

(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  
3. November 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/104264 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 51/30**,  
C09K 11/06, H05B 33/14, C08G 61/02, 61/12, C08L  
65/00, C07C 25/22, C07F 5/02, C07C 211/60, 25/24

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004448

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. April 2005 (26.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 020 298.2 26. April 2004 (26.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; Industriepark Höchst, F821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÜSING, Arne** [DE/DE]; Liederbacherstrasse 5, 65929 Frankfurt (DE). **HEUN, Susanne** [DE/DE]; Am Carlusbaum 23, 65812 Bad Soden (DE). **TÜRK, Silke** [DE/DE]; Krokusstr. 25, 56410 Montabaur (DE). **LESKE, Corinna** [DE/DE]; Schwarzbachstrasse 1, 60529 Frankfurt (DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb. F821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

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

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

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

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

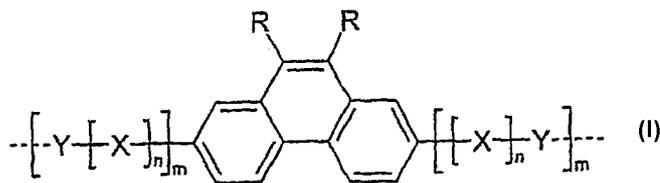
**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT POLYMERS AND USE THEROF

(54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZIERENDE POLYMERE UND DEREN VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to polymers comprising novel structural units of formula (I). Said materials have an improved efficiency and a greater lifespan when used in an organic polymer light emitting diode.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere, die neue Struktureinheiten gemäss Formel (I) enthalten. Die

erfindungsgemässen Materialien zeigen eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer bei Verwendung in einer polymeren organischen Leuchtdiode.

WO 2005/104264 A1

## Elektrolumineszierende Polymere und deren Verwendung

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

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

20 Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (Full-Colour-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen Poly-Fluoren-Derivate in Betracht; des Weiteren sind auch Poly-Spirobifluoren-, Poly-Dihydrophenanthren- und Poly-Indenofluoren-Derivate eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Strukturelemente enthalten, wurden bereits  
25 vorgeschlagen. Im Allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-para-phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich.

Die Polymere gemäß dem Stand der Technik zeigen zum Teil schon gute Eigenschaften in der Anwendung in PLEDs. Trotz der bereits erzielten Fortschritte entsprechen diese  
30 Polymere allerdings noch nicht den Anforderungen, die an sie für hochwertige Anwendungen gestellt werden. Insbesondere ist die Lebensdauer der grün und vor allem der blau emittierenden Polymere für viele Anwendungen noch nicht ausreichend, ebenso wie die Effizienz der rot emittierenden Polymeren. Weiterhin ist bei vielen Polymeren blau emittierenden gemäß dem Stand der Technik die Emissionsfarbe noch nicht ausreichend  
35 tiefblau.

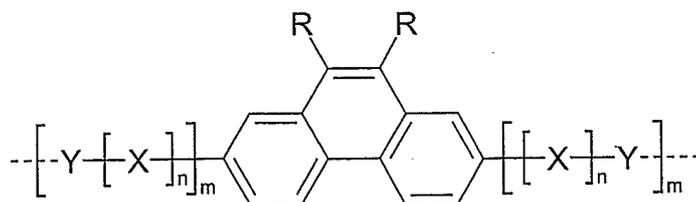
Es wurde nun überraschend gefunden, dass eine neue Klasse von Polymeren sehr gute und den o. g. Stand der Technik übertreffende Eigenschaften aufweist. Diese Polymere und deren Verwendung in PLEDs sind daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die  
40 neuen Struktureinheiten eignen sich insbesondere als Polymer-Grundgerüst, aber je nach Substitutionsmuster auch als Lochleiter, Elektronenleiter oder Emmitter.

