(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
29. Dezember 2004 (29.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/113468 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C09K 11/06, H05B 33/14, H01L 51/30, C08G 61/12, C07D 209/86

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006832

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juni 2004 (24.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 28 627.6 26. Juni 2003 (26.06.2003) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BREUNING, Esther** [DE/DE]; Eppsteiner Strasse 5, 65817 Eppstein-Niederjosbach (DE). **FALCOU, Aurelie** [FR/DE]; Rödelheimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt (DE). **HEUN, Susanne** [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE). **PARHAM, Amir** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Gebäude F 821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

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

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

WO 2004/113468 A1

(54) **Title:** NOVEL MATERIALS FOR ELECTROLUMINESCENCE

(54) **Bezeichnung:** NEUE MATERIALIEN FÜR DIE ELEKTROLUMINESZENZ

(57) **Abstract:** The invention relates to mixtures and conjugated polymers, which contain bridged carbazol structural units and structural units that emit light from the triplet state. The inventive materials exhibit improved efficiencies and reduced operating voltages and, as a result, are better suited for use in organic light-emitting diodes than comparable materials that do not contain these units.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen und konjugierte Polymere, die überbrückte Carbazol-Struktureinheiten und Struktureinheiten, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, enthalten. Die erfindungsgemässen Materialien zeigen verbesserte Effizienzen und reduzierte Betriebsspannungen und sind daher für den Einsatz in organischen Leuchtdioden besser geeignet als Vergleichsmaterialien, die diese Einheiten nicht enthalten.

Beschreibung

Neue Materialien für die Elektrolumineszenz

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit Markt beherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen. Vor allem ist es hierbei erforderlich, Verbindungen für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Effizienz, operative Lebensdauer und Betriebsspannung, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden.

Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (sog. Full-Colour-Displays) wurden verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen Polyfluorenderivate, wie beispielsweise in EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 offenbart, in Betracht. Des Weiteren sind auch Poly-Spirobifluoren-Derivate, wie in EP 0707020, EP 0894107 und WO 03/020790 offenbart, eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Strukturelemente enthalten, wie in WO 02/077060 offenbart, wurden bereits vorgeschlagen. Im Allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-para-Phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die so genannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = L-PPP, z. B. gemäß WO 92/18552), die Poly-Tetrahydropyrene (z. B. gemäß EP 699699), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß EP 690086) in Frage.

Des Weiteren wurde berichtet, dass das Einfügen bestimmter Arylaminogruppierungen eine Verbesserung der Eigenschaften ergibt: WO 99/54385 und DE 19846767 beschreiben Polyfluorene, deren Effizienz und Einsatzspannung verbessert werden können, indem Derivate von Triphenylamin, Tetraphenyl-p-diaminobenzol, Tetraphenyl-4,4'-diaminobiphenyl oder substituierte Diarylaminoeinheiten in die Hauptkette der entsprechenden Polymere mit einpolymerisiert werden. WO 01/66618 beschreibt Copolymere, welche neben Aryleinheiten auch spezielle Triarylamino- bzw. Tetraaryl-p-diaminoarylen-Einheiten in der Hauptkette enthalten.

Eine Entwicklung, die sich seit einigen Jahren vor allem auf dem Gebiet der „Small molecule"-Displays abzeichnet, ist der Einsatz von Materialien, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können und somit Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al., Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4-6). Diese Verbindungen werden im Folgenden als „Triplett-

Emitter" bezeichnet. Aus theoretischen Spin-statistischen Überlegungen ist unter Verwendung solcher Triplett-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere ein effizienter Energieübertrag auf den Triplett-Emitter (und damit verbunden effiziente Lichtemission), eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.
In letzter Zeit gibt es intensive Bemühungen, sich die Vorteile aufdampfbarer niedermolekularer Triplett-Emitter auch für Polymeranwendungen zu Nutze zu machen. So werden so genannte Hybrid-Device-Strukturen erwogen, die die Vorteile der "Small-molecule"-OLEDs mit denen der Polymer-OLEDs (= PLEDs) verbinden und die durch Mischen des Triplett-Emitters in das Polymer entstehen. Andererseits kann der Triplett-Emitter auch kovalent an das Polymer gebunden werden. Beide Methoden haben den Vorteil, dass die Verbindungen aus Lösung verarbeitet werden können und dass kein teurer und aufwändiger Aufdampfprozess wie für Devices auf Basis niedermolekularer Verbindungen erforderlich ist. Das Aufbringen aus Lösung (v. a. mit Hilfe hochauflösender Druckverfahren) wird langfristig deutliche Vorteile gegenüber dem heute gängigen Vakuum-Verdampfungsprozess aufweisen, v. a. hinsichtlich Skalierbarkeit, Strukturierbarkeit, Beschichtungseffizienz und Ökonomie. Lösliche Triplett-Emitter werden beispielsweise in WO 04/026886 offenbart. Jedoch ist auch hierfür ein geeignetes Matrix-Material notwendig, das einen effizienten Energietransfer auf den Triplett-Emitter ermöglicht.

Bekannt ist weiterhin, dass Blends (Mischungen) nicht-konjugierter Polymere, wie z. B. PVK (Poly-Vinylcarbazol), mit metallorganischen Triplett-Emittern in effizienter Elektrolumineszenz des Metallkomplexes resultieren (z. B. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2308). Jedoch sind die Betriebsspannungen für diese Systeme sehr hoch, was in einer sehr niedrigen Leistungseffizienz resultiert und somit keine kommerzielle Anwendung dieser Systeme ermöglicht.
Blends solcher Metallkomplexe mit konjugierten Polymeren sind in der Literatur ebenfalls beschrieben. Guo *et al.* (*Organic Electronics* **2000**, *1*, 15) und O'Brien *et al.* (*Synth. Met.* **2001**, *116*, 379) beschreiben gute Quanteneffizienzen mit Blends aus einem Platin-Porphyrin-Komplex mit Polyfluorenen, wobei in beiden Fällen die Effizienzen deutlich niedriger sind als bei vergleichbaren Devices, aufgebaut aus aufgedampften niedermolekularen Verbindungen. Zhu *et al.* (*Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2045) beschreiben einen Blend aus einem löslichen Iridium-Phenylpyridin-Komplex mit einem Poly-para-Phenylen. Hier wurden bessere, aber weiterhin relativ niedrige Quanteneffizienzen gemessen. Insbesondere wurden hier sehr hohe Spannungen benötigt, die einer technischen Anwendung im Wege stehen.

Trotz der in den o. g. Publikationen und Anmeldeschriften zitierten Fortschritte gibt es also immer noch einen erheblichen Verbesserungsbedarf für entsprechende Materialien, u. a. auf folgenden Feldern:

(1) Die Effizienz der Lichtemission muss noch weiter gesteigert werden. Dafür ist effizienterer Energie-Transfer auf den Triplett-Emitter und somit ein geeigneteres Matrix-Material notwendig. Dass höhere Effizienzen prinzipiell möglich sind, zeigen die Ergebnisse mit aufgedampften niedermolekularen Triplett-Emittern.

(2) Die Strom-Spannungs-Kennlinien müssen noch steiler werden, damit große Helligkeit bei niedrigen Spannungen erzielt und somit die Leistungseffizienz gesteigert wird. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit einerseits gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA, etc.) sehr wichtig ist. Andererseits erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann. Bei Verbindungen, die dem Stand der Technik entsprechen, sind die Betriebsspannungen noch deutlich zu hoch, was in einer relativ niedrigen Leistungseffizienz resultiert.

Wir haben nun überraschend gefunden, dass - bisher unbekannte - konjugierte Polymere und Mischungen, die bestimmte überbrückte Carbazoleinheiten enthalten, in Verbindung mit Triplett-Emittern deutliche Verbesserungen, gerade auf den beiden o. g. Gebieten, also der Effizienz der Lichtemission und der Betriebsspannung, im Vergleich zu Blends oder Polymeren gemäß Stand der Technik ergeben. Diese Materialien sind daher Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen, enthaltend

(A) mindestens ein konjugiertes Polymer,

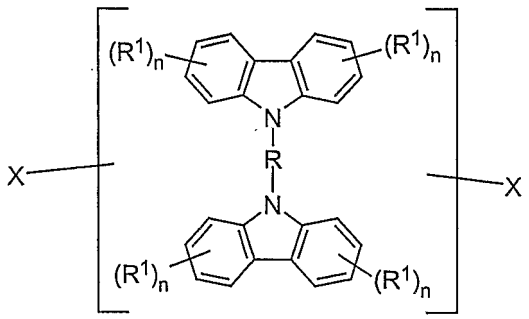
(B) mindestens eine überbrückte Carbazoleinheit und

(C) mindestens einen Triplett-Emitter.

Als Triplett-Emitter im Sinne der Erfindung werden Verbindungen verstanden, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, also in der Elektrolumineszenz Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen, bevorzugt organische oder metallorganische Triplett-Emitter, die niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein können. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, werden im Sinne dieser Erfindung alle emittierenden Metallkomplexe, enthaltend Übergangsmetalle oder Lanthanoide, als Triplett-Emitter bezeichnet.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Mischung mindestens 0.5 Gew.% mindestens eines konjugierten Polymeren, mindestens 1 Gew.% mindestens einer überbrückten Carbazoleinheit und mindestens 0.5 Gew.% mindestens eines Triplett-Emitters.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischung enthält als überbrückte Carbazoleinheit mindestens eine Verbindung der Formel (I)



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit $R^1$ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, $-CO-NR^2-$, -O-CO-O- ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit $R^1$ substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit $R^1$ substituierte oder unsubstituierte Vinyleneinheit, eine Acetyleneinheit oder eine Kombination aus 2 bis 5 dieser Systeme; die aromatischen Einheiten können dabei auch Teil eines größeren kondensierten Systems bilden; die möglichen Substituenten $R^1$ können optional an jeder freien Position sitzen;

$R^1$ 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 $-NR^2-$, -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 und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste $R^1$ substituiert sein kann, eine Vinyl- oder Acetylengruppe oder F, Cl, Br, I, $NO_2$, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$, $Si(R^2)_3$, wobei auch zwei oder mehrere Reste $R^1$ miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können;

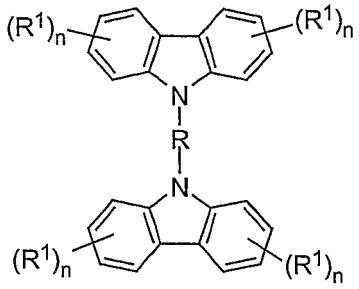
$R^2$ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-O- ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt 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 und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste $R^2$

substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere Reste $R^2$ miteinander ein Ringsystem bilden;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn eine Verknüpfung mit der Polymerkette (also X) an dieser Phenyleinheit erfolgt, und dass n nicht 3 oder 4 sein darf, wenn beide Verknüpfungen mit der Polymerkette (also X) an dieser Phenyleinheit erfolgen;

X beschreibt die Verknüpfung mit dem konjugierten Polymer,

und/oder der Formel (II)

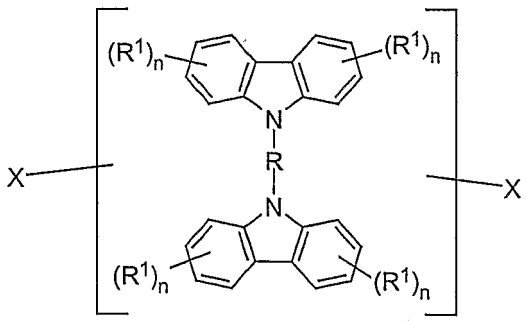


FORMEL (II)

wobei die Symbole R, $R^1$, $R^2$ und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) besitzen.

Eine Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND1, enthaltend

(A) 5 – 99.5 Gew.% mindestens eines konjugierten Polymers POLY1, das 1 – 100 mol%, bevorzugt 10 – 100 mol%, besonders bevorzugt 20 – 100 mol% einer oder mehrerer Einheiten gemäß Formel (I) enthält,



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung besitzen, wie oben beschrieben, und

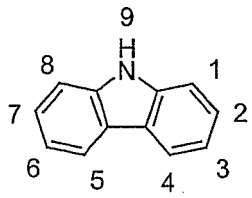
(B) 0.1 – 95 Gew.%, bevorzugt 0.5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.%, eines oder mehrerer Triplett-Emitter (VERB1).

In der Ausführungsform BLEND 1 ist der Triplett-Emitter (VERB1) nicht-kovalent zu dem Polymer POLY1 gemischt.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist der Einbau der Einheiten gemäß Formel (I) in das Polymer über die 3,6- oder die 2,7-Position einer Carbazoleinheit (X=Verknüpfung), so dass eine der beiden Carbazoleinheiten in die Hauptkette eingebaut wird, während die andere eine Seitenkette des Polymers darstellt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist der Einbau der Einheiten gemäß Formel (I) in das Polymer über die 2,2'-, die 3,3'- oder die 2,3'-Positionen beider Carbazoleinheiten (X=Verknüpfung), falls R eine aromatische oder heteroaromatische Einheit, eine Vinylen- oder Acetyleneinheit oder eine Kombination dieser Einheiten beschreibt. In diesem Fall sind beide Carbazoleinheiten in die Hauptkette des Polymers eingebaut.

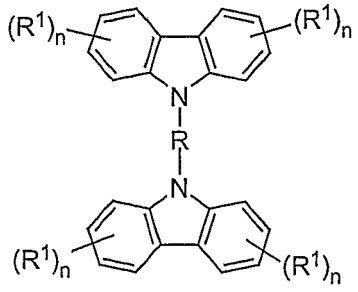
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist der Einbau (X=Verknüpfung) der Einheiten gemäß Formel (I) in das Polymer über R selbst oder über $R^1$, sofern diese aromatische oder heteroaromatische Einheiten enthalten, so dass ein konjugiertes Polymer entsteht. In diesem Fall bilden beide Carbazole Seitenketten des Polymers. Die Verknüpfung kann auch über einen Phenylring einer Carbazol-Einheit erfolgen, beispielsweise über die Positionen 1 und 4 oder 1 und 2. Zur Klarheit wird die Nummerierung des Carbazols in folgender Struktur aufgezeigt; die im Text mit einem Strich gekennzeichneten Positionen stellen die entsprechenden Atome an der jeweils anderen Carbazoleinheit dar:




Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND2, enthaltend

(A) 0.5 – 99 Gew.% mindestens eines konjugierten Polymers POLY2, das 0.1 – 100 mol%, vorzugsweise 0.5 bis 80 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (VERB2) kovalent gebunden enthält, und

(B) 1 – 99.5 Gew.% mindestens einer Verbindung der Struktureinheit gemäß Formel (II)




FORMEL (II)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben.

