

(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
21. Februar 2008 (21.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/019744 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 61/00 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)
C08G 61/02 (2006.01) C08G 83/00 (2006.01)
C08G 61/10 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/006383

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2007 (18.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 038 683.3 17. August 2006 (17.08.2006) DE

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

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTE, Niels [DE/DE]; Frankfurter Strasse 69, 65779 Kelkheim (DE). SCHEURICH, René, Peter [DE/DE]; Bertha-von-Sutner-Strasse 34, 64846 Gross-Zimmern (DE). PAN, Junyou [CN/DE]; Sigmund-Freud-Strasse 105, 60435 Frankfurt (DE).

(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, LV, MC, MT, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht



WO 2008/019744 A1

(54) Title: CONJUGATED POLYMERS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: KONJUGIERTE POLYMERE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to conjugated polymers and to dendrimers comprising dihydrophenanthrene structural units, to processes for their preparation and to their use in electronic components, especially in polymeric organic light-emitting diodes, to monomers for their preparation, and to components and light-emitting diodes comprising such polymers and dendrimers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere und Dendrimere enthaltend Dihydrophenanthren-Struktureinheiten, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in elektronischen Bauteilen, insbesondere in polymeren organischen Leuchtdioden, Monomere zu ihrer Herstellung, sowie solche Polymere und Dendrimere enthaltende Bauteile und Leuchtdioden.

Konjugierte Polymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere und Dendrimere
enthaltend Dihydrophenanthren-Struktureinheiten, Verfahren zu ihrer
Herstellung sowie ihre Verwendung in elektronischen Bauteilen,
insbesondere in polymeren organischen Leuchtdioden, Monomere zu
ihrer Herstellung, sowie solche Polymere und Dendrimere enthaltende
Bauteile und Leuchtdioden.

10

Konjugierte Polymere werden zur Zeit intensiv als vielversprechende
Materialien in PLEDs (Polymer Light Emitting Diodes) untersucht. Ihre
einfache Verarbeitung im Gegensatz zu SMOLEDs (Small Molecule
Organic Light Emitting Diodes) verspricht eine kostengünstigere
15 Herstellung von entsprechenden Leuchtdioden.

Da PLEDs meist nur aus einer lichtemittierenden Schicht bestehen,
werden Polymere benötigt die sämtliche Funktionen einer OLED
(Ladungsinjektion, Ladungstransport, Rekombination) in sich vereinigen
20 können. Daher werden während der Polymerisation unterschiedlichste
Monomere eingesetzt, die entsprechende Funktionen übernehmen.

SMOLEDs sind im Gegensatz zu PLEDs aus mehreren Schicht
aufgebaut, welche die verschiedenen Funktionen erfüllen. Auch hier tritt
25 eine lichtemittierende Schicht auf, welche den Emitter enthält.

Bei PLEDs werden für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben
üblicherweise bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere
einpolymerisiert (vgl. z.B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO
30 02/077060). So ist dann in der Regel – ausgehend von einem blau
emittierenden Grundpolymer ("backbone") – die Erzeugung der beiden
anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

Die wichtigsten Kriterien einer OLED sind Effizienz, Farbe, Lebensdauer
35 und Prozessierbarkeit. Diese Eigenschaften werden maßgeblich durch die
Kombination von Backbone und Emitter bestimmt.

Die Lebensdauer hängt von der Backbonestabilität ab, welche wiederum durch den Ladungsträgertransport, insbesondere den Elektronentransport, beeinflusst wird.

5

Gemäß dem Stand der Technik werden heute vor allem konjugierte Polymere auf Basis von Fluorenen, Indenofluorenen, Spirobifluorenen, Phenanthrenen und Dihydrophenanthrenen synthetisiert, um blau lumineszierende organische Leuchtdioden herstellen zu können. Dabei finden zunehmend Zweischichtaufbauten Akzeptanz, bei denen eine Emissionsschicht auf eine Injektionsschicht aufgebracht ist.

10

Polymere enthaltend Dihydrophenanthrene werden z.B. in der WO 05/14689 A2 und der EP 1 074 600 A2 beschrieben.

15

Die oben beschriebenen Systeme weisen jedoch Mängel in Bezug auf die folgenden Parameter bzw. Eigenschaften auf:

- Die Lebensdauer der blau emittierenden Polymere ist bei weitem noch nicht ausreichend für eine Verwendung in Massenprodukten.
- Die Effizienz der nach dem Stand der Technik hergestellten Polymere ist zu niedrig.
- Die Betriebsspannungen sind für die in Frage kommenden Anwendungen zu hoch.
- Die Materialien erleiden häufig während des Betriebes eine Verschiebung der Emissionscharakteristik.
- Die Materialien sind im Herstellungsprozess für OLEDs oft nur schwer prozessierbar, und führen beispielsweise bei Verarbeitung in Lösung (z.B. Inkjet-printing) zu einer Erhöhung der Viskosität.

20

25

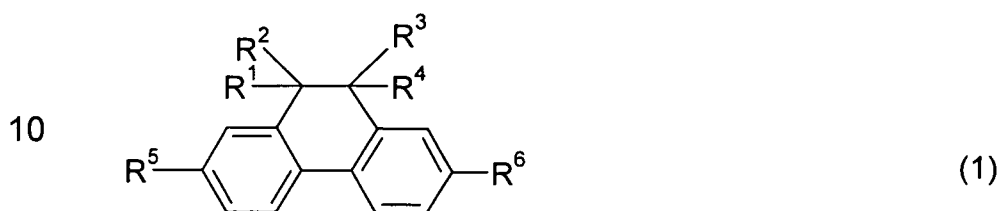
30

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Polymere enthaltend Dihydrophenanthreneinheiten gemäß der vorliegenden Erfindung eine deutlich bessere Farbstabilität, sowie eine deutlich verbesserte Elektronenstabilität und dadurch bedingt einen niedrigeren

35

Betriebsspannungsanstieg zeigen. Dadurch kann die Lebensdauer der Polymere in PLEDs deutlich gesteigert werden.

5 Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte Polymere und Dendrimere, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine oder mehrere Einheiten gemäß Formel (1) enthalten



worin

15 R^{1-4} bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O oder O-CO-O ersetzt sein können, und wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt

20 sein können, oder eine Aryl-, Aralkyl-, Aralkenyl-, Aralkinyl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, welche auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehr Reste R^{1-4} miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, welches auch mit

25 dem Dihydrophenanthrengerüst ein kondensiertes oder spiroverknüpftes Ringsystem bilden kann, wobei mindestens zwei der Reste R^{1-4} von H verschieden sind,

30 $R^{5,6}$ eine Verknüpfung in Polymer oder Dendrimer oder eine reaktive Gruppe bedeuten, die für eine Polymerisationsreaktion geeignet ist.

35 Die Verknüpfung der Einheiten der Formel (1) zu benachbarten Einheiten in den erfindungsgemäßen Polymeren kann entlang der Polymerhauptkette oder auch in der Polymerseitenkette erfolgen.

Vorzugsweise sind drei, besonders bevorzugt alle vier Reste R^{1-4} von H verschieden.

5 Besonders bevorzugte Reste R^{1-4} sind geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt 1 bis 18 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl mit 5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 C-Atomen, oder gegebenenfalls substituiertes Alkylaryl, Arylalkyl mit 5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 C-Atomen.

10 Ferner bevorzugt sind Einheiten der Formel (1), worin zwei oder mehr Reste R^{1-4} , besonders bevorzugt die beiden Reste R^1 und R^2 und/oder die beiden Reste R^3 und R^4 , ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden. Bevorzugte Ringsysteme dieser Art sind die unten genannten Aryl- und Heteroarylgruppen. Die Ringsysteme können auch mit dem Dihydrophenanthrengerüst aus Formel (1) kondensiert oder spiroverknüpft sein. Bevorzugte Verbindungen dieser Art sind z.B. solche, worin die beiden Reste R^1 und R^2 oder die beiden Reste R^3 und R^4 eine optional substituierte Fluorengruppe bilden, die über ihre 9-Position mit der 9- oder 10-Position des Dihydrophenanthrengerüsts in Formel (1) spiroverknüpft ist.

25 Ganz besonders bevorzugte Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffreste sind C_1 - C_{40} Alkyl, C_2 - C_{40} Alkenyl, C_2 - C_{40} Alkynyl, C_3 - C_{40} Allyl, C_4 - C_{40} Alkyldienyl, C_4 - C_{40} Polyenyl, C_6 - C_{40} Aryl, C_6 - C_{40} Alkylaryl, C_6 - C_{40} Arylalkyl, C_6 - C_{40} Heteroaryl, C_3 - C_{40} Cycloalkyl und C_3 - C_{40} Cycloalkenyl. Besonders bevorzugt sind C_1 - C_{22} Alkyl, C_2 - C_{22} Alkenyl, C_2 - C_{22} Alkynyl, C_3 - C_{22} Allyl, C_4 - C_{22} Alkyldienyl, C_6 - C_{12} Aryl, C_6 - C_{20} Arylalkyl und C_6 - C_{20} Heteroaryl.

30 Bevorzugte Alkylgruppen sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Cyclopropyl, n-Butyl, Isobutyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, Cyclobutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, 1,1,5-Trimethylheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, Dodecanyl, Trifluoromethyl, Perfluoro-n-butyl, 2,2,2-
35 Trifluoroethyl, Perfluorooctyl und Perfluorohexyl.

Bevorzugte Alkenylgruppen sind beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl und Cyclooctenyl.

- 5 Bevorzugte Alkinylgruppen sind beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl und Octinyl.

- 10 Arylgruppen können monocyclisch oder polycyclisch sein, d.h. sie können einen Ring (beispielsweise Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (beispielsweise Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (beispielsweise Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte Arylgruppen.

- 15 Bevorzugte Arylgruppen sind beispielsweise Phenyl, Biphenyl, Triphenyl, [1,1':3',1'']Terphenyl-2'-yl, Naphthyl, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Fluoren, Inden, Indenofluoren und Spirobifluoren.

- 20 Bevorzugte Heteroarylgruppen sind beispielsweise 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 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 und 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin und 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, 30 Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, 35 Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzo-

thiophen, Benzothiadiazothiophen oder Kombinationen dieser Gruppen. Die Heteroarylgruppen können auch mit Alkyl, Alkoxy, Thioalkyl, Fluor, Fluoralkyl oder weiteren Aryl- oder Heteroarylgruppen substituiert sein.

5 Die Gruppen R¹⁻⁴ weisen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten L auf, welche vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Silyl, Sulfo, Sulfonyl, Formyl, Keto, Amin, Imin, Nitril, Mercapto, Nitro, Halogen, Phosphinoxid, C₁₋₁₂ Alkyl, C₁₋₁₂ Fluoralkyl, C₆₋₁₂ Aryl oder Kombinationen dieser Gruppen.

10

Bevorzugte Substituenten L sind beispielsweise löslichkeitsfördernde Gruppen, wie Alkyl, elektronenziehende Gruppen, wie Fluor, Nitro oder Nitril, oder Substituenten zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_g) im Polymer, insbesondere voluminöse Gruppen wie z.B. t-Butyl oder

15

Weitere bevorzugte Substituenten L sind beispielsweise F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR₂, -C(=O)X, -C(=O)R, -NR₂, -P(O)R₂, gegebenenfalls substituiertes Silyl, Aryl mit 4 bis 40,

20

vorzugsweise 6 bis 20 C Atomen, und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Fluoralkyl mit 1 bis 22 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome gegebenenfalls durch F oder Cl ersetzt sein können. X bedeutet Halogen. R bedeutet bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl- oder

25

Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O oder O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine optional substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis

30

Die Begriffe "Alkyl", "Aryl", "Heteroaryl" etc. umfassen auch mehrbindige Gruppen, beispielsweise Alkylen, Arylen, Heteroarylen etc.

35

"Halogen" bedeutet F, Cl, Br oder I.

"Konjugierte Polymere" im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette, aber auch Polymere mit Einheiten wie beispielsweise meta-verknüpftes Phenylen sollen im Sinne dieser Erfindung als konjugierte Polymere gelten. "Hauptsächlich" meint, dass natürlich (unwillkürlich) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldungstext ebenfalls als "konjugiert" bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten, Arylphosphinoxideinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d.h. Konjugation über N-, O-, P- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d.h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Analoges gilt für konjugierte Dendrimere.