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**

Die Verwendung von Phenanthrenen in elektrolumineszierenden Polymeren wurde schon gelegentlich allgemein erwähnt, z. B. in WO 02/077060, WO 03/020790 und WO 05/014689. Allerdings ist dort nur allgemein aufgezählt, dass diese Strukturelemente, ebenso wie eine große Vielzahl weiterer Monomere, als mögliche weitere Elemente, neben dem eigentlichen Polymer-Grundgerüst, vorhanden sein können. Besondere Vorteile dieser Einheiten sind nicht beschrieben. Außerdem ist nur ganz allgemein beschrieben, dass diese mit nicht-aromatischen Substituenten substituiert oder unsubstituiert sein können. Die Verwendung unsubstituierter Phenanthren-Einheiten führt jedoch zu unlöslichen Polymeren, so dass diese Einheiten höchstens in sehr geringem Anteil verwendet werden können. Welche Substituenten allerdings besonders geeignet sind und an welchen Positionen der Phenanthren-Einheit diese Substituenten bevorzugt gebunden sein sollten, geht aus diesen Beschreibungen nicht hervor. Ebenso wenig geht daraus hervor, dass sich die neuen Struktureinheiten besonders eignen, zu höherem Anteil im Polymer eingesetzt zu werden, da sie im Stand der Technik nur als Comonomere in vergleichsweise geringen Anteilen erwähnt sind. Es ist also auch für den Fachmann nicht ersichtlich, wie diese Einheiten nutzbringend in elektrolumineszierenden Polymeren verwendet werden könnten. Daher ist die allgemeine Aufführung von unsubstituierten oder beliebig substituierten Phenanthren-Einheiten als zufällige Offenbarung zu bewerten.

Die Substitution der Phenanthren-Einheiten in 9- bzw. 9,10-Position und die Verknüpfung im Polymer in der 2,7-Position hat sich überraschend als besonders geeignet im Vergleich zur Substitution in anderen Positionen der Phenanthren-Einheit erwiesen. Diese Bevorzugung lässt sich durch die besonders gute synthetische Zugänglichkeit der in diesen Positionen substituierten Einheiten begründen, aber auch durch die besseren optischen und elektronischen Eigenschaften.

Gegenstand der Erfindung sind Polymere, enthaltend mindestens 5 mol%, bevorzugt mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 30 mol%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 mol% Einheiten gemäß Formel (1),



Formel (1)

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die durch R<sup>1</sup> substituiert sein kann, und in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>1</sup>, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass die Heteroatome nicht direkt an die Phenanthren-Einheit gebunden sind, und in der auch

ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches durch einen oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, oder eine Kombination mehrerer dieser Systeme; dabei können die beiden Reste R miteinander auch ein  
5 weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden; mit der Maßgabe, dass mindestens einer der beiden Reste R ungleich H ist;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  oder N-Ar;

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches durch einen oder  
10 mehrere Reste  $R^1$  substituiert oder unsubstituiert sein kann;

$R^1$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- $R^2$ , O, S, O-CO-O, CO-O,  $-CR^2=CR^2-$ ,  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder  
15 CN ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste  $R^1$  miteinander und/oder mit R ein Ringsystem bilden; oder F, Cl, Br, I, CN,  $N(R^2)_2$ ,  $Si(R^2)_3$  oder  $B(R^2)_2$ ;

$R^2$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit  $R^1$  substituiert  
25 oder unsubstituiert sein kann;

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

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

die gestrichelte Bindung bedeutet dabei in Formel (1) ebenso wie in allen weiteren Formeln die Verknüpfung im Polymer; sie soll hier keine Methylgruppe darstellen.

30 Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (1) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R bzw.  $R^1$  vorhanden sein können, bzw. dass die Substituenten X und Y, soweit vorhanden, unterschiedlich sind oder auch nur einseitig auftreten.