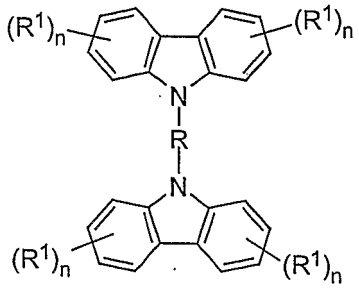
Eine bevorzugte Ausführungsform BLEND 2 besteht darin, dass der Triplett-Emitter in die Haupt- und/oder in die Seitenkette des Polymers POLY2 eingebaut ist.

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Mischungen BLEND3, enthaltend

(A) 0.5 – 98.5 Gew.% mindestens eines beliebigen konjugierten Polymers POLY3;

und

(B) 1 – 99 Gew.%, bevorzugt 10 – 90 Gew.% mindestens einer Struktureinheit gemäß Formel (II)



FORMEL (II)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung wie oben besitzen;

und

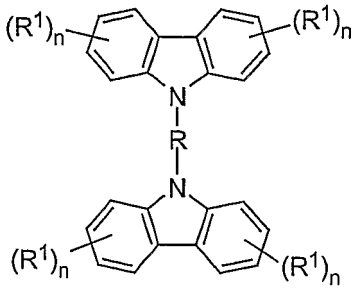
(C) 0.1 – 95 Gew.%, bevorzugt 0.5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.%, eines oder mehrerer Triplett-Emitter VERB1.

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Mischungen BLEND4, enthaltend

(A) 0.5 – 98.5 Gew.% mindestens eines beliebigen konjugierten Polymers POLY3;

und außerdem

(B) 1.5 – 99.5 Gew.% einer Verbindung VERB3, die einen oder mehrere Triplett-Emitter kovalent an mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (II) gebunden enthält,



FORMEL (II)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung wie oben besitzen und die Bindung zwischen dem Triplett-Emitter und der Struktureinheit gemäß Formel (II) an beliebigen Positionen des Triplett-Emitters und der Struktureinheit gemäß Formel (II) erfolgen kann.

Als Triplett-Emitter (VERB1 bzw. VERB3) kommen, wie oben erwähnt, auch Dendrimere in Frage. Darunter soll in diesem Zusammenhang eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige

Struktur entsteht. Dabei können sowohl das Zentrum, als auch die Monomere verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten, als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen. Dendrimer soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies beispielsweise in M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 885-905 beschrieben ist.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich $sp^2$-hybridisierte (bzw. teilweise auch sp-hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich (ohne weiteres Zutun) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette Arylamineinheiten, wie beispielsweise das Carbazol-Dimer gemäß Formel (I) oder andere derartige Einheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe, wie beispielsweise Einheiten gemäß VERB2 (d. h. Konjugation über das Metallatom), befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Alkylenketten, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 können außer den Struktureinheiten gemäß Formel (I) (in POLY1) und dem Triplett-Emitter VERB2 (in POLY2) verschiedene weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in den o. g. Patentanmeldungen bereits offenbart sind. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreiche Auflistung in WO 02/077060 verwiesen; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Diese Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

1. Struktureinheiten, die das Polymergrundgerüst bilden können:
   - Hier sind zunächst Phenylene und davon abgeleitete Strukturen zu nennen. Dies sind beispielsweise (jeweils substituierte oder unsubstituierte) ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10-Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 1,6- bzw. 2,7- bzw. 4,9-Pyrene oder 2,7-Tetrahydropyrene. Auch entsprechende heterocyclische Poly-Arylen-bildende Strukturen, wie beispielsweise 2,5-Thiophenylen, 2,5-Pyrrolylen, 2,5-Furanylen, 2,5-Pyridylen, 2,5-Pyrimidinylen oder 5,8-Chinolinylen kommen in Frage.
   - Des Weiteren sind komplexere Einheiten, wie die o. g. Fluorene, Spiro-9,9'-bifluorene, mehrfach überbrückte Einheiten (z. B. Teilsegmente der o. g. L-PPP-Polymere), aber auch "doppelte Fluoren"-Einheiten (Indenofluorene) möglich. Auch diese können substituiert bzw. unsubstituiert sein. Auch entsprechende heterocyclische Strukturen, in denen beispielsweise einzelne Ringkohlenstoffatome

durch Heteroatome wie beispielsweise Schwefel oder Stickstoff ersetzt sind, kommen hier in Frage.

2. Struktureinheiten, die die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften beeinflussen:
Dies kann sich sowohl auf die Elektroneninjektions- oder -transporteigenschaften (wie beispielsweise Oxadiazoleinheiten) wie auch auf die Lochinjektions- oder -transporteigenschaften (wie beispielsweise Triarylamineinheiten) beziehen. Hier sei nochmals auf die umfangreiche Auflistung derartiger Strüktureinheiten in der oben zitierten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen. Ebenso kommen für diesen Zweck Naphthylarylamine, wie sie in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0 beschrieben werden, oder Carbazole, wie sie in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10304819.7 beschrieben werden, in Frage.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 sind Homopolymere oder es sind Copolymere. Die Copolymere können sowohl statistische, als auch teilstatistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Ebenso können sie sowohl linear, als auch verzweigt oder dendritisch aufgebaut sein. Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, etc. eingestellt werden.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf. Dabei beträgt die Polydispersität PD bevorzugt weniger als 10, besonders bevorzugt weniger als 5.

Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten $R^1$ an den verschiedenen Monomereinheiten in entsprechenden Polymeren erreicht.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 werden in der Regel durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren hergestellt.
Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell viele. Es haben sich hier jedoch insbesondere einige Typen bewährt, die zu C-C-Verknüpfungen (SUZUKI-Kupplung, YAMAMOTO-Kupplung, STILLE-Kupplung) oder zu C-N-Verknüpfungen (HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung) führen. Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail beschrieben in DE 10249723.0.

Um die entsprechenden Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 herstellen zu können, benötigt man – wie beschrieben – die entsprechenden Monomere.

Die Synthese möglicher Co-Monomere ist in den bereits oben genannten Anmeldeschriften und Patenten ausführlich beschrieben. Einen guten Überblick hierzu gibt dabei die Anmeldeschrift WO 02/077060.

Die Struktureinheit gemäß Formel (I) ist Bestandteil von POLY1. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I) hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist also für POLY1 bzw. BLEND1 ein Anteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I). Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 20 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I).

Die Struktureinheit gemäß Formel (II) ist Bestandteil von BLEND2 und BLEND3. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 5 – 99 Gew.% Struktureinheiten gemäß Formel (II) hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist also für BLEND2 und BLEND3 ein Anteil von 5 – 99 Gew.% Struktureinheiten gemäß Formel (II). Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 99 Gew.% Struktureinheiten gemäß Formel (II), ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 20 – 99 Gew.%.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist das Einmischen von Struktureinheiten gemäß Formel (II) in BLEND1, so dass hier überbrückte Carbazol-Einheiten sowohl kovalent gebunden als auch eingemischt vorliegen. Hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an das konjugierte Polymer gebunden oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I) und (II). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 20 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I) und Formel (II).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist das Einmischen von Struktureinheiten gemäß Formel (II) in BLEND4, so dass hier die Carbazol-Dimer-Einheiten sowohl kovalent an den Triplett-Emitter gebunden wie auch eingemischt vorliegen. Auch hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (II) gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an den Triplett-Emitter gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (II). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 20 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (II).

Für bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt Folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 2 bis 20 C-Atomen, die mit $R^1$ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, $-CO-NR^2-$ oder -O-CO-O ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches

Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Biphenyl, Pyridin, Chinoxalin, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Phenanthren, Dihydrophenanthren, welches an den freien Positionen 0 bis 4 Substituenten $R^1$ trägt, ein Stilbenylen- oder Tolanylensystem, welches an den freien Positionen 0 bis 4 Substituenten $R^1$ trägt, oder Kombinationen aus 2 bis 5 dieser Systeme;

$R^1$, $R^2$, n sind analog den oben gemachten Angaben;

die Verknüpfung in POLY1 erfolgt bevorzugt über die 3,6- oder 2,7-Position, über die 2,2'- oder 3,3'-Position, sofern R eine aromatische oder heteroaromatische Einheit oder eine Stilbenyl- oder Tolanyleinheit ist, oder über die Gruppe R oder $R^1$, sofern R bzw. $R^1$ eine aromatische oder heteroaromatische Einheit oder eine Stilbenyl- oder Tolanyleinheit ist, so dass eine gerade Anzahl aromatischer Atome zwischen den Verknüpfungspunkten liegt.

Für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt Folgendes:

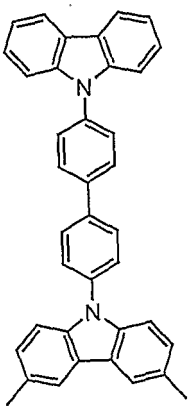
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 2 bis 15 C-Atomen, die mit $R^1$ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O- oder -S-, ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten $R^1$ substituiert ist, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein unsubstituiertes oder mit bis zu vier Substituenten $R^1$ substituiertes Spirobifluoren, ein 9,10- oder 9,9,10,10-substituiertes Dihydrophenanthren, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten $R^1$ trägt, oder Kombinationen aus 2 bis 4 dieser Systeme;

$R^1$, $R^2$ sind analog den oben gemachten Angaben;

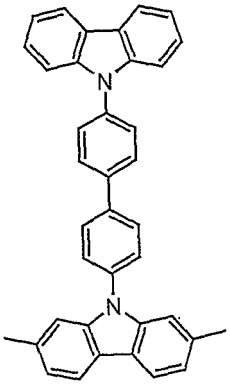
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

die Verknüpfung mit POLY1 erfolgt besonders bevorzugt über die 3,6- oder die 2,7-Position, die 3,3'-Position, sofern R ein Aryl-, Heteroaryl-, Stilbenyl- oder Tolanylsystem ist oder über die Gruppe R oder $R^1$, sofern R bzw. $R^1$ eine aromatische oder heteroaromatische Einheit oder eine Stilbenyl- oder Tolanyleinheit ist, so dass die Anzahl der aromatischen Atome zwischen den Verknüpfungspunkten ein Vielfaches von vier beträgt.

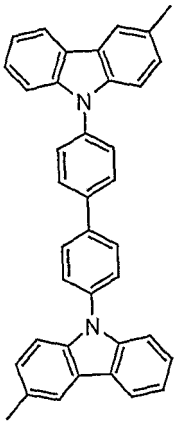
Besonders bevorzugte Strukturelemente gemäß Formel (I) sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Formeln (III) bis (XXXVIII), wobei die Einfachbindungen die Verknüpfung im Polymer andeuten. Sie sollen hier keine Methylgruppen darstellen. Potenzielle Substituenten sind wegen der besseren Übersichtlichkeit i. d. R. nicht abgebildet.



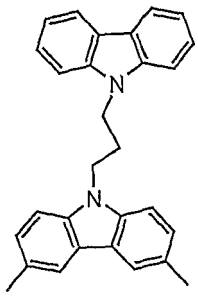
Formel (III)



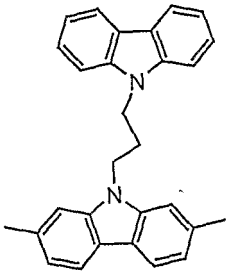
Formel (IV)



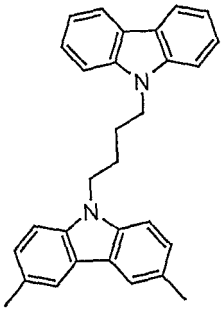
Formel (V)



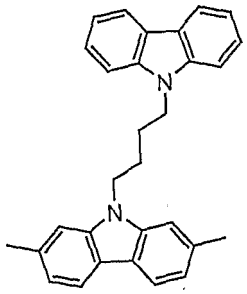
Formel (VI)



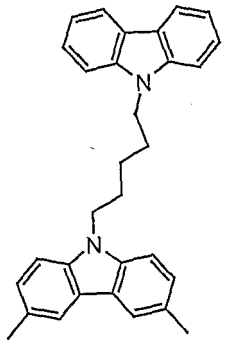
Formel (VII)



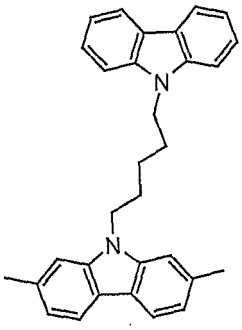
Formel (VIII)



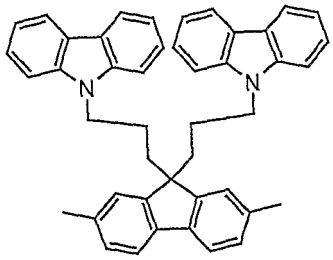
Formel (IX)



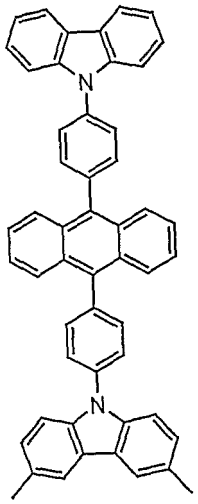
Formel (X)



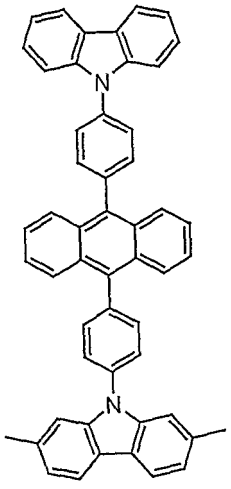
Formel (XI)



