

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

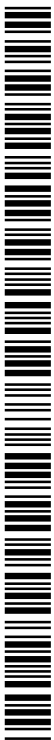
Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
25. April 2013 (25.04.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/056776 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07D 209/94 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/003981
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
24. September 2012 (24.09.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11008426.6 20. Oktober 2011 (20.10.2011) EP
- (71) **Anmelder:** MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) **Erfinder:** JATSCH, Anja; Voltastrasse 69a, 60486
Frankfurt am Main (DE). ANÉMIAN, Rémi, Manouk;
Copious 2-101, 1st Floor, Hannam-dong, Yongsan-gu,
Seoul 657-169 (KR). SCHROEDER, Bernd; Im Bangert
6, 65606 Villmar-Weyer (DE). BUESING, Arne;
Grasmueckenweg 26, 65929 Frankfurt am Main (DE).
STOESSEL, Philipp; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt
am Main (DE). PFLUMM, Christof; Birngartenweg 131,
64291 Darmstadt (DE). KROEBER, Jonas, Valentin;
Fahrgasse 4, 60311 Frankfurt am Main (DE). EBERLE,
Thomas; Willy-Brandt-Strasse 6, 76829 Landau (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2013/056776 A1

(54) **Title:** MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) **Bezeichnung :** MATERIALIEN FÜR ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to triphenylene derivatives, especially for use as triplet matrix materials in organic electroluminescent devices. The invention further relates to a process for preparing the inventive compounds and to electronic devices comprising them.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung beschreibt Triphenylen-Derivate, insbesondere zur Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend diese.

Materialien für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt Triphenylen-Derivate, insbesondere zur Verwendung als Triplettmatrixmaterialien in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie elektronische Vorrichtungen, enthaltend diese.

Der Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs), in denen organische Halbleiter als funktionelle Materialien eingesetzt werden, ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben. Als emittierende Materialien werden hierbei häufig metallorganische Komplexe eingesetzt, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzemitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Generell gibt es bei OLEDs, insbesondere auch bei OLEDs, die Triplettmission (Phosphoreszenz) zeigen, immer noch Verbesserungsbedarf, beispielsweise im Hinblick auf Effizienz, Betriebsspannung und Lebensdauer.

Die Eigenschaften von phosphoreszierenden OLEDs werden nicht nur von den eingesetzten Triplettmittern bestimmt. Hier sind insbesondere auch die anderen verwendeten Materialien wie zum Beispiel Matrixmaterialien oder Lochblockiermaterialien von besonderer Bedeutung. Verbesserungen dieser Materialien können somit auch zu deutlichen Verbesserungen der OLED-Eigenschaften führen.

Gemäß dem Stand der Technik werden unter anderem Indolocarbazol-derivate (z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746) oder Indenocarbazolderivate (z. B. gemäß WO 2010/136109 oder WO 2011/000455), insbesondere solche, die mit elektronenarmen Heteroaromaten wie Triazin substituiert sind, als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emmitter verwendet. Weiterhin werden beispielsweise Triphenylenderivate (z. B. gemäß JP 2006/143845 oder WO 2006/047119)

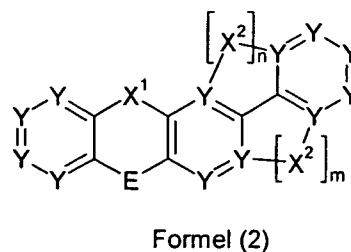
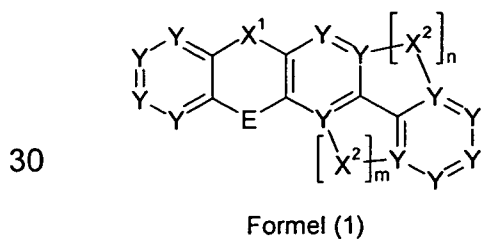
-2-

als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Emitter verwendet. Allerdings besteht bei Verwendung dieser Matrixmaterialien noch Verbesserungsbedarf, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, die Lebensdauer und die Betriebsspannung der Vorrichtung.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, welche sich für den Einsatz in einer fluoreszierenden oder insbesondere in einer phosphoreszierenden OLED eignen, beispielsweise als Matrixmaterial oder als Elektronentransport- bzw. Lochblockiermaterial. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Matrixmaterialien bereitzustellen, welche sich auch für rot und grün und
 10 gegebenenfalls auch für blau phosphoreszierende OLEDs eignen, bereitzustellen und die zu guter Effizienz, hoher Lebensdauer und geringer Betriebsspannung führen. Gerade die Eigenschaften der Matrixmaterialien haben einen wesentlichen Einfluss die Lebensdauer und die Effizienz der
 15 organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

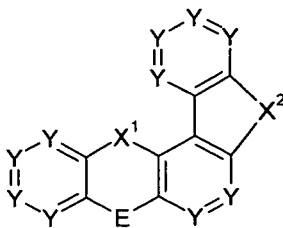
Es wurde überraschend gefunden, dass Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Verbindungen gemäß der folgenden Formel (1), Formel (2) oder
 20 Formel (3) enthalten, Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen, insbesondere beim Einsatz als Matrixmaterialien für phosphoreszierende Dotanden, aber auch bei Verwendung als Elektronentransport- oder als Lochblockierverbindungen.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung der folgenden Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4),

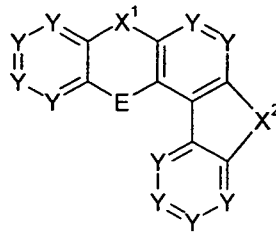


35

-3-



Formel (3)



Formel (4)

5

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

10 Y ist C, wenn an diese Gruppe Y eine Gruppe X^2 gebunden ist, bzw. ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, wenn an diese Gruppe Y keine Gruppe X^2 gebunden ist;

15 E ist eine Einfachbindung oder eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, O, $Si(R^1)_2$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, S, S=O, SO_2 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;

20 X^1, X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, O, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, S, S=O, SO_2 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$; mit der Maßgabe, dass X^1 und X^2 nicht gleichzeitig für O stehen;

25 R, R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, OSO_2R^2 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, C=O, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aro-

30

35

-4-

- 5 matischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei können zwei oder mehrere Substituenten R zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, bzw. zwei Substituenten R^1 zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, auch miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 10 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, bevorzugt eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;
- 15 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^3)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^3=CR^3Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit
- 20 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$, $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO, SO_2 , NR^3 , O, S oder $CONR^3$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder
- 25 NO_2 ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5
- 30 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^3 substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme;

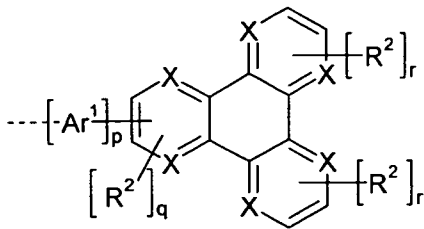
35

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen oder eine Kombination dieser Gruppen;

5 n, m sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass $n + m = 1$ oder 2 ist;

dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe R und/oder R^1 vorhanden ist, die für eine Gruppe der folgenden Formel (5) steht,

10



15

Formel (5)

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe der Formel (5) andeutet, R^2 die oben genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

20

X ist C, wenn an dieses X die Gruppe Ar^1 bzw. das restliche Molekül gebunden ist, und ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR^2 oder N in den sonstigen Fällen;

25

Ar^1 ist ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

30

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

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

35

Eine Arylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus

C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte (anellierte) Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, etc., verstanden. Miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, werden dagegen nicht als Aryl- oder Heteroarylgruppe, sondern als aromatisches Ringsystem bezeichnet.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 80 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (bevorzugt weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-, N- oder O-Atom, verbunden sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie Fluoren, 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylammin, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine kurze Alkylgruppe verbunden sind. Weiterhin werden miteinander durch Einfachbindung verknüpfte Aromaten, wie zum Beispiel Biphenyl, als aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Anmeldung bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bzw. einer Alkylgruppe bzw. einer Alkenyl- oder Alkynylgruppe, die typischerweise 1 bis 40 oder auch 1 bis 20 C-Atome enthalten kann, und in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, bevorzugt die

-7-

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, Heptinyl oder Octinyl
5 verstanden. Unter einer Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden bevorzugt Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, n-Pentoxy, s-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, n-Hexoxy, Cyclohexyloxy, n-Heptoxy, Cycloheptyloxy, n-Octyloxy, Cyclooctyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Pentafluorethoxy und 2,2,2-Trifluorethoxy
10 verstanden. Unter einer Thioalkylgruppe mit 1 bis 40 C-Atomen werden insbesondere Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, i-Propylthio, n-Butylthio, i-Butylthio, s-Butylthio, t-Butylthio, n-Pentylthio, s-Pentylthio, n-Hexylthio, Cyclohexylthio, n-Heptylthio, Cycloheptylthio, n-Octylthio, Cyclooctylthio, 2-Ethylhexylthio, Trifluormethylthio, Pentafluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, Ethenylthio, Propenylthio, Butenylthio, Pentenylthio, Cyclopentenylthio, Hexenylthio, Cyclohexenylthio, Heptenylthio, Cycloheptenylthio, Octenylthio, Cyclooctenylthio, Ethinylthio, Propinylthio, Butinylthio, Pentinylthio, Hexinylthio, Heptinylthio oder Octinylthio verstanden. Allgemein können Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder Thioalkylgruppen
20 gemäß der vorliegenden Erfindung geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein, wobei eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen ersetzt sein können; weiterhin können auch ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂, bevorzugt F, Cl
25 oder CN, weiter bevorzugt F oder CN, besonders bevorzugt CN ersetzt sein.

Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 - 80 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben genannten
30 Resten substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Benzanthracen, Phenanthren, Benzphenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Naphthacen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen, Terphenyl, Triphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Di-
35

hydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indeno-
fluoren, cis- oder trans-Indenocarbazol, cis- oder trans-Indolocarbazol,
Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Iso-
benzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen,
Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Iso-
5 chinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin,
Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol,
Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazin-
imidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol,
Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzo-
10 thiazol, Pyridazin, Hexaazatriphenylen, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benz-
pyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diaza-
pyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetra-
azaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin,
Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol,
15 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxa-
diazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thia-
diazol, 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 oder Gruppen, die abgeleitet sind von Kombination
20 dieser Systeme. Dabei können diese Gruppen jeweils durch die oben
genannten Reste substituiert sein.

Bevorzugt sind die Verbindungen gemäß Formel (1) oder Formel (2), ganz
25 besonders bevorzugt sind die Verbindungen gemäß Formel (1).

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen $n + m = 1$ gilt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbin-
dungen ist E ausgewählt aus einer Einfachbindung oder einer bivalenten
30 Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $C(R^1)_2$ und O. Besonders bevorzugt ist E
ausgewählt aus einer Einfachbindung, $N(R^1)$ oder $C(R^1)_2$. Ganz besonders
bevorzugt steht E für eine Einfachbindung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen ist X^1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus NR^1 oder S. Besonders bevorzugt steht X^1 für NR^1 .

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen ist X^2 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $C(R^1)_2$, NR^1 oder S, besonders bevorzugt $C(R^1)_2$ oder NR^1 , ganz besonders bevorzugt $C(R^1)_2$.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen steht X^1 für $N(R^1)$, und X^2 steht für $C(R^1)_2$. Besonders bevorzugt steht gleichzeitig E für eine Einfachbindung.

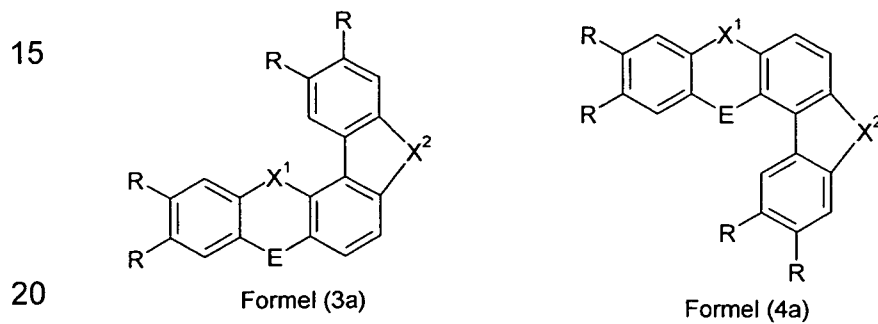
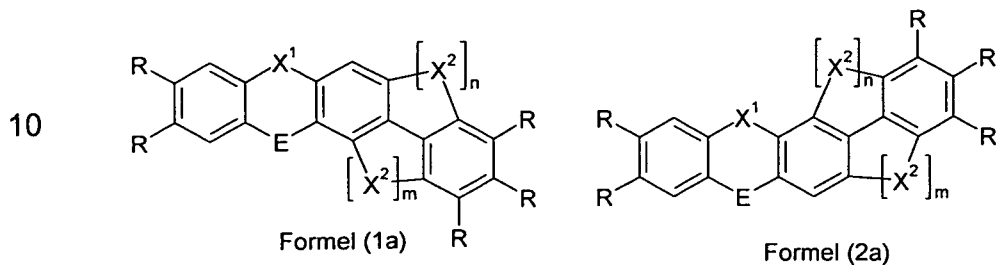
15 Wenn E, X^1 und/oder X^2 für eine Gruppe NR^1 stehen, dann steht R^1 bevorzugt für ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, bevorzugt mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, das auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

20 Wenn E, X^1 und/oder X^2 für eine Gruppe $C(R^1)_2$ stehen, dann steht R^1 bevorzugt für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $C=O$, O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder
25 mehrere H-Atome durch D, F oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das auch durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht Y für C, wenn an diese Gruppe Y eine Gruppe X^2 gebunden ist, oder steht gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR, wenn an diese Gruppe Y keine Gruppe X^2 gebunden ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht X für CR², bzw. X steht für C, wenn an dieses X die Gruppe Ar¹ bzw. das restliche Molekül gebunden ist.

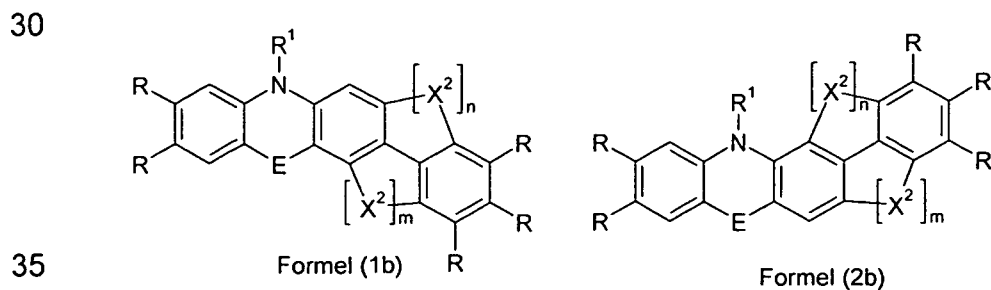
5 Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (1), (2), (3) bzw. (4) sind die Verbindungen gemäß den folgenden Formeln (1a), (2a), (3a) bzw. (4a),



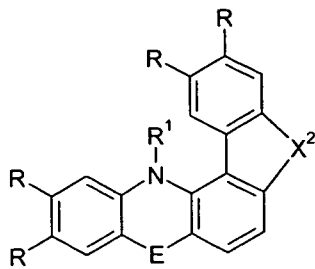
wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen. Insbesondere weisen die verwendeten Symbole die oben genannten bevorzugten Bedeutungen auf.

25

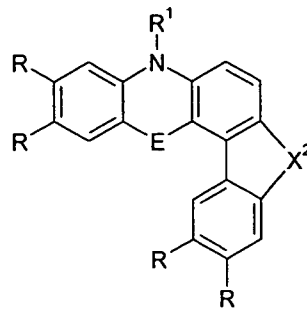
Besonders bevorzugt sind Strukturen, in denen X¹ für NR¹ steht. Besonders bevorzugt sind daher die Strukturen der folgenden Formeln (1b) bis (4b),



5



Formel (3a)



Formel (4a)

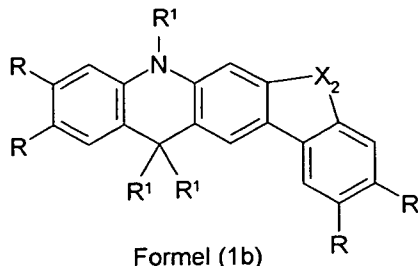
10

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen, insbesondere die oben genannten bevorzugten Bedeutungen.

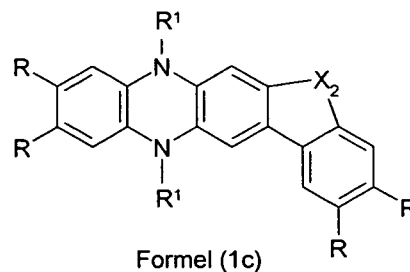
15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Verbindung der Formel (1) ausgewählt aus den folgenden allgemeinen Strukturen (1b) bis (1i):

20

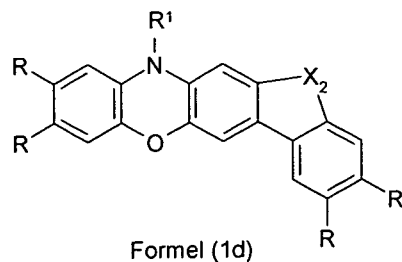


Formel (1b)

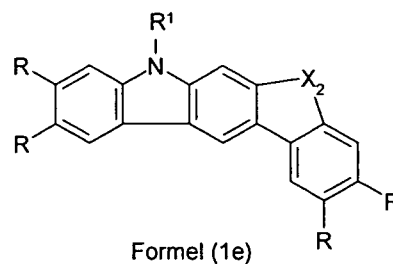


Formel (1c)

25

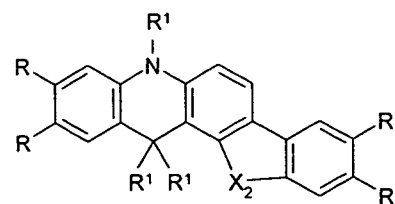


Formel (1d)

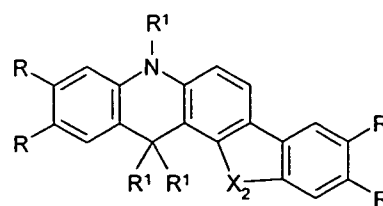


Formel (1e)

30



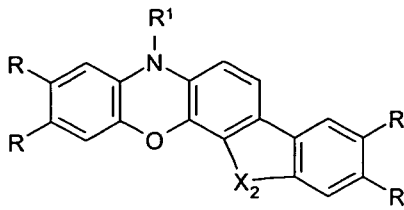
Formel (1f)



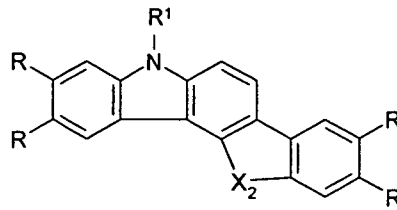
Formel (1g)

35

-12-



Formel (1h)



Formel (1i)

5

10

wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben und wobei X^2 vorzugsweise ausgewählt ist aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O und S. Dabei können auch zwei Reste R^1 , die an dasselbe C-Atom gebunden sind, zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem bilden, beispielsweise ein Fluoren.

15

Besonders bevorzugt steht in den Formeln (1b) bis (1i) X^2 für NR^1 oder $C(R^1)_2$, ganz besonders bevorzugt für $C(R^1)_2$.

20

Wie oben beschrieben, enthält die erfindungsgemäße Verbindung mindestens eine Gruppe R bzw. R^1 gemäß Formel (5). In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe X^1 und/oder X^2 für NR^1 , wobei die Gruppe R^1 für eine Gruppe der Formel (5) steht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht mindestens eine Gruppe R für eine Gruppe der Formel (5).

25

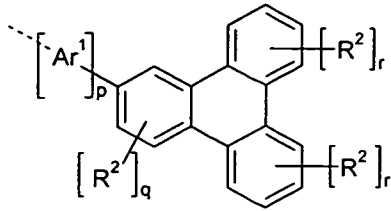
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3) bzw. Formel (4) eine, zwei oder drei Gruppen gemäß Formel (5), besonders bevorzugt eine oder zwei Gruppen gemäß Formel (5), ganz besonders bevorzugt genau eine Gruppe gemäß Formel (5).

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verbindungen ist die Gruppe gemäß Formel (5) eine Gruppe der folgenden Formel (5a),

35

-13-



5

Formel (5a)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen, d. h. die Triphenyleneinheit ist über die 2-Position gebunden.

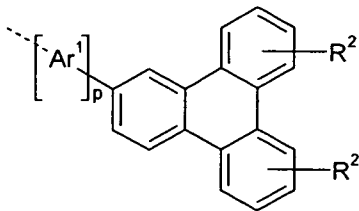
10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Formel (5a) ist der Index $q = 0$ und der Index r ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

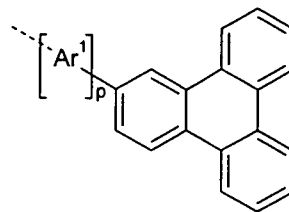
15

Bevorzugte Ausführungsformen der Formel (5a) sind daher die Strukturen der folgenden Formel (5b) und besonders bevorzugte Ausführungsformen sind die Strukturen der folgenden Formel (5c),

20



Formel (5b)



Formel (5c)

25

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die oben genannten Bedeutungen aufweisen.

30

Dabei steht in den Gruppen der Formel (5) bzw. (5a) bis (5c) Ar^1 bevorzugt für ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 24 aromatischen Ringatomen, welches bevorzugt keine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe mit mehr als zwei direkt aneinander kondensierten Sechsringen enthält. Bevorzugte Gruppen Ar^1 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ortho-, meta- oder para-Phenylen, ortho-, meta- oder para-Biphenyl, ortho-, meta- oder para-Terphenyl, ortho-,

35

-14-

meta- oder para-Quaterphenyl, Furan, Benzofuran, Dibenzofuran, Pyrrol, Indol, Carbazol oder Dibenzothiophen.

