

(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
24. November 2005 (24.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/111172 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 11/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005021

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Mai 2005 (10.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 023 277.6 11. Mai 2004 (11.05.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÜSING, Arne** [DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65929 Frankfurt (DE). **SCHEURICH, René** [DE/DE]; Bertha von Suttner Strasse 34, 64846 Gross-Zimmern (DE). **HEUN, Susanne** [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE). **BACH, Ingrid** [DE/DE]; Gartenstrasse 2, 65812 Bad Soden (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb. 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, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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

(54) Title: NOVEL MATERIAL MIXTURES FOR USE IN ELECTROLUMINESCENCE

(54) Bezeichnung: NEUE MATERIALMISCHUNGEN FÜR DIE ELEKTROLUMINESZENZ

(57) Abstract: The invention relates to mixtures comprising at least one polymer, additionally comprising structural units containing at least one element from the 4th main group different from carbon and additionally comprising structural units that are triplet emissives. The inventive materials are better suited to the use in phosphorescent organic light emitting diodes than comparable prior art materials..

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen, die mindestens ein Polymer enthalten, außerdem Struktureinheiten enthaltend mindestens ein Element aus der 4. Hauptgruppe ungleich Kohlenstoff und außerdem Struktureinheiten, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren. Die erfindungsgemäßen Materialien sind für den Einsatz in organischen phosphoreszierenden Leuchtdioden besser geeignet als Vergleichsmaterialien gemäß dem Stand der Technik.



WO 2005/111172 A2

Beschreibung

Neue Materialmischungen für die Elektrolumineszenz

5 Seit ca. 13 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in WO 90/13148 offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat
10 der Fa. PHILIPS N.V.) am Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen zu machen.

Eine Entwicklung, die sich seit einigen Jahren vor allem auf dem Gebiet der „Small
15 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), wodurch eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich ist. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendbarkeit sind hier insbesondere ein effizienter
20 Energieübertrag von der Matrix auf den Triplett-Emitter (und damit verbunden effiziente Lichtemission), eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige Betriebsspannung zu nennen.

In letzter Zeit gibt es zunehmend Bemühungen, sich die Vorteile aufdampfbarer
25 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 durch Mischen des Triplett-Emitters in das Polymer entstehen. Dies hat den Vorteil, dass die Verbindungen aus Lösung verarbeitet werden können und dass kein teurer und aufwändiger Aufdampfprozess wie für Devices auf Basis niedermolekularer
30 Verbindungen erforderlich ist. Das Aufbringen aus Lösung (z. B. durch hochauflösende Druckverfahren) wird langfristig deutliche Vorteile gegenüber dem heute gängigen Vakuum-Verdampfungsprozess aufweisen, v. a. hinsichtlich Skalierbarkeit, Strukturierbarkeit, Beschichtungseffizienz und Ökonomie.
35 Auch hier ist ein geeignetes Matrixmaterial notwendig, das einen effizienten Energietransfer auf den Triplett-Emitter ermöglicht und das in Verbindung mit diesem gute Lebensdauern bei niedrigen Betriebsspannungen aufweist. Trotz der in letzter Zeit auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte gibt es immer noch erhebliches Verbesserungspotenzial für entsprechende Materialien auf dem Gebiet

der löslichen Triplett-Emitter. U. a. auf folgenden Feldern ist weiterhin ein deutlicher Verbesserungsbedarf zu sehen:

- (1) Die Effizienz der Elektrolumineszenzelemente muss noch weiter verbessert werden. Dass prinzipiell eine höhere Effizienz möglich ist, zeigen die Ergebnisse von Elektrolumineszenzelementen auf Basis kleiner Moleküle.
- (2) Die Spannung der Elektrolumineszenzelemente ist noch zu hoch für hochwertige elektronische Anwendungen.
- (3) Matrixmaterialien, die mit einem Triplett-Emitter gute Ergebnisse zeigen, zeigen häufig mit anderen Emittern, selbst bei vergleichbarer Emissionsfarbe, deutlich schlechtere Ergebnisse. Es wäre wünschenswert, ein universelles Matrixmaterial zur Verfügung zu haben, das für eine Vielzahl verwendeter Triplett-Emitter und möglichst auch für mehrere oder alle Emissionsfarben gute Ergebnisse liefert. Es ist also offensichtlich, dass auf dem Gebiet der löslichen Triplett-Emitter und entsprechender geeigneter Matrixmaterialien weiterhin ein großer Verbesserungsbedarf besteht.

Überraschend wurde gefunden, dass - bisher unbekannte - Polymer-Mischungen, die bestimmte Struktureinheiten enthalten, in Kombination mit Triplett-Emittern hier deutliche Verbesserungen im Vergleich zu Mischungen gemäß dem Stand der Technik ergeben. Insbesondere sind diese Materialien geeignet, mit einer großen Breite unterschiedlicher rot und grün emittierender Triplett-Emitter effiziente Emission zu zeigen. Diese Mischungen sind daher Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

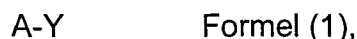
Gegenstand der Erfindung sind Mischungen (Blends), enthaltend

- (A) mindestens ein Polymer,
- (B) mindestens eine Struktureinheit, die mindestens ein Element der 4. Hauptgruppe (Gruppe 14 gemäß IUPAC) ungleich Kohlenstoff enthält, also Silicium, Germanium, Zinn und/oder Blei, und
- (C) mindestens einen Triplett-Emitter.

Die erfindungsgemäßen Mischungen liegen vorzugsweise als amorphe Mischungen vor.

Unter einem Triplett-Emitter im Sinne der Erfindung soll eine Verbindung verstanden werden, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittiert, also in der Elektrolumineszenz Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigt, bevorzugt ein metallorganischer Triplett-Emitter.