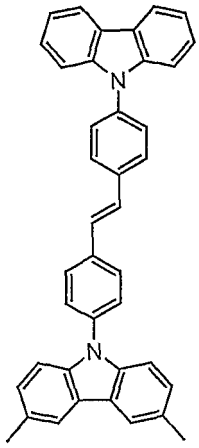
Formel (XII)



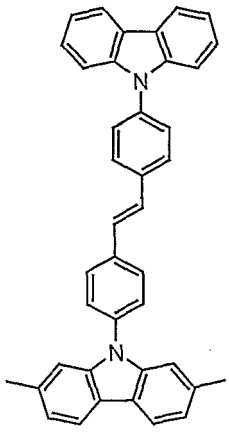
Formel (XIII)



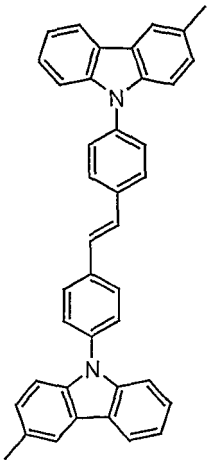
Formel (XIV)



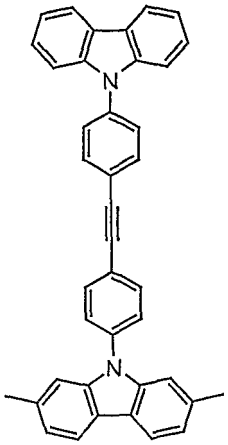
Formel (XV)



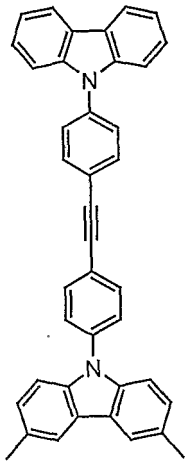
Formel (XVI)



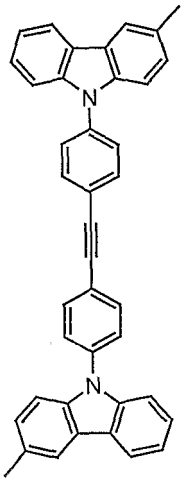
Formel (XVII)



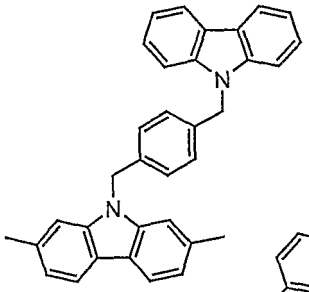
Formel (XVIII)



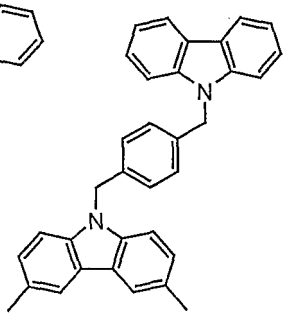
Formel (XIX)



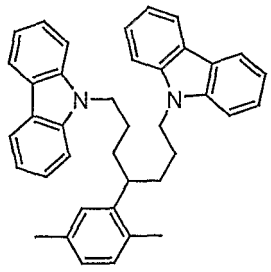
Formel (XX)



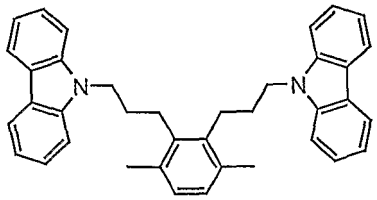
Formel (XXI)



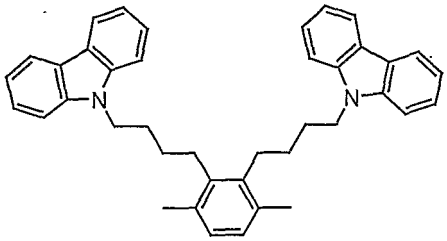
Formel (XXII)



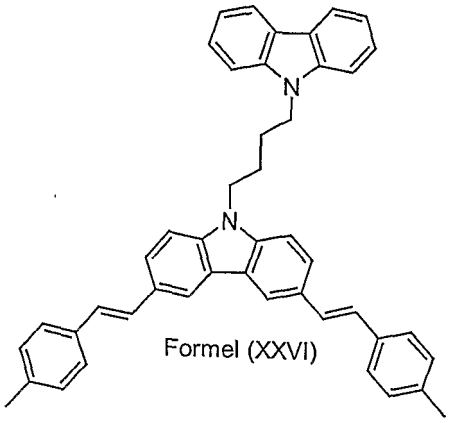
Formel (XXIII)



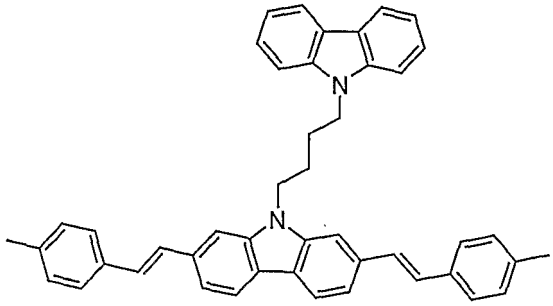
Formel (XXIV)



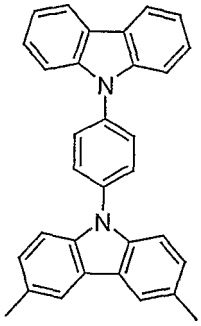
Formel (XXV)



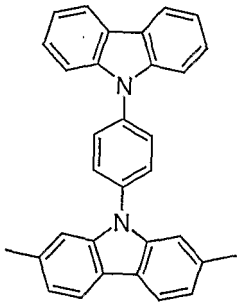
Formel (XXVI)



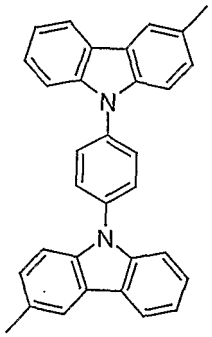
Formel (XXVII)



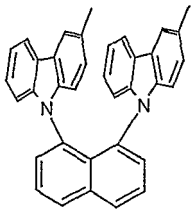
Formel (XXVIII)



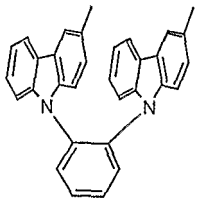
Formel (XXIX)



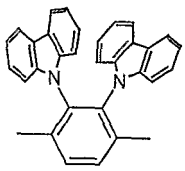
Formel (XXX)



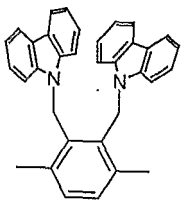
Formel (XXXI)



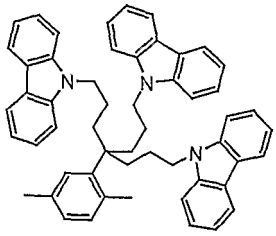
Formel (XXXII)



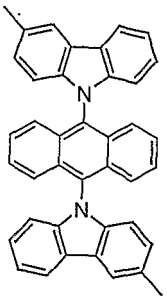
Formel (XXXIII)



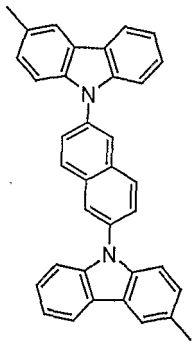
Formel (XXXIV)



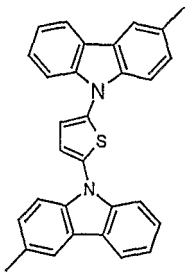
Formel (XXXV)



Formel (XXXVI)



Formel (XXXVII)



Formel (XXXVIII)

Für ganz besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt Folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die unsubstituiert oder mit $R^1$ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O- oder -S- ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten $R^1$ substituiert ist, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein mit 0 bis 4 Substituenten $R^1$ substituiertes Spirobifluoren, ein 9,10- oder 9,9,10,10-substituiertes Dihydrophenanthren oder ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten $R^1$ trägt, oder Kombinationen aus 2 bis 3 dieser Systeme;

$R^1$, $R^2$, n sind analog den oben gemachten Angaben;

die Verknüpfung in POLY1 erfolgt analog den oben gemachten Angaben.

Für bevorzugte Strukturen gemäß Formel (II) gilt Folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 2 bis 20 C-Atomen, die mit $R^1$ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, $-CO-NR^2-$, -O-CO-O ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Biphenyl, Pyridin, Chinoxalin, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Phenanthren, Dihydrophenanthren, welches an den freien Positionen 0 bis 4 Substituenten $R^1$ trägt, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 4 Substituenten $R^1$ trägt, oder Kombinationen aus 2 bis 5 dieser Systeme;

$R^1$, $R^2$, n sind analog den oben gemachten Angaben.

Für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (II) gilt:

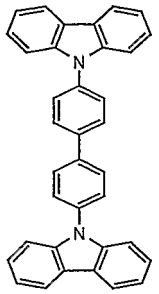
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 2 bis 15 C-Atomen, die mit $R^1$ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O- oder -S-, ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Biphenyl, Pyridin, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten $R^1$ substituiert ist, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein unsubstituiertes oder mit bis zu vier Substituenten $R^1$ substituiertes Spirobifluoren, ein 9,10- oder 9,9,10,10-substituiertes Dihydrophenanthren,

ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten $R^1$ trägt, oder Kombinationen aus 2 bis 4 dieser Systeme;

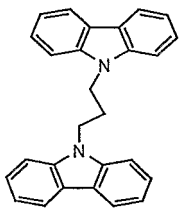
$R^1$, $R^2$ sind analog den oben gemachten Angaben;

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

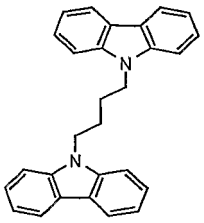
Besonders bevorzugte Strukturelemente gemäß Formel (II) sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Formeln (XXXIX) bis (LVIII). Potenzielle Substituenten sind wegen der besseren Übersichtlichkeit i. d. R. nicht abgebildet.



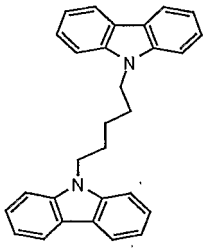
Formel (XXXIX)



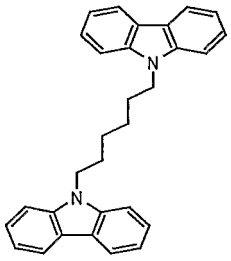
Formel (XXXX)



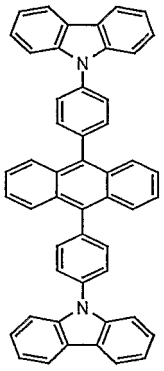
Formel (XXXXI)



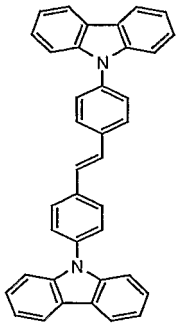
Formel (XXXXII)



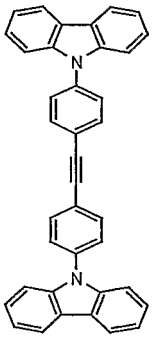
Formel (XXXXIII)



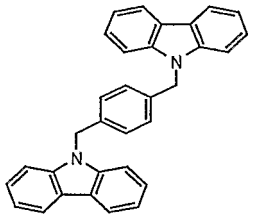
Formel (XXXXIV)



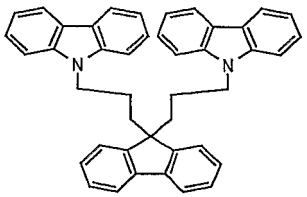
Formel (XXXXV)



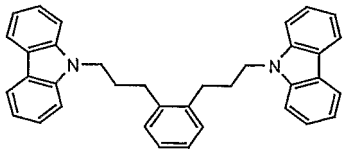
Formel (XXXXVI)



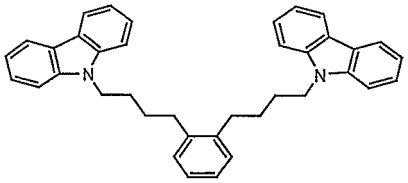
Formel (XXXXVII)



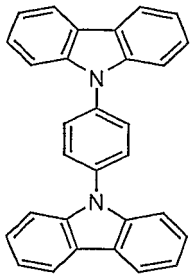
Formel (XXXXVIII)



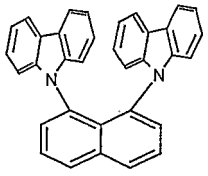
Formel (IL)



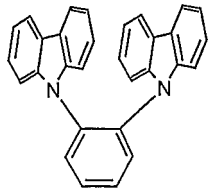
Formel (L)



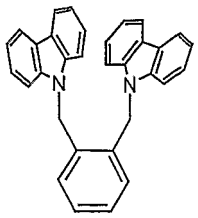
Formel (LI)



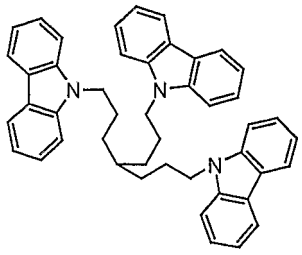
Formel (LII)



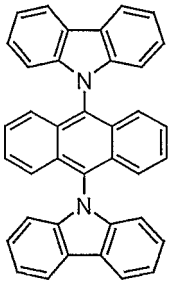
Formel (LIII)



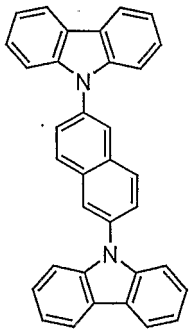
Formel (LIV)



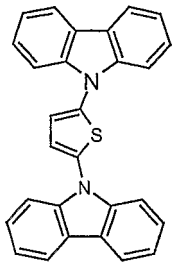
Formel (LV)



Formel (LVI)



Formel (LVII)



Formel (LVIII)

Für ganz besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (II) gilt Folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die unsubstituiert oder mit $R^1$ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O- oder -S- ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten $R^1$ substituiert ist, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein mit 0 bis 4 Substituenten substituiertes Spirobifluoren, ein 9,10- oder 9,9,10,10-substituiertes Dihydrophenanthren oder ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten $R^1$ trägt oder Kombinationen aus 2 bis 3 dieser Systeme;

$R^1$, $R^2$, n sind analog den oben gemachten Angaben.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass sowohl die Struktureinheiten gemäß Formel (I) und (II), als auch jene gemäß den Formeln (III) bis (LVIII) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten $R^1$ vorhanden sein können, bzw. diese auch an unterschiedliche Positionen gebunden sein können.