Unter dem Begriff "Dendrimer" soll hier 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 erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum als auch die Monomere beliebige 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 von M. Fischer und F. Vögtle (*Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 885) beschrieben ist.

Die Einheiten gemäß Formel (1) können erfindungsgemäß in die Haupt- oder in die Seitenkette des Polymers eingebaut werden. Bei Einbau in die Seitenkette besteht die Möglichkeit, dass die Einheit gemäß Formel (1) in Konjugation mit der Polymerhauptkette steht oder dass sie nicht-konjugiert zur Polymerhauptkette ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Einheit gemäß Formel (1) in Konjugation mit der Polymerhauptkette. Dies kann

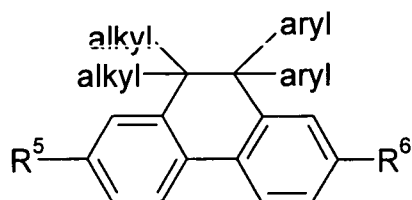
einerseits dadurch erreicht werden, dass diese Einheit in die Hauptkette
 des Polymers so eingebaut wird, dass dadurch die Konjugation des
 Polymers, wie oben beschrieben, erhalten bleibt. Andererseits kann diese
 Einheit auch in die Seitenkette des Polymers so verknüpft werden, dass
 5 eine Konjugation zur Hauptkette des Polymers besteht. Dies ist
 beispielsweise der Fall, wenn die Verknüpfung mit der Hauptkette nur
 über sp^2 -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch über sp -hybridisierte)
 Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt
 sein können, erfolgt. Erfolgt die Verknüpfung jedoch durch Einheiten, wie
 10 beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Ester, Amide oder
 Alkylketten, so ist die Struktureinheit gemäß Formel (1) als nicht-
 konjugiert zur Hauptkette definiert.

Die Anknüpfung der Einheiten der Formel (1) an die Hauptkette kann
 15 direkt oder über eine oder mehrere zusätzliche Einheiten erfolgen.
 Bevorzugte Einheiten zur Verknüpfung sind optional substituierte,
 geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylengruppen, Alkenylengruppen
 oder Alkinyngruppen, insbesondere optional substituierte C=C-
 Doppelbindungen, C≡C-Dreifachbindungen oder aromatische Einheiten,
 20 weitere zu Formel (1) identische oder verschiedene Di- und
 Triarylaminoeinheiten, Arylvinyleinheiten oder Arylenethinyl-
 einheiten. Bevorzugt ist eine Verknüpfung in Konjugation zur Hauptkette.

Die Reste R^{1-4} in Formel (1) sind vorzugsweise ausgewählt aus den oben
 25 genannten Gruppen.

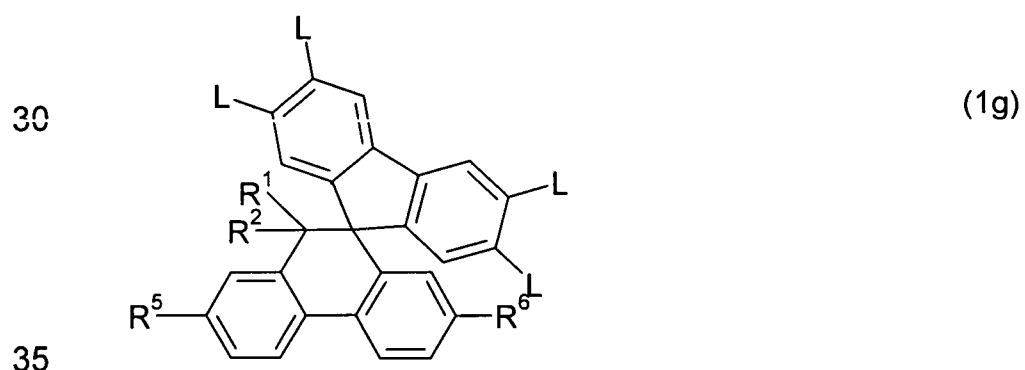
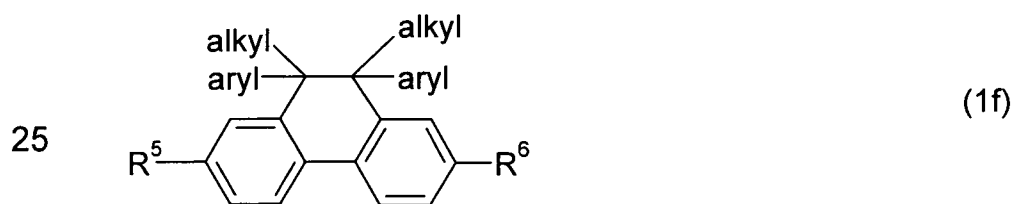
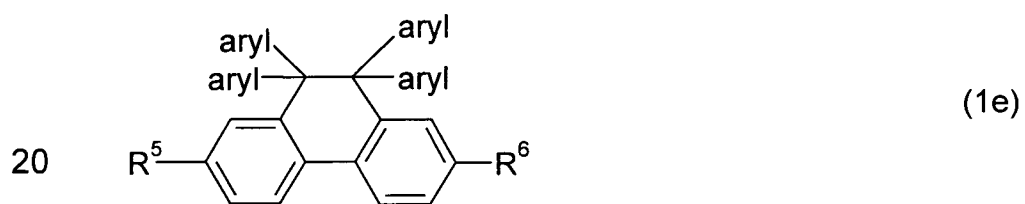
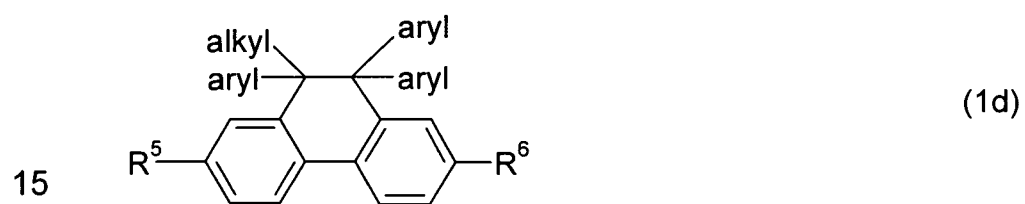
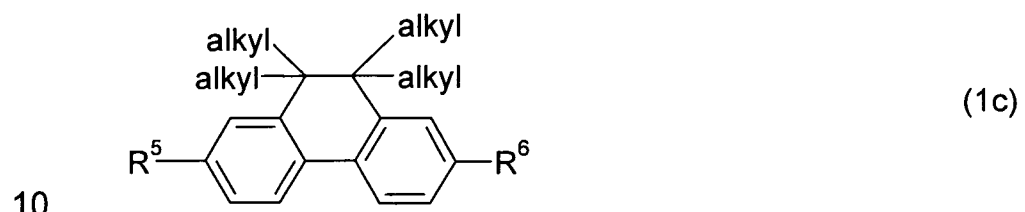
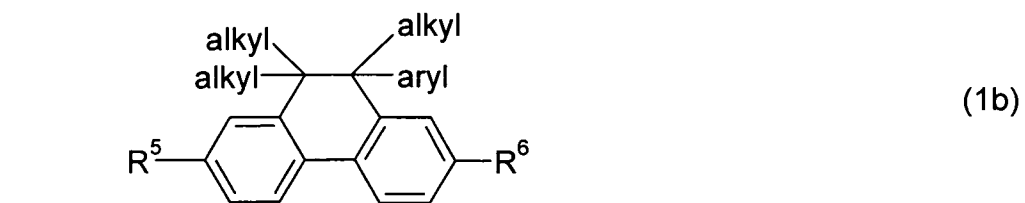
Besonders bevorzugt sind Struktureinheiten ausgewählt aus den
 folgenden Unterformeln:

30



(1a)

35



worin R^1 , R^2 , R^5 und R^6 die in Formel (1) angegebene Bedeutung besitzen, "alkyl" bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, "aryl" bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen optional
5 substituierten Arylrest mit 5 bis 20 C-Atomen oder Heteroarylrest mit 3 bis 20 C-Atomen bedeutet, und L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen Substituent wie oben angegeben bedeutet.

Die Struktureinheiten der Formel (1) sind gut und in hohen Ausbeuten
10 zugänglich.

Die erfindungsgemäßen konjugierten Polymere und Dendrimere enthalten vorzugsweise mindestens 1 mol%, besonders bevorzugt 10 bis 100 mol%, und insbesondere 10 bis 99 mol% einer oder mehrerer Einheiten der
15 Formel (1).

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die neben Einheiten gemäß Formel (1) noch weitere Strukturelemente enthalten und somit als Copolymere zu bezeichnen sind. Die weiteren Struktureinheiten sind zwar notwendig zur Synthese der erfindungsgemäßen Copolymere, sie sind allerdings nicht selbst Gegenstand der vorliegenden Erfindung und sind somit durch Zitat zu beschreiben. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreichen Auflistungen in der WO 02/077060, der WO
20 2005/014689 und die in diesen Schriften aufgeführten Zitate verwiesen. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

Gruppe 1: Struktureinheiten, welche das Polymer-Grundgerüst
30 darstellen.

Gruppe 2: Struktureinheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen.

35 Gruppe 3: Struktureinheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen.

Gruppe 4: Struktureinheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 2 und Gruppe 3 aufweisen.

5 Gruppe 5: Struktureinheiten, welche die Morphologie und/oder die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen.

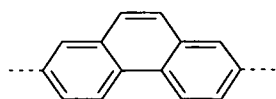
10 Gruppe 6: Struktureinheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann.

Gruppe 7: Struktureinheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern.

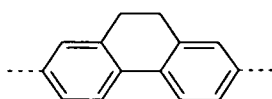
15 Geeignete und bevorzugte Einheiten für die oben genannten Gruppen werden im Folgenden beschrieben.

Gruppe 1 - Struktureinheiten, welche das Polymer-Grundgerüst darstellen: Bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind neben den Einheiten der Formel
20 (1) insbesondere solche, die aromatische oder carbocyclische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten. Geeignete und bevorzugte Einheiten sind unter anderem Fluoren-Derivate, wie z.B. in der EP 0842208, der WO 99/54385, der WO 00/22027, der WO 00/22026 und der
25 WO 00/46321 offenbart, Indenofluorene, ferner Spirobifluoren-Derivate, wie z.B. in der EP 0707020, der EP 0894107 und der WO 03/020790 offenbart, oder Dihydrophenanthren-Derivate, wie z.B. in der WO
30 2005/014689 offenbart. Es ist auch möglich, eine Kombination von zwei oder mehr dieser Monomer-Einheiten zu verwenden, wie z.B. in der WO 02/077060 beschrieben. Bevorzugte Einheiten für das
Polymergrundgerüst sind neben den Einheiten der Formel (1) insbesondere Spirobifluorene und Indenofluorene.

35 Besonders bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind zweibindige Einheiten gemäß den folgenden Formeln, worin die gestrichelte Linie die Verknüpfung zur benachbarten Einheit bedeutet:

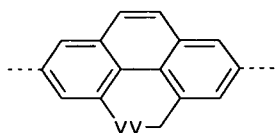


(I)

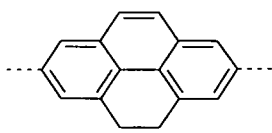


(II)

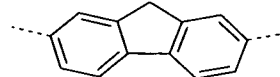
5



(IIIa)

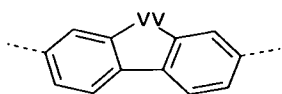


(IIIb)

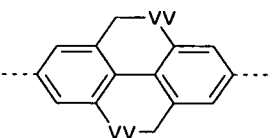


(IVa)

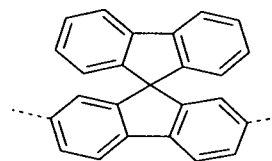
10



(IVb)

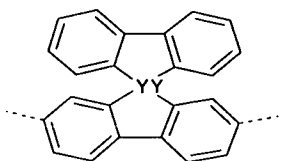


(V)

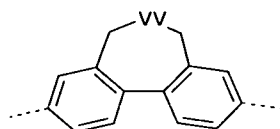


(VIa)

15

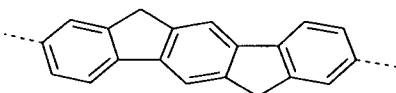


(VIb)

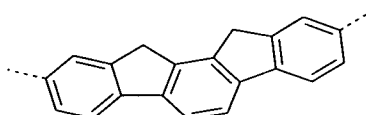


(VII)

20



(VIII)



(IX)

25

worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen:

YY ist Si oder Ge,

30

VV ist O, S oder Se.

und wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen auch
zusätzlich durch einen oder mehrere Substituenten R¹¹ substituiert sein
können und R¹¹ folgendes bedeuten:

35

5 R¹¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, 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 O, S, CO-O oder O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹² substituiert sein können, oder F, CN, N(R¹²)₂ oder B(R¹²)₂; und

10

15 R¹² 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 oder O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine optional substituierte Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können.