Bevorzugte Struktureinheiten, die mindestens ein Element der 4. Hauptgruppe ungleich Kohlenstoff enthalten, enthalten direkte Silicium-Silicium- oder Germanium-Germanium-Bindungen, und/oder sie enthalten mindestens eine Teilstruktur gemäß Formel (1):



wobei für die Symbole gilt:

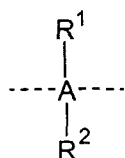
A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Si, Ge, Sn oder Pb;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, eine Vinylgruppe $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$ bzw. $-\text{CR}^4=\text{C}(\text{R}^4)_2$, eine Acetylengruppe $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bzw. $-\text{C}\equiv\text{CR}^4$ oder eine Kombination aus 2 bis 5 dieser Gruppen, wie beispielsweise eine Stilbengruppe oder eine Tolangruppe; dabei steht Y für eine monovalente oder eine bivalente Gruppe;

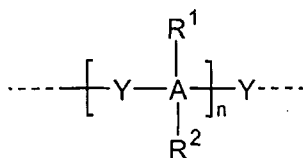
R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, OH, NO_2 , eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^5-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{Si}(\text{R}^5)_2$, $\text{Ge}(\text{R}^5)_2$, $\text{Sn}(\text{R}^5)_2$, $-\text{NR}^5-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, oder OH, $\text{N}(\text{R}^5)_2$, $\text{B}(\text{R}^5)_2$ oder $\text{Si}(\text{R}^5)_3$;

R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

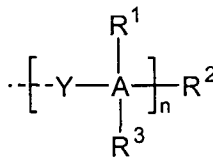
Besonders bevorzugte Struktureinheiten, die mindestens ein Element der 4. Hauptgruppe ungleich Kohlenstoff enthalten, enthalten mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (2) bis (5),



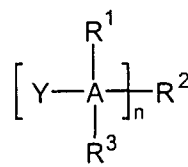
Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

wobei die Symbole A, Y, R^4 und R^5 dieselbe Bedeutung haben, wie unter Formel (1) beschrieben; dabei steht Y in den Formeln (3) und (4) für bivalente Gruppen und in Formel (5) für eine monovalente Gruppe; die weiteren Symbole haben die folgende Bedeutung:

R^1, R^2, R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, $N(R^4)_2$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R^4 substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^5)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^5$, $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$ oder $-CONR^5-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, OH oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 2 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, OH oder NO_2 ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, oder eine Kombination aus 2 bis 5 dieser Systeme, wie beispielsweise eine Stilbengruppe, eine Alkylarylgruppe oder eine Tolangruppe; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R^1, R^2 und/oder R^3 miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4; die gestrichelte Bindung stellt die Anknüpfung an das Polymer dar; sie soll hier keine Methylgruppe bedeuten.

Dabei können Polymere, die Einheiten gemäß Formel (2) enthalten, direkte Bindungen zwischen zwei oder mehreren Elementen A aufweisen.

Ein geeignetes Verhältnis der einzelnen Komponenten ist beispielsweise eine Mischung, die insgesamt 1 – 99.5 mol%, bevorzugt 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% Einheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (5) enthält und 0.1 – 95 mol%, bevorzugt 0.5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 25 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter enthält, wobei sich die Angaben auf die gesamt vorhandenen Einheiten (Blendbestandteile bzw. Wiederholeinheiten im Polymer) beziehen. Dies ist unabhängig davon, ob die Komponenten kovalent an ein Polymer gebunden oder eingemischt sind. Dabei hat sich gezeigt, dass insbesondere ein Anteil von 10 – 50 mol% Einheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (5) zu hoher Lichtemission aus dem Triplett-Emitter führen.

Bei den erfindungsgemäßen Mischungen gibt es verschiedene Ausführungsformen, bei denen die Einheiten gemäß Formel (1) und/oder der Triplett-Emitter entweder eingemischt oder kovalent an das Polymer gebunden sind. Dabei sind Einheiten gemäß den Formeln (2) bis (4) kovalent an das Polymer gebunden. Formel (5) zeigt

eingemischte Einheiten. Bei kovalenter Bindung an das Polymer kann das Element A (also das Element der 4. Hauptgruppe ungleich Kohlenstoff) entweder in die Hauptkette (Formeln 2 und 3) oder in die Seitenkette (Formel 4) des Polymers gebunden werden.

5

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome, bevorzugt weniger als 5 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise sp^3 -hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diarylether, etc. als aromatische Systeme verstanden werden. Dabei enthält ein aromatisches Ringsystem mindestens 6 C-Atome, während ein heteroaromatisches Ringsystem mindestens 2 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S, enthält und die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 beträgt.

10

15

20

25

30

35

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH_2 -Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C_1 - bis C_{40} -Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einer C_2 - C_{40} Aryl- oder Heteroarylgruppe, die je nach Verwendung monovalent oder bivalent sein kann, die noch jeweils mit den oben genannten Resten R^1 substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol,

Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol. Unter aromatischen Ringsystemen werden weiterhin insbesondere Biphenylen, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren oder cis- oder trans-Indenofluoren verstanden.

Eine Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND1, enthaltend

(A) 5 – 99.9 Gew.% mindestens eines Polymers POLY1, enthaltend 1 – 100 mol%, bevorzugt 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (4),

und außerdem

(B) 0.1 – 95 Gew.%, bevorzugt 0.5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

In der Ausführungsform BLEND1 ist der Triplett-Emitter (TRIP1) zu dem Polymer POLY1 gemischt. Die Wiederholeinheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (4) sind kovalent an das Polymer gebunden. Je nach Verknüpfung sind diese Struktureinheiten in die Hauptkette des Polymers (Formeln 2 und 3) oder in die Seitenkette (Formel 4) des Polymers eingebaut.

Eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung sind Mischungen BLEND2, enthaltend

(A) 0.5 – 99 Gew.% mindestens eines Polymers POLY2, enthaltend 0.1 – 100 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2) kovalent gebunden, und außerdem

(B) 1 – 99.5 Gew.% mindestens einer Verbindung gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formel (5), die in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, bevorzugt mit einer Glasübergangstemperatur größer 80 °C, besonders bevorzugt größer 100 °C.

Der Triplett-Emitter TRIP2 kann dabei in die Haupt- und/oder in die Seitenkette des Polymers POLY2 eingebaut werden.

Eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung sind Mischungen BLEND3,
5 enthaltend

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

(B) 1 – 99 Gew.% mindestens einer Verbindung gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formel (5), die in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden, bevorzugt mit einer Glasübergangstemperatur größer 80 °C, besonders
10 bevorzugt größer 100 °C;

und außerdem

(C) 0.1 – 95 Gew.%, bevorzugt 0.5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).
15

Die Polymere POLY1 bis POLY3 können konjugiert, teilkonjugiert oder nicht-konjugiert sein. Bevorzugt sind sie konjugiert oder teilkonjugiert.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der
20 Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. 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
25 Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, S- oder P-Atome) und/oder metallorganische Komplexe, wie beispielsweise Einheiten gemäß TRIP2
30 (Konjugation über das Metallatom), befinden. Ebenfalls als konjugiert bezeichnet wird die so genannte σ -Konjugation, also beispielsweise die Konjugation über ein Silicium-Atom. Teilkonjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die entweder in der Hauptkette längere konjugierte Abschnitte enthalten, die durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen werden, oder die in den Seitenketten
35 eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers längere konjugierte Abschnitte enthalten. Hingegen würden Einheiten, wie beispielsweise einfache Alkylenketten, (Thio)Etherbrücken, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 können außer den Einheiten gemäß Formeln (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (4) (in POLY1) und dem Triplet-Emitter TRIP2 (in POLY2) verschiedene weitere Strukturelemente enthalten. Diese können beispielsweise Struktureinheiten sein, die das Polymergrundgerüst bilden können, oder Struktureinheiten, die die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften verbessern. Solche Einheiten sind beispielsweise in WO 03/020790 und in WO 05/014689 ausführlich beschrieben.

Wenn es sich bei den Polymeren POLY1, POLY2 oder POLY3 um nicht-konjugierte Polymere handelt, kommen hierfür prinzipiell beliebige Verbindungsklassen in Frage, sofern die Polymere eine ausreichende Löslichkeit in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch aufweisen, in dem auch die anderen Blendbestandteile löslich sind, so dass alle Komponenten gemeinsam aus Lösung verarbeitet werden können.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 sind entweder Homopolymere, d. h. sie enthalten nur eine einzelne Monomerstruktur, oder es sind Copolymere. Die Copolymere können statistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Ebenso können die Polymere linear, verzweigt oder dendritisch aufgebaut sein. Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften, wie z. B. Löslichkeit, Festphasenmorphologie, etc., eingestellt werden.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 werden durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren hergestellt. Insbesondere für die Synthese konjugierter Polymere haben sich hier 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 vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist beispielsweise im Detail in WO 04/037887 beschrieben. Eine Methode zur Bildung von Silicium-Aryl-Bindungen ist in US 2003/0120124 beschrieben und besteht in der Reaktion von Aryldiazonium-Salzen mit substituierten Chlorsilanen.

Nach diesen Methoden kann auch die Synthese teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere durchgeführt werden, indem entsprechende Monomere verwendet werden, die nicht durchgängig konjugiert sind. Für teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere kommen aber auch andere Synthesemethoden in Frage, wie sie allgemein aus der Polymerchemie geläufig sind, wie beispielsweise

Polykondensationen oder kationische, anionische oder radikalische Polymerisationen, die beispielsweise über die Reaktion von Alkenen ablaufen und zu Polyethylen-Derivaten im weitesten Sinne führen, wie beispielsweise Polystyrol-Derivate, etc., die die Chromophore gegebenenfalls in den Seitenketten gebunden enthalten. Polysilane können beispielsweise gemäß der Wurtz-Synthese durch Umsetzung entsprechend substituierter Dichlorsilane mit metallischem Natrium erzeugt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht das Symbol A bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für Si oder Ge, ganz besonders bevorzugt für Si.

Weiterhin bevorzugt steht das Symbol Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann oder eine durch R^4 substituierte oder unsubstituierte Stilben- bzw. Tolangruppe, ganz besonders bevorzugt für ein aromatisches Ringsystem mit 2 bis 20 C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann.

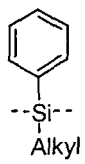
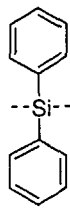
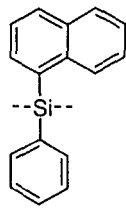
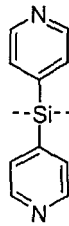
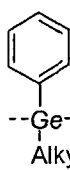
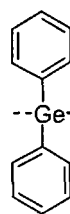
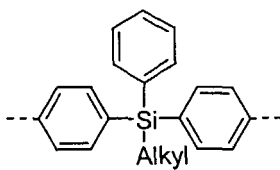
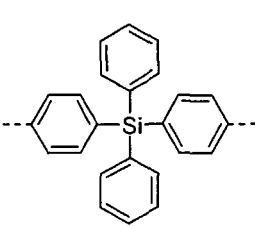

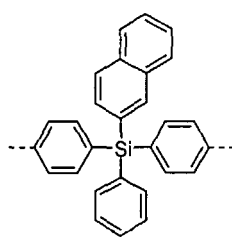
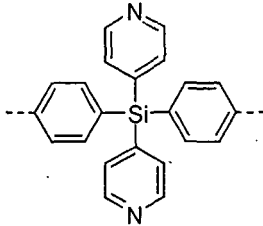
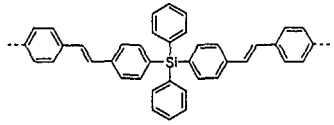
Weiterhin bevorzugt steht mindestens einer der Substituenten R^1 bis R^3 für ein aromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, das mit einem oder mehreren Substituenten R^4 substituiert sein kann; besonders bevorzugt stehen alle Substituenten R^1 bis R^3 für aromatische Ringsysteme mit jeweils 2 bis 20 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Substituenten R^4 substituiert sein können.