Struktureinheiten gemäß Formel (II), die in BLEND2 bis BLEND4 verwendet werden, können beispielsweise wie im Folgenden beschrieben erhalten werden:

- Die N-Alkylierung oder N-Benzylierung von Carbazolen ist in der Literatur bekannt. Auf diese Weise können auch zwei Carbazoleinheiten mit einer substituierten oder unsubstituierten Alkylen-, Benzyl-, Alkylarylen- oder Cycloalkylenkette überbrückt werden. Die Synthese erfolgt durch Reaktion des Carbazols mit einem Alkylierungsmittel unter basischen Bedingungen, wie beispielsweise beschrieben in: M. E. Wright *et al.*, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 965.
- Die N-Arylierung des Carbazols kann gemäß HARTWIG-BUCHWALD erfolgen und wird für Carbazol beispielsweise beschrieben in: M. Watanabe *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 481. Ebenso können mit dieser Methode zwei Carbazoleinheiten durch entsprechende Arylen-, Heteroarylen-, Stilbenylen- oder Tolanylengruppen überbrückt werden.
- Die Synthese von Carbazolen, die am Carbazolgrundkörper Alkylsubstituenten tragen, ist in der Literatur bekannt: P. Bhattacharyya *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1668.
- Weitere Substitutionen am Carbazolgrundkörper können ausgehend von den unten beschriebenen Halogen-Verbindungen erhalten werden. Dadurch können, beispielsweise durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, weitere organische Reste eingeführt werden. Ebenso können durch analoge Reaktionen mit entsprechend substituierten Triplett-Emittern Verbindungen aus Carbazol-Dimeren und Triplett-Emittern (VERB3) erhalten werden, wie sie für BLEND4 benötigt werden.

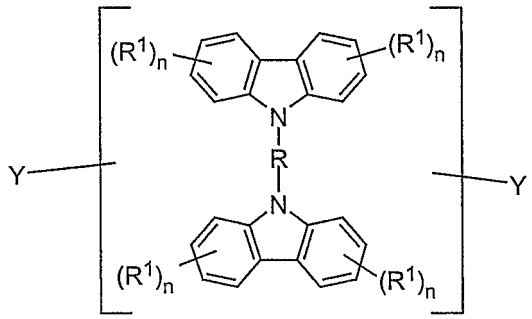
Für die Synthese von POLY1 können die entsprechenden Monomere, die im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (I) führen, beispielsweise wie im Folgenden beschrieben erhalten werden:

- Die Synthese von 3,6-Dibromcarbazol erfolgt durch Bromierung des Carbazols, wie in der Literatur beschrieben: Smith *et al.*, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7479.
- Die Synthese von 2,7-Dibromcarbazol erfolgt durch Aufbau des Carbazolgrundkörpers, wie in der Literatur beschrieben: Tidwell *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.* **1997**, *32*, 781.
- Eine entsprechende Funktionalisierung, die eine Verwendung als Monomer ermöglicht (also z. B. Einführung von Halogen-Endgruppen), kann prinzipiell entweder an den Vorstufen erfolgen oder als letzter Schritt an dem bereits vollständig aufgebauten Grundgerüst.
- Vorab können die Funktionalitäten bereits vorhanden sein, wenn diese bei folgenden Reaktionsschritten entweder nicht oder sehr erschwert reagieren. Dies kann z. B. der Fall sein bei einfacher Substitutionsreaktion, oder wenn man unterschiedliche Reaktivitäten (z. B. Iod gegenüber Brom, bzw. Brom gegenüber Chlor) ausnutzen kann.
- Andererseits kann es auch vorteilhaft sein (bei z. B. vorliegender Substitution bzw. dirigierenden Resten), zunächst den überbrückten Carbazolgrundkörper aufzubauen und in einem letzten Schritt die Halogenfunktionalität einzuführen. So ist es beispielsweise möglich, in die 3- und 6-Positionen einer Carbazoleinheit Brom einzuführen (beispielsweise durch milde NBS-Bromierung, z. B. Creason *et al.*, *J. Org.*

*Chem.* **1972**, *37*, 4440), wenn die zweite Carbazoleinheit durch Substituenten blockiert ist. Wie oben geschildert, kann dieses Verfahren bei Vorhandensein (i) entsprechender blockierender Substituenten, (ii) entsprechend dirigierender Reste oder (iii) aktivierter bzw. desaktivierter Heterocyclen auch für weitere Strukturen gemäß Formel (I) angewendet werden. Ebenso ist eine Funktionalisierung in 6,6'-Position möglich, wenn die 3,3'-Positionen bereits durch andere Substituenten blockiert sind.

- Aus den Halogenderivaten können über Standardverfahren entsprechende Bisboronsäurederivate bzw. Bisstannanderivate (für die o. g. Polymerisationsverfahren der Typen A und C) hergestellt werden. Diese Verfahren bestehen i. d. R. darin, das vorhandene Halogen gegen ein Metall (z. B. Mg, Li) auszutauschen und dieses mit einer Borester- bzw. einer Trialkylzinnhalogenverbindung umzusetzen. Für die Herstellung von Boronsäurederivaten sind auch katalytische Verfahren zur direkten Umsetzung der Halogenide mit beispielsweise Boranen oder Diboranen unter Palladiumkatalyse bekannt.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (LIX),




FORMEL (LIX)

dadurch gekennzeichnet, dass die beiden funktionellen Gruppen Y, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen copolymerisieren; die weiteren Symbole und Indizes haben dieselbe Bedeutung wie in Formel (I); die Verknüpfung von Y erfolgt an den gleichen Positionen wie für X für Formel (I) beschrieben.
Bevorzugt ist Y ausgesucht aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, $OSO_2R^2$, $B(OH)_2$, $B(OR^2)_2$, $Sn(R^2)_3$ und $NHR^2$, wobei $R^2$ dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben.
Die C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen sind dabei bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung, der STILLE-Kupplung und der HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung.
Insbesondere bevorzugt sind hier monomere Verbindungen gemäß Formel (LIX), die im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (III) bis (XXXVIII) führen.

Die in BLEND1 und BLEND3 eingemischten Struktureinheiten VERB1, bzw. die in POLY2 (= BLEND2) einpolymerisierten Struktureinheiten VERB2, bzw. die in BLEND4 eingemischten

Struktureinheiten VERB3 können aus beliebigen organischen oder metallorganischen Substanzklassen ausgewählt werden, die einen Transfer von so genannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und auch bei Raumtemperatur aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können: Dies sind zunächst vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet sind hierfür Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Solche Verbindungen sind für alle Emissionsfarben (blau, grün, rot) bekannt.

VERB1 bzw. VERB3 kann eine niedermolekulare, oligomere, dendritische oder polymere Verbindung sein. Da VERB1 bwz. VERB3 als Blend (BLEND1, BLEND3, BLEND4) verarbeitet wird, muss eine ausreichende Löslichkeit in geeigneten Lösemitteln (z. B. Toluol, Xylol, Anisol, THF, Methylanisol, Methylnaphthalin oder Mischungen dieser Lösemittel) gegeben sein, damit die Verarbeitung aus Lösung in diesen Lösemitteln möglich ist. Als niedermolekulare Struktureinheiten kommen hier z. B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und WO 04/026886 beschrieben sind. Als Dendrimer-Strukturen kommen hierfür Komplexe in Frage, wie beispielsweise in WO 99/21935, WO 01/059030 und WO 02/066552 beschrieben sind.

VERB2 wird kovalent in die Polymerkette von POLY2 (= BLEND2) eingebaut. Dabei kann sowohl ein Einbau in die Haupt- wie auch in die Seitenkette des Polymers bevorzugt sein. Um den Einbau von VERB2 in POLY2 zu ermöglichen, müssen an VERB2 funktionelle polymerisierbare Gruppen vorhanden sein. Beispiele für entsprechende bromierte Komplexe, die als Monomere in Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden können, werden beschrieben in WO 02/068435.

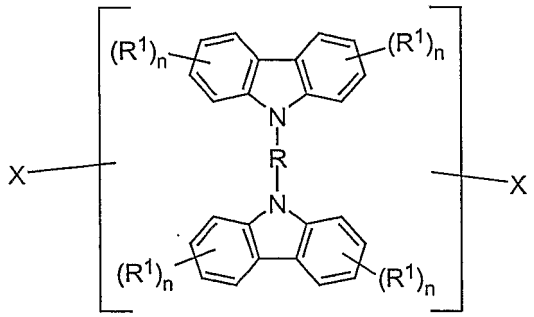
Die erfindungsgemäße Mischung BLEND1 wird erhalten, indem dem Polymer POLY1 Einheiten VERB1 zugemischt werden. Die erfindungsgemäße Mischung BLEND2 wird erhalten, indem dem Polymer POLY2 Struktureinheiten gemäß Formel (II) zugemischt werden. Die erfindungsgemäße Mischung BLEND3 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Struktureinheiten gemäß Formel (II) sowie Einheiten VERB1 zugemischt werden. Die erfindungsgemäße Mischung BLEND4 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Einheiten VERB3 zugemischt werden.

Es kann auch bevorzugt sein, in BLEND1 bis BLEND4 noch weitere konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder niedermolekulare Verbindungen einzumischen. So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht im entsprechenden Blend reguliert

werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer verbessern. Jedoch auch die Zugabe elektronisch inerter Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität der Lösung oder die Morphologie des Films zu kontrollieren. Die so erhaltenen Blends sind also auch Gegenstand der Erfindung.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere POLY4, enthaltend

(A) 1 – 99.9 mol%, bevorzugt 10 – 99 mol%, besonders bevorzugt 20 – 99 mol% einer oder mehrerer Einheiten gemäß Formel (I),



FORMEL (I)

wobei die Symbole X, R, $R^1$, $R^2$ und die Indizes n dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und

(B) 0.1 – 95 mol%, bevorzugt 0.5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 25 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter, vorzugsweise in Form einer oder mehrerer metallorganischer Struktureinheiten VERB2.

Dabei erfolgt der Einbau der Struktureinheiten gemäß Formel (I) wie für das Polymer POLY1 beschrieben. Der Einbau der Struktureinheiten VERB2 erfolgt, wie für POLY2 bereits beschrieben, in die Haupt- und/oder Seitenkette von POLY4.

POLY4 kann weitere Strukturelemente (z. B. Polymer-Grundgerüst-Bausteine, Ladungsinjektions- oder -transportbausteine) enthalten, wie für POLY1 bis POLY3 beschrieben. Ebenso kann es statistisch, teilstatistisch, alternierend oder blockartig aufgebaut, kann linear, verzweigt oder dendritisch sein. Auch in POLY4 wird die Löslichkeit des Polymers vor allem durch die Substituenten R und $R^1$ an den Polymerbausteinen bestimmt. Die Synthese von POLY4 erfolgt wie für POLY1 bis POLY3 beschrieben. Besonders bevorzugte Struktureinheiten gemäß Formel (I) sind die oben abgebildeten Strukturen gemäß Formel (III) bis (XXXVIII).

Des Weiteren kann bevorzugt sein, in POLY4 noch weitere konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder niedermolekulare Verbindungen einzumischen, so dass auch hier ein Blend entsteht. Hier kann es bevorzugt sein, Struktureinheiten gemäß Formel (II) einzumischen, so dass der Gesamtanteil an Strukturen gemäß Formel (I) und (II) erhöht wird. Ebenso kann das Einmischen von Struktureinheiten

VERB1 bevorzugt sein. Aber auch die Zugabe anderer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen. So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht des so entstandenen Blends reguliert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer verbessern. Jedoch auch die Zugabe elektronisch inerter Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität der Lösung oder die Morphologie des Films zu kontrollieren. Die so aus POLY4 erhaltenen Blends sind also auch Gegenstand der Erfindung.

Die Darstellung von BLEND1 bis BLEND4 (bzw. gegebenenfalls von einem Blend aus POLY4 und weiteren Komponenten) erfolgt folgendermaßen: Die Einzelbestandteile des Blends werden in einem geeigneten Mischungsverhältnis zusammengegeben und in einem geeigneten Lösemittel gelöst. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylole, Methylanisol, Methylnaphthalin, Chlorbenzol, cyclische Ether (z. B. Dioxan, THF, Methyldioxan), Amide (z. B. NMP, DMF) und Mischungen dieser Lösemittel. Alternativ können die Bestandteile des Blends auch einzeln gelöst werden. Die Lösung des Blends erhält man in diesem Fall durch Zusammenfügen der Einzellösungen im geeigneten Mischungsverhältnis. Dabei findet der Lösevorgang bevorzugt in einer inerten Atmosphäre statt. Der Blend wird üblicherweise nicht als Feststoff (durch nochmaliges Ausfällen) isoliert, sondern direkt aus Lösung weiter verarbeitet.
Ein geeignetes Verhältnis der einzelnen Komponenten ist beispielsweise eine Mischung, die insgesamt 1 – 99.5 mol%, bevorzugt 10 – 99 mol%, besonders bevorzugt 20 – 99 mol% Einheiten gemäß Formel (I) und Formel (II) enthält und 0.1 – 95 mol%, bevorzugt 0.5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 25 mol% VERB1, VERB2 und VERB3 enthält, unabhängig davon, ob die Komponenten kovalent an ein Polymer gebunden sind oder eingemischt sind.

Die erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1bis BLEND4 und Polymere POLY4 weisen gegenüber dem o. g. Stand der Technik u. a. folgende überraschenden Vorteile auf:

- Die Lichtemission des Triplett-Emitters ist in erfindungsgemäßen Polymeren POLY1 bzw. Blends BLEND1 bis BLEND4 überraschend deutlich effizienter als in vergleichbaren Polymeren und Blends, die keine Einheiten gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) enthalten (vgl. Angaben in Tabelle 1).
- Der Strom bei gegebener Spannung ist bei vergleichbaren Polymeren oder vergleichbaren Blends bei der Verwendung in PLEDs höher, d. h. die Strom-Spannungskennlinie ist steiler, wenn sowohl ein konjugiertes Polymer als auch Struktureinheiten gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) vorhanden sind (unabhängig davon, ob es sich um ein reines konjugiertes Polymer oder eine Mischung handelt). Dies bringt für die Anwendung – wie oben bereits ausgeführt – deutliche Vorteile, da somit das Ziel, effiziente Vollfarbdisplays mit geringem Energieverbrauch zu erzeugen, ermöglicht wird.

- Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist gut, d. h. in Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Anisol, Methylanisol oder Methylnaphthalin, sind die Mischungen BLEND1 bis BLEND4 bzw. die Polymere POLY4 in Konzentrationen im Bereich von mindestens 1 bis 30 g/L (je nach verwendetem Triplett-Emitter und Molekulargewicht des Polymers) löslich.

Die Mischungen BLEND1 bis BLEND4 bzw. die Polymere POLY4 können in PLEDs verwendet werden. Für den Bau von PLEDs wird in der Regel ein allgemeines Verfahren verwendet, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Ein solches Verfahren wurde beispielsweise in DE 10249723.0 ausführlich beschrieben.

Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND4 bzw. die erfindungsgemäßen Polymere POLY4 ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten OLEDs oder Displays. Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne dieser Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer OLED bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abstrahlen (lichtemittierende Schicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung BLEND1 bis BLEND4 bzw. eines erfindungsgemäßen Polymers POLY4 in einer OLED als Elektrolumineszenzmaterial.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine OLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten eine oder mehrere erfindungsgemäße Mischungen BLEND1 bis BLEND4 bzw. erfindungsgemäße Polymere POLY4 enthält.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Mischungen BLEND1 bis BLEND4 bzw. erfindungsgemäßer Polymere POLY4 in Bezug auf OLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare Optik, organische optische Detektoren oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Diese sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

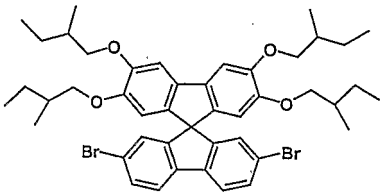
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

**Beispiele:**

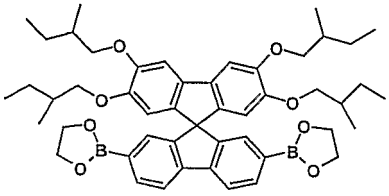
**Teil A: Synthese der Monomere und Blendbestandteile**

**Beispiel A1: Synthese der Monomere für POLY1**

Die Synthese der Monomere M1 bis M23 ist bereits in WO 02/077060 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben worden. Die Monomere sind zur besseren Übersicht im Folgenden nochmals dargestellt:

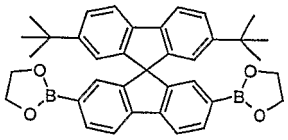


M1

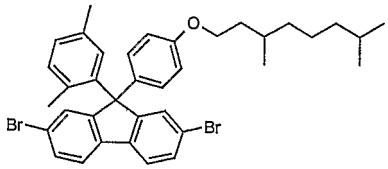


M2

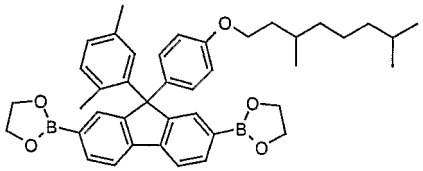
M3



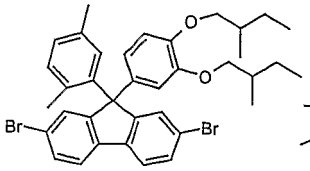
M4



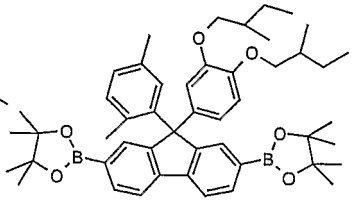
M5



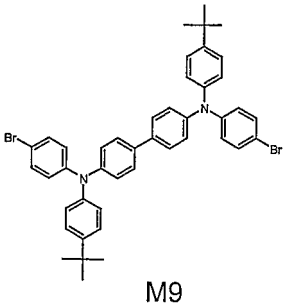
M6



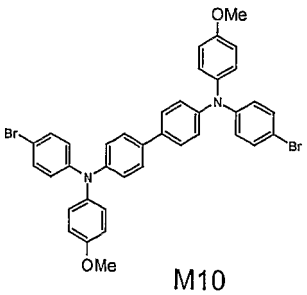
M7



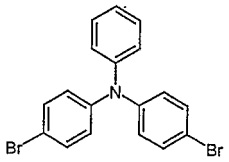
M8



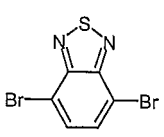
M9



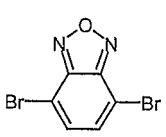
M10



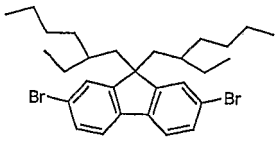
M11



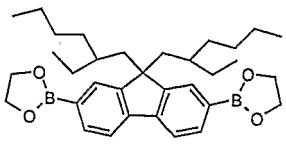
M12



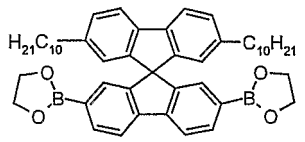
M13



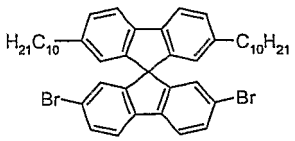
M14



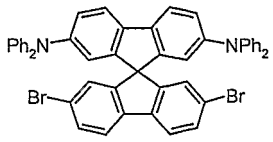
M15



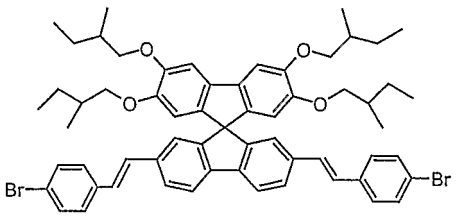
M16



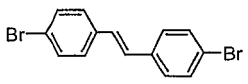
M17



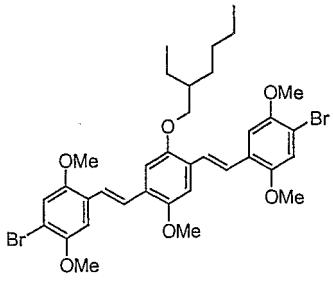
M18



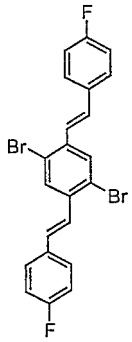
M19



M20



M21



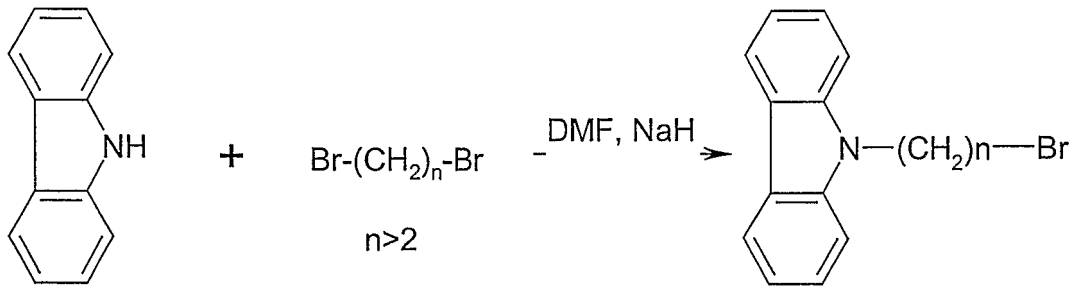
M22

**Beispiel A2: Erfindungsgemäße Monomere gemäß Formel (I)**

Die Monomere gemäß Formel (I) werden im Folgenden als „**EM**" (= erfindungsgemäßes Monomer) bezeichnet.

3,6-Dibromcarbazol wurde gemäß Smith *et al.*, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7479 synthetisiert. Die Synthese von 3-Methylcarbazol erfolgte gemäß P. Bhattacharyya *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1668. Die strukturelle Integrität aller Produkte wurde mittels $^1$H-NMR-Spektroskopie bewiesen, die Reinheit der Produkte wurde mittels HPLC bestimmt.

**N-(ω-Bromalkyl)carbazol: Allgemeine Beschreibung**

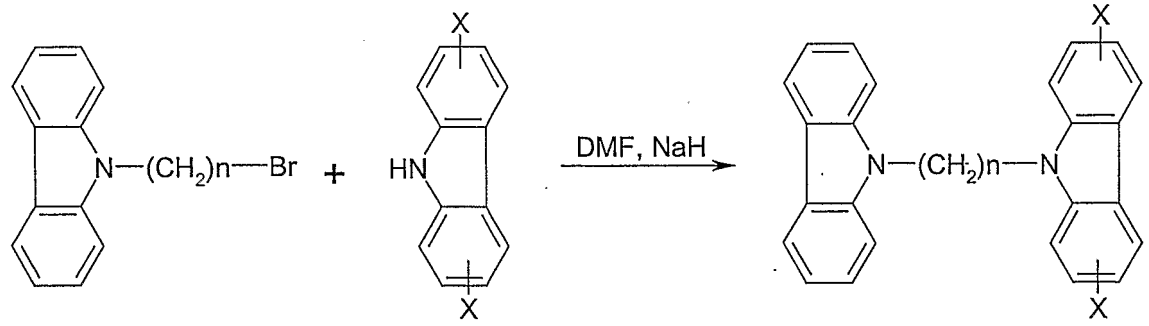


Unter Schutzgas werden 44 mmol Natriumhydrid zu einer Suspension von 40 mmol Carbazol in 100 mL trockenem THF gegeben. Nachdem die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen ist, werden 400 mmol des entsprechenden α,ω-Dibromalkans durch ein Septum zugegeben und unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Nacht bei RT gerührt. Das entstehende Natriumbromid wird abfiltriert, THF im Vakuum entfernt und überschüssiges Dibromalkan im Ölpumpen-Vakuum zurückgewonnen. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Silicagel / $CHCl_3$) isoliert.

**N-(3-Brompropyl)carbazol (n = 3):** 6.68 g (40 mmol) Carbazol, 80.8 g (40.6 mL, 400 mmol) 1,3-Dibrompropan, 1.06 g (44 mmol) NaH, 100 mL THF.
Ausbeute: 9.2 g (56 %), HPLC-Reinheit 99.4 %.
$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.11 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.24 (m, 2H), 4.51 (t, J = 6.35 Hz, 2H), 3.39 (t, J = 6.35 Hz, 2H), 2.43 (m, 2H).

**N-(4-Brombutyl)carbazol (n = 4):** 6.68 g (40 mmol) Carbazol, 86.36 g (47.2 mL, 400 mmol) 1,4-Dibrombutan, 1.06 g (44 mmol) NaH, 100 mL THF.
Ausbeute: 8.58 g (71 %), HPLC-Reinheit 99.5 %.
$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.11 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.24 (m, 2H), 4.35 (t, J = 6.35 Hz, 2H), 3.37 (t, J = 6.35 Hz, 2H), 2.43-1.81 (m, 4H).

**Monomere aus Alkylcarbazoldimeren: Allgemeine Beschreibung**




n > 1 X = Cl, Br, I

In einem 500 mL-Kolben mit Rückflusskühler werden unter Schutzgas 990 mg (41.2 mmol) Natriumhydrid in 80 mL trockenem DMF suspendiert. Zu dieser Reaktionsmischung wird eine Lösung aus 30.8 mmol 3,6- oder 2,7-Dihalogencarbazol (X = Cl, Br, I) in 80 mL DMF innerhalb 20 min bei RT zugetropft. Anschließend wird eine Lösung aus 30.8 mmol N-(ω-Bromalkyl)carbazol in 50 mL trockenem DMF zugetropft und 8 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 300 mL Wasser und 200 mL Ethylacetat zugesetzt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit 4 x 50 mL $H_2O$ gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch wiederholte Umkristallisation aus n-Hexan.

**EM1: 3,6-Dibrom-N-(N-carbazolyl)propyl)carbazol (X = Br, n = 3):** 10.0 g (30.8 mmol) 3,6-Dibromcarbazol, 8.9 g (30.8 mmol) N-(3-brompropyl)carbazol, 0.99 g (41.2 mmol) NaH, 160 mL DMF.

Ausbeute: 13.8 g (85 %), HPLC-Reinheit 99.9 %.

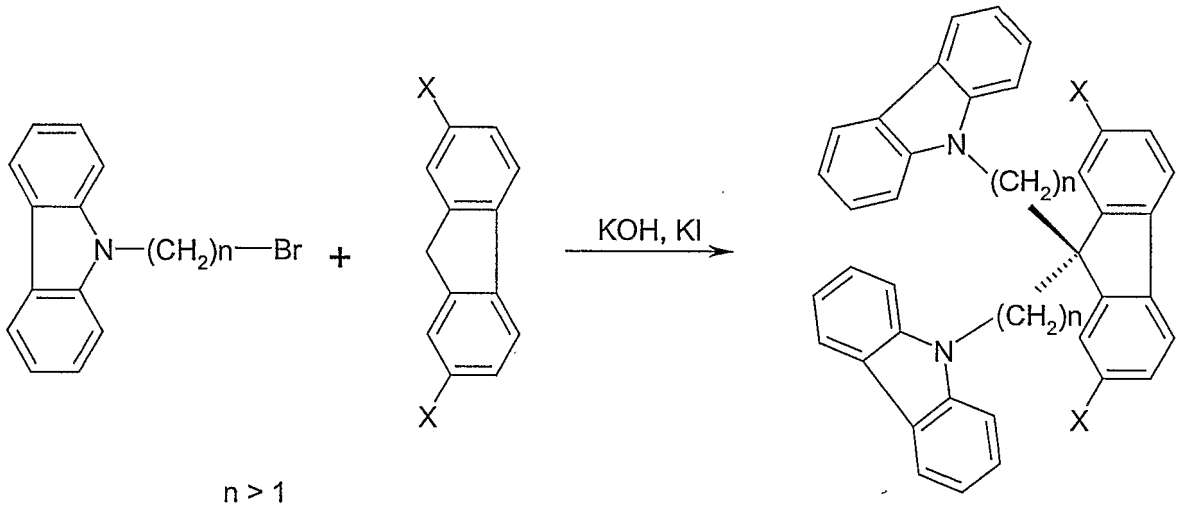
$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.12 (m, 4H), 7.45 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.44-7.39 (m, 2H), 7.28-7.20 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.77 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 4.38 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.23 (t, J = 7.36 Hz, 2H), 2.43 (m, 2H).