35 Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit (< 10 % der von H  
40 verschiedenen Atome, bevorzugt < 5 % der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise  $sp^3$ -hybridisierter C, O, N, etc., unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, etc. als

aromatische Ringsysteme verstanden werden. Dabei enthält ein aromatisches Ringsystem mindestens 6 C-Atome und ein heteroaromatisches Ringsystem mindestens 2 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einer C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> Aryl- oder Heteroarylgruppe, die je nach Verwendung monovalent oder bivalent sein kann, die noch jeweils mit den oben genannten Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann und die über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, welche abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthren, Tetracen, Pentacen, Benzopyren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol. Unter aromatischen Ringsystemen werden weiterhin insbesondere Biphenylen, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren oder cis- oder trans-Indenofluoren verstanden.

35

In einem Aspekt der Erfindung handelt es sich um konjugierte Polymere. In einem weiteren Aspekt der Erfindung handelt es sich um nicht-konjugierte Polymere. In nochmals einem weiteren Aspekt der Erfindung handelt es sich um teilkonjugierte Polymere. Bevorzugt sind konjugierte oder teilkonjugierte Polymere.

40

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende

Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette.

Hauptsächlich meint, dass natürlich auftretende Defekte, die zu

Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerfen.

Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h.

Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache Alkylbrücken, (Thio)Ether-, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert. Unter einem teilkonjugierten Polymer soll ein Polymer verstanden werden, in dem längere konjugierte Abschnitte in der Hauptkette durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen sind, bzw. das längere konjugierte Abschnitte in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers enthält.

Die erfindungsgemäßen Polymere können neben Einheiten gemäß Formel (1) noch weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in WO 02/077060 und WO 05/014689 offenbart und umfangreich aufgelistet sind. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

Gruppe 1: Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen;

Gruppe 2: Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen;

Gruppe 3: Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;

Gruppe 4: Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;

Gruppe 5: Einheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern;

Gruppe 6: Einheiten, welche die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;

Gruppe 7: Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens ein Strukturelement Ladungstransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus den Gruppen 1 und/oder 2 enthalten.

Strukturelemente aus der Gruppe 1, die Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-*p*-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im

Polymer von mehr als -5.8 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als -5.5 eV.

5 Strukturelemente aus Gruppe 2, die Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Benzothiadiazol- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital); bevorzugt führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von weniger als -2.7 eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als -3.0 eV.

10 Es kann bevorzugt sein, wenn in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus Gruppe 3 enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen (also Einheiten aus Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind. Einige dieser Einheiten können als Emitter dienen und verschieben die Emissionsfarbe ins Grüne, Gelbe oder Rote; ihre Verwendung eignet sich also  
15 beispielsweise für die Erzeugung anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

20 Struktureinheiten gemäß Gruppe 4 sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Besonders geeignet sind Verbindungen, welche d- oder  
25 f-Übergangsmetalle beinhalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen hier z. B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und WO 04/026886  
30 beschrieben sind. Entsprechende Monomere sind in WO 02/068435 und in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10350606.3 beschrieben.

Strukturelemente der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 4 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern.  
35 Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie in WO 04/070772 und WO 04/113468 beschrieben. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und ähnliche Verbindungen in Frage, wie in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10349033.7 beschrieben.

40 Strukturelemente der Gruppe 6, die die Morphologie oder auch die Emissionsfarbe der Polymere beeinflussen, sind neben den oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die

o. g. Gruppen fällt, d. h. die die Ladungsträgermobilität nur wenig beeinflusst, die keine metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die Morphologie, aber auch die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylenderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R<sup>1</sup> substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivaten.

Strukturelemente der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies sind beispielsweise 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spirobifluorenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate. Da jedoch der Anteil an Einheiten gemäß Formel (1) ganz besonders bevorzugt mindestens 50 mol% beträgt, werden diese Strukturelemente hier nicht bevorzugt als das hauptsächliche Polymergrundgerüst verwendet.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (1) zusätzlich noch eine oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 7 enthalten. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, wenn gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Einheiten gemäß Formel (1) mindestens 10 mol%, besonders bevorzugt mindestens 30 mol%, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 mol%. Diese Bevorzugung gilt vor allem, wenn es sich bei den Einheiten gemäß Formel (1) um das Polymer-Grundgerüst handelt. Bei anderen Funktionen können andere Anteile bevorzugt sein, beispielsweise ein Anteil in der Größenordnung von 5 bis 20 mol%, wenn es sich um den Lochleiter bzw. den Emitter in einem elektrolumineszierenden Polymer handelt. Für andere Anwendungen, beispielsweise für organische Transistoren, kann der bevorzugte Anteil nochmals unterschiedlich sein, beispielsweise bis zu 100 mol%, wenn es sich um loch- oder elektronenleitende Einheiten handelt.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die außer Struktureinheiten gemäß Formel (1) noch mindestens eine Struktureinheit aus den oben genannten Gruppen enthalten.