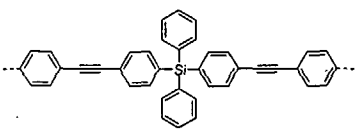
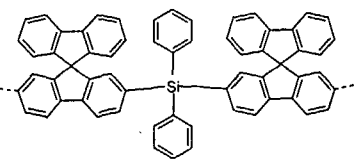
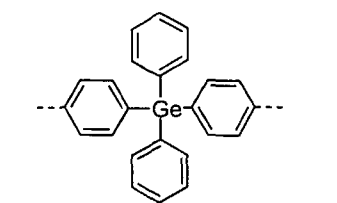
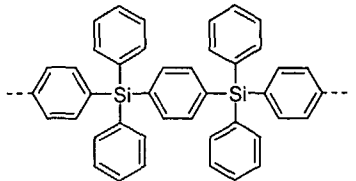
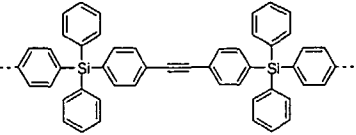
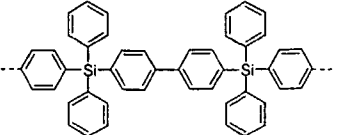
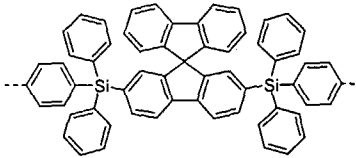
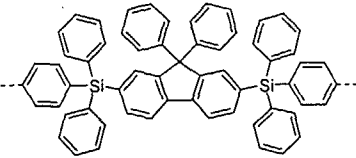
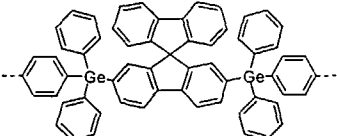
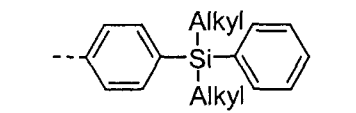

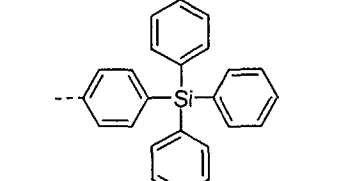
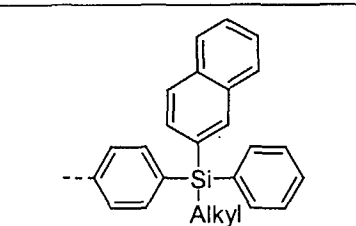
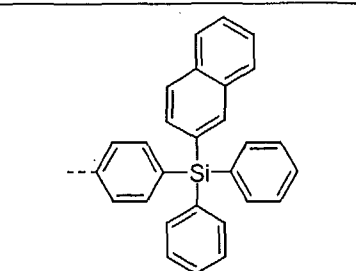
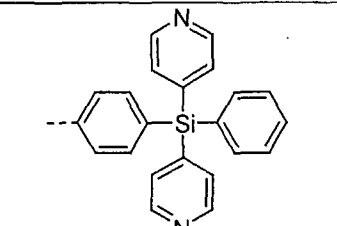
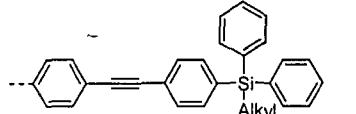
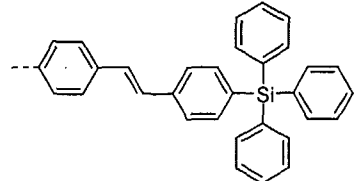
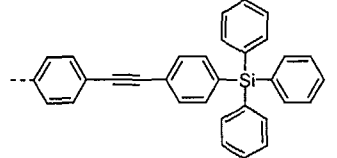
Weiterhin bevorzugt ist der Index n bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 1 oder 2.

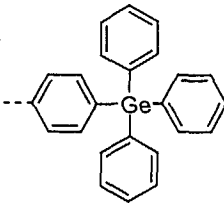
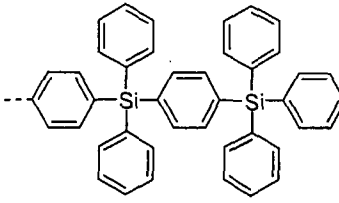
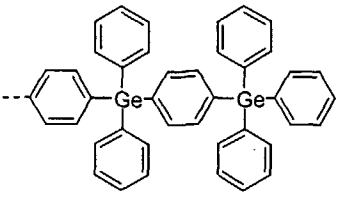
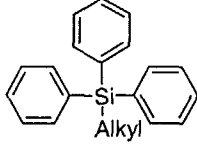
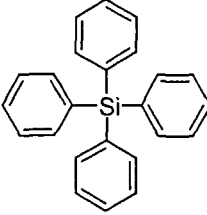
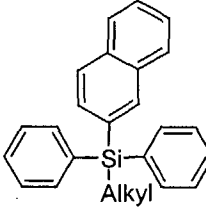
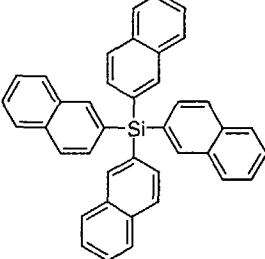
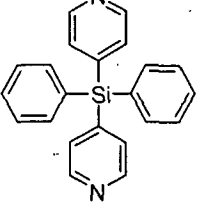
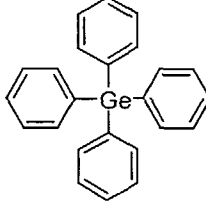
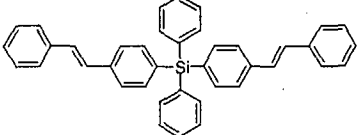
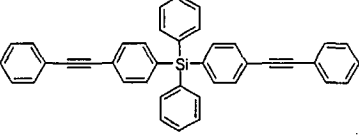
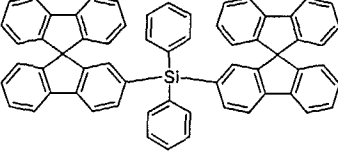
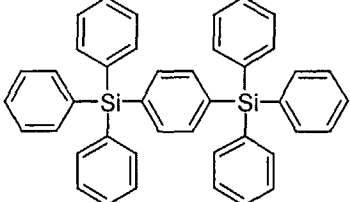
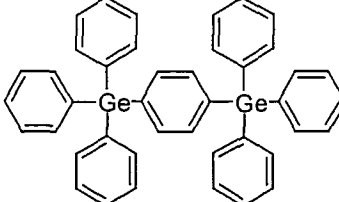
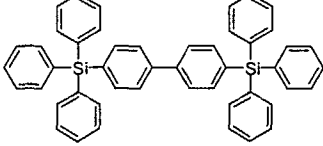
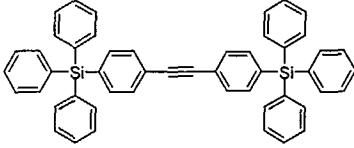
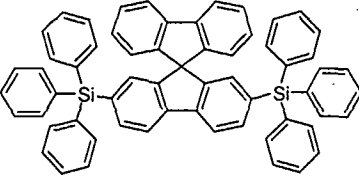
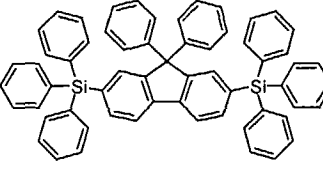
Weiterhin bevorzugt sind Einheiten gemäß Formel (2) bis (5) symmetrisch aufgebaut. Diese Bevorzugung ist aus der leichteren synthetischen Zugänglichkeit dieser Verbindungen zu begründen. Für Verbindungen gemäß Formel (2) gilt also bevorzugt $R^1 = R^2$. Für Verbindungen gemäß Formel (3) gilt bevorzugt, dass alle Y gleich zu wählen sind und dass alle $R^1 = R^2$ sind. Für Verbindungen gemäß Formel (4) gilt bevorzugt, dass $R^1 = R^2 = R^3$ ist. Für Verbindungen gemäß Formel (5) gilt bevorzugt, dass $R^1 = R^2 = R^3$ und gegebenenfalls $= Y$ ist.

