällt. Das Polymer wurde in 200 mL THF 1 h bei 40 °C 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 12.25 g (18.8 mmol, 94 %) des Polymeren **P2** als leicht gelben Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3): [ppm] = 7.7–6.7 (m, 9.4H, Spiro, TAD); 6.2–6.0 (m, 2H, Spiro); 4.0–3.2 (2 x m, 7.2 H, OCH_2); 1.9–0.7 (m, Alkyl H, darunter bei 1.30 *t*-Butyl).

WO 03/020790

41

PCT/EP02/09628

GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10 µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion:
M_w = 124000 g/mol, M_n = 39000 g/mol.

Beispiel P3 Copolymerisation von 50 mol% 2',3',6',7'-Tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 30 mol% 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra-(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren (S-SY1), 10 mol% 5,8-Dibromodiphenyl-chinoxalin (CH-b) und 10 mol% N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-benzidin (AM1) durch Suzuki-Reaktion (Polymer P13).

4.9124 g (6.00 mmol) 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 8.0065g (10.00 mmol) 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (S-SY1), 0.8803g (2.00) 5,8-Dibromodiphenyl-Chinoxalin (CH-b), 1.5173 g (2.00 mmol) N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (AM1), 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 h Erhitzen wurden 0.3 mL Brombenzol zugesetzt und noch 3 h zum Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit 200 mL Toluol verdünnt und mit 200 mL 2%iger wässriger NaCN Lsg. 3 h ausgerührt. Dabei hellte sich die Mischung nahezu vollständig auf. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen und durch Eintropfen in 800 mL Ethanol gefällt. Das Polymer wurde in 200 mL THF 1 h bei 40 °C 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 17.8 g (18.6 mmol, 93%) des Polymeren **P13** als leicht gelben Feststoff.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.8–6.7 (m, 9.6H, Spiro, TAD); 6.4–6.0 (m, 2H, Spiro); 4.0–3.4 (2 x m, 6.4H, OCH₂); 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 mm², 35 °C, RI Detektion:
M_w = 54000 g/mol, M_n = 22000 g/mol.

Beispiel P4 Copolymerisation von 50 mol% 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)-spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 30 mol% 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (S-SY1), 10 mol% N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-benzidin (AM1) und 10 mol% 2,3,6,7-Tetra-(2-methylbutyloxy)-2',7'-(4-bromstyryl)-9,9'-spirobifluoren (MX-2) durch Suzuki-Reaktion (verbesserte Version) (Polymer P35).*

**Polymerisationsverfahren gemäß der nicht offengelegten Anmeldeschrift
DE 10159946.3:**

16.0131 g (20.00 mmol) 2',3',6',7'-Tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren-2,7-bisboronsäureethylenglycolester (S-SY2), 9.8249 g (12.00 mmol) 2,7-Dibromo-2',3',6',7'-tetra(2-methylbutyloxy)spirobifluoren (S-SY1), 3.0346 g (4.00 mmol) N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)benzidin (AM1), 4.0923 g (4.00 mmol) 2,3,6,7-Tetra-(2-methylbutyloxy)-2',7'-(4-bromstyryl)-9,9'-spirobifluoren (MX-2), 19.57 g (85 mmol) $K_3PO_4 \cdot H_2O$, 250 mL Toluol, 250 mL Dioxan, 40 mL Wasser wurden 30 min durch Durchleiten von Argon entgast. Anschließend wurde eine Mischung von 2.25 mg (0.01 mmol) $PdAc_2$ und 18.3 mg (0.06 mmol) $P(o-Tolyl)_3$ in 1 mL Toluol unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter Argon-Überlagerung unter leichtem Rückfluß für ca. 5 h kräftig gerührt. In dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch zäh und fluoreszierte bläulich. Anschließend wurde zunächst 118 mg (0.4 mmol) 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)benzol-boronsäure in 150 mL Toluol zugegeben und für eine weitere Stunde refluxiert. Schließlich wurde noch 165 mg (0.5 mmol) 3,4-Bis-(2-methylbutyloxy)-brombenzol in weiteren 100 mL zugegeben und erneut für eine Stunde refluxiert.

Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, die wässrige Phase abgetrennt; anschließend wurde zweimal mit je 250 mL einer 5%igen Natrium-diethyl-dithiocarbamat-Lösung in Wasser bei 60°C ausgerührt. Danach wurde dreimal mit je 250 mL Wasser ausgerührt, mit 750 mL THF verdünnt und schließlich durch Zugabe von 2 L Methanol das Rohpolymer ausgefällt. Dieses wurde durch zweimaliges Umfällen aus THF (1%ige Lösung) in Methanol weiter aufgereinigt. Endreinigung erfolgte durch Soxhletextraktion mit Methanol / THF (1 : 1) für ca. 48 h. Es wurden 24.14 g (90%) Polymer als gelbe Fasern erhalten.