Besonders bevorzugt sind mindestens zwei Struktureinheiten aus unterschiedlichen der oben genannten Klassen. Ganz besonders bevorzugt ist eine dieser Struktureinheiten aus der Gruppe der lochleitenden Einheiten ausgewählt, und die andere Gruppe ist eine emittierende Einheit, wobei diese beiden Funktionen (Lochleitung und Emission) auch von derselben Einheit übernommen werden können.

Einheiten gemäß Formel (1) sind auch insbesondere geeignet zur Synthese weiß  
emittierenden Copolymere. Diese enthalten bevorzugt einen ausreichend kleinen Anteil grün  
und rot emittierender Einheiten, so dass insgesamt weiße Emission resultiert. Wie weiß  
emittierende Copolymere synthetisiert werden können, ist im Detail in der nicht offen  
gelegten Anmeldung DE 10343606.5 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen bevorzugt 10 bis 10000, besonders bevorzugt 50  
bis 5000, ganz besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten R bzw. R<sup>1</sup> an den  
Einheiten gemäß Formel (1) sowie gegebenenfalls an weiteren anwesenden Einheiten  
gewährleistet. Falls weitere Substituenten vorhanden sind, tragen auch diese zur Löslichkeit  
bei.

Um ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten, ist es bevorzugt, dass im Durchschnitt pro  
Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden  
sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 6 C-Atome.  
Einzelne dieser C-Atome können auch durch O oder S ersetzt sein. Dies kann aber  
durchaus bedeuten, dass ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten keine weiteren nicht-  
aromatischen Substituenten trägt.

Um die Morphologie des Films nicht zu verschlechtern, ist es bevorzugt, keine langkettigen  
Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, bevorzugt keine  
mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen.  
Nicht-aromatische C-Atome sind, wie beispielsweise in der Beschreibung für R und R<sup>1</sup> in  
Formel (1), in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder  
Alkoxyketten enthalten.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, bei denen das Symbol R, gleich oder  
verschieden bei jedem Auftreten, für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette  
mit 2 bis 15 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch  
N-R<sup>1</sup>, O, S, O-CO-O, CO-O, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe,  
dass die Heteroatome nicht direkt an die Phenanthren-Einheit gebunden sind, und in der  
auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, oder eine  
aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 4 bis 20 C-Atomen, welche auch durch  
einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine  
Kombination mehrerer dieser Systeme steht. Dabei können die beiden Reste R zusammen  
auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden. Besonders  
bevorzugt steht R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine geradkettige,  
verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 4 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt eine  
verzweigte Alkylkette, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>1</sup>,  
O, S, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass diese nicht direkt  
an die Phenanthren-Einheit angrenzen, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F  
ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, die durch

R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann; dabei können die beiden Reste R zusammen auch ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

5 Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für -CH=CH-, -C≡C- oder N-Ar steht.

10 Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen das Symbol Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 25 C-Atomen, welches durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, steht. Besonders bevorzugt steht Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 6 bis 16 C-Atomen oder Spirobifluoren, welches jeweils durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

15 Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen das Symbol Ar, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 25 C-Atomen, welches mit R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann, steht. Besonders bevorzugt steht Ar, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine monovalente Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 16 C-Atomen, welche mit nicht-aromatischen Resten R<sup>1</sup> substituiert sein kann.

20 Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen der Index m, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, 0 oder 1 ist.