Die oben genannten Ausführungsformen der Erfindung sind beliebig miteinander kombinierbar. Insbesondere sind die oben aufgeführten allgemeinen Formeln (1), (2), (3) bzw. (4) bzw. die bevorzugten Ausführungsformen beliebig mit den Formeln (5a) bzw. (5b) bzw. (5c) sowie mit den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen für die weiteren Symbole und Indizes kombinierbar. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung treten mehrere oder alle der oben genannten Bevorzugungen gleichzeitig auf.

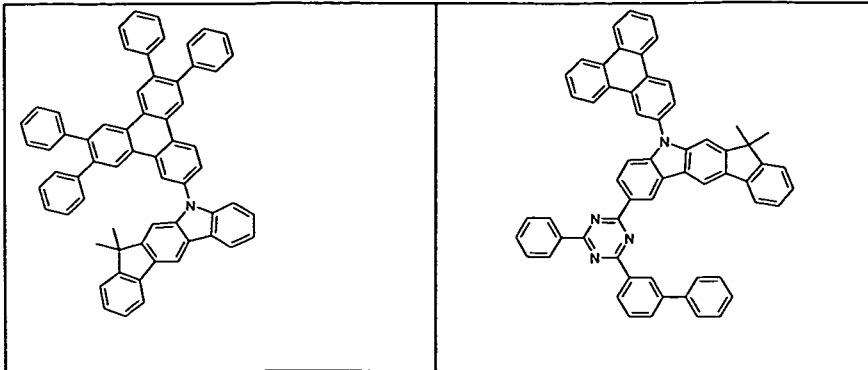
Wenn in der Verbindung der allgemeinen Formel (1) bis (4) ein oder mehrere Reste R vorhanden sind, die ungleich H oder D sind und die nicht für eine Gruppe der Formel (4) stehen, so sind diese Reste bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $N(\text{Ar})_2$, bevorzugt Diphenylamino, einem substituierten oder unsubstituierten Arylamin, einer geradkettigen Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 C-Atomen, einer verzweigten Alkylgruppe mit 3 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 10 C-Atomen, oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 5 bis 40 Ringatomen, das durch ein oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann. Dabei ist Ar bzw. das aromatische oder heteroaromatische Ringsystem vorzugsweise ausgewählt aus substituiertem oder unsubstituiertem Phenyl, Naphthyl, Pyridin, Triazin, Pyrimidin, Benzimidazol, Thiophen, Triphenylamin oder Kombinationen dieser Gruppen, welche jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein können.

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (1), Formel (2), Formel (3) und Formel (4) sind die nachstehend gezeigten Strukturen.

30

35

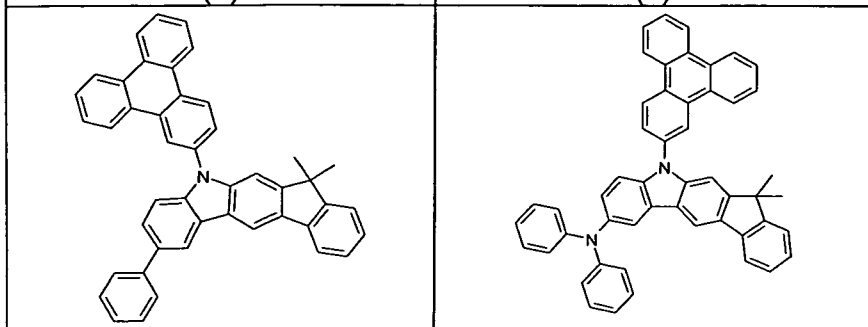
5



(1)

(2)

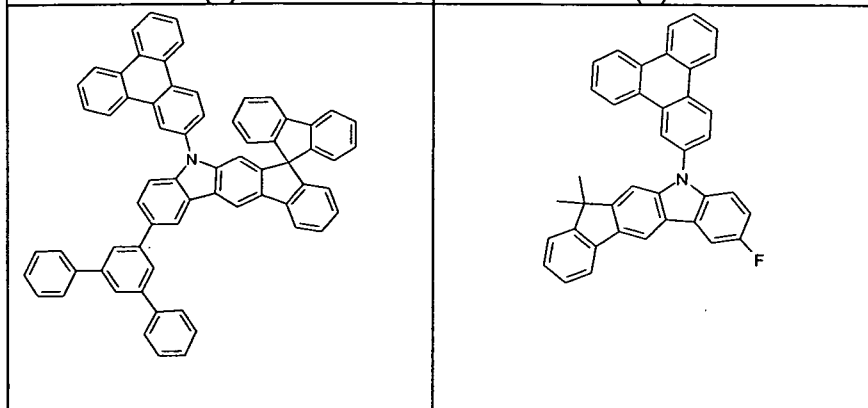
10



(3)

(4)

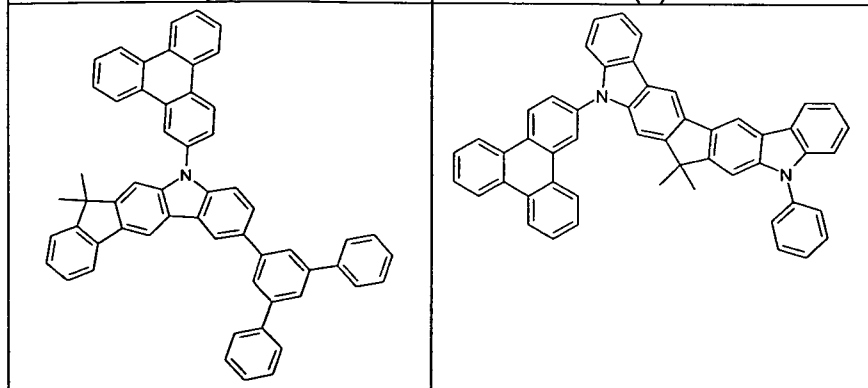
15



(5)

(6)

25

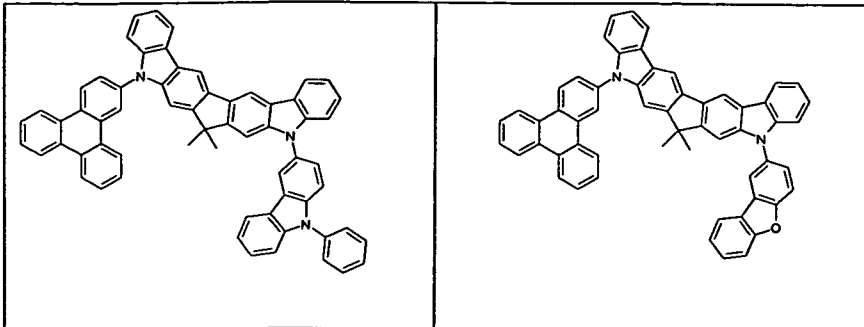


(7)

(8)

35

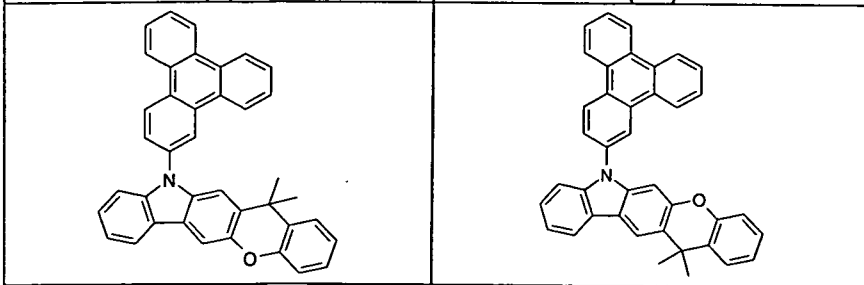
5



(9)

(10)

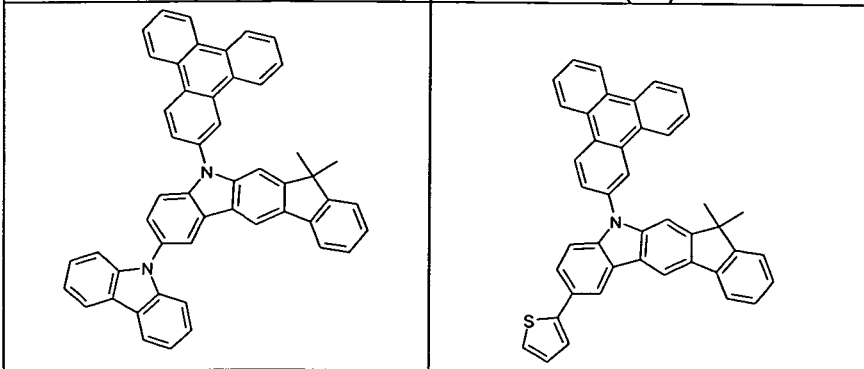
10



(11)

(12)

15

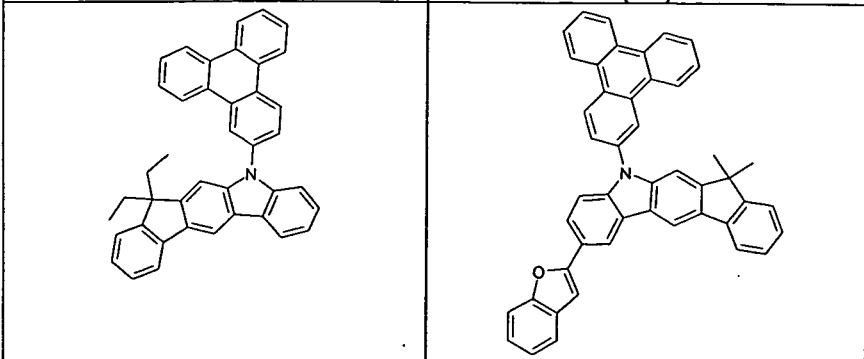


(13)

(14)

20

25



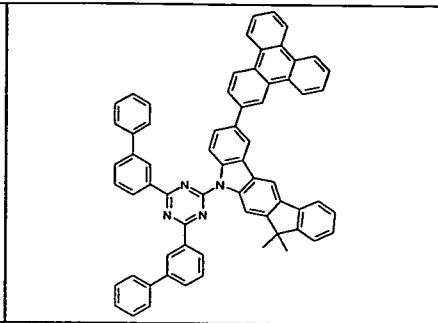
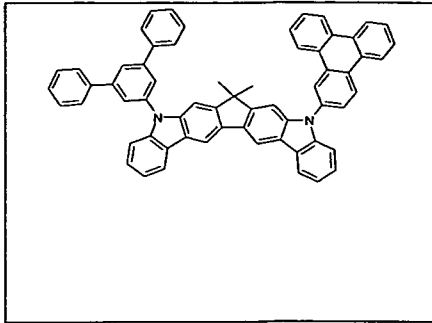
(15)

(16)

30

35

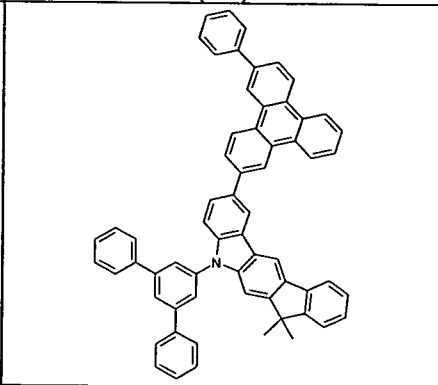
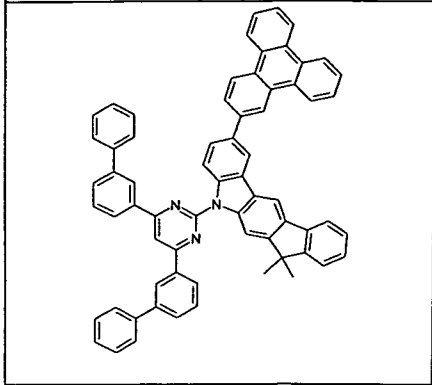
5



(17)

(18)

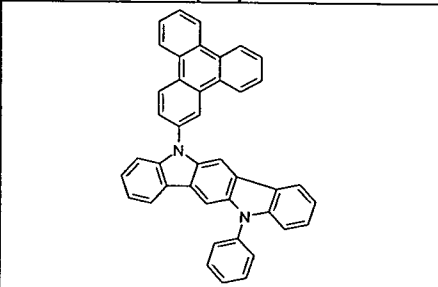
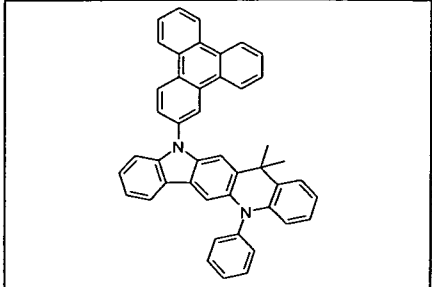
10



(19)

(20)

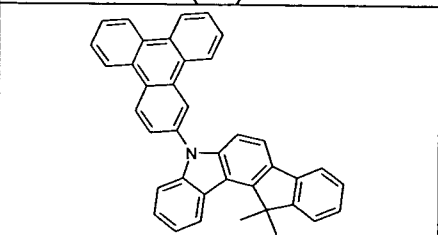
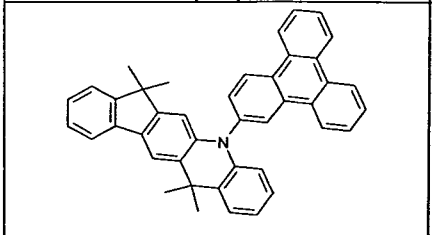
15



(21)

(22)

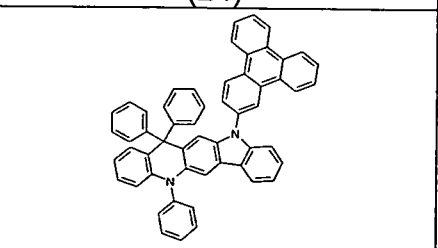
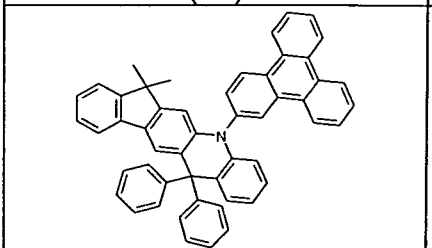
20



(23)

(24)

25

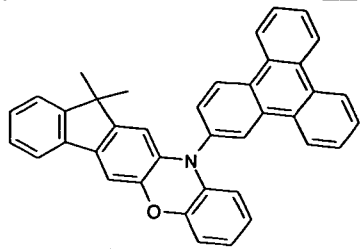


(25)

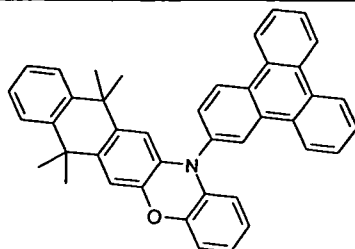
(26)

35

5

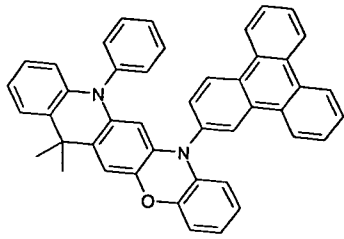


(27)

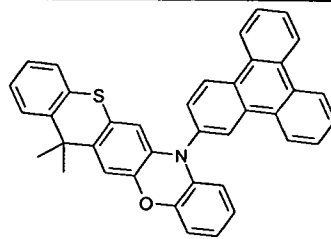


(28)

10

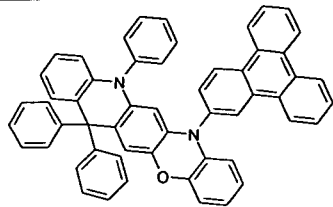


(29)

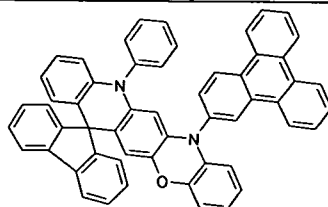


(30)

15

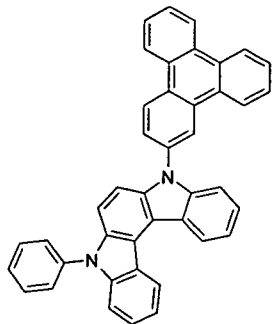


(31)

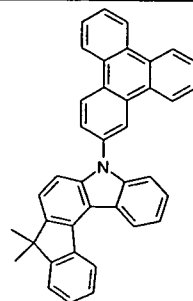


(32)

20

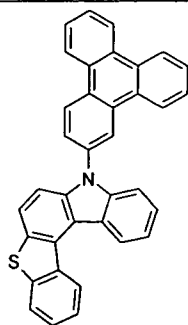


(33)

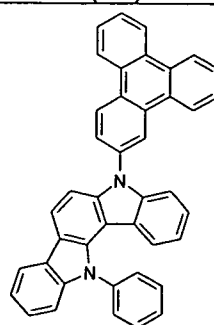


(34)

25



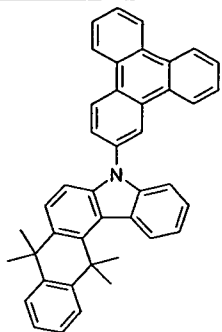
(35)



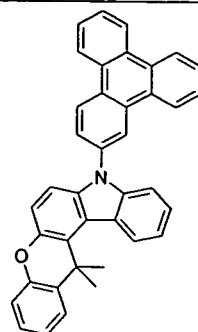
(36)

35

5

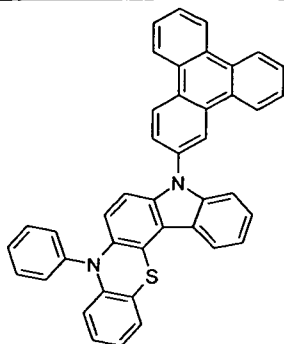


(37)

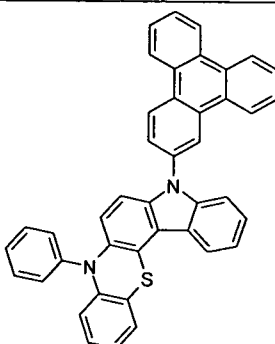


(38)

10

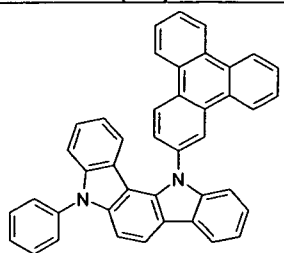


(39)

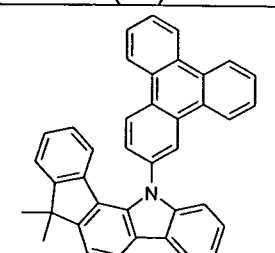


(40)

15



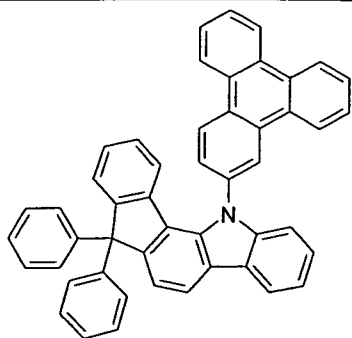
(41)



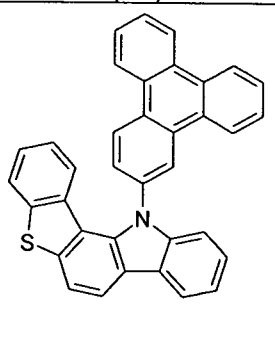
(42)

20

25



(43)

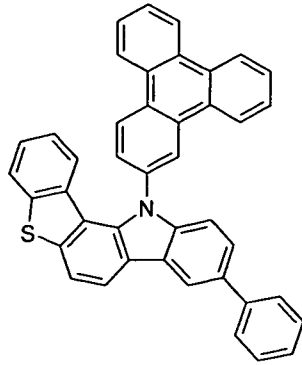


(44)

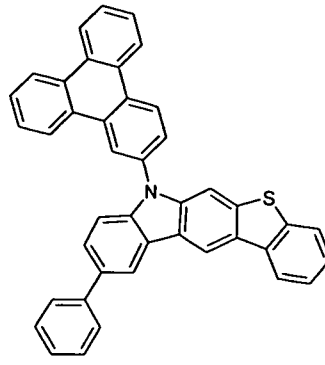
30

35

5

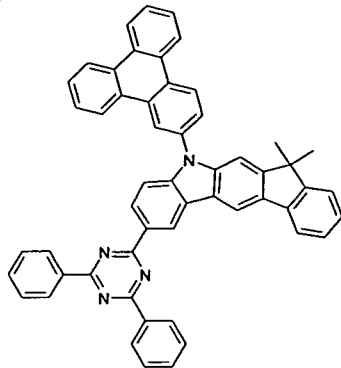


(45)

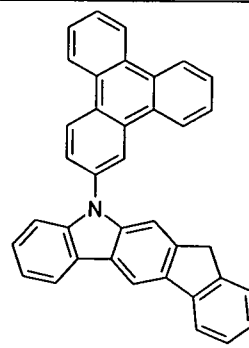


(46)

10



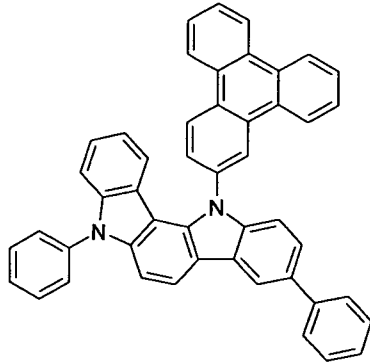
(47)



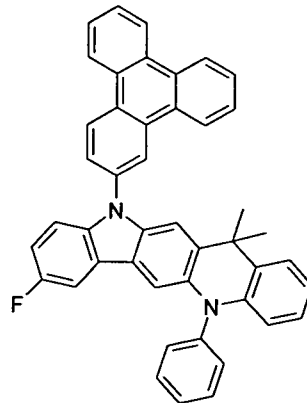
(48)

15

20



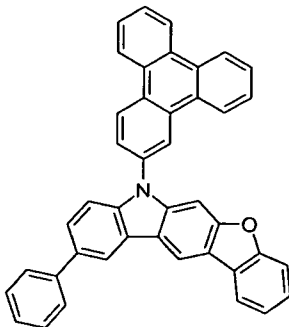
(49)