**EM2: 3,6-Dibrom-N-(N-carbazolyl)butyl)carbazol (X = Br, n = 4):** 10 g (30.8 mmol) 3,6-Dibromcarbazol, 9.3 g (30.8 mmol) N-(4-Brombutyl)carbazol, 0.99 g (41.2 mmol) NaH, 160 mL DMF.

Ausbeute: 14.6 g (87 %), HPLC-Reinheit 99.9 %.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.11 (m, 4H), 7.44 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.43-7.39 (m, 2H), 7.28-7.20 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.77 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 4.34 (t, J = 6.35 Hz, 2H), 3.36 (t, J = 6.35 Hz, 2H), 2.42-1.80 (m, 4H).

**Fluorencarbazoldimere**




n > 1

**EM3: 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-(N-carbazolyl)propyl)fluoren (X = Br, n = 3):**

Unter Schutzgas wurden 9.0 g (28 mmol) 2,7-Dibromfluoren, 16.4 g (57 mmol) N-(3-Brompropyl)carbazol und 0.5 g (3 mmol) KI in 56 mL DMSO bei RT gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurden portionsweise 6.6 g (119 mmol) KOH zugegeben. Nach 1 h wurde die Mischung mit 200 mL Wasser versetzt und mit $CHCl_3$ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und das entstandene Öl wurde durch Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan/EE 40 : 1) aufgereinigt.

Ausbeute: 15.5 g (76 %), HPLC-Reinheit: 99.5 %.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.10 (m, 4H), 7.88 (s, 2H), 7.61 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.44-7.38 (m, 4H), 7.28-7.17 (m, 8H), 4.30 (t, J = 7.02 Hz, 4H), 2.21 (t, J = 7.36 Hz, 4H), 1.91 (m, 4H).

**EM4: 2,7-Dibrom-9,9-bis(4-(N-carbazolyl)butyl)fluoren (X = Br, n = 4):**

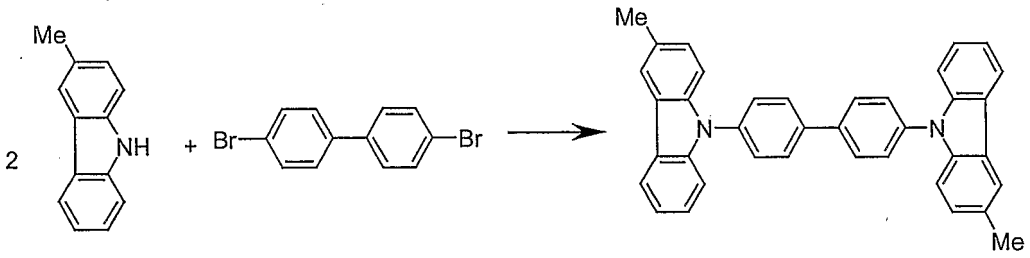
Die Synthese erfolgte in Analogie zur Synthese von **EZ3**. 9.0 g (28 mmol) 2,7-Dibromfluoren, 17.2 g (57 mmol) N-(4-Brombutyl)carbazol, 0.5 g (3 mmol) KI, 6.6 g (119 mmol) KOH, 56 mL DMSO.

Ausbeute: 15.4 g (73 %), HPLC-Reinheit 99.5 %.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.11 (m, 4H), 7.68 (s, 2H), 7.60 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.43-7.36 (m, 4H), 7.27-7.15 (m, 8H), 4.35 (t, J = 6.35 Hz, 4H), 2.23 (t, J = 6.35 Hz, 4H), 1.90-1.31 (m, 8H).

**Biphenylcarbazol**

**4,4'-Bis(3-methylcarbazol-9-yl)biphenyl**

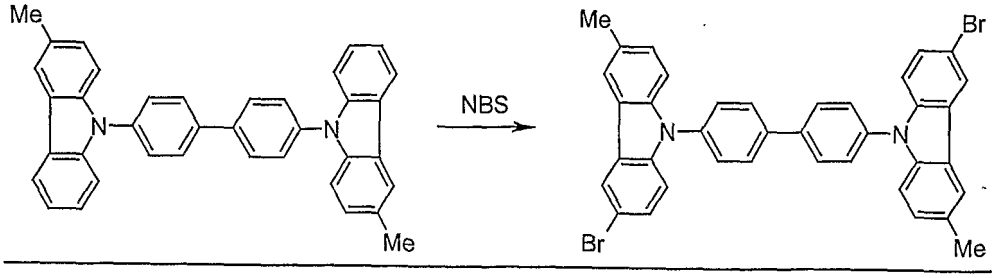



7.5 g (25 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl wurden in 95 mL p-Xylol vorgelegt, und die Lösung wurde 30 min. mit Argon entgast. Dann wurden zuerst 20.1 g (150 mmol) Kaliumphosphat, anschließend eine Lösung aus 0.27 g (1.5 mmol) Chlor-di$^{tert}$Butylphospin / 0.29 g (3 mmol) NaO$^{tert}$Bu / 5 mL p-Xylol und 10 Minuten später 0.11 g (0.5 mmol) Pd(II)acetat zugegeben. Nach Zugabe von 18.1 g (100 mmol) 3-Methylcarbazol wurde die Mischung 3 Tage bei 125 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde mit 120 mL Wasser versetzt und einige Stunden gerührt. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit Xylol und Wasser nachgewaschen und aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 21 g (95 %), HPLC-Reinheit 99.3 %.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.97 (d, $J_4$ = 2.0 Hz, 2H), 8.35 (dd, $J_3$ = 9.2 Hz, $J_4$ = 2.0 Hz, 2H), 8.12 (d $J_3$ = 7.8 Hz, 2H), 7.55 (t,$J_3$ = 8.2 Hz, 2H), 7.49 (d, $J_3$ = 8.2 Hz, 2H), 7.46 (d, $J_3$ = 9.2 Hz, 2H), 7.40 (d, $J_3$ = 8.3 Hz, 4H), 7.35 (d, $J_3$ = 8.3 Hz, 4H), 7.34 (t, $J_3$ = 7.8 Hz, 2H), 2.35 (s, 3H)

**EM5: 4,4'-Bis(3-brom-6-methylcarbazol-9-yl)biphenyl**




10.25 g (20 mmol) 4,4'-Bis(3-methylcarbazol-9-yl)biphenyl wurden in 30 mL trockenem Acetonitril gelöst. Unter Schutzgas wurden langsam 7.1 g (40 mmol) N-Bromsuccinimid hinzugegeben und 21 h bei RT gerührt. Der Rückstand wurde filtriert und mit etwas Acetonitril und anschließend mit heißem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Dioxan gereinigt.

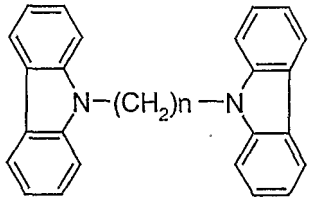
Ausbeute: 12 g (90 %), HPLC-Reinheit 99.3 %.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.99 (d, $J_4$ = 2.0 Hz, 2H), 8.40 (dd, $J_3$ = 9.2 Hz, $J_4$ = 2.0 Hz, 2H), 8.22 (d $J_3$ = 7.8 Hz, 2H), 7.56 (t,$J_3$ = 8.2 Hz, 2H), 7.52 (d, $J_3$ = 8.2 Hz, 2H), 7.47 (d, $J_3$ = 9.2 Hz, 2H), 7.43 (d, $J_3$ = 8.3 Hz, 4H), 7.35 (t, $J_3$ = 7.8 Hz, 2H), 2.36 (s, 6H).

**Beispiele A3: Blendbestandteile gemäß Formel (II)**

Die Blendbestandteile gemäß Formel (II) werden im Folgenden als **CARB** bezeichnet.

**CARB1: N-(N-Carbazolyl)propyl-carbazol (n = 3):**




Unter Schutzgas wurden 0.99 g (41,2 mmol) Natriumhydrid zu einer Suspension aus 5.15 g (30.8 mmol) Carbazol in 160 mL trockenem THF gegeben. Nachdem die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen war, wurden 3.11 g (15.4 mmol) 1,3-Dibrompropan durch ein Septum zugegeben und unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Nacht bei RT gerührt. Das entstehende Natriumbromid wurde abfiltriert, THF im Vakuum entfernt und überschüssiges Dibrompropan im Ölpumpen-Vakuum zurückgewonnen. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Silicagel / $CHCl_3$) gereinigt.

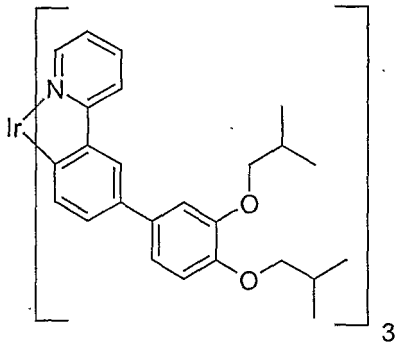
Ausbeute: 5.4 g (94 %), HPLC-Reinheit 99.9 %.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 8.11 (m, 4H), 7.44-7.38 (m, 4H), 7.28-7.17 (m, 8H), 4.49 (t, J = 7.02 Hz, 4H), 2.22 (m, 2H).

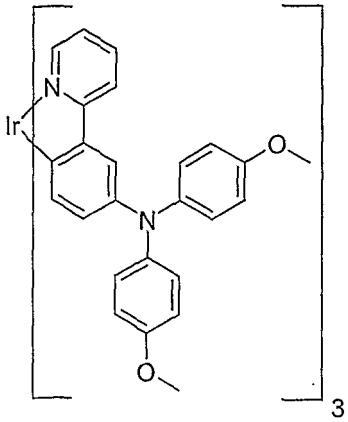
**Beispiele A4: Struktureinheiten VERB1 zur Verwendung in Blends**

Bei den hier beispielhaft verwendeten Verbindungen **VERB1** handelt es sich um Derivate von Tris(phenylpyridyl)iridium(III). Die Synthese dieser Verbindungen ist bereits beschrieben

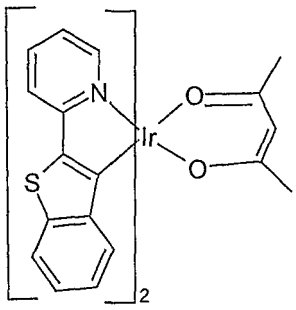
in den Anmeldeschriften WO 02/081488 und WO 04/026886. Zur Übersicht sind die hier verwendeten Iridium-Komplexe im Folgenden nochmals aufgeführt:



Ir1



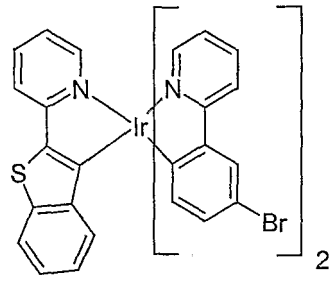
Ir2



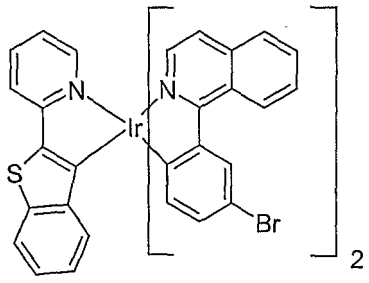
Ir3

**Beispiele A5: Triplett-Comonomere VERB2**

Bei den hier verwendeten Comonomeren **VERB2** handelt es sich um Derivate von Tris(phenylpyridyl)iridium(III). Die Synthese dieser Verbindungen ist beispielsweise beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10350606.3. Die hier verwendeten Iridium-Comonomere **Ir4** und **Ir5** sind zur Übersicht im Folgenden nochmals abgebildet:



Ir4



Ir5

**Teil B: Herstellung der Polymere**

Die Synthese konjugierter Polymere POLY3, die keine Einheiten gemäß Formel (I) und keine Verbindungen VERB2 enthalten, ist bereits beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/077060 und WO 03/020790 beschrieben. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Im Folgenden ist beispielhaft die Synthese zweier Polymere des Typs POLY1 beschrieben, die Monomere gemäß Formel (I) enthalten.

**Beispiel B1: Synthese von Polymer P1**

3.1706 g (4 mmol) Monomer **M2**, 1.9650 g (2.4 mmol) Monomer **M1**, 0.6069 g (0.8 mmol) Monomer **M9**, 0.4258 g (0.8 mmol) **EM1** und 4.05 g Kaliumphosphat Hydrat wurden gelöst in 25 mL Dioxan, 25 mL Toluol und 7 mL $H_2O$ (alle Lösungsmittel sauerstofffrei). Die

Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei 40 °C mit Argon entgast. Dann wurden 0.45 mg $Pd(OAc)_2$ und 3.65 mg P(o-tolyl)$_3$ als Katalysator zugegeben, und die Lösung wurde 4 h unter Rückfluss unter einer Argon-Atmosphäre erhitzt. Das Endcapping wurde mit 24 mg 3,4-Bispentoxy-benzolboronsäure in 20 mL Toluol durchgeführt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden 40 mg 3,4-Bispentoxy-benzolbromid in 10 mL Toluol zugegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 50 mL Toluol wurde die Polymerlösung bei 60 °C mit 100 mL 0.01 %iger wässriger NaCN-Lösung 3 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit 4 x 100 mL $H_2O$ gewaschen. Das Polymer wurde durch Eintropfen in 300 mL Methanol ausgefällt und filtriert. Weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in 300 mL THF bei 60 °C unter Argon, Filtration über Celit und erneute Ausfällung durch Zugabe von 600 mL Methanol. Das Polymer wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 4.73 g (93 % d. Th.) Polymer isoliert, $M_w$ = 352,000 g/mol, Mn = 93,000 g/mol, Polydispersität = 3.8 (GPC in THF mit PS als Standard).