25 Je nach Substitutionsmuster eignen sich die Einheiten gemäß Formel (1) für verschiedene Funktionen im Polymer. So können sie bevorzugt als (elektronenleitendes) Polymer-Grundgerüst, als Lochleiter oder als Emitter eingesetzt werden. Welche Verbindungen sich insbesondere für welche Funktion eignen, ist vor allem durch die Substituenten X und Y beschrieben. Auch die Substituenten R haben einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Einheiten gemäß Formel (1).

30 So gilt für die Verwendung als Polymer-Grundgerüst bevorzugt:

n ist bei jedem Auftreten gleich 0,

d. h. es handelt sich um eine rein aromatische Struktureinheit.

35 Für die Verwendung von Einheiten gemäß Formel (1) als lochtransportierende Einheiten gilt bevorzugt:

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei mindestens ein n = 1 ist;

40 m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, wobei m ungleich 0 ist, wenn das entsprechende n = 1 ist;

X ist bei jedem Auftreten N-Ar;

d. h. es handelt sich um Triarylaminderivate des Phenanthrens.

Weiterhin können Einheiten gemäß Formel (1) auch als lochtransportierende Einheiten verwendet werden, wenn der Index  $n = 0$  ist, falls mindestens einer der Reste R (bzw. an R gebundene Reste  $R^1$ ) mindestens eine Diarylamin-Gruppe enthalten.

5

Für die Verwendung von Einheiten gemäß Formel (1) als Emitter gilt bevorzugt:

$n$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei mindestens ein  $n = 1$  ist;

$m$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, wobei  $m$  ungleich 0 ist, wenn das entsprechende  $n = 1$  ist;

10

$X$  ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  oder  $N-Ar$ , wobei mindestens ein  $X$  gleich  $-CR^1=CR^1-$  oder  $-C\equiv C-$  ist,

d. h. es handelt sich um Diarylvinylen- oder Diarylacetylderivate im weitesten Sinne, die auch noch zusätzlich Triarylamineinheiten enthalten können.

15

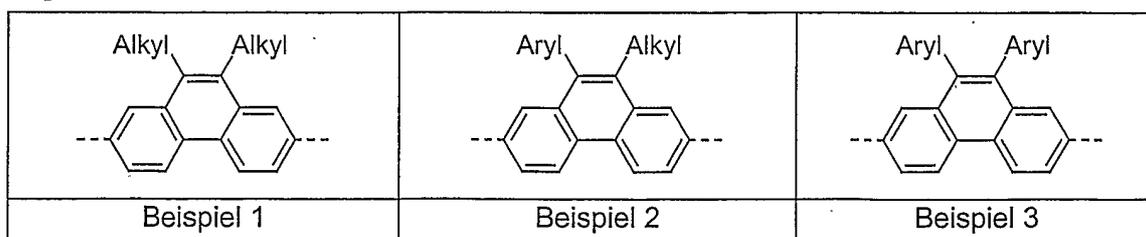
Weiterhin können Einheiten gemäß Formel (1) auch als emittierend Einheiten verwendet werden, wenn der Index  $n = 0$  ist, falls mindestens einer der Reste R (bzw. an R gebundene Reste  $R^1$ ) mindestens eine Diarylvinylen- oder Diarylacetylen-Gruppe enthalten.