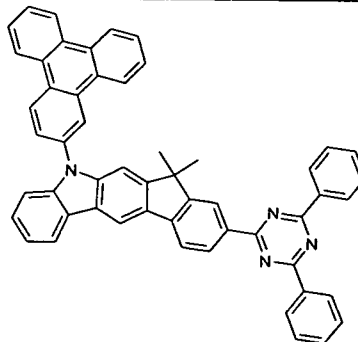
(50)

25

30



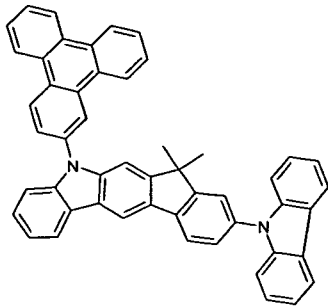
(51)



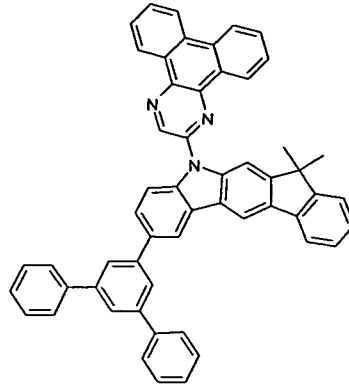
(52)

35

5

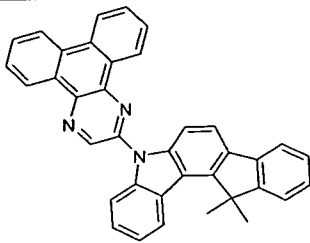


(53)

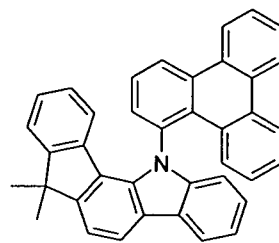


(54)

10

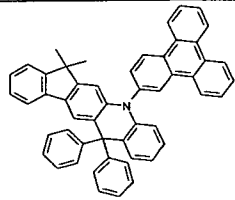


(55)

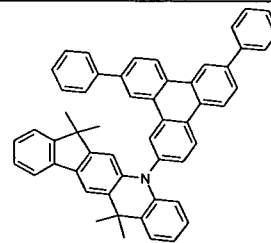


(56)

15

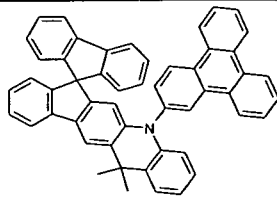


(57)

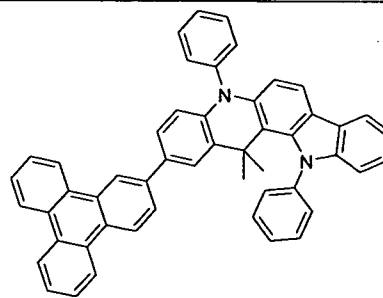


(58)

20



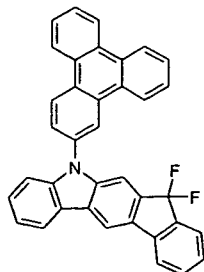
(59)



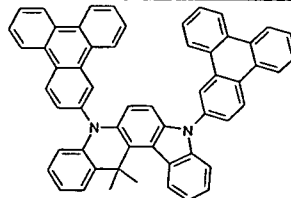
(60)

25

30



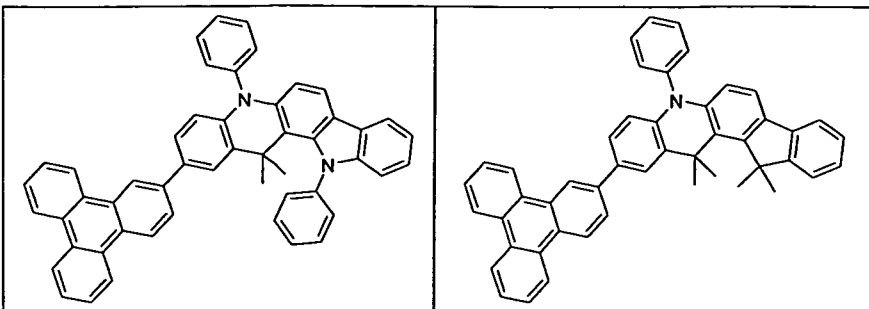
(61)



(62)

35

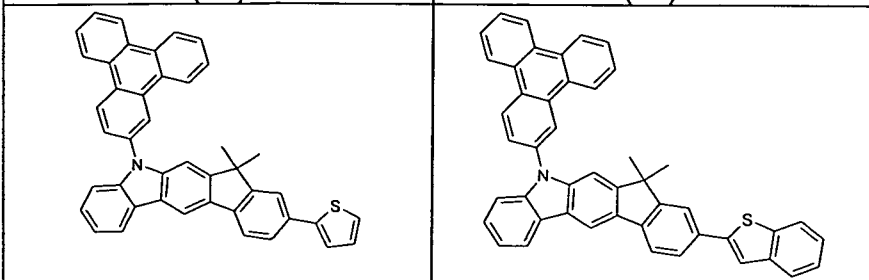
5



(63)

(64)

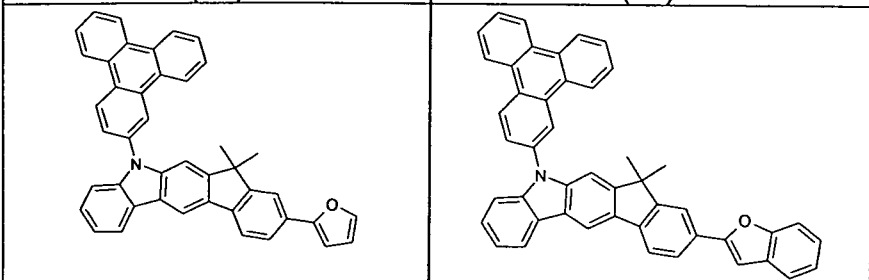
10



(65)

(66)

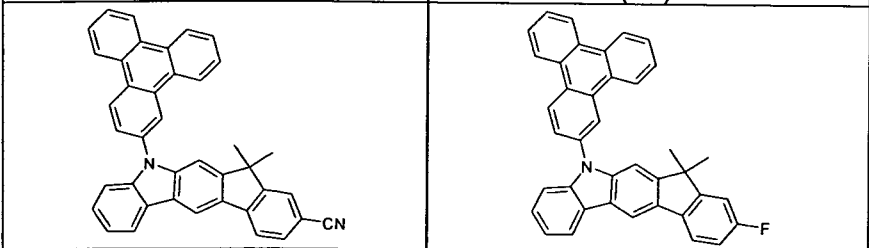
15



(67)

(68)

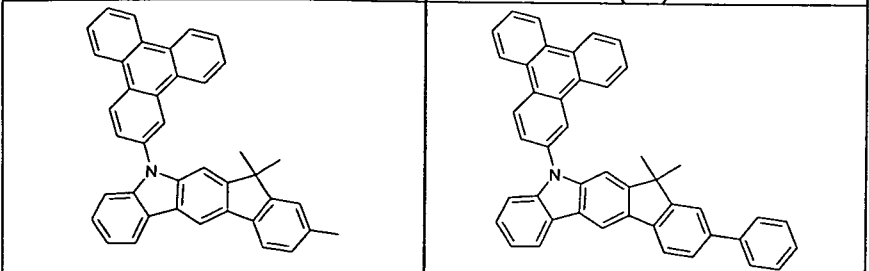
20



(69)

(70)

25

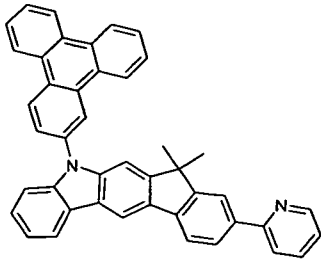


(71)

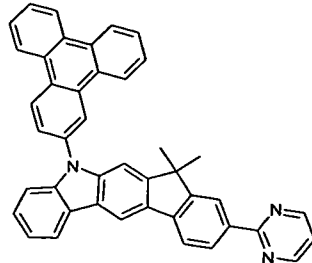
(72)

35

5

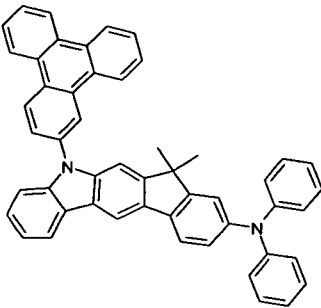


(73)

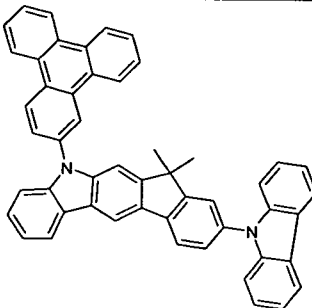


(74)

10

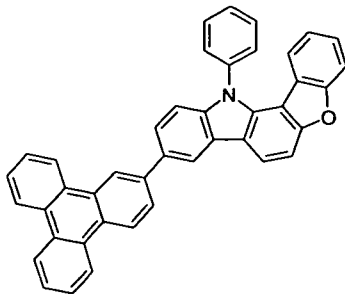


(75)

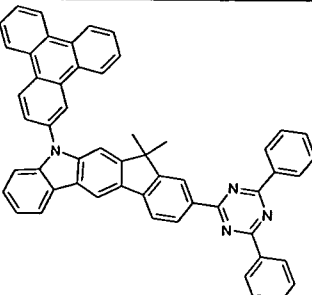


(76)

15



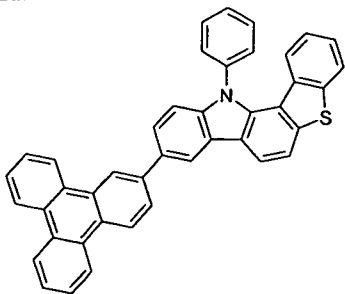
(77)



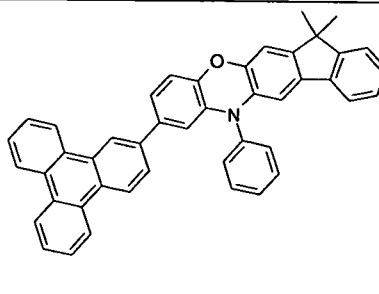
(78)

20

25

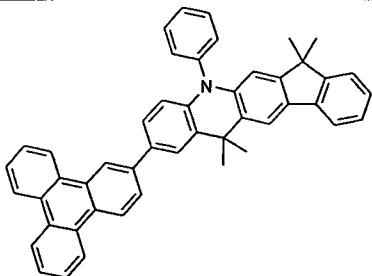


(79)

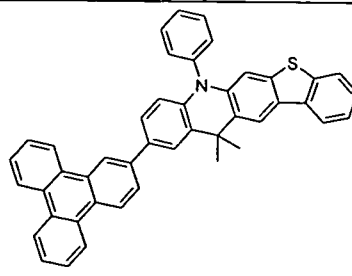


(80)

30



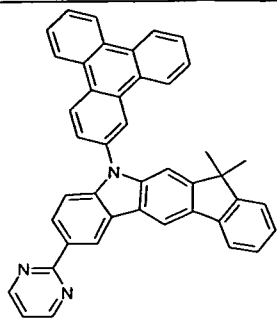
(81)



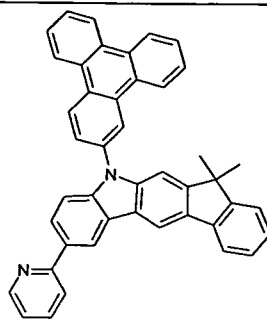
(82)

35

5

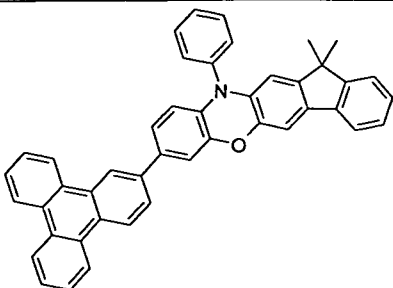


(83)

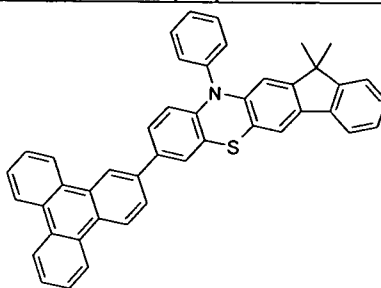


(84)

10

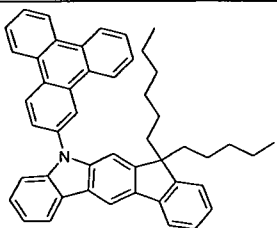


(85)

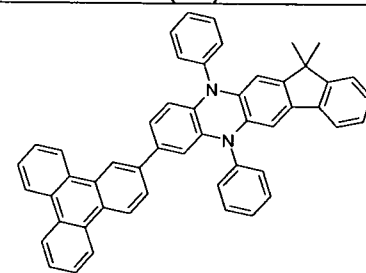


(86)

15



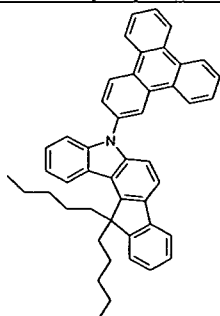
(87)



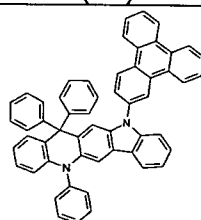
(88)

20

25

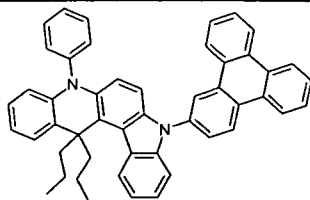


(89)

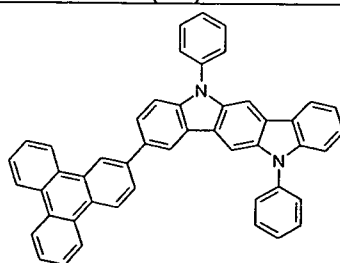


(90)

30



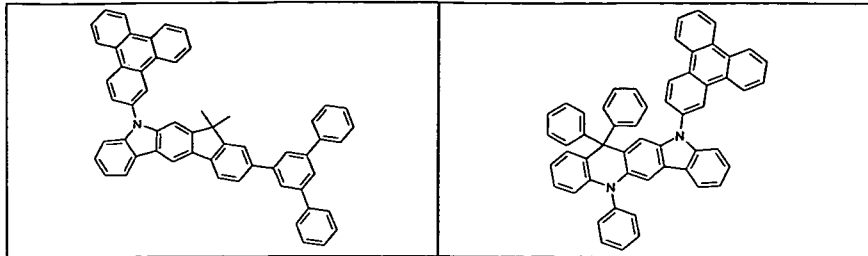
(91)



(92)

35

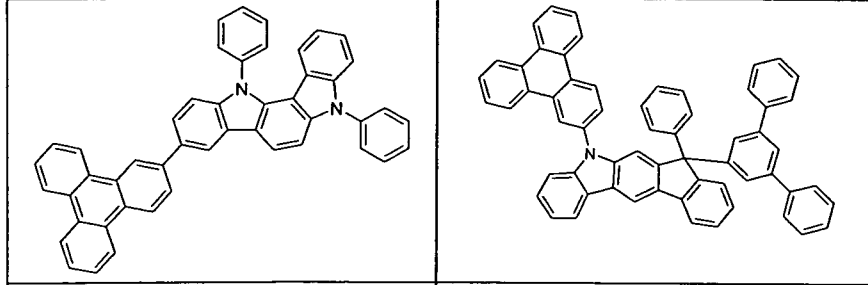
5



(93)

(94)

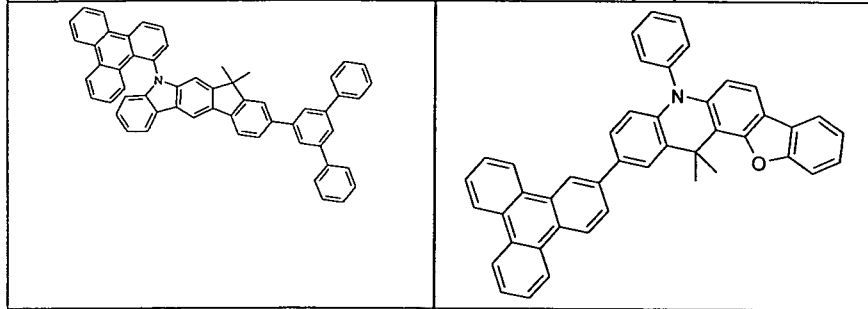
10



(95)

(96)

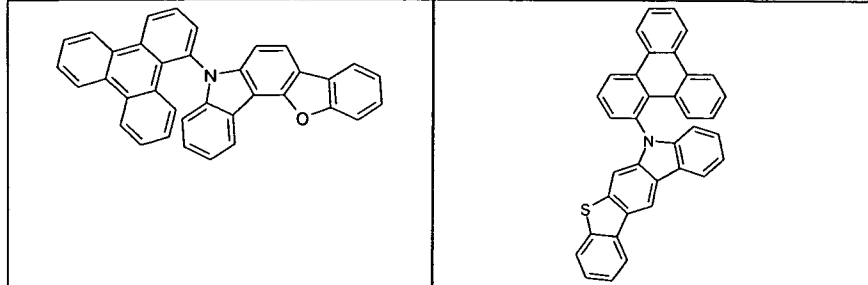
15



(97)

(98)

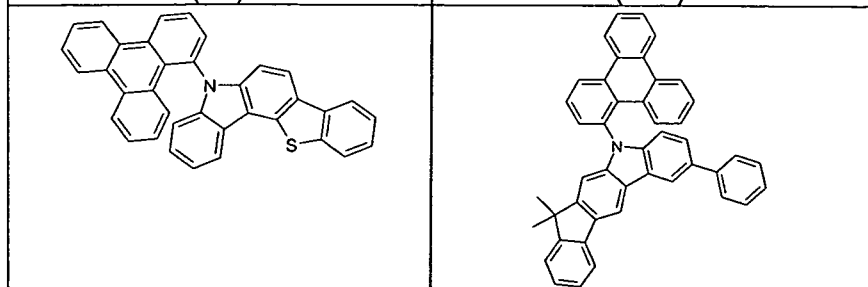
20



(99)

(100)

30

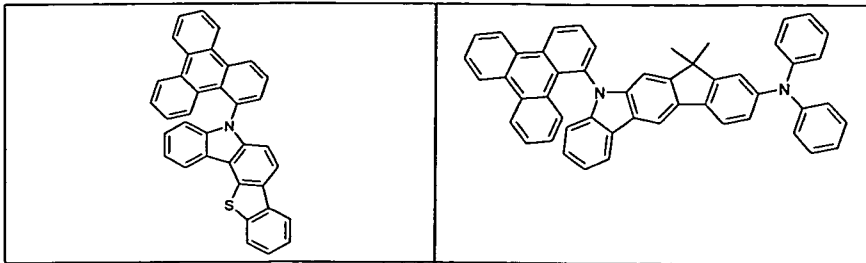


(101)

(102)

35

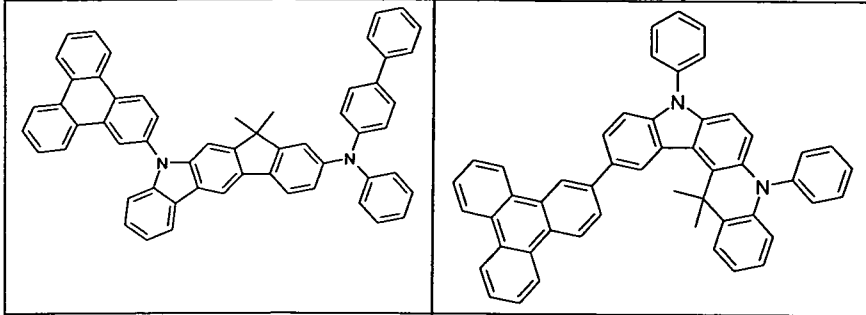
5



(103)

(104)

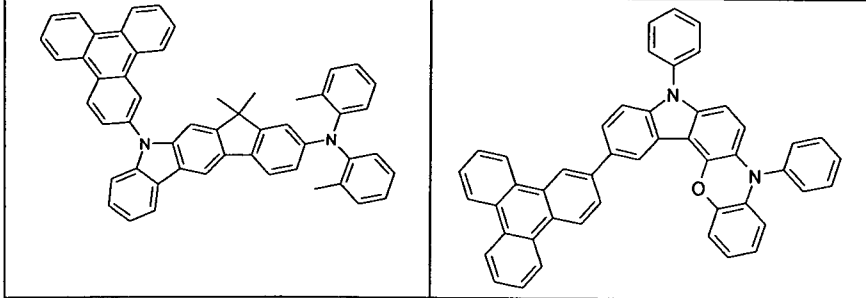
10



(105)

(104)

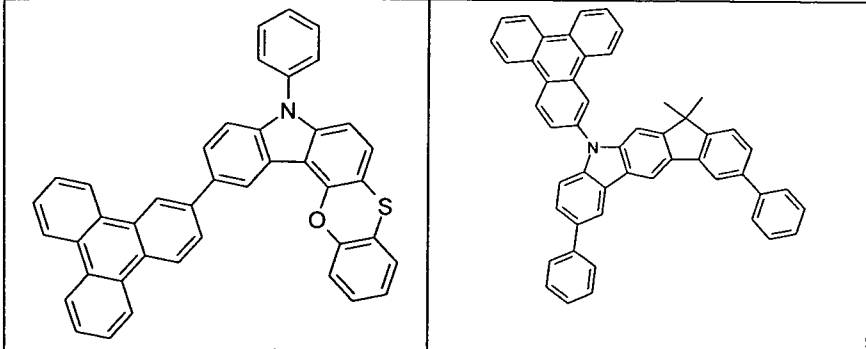
15



(105)

(106)

20

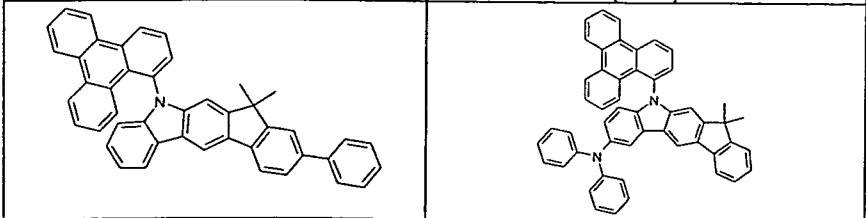


(107)