**Beispiel B2: Synthese von Polymer P2**

3.1706 g (4 mmol) Monomer **M2**, 1.0825 g (1.6 mmol) Monomer **M7**, 1.7726 g (2.4 mmol) **EM3** und 4.05 g Kaliumphosphat Hydrat wurden gelöst in 37.5 mL Dioxan, 12.5 mL Toluol und 7 mL $H_2O$ (alle Lösemittel sauerstofffrei). Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei 40 °C mit Argon entgast. Dann wurden 0.45 mg $Pd(OAc)_2$ und 3.65 mg P(o-tolyl)$_3$ als Katalysator zugegeben, und die Lösung wurde 3 h unter Rückfluss unter einer Argon-Atmosphäre erhitzt. Die hochviskose Polymerlösung wurde mit 50 mL Toluol verdünnt. Dann wurde das Endcapping durchgeführt, indem 24 mg 3,4-Bispentoxy-benzolboronsäure in 20 mL Toluol zugegeben wurden, 1 h unter Rückfluss erhitzt, dann erfolgte Zugabe von 40 mg 3,4-Bispentoxy-benzolbromid in 30 mL Toluol und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die Polymerlösung wurde nochmals mit 50 mL Toluol verdünnt und bei 60 °C mit 100 mL 0.01 %iger wässriger NaCN-Lösung 3 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit 4 x 100 mL $H_2O$ gewaschen. Das Polymer wurde durch Eintropfen in 400 mL Methanol ausgefällt und filtriert. Weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in 350 mL THF bei 60 °C unter Argon, Filtration über Celit und erneute Ausfällung durch Zugabe von 700 mL Methanol. Das Polymer wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 4.69 g (90 % d. Th.) Polymer isoliert, $M_w$ = 681,000 g/mol, $M_n$ = 202,000 g/mol, Polydispersität = 3.4 (GPC in THF mit PS als Standard).

Weitere Polymere wurden analog den Beschreibungen für **P1** und **P2** dargestellt.

**Teil C: Herstellung der Blends**

Die Herstellung der Blends erfolgte durch Lösen der Blendbestandteile im gewünschten Verhältnis und in der gewünschten Konzentration in einem geeigneten Lösemittel. Als Lösemittel wurde hier Toluol verwendet. Dabei wurde der Lösevorgang in einer inerten

Atmosphäre bei 60 °C durchgeführt. Die Lösung wurde ohne Isolierung des Blends (nochmaliges Ausfällen der Feststoffanteile) direkt verarbeitet.

**Teil D: Herstellung und Charakterisierung von LEDs**

Alle so erhaltenen Blends BLEND1 bis BLEND4 und Polymere POLY4 wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Die mit den Blends erhaltenen Resultate (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung) sind in Tabelle 1 zusammengefasst (Beispiele D1 bis D6), ebenso wie Resultate, die mit Vergleichspolymeren und Blends erhalten wurden, die keine Einheiten gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) enthalten (Beispiele V1 bis V4). Die mit den Polymeren POLY4 erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst (Beispiele D7 und D8). Die Herstellung der PLEDs ist in DE 10249723.0 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschreiben.

| Beispiel | Zusammensetzung | | | | | | | Elektrolumineszenz | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Zusammensetzung POLY1 | | | | CARB1[b] | VERB1[b] | Sonstige[b] | $\lambda_{max}$ [nm] | Max. Eff. [cd/A] | U @ 100 cd/m$^2$ [V] | CIE x/y[d] |
| | M1[a] | M2[a] | M9[a] | EM[a] | | | | | | | |
| Beispiel D1 | 30 | 50 | 10 | 10 EM1 | | Ir2 (8%) | | 605 nm | 9.28 cd/A | 7.71 V | 0.60 / 0.40 |
| Beispiel D2 | 30 | 50 | 10 | 10 EM1 | | Ir3 (8%) | | 620 nm | 4.35 cd/A | 4.42 V | 0.69 / 0.31 |
| Beispiel D3 | 30 | 50 | 10 | 10 EM1 | 20 | Ir2 (8%) | | 607 nm | 9.37 cd/A | 7.82 V | 0.61 / 0.39 |
| Beispiel D4 | 30 | 50 | 10 | 10 EM1 | 20 | Ir3 (8%) | | 620 nm | 4.96 cd/A | 4.16 V | 0.69 / 0.31 |
| Beispiel D5 | 30 | 50 | 10 | 10 EM1 | 40 | Ir2 (8%) | | 609 nm | 9.31 cd/A | 7.25 V | 0.61 / 0.39 |
| Beispiel D6 | 30 | 50 | 10 | 10 EM1 | 40 | Ir3 (8%) | | 620 nm | 5.38 cd/A | 3.83 V | 0.69 / 0.31 |
| | | | | | | | | | | | |
| Beispiel V1 (Vergleich) | | | | | | Ir2 (2%) | 18% CPB[c], 80% PVK[c] | 600nm | 0.18 cd/A | 6.70 V | 0.57 / 0.43 |
| Beispiel V2 (Vergleich) | 40 | 50 | 10 | | | Ir2 (5%) | | 605 nm | 0.40 cd/A | 6.52 V | 0.60 / 0.40 |
| Beispiel V3 (Vergleich) | | | | | | Ir3 (2%) | 18% CPB[c], 80% PVK[c] | 620 nm | 1.06 cd/A | 9.91 V | 0.67 / 0.33 |
| Beispiel V4 (Vergleich) | 40 | 50 | 10 | | | Ir2 (8%) | | 609 nm | 0.32 cd/A | 8.78 V | 0.60 / 0.40 |

**Tabelle 1**

a Anteile der verschiedenen Monomere im Polymer in mol%.

b Art und Anteile der Blendbestandteile CARB und VERB1 und sonstiger Blendbestandteile an der Gesamtzusammensetzung der Mischung in Gew.%.

c CPB = 2,2',7,7'-Tetra(N-carbazolyl)-9,9'-spirobifluoren, PVK = Poly(vinylcarbazol).

d CIE-Koordinaten: Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage.

| | Zusammensetzung POLY4 | | | | | Elektrolumineszenz | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Beispiel | M2[a] | M7[a] | M9[a] | EM[a] | Ir[a] | Max. Eff. [cd/A] | U @ 100 cd/m$^2$ | CIE x/y[b] |
| D7 | 50 | 25 | 10 | EM1 (10 mol%) | Ir4 (5 mol%) | 7.6 cd/A | 4.1 V | 0.61 / 0.39 |
| D8 | 50 | 29 | 10 | EM1 (10 mol%) | Ir5 (1 mol%) | 3.6 cd/A | 5.1 V | 0.68 / 0.32 |
| | | | | | | | | |

**Tabelle 2**

a Anteile der verschiedenen Monomere im Polymer in mol%.

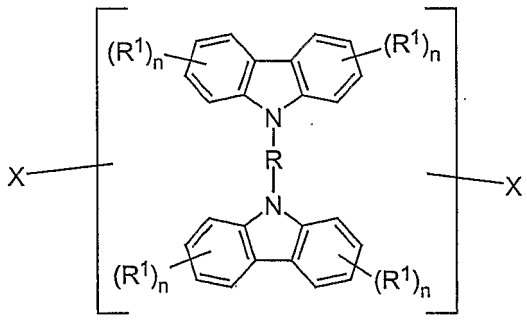
b CIE-Koordinaten: Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage.

Patentansprüche

1. Mischungen (Blends), enthaltend
   (A) mindestens ein konjugiertes Polymer,
   (B) mindestens eine überbrückte Carbazoleinheit und
   (C) mindestens einen Triplett-Emitter.

2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 0.5 Gew.% mindestens eines konjugierten Polymeren, mindestens 1 Gew.% mindestens einer überbrückten Carbazoleinheit und mindestens 0.1 Gew.% mindestens eines Triplett-Emitters enthält.

3. Mischung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung als überbrückte Carbazoleinheit mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält,




FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit $R^1$ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, $-CO-NR^2-$, -O-CO-O ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit $R^1$ substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit $R^1$ substituierte oder unsubstituierte Vinyleneinheit, eine Acetyleneinheit oder eine Kombination aus 2 bis 5 dieser Systeme; die aromatischen Einheiten können dabei auch Teil eines größeren kondensierten Systems bilden; die möglichen Substituenten $R^1$ können optional an jeder freien Position sitzen;

$R^1$ 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 $-NR^2-$, -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 und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste $R^1$ substituiert

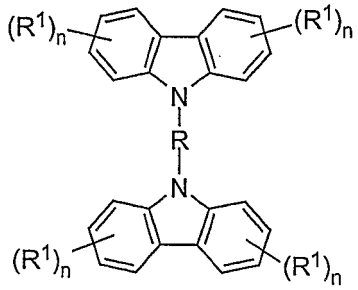
sein kann, eine Vinyl- oder Acetylengruppe oder F, Cl, Br, I, $NO_2$, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$, $Si(R^2)_3$, wobei auch zwei oder mehrere Reste $R^1$ miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können;

$R^2$ 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 und welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste $R^2$ substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere Reste $R^2$ miteinander ein Ringsystem bilden;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn eine Verknüpfung mit der Polymerkette (also X) an dieser Phenyleinheit erfolgt, und dass n nicht 3 oder 4 sein darf, wenn beide Verknüpfungen mit der Polymerkette (also X) an dieser Phenyleinheit erfolgen;

X beschreibt die Verknüpfung der Einheit mit dem konjugierten Polymer,

und/oder der Formel (II) enthält,

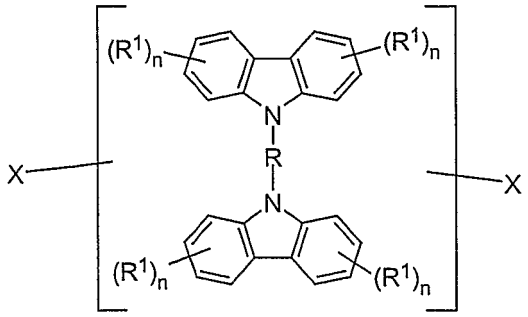



FORMEL (II)

wobei die Symbole R, $R^1$, $R^2$ und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) besitzen.

4. Mischungen BLEND1 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 5 – 99,5 Gew.% mindestens eines konjugierten Polymers POLY1, das 1 – 100 mol% einer oder mehrerer Einheiten gemäß Formel (I) enthält,



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung besitzen, wie unter Anspruch 3 beschrieben;

und

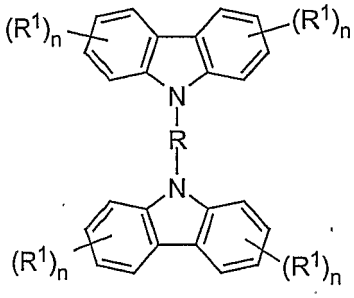
(B) 0.1 – 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (VERB1).

5. Mischungen BLEND2 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 0.5 – 99 Gew.% mindestens eines konjugierten Polymers POLY2, das 0.1 – 100 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (VERB2) kovalent gebunden enthält

und

(B) 1 – 99.5 Gew.% einer Struktureinheit gemäß Formel (II),



FORMEL (II)

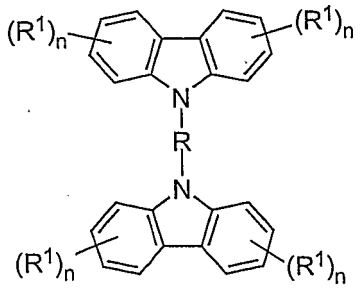
wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 besitzen.

6. Mischungen BLEND3 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 0.5 – 98.5 Gew.% eines beliebigen konjugierten Polymers POLY3;

und

(B) 1 – 99 Gew.% einer Struktureinheit gemäß Formel (II)



FORMEL (II)

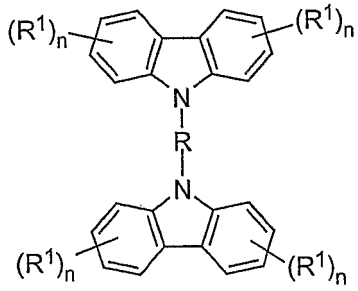
wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 besitzen; und

(C) 0.1 – 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (VERB1).

7. Mischungen BLEND4 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

(A) 0.5 – 98.5 Gew.% mindestens eines beliebigen konjugierten Polymers POLY3; und

(B) 1.5 – 99.5 Gew.% einer Verbindung VERB3, die einen oder mehrere Triplett-Emitter kovalent an mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (II) gebunden enthält,



FORMEL (II)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 besitzen und die Bindung zwischen dem Triplett-Emitter und der Struktureinheit gemäß Formel (II) an beliebigen Positionen des Triplett-Emitters und der Struktureinheit gemäß Formel (II) erfolgen kann.

8. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) über die 3,6-Position oder die 2,7-Position eines Carbazols in POLY1 eingebaut sind.

9. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) über die 3,3'-Position oder die 2,2'-Position beider Carbazoleinheiten in POLY1 eingebaut sind, sofern R eine Aryl-, Heteroaryl-, Vinyl- oder Acetyleneinheit oder eine Kombination dieser Systeme beschreibt.

10. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) über die Brücke R oder über ein oder zwei Substituenten $R^1$ in POLY1 eingebaut sind, sofern R bzw. $R^1$ eine Aryl-, Heteroaryl-, Stilbenyl- oder Tolanyleinheit oder eine Kombination dieser Systeme beschreibt.

11. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente der Polymere POLY1 bis POLY3 aus den Gruppen ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10-Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 1,6- bzw. 2,7- bzw. 4,9-Pyrene oder 2,7-Tetrahydropyrene, Oxadiazolylene, 2,5-Thiophenylene, 2,5-Pyrrolylene, 2,5-Furanylene, 2,5-Pyridylene, 2,5-Pyrimidinylene, 5,8-Chinolinylene, Fluorene, Spiro-9,9'-bifluorene, Indenofluorene oder Heteroindenofluorene ausgewählt sind.

12. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in den Polymeren POLY1 bis POLY3 weitere Strukturelemente anwesend sind, die Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern.

13. Mischungen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente aus den Gruppen der Triarylamine bzw. der Oxadiazolylene ausgewählt sind.

14. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole und Indizes der Formel (I) gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die unsubstituiert oder mit $R^1$ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-$R^2$, O oder S ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten $R^1$ substituiert sind, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein mit 0 bis 4 Substituenten $R^1$ substituiertes Spirobifluoren, ein 9,10- oder 9,9,10,10-substituiertes Dihydrophenanthren, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten $R^1$ trägt, oder Kombinationen aus 2 bis 3 dieser Systeme;

$R^1$, $R^2$ sind wie in Anspruch 3 beschrieben;

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

die Verknüpfung mit der Polymerkette erfolgt über die 3,6- oder die 2,7-Position oder über die 3,3'-Position, sofern R ein Aryl-, Heteroaryl-, Stilbenyl- oder Tolanylsystem ist, oder über zwei Position an R selbst oder an $R^1$, sofern R bzw. $R^1$ ein Aryl-,

Heteroaryl-, Stilbenyl- oder Tolanylsystem ist, so dass die Anzahl der aromatischen Atome zwischen den Verknüpfungsstellen ein Vielfaches von vier ist und, dass für die Symbole und Indizes der Formel (II) gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die unsubstituiert oder mit $R^1$ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-NR^2-$, -O- oder -S- ersetzt sein können, ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten $R^1$ substituiert sind, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein mit 0 bis 4 Substituenten $R^1$ substituiertes Spirobifluoren, ein 9,10- oder 9,9,10,10-substituiertes Dihydrophenanthren, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten $R^1$ trägt, oder Kombinationen aus 2 bis 3 dieser Systeme;

$R^1$, $R^2$ sind wie in Anspruch 3 beschrieben;

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

15. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente gemäß Formel (I) aus den Formeln (III) bis (XXXVIII) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

16. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente gemäß Formel (II) aus den Formeln (XXXIX) bis (LVIII) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

17. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter Schweratome, also Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthält.

18. Mischungen gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter d- und/oder f-Übergangsmetalle enthält.

19. Mischungen gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter Metalle der Gruppe 8 bis 10, insbesondere Ru, Os, Rh, Ir, Pd und/oder Pt, enthält.

20. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter (VERB2) in die Hauptkette des Polymers (POLY2) eingebaut ist.

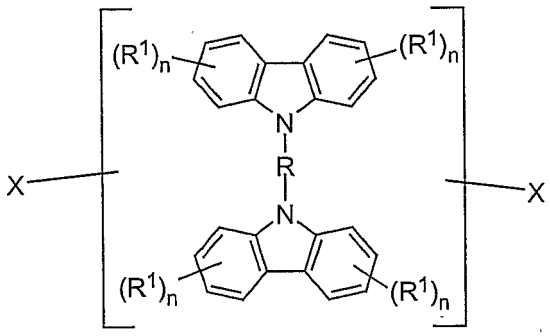
21. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter (VERB2) in die Seitenkette des Polymers (POLY2) eingebaut ist.

22. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass den Mischungen gemäß Anspruch 4 (BLEND1), Anspruch 5 (BLEND2), Anspruch 6 (BLEND3) oder Anspruch 7 (BLEND4) noch beliebige weitere Moleküle, die niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein können, zugemischt werden.

23. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung gemäß Anspruch 4 (BLEND1) oder Anspruch 7 (BLEND4) zusätzlich Struktureinheiten gemäß Formel (II) zugemischt werden.

24. Mischungen gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil an Struktureinheiten gemäß Formel (I) und Formel (II) 20 – 99 mol% beträgt.

25. Konjugierte Polymere (POLY4), enthaltend
(A) 1 – 99.9 mol% Einheiten gemäß Formel (I),

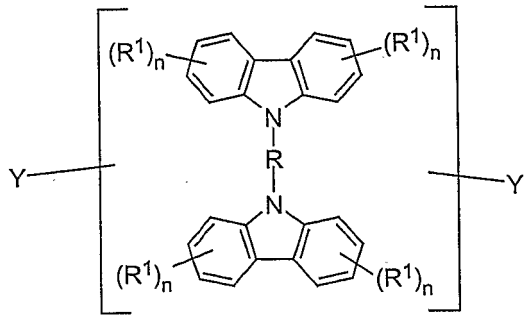


FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 3 definiert, und
(B) 0.1 – 95 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter.

26. Mischungen aus mindestens einem Polymer gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polymer (POLY4) weitere Moleküle, die niedermolekular, oligomer, dendritisch oder polymer sein können, zugemischt werden.

27. Verbindungen gemäß Formel (LIX),



FORMEL (LIX)

dadurch gekennzeichnet, dass die beiden funktionellen Gruppen Y, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen copolymerisieren und die weiteren Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 haben.

28. Verbindungen gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass Y ausgesucht ist aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, $OSO_2R^2$, $B(OH)_2$, $B(OR^2)_2$, $Sn(R^2)_3$ und $NHR^2$, wobei $R^2$ dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 hat.

29. Verbindungen gemäß Anspruch 27 und/oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass die C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung, der STILLE-Kupplung und der HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung.

30. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die monomeren Verbindungen gemäß Formel (LIX) im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (III) bis (XXXVIII) führen.

31. Verwendung einer Mischung oder eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26 in organischen Leuchtdioden (OLED), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen optischen Detektoren oder in der nicht-linearen Optik.

32. Elektronisches Bauteil, welches eine oder mehrere aktive Schichten umfasst, wobei mindestens eine dieser Schichten ein oder mehrere Mischungen oder Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26 enthält.

33. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Leuchtdiode, organische Solarzelle, organische Laserdiode, einen organischen optischen Detektor oder eine Vorrichtung für nicht-lineare Optik handelt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30 C08G61/12 C07D209/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L H05B C09K C07D C08G

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, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 3 October 2002 (2002-10-03) cited in the application claim 27 | 1-26, 31-33 |
| A | US 2003/017361 A1 (FORREST STEPHEN R ET AL) 23 January 2003 (2003-01-23) claims 1,2,8 | 1-26, 31-33 |
| X | US 4 111 850 A (KWALWASSER WILLIAM DAVID) 5 September 1978 (1978-09-05) claim 7; examples | 27-30 |
| X | US 4 125 534 A (YEE KWOK C) 14 November 1978 (1978-11-14) claim 1 | 27-30 |

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 7 October 2004 | 02/11/2004 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31–70) 340–3016 | Pollio, M |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006832

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 197639<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A41, AN 1976-73516X<br>XP002299357<br>& SU 474 533 A (TOMSK KIROV POLY)<br>12 March 1976 (1976-03-12)<br>abstract<br>----- | 27-30 |

Continuation of Box II, 2

Claims 1 and 2

Bridged systems are monocyclic or condensed systems in which different parts of the system are still additionally interconnected by means of a bridge. The compound with formula (I) does not fit this definition. Therefore the subject matter of claims 1 and 2 is so unclear that it is impossible to establish a meaningful report.
Furthermore, claims 1 and 2 relate to a disproportionately large number of possible compositions. Therefore the search was directed to the parts of the claims which can be considered clear and concise, that is, mixtures containing a conjugated polymer, a triplet emitter and a compound with formula I or II.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/006832

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| WO 02077060 A | 03-10-2002 | WO 02077060 A1 | 03-10-2002 |
| | | EP 1381639 A1 | 21-01-2004 |
| | | US 2004135131 A1 | 15-07-2004 |
| US 2003017361 A1 | 23-01-2003 | US 2002034656 A1 | 21-03-2002 |
| | | US 6097147 A | 01-08-2000 |
| | | AU 3908400 A | 09-10-2000 |
| | | BR 0009215 A | 16-04-2002 |
| | | CN 1350768 T | 22-05-2002 |
| | | EP 1181842 A1 | 27-02-2002 |
| | | JP 2002540572 T | 26-11-2002 |
| | | WO 0057676 A1 | 28-09-2000 |
| | | AU 1807201 A | 12-06-2001 |
| | | CN 1413426 T | 23-04-2003 |
| | | EP 1252803 A1 | 30-10-2002 |
| | | JP 2003515897 T | 07-05-2003 |
| | | TW 581762 B | 01-04-2004 |
| | | WO 0141512 A1 | 07-06-2001 |
| | | AU 5004700 A | 05-12-2000 |
| | | BR 0010424 A | 13-02-2002 |
| | | EP 1449238 A2 | 25-08-2004 |
| | | JP 2003526876 T | 09-09-2003 |
| | | TW 500787 B | 01-09-2002 |
| | | WO 0070655 A2 | 23-11-2000 |
| | | AU 5921699 A | 03-04-2000 |
| | | EP 1116417 A1 | 18-07-2001 |
| | | JP 2002525808 T | 13-08-2002 |
| | | WO 0016593 A1 | 23-03-2000 |
| US 4111850 A | 05-09-1978 | NONE | |
| US 4125534 A | 14-11-1978 | US 4208501 A | 17-06-1980 |
| SU 474533 A | 25-06-1975 | SU 474533 A1 | 25-06-1975 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006832

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30 C08G61/12 C07D209/86

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
IPK 7 H01L H05B C09K C07D C08G

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, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| A | WO 02/077060 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; PARHAM AMIR (DE); BECKER HEINRICH (DE)) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 27 | 1-26, 31-33 |
| A | US 2003/017361 A1 (FORREST STEPHEN R ET AL) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Ansprüche 1,2,8 | 1-26, 31-33 |
| X | US 4 111 850 A (KWALWASSER WILLIAM DAVID) 5. September 1978 (1978-09-05) Anspruch 7; Beispiele | 27-30 |
| X | US 4 125 534 A (YEE KWOK C) 14. November 1978 (1978-11-14) Anspruch 1 | 27-30 |

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 7. Oktober 2004 | 02/11/2004 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31–70) 340–3016 | Pollio, M |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006832

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 197639<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A41, AN 1976-73516X<br>XP002299357<br>& SU 474 533 A (TOMSK KIROV POLY)<br>12. März 1976 (1976-03-12)<br>Zusammenfassung<br>----- | 27-30 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006832

## Feld II 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. 1,2
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

siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld III 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:

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 erfaßt:

**Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs**

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1,2

Überbrückte Systeme sind monocyclische oder annelierte Systeme, in denen verschiedene Teile des Systems noch zusätzlich über eine Brücke miteinander verbunden sind. Die Verbindung der Formel (I) entspricht diese Definition nicht. Daher ist der Gegenstand der Ansprüche 1 und 2 in enem solchen Umfang unklar, dass eine Sinvolle Recherche nicht möglich ist.
Weiterhin beziehen sich die Patentansprüche 1 und 2 auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Zusammensetzungen. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, die als klar und knapp gefasst gelten können, nämlich Mischungen, enthaltend ein Konjugiertes Polymer, einen Triplett-Emitter und eine Verbindung der Formel I oder II.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT).In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt.Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006832

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|---|---|
| WO 02077060 | A | 03-10-2002 | WO | 02077060 A1 | 03-10-2002 |
| | | | EP | 1381639 A1 | 21-01-2004 |
| | | | US | 2004135131 A1 | 15-07-2004 |
| US 2003017361 | A1 | 23-01-2003 | US | 2002034656 A1 | 21-03-2002 |
| | | | US | 6097147 A | 01-08-2000 |
| | | | AU | 3908400 A | 09-10-2000 |
| | | | BR | 0009215 A | 16-04-2002 |
| | | | CN | 1350768 T | 22-05-2002 |
| | | | EP | 1181842 A1 | 27-02-2002 |
| | | | JP | 2002540572 T | 26-11-2002 |
| | | | WO | 0057676 A1 | 28-09-2000 |
| | | | AU | 1807201 A | 12-06-2001 |
| | | | CN | 1413426 T | 23-04-2003 |
| | | | EP | 1252803 A1 | 30-10-2002 |
| | | | JP | 2003515897 T | 07-05-2003 |
| | | | TW | 581762 B | 01-04-2004 |
| | | | WO | 0141512 A1 | 07-06-2001 |
| | | | AU | 5004700 A | 05-12-2000 |
| | | | BR | 0010424 A | 13-02-2002 |
| | | | EP | 1449238 A2 | 25-08-2004 |
| | | | JP | 2003526876 T | 09-09-2003 |
| | | | TW | 500787 B | 01-09-2002 |
| | | | WO | 0070655 A2 | 23-11-2000 |
| | | | AU | 5921699 A | 03-04-2000 |
| | | | EP | 1116417 A1 | 18-07-2001 |
| | | | JP | 2002525808 T | 13-08-2002 |
| | | | WO | 0016593 A1 | 23-03-2000 |
| US 4111850 | A | 05-09-1978 | KEINE | | |
| US 4125534 | A | 14-11-1978 | US | 4208501 A | 17-06-1980 |
| SU 474533 | A | 25-06-1975 | SU | 474533 A1 | 25-06-1975 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 专利名称(译) | 用于电致发光的新型材料 | | |
| 公开(公告)号 | EP1641894A1 | 公开(公告)日 | 2006-04-05 |
| 申请号 | EP2004740246 | 申请日 | 2004-06-24 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 科文有机半导体有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | COVION有机半导体GMBH | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | MERCK PATENT GMBH | | |
| [标]发明人 | BREUNING ESTHER<br>FALCOU AURELIE<br>HEUN SUSANNE<br>PARHAM AMIR | | |
| 发明人 | BREUNING, ESTHER<br>FALCOU, AURELIE<br>HEUN, SUSANNE<br>PARHAM, AMIR | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 H05B33/14 H01L51/30 C08G61/12 C07D209/86 C08L65/00 H01L51/50 | | |
| CPC分类号 | H01L51/0036 C08G61/124 C08G2261/1526 C08G2261/312 C08G2261/3142 C08G2261/374 C08L65/00 C09B23/145 C09B57/00 C09B69/101 C09B69/105 C09B69/109 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1466 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/5016 H05B33/14 Y02E10/549 Y02P70/521 | | |
| 优先权 | 10328627 2003-06-26 DE | | |
| 其他公开文献 | EP1641894B1 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |


摘要(译)

本发明涉及混合物和共轭聚合物，其含有桥连的咔唑结构单元和从三重态发光的结构单元。本发明的材料表现出改进的效率和降低的工作电压，因此，与不含这些单元的类似材料相比，更适合用于有机发光二极管。