WO 03/020790

43

PCT/EP02/09628

^1H NMR (CDCl_3): 7.8–6.2 (m, 12.6 H, Spiro, Vinyl, TAD); 4.0–3.3 (2 x m, 7.2 H, OCH_2); 1.9–0.7 (m, 34.2 H, Alkyl H, darunter bei 1.25 *t*-Butyl).

GPC: THF; 1 mL/min, PLgel 10 μm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35 °C, RI Detektion: $M_w = 830000$ g/mol, $M_n = 220000$ g/mol.

Dieses Polymer hatte ein höheres Molekulargewicht, als das in der Tabelle (s. u.) angegebene Polymer **P35**, welches mit dem alten Polymerisationsverfahren dargestellt wurde.

Dadurch konnte auch noch einige Eigenschaftsveränderungen erzielt werden; einige weitere Angaben:

- Viskositätsangaben: Lösung (**P35***) in Anisol / o-Xylol (14 g/L): 20.8 mPas (@ 40s⁻¹); Lösung (**P35***) in Tetralin (8 g/L): 15.8 mPas (@ 40s⁻¹).
- EL-Daten: max. Eff.: 5.35 Cd/A; 3.8 V @ 100 Cd/m²; Farbe: hell-blau (CIE-1931: x / y = 0.18, 0.25); operative Lebensdauer (@100 Cd/m²): 4000 h.

Weitere Polymere wurden analog den Beschreibungen für **P1**, **P2** und **P13** dargestellt. Die chemischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. 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 03/020790

44

PCT/EP02/09628

Polymer (Typ)*	Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]				GPC**		Elektrolumineszenz***				Visco. **** Geltapp. [°C]	
	Monom.1	Monom.2	Monom.3	Monom.4	M _w (1000 g/mol)	M _n (1000 g/mol)	λ _{max} (nm)	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m² [V]	EL- Farbe		Lebensdauer bei 100 Cd/m² [h]
P1 (Y)	87,5% S-SY1	12,5% AM1			155	53	465	2,7	4,0	Blau	800	< 0°C
P2 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM1		124	39	465	2,8	4,5	Blau	1250	< 0°C
P3 (S)	50% S-SY2	40% S-US1	10% AM1		101	41	465	2,8	4,5	Blau	1150	< 0°C
P4 (S)	50% S-SY2	40% S-US2	10% AM1		90	40	470	3,0	4,7	Blau	1550	10°C
P5 (S)	50% S-SY2	40% S-US3	10% AM1		115	45	473	3,2	4,2	Blau	2250	10°C
P6 (S)	50% S-SY2	40% S-US4	10% AM1		87	36	472	2,8	4,5	Blau	1250	< 0°C
P7 (S)	50% S-SY2	40% S-SY3	10% AM1		120	46	467	1,9	5,1	Blau	610	10°C
P8 (S)	50% S-SY4	40% S-SY1	10% AM1		110	38	468	1,8	5,3	Blau	410	15°C
P9 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM2		89	30	470	2,2	5,0	Blau	900	< 0°C
P10 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM3		83	29	465	1,6	5,8	Blau	800	< 0°C
P11 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% AM1		124	39	465	2,8	4,5	Blau	1250	< 0°C
P12 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-a	98	48	508	6,8	5,8	Grün	3000	< 0°C
P13 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-b	77	32	516	7,6	4,6	Grün	4300	< 0°C
P14 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-c	99	29	516	5,9	5,8	Grün	2800	< 0°C
P15 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-d	110	51	545	6,9	4,7	Grün-	4000	< 0°C
P16 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-e	105	37	527	7,7	3,9	gelb	>6000	< 0°C
P17 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-f	120	48	525	6,0	4,9	Grün	2100	< 0°C
P18 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-g	29	10	535	3,1	7,1 #	Grün	---	< 20°C
P19 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-h	91	29	535	6,7	3,8	Grün	>5000	< 0°C
P20 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	20% CH-h		87	36	534	6,1	4,1	Grün	4000	< 0°C
P21 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-i	124	63	553	6,5	4,8	Grün-	2500	< 0°C
P22 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-k	54	20	541	2,2	5,8	gelb	---	< 5°C
P23 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% CH-l	111	54	524	5,9	5,1	gelb	1800	< 0°C
P24 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	20% MX-4	10% CH-b	138	56	516	8,8	3,8	Grün	>5000	< 0°C
P25 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% N2S-1	98	37	551	7,1	4,9	Grün-	1600	< 0°C
P26 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% N2O-1	87	39	575	6,2	5,4	gelb	1200	< 0°C