(108)

25

30

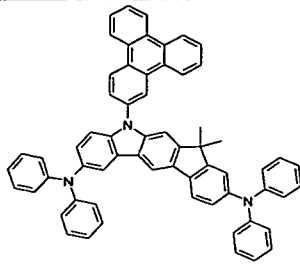


(109)

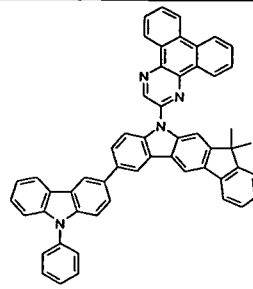
(110)

35

5

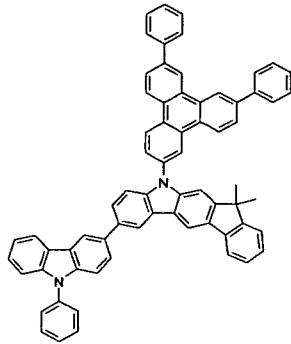


(111)

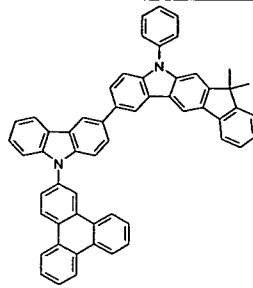


(112)

10

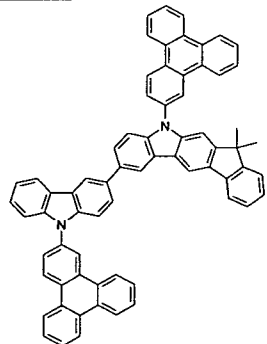


(113)

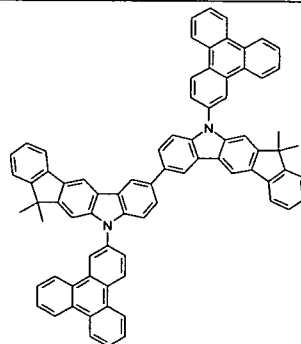


(114)

15



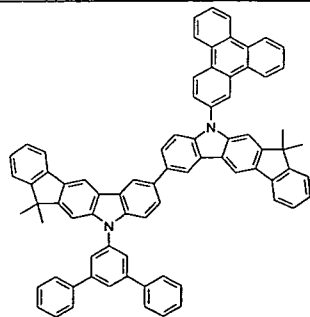
(115)



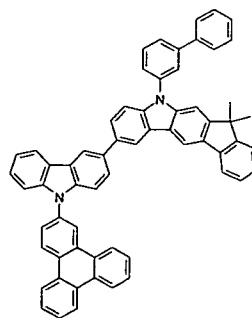
(116)

20

25



(117)

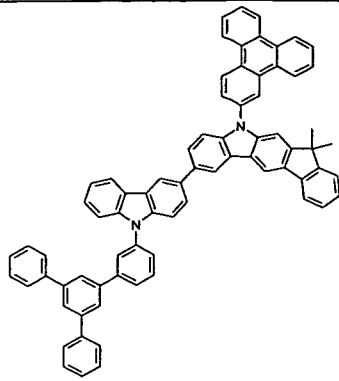


(118)

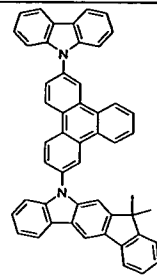
30

35

5

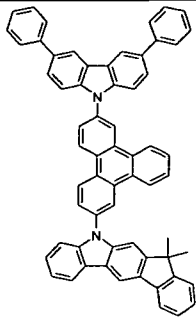


(119)

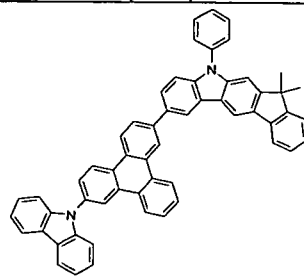


(120)

10



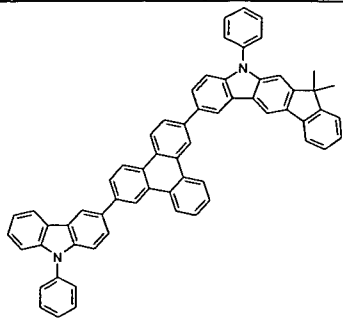
(121)



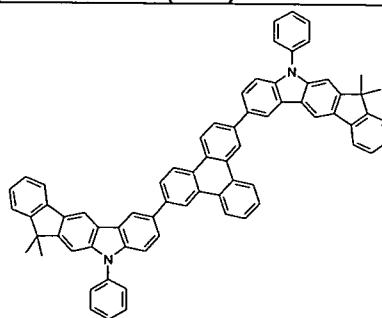
(122)

15

20



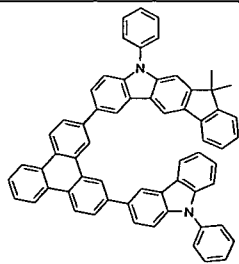
(123)



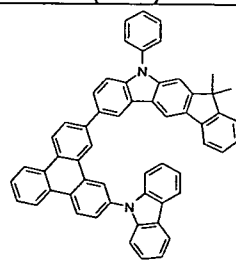
(124)

25

30



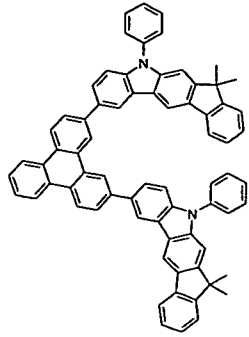
(125)



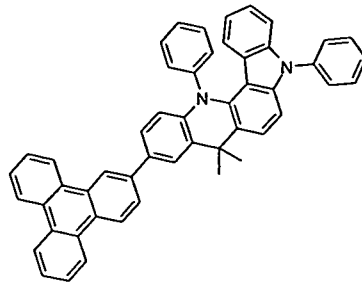
(126)

35

5

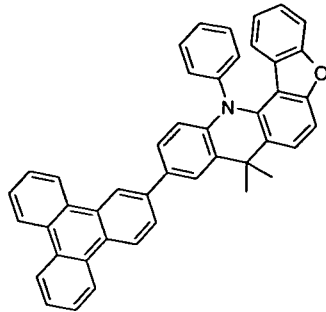


(127)

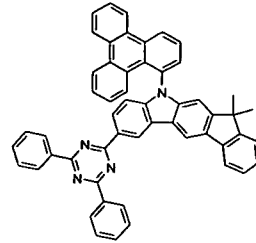


(128)

10

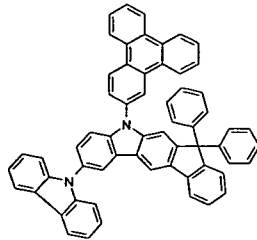


(129)

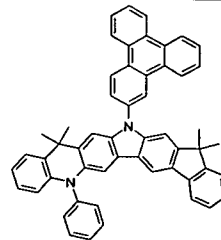


(130)

15

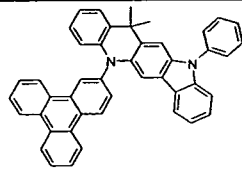


(131)

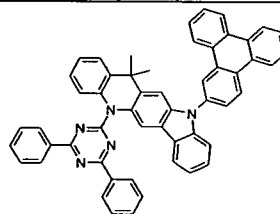


(132)

20

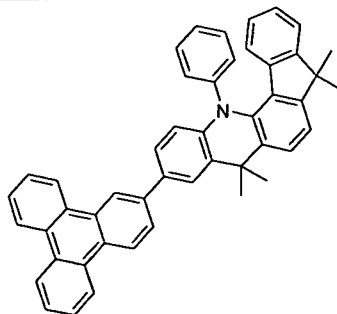


(133)

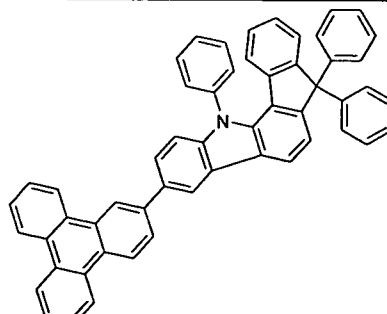


(134)

25



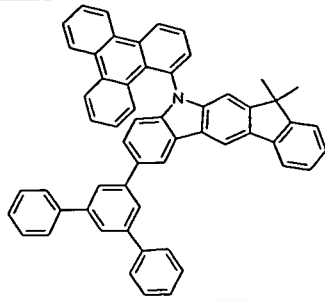
(135)



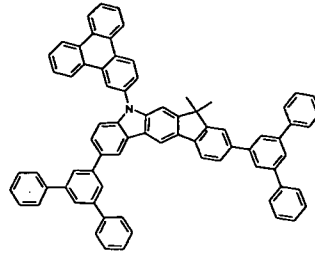
(136)

35

5

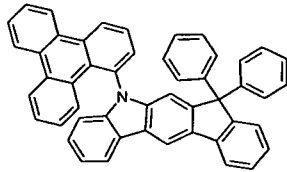


(137)

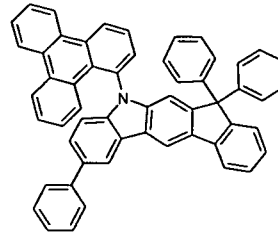


(138)

10

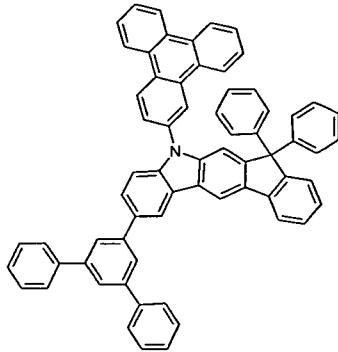


(139)

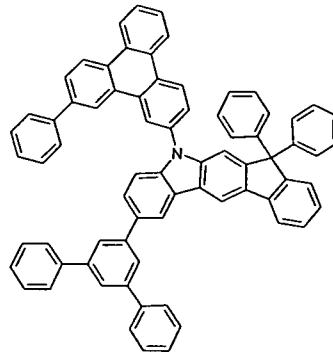


(140)

15



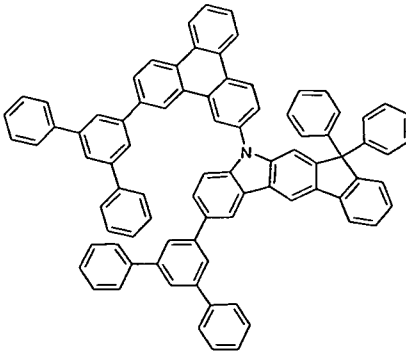
(141)



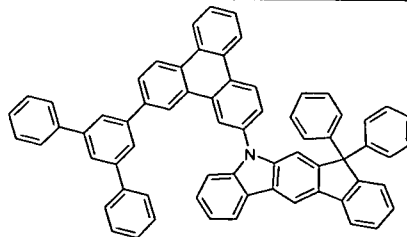
(142)

20

25



(143)

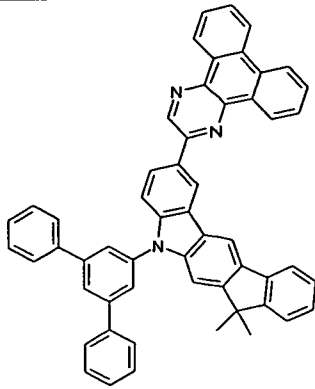


(144)

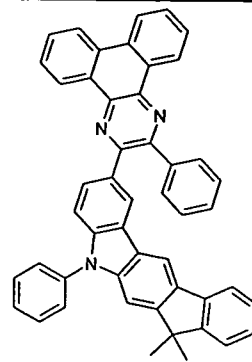
30

35

5

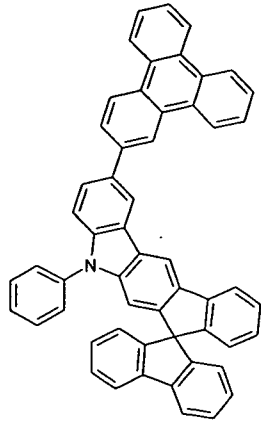


(145)

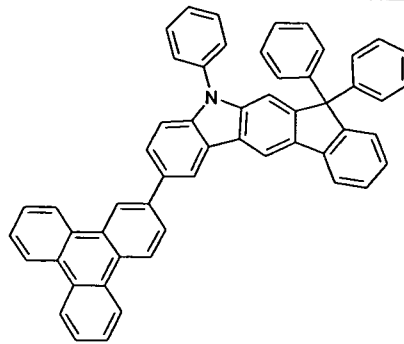


(146)

10



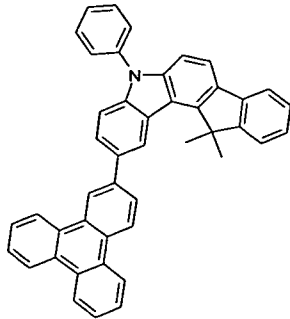
(147)



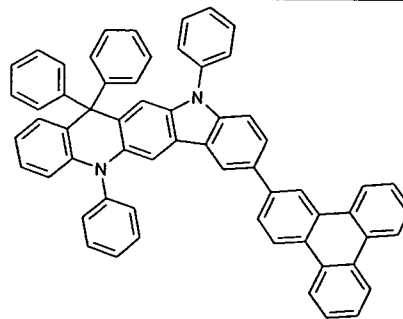
(148)

15

20



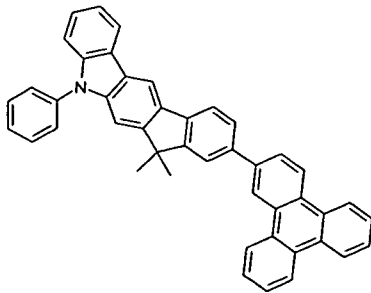
(149)



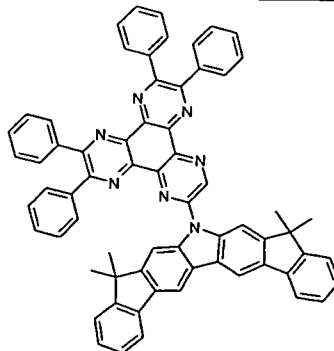
(150)

25

30



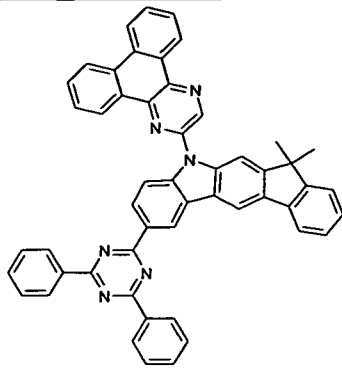
(151)



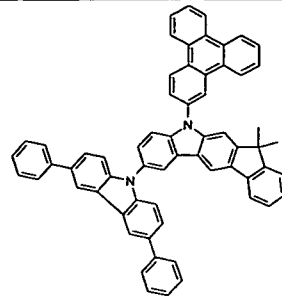
(152)

35

5

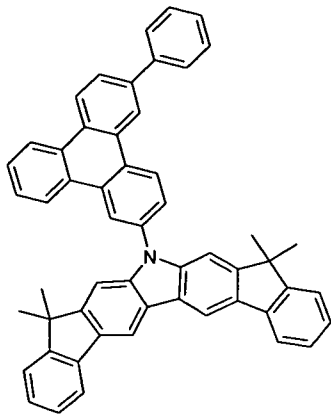


(153)

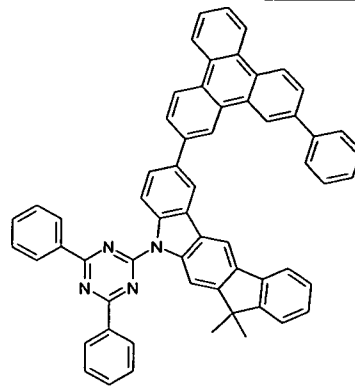


(154)

10



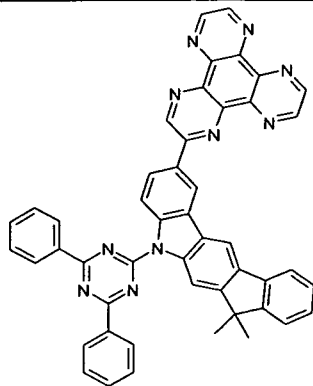
(155)



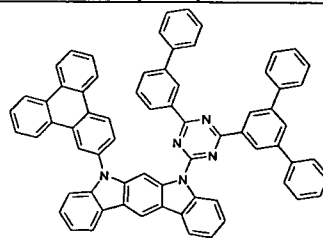
(156)

15

20



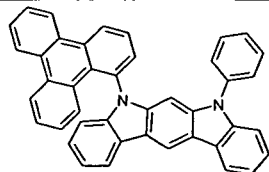
(157)



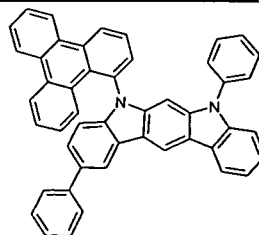
(158)

25

30



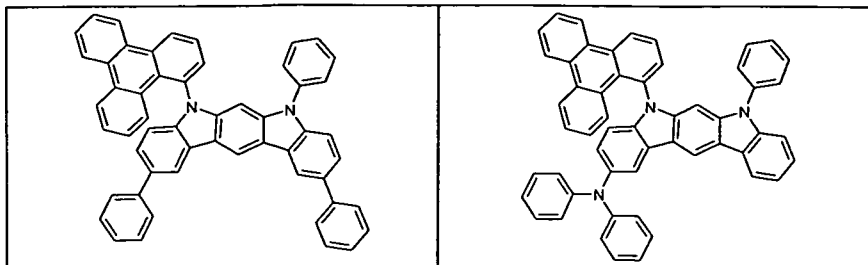
(159)



(160)

35

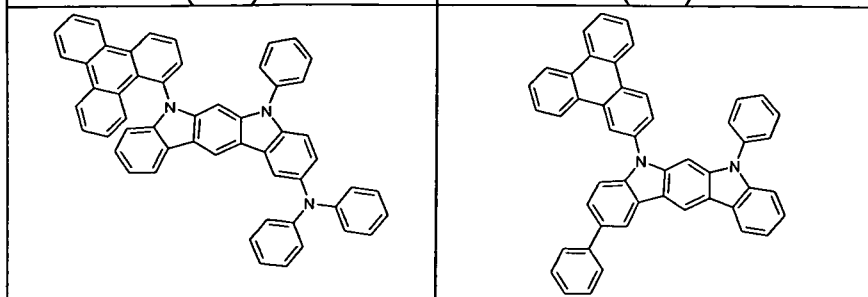
5



(161)

(162)

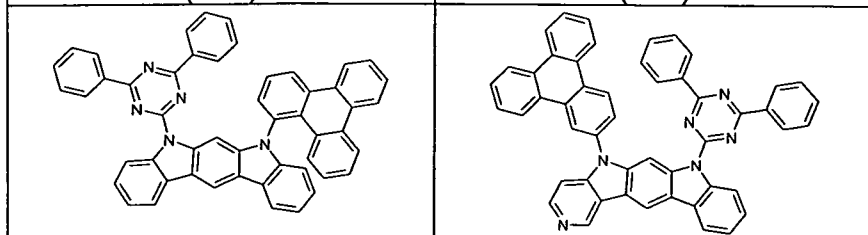
10



(163)

(164)

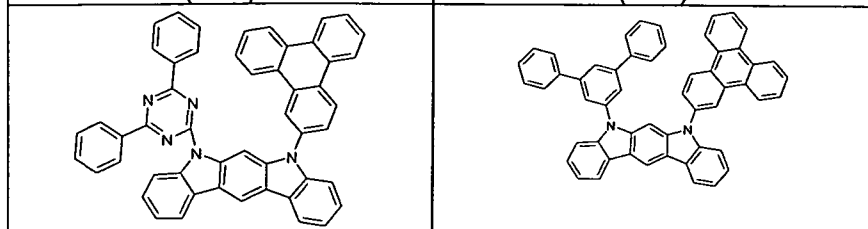
15



(165)

(166)

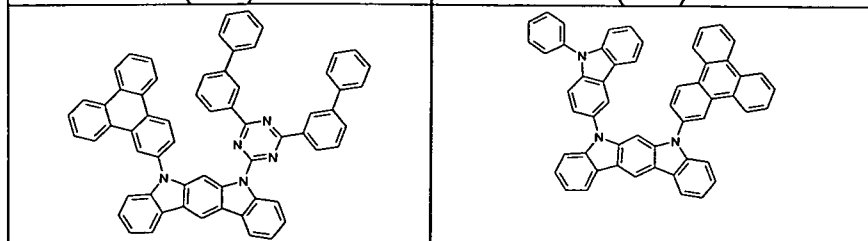
20



(167)

(168)

25



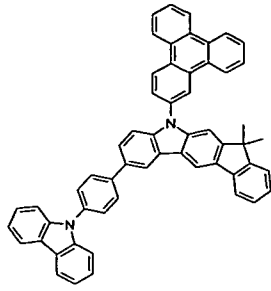
(169)

(170)

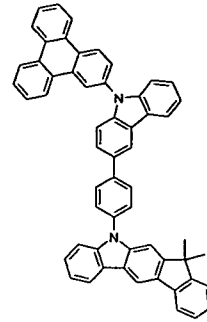
30

35

5

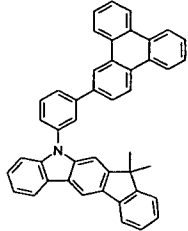


(171)

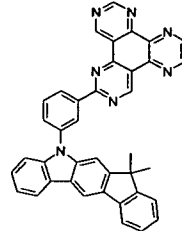


(172)

10

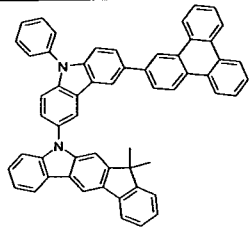


(173)