15

20 Gruppe 2 - Struktureinheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen:

20

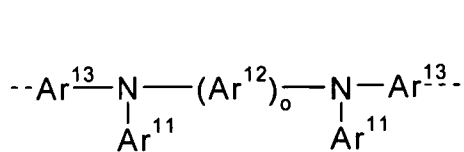
Dies sind im Allgemeinen aromatische Amine oder elektronenreiche Heterocyclen, wie z.B. substituierte oder unsubstituierte Triarylamine, Benzidine, Tetraarylen-para-phenylendiamine, Phenothiazine, Phenoxazine, Dihydrophenazine, Thianthrene, Dibenzo-*p*-dioxine, 25 Phenoxathiine, Carbazole, Azulene, Thiophene, Pyrrole, Furane und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchst liegendes besetztes Molekülorbital). Es kommen hier aber auch Triarylphosphine in Frage, wie z.B. in der WO 2005/017065 A1 beschrieben.

25

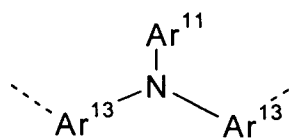
30

Besonders bevorzugte Einheiten der Gruppe 2 sind zweibindige Einheiten gemäß den folgenden Formeln, worin die gestrichelte Linie die Verknüpfung zur benachbarten Einheit bedeutet:

35

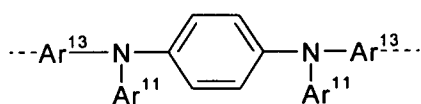


(X)

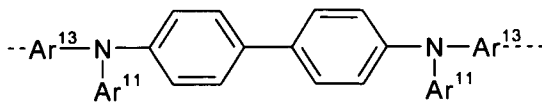


(XI)

5

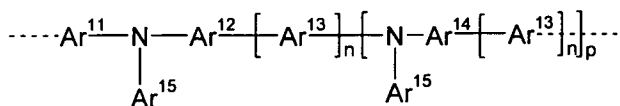


(XII)

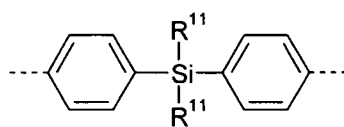


(XIII)

10



(XIV)

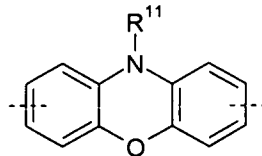


(XV)

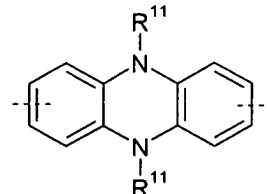
15



(XVI)

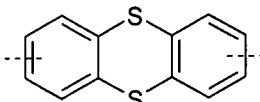


(XVII)

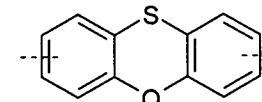


(XVIII)

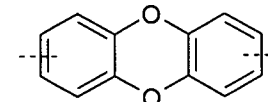
20



(XIX)

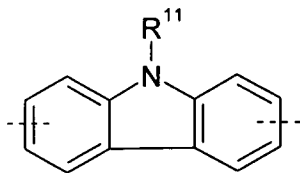


(XX)

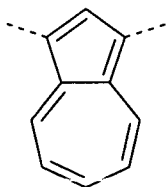


(XXI)

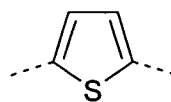
25



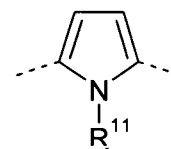
(XXII)



(XXIII)

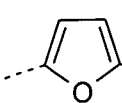


(XXIV)

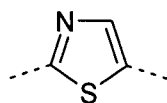


(XXV)

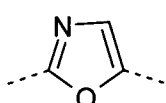
30



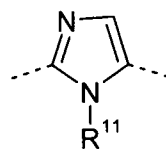
(XXVI)



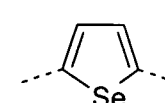
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)



(XXX)

35

wobei R^{11} eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt, die verschiedenen Formeln an den freien Positionen auch zusätzlich durch einen oder mehrere Substituenten R^{11} substituiert sein können und die Symbole und Indices folgendes bedeuten:

5

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

10

p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1,

o ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2,

15

Ar^{11} , Ar^{13} sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches durch R^{11} ein- oder mehrfach substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die möglichen Substituenten R^{11} können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen,

20

Ar^{12} , Ar^{14} sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Ar^{11} , Ar^{13} oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit,

25

Ar^{15} ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder ein System gemäß Ar^{11} oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 9 bis 40 aromatischen Atomen (C- oder Heteroatome), welches durch R^{11} ein- oder mehrfach substituiert oder unsubstituiert sein kann und welches aus mindestens zwei kondensierten Ringen besteht; die möglichen Substituenten R^{11} können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen.

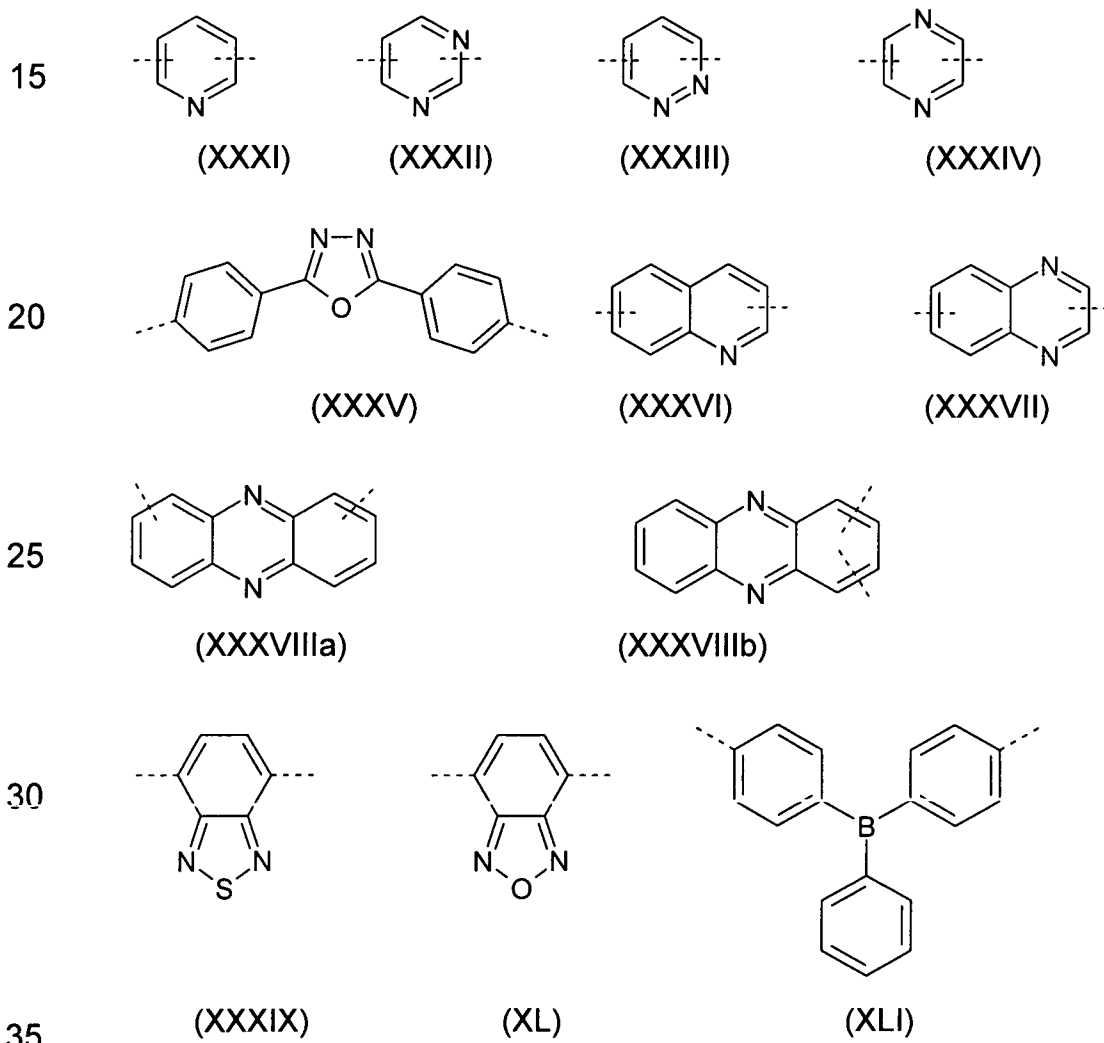
30

35

Gruppe 3 - Struktureinheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen:

5 Dies sind im Allgemeinen elektronenarme Aromaten oder Heterocyclen, wie z.B. substituierte oder unsubstituierte Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine, Pyrazine, Anthracene, Oxadiazole, Chinoline, Chinoxaline, Phenazine, Ketone, Phosphanoxide, Sulfoxide oder Triazine, aber auch Verbindungen wie Triarylborane und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital), sowie Benzophenone und deren Derivate, wie z.B. in der WO 05/040302 offenbart.

10 Besonders bevorzugte Einheiten der Gruppe 3 sind zweibindige Einheiten gemäß den folgenden Formeln, worin die gestrichelte Linie die Verknüpfung zur benachbarten Einheit bedeutet:

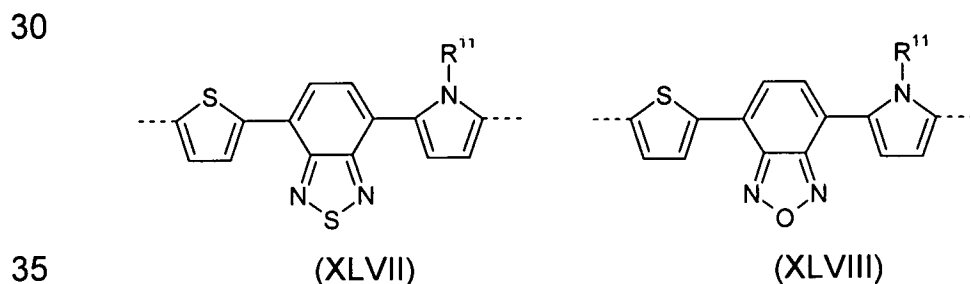
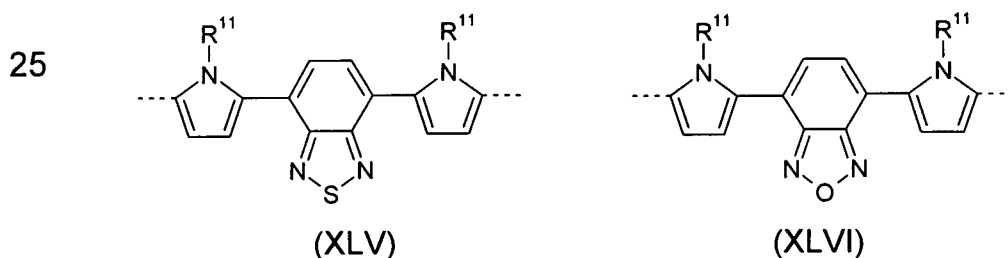
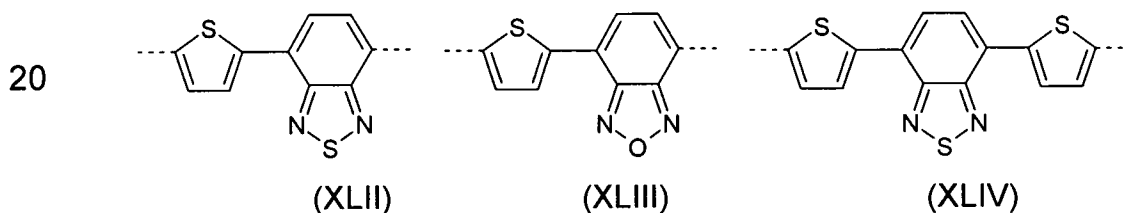