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

45

Polymer (Typ)*	Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]				GPC**		Elektrolumineszenz***				Lebensdauer bei 100 Cd/m² [h]	Visco. **** Gelltemp. [°C]
	Monom.1	Monom.2	Monom.3	Monom.4	M _w (1000 g/mol)	M _n (1000 g/mol)	λ _{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100Cd/m² [V]	EL- Farbe		
P27 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35% N2S-1	5% N2S- 1-T2-B2	89	40	632	1.5	3.6	Rot	>5000	< 0 °C
P28 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35% N2S-1	5% N2S- 1-T1-B2	112	45	597	1.6	4.9	Rot- Orange	>5000	< 0 °C
P29 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35% N2S-1	5% (CH-b)- T2-B2	66	20	619	1.5	3.5	Orange Rot	>5000	< 0 °C
P30 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35% N2S-1	5% (CH-b)- T1-B2	89	45	590	1.9	3.9	Rot- Orange	>5000	< 0 °C
P31 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35% N2S-1	5% (S)-T2- B2	120	62	580	3.2	4.9	Orange Gelb- Orange	---	< 0 °C
P32 (S)	50% S-SY2	10% AM1	35% N2S-1	5% (B)-T2- B2	79	30	575	1.0	6.9	Orange Gelb- Orange	-----	< 0 °C
P33 (S)	50% S-SY2	10% MX-1	35% N2S-1	5% N2S- 1-T2-B2	117	48	642	1.9	3.0	Orange Rot	>5000	< 0 °C
P34 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-1	135	53	520	9.8	3.5	Grün	>5000	< 0 °C
P35 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-2	102	45	475	4.0	4.2	Blau- Grün	2100	< 0 °C
P36 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-3	65	25	460	2.0	4.4	Blau	1200	< 0 °C
P37 (S)	50% S-SY2	30% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	128	60	468	3.2	4.0	Blau	2000	< 0 °C
P38 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	20% MX-4	99	39	468	3.2	3.8	Blau	1900	< 0 °C
P39 (Y)	80% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	10% MX-4	176	78	468	3.3	4.0	Blau	2500	< 0 °C
P40 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	10% MX-4	112	60	517	10.2	3.0	Grün	>5000	< 0 °C
P41 (S)	50% S-SY2	20% S-SY1	10% AM1	10% CH-b	122	62	515	11.2	2.9	Grün	>5000	< 0 °C
V1 (S)	50% S-SY2	50% S-SY1	10% MX-1	10% CH-b	142	62	451	0.1	8.9	Blau	100 h	< 0 °C
V2 (S)	50% S-SY2	40% S-SY1	10% MX-1	10% MX-1	102	60	516	2.1	9.3	Grün	100 h	< 0 °C
V3 (S)	50% S-SY2	25% S-SY1	25% MX-1	25% MX-1	99	38	523	2.0	9.2	Grün	80 h	< 0 °C

*S = Durch Suzuki-Polymerisation hergestellt (vgl. Bsp. P2); Y = Durch Yamamoto-Polymerisation hergestellt (vgl. Bsp. P1)

**GPC Messungen THF: 1 ml/min, Pegel 10 µm Mixed-B 2 x 300 x 7.8 mm³, 35 °C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht

***Zur Herstellung der Polymer LEDs, siehe Teil C

****Lösungen des Polymers (10 mg/mL) in Toluol wurden auf 60 °C erwärmt, mit 1 °C/Minute abgekühlt und die Viskosität wurde in einem Brookfield LVDV-III Rheometer (CP-41) gemessen. Bei der so ermittelten Gelltemperatur trat ein starker Anstieg in der Viskosität auf.

* Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurden die PLEDs aus Chlorbenzol hergestellt

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, das z.B. von der BAYER AG als Baytron P™ bezogen werden kann.

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 5 µm Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400-6000) mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300 nm variiert werden. Die Messungen erfolgen mit einem Dektak-Gerät wie in EP 1029019 beschrieben. Vorab wird meist auf das (strukturierte) ITO ein leitfähiges Polymer, bevorzugt dotiertes 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.