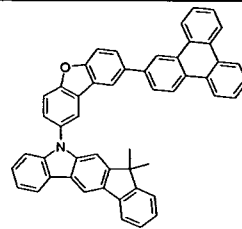


(174)

15

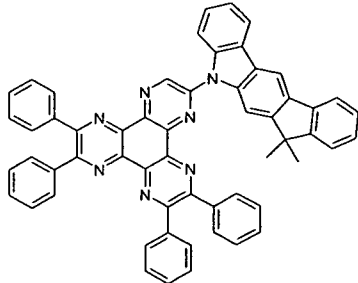


(175)

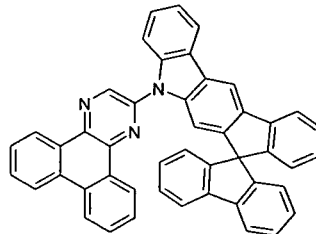


(176)

20



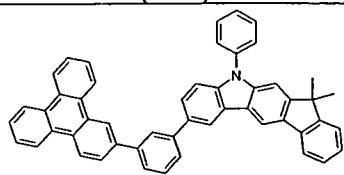
(177)



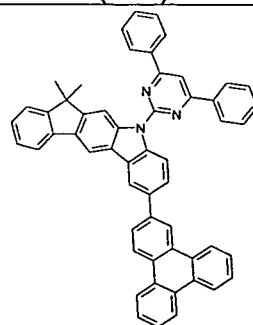
(178)

25

30



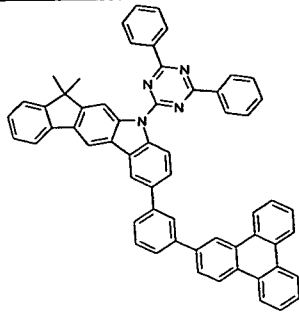
(179)



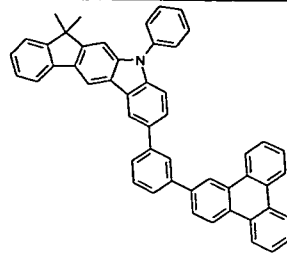
(180)

35

5

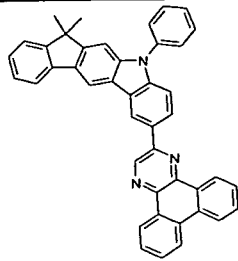


(181)

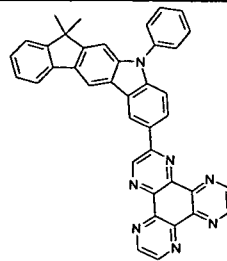


(182)

10

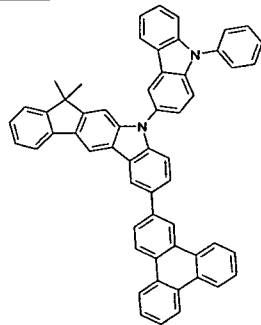


(183)

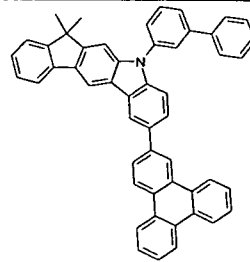


(184)

15

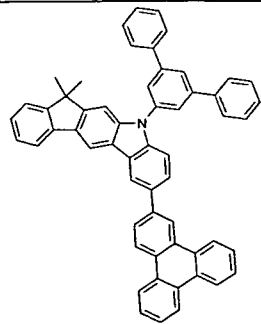


(185)

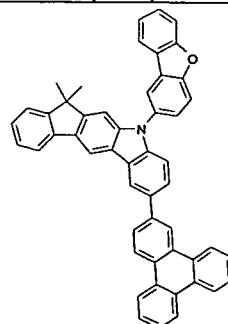


(186)

20



(187)



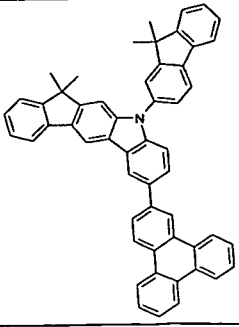
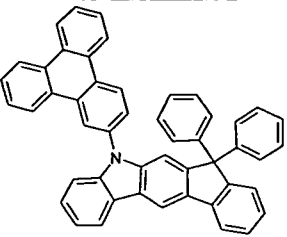
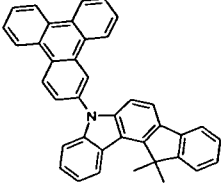
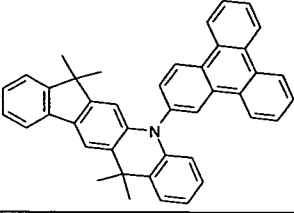
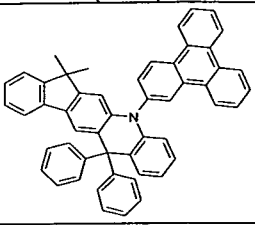
(188)

25

30

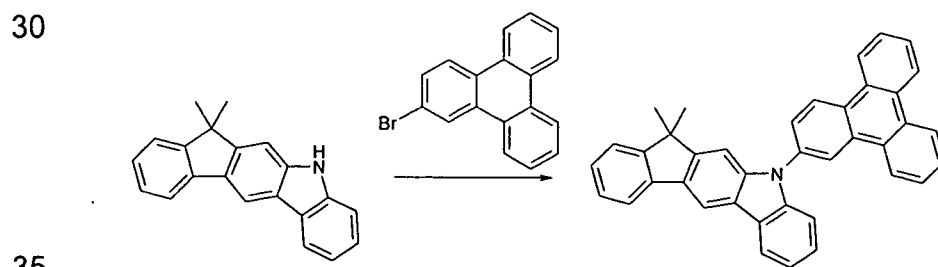
35

-36-

5		
	(189)	(190)
10		
	(191)	(192)
15		
	(193)	

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann
 bekannten Syntheseschritten, wie z. B. Bromierung, Suzuki-Kupplung,
 Hartwig-Buchwald-Kupplung, etc., dargestellt werden. Die Synthese einer
 Verbindung der Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4), in der
 die Gruppe der Formel (5) an das Stickstoffatom gebunden ist, ist schema-
 25 tisch in Schema 1 dargestellt, wobei die Einführung der Triphenylengruppe
 bevorzugt über eine Hartwig-Buchwald-Kupplung unter Palladiumkatalyse
 erfolgt.

Schema 1:

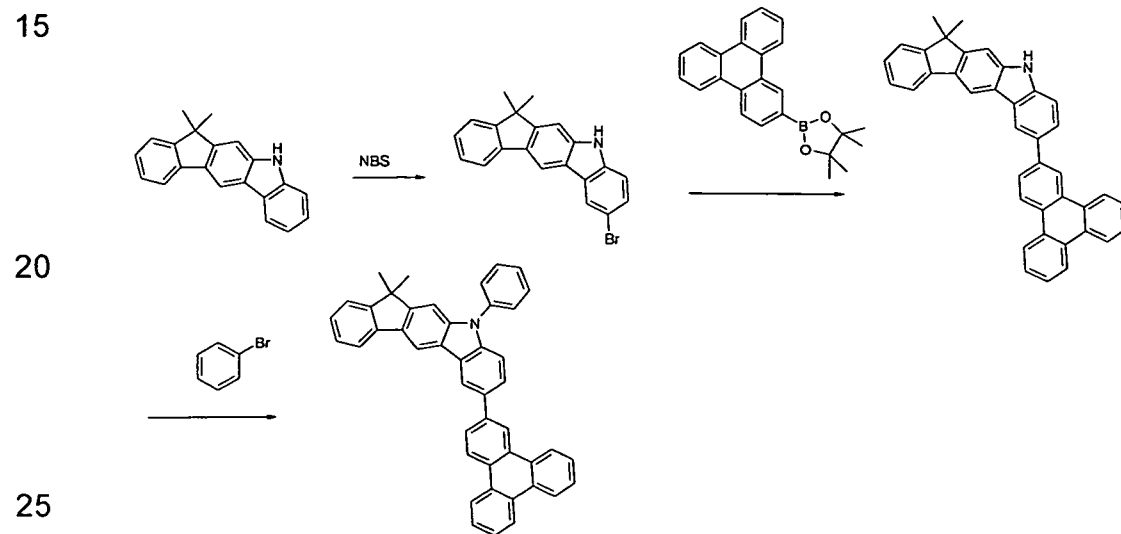


-37-

Ganz analog lassen sich substituierte Verbindungen herstellen, ebenso wie Verbindungen, die statt des Kohlenstoffatoms andere Brückenatome aufweisen oder Verbindungen, die zwischen dem Indenocarbazol und dem Triphenylen eine Gruppe Ar^1 aufweisen. Weitere Substituenten können auch durch nachträgliche Bromierung, gefolgt von einer Kupplungsreaktion, beispielsweise einer Suzuki-Kupplung oder Hartwig-Buchwald-Kupplung, eingeführt werden.

Ist die Gruppe der Formel (5) nicht am Stickstoffatom, sondern am Grundkörper des Indenocarbazols gebunden, eignet sich beispielsweise eine Suzuki-Kupplung zur Einführung dieser Gruppe, wie in Schema 2 dargestellt.

Schema 2:



Ganz analog lassen sich substituierte Verbindungen herstellen, ebenso wie Verbindungen, die statt des Kohlenstoffatoms oder des Stickstoffatoms andere Brückenatome aufweisen oder Verbindungen, die zwischen dem Indenocarbazol und dem Triphenylen eine Gruppe Ar^1 aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung, gekennzeichnet durch die Schritte:

35

-38-

- a) Synthese des Grundgerüsts der Formel (1), (2), (3) oder (4), das noch keine Gruppe gemäß Formel (5) aufweist; und
- b) Einführung der Gruppe gemäß Formel (5) durch eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion.

5

Als metallkatalysierte Kupplungsreaktion eignen sich beispielsweise Kupplungen gemäß Hartwig-Buchwald, Suzuki, Negishi, Kumada, Stille und andere Kupplungsreaktionen.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung und mindestens eine weitere Verbindung. Die weitere Verbindung kann beispielsweise ein fluoreszierender oder phosphoreszierender Dotand sein, wenn die erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial verwendet wird, insbesondere ein phosphoreszierender Dotand. Geeignete Dotanden sind unten im Zusammenhang mit den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen aufgeführt und sind auch für die erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt.

15

20

Für die Verarbeitung aus Lösung bzw. aus flüssiger Phase, beispielsweise durch Spin-Coating oder durch Druckverfahren, sind Lösungen bzw. Formulierungen der erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Mischungen erforderlich. Es kann bevorzugt sein, Mischungen aus zwei oder mehr Lösemitteln zu verwenden. Geeignete und bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, o-, m- oder p-Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisol, Mesitylen, Tetralin, Veratrol, THF, Methyl-THF, THP, Chlorbenzol, Dioxan oder Mischungen dieser Lösemittel.

25

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Formulierung, insbesondere eine Lösung, eine Suspension oder eine Miniemulsion, enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung oder Mischung und ein oder mehrere Lösemittel, insbesondere organische Lösemittel. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 2002/072714, WO

35

2003/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Mischungen eignen sich für die Verwendung in einer elektronischen Vorrichtung. Dabei wird unter einer elektronischen Vorrichtung eine Vorrichtung verstanden, welche mindestens eine Schicht enthält, die mindestens eine organische Verbindung enthält. Das Bauteil kann dabei aber auch anorganische Materialien enthalten oder auch Schichten, welche vollständig aus anorganischen Materialien aufgebaut sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen in einer elektronischen Vorrichtung, insbesondere in einer organischen Elektrolumineszenzvorrichtung.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine der oben ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen oder Mischungen. Dabei gelten die oben für die Verbindung ausgeführten Bevorzugungen auch für die elektronischen Vorrichtungen.

Die elektronische Vorrichtung ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feldeffekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LECs), organischen Laserdioden (O-Laser) und „organic plasmon emitting devices“ (D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4), bevorzugt organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs, PLEDs), insbesondere phosphoreszierenden OLEDs.

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung enthält Kathode, Anode und mindestens eine emittierende Schicht. Außer diesen Schichten kann sie noch weitere Schichten enthalten, beispielsweise jeweils eine oder

mehrere Lochinjektionsschichten, Lochtransportschichten, Lochblockierschichten, Elektronentransportschichten, Elektroneninjektionsschichten, Exzitonenblockierschichten, Elektronenblockierschichten und/oder Ladungserzeugungsschichten (Charge-Generation Layers). Ebenso können zwischen zwei emittierende Schichten Zwischenschichten (Inter-layer) eingebracht sein, welche beispielsweise eine exzitonenblockierende Funktion aufweisen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten. Wenn mehrere Emissionsschichten vorhanden sind, weisen diese bevorzugt insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in den emittierenden Schichten werden verschiedene emittierende Verbindungen verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren können. Insbesondere bevorzugt sind Systeme mit drei emittierenden Schichten, wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 2005/011013). Es kann sich dabei um fluoreszierende oder um phosphoreszierende Emissionsschichten handeln oder um Hybrid-Systeme, bei denen fluoreszierende und phosphoreszierende Emissionsschichten miteinander kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß den oben aufgeführten Ausführungsformen kann dabei in unterschiedlichen Schichten eingesetzt werden, je nach genauer Struktur. Bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter, insbesondere für phosphoreszierende Emitter, und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht, je nach genauer Substitution. Dabei gelten die oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen auch für die Verwendung der Materialien in organischen elektronischen Vorrichtungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine fluoreszierende oder phosphoreszierende Verbindung, insbesondere für eine phosphoreszierende Verbindung, in einer emittierenden Schicht eingesetzt. Dabei kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung eine emittierende Schicht enthalten, oder sie kann mehrere emittierende Schichten enthalten, wobei mindestens eine emittierende Schicht mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung als Matrixmaterial enthält.

5

10 Wenn die Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für eine emittierende Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, wird sie bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplettemitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne dieser Erfindung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinmultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Tripletzustand. Im Sinne dieser Anmeldung sollen alle lumineszierenden Übergangsmetallkomplexe und lumineszierenden Lanthanidkomplexe, insbesondere alle Iridium-, Platin- und Kupferkomplexe als phosphoreszierende Verbindungen angesehen werden.

15

20

25 Die Mischung aus der Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen und der emittierenden Verbindung enthält zwischen 99 und 1 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 10 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 60 Vol.-%, insbesondere zwischen 95 und 80 Vol.-% der Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung zwischen 1 und 99 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 90 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 40 Vol.-%, insbesondere zwischen 5 und 20 Vol.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emitter und Matrixmaterial.

30

35

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Matrixmaterial für einen phosphoreszierenden Emitter in Kombination mit einem weiteren Matrixmaterial. Besonders geeignete Matrixmaterialien, welche in Kombination mit den Verbindungen gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) oder gemäß den bevorzugten Ausführungsformen eingesetzt werden können, sind aromatische Ketone, aromatische Phosphinoxide oder aromatische Sulfoxide oder Sulfone, z. B. gemäß WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 oder WO 2010/006680, Triarylamine, Carbazolderivate, z. B. CBP (N,N-Bis-carbazolylbiphenyl) oder die in WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527 oder WO 2008/086851 offenbarten Carbazolderivate, Indolocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Indenocarbazolderivate, z. B. gemäß WO 2010/136109 und WO 2011/000455, Azacarbazolderivate, z. B. gemäß EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160, bipolare Matrixmaterialien, z. B. gemäß WO 2007/137725, Silane, z. B. gemäß WO 2005/111172, Azaborole oder Boronester, z. B. gemäß WO 2006/117052, Triazinderivate, z. B. gemäß WO 2010/015306, WO 2007/063754 oder WO 2008/056746, Zinkkomplexe, z. B. gemäß EP 652273 oder WO 2009/062578, Diazasilol- bzw. Tetraazasilol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054729, Diazaphosphol-Derivate, z. B. gemäß WO 2010/054730, überbrückte Carbazol-Derivate, z. B. gemäß US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107, WO 2011/088877 oder gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 11003232.3, Triphenylenderivate, z. B. gemäß der nicht offen gelegten DE 102010048608.6, oder Lactame, z. B. gemäß WO 2011/116865 und der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102010019306.2. Ebenso kann ein weiterer phosphoreszierender Emitter, welcher kürzerwellig als der eigentliche Emitter emittiert, als Co-Host in der Mischung vorhanden sein.

Als phosphoreszierende Verbindungen (= Triplettmitter) eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 und kleiner 84,

-43-

5 besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten, insbesondere ein Metall mit dieser Ordnungszahl. Bevorzugt werden als Phosphoreszenz-emitter Verbindungen, die Kupfer, Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten, verwendet, insbesondere Verbindungen, die Iridium oder Platin enthalten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden alle lumineszierenden Verbindungen, die die oben genannten Metalle enthalten, als phosphoreszierende Verbindungen angesehen.

10 Beispiele der oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 2001/41512, WO 2002/02714, WO 2002/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244, WO 05/019373, US 2005/0258742, WO 2009/146770, WO 2010/015307, WO 2010/031485, WO 2010/054731, WO 2010/054728, WO 2010/086089, WO 2010/099852, WO 2010/102709, WO 2011/032626 und WO 15 2011/066898 entnommen werden. Weiterhin eignen sich die Komplexe gemäß den nicht offen gelegten Anmeldungen EP 10006208.2 und DE 102010027317.1. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der 20 organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße organische Elektrolumineszenzvorrichtung keine separate Lochinjektionsschicht und/oder Lochtransportschicht und/oder Lochblockierschicht und/oder Elektronentransportschicht, d. h. die emittierende Schicht grenzt direkt an die Lochinjektionsschicht oder die Anode an, und/ oder die emittierende Schicht grenzt direkt an die Elektronentransportschicht oder 30 die Elektroneninjektionsschicht oder die Kathode an, wie zum Beispiel in WO 2005/053051 beschrieben. Weiterhin ist es möglich, einen Metallkomplex, der gleich oder ähnlich dem Metallkomplex in der emittierenden Schicht ist, direkt angrenzend an die emittierende Schicht als Lochtransport- bzw. Lochinjektionsmaterial zu verwenden, wie z. B. in WO 35 2009/030981 beschrieben.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen als Elektronentransportmaterial in einer Elektronentransport- oder Elektroneninjectionsschicht eingesetzt.

10 In nochmals einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen in einer Lochblockierschicht eingesetzt.

15 Es ist weiterhin möglich, die Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen sowohl in einer Lochblockierschicht bzw. Elektronentransportschicht als auch als Matrix in einer emittierenden Schicht zu verwenden.

20 In den weiteren Schichten der erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtung können alle Materialien verwendet werden, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden. Der Fachmann kann daher ohne erfinderisches Zutun alle für organische Elektrolumineszenzvorrichtungen bekannten Materialien in Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3), Formel (4) bzw. gemäß den bevorzugten Ausführungsformen.

25 Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Anfangsdruck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar aufgedampft. Es ist aber auch
30 möglich, dass der Anfangsdruck noch geringer oder höher ist, beispielsweise kleiner 10^{-7} mbar.

35 Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer

Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht. Ein Spezialfall dieses Verfahrens ist das OVJP (Organic Vapour Jet Printing) Verfahren, bei dem die Materialien direkt durch eine Düse aufgebracht und so strukturiert werden (z. B. M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301).

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck), Siebdruck, Flexodruck, Offsetdruck oder Nozzle-Printing hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen nötig, welche beispielsweise durch geeignete Substitution erhalten werden. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch für Oligomere, Dendrimere und Polymere.

Weiterhin sind Hybridverfahren möglich, bei denen beispielsweise eine oder mehrere Schichten aus Lösung aufgebracht werden und eine oder mehrere weitere Schichten aufgedampft werden. So ist es beispielsweise möglich, die emittierende Schicht aus Lösung aufzubringen und die Elektronentransportschicht aufzudampfen.

Diese Verfahren sind dem Fachmann generell bekannt und können von ihm ohne erfinderisches Zutun auf organische Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Verbindungen angewandt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen bei Verwendung in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Leistungseffizienz entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik.

-46-

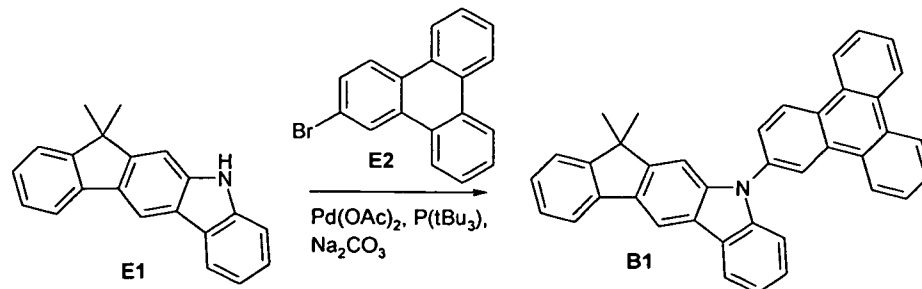
2. Die Stabilität entsprechender Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer deutlich höheren Lebensdauer zeigt.
3. Die erfindungsgemäßen organische Elektroluminszenzvorrichtungen weisen gleichzeitig eine verringerte Betriebsspannung auf.
4. Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen eine sehr hohe Effizienz auf. Die verbesserte Effizienz ist möglicherweise auf eine verbesserte Elektroneninjektion aus der Elektronentransportschicht in die emittierende Schicht zurückzuführen.

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

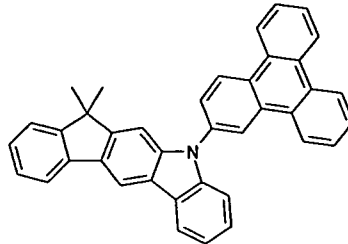
Beispiele

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien können z. B. von SIGMA-ALDRICH bzw. ABCR bezogen werden. Zu den literaturbekannten Verbindungen sind jeweils auch die entsprechenden CAS-Nummern angegeben.