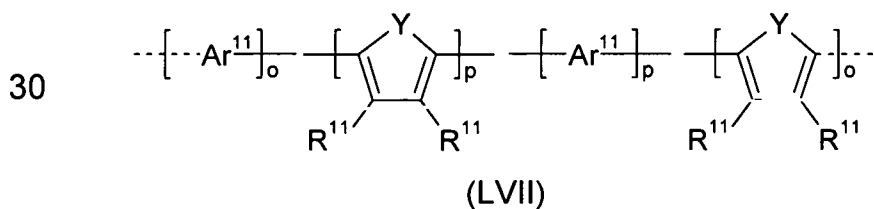
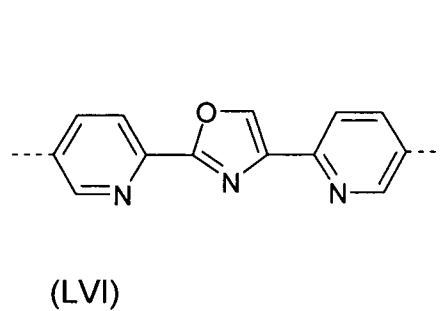
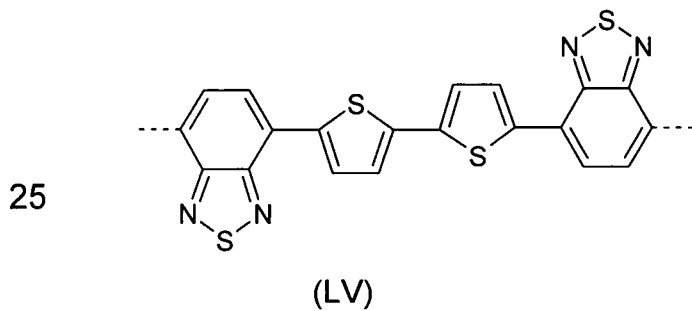
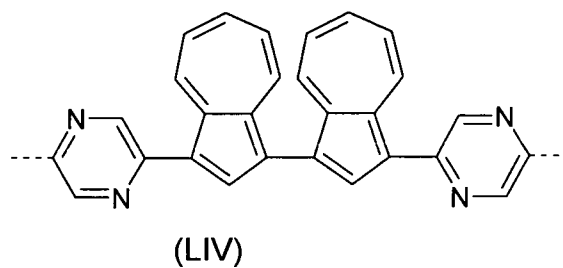
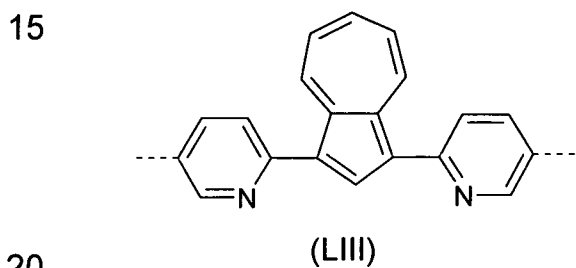
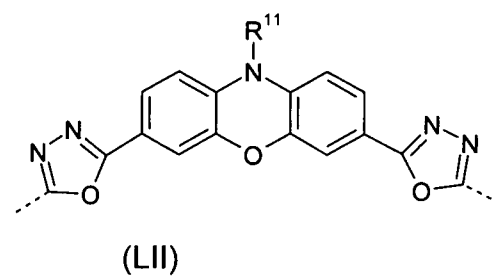
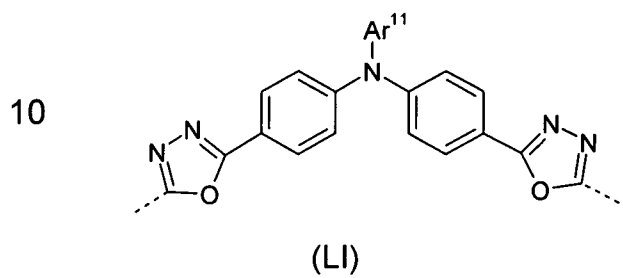
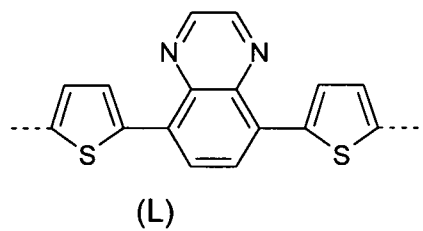
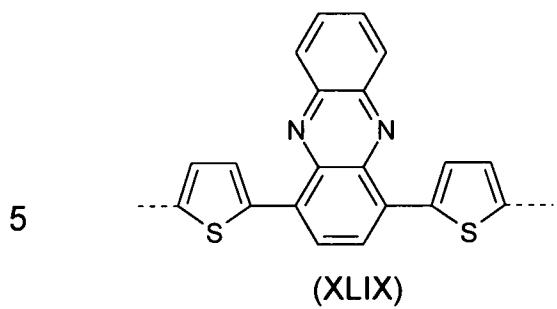
wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch einen oder mehrere Substituenten R^{11} wie oben definiert substituiert sein können.

5 Gruppe 4 - Struktureinheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 2 und Gruppe 3 aufweisen:

Es ist auch möglich, dass die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen, direkt aneinander gebunden sind. Allerdings
10 verschieben einige dieser Einheiten die Emissionsfarbe ins Gelbe oder Rote. Ihre Verwendung in den erfindungsgemäßen Polymeren zur Erzeugung blauer oder grüner Emission ist deshalb weniger bevorzugt.

Falls solche Einheiten der Gruppe 4 in den erfindungsgemäßen
15 Polymeren enthalten sind, sind sie vorzugsweise ausgewählt aus zweibindigen Einheiten gemäß den folgenden Formeln, worin die gestrichelte Linie die Verknüpfung zur benachbarten Einheit bedeutet:





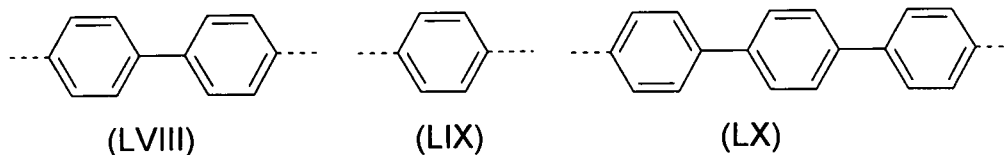
35 wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch einen oder mehrere Substituenten R¹¹ substituiert sein können, die Symbole

R^{11} , Ar^{11} , p und o die oben genannte Bedeutung besitzen und Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, N, P, Si oder Ge ist.

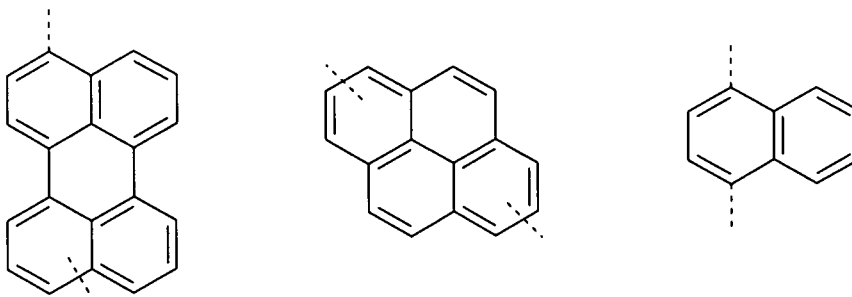
- 5 Gruppe 5 - Struktureinheiten, welche die Morphologie und/oder die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen:
- Dies sind neben den oben genannten Einheiten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o.g. Gruppen fällt, d.h. die die Ladungsträgermobilität nur wenig beeinflusst, die keine metallorganischen
- 10 Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die Morphologie, aber auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden.
- Bevorzugt sind dabei substituierte oder unsubstituierte aromatische
- 15 Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^{11} substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10- Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-,
- 20 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivaten.

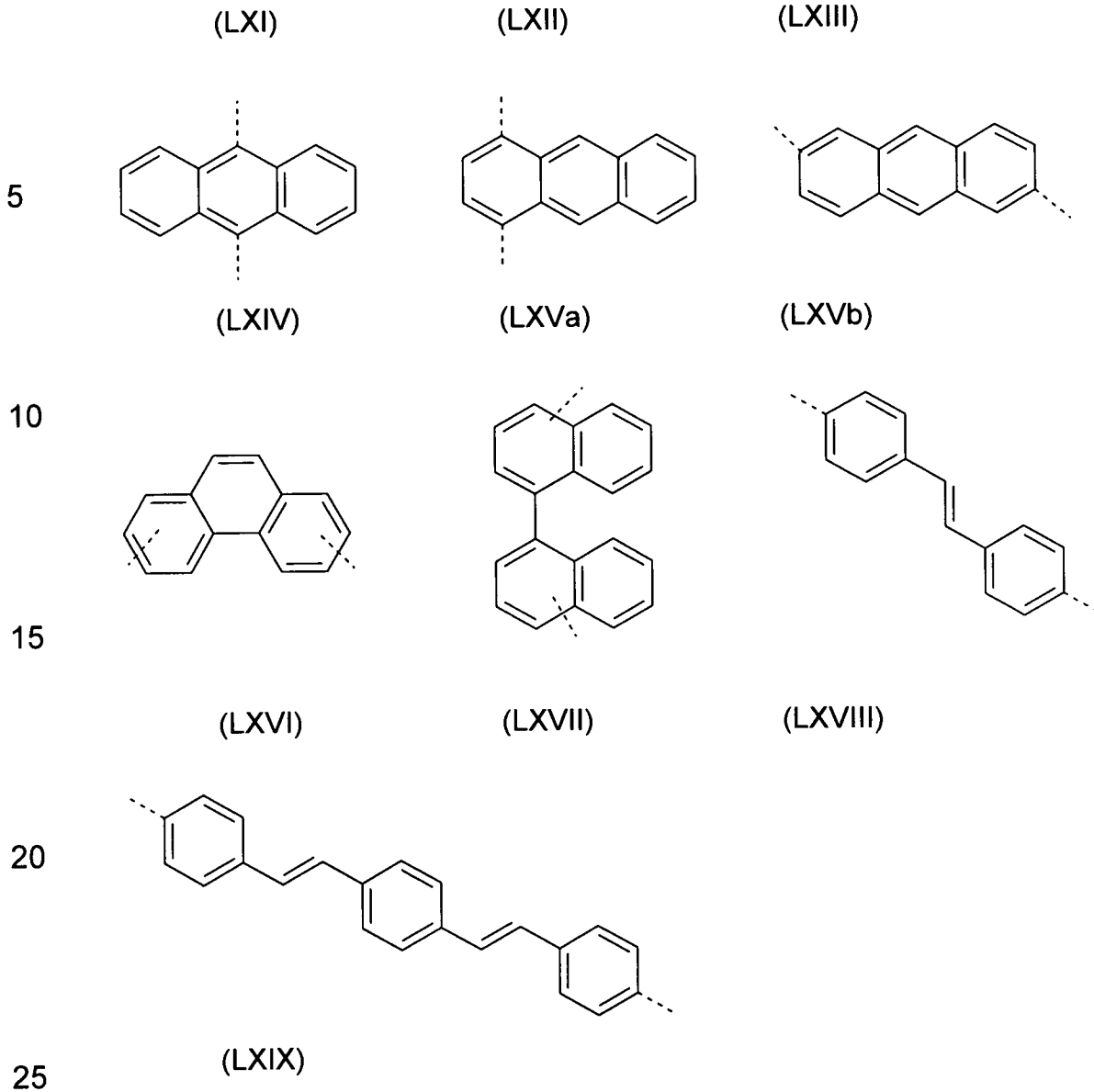
Ganz besonders bevorzugt sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den folgenden Formeln:

25



30





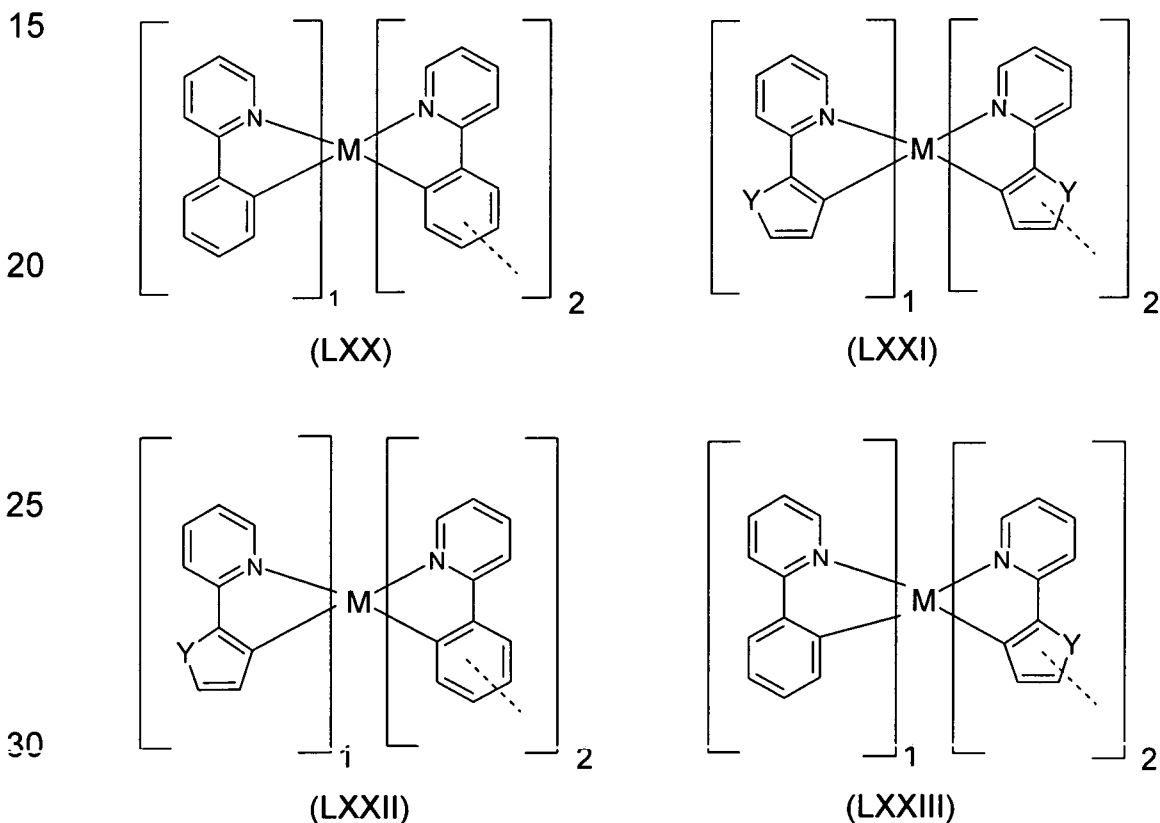
wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch einen oder mehrere Substituenten R^{11} wie oben definiert substituiert sein können.

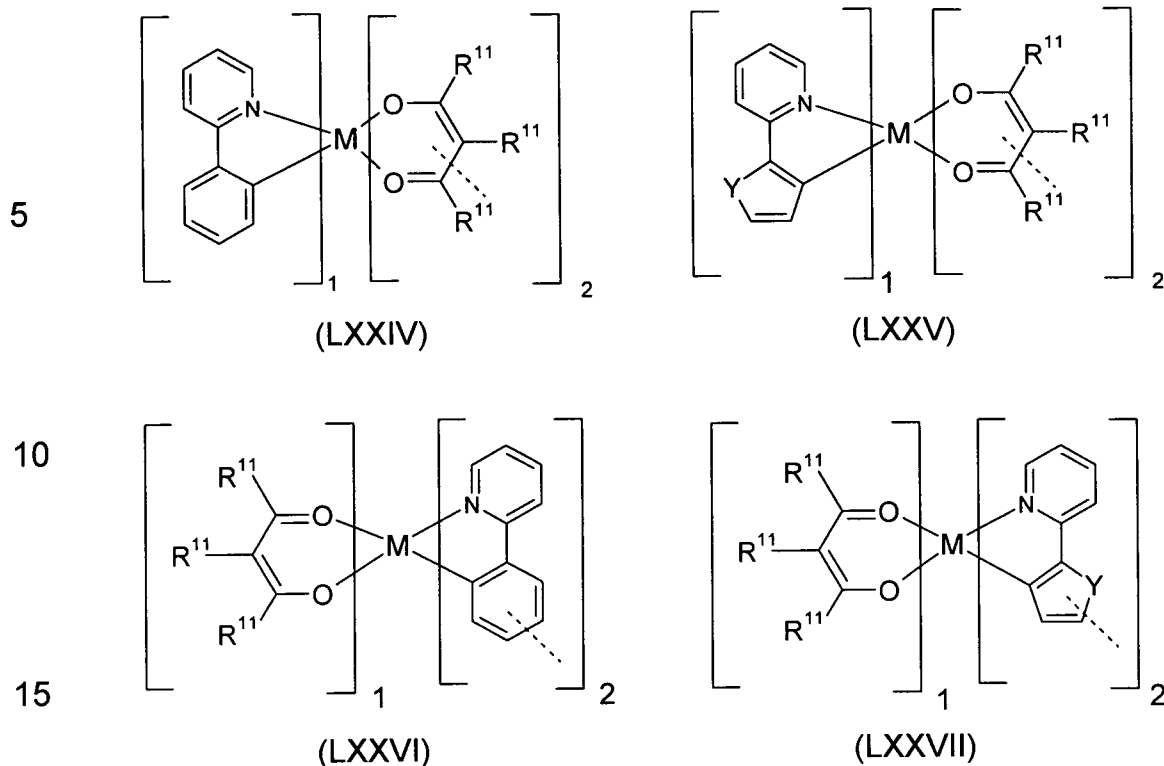
Gruppe 6 - Struktureinheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann:

Dies sind insbesondere solche Einheiten, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig

eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Besonders geeignet sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle beinhalten, die 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. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen hier z.B. verschiedene Komplexe in Frage, welche z.B. in der WO 02/068435, der WO 02/081488, der EP 1239526 und der WO 04/026886 beschrieben sind. Entsprechende Monomere sind in der WO 02/068435 und der WO 2005/042548 A1 beschrieben.

Bevorzugte Einheiten der Gruppe 6 sind solche der folgenden Formeln:





20 worin M für Rh oder Ir steht, Y die oben angegebene Bedeutung hat, und die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch eine oder mehrere Substituenten R^{11} wie oben definiert substituiert sein können.

Gruppe 7 - Struktureinheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern:

25 Dies sind insbesondere solche Einheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 6 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie z.B. in der WO 04/070772 und der WO 04/113468

30 beschrieben. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und ähnliche Verbindungen in Frage, wie z.B. in der WO 2005/040302 A1 beschrieben.

35 Es ist auch möglich, dass gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer der Gruppen 1 bis 7 vorliegt.

Das erfindungsgemäße Polymer kann weiterhin ebenfalls in die Haupt- oder Seitenkette gebundene Metallkomplexe enthalten, die im Allgemeinen aus einem oder mehreren Liganden und einem oder mehreren Metallzentren aufgebaut sind.

5

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (1) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 7 enthalten.

10

Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die neben Einheiten gemäß Formel (1) noch Einheiten aus der Gruppe 1 enthalten, besonders bevorzugt mindestens 1 mol% dieser Einheiten.

15

Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, die den Ladungstransport oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus Gruppe 2 und/oder 3; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 2 bis 10 mol% dieser Einheiten.

20

Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten aus Gruppe 1, Einheiten aus Gruppe 2 und/oder 3 und Einheiten aus Gruppe 5 enthalten.

25

Bevorzugt beträgt der Anteil der Einheiten gemäß Formel (1) mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 30 mol%, insbesondere mindestens 50 mol%. Diese Bevorzugung gilt vor allem, wenn es sich bei den Einheiten gemäß Formel (1) um das Polymer-Grundgerüst handelt.

30

Bei anderen Funktionen können andere Anteile bevorzugt sein, beispielsweise ein Anteil in der Größenordnung von 5 bis 20 mol%, wenn es sich um den Lochleiter bzw. den Emitter in einem elektrolumineszierenden Polymer handelt. Für andere Anwendungen, beispielsweise für organische Transistoren, kann der bevorzugte Anteil nochmals unterschiedlich sein, beispielsweise bis zu 100 mol%, wenn es sich um loch- oder elektronenleitende Einheiten handelt.

35

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen vorzugsweise 10 bis 10000, besonders bevorzugt 20 bis 5000 und insbesondere 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf. Entsprechende Dendrimere können auch weniger Wiederholeinheiten aufweisen.

5

Die nötige Löslichkeit der Polymere und Dendrimere wird vor allem durch die Substituenten an den verschiedenen Wiederholeinheiten gewährleistet, sowohl den Substituenten R^{1-4} an Einheiten gemäß Formel (1), wie auch durch Substituenten an den anderen Wiederholeinheiten.

10

Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere aus Einheiten gemäß Formel (1) oder Copolymere. Die erfindungsgemäßen Polymere können linear oder verzweigt (vernetzt) sein. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Strukturen gemäß Formel (1), oder deren bevorzugten Unterformeln, potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 4 besitzen.

15

20

Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in der WO 2005/014688 beschrieben. Diese Schrift ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle nochmals hervorgehoben, dass das Polymer auch dendritische Strukturen haben kann.

25

30

Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer durch die Formel (1) beschrieben ist. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisations- und Kupplungsreaktionen, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen, sind solche gemäß SUZUKI, YAMAMOTO, STILLE, HECK, NEGISHI, SONOGASHIRA oder HIYAMA.

35

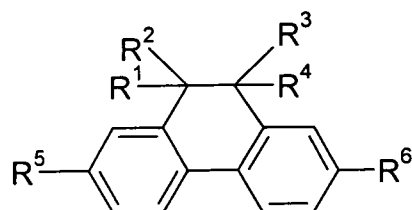
Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in der WO 2003/048225 und der WO
5 2004/037887 im Detail beschrieben.

Die C-C-Verknüpfungen sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.

10 Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z.B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6, der WO 02/67343 A1 und der WO 2005/026144 A1.
15

20 Zur Synthese der Polymere und Dendrimere werden die entsprechenden Monomere benötigt. Die Synthese von Einheiten aus Gruppe 1 bis 7 ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in der WO 2005/014689, beschrieben. Diese und die darin zitierte Literatur ist via
25 Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Monomere, die in erfindungsgemäßen Polymeren und Dendrimeren zu Struktureinheiten gemäß Formel (1) führen, sind vorzugsweise ausgewählt aus Formel (1)
30



(1)

35

worin R^{1-4} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, und R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander eine reaktive Gruppe Z bedeuten, die für eine Polymerisationsreaktion geeignet ist.

5 Besonders bevorzugte Gruppen Z sind ausgewählt aus Halogen, insbesondere Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R', B(OH)₂, B(OR')₂ oder Sn(R')₃, ferner O-Mesylat, O-Nonaflat, SiMe₂F, SiMeF₂, CR'=C(R')₂, oder C≡CH, worin R' optional substituiertes Alkyl oder Aryl bedeutet und zwei
10 polycyclisches Ringsystem bilden können. "Aryl" und "Alkyl" besitzen vorzugsweise eine der oben angegebenen Bedeutungen.

Ferner bevorzugt sind Monomere der oben gezeigten Unterformeln (1a)-(1g), worin R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander Z bedeuten.

15 Neue Monomere, die im Polymer und Dendrimer zu Einheiten gemäß Formel (1) führen, insbesondere neue Monomere der Formel (1) und der Unterformeln (1a) bis (1g), sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20 Die Monomere können durch Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt und in Standardwerken der organischen Chemie beschrieben sind. Besonders geeignete und bevorzugte Verfahren sind in den Beispielen beschrieben.