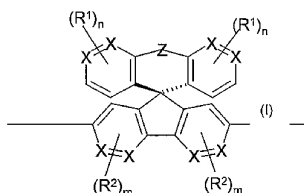
WO 03/020790

PCT/EP02/09628

47

Patentansprüche:

1. Konjugierte Polymere, die neben Einheiten der Formel (I)



zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus folgenden Gruppen 1 bis 4 enthalten, wobei

- Gruppe 1: für Einheiten steht, welche die Lochinjektions- oder –
transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
Gruppe 2: für Einheiten steht, welche die Elektroneninjektions- oder –
transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen;
Gruppe 3: für Einheiten steht, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1
und Gruppe 2 enthalten;
Gruppe 4: für Einheiten steht, welche die Emissionscharakteristik insoweit
verändern, daß statt Fluoreszenz Phosphoreszenz erhalten werden kann;

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;
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, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^5)_2$, $N(R^5)_3^+$ 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; mehrere benachbarte Reste R^3 und/oder R^4 können zusammen auch einen Ring ausbilden;
- 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;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, oder 3;
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, oder 4;

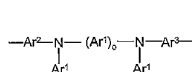
WO 03/020790

PCT/EP02/09628

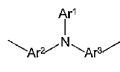
49

mit der Maßgabe, daß der Gesamtanteil der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) und der Einheiten gemäß aus den Gruppen 1 bis 4 zusammen mindestens 40% aller Wiederholeinheiten im Polymer ausmachen, und daß dabei das Verhältnis der Wiederholeinheiten vom Typ Formel (I) zur Summe derer aus den Gruppen 1 bis 4 im Bereich von 20:1 bis 1:2 liegt.

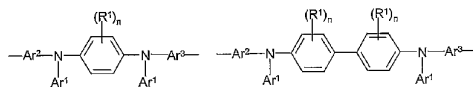
2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Gruppe 1 dabei aus den Formeln (II) bis (XIX) ausgewählt sind,



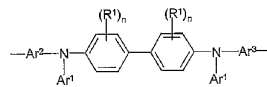
Formel (II)



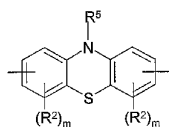
Formel (III)



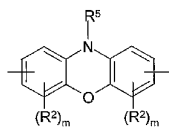
Formel (IV)



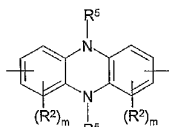
Formel (V)



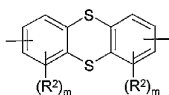
Formel (VI)



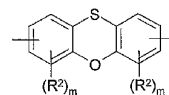
Formel (VII)



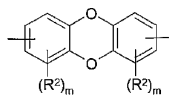
Formel (VIII)



Formel (IX)



Formel (X)

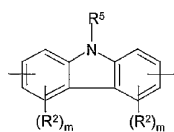


Formel (XI)

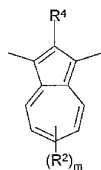
WO 03/020790

PCT/EP02/09628

50



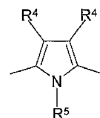
Formel (XII)



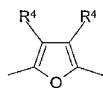
Formel (XIII)



Formel (XIV)



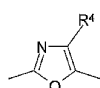
Formel (XV)



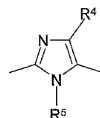
Formel (XVI)



Formel (XVII)



Formel (XVIII)



Formel (XIX)

wobei die Symbole R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und Indizes n und m die Anspruch 1 unter Formel (I) genannten Bedeutungen besitzen und

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;

o 1, 2 oder 3;

bedeuten.

3. Polymere gemäß den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Gruppe 2 dabei aus den Formeln (XX) bis (XXX) ausgewählt sind,

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

51



Formel (XX)



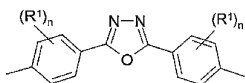
Formel (XXI)



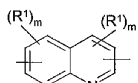
Formel (XXII)



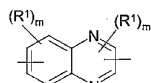
Formel (XXIII)



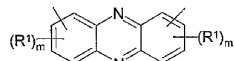
Formel (XXIV)



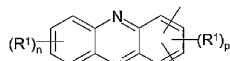
Formel (XXV)



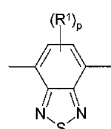
Formel (XXVI)



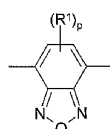
Formel (XXVII)



Formel (XXVIII)



Formel (XXIX)



Formel (XXX)

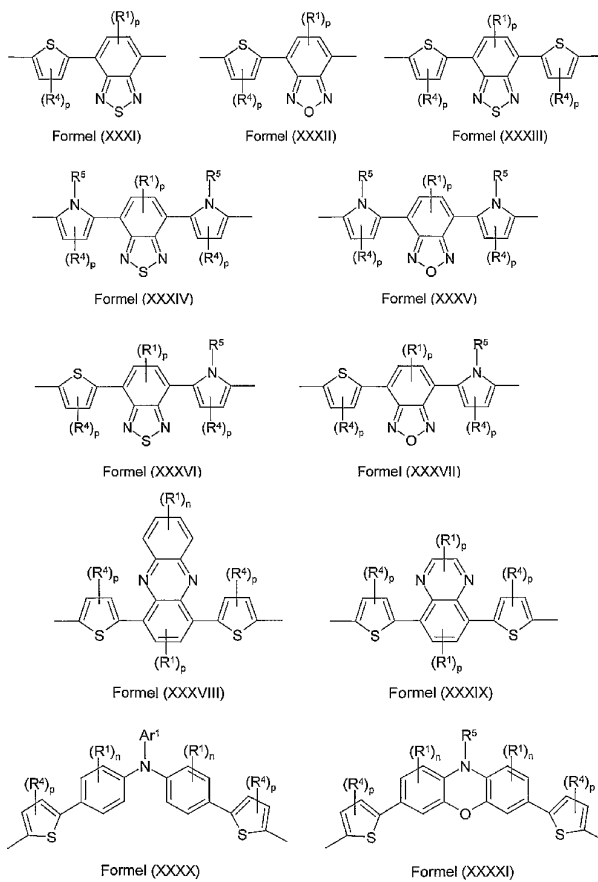
wobei die Symbole R^1 und Indizes m und n die in Anspruch 1 unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und p 0, 1 oder 2 bedeutet.

4. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Gruppe 3 dabei aus den Formeln (XXXI) bis (XXXVI) ausgewählt sind,

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

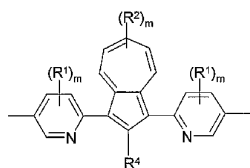
52



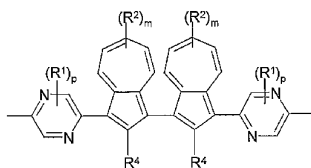
WO 03/020790

PCT/EP02/09628

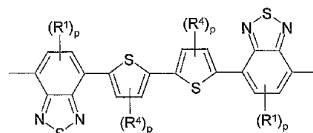
53



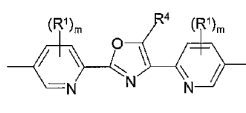
Formel (XXXXII)



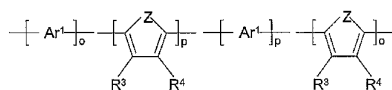
Formel (XXXXIII)



Formel (XXXXIV)



Formel (XXXXV)



Formel (XXXXVI)

wobei die Symbole Ar^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , Z und Indizes m , n und p die in Anspruch 1 unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

o 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 bedeutet;

p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1;

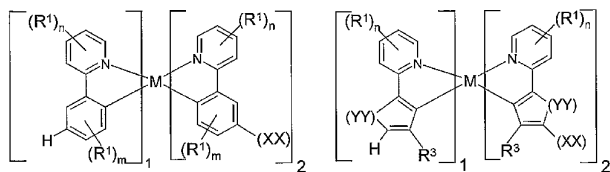
bedeuten.

5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Gruppe 4 dabei aus den Formeln (XXXXVII) bis (XXXXX) ausgewählt sind,

WO 03/020790

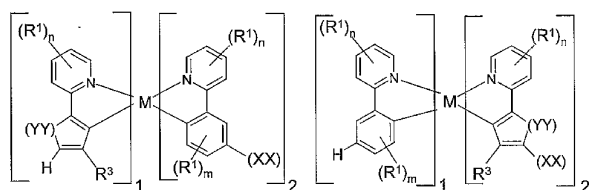
PCT/EP02/09628

54



Formel (XXXVII)

Formel (XXXVIII)



Formel (XXXIX)

Formel (XXXXX)

wobei die Symbole R^1 , R^3 , und Indizes m und n die in Anspruch 1 unter Formel (I) genannte Bedeutung besitzen und

M entspricht Rh oder Ir

XX entspricht der Verknüpfungsstelle im Polymer

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

6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I), zusätzlich mindestens zwei Gruppen ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 4 vorliegen haben.

7. Polymere gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) weitere Einheiten der Gruppen 1 und 2, bzw. 1 und 3, bzw. 1 und 4, bzw. 2 und 3, bzw. 2 und 4, bzw. 3 und 4 vorhanden sind.

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

55

8. Polymere gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) weitere Strukturen aus den Gruppen 1 und 2 und 3, bzw. 1 und 2 und 4, bzw. 2 und 3 und 4 vorliegen.
9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (I) weitere Einheiten gemäß den Formeln (II) bis (V) und solche gemäß den Formeln (XXIV) bzw. (XXVI) bis (XXX) vorliegen.
10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig mehr als eine Struktureinheiten aus einer Gruppe vorliegt.
11. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für das Symbol X = C-H oder C-R¹ gilt.
12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol Z für eine chemische Einfachbindung steht.
13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, 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 sind.
14. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, 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

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

56

mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sind;

n ist gleich oder verschieden 1 oder 2.

15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die Gruppen 1 bis 4 fällt.

16. Polymere gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie aromatische Strukturen, mit 6 bis 40 C-Atome oder auch Stilben- oder Bisstyrylarylderivate aufweisen, die jeweils mit einem oder mehreren nicht aromatischen Resten R¹ substituiert sein können.