Beispiel 1: Synthese von Verbindung B1



-47-

B1: 12,12-Dimethyl-10-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

5

10

15

48 g (0.17 mol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren (WO 2010/136109) und 45 g (0.16 mmol) 2-Bromotriphenylen (CAS 19111-87-6) werden in 2.5 L Xylol vorgelegt und entgast. Nach Zugabe von 50 g (0.52 mol) Natrium-*tert*-butanolat wird für 15 Minuten gerührt und anschließend mit 10 ml (10 mmol) Tri-*tert*-Butylphosphin und 1.5 g (6.7 mmol) Palladiumacetat versetzt. Der Ansatz wird für 40 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase mit Toluol extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Toluol heiß extrahiert. Nach Sublimation werden 69 g (0.14 mol, 80%) des Produkts mit einer HPLC-Reinheit >99.9% erhalten.

20

Analog werden folgende Verbindungen dargestellt:

Bsp.	Edukt1	Edukt 2	Produkt	Ausbeute
B2	 WO 2010/136109	 CAS 19111-87-6		76 %

30

35

5

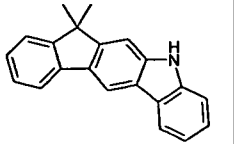
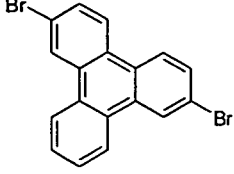
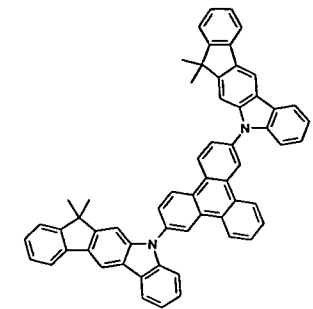
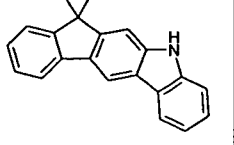
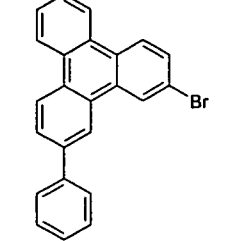
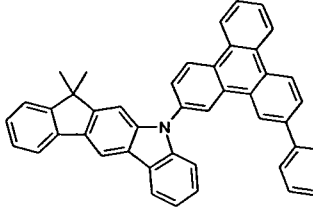
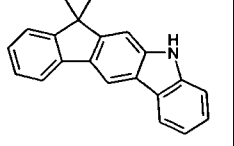
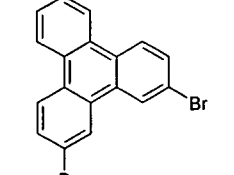
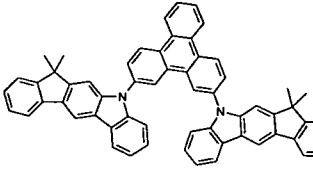
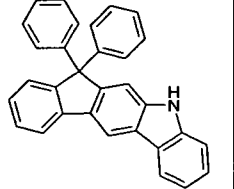
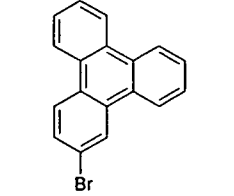
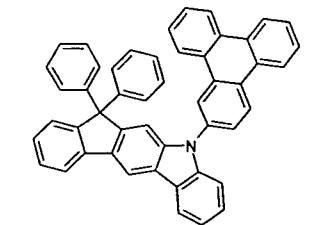
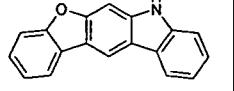
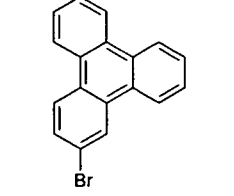
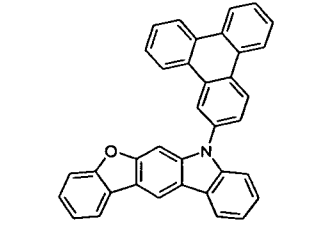
10

15

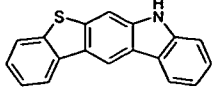
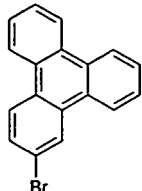
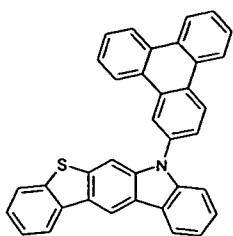
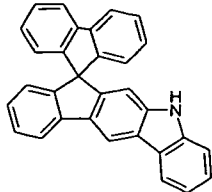
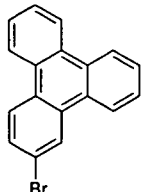
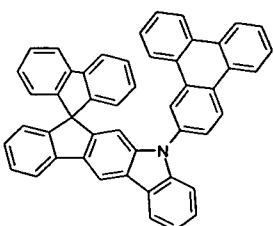
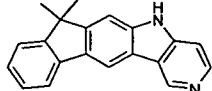
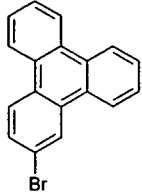
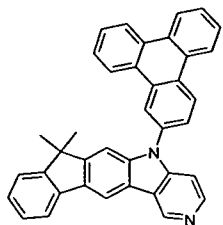
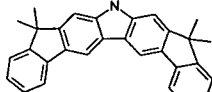
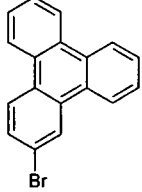
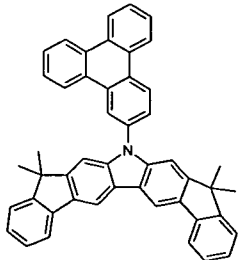
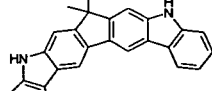
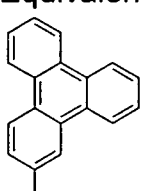
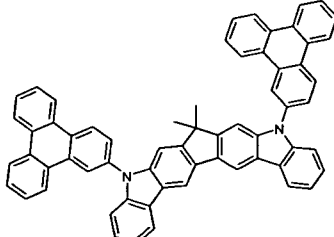
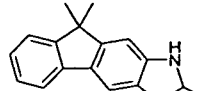
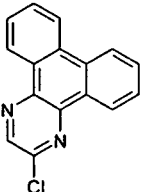
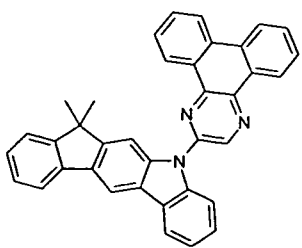
20

25

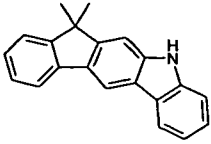
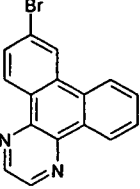
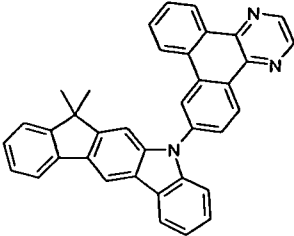
30

<p>B3</p>  <p>WO 2010/136109</p>	<p>0.5 Equivalente: Br</p>  <p>CAS 888041-37-0</p>		<p>71 %</p>
<p>B4</p>  <p>WO 2010/136109</p>	 <p>CAS 24253-52-9</p>		<p>85 %</p>
<p>B5</p>  <p>WO 2010/136109</p>	<p>0.5 Equivalente: Br</p>  <p>CAS 24253-51-8</p>		<p>78 %</p>
<p>B6</p>  <p>WO 2010/136109</p>	 <p>CAS 19111-87-6</p>		<p>91 %</p>
<p>B7</p>  <p>CAS 1246308-83-7</p>	 <p>CAS 19111-87-6</p>		<p>85 %</p>

35

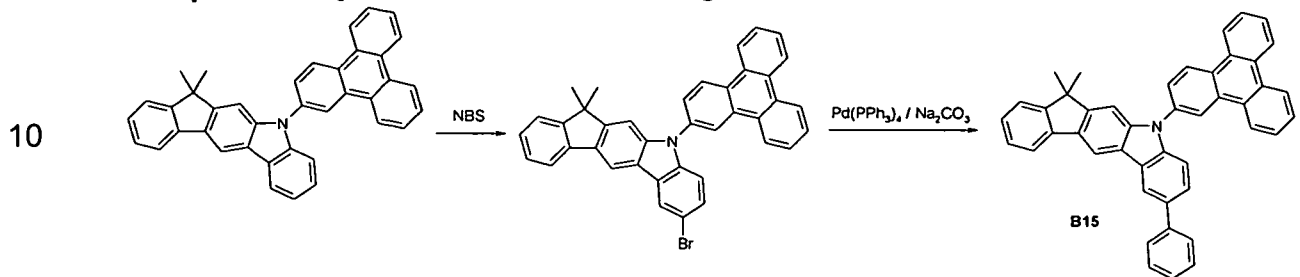
5	<p>B8</p>  <p>CAS 1255309-04-6</p>	 <p>CAS 19111-87-6</p>		87 %
10	<p>B9</p>  <p>WO 2010/136109</p>	 <p>CAS 19111-87-6</p>		75 %
15	<p>B10</p>  <p>WO 2010/136109</p>	 <p>CAS 19111-87-6</p>		88 %
20	<p>B11</p>  <p>WO 2010/136109</p>	 <p>CAS 19111-87-6</p>		92 %
25	<p>B12</p>  <p>WO 2010/136109</p>	<p>2 Equivalente:</p>  <p>CAS 19111-87-6</p>		73 %
35	<p>B13</p>  <p>WO 2010/136109</p>	 <p>CAS 1202564-31-5</p>		84 %

-50-

B14	 WO 2010/136109	 CAS 1182724- 82-8		89 %
------------	--	---	--	------

5

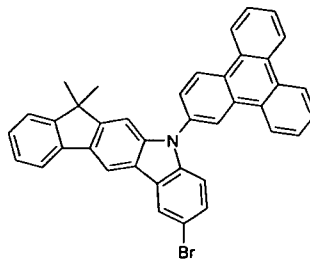
Beispiel 15: Synthese von Verbindung B15



15

Schritt 1: 7-Brom-12,12-dimethyl-10-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

20



67.0 g (114 mmol) 12,12-Dimethyl-10-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren werden in 500 mL Acetonitril vorgelegt.

25

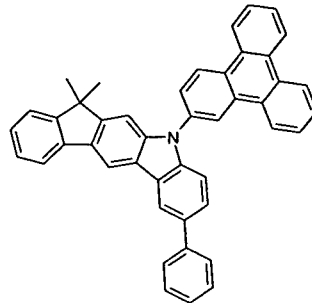
Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 20.3 g (114 mmol) NBS in 250 ml CH₃CN zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 75 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 38.7 g (66.1 mmol, 58 %), Reinheit nach ¹H-NMR ca. 96 %.

35

-51-

Schritt 2: 12,12-Dimethyl-7-phenyl-10-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno-[2,1-b]fluoren (B15)

5



10

15

3.5 g (17 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-[1,3,2]dioxaborolan, 10 g (17 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-10-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 2.7 g Natriumcarbonat werden in 200 ml Dioxan, 200 ml Toluol und 100 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.98 g (0.84 mmol) Pd(PPh₃)₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Nach Sublimation werden 7.8 g (13 mmol, 79%) des Produktes mit einer HPLC Reinheit >99.9% erhalten.

20

Analog werden folgende Verbindungen dargestellt:

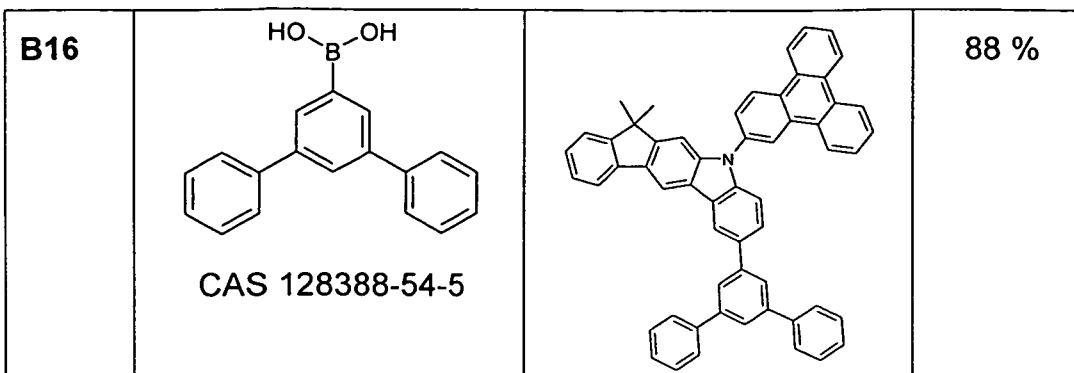
25

30

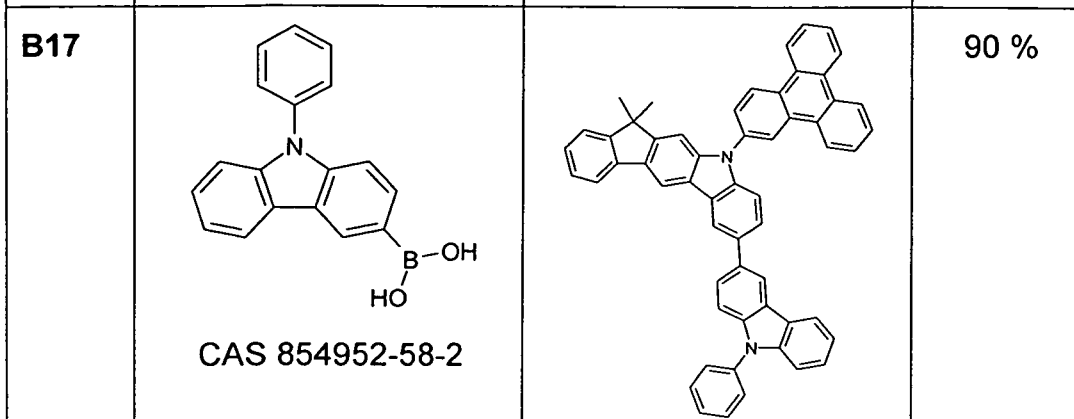
35

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
B15	 CAS 197958-29-5		83 %

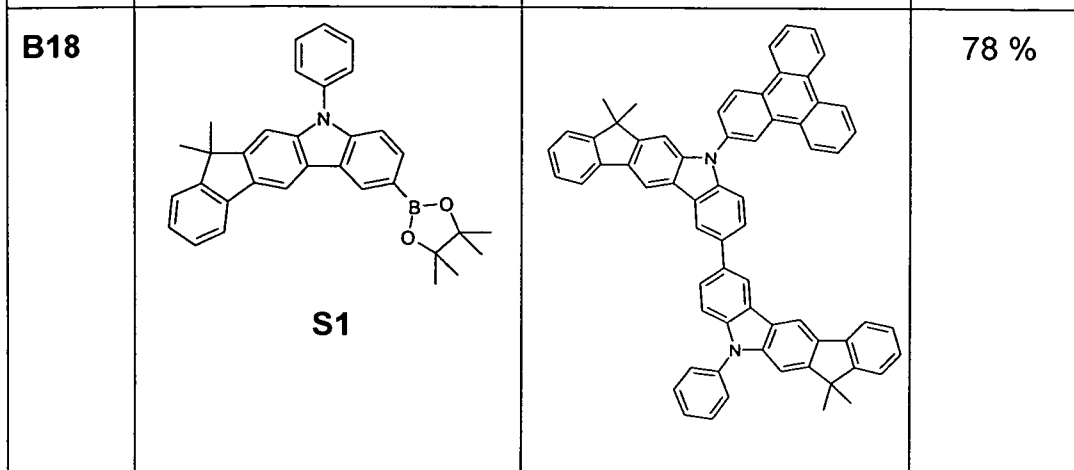
5



10

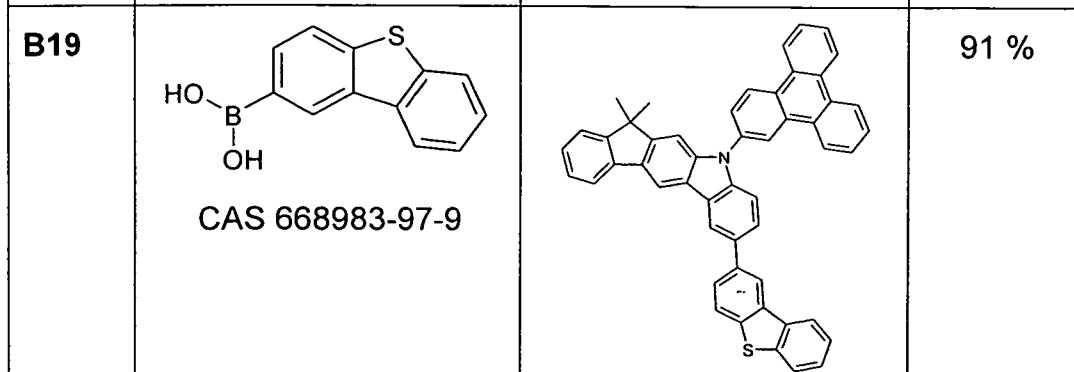


15



20

25



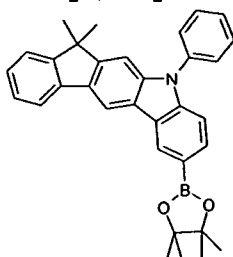
30

35

-53-

Darstellung des Synthons S1 zu B18:**12,12-Dimethyl-10-phenyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren:**

5



10

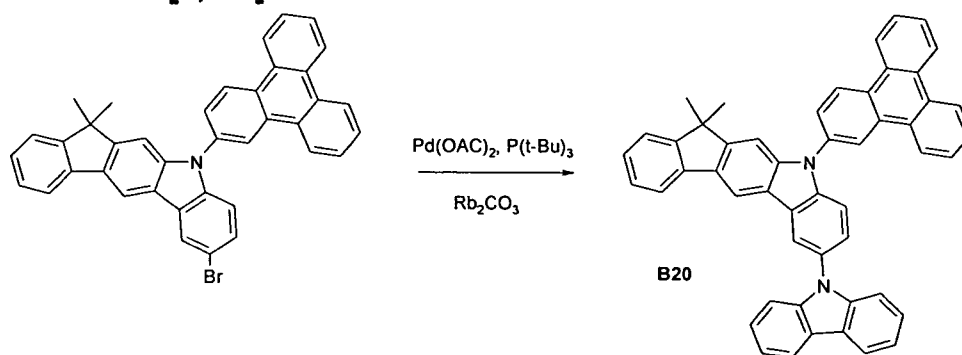
24 g (55 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-10-phenyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren (WO2010136109), 15,5 g (60 mmol) Bis(pinacolato)-diboran und 16 g (160 mmol) Kaliumacetat werden in 200 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 1,3 g (1,7 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird 7 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert (22 g, 45 mmol, 82%).

15

20

B20: 7-Carbazol-9-yl-12,12-dimethyl-10-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren

25



30

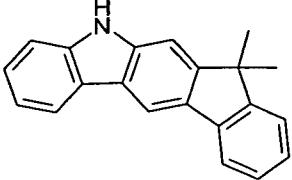
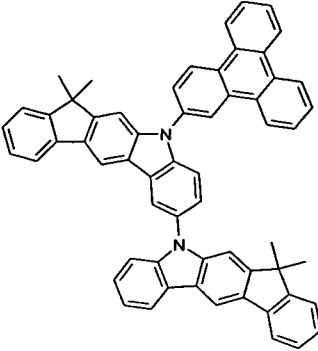
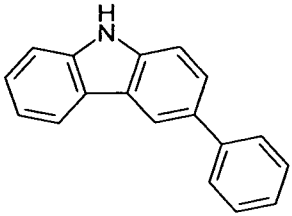
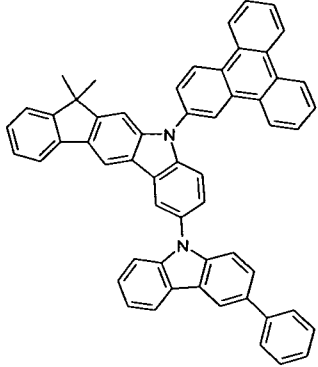
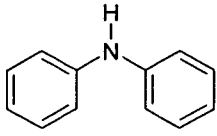
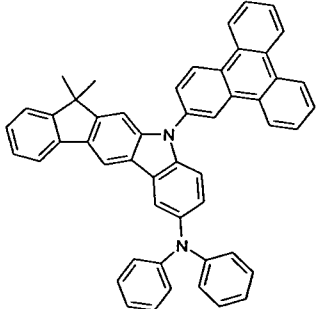
10 g (17 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-10-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren (Synthese: siehe oben), 9,2 g (19 mmol) Carbazol und 11,8 g Rb_2CO_3 werden in 125 mL p-Xylol suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,38 g (1,7 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 5,1 ml einer 1M Tri-*tert*-butylphosphinlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 75 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert, aus

35

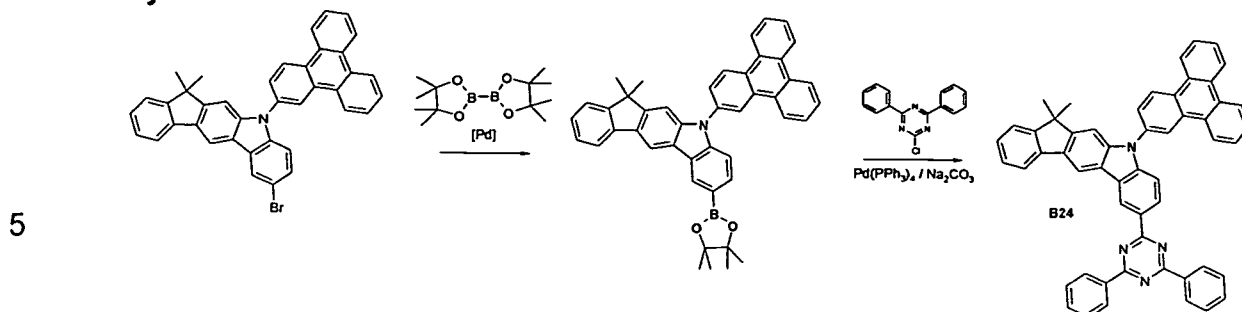
-54-

Toluol/Heptan umkristallisiert. Nach Sublimation werden 9.4 g (14 mmol, 82 %) des Produktes mit einer HPLC Reinheit > 99.9% erhalten.