Beispiele für bevorzugte Einheiten gemäß Formeln (2) bis (5) sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Beispielen (1) bis (48), wobei die gestrichelten Bindungen eine Verknüpfung im Polymer bedeuten; dabei sind die Beispiele (1) bis (6) Beispiele für die allgemeine Formel (2), die Beispiele (7) bis (21)

5 Beispiele für die allgemeine Formel (3), die Beispiele (22) bis (33) Beispiele für die allgemeine Formel (4), die Beispiele (34) bis (48) Beispiele für die allgemeine Formel (5). Alkyl steht für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette, die substituiert oder unsubstituiert sein kann und in der ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, wie für R^1 , R^2 und R^3 definiert. Potenzielle Substituenten sind wegen der besseren Übersichtlichkeit in der Regel nicht abgebildet.

		
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12

		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
		
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
		
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27
		
Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30

		
Beispiel 31	Beispiel 32	Beispiel 33
		
Beispiel 34	Beispiel 35	Beispiel 36
		
Beispiel 37	Beispiel 38	Beispiel 39
		
Beispiel 40	Beispiel 41	Beispiel 42
		
Beispiel 43	Beispiel 44	Beispiel 45
		
Beispiel 46	Beispiel 47	Beispiel 48

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass die Struktureinheiten aus den Beispielen (1) bis (48) auch unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R^4 vorhanden sein können bzw. diese auch an unterschiedliche Positionen gebunden sein können. Bei prochiralen Struktureinheiten sind alle Möglichkeiten der Taktizität bzw. der Chiralität miterfasst.

Die Struktureinheiten gemäß Formel (2) bis (4) sind kovalenter Bestandteil des Matrixpolymers POLY1. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 1 – 100 mol% dieser Wiederholeinheiten (bezogen auf alle Wiederholeinheiten im Polymer) hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist für POLY1 ein Anteil von 1 – 100 mol% Wiederholeinheiten gemäß Formel (2) bis (4). Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 5 – 80 mol% Wiederholeinheiten gemäß Formel (2) bis (4), ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 50 mol% Wiederholeinheiten gemäß Formel (2) bis (4).

Verbindungen gemäß Formel (5) sind Mischungs-Bestandteil von BLEND2 und BLEND3. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 1 – 99 Gew.% dieser Verbindungen in der Mischung hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist für BLEND2 und BLEND3 ein Anteil von 1 – 99 Gew.% Verbindungen gemäß Formel (5). Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 5 – 80 Gew.% gemäß Formel (5), ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 50 Gew.% gemäß Formel (5).

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist das Einmischen von Verbindungen gemäß Formel (5) in BLEND1. Hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 1 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (5) gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an das Polymer gebunden oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 1 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (5). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 5 – 80 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (5), ganz besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 10 – 50 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (5).

Die in BLEND1 und BLEND3 eingemischten Triplett-Emitter TRIP1, bzw. die in POLY2 (= BLEND2) einpolymerisierten Triplett-Emitter TRIP2 können aus verschiedenen metallorganischen bzw. anorganischen Substanzklassen ausgewählt werden, die bei Raumtemperatur aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können,

also Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen: 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. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, werden im Sinne dieser Anmeldung alle emittierenden Verbindungen, die diese Elemente enthalten, als Triplett-Emitter bezeichnet.

Die Triplett-Emitter TRIP1 können niedermolekulare, oligomere, dendritische oder polymere Verbindungen sein. Da diese als Mischungsbestandteil (BLEND1 bzw. BLEND3) verarbeitet werden, muss eine ausreichende Löslichkeit in geeigneten Lösemitteln (z. B. Toluol, Xylol, Anisol, THF, etc.) gegeben sein, damit die Verarbeitung aus Lösung möglich ist. Als niedermolekulare Struktureinheiten kommen verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und WO 04/026886 beschrieben sind. Als dendritische Strukturen kommen für TRIP1 bzw. TRIP3 Komplexe in Frage, wie beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 99/21935, WO 01/059030 und WO 02/066552 beschrieben sind.

Der Triplett-Emitter TRIP2 wird kovalent in die Polymerkette von POLY2 (BLEND2) eingebaut. Um den Einbau von TRIP2 in POLY2 zu ermöglichen, müssen an TRIP2 funktionelle polymerisierbare Gruppen vorhanden sein. Beispiele für entsprechende bromierte Komplexe, die als Monomere in Polykondensationen (beispielsweise gemäß SUZUKI oder gemäß YAMAMOTO) eingesetzt werden können, werden in WO 02/068435 und in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10350606.3 beschrieben.

Die erfindungsgemäße Mischung BLEND1 wird erhalten, indem dem Polymer POLY1 ein Triplett-Emitter TRIP1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäße Mischung BLEND2 wird erhalten, indem dem Polymer POLY2 eine Verbindung gemäß Formel (5) zugemischt wird.

Die erfindungsgemäße Mischung BLEND3 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 eine Verbindung gemäß Formel (5), sowie ein Triplett-Emitter TRIP1 zugemischt werden.