17. Polymere gemäß den Ansprüchen 15 und/oder 16, 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''-Bisstyrylarylderivate eingebaut sind.

18. Verwendung eines oder mehrerer der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

19. 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 17 enthält.

20. Elektronisches Bauteil (Device) enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.

21. Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organische

WO 03/020790

PCT/EP02/09628

57

Solarzellen (O-SCs) oder Organische Laserdioden (O-Laser) dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 enthalten.

22. Lösungen, enthaltend ein oder mehrere Polymere gemäß eines oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, in einem oder mehreren Lösemitteln.

【 国際公開パンフレット（コレクトバージョン） 】

(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
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/020790 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation: **C08G 61/00**, 55128 Mainz (DE), **STÖSSEL, Philipp** [DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE), **BÜSING, Arne** [DE/DE]; Rödelheimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt (DE), **PARHAM, Amir** [DE/DE]; Am Dorfgarten 36, 60435 Frankfurt (DE), **SCHRÖDER, Bernd** [DE/DE]; Im Bangert 6, 65606 Vilmar-Weyer (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09628
- (22) Internationales Anmeldedatum: 29. August 2002 (29.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 43 353.0 4. September 2001 (04.09.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BECKER, Heinrich** [DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479 Glashütten (DE), **TREACHER, Kevin** [GB/GB]; 2 Woodlea Court, Northwich, Cheshire CW8 4TG (GB), **SPREITZER, Hubert** [DE/DE]; Bruns-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE), **FALCOU, Aurelie** [FR/DE]; Bretzenheimerstrasse 36,
- (74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Dörr, Luderschmidt, Mat, Oppermann, Rupprecht, Greiber, Schültheiss, Industriepark Höchst, Gehäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Veröffentlicht: mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 12. September 2003
- 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.



WO 03/020790 A3

(54) Title: CONJUGATED POLYMERS CONTAINING SPIROBIFLUORINE UNITS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: KONJUGIERTE POLYMERE ENTHALTEND SPIROBIFLUOREN-EINHEITEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel conjugated polymers containing spirobifluorene units and to the use of said polymers in optoelectronic devices, preferably in devices such as displays based on polymeric organic light-emitting diodes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft neuartige konjugierte Polymere enthaltend Spirobifluoren-Einheiten und deren Verwendung in opto-elektronischen Vorrichtungen, bevorzugt z. B. in Displays auf der Basis polymerer organischer Leuchtdioden.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/09628												
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 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, CHEM ABS Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5 621 131 A (KREUDER WILLI ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15)</td> <td>1,18-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>column 2, line 30 -column 3, line 60; example 4</td> <td>2-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td> --- HEEGER ET AL: "Spiro-functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue-Light-Emitting materials" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 12, no. 11, 22 May 2000 (2000-05-22), pages 828-831, XP002209789 ISSN: 0935-9648 * whole document --- -/-- </td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5 621 131 A (KREUDER WILLI ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15)	1,18-22	Y	column 2, line 30 -column 3, line 60; example 4	2-17	Y	--- HEEGER ET AL: "Spiro-functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue-Light-Emitting materials" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 12, no. 11, 22 May 2000 (2000-05-22), pages 828-831, XP002209789 ISSN: 0935-9648 * whole document --- -/--	1-22
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 5 621 131 A (KREUDER WILLI ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15)	1,18-22												
Y	column 2, line 30 -column 3, line 60; example 4	2-17												
Y	--- HEEGER ET AL: "Spiro-functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue-Light-Emitting materials" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 12, no. 11, 22 May 2000 (2000-05-22), pages 828-831, XP002209789 ISSN: 0935-9648 * whole document --- -/--	1-22												
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "B" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 21 November 2002		Date of mailing of the international search report 14.02.03												
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Marsitzky, D												

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09628

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 0 894 107 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 3 February 1999 (1999-02-03) cited in the application example 10 ---	1-22
Y	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10 August 2000 (2000-08-10) cited in the application page 4, line 23 -page 7, line 4; claims 1-22 ---	1-22
E	WO 02 077069 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ;PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH ()) 3 October 2002 (2002-10-03) * whole document *	1-22
P,A	--- CARTER ET. AL.: "Amorphous Poly-2,7-fluorene Networks" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 13, - 13 October 2001 (2001-10-13) pages 4285-4289, XP002221867 * whole document * -----	1-22

Form PCTISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP02/09628

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental Sheet .

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims, it is covered by claims Nos.:
1, 2, 6, 11-14, 18-22

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
EP02/09628

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1, 2, 6, 11-14, 18-22

conjugated copolymers containing spirobifluorene units as per Formula (I) and hole transport/injection units (Group 1) and their use in optoelectronic components.