Analog werden folgende Verbindungen dargestellt:

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
5 10			92 %
15 20			87 %
25 30 35			74 %

-55-

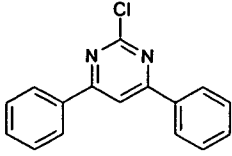
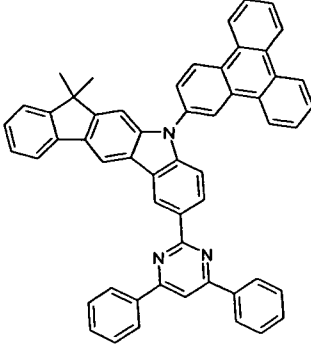
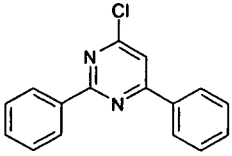
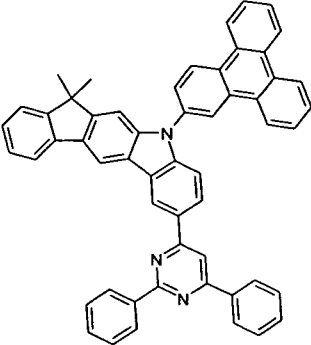
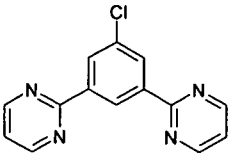
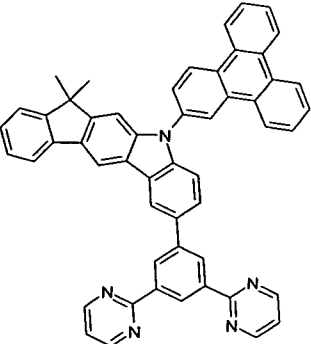
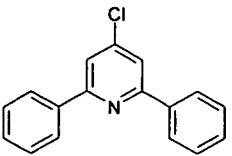
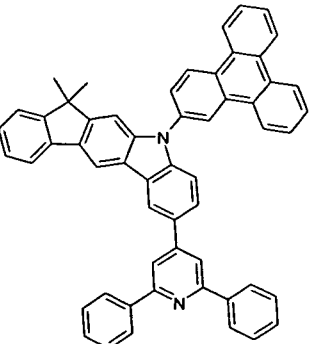
Synthese von B24:

10 **Schritt 1: 12,12-Dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10-triphenyl-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**
 13 g (22 mmol) 7-Bromo-12,12-dimethyl-10-triphenyl-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 6.2 g (24 mmol) Bis(pinacolato)diboran und 6.3 g (64 mmol) Kaliumacetat werden in 75 ml Dioxan suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0,53 g (0,66 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen-dichloropalladium(II) Komplex mit DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit 50 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert (10.6 g, 17 mmol, 76%).

20 **B24: 7-(4,6-Diphenyl-[1,3,5]triazin-2-yl)-12,12-dimethyl-10-triphenyl-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**
 8.5 g (13.4 mmol) 12,12-Dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-10-triphenyl-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 3.6 g (13.4 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-[1,3,5]triazin und 2.2 g Natriumcarbonat werden in 150 ml Dioxan, 150 ml Toluol und 75 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 0.76 g (0.66 mmol) Pd(PPh₃)₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Nach Sublimation werden 9.9 g (11 mmol, 82%) des Produkts mit einer HPLC Reinheit > 99.9% erhalten.

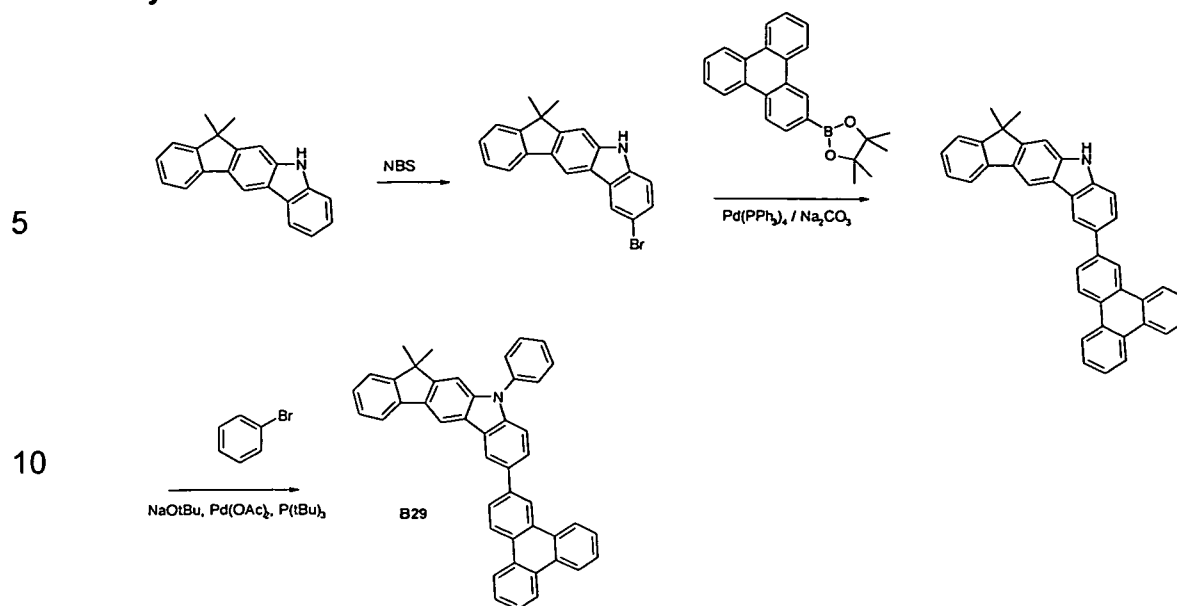
35 Analog werden folgende Verbindungen dargestellt:

-56-

Bsp.	Edukt	Produkt	Aus- beute
5 B25			86 %
10 B26			90 %
15 B27			78 %
20 B28			87 %

35

-57-

Synthese von B29:

15 **Schritt 1: 7-Brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**

66.5 g (234.6 mmol) 12,12-Dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]-fluoren werden in 1000 mL Acetonitril vorgelegt. Anschließend tropft man unter Lichtausschluss bei -15 °C eine Lösung aus 41.7 g (234.6 mmol) NBS in 500 ml CH₃CN zu, lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt 4 h weiter bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Mischung mit 150 mL Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 47.5 g (131 mmol), 56 % der Theorie, Reinheit nach ¹H-NMR ca. 97 %.

25

30 **Schritt 2: 12,12-Dimethyl-7-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren**

30.0 g (82.8 mmol) 7-Brom-12,12-dimethyl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren, 29.3 g (82.8 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-triphenylen-2-yl-[1,3,2]dioxaborolan und 13.6 g Natriumcarbonat werden in 500 ml Dioxan, 500 ml Toluol und 250 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension werden 4.7 g (4.1 mmol) Pd(PPh₃)₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wird 13 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Der Rück-

35

-58-

stand wird mit Toluol heiß extrahiert und aus Toluol/Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 37.6 g (11 mmol, 89%).

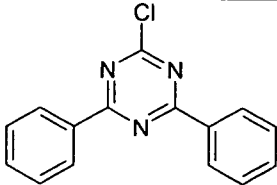
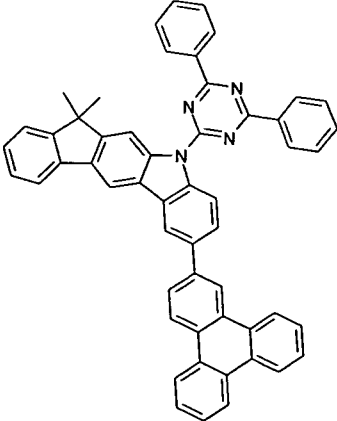
Schritt 3: Synthese von 12,12-Dimethyl-10-phenyl-7-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren (B29)

5 10.0 g (19.6 mmol) 12,12-Dimethyl-7-triphenylen-2-yl-10,12-dihydro-10-aza-indeno[2,1-b]fluoren und 4.6 g (29 mmol) Brombenzol werden in 250 ml Xylol vorgelegt und entgast. Nach Zugabe von 57.6 g (600 mmol) Natrium-*tert*-butanolat wird für 15 Minuten gerührt und anschließend mit 12 ml (12 mmol) Tri-*tert*-Butylphosphin und 1.7 g (7.7 mmol) Palladiumacetat

10 versetzt. Der Ansatz wird für 28 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase mit Toluol extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit Toluol heißextrahiert. Es werden 10.7 g

15 (18.3 mmol, 93%) des Produktes erhalten mit einer HPLC Reinheit > 99.9% erhalten.

Analog werden folgende Verbindungen dargestellt:

Bsp.	Edukt	Produkt	Ausbeute
B30			84 %

35

5

10

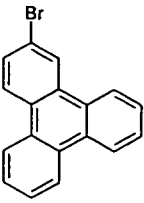
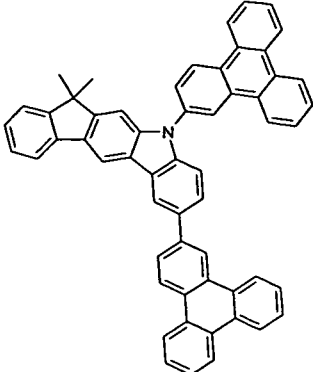
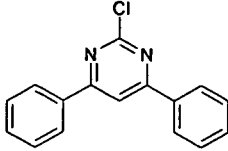
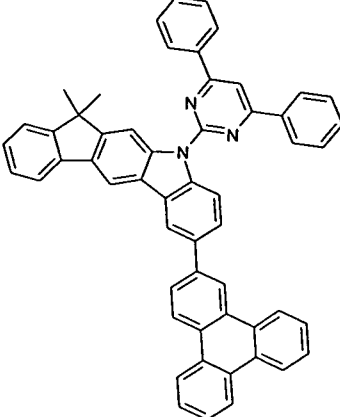
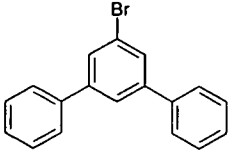
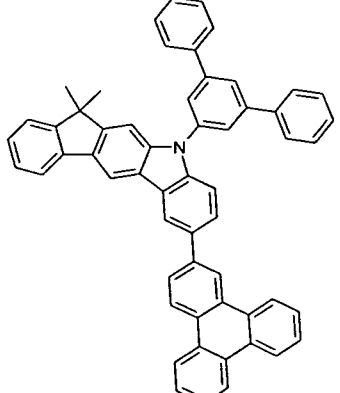
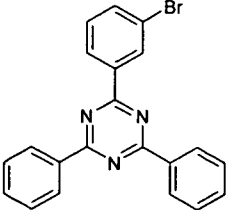
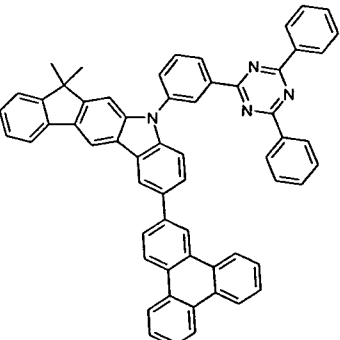
15

20

25

30

35

<p>B31</p>			<p>88 %</p>
<p>B32</p>			<p>71 %</p>
<p>B33</p>			<p>92 %</p>
<p>B34</p>			<p>92 %</p>

Beispiel: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von erfindungsgemäßen OLEDs sowie OLEDs nach dem Stand der Technik erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 2004/058911, das auf die hier beschriebenen Gegebenheiten (Schichtdickenvariation, Materialien) angepasst wird.

5

In den folgenden Beispielen V1 bis E24 (siehe Tabellen 1 und 2) werden die Daten verschiedener OLEDs vorgestellt. Glasplättchen, die mit strukturiertem ITO (Indium Zinn Oxid) der Dicke 50 nm beschichtet sind werden zur verbesserten Prozessierung mit 20 nm PEDOT:PSS beschichtet (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)poly(styrolsulfonat), bezogen als CLEVIOS™ P VP Al 4083 von Heraeus Precious Metals GmbH Deutschland, aus wässriger Lösung aufgeschleudert). Diese beschichteten Glasplättchen bilden die Substrate, auf welche die OLEDs aufgebracht werden. Die OLEDs haben prinzipiell folgenden Schichtaufbau: Substrat / Lochtransportschicht (HTL) / Zwischenschicht (IL) / Elektronenblockerschicht (EBL) / Emissionsschicht (EML) / optionale Lochblockierschicht (HBL) / Elektronentransportschicht (ETL) / optionale Elektroneninjektionsschicht (EIL) und abschließend eine Kathode. Die Kathode wird durch eine 100 nm dicke Aluminiumschicht gebildet. Der genaue Aufbau der OLEDs ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die zur Herstellung der OLEDs benötigten Materialien sind in Tabelle 3 gezeigt.

10

15

20

25

30

Alle Materialien werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Coverdampfung in einem bestimmten Volumenanteil beigemischt wird. Eine Angabe wie IC1:IC3:TEG1 (70%:20%:10%) bedeutet hierbei, dass das Material IC1 in einem Volumenanteil von 70%, IC3 in einem Anteil von 20% und TEG1 in einem Anteil von 10% in der Schicht vorliegt.

35

Die OLEDs werden standardmäßig charakterisiert. Hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Stromeffizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) und die externe Quanteneffizienz (EQE, gemessen in Prozent) in Abhängigkeit der Leuchtdichte, berechnet

aus Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien (IUL-Kennlinien) unter Annahme einer lambertschen Abstrahlcharakteristik sowie die Lebensdauer bestimmt. Die Elektrolumineszenzspektren werden bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 bestimmt und daraus die CIE 1931 x und y Farbkoordinaten berechnet. Die Angabe U1000 in Tabelle 2 bezeichnet die Spannung, die für eine Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 benötigt wird. SE1000 und LE1000 bezeichnen die Strom- bzw. Leistungseffizienz, die bei 1000 cd/m^2 erreicht werden. EQE1000 schließlich bezeichnet die externe Quanteneffizienz bei einer Betriebsleuchtdichte von 1000 cd/m^2 . Als Lebensdauer LD wird die Zeit definiert, nach der die Leuchtdichte bei Betrieb mit konstantem Strom von der Startleuchtdichte L_0 auf einen gewissen Anteil L_1 absinkt. Eine Angabe von $L_0 = 4000 \text{ cd/m}^2$ und $L_1 = 80\%$ in Tabelle X2 bedeutet, dass die in Spalte LD angegebene Lebensdauer der Zeit entspricht, nach der die Anfangsleuchtdichte von 4000 cd/m^2 auf 3200 cd/m^2 absinkt.

Die Daten der verschiedenen OLEDs sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Beispiele V1-V10 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik, die Beispiele E1-E24 zeigen Daten von OLEDs mit erfindungsgemäßen Materialien.

Im Folgenden werden einige der Beispiele näher erläutert, um die Vorteile der erfindungsgemäßen Verbindungen zu verdeutlichen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur eine Auswahl der in Tabelle 2 gezeigten Daten darstellt. Wie sich der Tabelle entnehmen lässt, werden auch bei Verwendung der nicht näher ausgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik erzielt, teilweise in allen Parametern, in manchen Fällen ist aber nur eine Verbesserung von Effizienz oder Spannung oder Lebensdauer zu beobachten. Allerdings stellt bereits die Verbesserung einer der genannten Parameter einen signifikanten Fortschritt dar, weil verschiedene Anwendungen die Optimierung hinsichtlich unterschiedlicher Parameter erfordern.

Verwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen als Matrixmaterialien in phosphoreszierenden OLEDs

Vergleicht man das Material TPCbz1 mit dem erfindungsgemäßen Material B3 bei Einsatz als zweite Matrixkomponente in Kombination mit ST1, so zeigt sich, dass der Austausch von Carbazol gegen Indenocarbazol eine leichte Verbesserung der Leistungseffizienz, vor allem aber eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer um etwa 70% bewirkt (Beispiele V7 und E6). Bei Austausch eines Biphenyls (Material BIC2) gegen Triphenylen (Material B3) als Verbindungsgruppe zwischen zwei Indenocarbazolen ergibt sich eine Verbesserung der Lebensdauer um etwa 50% (Beispiele V2 und E6).

Auch bei Verwendung nur eines Matrixmaterials in phosphoreszenten OLEDs hat die Substitution mit einem Triphenylen positiven Einfluss auf die Lebensdauer. So erhält man z. B. mit der Verbindung B34 eine Steigerung um fast 25% (Beispiele V4 und E20).

Tabelle 1: Aufbau der OLEDs

Bsp.	HTL Dicke	IL Dicke	EBL Dicke	EML Dicke	HBL Dicke	ETL Dicke	EIL
V1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:BIC1:TEG1 (60%:30%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
V2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:BIC2:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
V3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:IC3:TEG1 (70%:20%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
V4	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	IC5:TER1 (92%:8%) 40nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--
V5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--
V6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:IC4:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
V7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:TPCbz1:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--
V8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC2:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--
V9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC5:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--
V10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC6:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--
E1	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B1:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--

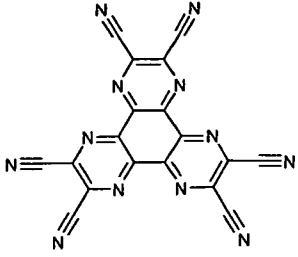
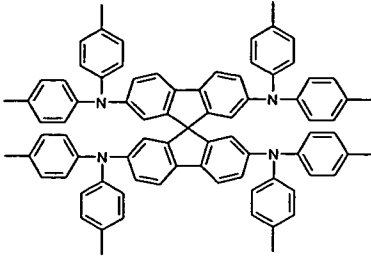
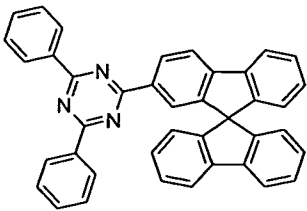
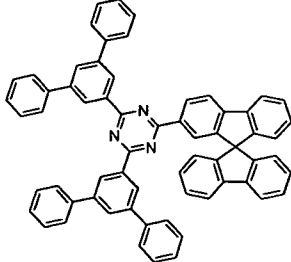
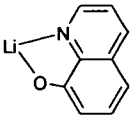
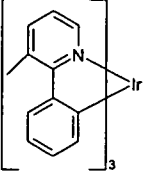
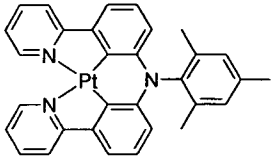
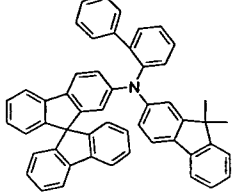
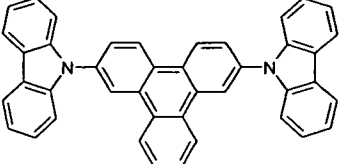
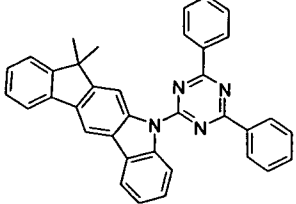
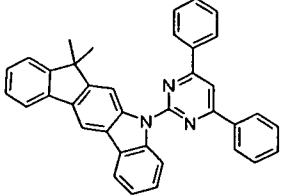
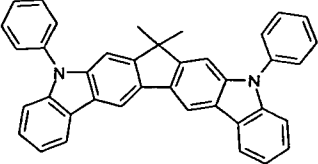
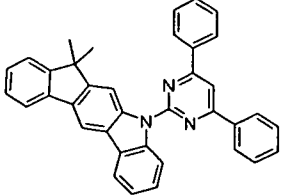
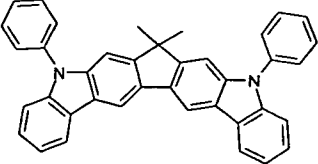
-63-

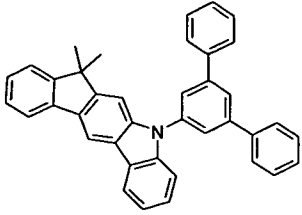
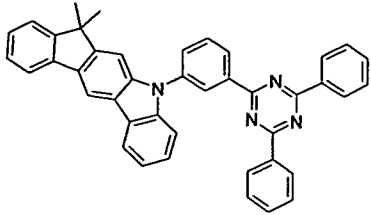
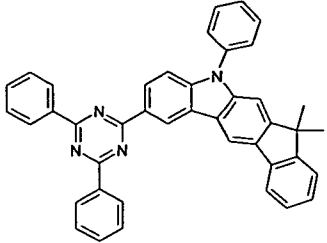
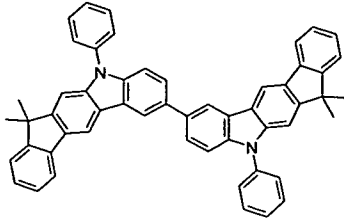
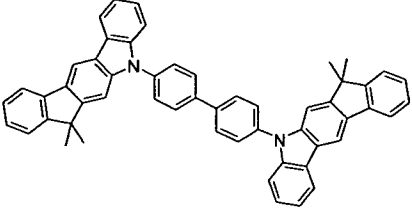
5	E2	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B2:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E3	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B4:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E4	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B17:TEG1 (60%:35%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E5	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B18:TEG1 (60%:35%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E6	SpA1 70nm	HATCN 5nm	BPA1 90nm	ST1:B3:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	ST1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
10	E7	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B29:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E8	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B12:TEG1 (70%:20%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E9	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B10:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E10	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B7:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E11	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:B8:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
15	E12	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B21:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E13	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B20:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E14	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B19:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E15	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	B24:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--	
	E16	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	B25:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--	
20	E17	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	B30:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--	
	E18	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	B32:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--	
	E19	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	B34:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	ST1:LiQ (50%:50%) 40nm	--	
	E20	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	B34:TER1 (92%:8%) 40nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--	
	E21	SpA1 90nm	HATCN 5nm	SpMA1 130nm	B13:TER1 (92%:8%) 40nm	--	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	--	
25	E22	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:B11:TEG1 (30%:60%:10%) 30nm	IC1 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	E23	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	ST1:IC4:TEG1 (25%:60%:15%) 30nm	B30 10nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	--	
	30	E24	SpA1 70nm	HATCN 5nm	SpMA1 90nm	IC1:TEG1 (90%:10%) 30nm	--	B13 40 nm	LiQ 3nm