25 Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den Polymeren gemäß Stand der Technik folgende Vorteile auf:

30 (1) Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine höhere Photostabilität im Vergleich zu Polymeren gemäß dem Stand der Technik. Dies ist von entscheidender Bedeutung für die Anwendung dieser Polymere, da sie sich weder durch die durch Elektrolumineszenz freigesetzte Strahlung, noch durch von außen einfallende Strahlung zersetzen dürfen. Diese Eigenschaft ist bei Polymeren gemäß dem Stand der
35 Technik noch mangelhaft.

- 5 (2) Die erfindungsgemäßen Polymere weisen (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung) vergleichbare oder höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung auf. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.
- 10 (3) Des Weiteren hat sich überraschend gezeigt, dass, wiederum im direkten Vergleich, die erfindungsgemäßen Polymere vergleichbare oder höhere operative Lebensdauern aufweisen.
- 15 (4) Die erfindungsgemäßen Polymere und diese enthaltende Lösungen und Formulierungen besitzen eine verbesserte Prozessierbarkeit, insbesondere eine niedrigere Viskosität in Lösung.
- 20 (5) Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine größere Farbstabilität, insbesondere bei dunkelblauen Farbkoordinaten.

25 Es kann außerdem bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren. Solche Blends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

30 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und z.B. in der WO 02/072714, der WO 03/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

35

Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z.B. InkJet Printing).

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymere können in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und wird z.B. als allgemeines Verfahren ausführlich in der WO 2004/070772 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.
- 10 Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten PLEDs oder Displays.

- 15 Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstrportschicht).
- 20

- Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers oder Blends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.
- 25

- Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in PLEDs mit einem Interlayer.
- 30

- Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und entsprechende Displays abgezielt. Trotz
- 35

dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere als Halbleiter auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z.B. in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), in organischen Dünnschichttransistoren (TFTs), in organischen Solarzellen (O-SCs), in organischen Laserdioden (O-Laser) oder in organischen photovoltaischen (OPV) Elementen oder Vorrichtungen, um nur einige Anwendungen zu nennen.

10

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ist ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

15

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

20

Die Verbindungen der Formel (1) können nach dem Fachmann bekannten und in der Literatur, wie z.B. in der WO 2005/014689, beschriebenen Methoden hergestellt werden. Weitere geeignete und bevorzugte Syntheseverfahren finden sich in den Beispielen. Die vor- und nachstehend beschriebenen Syntheseverfahren für erfindungsgemäße

25

Monomere und Polymere sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Monomere der Formel (1) können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein 2,7-Dihalophenanthren-9,10-dichinon mit einem Organomagnesiumhalogenid nach Grignard umsetzt, das entstehende 2,7-Dihalo-9,10-disubstituierte 9,10-Dihydrophenanthren-9,10-diol mit einer vorzugsweise starken Säure erhitzt und das dabei entstehende 2,7-Dihalo-10,10-disubstituierte 10-Hydrophenanthren-9-on mit einem metallorganischen Zinkreagenz umsetzt.

30

35

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zugrunde

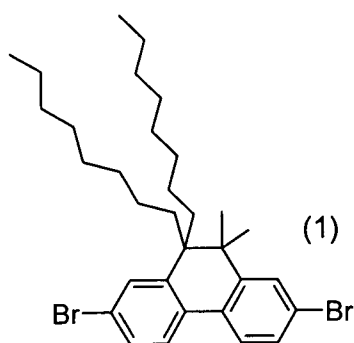
liegenden definierten Verbindungen auch auf andere, nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges gesagt wird.

5

Beispiel 1: Synthese eines Monomers

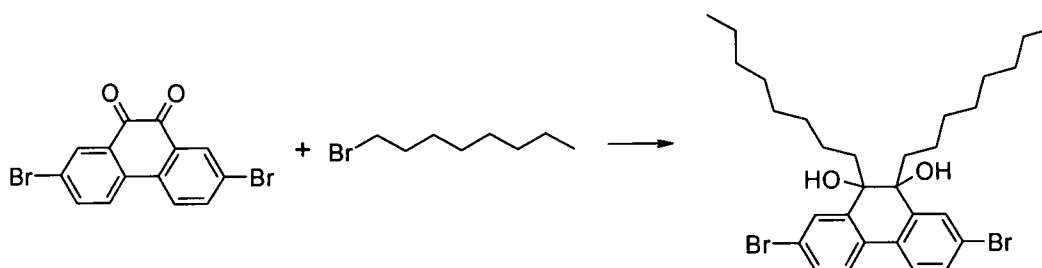
10

15



Monomer (1) wird hergestellt wie nachfolgend beschrieben.

20



25

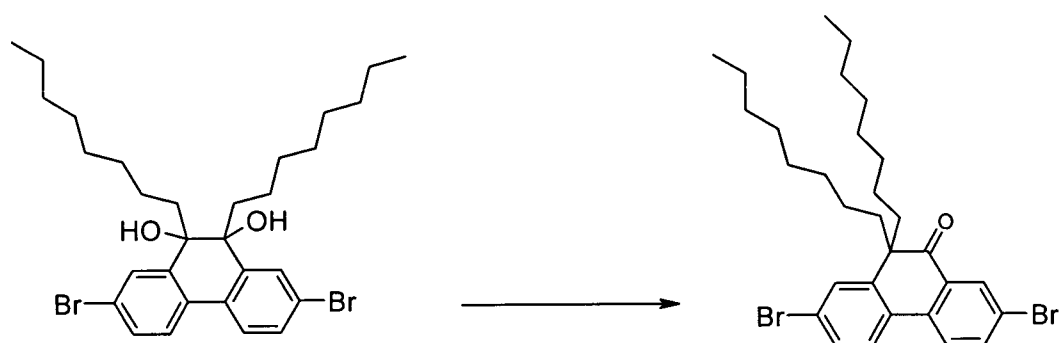
Es werden 50 g Mg vorgelegt, die Apparatur ausgeheizt und 358 ml Octylbromid in 700 ml trockenem THF gelöst zugetropft. Die Lösung wird so zugetropft, dass die Reaktion ohne zu heizen unter Rückfluss rührt. Nach beendeter Zugabe (nach ca. 40 Minuten), wird ein auf 85°C vorgeheiztes Ölbad untergestellt und weiter ca. 1,5 Stunden unter Rückfluss gekocht bis sich das Mg vollständig gelöst hat. Das Ölbad wird entfernt und 1,3 l trockenes THF zugegeben, auf RT abgekühlt und per Trichter und Ausguss unter Argon in den Tropftrichter einer zweiten ausgeheizten Apparatur überführt.

35

In der 2. Apparatur werden 253 g Dibromphenanthrenchinon in 1000 ml THF suspendiert. Die Suspension wird auf ca. 0°C abgekühlt und die Grignardlösung so zugetropft, dass die Innentemperatur 25°C nicht übersteigt, anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.
5 320 ml Eisessig/H₂O 1:1 werden über 20 Minuten unter Eiskühlung zugetropft; diese Reaktion ist stark exotherm. Es wird eine weitere Stunde gerührt, dabei bilden sich zwei Phasen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase im Vakuum auf 0,5 l reduziert. Die organische Phase wird anschließend mit 1,5 l Essigester verdünnt und zweimal mit gesättigter NaCl extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Das
10 Trockenmittel wird über einen Faltenfilter abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Man erhält einen dunkelroten Feststoff. Das Rohprodukt wird aus 800 ml Heptan umkristallisiert. Als Produkt erhält man einen weißen Feststoff.

15

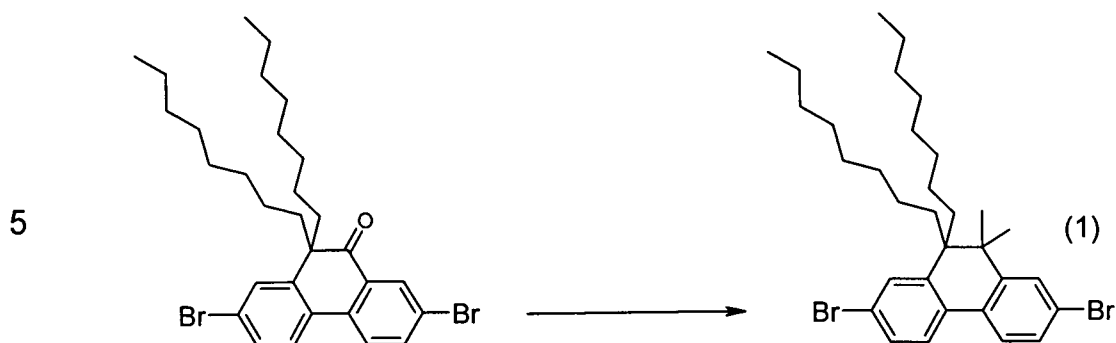
20



25

150 g Dioctyldihydroxy-DHP werden in 850 ml Eisessig und 450 ml Trifluoressigsäure suspendiert, und die Mischung zum Sieden erhitzt und unter Rückfluss gerührt. Bei ca. 60°C Innentemperatur ist die Reaktionsmischung eine klare gelbe Lösung. Nach ca. 2,5 Stunden Rückfluss fällt ein gelber Feststoff aus. Die Reaktion wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Essigsäure dann mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wird in ca. 2 l Wasser und 1 l Methanol über Nacht bei Raumtemperatur ausgerührt. Der feine Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen.

35



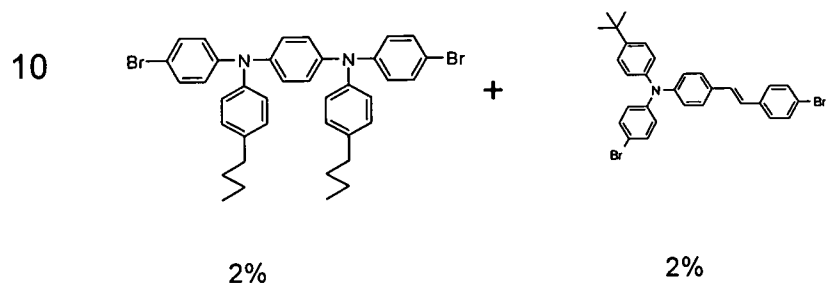
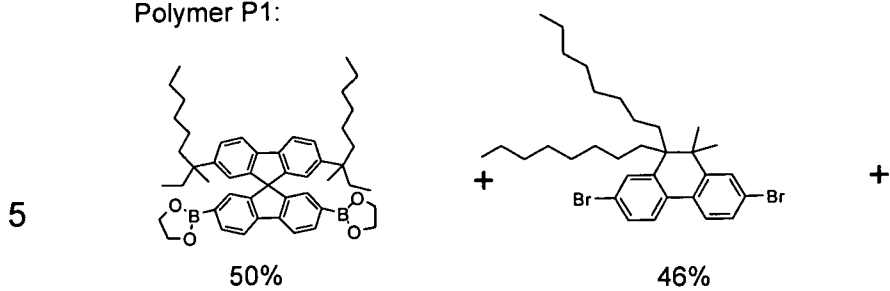
Die Apparatur wird unter Schutzgasstrom ausgeheizt und auf Raumtemperatur abgekühlt. 40 ml einer 1M Titantetrachlorid in Dichlormethan werden mit 63 ml wasserfreiem Dichlormethan verdünnt und im Isopropanol / Trockeneisbad auf -30 bis -40°C abgekühlt. 40 ml 1M Dimethylzinklösung in Heptan wird langsam zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 Minuten nachgerührt. 10 g des DHP-Ketons werden in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und zur Reaktionsmischung bei -30°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig auf Eiswasser geben. Die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgel-Säule chromatografiert. Laufmittel: Heptan:Essigester 100:1.

Beispiel 2: Synthese von Polymeren

Die Polymere P1 bis P3, die Monomere der untenstehenden Zusammensetzungen enthalten, werden durch SUZUKI-Kupplung gemäß der WO 03/048225 synthetisiert.