2. Claims 1, 3, 18-22

conjugated copolymers containing spirobifluorene as per Formula (I) and electron injection/transport units (Group 2) and their use in optoelectronic components.

3. Claims 1, 4, 18-22

conjugated copolymers containing spirobifluorene units as per Formula (I), hole injection units as per Group 1 as well as electron injection/transport units (Group 2) and their use in optoelectronic components.

4. Claims 1, 5, 18-22

conjugated copolymers containing spirobifluorene as per Formula (I) and phosphorescent emitters (Group 4) and their use in optoelectronic components.

5. Claims 6-10, 15-17

conjugated copolymers containing spirobifluorene as per Formula (I) and multiple units from Groups 1-4 as well as other aromatic units and their use in optoelectronic components.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/09628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5621131	A	15-04-1997	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	
EP 0894107	A	03-02-1999	DE 19614971 A1 23-10-1997
		AT 187974 T 15-01-2000	
		CN 1216556 A 12-05-1999	
		DE 59700898 D1 27-01-2000	
		WO 9739045 A1 23-10-1997	
		EP 0894107 A1 03-02-1999	
		ES 2141610 T3 16-03-2000	
		JP 2000508686 T 11-07-2000	
		US 5763636 A 09-06-1998	
WO 0046321	A	10-08-2000	CA 2360644 A1 10-08-2000
		CN 1337987 T 27-02-2002	
		EP 1155096 A1 21-11-2001	
		JP 2002536492 T 29-10-2002	
		WO 0046321 A1 10-08-2000	
		US 6353083 B1 05-03-2002	
WO 02077060	A	03-10-2002	WO 02077060 A1 03-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PC/EP 02/09628
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. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoffe (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C08G C09K H05B H01L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 621 131 A (KREUDER WILLI ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15)	1,18-22
Y	Spalte 2, Zeile 30 -Spalte 3, Zeile 60; Beispiel 4	2-17
Y	HEEGER ET AL: "Spiro-functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue-Light-Emitting materials" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 12, Nr. 11, 22. Mai 2000 (2000-05-22), Seiten 828-831, XP002209789 ISSN: 0935-9648 * whole document	1-22
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. November 2002		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts 14.02.03
Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-0040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-0016		Bevollmächtigter Beauftragter Marsitzky, D

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/09628

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 894 107 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 3. Februar 1999 (1999-02-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 10 ---	1-22
Y	WO 00 46321 A (DOW CHEMICAL CO) 10. August 2000 (2000-08-10) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 23 -Seite 7, Zeile 4; Ansprüche 1-22 ---	1-22
E	WO 02 077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ;PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH ()) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) * whole document *	1-22
P,A	CARTER ET. AL.: "Amorphous Poly-2,7-fluorene Networks" CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 13, - 13. Oktober 2001 (2001-10-13) Seiten 4285-4289, XP002221867 * whole document * -----	1-22

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT	Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/09628
Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)	
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:	
1. ☐ Ansprüche Nr. _____ weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____	
2. ☐ Ansprüche Nr. _____ weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____	
3. ☐ Ansprüche Nr. _____ weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgetaßt sind.	
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)	
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:	
siehe Zusatzblatt	
1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.	
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.	
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____.	
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen enthalten: 1,2,6,11-14,18-22	
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs	
☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.	
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.	
Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 1 (1)) (Juli 1998)	

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/09628

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:	
1. Ansprüche: 1,2,6,11-14,18-22	
Konjugierte Copolymere enthaltend Spirobifluoren-Einheiten gemäss (I) und Lochtransport/-injektionseinheiten (= Gruppe 1) sowie deren Verwendung in optoelektronischen Bauteilen	
2. Ansprüche: 1,3,18-22	
Konjugierte Copolymere enthaltend Spirobifluoren gemäss Formel (I) und Elektroneninjektions/-transporteinheiten (= Gruppe 2) sowie deren Verwendung in optoelektronischen Bauteilen.	
3. Ansprüche: 1,4,18-22	
Konjugierte Copolymere enthaltend Spirobifluoreneinheiten gemäss Formel (I), Lochinjektionseinheiten gemäss Gruppe 1 sowie Elektroneninjektions/-transporteinheiten (= Gruppe 2) sowie deren Verwendung in optoelektronischen Bauteilen.	
4. Ansprüche: 1,5,18-22	
Konjugierte Copolymere enthaltend Spirobifluoren gemäss Formel (I) und phosphoreszente Emitter (= Gruppe 4) sowie deren Verwendung in optoelektronischen Bauteilen.	
5. Ansprüche: 6-10, 15-17	
Konjugierte Copolymere enthaltend Spirobifluoren gemäss Formel (I) und mehrere Einheiten aus den Gruppen 1-4 sowie weiteren aromatischen Einheiten und deren Verwendung in optoelektronischen Bauteilen.	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 02/09628