Es kann außerdem bevorzugt sein, in BLEND1 bis BLEND3 noch weitere konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere

oder weitere niedermolekulare Verbindungen einzumischen. Die Zugabe weiterer 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 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 einer Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so erhaltenen Blends sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Darstellung von BLEND1 bis BLEND3 erfolgt folgendermaßen: Die Einzelbestandteile werden in einem geeigneten Mischungsverhältnis zusammengegeben und in einem geeigneten Lösungsmittelsystem gelöst.

Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylole, Methylanisol, Methylnaphthalin, Chlorbenzol, cyclische Ether (z. B. Dioxan, THF, Methyldioxan), Amide (z. B. NMP, DMF) oder 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 und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur statt. Der Blend wird im Allgemeinen 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 5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 10 – 50 mol% Einheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (5) enthält und 0.1 – 95 mol%, bevorzugt 0.5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 25 mol% TRIP1 und/oder TRIP2 enthält, wobei sich die Angaben auf die gesamt vorhandenen Einheiten (Blendbestandteile bzw. Wiederholeinheiten im Polymer) beziehen. Dies ist unabhängig davon, ob die Komponenten kovalent an ein Polymer gebunden oder eingemischt sind.

Die erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND3 weisen gegenüber dem Stand der Technik folgende überraschende Vorteile auf:

- Die Effizienz der Lichtemission des Triplett-Emitters ist in erfindungsgemäßen Mischungen BLEND1 bis BLEND3 besser im Vergleich zu Mischungen gemäß Stand der Technik.

- Die Spannungen für den Betrieb der Leuchtdiode sind im Vergleich zum Stand der Technik niedriger.
- Mit Hilfe der neuartigen Mischungen sind effiziente Triplett-Devices aus Lösung für eine große Bandbreite roter und grüner Triplett-Emitter möglich. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da gemäß Stand der Technik für die einzelnen Farben (und teilweise selbst für verschiedene Emitter vergleichbarer Farbe) im Allgemeinen spezifische Matrices benötigt werden.

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

Die Mischungen BLEND1 bis BLEND3 können in PLEDs verwendet werden, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterialien (= emittierende Materialien). 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 WO 04/037887 ausführlich beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Mischung BLEND1 bis BLEND3 in einer PLED als Elektrolumineszenzmaterial.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten, bevorzugt eine Emissionsschicht, mindestens eine erfindungsgemäße Mischung BLEND1, BLEND2 und/oder BLEND3 enthält.

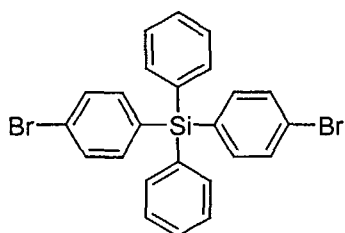
Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Mischungen BLEND1 bis BLEND3 in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare Optik, Frequenzverdopplung (Up-conversion), organische optische Detektoren, organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs) oder

auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Auch diese sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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

Beispiele

Beispiel 1: Synthese von Herstellung von 4,4'-Dibromtetraphenylsilan (Monomer Si1)

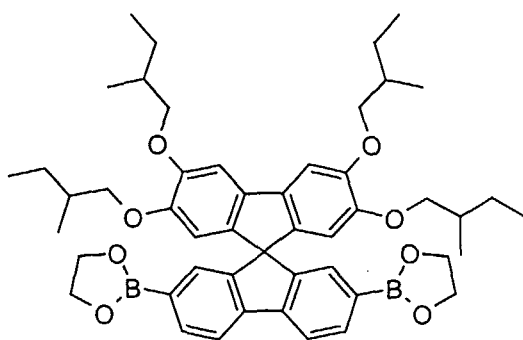


Si1

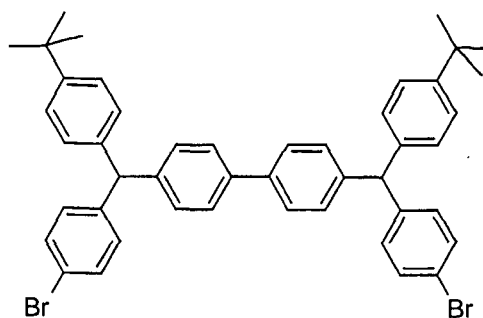
In einem ausgeheizten 1000 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer, Rührkern, Argon-Überlagerung und Tropftrichter wurden 33.9 g (144 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 300 mL absolutem THF gelöst und auf -75°C gekühlt. Es wurden 90 mL (144 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexanfraktion) innerhalb von 30 Minuten zugetropft, anschließend wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurden bei -75°C 15.3 mL (18.3 g, 72 mmol) Diphenyldichlorsilan in 60 mL THF zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Das Lösemittel wurde entfernt, der Rückstand in Dichlormethan suspendiert und filtriert. Das Lösemittel wurde vom Filtrat entfernt, und das Produkt wurde zweimal aus Butanol und zweimal aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Man erhielt 16.8 g (47 % d. Th.) in einer Reinheit von 99.9 % gemäß HPLC. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 7.51 (m, 8H), 7.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H), 7.38 (m, 8H).

Beispiel 2: Synthese der Co-Monomere für die Polymere

Die Synthese der weiteren verwendeten Co-Monomere ist in WO 02/077060 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben. Das im Folgenden verwendete Monomer **M1** sei hier der Übersichtlichkeit halber nochmals abgebildet:



M1



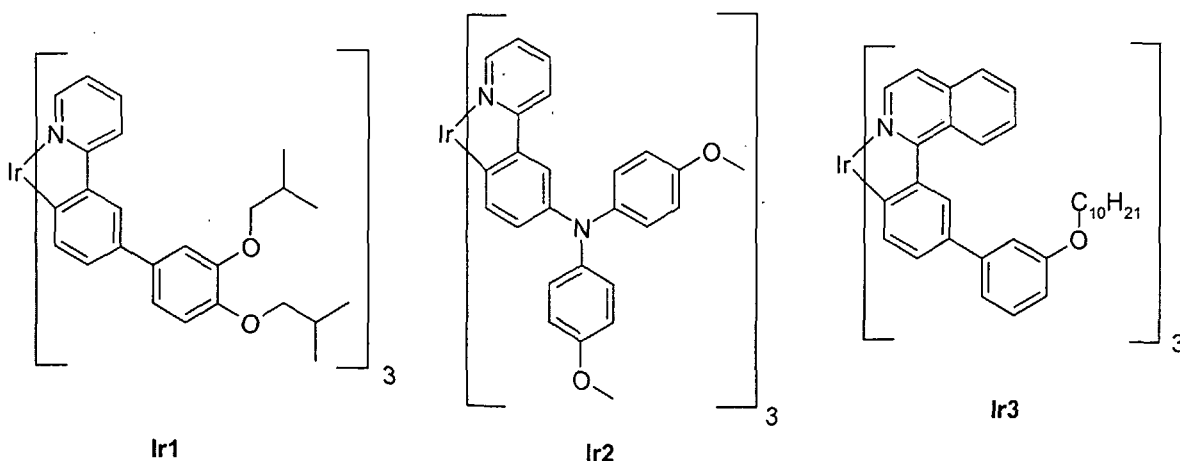
M2

Beispiel 3: Synthese von Polymer P1 (POLY1)

Die Synthese erfolgte gemäß dem in WO 03/048224 beschriebenen Verfahren. Es wurden eingesetzt: 1.6013 g (2 mmol) Monomer **M1**, 0.9886 g (2 mmol) Monomer **Si1** und 2.03 g (2.2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat in 19 mL Dioxan, 6 mL Toluol und 12 mL H₂O. Als Katalysator wurden verwendet: 0.45 mg Pd(OAc)₂ und 3.65 mg P(o-tolyl)₃. Nach Aufarbeitung wurden 1.44 g Polymer erhalten, das ein Molekulargewicht M_n 57000 und M_w 192000 aufwies (GPC in THF mit Polystyrol-Standard). Die Synthese des Polymers **P2** erfolgte entsprechend.

Beispiel 4: Struktureinheiten TRIP1 zur Verwendung in Blends

Bei den hier beispielhaft verwendeten Verbindungen **TRIP1** handelt es sich um Derivate von tris-(Phenylpyridyl)iridium(III). Die Synthese dieser Verbindungen ist in WO 02/081488 und WO 04/026886 beschrieben. Zur Übersicht sind die hier verwendeten Iridium-Komplexe im Folgenden nochmals abgebildet:



Beispiel 5: Herstellung der Blends

Die Herstellung der Mischungen 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 der Mischung (nochmaliges Ausfällen der Feststoffanteile) direkt verarbeitet.

5

Beispiel 6: Herstellung der polymeren Leuchtdioden (PLEDs)

Wie PLEDs dargestellt werden können, ist in WO 04/037887 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben.

10

Beispiel 7: Device-Beispiele

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über verschiedene Blends aus Polymeren, wobei jeweils noch die Zusammensetzung der Polymere aufgeführt ist, und Triplettemittern.

Blend	Polymer	Polymer- zusammensetzung	Triplettemitter ^a	Max. Eff.	U @ 100 cd/m ²	CIE x/y ^b	Lebens- dauer (100) ^c
Blend 1	P1	50% Si1, 50% M1	8% Ir1	20.7 cd/A	6.9 V	0.39 / 0.58	700 hrs
Blend 2	P1	50% Si1, 50% M1	20% Ir1	23.4 cd/A	5.3 V	0.39 / 0.58	2000 hrs
Blend 3	P1	50% Si1, 50% M1	8% Ir2	4.21 cd/A	10.5 V	0.60 / 0.40	100 hrs
Blend 4	P1	50% Si1, 50% M1	20% Ir2	10.8 cd/A	6.6 V	0.62 / 0.38	
Blend 5	P2	10% Si1, 80% M1, 10% M2	20% Ir2	9.0 cd/A	5.3 V	0.62 / 0.38	64 hrs
Blend 6	P1	50% Si1, 50% M1	8% Ir3	3.78 cd/A	8.1 V	0.68 / 0.32	90 hrs
Blend 7	P1	50% Si1, 50% M1	20% Ir3	3.17 cd/A	9.0 V	0.68 / 0.32	110 hrs
Blend 8	P2	10% Si1, 80% M1, 10% M2	8% Ir3	4.69 cd/A	4.8 V	0.68 / 0.32	1700 hrs

Tabelle 1: Deviceergebnisse mit erfindungsgemäßen Blends

^a Die Konzentration des Triplettemitters in der Matrix ist angegeben in Gew.%, d. h. 20% Triplettemitter in Polymer P1 bzw. P2 bedeuten 20 Gewichtsanteile Emitter und 80 Gewichtsanteile P1

^b CIE-Koordinaten: Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage von 1931

^c Die Lebensdauer wurde mit einem Beschleunigungsfaktor von 2 auf eine einheitliche Anfangsleuchtdichte von 100 cd/m² extrapoliert.

Patentansprüche

1. Mischungen (Blends), enthaltend

(A) mindestens ein Polymer,

(B) mindestens eine Struktureinheit, die mindestens ein Element der 4.

Hauptgruppe (Gruppe 14 gemäß IUPAC) ungleich Kohlenstoff enthält, und

(C) mindestens einen Triplett-Emitter.

2. Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die

Struktureinheit, die mindestens ein Element der 4. Hauptgruppe ungleich

Kohlenstoff enthält, direkte Silicium-Silicium- oder Germanium-Germanium-

Bindungen und/oder mindestens eine Teilstruktur gemäß Formel (1) enthält:

A-Y Formel (1),

wobei für die Symbole gilt:

A ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Si, Ge, Sn oder Pb;

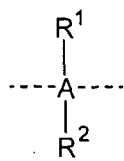
Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann, eine Vinylgruppe $-CR^4=CR^4-$ bzw. $-CR^4=C(R^4)_2$, eine Acetylen-Gruppe $-C\equiv C-$ bzw. $-C\equiv CR^4$ oder eine Kombination aus 2 bis 5 dieser Gruppen; dabei steht Y für eine monovalente oder eine bivalente Gruppe;