Tabelle 2: Daten der OLEDs

Bsp.	U1000 (V)	SE1000 (cd/A)	LE1000 (lm/W)	EQE 1000	CIE x/y bei 1000 cd/m ²	L0	L1 %	LD (h)	
5	V1	3.6	51	44	14.1%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	240
	V2	3.8	51	43	14.3%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	70	210
	V3	3.2	54	54	15.1%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	190
	V4	4.5	11.2	7.8	12.1%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	410
	V5	3.5	57	52	16.2%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	160
	V6	3.5	56	50	15.7%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	350
	V7	3.8	50	42	13.9%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	70	190
10	V8	3.5	59	52	16.4%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	160
	V9	3.3	53	51	14.8%	0.33/0.61	10000 cd/m ²	70	150
	V10	3.6	57	49	15.8%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	150
	E1	3.5	60	54	16.7%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	420
	E2	3.5	57	52	16.1%	0.35/0.62	10000 cd/m ²	70	410
	E3	3.6	56	50	15.8%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	430
15	E4	3.4	60	55	16.7%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	70	450
	E5	3.6	56	48	15.5%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	330
	E6	3.7	53	45	14.7%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	320
	E7	3.6	57	51	16.0%	0.34/0.63	10000 cd/m ²	70	370
	E8	3.3	61	57	16.9%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	80	230
	E9	3.5	51	49	14.3%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	70	370
	E10	3.6	57	50	15.8%	0.32/0.62	10000 cd/m ²	70	370
20	E11	3.6	55	48	15.2%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	400
	E12	3.5	50	44	13.9%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	380
	E13	3.5	55	50	15.3%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	390
	E14	3.4	60	55	16.7%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	70	360
	E15	3.5	60	54	16.5%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	70	130
	E16	3.5	59	52	16.3%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	140
25	E17	3.6	56	49	15.5%	0.32/0.62	10000 cd/m ²	70	190
	E18	3.5	61	55	17.0%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	140
	E19	3.4	54	50	15.2%	0.33/0.62	10000 cd/m ²	70	200
	E20	4.6	10.7	7.3	11.6%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	510
	E21	4.2	11.8	8.7	12.8%	0.67/0.33	4000 cd/m ²	80	380
	E22	3.6	59	51	16.4%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	350
30	E23	3.5	55	49	15.4%	0.34/0.62	10000 cd/m ²	70	380
	E24	3.7	56	49	15.7%	0.33/0.63	10000 cd/m ²	70	190

Tabelle 3: Strukturformeln der Materialien für die OLEDs

5		
	<p>HATCN</p>	<p>SpA1</p>
10		
	<p>ST1</p>	<p>ST2</p>
15		
	<p>LiQ</p>	<p>TEG1</p>
20		
	<p>PI</p>	<p>TEG1</p>
25		
	<p>TER1</p>	<p>SpMA1</p>
30		
	<p>TPCbz1 (Stand der Technik)</p>	<p>IC1 (Stand der Technik)</p>
35		
	<p>IC2 (Stand der Technik)</p>	<p>IC3 (Stand der Technik)</p>

	
<p>5</p> <p>IC4 (Stand der Technik)</p>	<p>IC5 (Stand der Technik)</p>
	
<p>10</p> <p>IC6 (Stand der Technik)</p>	<p>BIC1 (Stand der Technik)</p>
	
<p>15</p> <p>BIC2 (Stand der Technik)</p>	

20

25

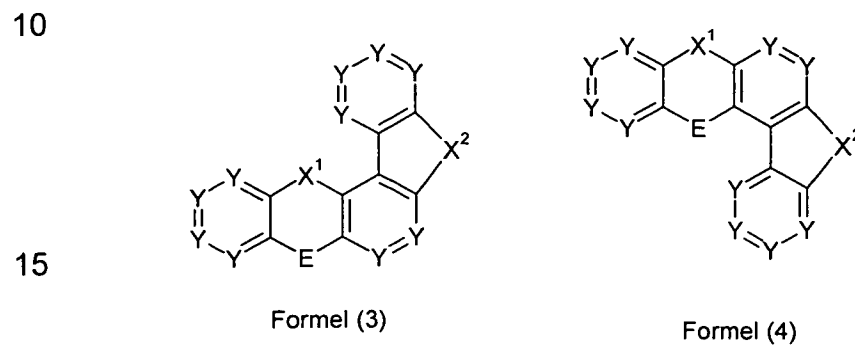
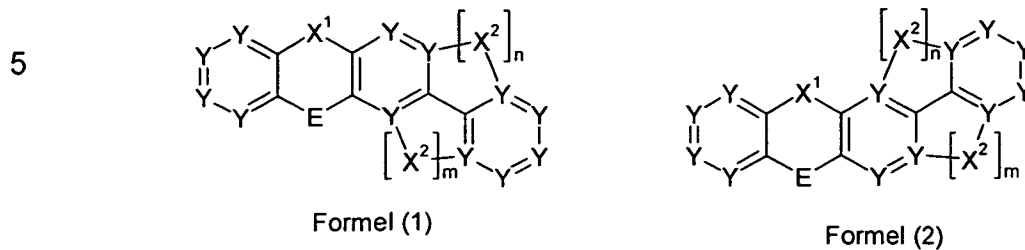
30

35

-67-

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel (1), Formel (2), Formel (3) oder Formel (4),



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

20

Y ist C, wenn an diese Gruppe Y eine Gruppe X^2 gebunden ist, bzw. ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR oder N, wenn an diese Gruppe Y keine Gruppe X^2 gebunden ist;

25

E ist eine Einfachbindung oder eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, $C(R^1)_2$, O, $Si(R^1)_2$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, S, $S=O$, SO_2 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$;

30

X^1 , X^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine bivalente Brücke, ausgewählt aus $N(R^1)$, $B(R^1)$, O, $C(R^1)_2$, $Si(R^1)_2$, $C=NR^1$, $C=C(R^1)_2$, S, $S=O$, SO_2 , $P(R^1)$ und $P(=O)R^1$; mit der Maßgabe, dass X^1 und X^2 nicht gleichzeitig für O stehen;

35

R , R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$, $CR^2=CR^2Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, OSO_2R^2 , eine gerad-

-68-

5 kettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-
 Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder
 Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem
 oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder
 mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$,
 10 $Si(R^2)_2$, $C=O$, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO , SO_2 , NR^2 , O , S oder $CONR^2$
 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch
 D, F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder ein aroma-
 tisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aroma-
 tischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste
 15 R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxy-
 gruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die jeweils durch
 einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann, oder eine
 Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ring-
 20 atomen, die jeweils durch einen oder mehrere Reste R^2 substitu-
 iert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme; dabei
 können zwei oder mehrere Substituenten R zusammen mit den
 Atomen, an die sie gebunden sind, bzw. zwei Substituenten R^1
 zusammen mit dem Atom, an das sie gebunden sind, auch mitein-
 ander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aroma-
 tisches Ringsystem bilden;

25 Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches
 oder heteroaromatisches Ringsystem, bevorzugt eine Aryl- oder
 Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen, das mit einem oder
 mehreren Resten R^3 substituiert sein kann;

30 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D, F, Cl, Br, I,
 $N(R^3)_2$, $N(Ar)_2$, $C(=O)Ar$, $P(=O)Ar_2$, $S(=O)Ar$, $S(=O)_2Ar$,
 $CR^3=CR^3Ar$, CN, NO_2 , $Si(R^3)_3$, $B(OR^3)_2$, OSO_2R^3 , eine gerad-
 kettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-
 Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder
 Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem
 oder mehreren Resten R^3 substituiert sein kann, wobei eine oder
 mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^3C=CR^3$, $C\equiv C$,
 35 $Si(R^3)_2$, $C=O$, $C=NR^3$, $P(=O)(R^3)$, SO , SO_2 , NR^3 , O , S oder $CONR^3$

-69-

5 ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch D, F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 aromatischen Ringatomen, das jeweils durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxy-

10 gruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Aralkyl- oder Heteroaralkylgruppe mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R³ substituiert sein kann, oder eine Kombination dieser Systeme;

10

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, D oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 40 Ringatomen oder eine Kombination dieser Gruppen;

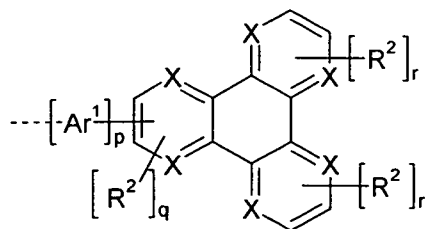
15

n, m sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass n + m = 1 oder 2 ist;

20

dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe R und/oder R¹ vorhanden ist, die für eine Gruppe der folgenden Formel (5) steht,

25



Formel (5)

30

wobei die gestrichelte Bindung die Verknüpfung der Gruppe der Formel (5) andeutet, R² die oben genannten Bedeutungen aufweist und weiterhin gilt:

35

X ist C, wenn an dieses X die Gruppe Ar¹ bzw. das restliche Molekül gebunden ist, und ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden CR² oder N in den sonstigen Fällen;

-70-

Ar^1 ist ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ring-system mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, welches durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert sein kann;

5 p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

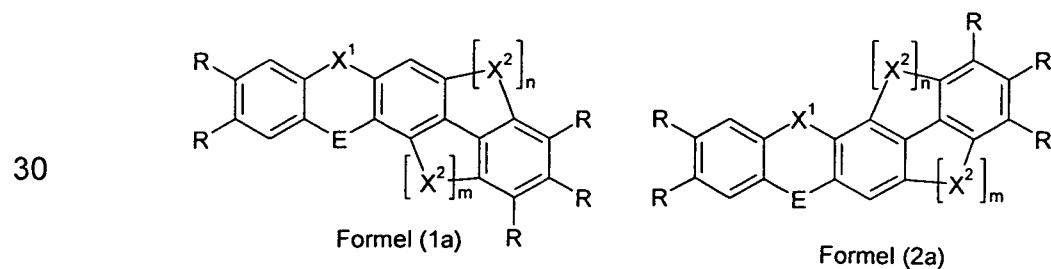
q, r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2.

10 2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X^1 für $N(R^1)$ und X^2 für $C(R^1)_2$ steht und dass E gleichzeitig für eine Einfachbindung steht.

15 3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y für C steht, wenn an diese Gruppe Y eine Gruppe X^2 gebunden ist, oder gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für CR steht, wenn an diese Gruppe Y keine Gruppe X^2 gebunden ist.

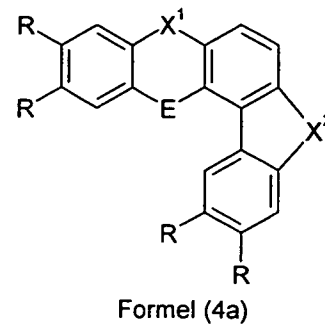
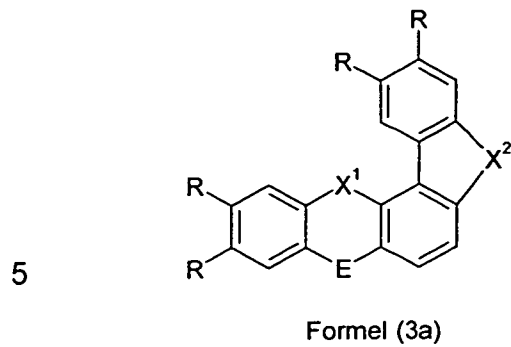
20 4. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass X für CR^2 steht, bzw. dass X für C steht, wenn an dieses X die Gruppe Ar^1 bzw. das restliche Molekül gebunden ist.

25 5. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung ausgewählt ist aus Verbindungen gemäß Formel (1a), (2a), (3a) oder (4a),



35

-71-

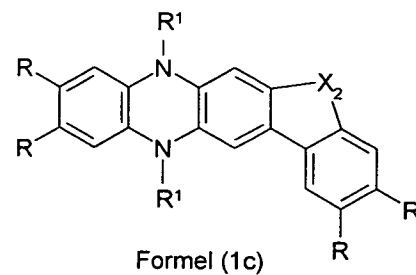
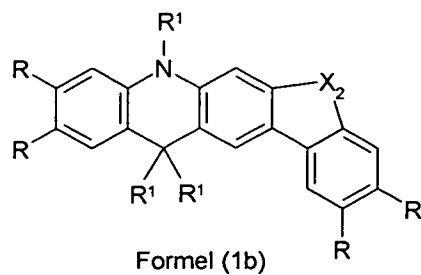


wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen und X^1 bevorzugt für NR^1 steht.

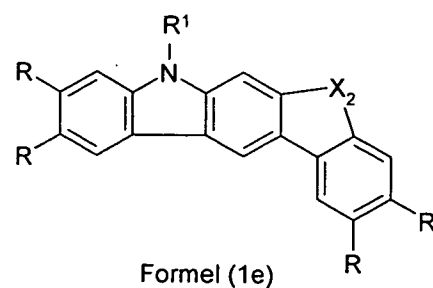
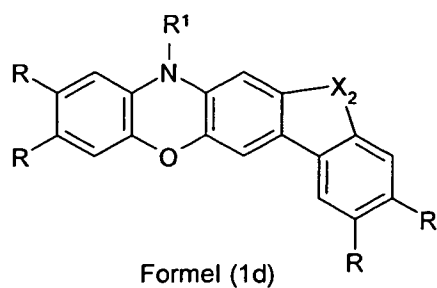
10

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung ausgewählt aus Verbindungen gemäß einer der Formeln (1b) bis (1i):

15

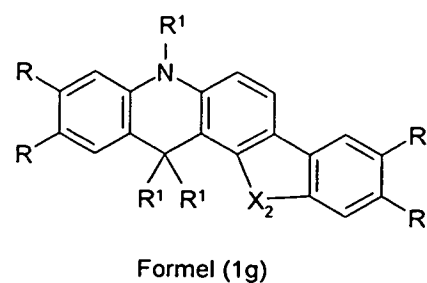
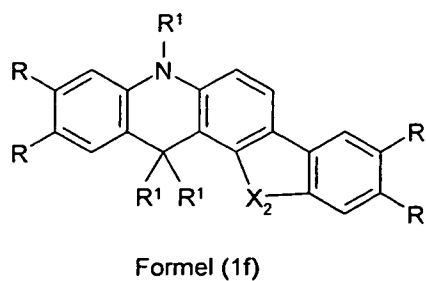


20



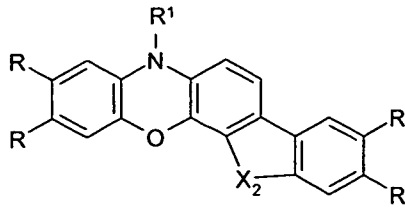
25

30

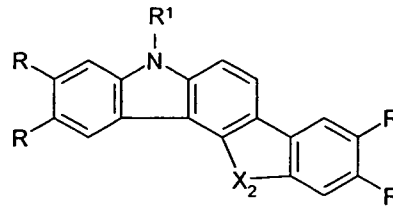


35

-72-



Formel (1h)



Formel (1i)

5

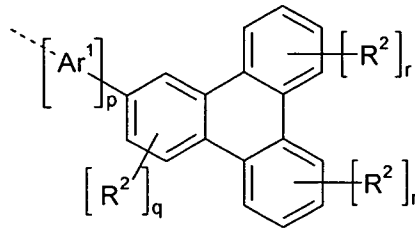
wobei die Symbole und Indizes die Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10

7. Verbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass X^2 ausgewählt ist aus $C(R^1)_2$, $N(R^1)$, O und S.

15

8. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe gemäß Formel (5) eine Gruppe der Formel (5a) darstellt,



Formel (5a)

20

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

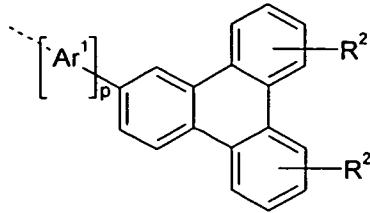
25

9. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe gemäß Formel (5) eine Gruppe der Formel (5b) oder (5c) darstellt,

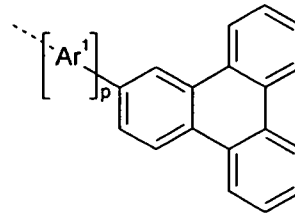
30

35

-73-



Formel (5b)



Formel (5c)

5

wobei die verwendeten Symbole und Indizes die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen.

10

10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch die Schritte:

a) Synthese des Grundgerüsts der Formel (1), (2), (3) oder (4), das noch keine Gruppe gemäß Formel (5) aufweist; und

15

b) Einführung der Gruppe gemäß Formel (5) durch eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion.

20

11. Mischung, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und mindestens eine weitere Verbindung, insbesondere einen phosphoreszierenden Dotanden.

25

12. Formulierung, insbesondere eine Lösung, eine Suspension oder eine Miniemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eine Mischung nach Anspruch 11 und ein oder mehrere Lösemittel.

30

13. Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder einer Mischung nach Anspruch 11 in einer elektronischen Vorrichtung.

35

14. Elektronische Vorrichtung enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eine Mischung nach Anspruch 11, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen,

-74-

- organischen integrierten Schaltungen, organischen Feld-Effekt-Transistoren, organischen Dünnschichttransistoren, organischen lichtemittierenden Transistoren, organischen Solarzellen, organischen farbstoff-sensibilisierten Solarzellen, organischen optischen Detektoren, organischen Photorezeptoren, organischen Feld-Quench-Devices, lichtemittierenden elektrochemischen Zellen, organischen Laserdioden und „organic plasmon emitting devices“.
- 5
15. Elektronische Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung handelt und die Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Matrixmaterial für fluoreszierende oder phosphoreszierende Emitter und/oder in einer Lochblockierschicht und/oder in einer Elektronentransportschicht und/oder in einer elektronenblockierenden bzw. exzitonenblockierenden Schicht und/oder in einer Lochtransportschicht eingesetzt wird.
- 10
- 15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/003981A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D209/94 C07D495/04
ADD.

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)
C07D

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/107244 A2 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS [KR]; KIM CHI SIK [KR]; CHO YOUNG JUN [] 23 September 2010 (2010-09-23) Beispiele; claims 1,2	1-15
Y	WO 2010/136109 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]; BUESING ARNE [DE]; PARHA) 2 December 2010 (2010-12-02) Beispiele; claim 1	1-15
Y	WO 2011/000455 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]) 6 January 2011 (2011-01-06) Examples	1-15
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2012

Date of mailing of the international search report

19/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baston, Eckhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/003981

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2012/039561 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]; AHN HEE CHOON [KR]; LEE SU HYUN [KR]) 29 March 2012 (2012-03-29) claims 1,4 -----	1-15
T	WO 2012/095143 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESEL PHILIPP [DE]; BUESING ARNE [DE]; BREU) 19 July 2012 (2012-07-19) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/003981

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2010107244	A2	23-09-2010	CN 102482571 A	30-05-2012
			JP 2012520872 A	10-09-2012
			KR 20100105099 A	29-09-2010
			TW 201105768 A	16-02-2011
			WO 2010107244 A2	23-09-2010

WO 2010136109	A1	02-12-2010	CN 102448946 A	09-05-2012
			DE 102009023155 A1	02-12-2010
			DE 112010002609 A5	02-08-2012
			KR 20100129101 A	08-12-2010
			KR 20100130197 A	10-12-2010
			TW 201114742 A	01-05-2011
			US 2012068170 A1	22-03-2012
			WO 2010136109 A1	02-12-2010

WO 2011000455	A1	06-01-2011	CN 102471602 A	23-05-2012
			DE 102009031021 A1	05-01-2011
			DE 112010002775 A5	20-09-2012
			KR 20120103551 A	19-09-2012
			TW 201127811 A	16-08-2011
			US 2012097899 A1	26-04-2012
			WO 2011000455 A1	06-01-2011

WO 2012039561	A1	29-03-2012	NONE	

WO 2012095143	A1	19-07-2012	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/003981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D209/94 C07D495/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2010/107244 A2 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS [KR]; KIM CHI SIK [KR]; CHO YOUNG JUN [] 23. September 2010 (2010-09-23) Beispiele; Ansprüche 1,2	1-15
Y	WO 2010/136109 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]; BUESING ARNE [DE]; PARHA) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) Beispiele; Anspruch 1	1-15
Y	WO 2011/000455 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; PARHAM AMIR HOSSAIN [DE]; PFLUMM CHRISTOF [DE]) 6. Januar 2011 (2011-01-06) Examples	1-15
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
13. November 2012	19/11/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Baston, Eckhard
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2012/039561 A1 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [KR]; AHN HEE CHOON [KR]; LEE SU HYUN [KR]) 29. März 2012 (2012-03-29) Ansprüche 1,4 -----	1-15
T	WO 2012/095143 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; STOESSEL PHILIPP [DE]; BUESING ARNE [DE]; BREU) 19. Juli 2012 (2012-07-19) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/003981

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010107244 A2	23-09-2010	CN 102482571 A JP 2012520872 A KR 20100105099 A TW 201105768 A WO 2010107244 A2	30-05-2012 10-09-2012 29-09-2010 16-02-2011 23-09-2010
WO 2010136109 A1	02-12-2010	CN 102448946 A DE 102009023155 A1 DE 112010002609 A5 KR 20100129101 A KR 20100130197 A TW 201114742 A US 2012068170 A1 WO 2010136109 A1	09-05-2012 02-12-2010 02-08-2012 08-12-2010 10-12-2010 01-05-2011 22-03-2012 02-12-2010
WO 2011000455 A1	06-01-2011	CN 102471602 A DE 102009031021 A1 DE 112010002775 A5 KR 20120103551 A TW 201127811 A US 2012097899 A1 WO 2011000455 A1	23-05-2012 05-01-2011 20-09-2012 19-09-2012 16-08-2011 26-04-2012 06-01-2011
WO 2012039561 A1	29-03-2012	KEINE	
WO 2012095143 A1	19-07-2012	KEINE	