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5621131 A	15-04-1997	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
EP 0894107 A	03-02-1999	DE 19614971 A1	23-10-1997
		AT 187974 T	15-01-2000
		CN 1216556 A	12-05-1999
		DE 59700898 D1	27-01-2000
		WO 9739045 A1	23-10-1997
		EP 0894107 A1	03-02-1999
		ES 2141610 T3	16-03-2000
		JP 2000508686 T	11-07-2000
		US 5763636 A	09-06-1998
WO 0046321 A	10-08-2000	CA 2360644 A1	10-08-2000
		CN 1337987 T	27-02-2002
		EP 1155096 A1	21-11-2001
		JP 2002536492 T	29-10-2002
		WO 0046321 A1	10-08-2000
		US 6353083 B1	05-03-2002
WO 02077060 A	03-10-2002	WO 02077060 A1	03-10-2002

フロントページの続き

- (72)発明者 スプライツェル フーベルト
ドイツ国 6 8 5 1 9 ピエルンハイム ブルノ - タウト - シュトラーセ 2 0
- (72)発明者 ファルコウ アウレリー
ドイツ国 5 5 1 2 8 マインツ プレッツェンハイメルストラーセ 3 6
- (72)発明者 スツーズェル フィリップ
ドイツ国 6 5 9 2 9 フランクフルト ホルテンジーエン - リンク 1 7
- (72)発明者 ビュジンク アルネ
ドイツ国 6 0 4 8 9 フランクフルト レーデルハイメル パルクベーク 1 8
- (72)発明者 パルハム アミル
ドイツ国 6 0 4 3 5 フランクフルト アム ドルフガルテン 3 6
- (72)発明者 スクレーデル ベルント
ドイツ国 6 5 6 0 6 ビルマ - ヴァイアー イム バンゲルト 6
- F ターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB11 AB18 DB03 FA01
4J032 BA02 BA07 BA12 BA18 BA20 BB04 BB05 BB06 BC03 CA12
CB04 CD02 CG01

专利名称(译)	含有螺二苊单元的共轭聚合物及其用途		
公开(公告)号	JP2005508401A	公开(公告)日	2005-03-31
申请号	JP2003525057	申请日	2002-08-29
[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	ベッカーハインリッチ トレアチャーケビン スプライツェルフーベルト ファルコウアウレリー スツーズェルフィリップ ビジンクアルネ パルハムアミル スクレーデルベルント		
发明人	ベッカー ハインリッチ トレアチャー ケビン スプライツェル フーベルト ファルコウ アウレリー スツーズェル フィリップ ビジンク アルネ パルハム アミル スクレーデル ベルント		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0039 C08G61/02 C08G61/122 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1433 C09K2211/1441 C09K2211/1491 C09K2211/18 H01L51/0036 H01L51/0043 H01L51/0059 H01L51/5012 Y02E10/549 Y10S428/917		
FI分类号	C08G61/00 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/BA02 4J032/BA07 4J032/BA12 4J032/BA18 4J032/BA20 4J032/BB04 4J032/BB05 4J032/BB06 4J032/BC03 4J032/CA12 4J032/CB04 4J032/CD02 4J032/CG01		
优先权	10143353 2001-09-04 DE		
其他公开文献	JP4515091B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供含有螺二苊单元的共轭聚合物及其用途。 解决方案：含有螺二苊单元的新型共轭聚合物及其用于光电器件的方法，优选例如基于聚合物有机发光二极管的显示器。

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
C08G 61/00	C08G 61/00	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 680	4J032
H05B 33/14	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 110 頁)

(21) 出願番号	特願2003-525057 (P2003-525057)	(71) 出願人	504024368
(66) (22) 出願日	平成14年8月29日 (2002.8.29)		コピオン オーガニック セミコンダクターズ ゲーエムベーパー
(65) 優先文提出日	平成16年3月2日 (2004.3.2)		ドイツ国 65926 フランクフルト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/009628	(74) 代理人	100074505
(87) 国際公開番号	W02003/020780		弁理士 池澤 敏明
(87) 国際公開日	平成15年3月13日 (2003.3.13)	(72) 発明者	ベッカー ハイน์リッヒ
(31) 優先権主張番号	101 43 353.0		ドイツ国 61479 グラッシューテン
(32) 優先日	平成13年9月4日 (2001.9.4)		ズム タルブリック 30
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	トレアチャー ケビン
(61) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), CN, JP, KR, US		イギリス国 チェシャー シーダブリュ84ティージー ノースウィッチ ウッドリー コート 2