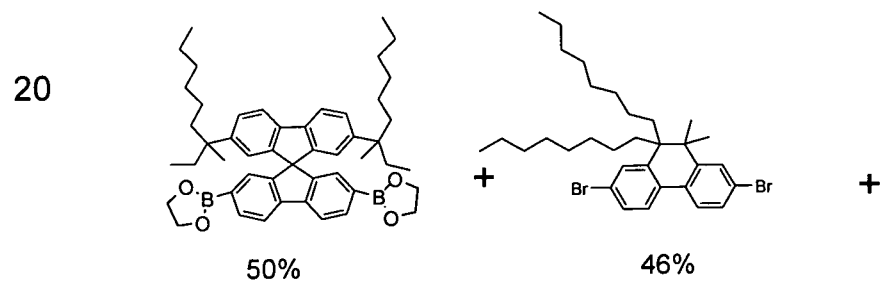
Zusammensetzung der Polymere P1 bis P3:

Polymer P1:

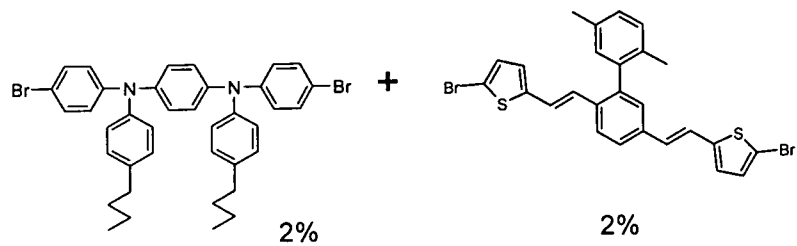


15

Polymer P2:



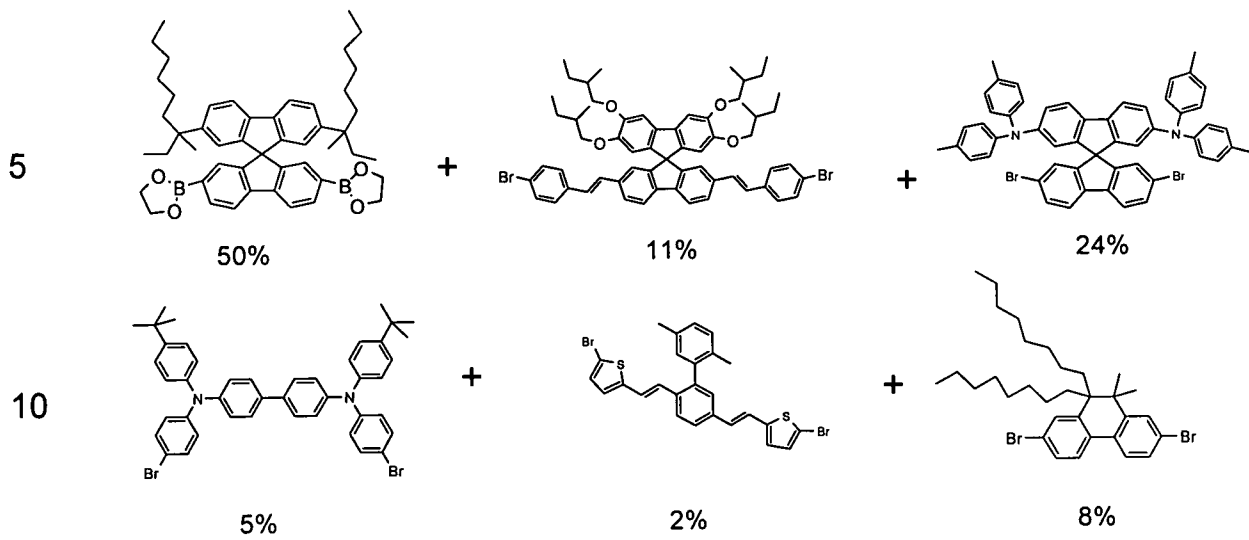
25



30

35

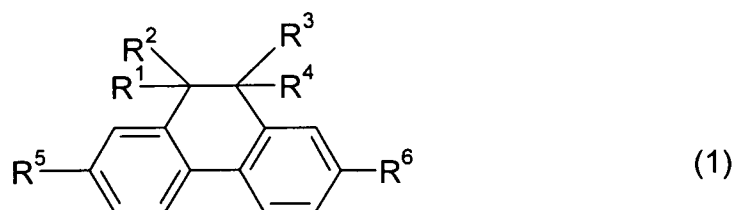
Polymer P3:



Bsp.	Polymer	Max.Eff [Cd/A]	U@100cd/m ² [V]	CIE [x/y]	Lebensdauer [h]
1	P1	5,50	5,11	0,15/0,71	194@1000
2	P2	17,38	4,89	0,32/0,60	159@6000
3	P3	8,34	4,00	0,39/0,40	427@2000

Patentansprüche

1. Konjugierte Polymere und Dendrimere, dadurch gekennzeichnet,
dass sie eine oder mehrere Einheiten gemäß Formel (1) enthalten



worin

15

20

25

R^{1-4} bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O oder O-CO-O ersetzt sein können und wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aralkyl-, Aralkenyl-, Aralkinyl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, welche auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehr Reste R^{1-4} miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, welches auch mit dem Dihydrophenanthrengerüst ein kondensiertes oder spiroverknüpftes Ringsystem bilden kann, wobei mindestens zwei der Reste R^{1-4} von H verschieden sind,

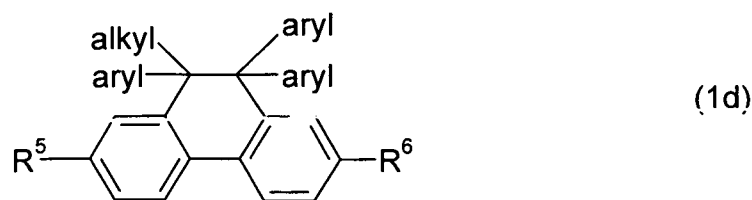
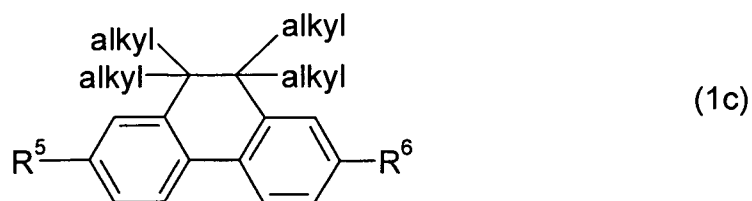
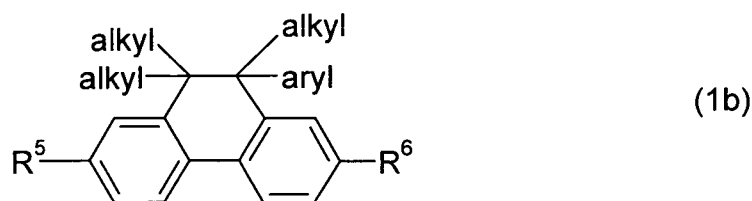
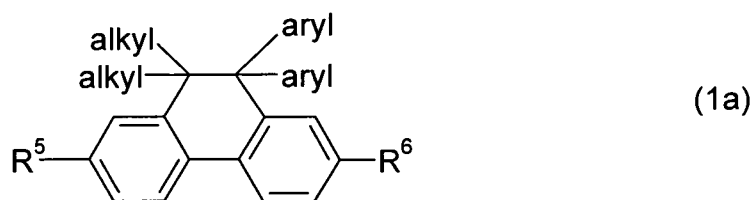
30

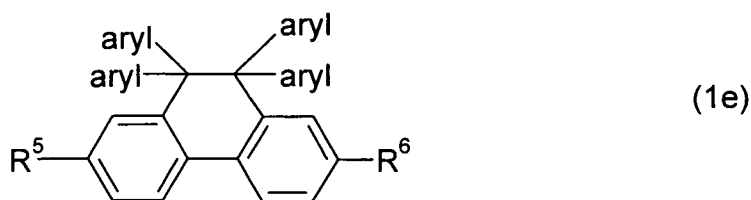
$R^{5,6}$ eine Verknüpfung in Polymer oder Dendrimer oder eine reaktive Gruppe bedeuten, die für eine Polymerisationsreaktion geeignet ist.

- 35
2. Polymere und Dendrimere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) in die Hauptkette des Polymers eingebaut sind.

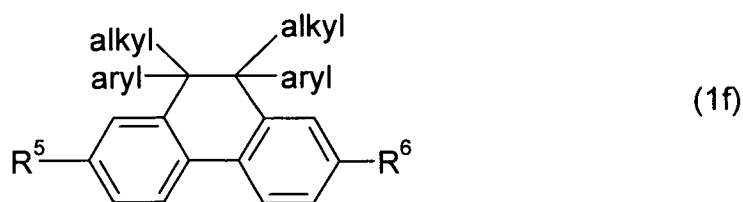
3. Polymere und Dendrimere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R^{1-4} ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend C_1-C_{40} Alkyl, C_2-C_{40} Alkenyl, C_2-C_{40} Alkynyl, C_3-C_{40} Allyl, C_4-C_{40} Alkyldienyl, C_4-C_{40} Polyenyl, C_6-C_{40} Aryl, C_6-C_{40} Alkylaryl, C_6-C_{40} Arylalkyl, C_6-C_{40} Heteroaryl, C_4-C_{40} Cycloalkyl und C_4-C_{40} Cycloalkenyl.

4. Polymere und Dendrimere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten der Formel (1) ausgewählt sind aus den folgenden Unterformeln

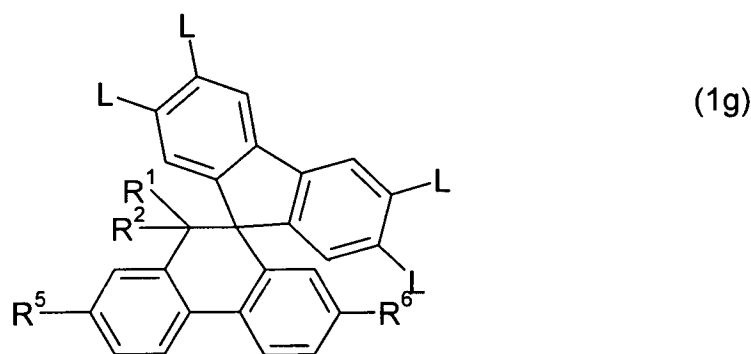




5



10



15

20

worin R^1 , R^2 , R^5 und R^6 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen,

"alkyl" bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet,

25

"aryl" bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen optional substituierten Arylrest mit 5 bis 20 C-Atomen oder Heteroarylrest mit 3 bis 20 C-Atomen bedeutet,

L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einen Substituenten bedeutet, der ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR₂, -C(=O)X, -C(=O)R, -NR₂, -P(O)R₂, gegebenenfalls substituiertes Silyl, Aryl mit 4 bis 40 C-Atomen, und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Fluoralkyl mit 1 bis 22 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome gegebenenfalls durch F oder Cl ersetzt sein können,

35

X Halogen bedeutet, und

R R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, CO-O oder O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine optional substituierte 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, bedeutet.

5. Polymere und Dendrimere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Strukturelemente enthalten, ausgewählt aus den Gruppen der Fluorenylene, Spirobifluorenylene, Tetrahydropyrenylene, Stilbenylene, Bisstyrylarylene, 1,4-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 1,4- oder 9,10-Anthrylene, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenylene, 3,9- oder 3,10-Perylenylene, 2,7- oder 3,6-Phenanthrenylene, 4,4'-Biphenylylene, 4,4''-Terphenylylene oder 4,4'-Bi-1,1'-naphthylylene.

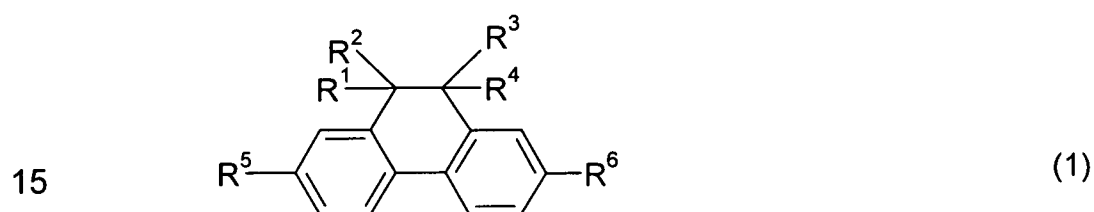
6. Polymere und Dendrimere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Strukturelemente enthalten, ausgewählt aus den Gruppen der Triarylamine, Triarylphosphine, Benzidine, Tetraarylen-para-phenylendiamine, Phenothiazine, Phenoxazine, Dihydrophenazine, Thianthrene, Dibenzo-*p*-dioxine, Phenoxathiine, Carbazole, Azulene, Thiophene, Pyrrole oder Furane.