R^4 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, CN, OH, NO_2 , eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $-R^5C=CR^5-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^5)_2$, $Ge(R^5)_2$, $Sn(R^5)_2$, $-NR^5-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, OH oder NO_2 ersetzt sein können, eine Aryl-, Heteroaryl- oder Aryloxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere Reste R^5 substituiert sein können, oder OH, $N(R^5)_2$, $B(R^5)_2$ oder $Si(R^5)_3$;

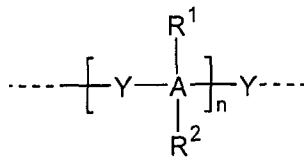
R^5 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

3. Mischungen gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die

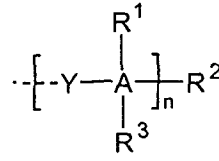
Struktureinheit enthaltend ein Element der 4. Hauptgruppe ungleich Kohlenstoff mindestens eine Struktureinheit gemäß den Formeln (2) bis (5) enthält,



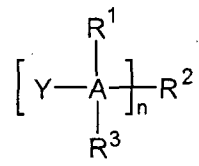
Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5)

wobei die verwendeten Symbole A, Y, R⁴ und R⁵ dieselbe Bedeutung haben, wie unter Anspruch 2 beschrieben; dabei steht Y in den Formeln (3) und (4) für bivalente Gruppen und in Formel (5) für eine monovalente Gruppe; die weiteren Symbole haben die folgende Bedeutung:

R¹, R², R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, CN, N(R⁴)₂, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R⁴ substituiert sein kann, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R⁵C=CR⁵-, -C≡C-, Si(R⁵)₂, Ge(R⁵)₂, Sn(R⁵)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR⁵, -O-, -S-, -NR⁵- oder -CONR⁵- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, OH oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches bzw. heteroaromatisches Ringsystem oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 2 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, OH oder NO₂ ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere Reste R⁴ substituiert sein kann, oder eine Kombination aus 2 bis 5 dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R¹, R² und/oder R³ miteinander ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4; die gestrichelte Bindung stellt die Anknüpfung an das Polymer dar.

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

(A) 5 – 99.9 Gew.% mindestens eines Polymers POLY1, enthaltend 1 – 100 mol% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (4); und

(B) 0.1 – 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).

5. Mischungen BLEND1 gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Struktureinheiten gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formel (2) bis (4) im Polymer POLY1 im Bereich von 5 – 80 mol% liegt.

6. Mischungen BLEND2 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend
- (A) 0.5 – 99 Gew.% mindestens eines Polymers POLY2, enthaltend 0.1 – 100 mol% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP2) kovalent gebunden; und
- (B) 1 – 99.5 Gew.% mindestens einer Verbindung gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formel (5), die in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden.
7. Mischungen BLEND3 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend
- (A) 0.5 – 98.5 Gew.% mindestens eines Polymers POLY3;
- (B) 1 – 99 Gew.% mindestens einer Verbindung gemäß Formel (1), bzw. gemäß Formel (5), die in der Lage ist, bei Raumtemperatur glasartige Schichten zu bilden; und
- (C) 0.1 – 95 Gew.% eines oder mehrerer Triplett-Emitter (TRIP1).
8. Mischungen BLEND2 oder BLEND3 gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil Verbindungen gemäß Formel (5) im Blend im Bereich von 5 – 80 Gew.% liegt.
9. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere POLY1 bis POLY3 konjugiert oder teilkonjugiert sind.
10. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 außer den Einheiten gemäß Formeln (1), bzw. gemäß Formeln (2) bis (4) (in POLY1) und dem Triplett-Emitter TRIP2 (in POLY2) weitere Strukturelemente enthalten.
11. Mischungen gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Struktureinheiten das Polymergrundgerüst bilden oder die Ladungsinjektions- und/oder Ladungstransporteigenschaften verbessern.
12. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass A gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für Si oder Ge steht.

13. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Y gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für ein aromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R^4 substituiert sein kann oder eine durch R^4 substituierte oder unsubstituierte Stilben- bzw. Tolangruppe steht.
14. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Substituenten R^1 bis R^3 ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen darstellt, das mit einem oder mehreren Substituenten R^4 substituiert sein kann.
15. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3 ist.
16. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (2) bis (5) symmetrisch aufgebaut sind.
17. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (2) bis (5) aus den Beispielen (1) bis (48) ausgesucht sind.
18. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen gemäß Formel (5) in BLEND1 eingemischt werden.
19. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter mindestens ein Atom aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten.
20. Mischungen gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter d- und/oder f-Übergangsmetalle enthalten.
21. Mischungen gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplett-Emitter mindestens ein Element der Gruppe 8 bis 10 enthalten.

22. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass in BLEND1 bis BLEND3 noch weitere konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere und/oder weitere niedermolekulare Verbindungen eingemischt werden.

5

23. Verwendung einer Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 in einer organischen elektronischen Vorrichtung.

10

24. Organische elektronische Vorrichtung mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 enthält.

15

25. Organische elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische Leuchtdioden (PLED), organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare optische Vorrichtungen, Vorrichtungen zur Frequenzverdopplung, organische optische Detektoren, organische Feld-Quench-Devices oder organische Laserdioden (O-Laser) handelt.

专利名称(译)	用于电致发光的新型材料混合物		
公开(公告)号	EP1745113A2	公开(公告)日	2007-01-24
申请号	EP2005759201	申请日	2005-05-10
申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
当前申请(专利权)人(译)	MERCK PATENT GMBH		
[标]发明人	BUSING ARNE SCHEURICH RENE HEUN SUSANNE BACH INGRID		
发明人	BÜSING, ARNE SCHEURICH, RENÉ HEUN, SUSANNE BACH, INGRID		
IPC分类号	C09K11/06 C07F5/00 C09B23/14 C09B57/00 C09K11/00 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C07F5/003 C09B23/148 C09B57/007 C09K2211/1433 C09K2211/185 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0052 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5016 Y02E10/549 Y10S428/917		
优先权	102004023277 2004-05-11 DE		
其他公开文献	EP1745113B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含至少一种聚合物的混合物，所述聚合物另外包含含有至少一种来自不同于碳的第四主族的元素的结构单元，并且另外包含三重发射的结构单元。与可比较的现有技术材料相比，本发明的材料更适合用于磷光有机发光二极管。