7. Polymere und Dendrimere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Strukturelemente enthalten, ausgewählt aus den Gruppen der Pyridine, Pyrimidine, Pyridazine, Pyrazine, Anthracene, Triarylborane, Oxadiazole, Chinoline, Chinoxaline, Phenazine, Ketone, Phosphanoxide, Sulfoxide oder Triazine.

8. Polymere und Dendrimere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Struktureinheiten gemäß Formel (1) 1 bis 100 mol% beträgt.

5 9. Blend eines oder mehrerer Polymere oder Dendrimere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einer oder mehreren weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen.

10 10. Monomere Verbindungen gemäß Formel (1)



20 worin R^{1-4} die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, und R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander eine reaktive Gruppe Z bedeuten, die für eine Polymerisationsreaktion geeignet ist.

25 11. Monomere nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Z bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R', B(OH)₂, B(OR')₂, Sn(R')₃, O-Mesylat, O-Nonafat, SiMe₂F, SiMeF₂, CR'=C(R')₂, oder C≡CH bedeutet, worin R' optional substituiertes Alkyl oder Aryl bedeutet und zwei Gruppen R' ein aromatisches oder aliphatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können.

30 12. Monomere nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie gekennzeichnet, daß sie ausgewählt sind aus den Unterformeln (Ia) bis (Ig) nach Anspruch 4, worin R^5 und R^6 die in Anspruch 10 oder 11 angegebene Bedeutung besitzen.

35 13. Lösungen und Formulierungen enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, Dendrimere, Blends oder Monomere

nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

- 5 14. Verwendung von Polymeren, Dendrimeren, Blends, Monomeren, Lösungen oder Formulierungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 in einem elektronischen Bauteil, vorzugsweise in einer organischen Leuchtdiode (OLED).
- 10 15. Elektronisches Bauteil enthaltend ein oder mehrere Polymere, Dendrimere, Blends, Monomere, Lösungen oder Formulierungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 15 16. Elektronisches Bauteil nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Feld-Effekt-Transistor (OFET), organischen Dünnschichttransistor (O-TFT), organische integrierte Schaltung (O-IC), organische Solarzelle (O-SCs), organische Leuchtdiode (OLED), organische Laserdiode (O-Laser) oder organisches photovoltaisches (OPV) Element oder Vorrichtung handelt.
- 20 17. Organische Leuchtdiode nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine oder mehrere Schichten enthält, wobei mindestens eine dieser Schichten ein oder mehrere Polymere, Dendrimere oder Blends nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.
- 25 18. Verfahren zur Herstellung von Monomeren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 2,7-Dihalophenanthren-9,10-dichinon mit einem Organomagnesiumhalogenid nach Grignard umsetzt, das
- 30 entstehende 2,7-Dihalo-9,10-disubstituierte 9,10-Dihydrophenanthren-9,10-diol mit einer Säure erhitzt und das dabei entstehende 2,7-Dihalo-10,10-disubstituierte 10-Hydrophenanthren-9-on mit einem metallorganischen Zinkreagenz umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/006383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G61/00 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 C08G83/00		
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) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/014689 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BECKER HEINRICH [DE]; BREUNING EST) 17 February 2005 (2005-02-17) page 1, line 5 - page 36, line 33; claims 1-36; examples	1-18
X	EP 1 074 600 A (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 7 February 2001 (2001-02-07) paragraphs [0001] - [0112]; claims 1-14; examples	1-18
X	DE 103 57 317 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]) 30 June 2005 (2005-06-30) paragraphs [0001] - [0050]; claims 1-24; examples	1-18
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
	See patent family annex.	
* Special categories of cited documents :		
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>* & * document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 Oktober 2007		Date of mailing of the international search report 13/11/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/006383

(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/214036 A1 (BENTSEN JAMES G [US] ET AL) 28 October 2004 (2004-10-28) paragraphs [0001] - [0275]; claims 1-51; examples	1-18
X	US 2004/062930 A1 (ROBERTS RALPH R [US] ET AL) 1 April 2004 (2004-04-01) paragraphs [0001] - [0224]; claims 1-38; examples	1-18
X	WO 2005/078002 A (TOKYO INST TECH [JP]; YAMAMOTO TAKAKAZU [JP]; FUKUMOTO HIROKI [JP]; AS) 25 August 2005 (2005-08-25) the whole document	1-18
X	& EP 1 717 258 A (TOKYO INST TECH [JP]) 2 November 2006 (2006-11-02) paragraphs [0001] - [0087]; claims 1-11; examples	1-18
X	WO 2005/030827 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; FALCOU AURELIE [DE]; BUESING ARNE) 7 April 2005 (2005-04-07) page 1, line 5 - page 20, line 41; claims 1-32; examples	1-18
X	WO 2005/104264 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BUESING ARNE [DE]; HEUN SUSANNE [D]) 3 November 2005 (2005-11-03) page 1, line 5 - page 23, line 22; claims 1-32; examples	1-18
X	FRANK UCKERT: "Neue 1 sliche Poly(para-phenylen)-Derivate mit überbrückten Biphenyl-U" DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES GRADES DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN IM FACHBEREICH CHEMIE UND PHARMAZIE DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITAET IN MAINZ, 1998, pages 1-210, XP002306981 the whole document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/006383

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005014689	A	17-02-2005	CN 1835986 A	20-09-2006
			DE 10337346 A1	31-03-2005
			EP 1656408 A2	17-05-2006
			JP 2007501884 T	01-02-2007
			KR 20060118403 A	23-11-2006
			US 2007060736 A1	15-03-2007
EP 1074600	A	07-02-2001	KR 20010021172 A	15-03-2001
			TW 484341 B	21-04-2002
			US 6984459 B1	10-01-2006
DE 10357317	A1	30-06-2005	NONE	
US 2004214036	A1	28-10-2004	AU 2003287043 A1	23-11-2004
			CN 1764708 A	26-04-2006
			EP 1618169 A1	25-01-2006
			JP 2006523611 T	19-10-2006
			KR 20060006812 A	19-01-2006
			MX PA05010928 A	25-11-2005
			WO 2004096948 A1	11-11-2004
US 2004062930	A1	01-04-2004	AU 2003304128 A1	03-12-2004
			CN 1777629 A	24-05-2006
			EP 1573789 A2	14-09-2005
			JP 2006514148 T	27-04-2006
			KR 20050084825 A	29-08-2005
			WO 2004102615 A2	25-11-2004
			US 2006155106 A1	13-07-2006
WO 2005078002	A	25-08-2005	CN 1906227 A	31-01-2007
			EP 1717258 A1	02-11-2006
			KR 20060134068 A	27-12-2006
			US 2007185306 A1	09-08-2007
EP 1717258	A	02-11-2006	CN 1906227 A	31-01-2007
			WO 2005078002 A1	25-08-2005
			KR 20060134068 A	27-12-2006
			US 2007185306 A1	09-08-2007
WO 2005030827	A	07-04-2005	CN 1852933 A	25-10-2006
			CN 1852934 A	25-10-2006
			DE 10343606 A1	14-04-2005
			EP 1670844 A1	21-06-2006
			JP 2007525564 T	06-09-2007
			KR 20070011229 A	24-01-2007
			US 2006199943 A1	07-09-2006
WO 2005104264	A	03-11-2005	CN 1947275 A	11-04-2007
			DE 102004020298 A1	10-11-2005
			EP 1741149 A1	10-01-2007
			KR 20070012430 A	25-01-2007
			US 2007205714 A1	06-09-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/006383

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G61/00 C08G61/02 C08G61/10 C08G61/12 C08G83/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/014689 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BECKER HEINRICH [DE]; BREUNING EST) 17. Februar 2005 (2005-02-17) Seite 1, Zeile 5 - Seite 36, Zeile 33; Ansprüche 1-36; Beispiele	1-18
X	EP 1 074 600 A (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 7. Februar 2001 (2001-02-07) Absätze [0001] - [0112]; Ansprüche 1-14; Beispiele	1-18
X	DE 103 57 317 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]) 30. Juni 2005 (2005-06-30) Absätze [0001] - [0050]; Ansprüche 1-24; Beispiele	1-18
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		
** 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 25. Oktober 2007		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 13/11/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/006383

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/214036 A1 (BENTSEN JAMES G [US] ET AL) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) Absätze [0001] - [0275]; Ansprüche 1-51; Beispiele	1-18
X	US 2004/062930 A1 (ROBERTS RALPH R [US] ET AL) 1. April 2004 (2004-04-01) Absätze [0001] - [0224]; Ansprüche 1-38; Beispiele	1-18
X	WO 2005/078002 A (TOKYO INST TECH [JP]; YAMAMOTO TAKAKAZU [JP]; FUKUMOTO HIROKI [JP]; AS) 25. August 2005 (2005-08-25) das ganze Dokument	1-18
X	& EP 1 717 258 A (TOKYO INST TECH [JP]) 2. November 2006 (2006-11-02) Absätze [0001] - [0087]; Ansprüche 1-11; Beispiele	1-18
X	WO 2005/030827 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; FALCOU AURELIE [DE]; BUESING ARNE) 7. April 2005 (2005-04-07) Seite 1, Zeile 5 - Seite 20, Zeile 41; Ansprüche 1-32; Beispiele	1-18
X	WO 2005/104264 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; BUESING ARNE [DE]; HEUN SUSANNE [D]) 3. November 2005 (2005-11-03) Seite 1, Zeile 5 - Seite 23, Zeile 22; Ansprüche 1-32; Beispiele	1-18
X	FRANK UCKERT: "Neue 1 sliche Poly(para-phenylen)-Derivate mit überbrückten Biphenyl-U" DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES GRADES DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN IM FACHBEREICH CHEMIE UND PHARMAZIE DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITAET IN MAINZ, 1998, Seiten 1-210, XPO02306981 das ganze Dokument	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/006383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005014689 A	17-02-2005	CN 1835986 A	20-09-2006
		DE 10337346 A1	31-03-2005
		EP 1656408 A2	17-05-2006
		JP 2007501884 T	01-02-2007
		KR 20060118403 A	23-11-2006
		US 2007060736 A1	15-03-2007
EP 1074600 A	07-02-2001	KR 20010021172 A	15-03-2001
		TW 484341 B	21-04-2002
		US 6984459 B1	10-01-2006
DE 10357317 A1	30-06-2005	KEINE	
US 2004214036 A1	28-10-2004	AU 2003287043 A1	23-11-2004
		CN 1764708 A	26-04-2006
		EP 1618169 A1	25-01-2006
		JP 2006523611 T	19-10-2006
		KR 20060006812 A	19-01-2006
		MX PA05010928 A	25-11-2005
		WO 2004096948 A1	11-11-2004
US 2004062930 A1	01-04-2004	AU 2003304128 A1	03-12-2004
		CN 1777629 A	24-05-2006
		EP 1573789 A2	14-09-2005
		JP 2006514148 T	27-04-2006
		KR 20050084825 A	29-08-2005
		WO 2004102615 A2	25-11-2004
US 2006155106 A1	13-07-2006		
WO 2005078002 A	25-08-2005	CN 1906227 A	31-01-2007
		EP 1717258 A1	02-11-2006
		KR 20060134068 A	27-12-2006
		US 2007185306 A1	09-08-2007
EP 1717258 A	02-11-2006	CN 1906227 A	31-01-2007
		WO 2005078002 A1	25-08-2005
		KR 20060134068 A	27-12-2006
		US 2007185306 A1	09-08-2007
WO 2005030827 A	07-04-2005	CN 1852933 A	25-10-2006
		CN 1852934 A	25-10-2006
		DE 10343606 A1	14-04-2005
		EP 1670844 A1	21-06-2006
		JP 2007525564 T	06-09-2007
		KR 20070011229 A	24-01-2007
		US 2006199943 A1	07-09-2006
WO 2005104264 A	03-11-2005	CN 1947275 A	11-04-2007
		DE 102004020298 A1	10-11-2005
		EP 1741149 A1	10-01-2007
		KR 20070012430 A	25-01-2007
		US 2007205714 A1	06-09-2007