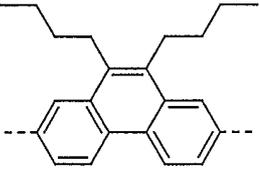
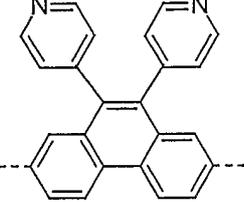
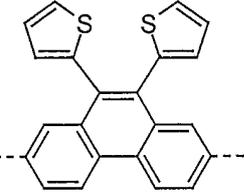
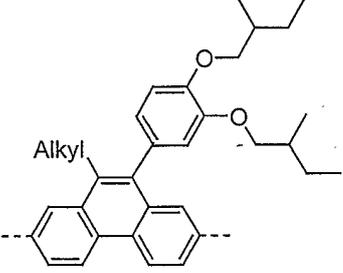
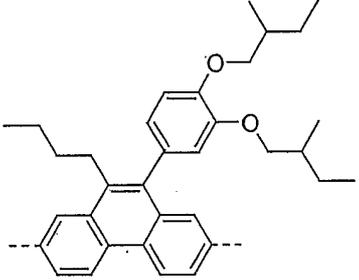
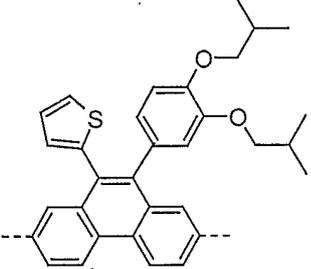
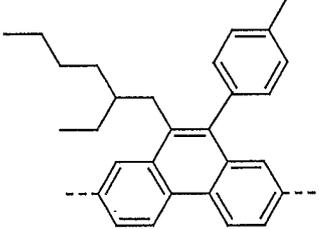
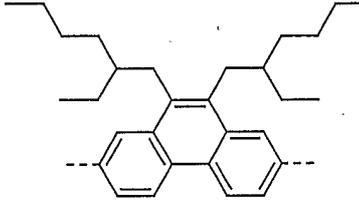
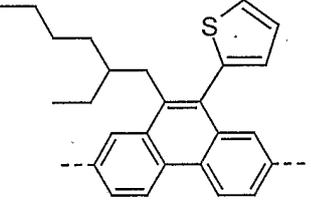
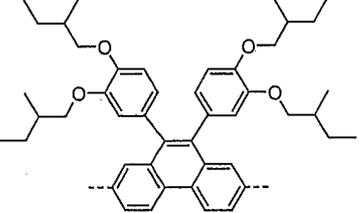
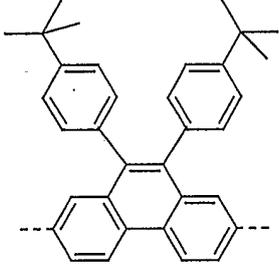
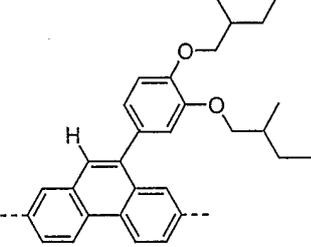
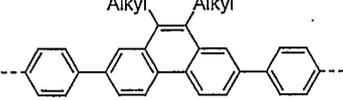
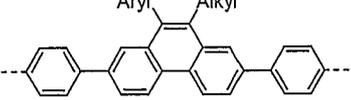
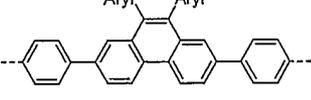
Weiterhin bevorzugt sind Einheiten gemäß Formel (1), die in den 9,10-Positionen der Phenanthren-Einheiten symmetrisch substituiert sind. Diese Bevorzugung ist durch die bessere synthetische Zugänglichkeit der Monomere zu begründen. Bevorzugt gilt also, dass in einer Einheit gemäß Formel (1) alle R gleich und besonders bevorzugt auch gleich substituiert sind. Diese Bevorzugung schließt nicht aus, dass die Substituenten X und Y nur einseitig auftreten bzw. auch unterschiedlich sein können.

25

Beispiele für bevorzugte Einheiten gemäß Formel (1) sind Strukturen gemäß den abgebildeten Beispielen 1 bis 36, wobei die Verknüpfung im Polymer jeweils durch die 2,7-Positionen der Phenanthreneinheiten erfolgt, wie über die gestrichelten Bindungen angedeutet. Mögliche Substituenten an den Gruppen R sind für die bessere Übersichtlichkeit im Allgemeinen nicht aufgeführt. Alkyl steht hier allgemein für eine aliphatische Alkylgruppe, Aryl für ein aromatisches oder heteroaromatisches System, wie für R beschrieben. Dabei sind die Beispiele 1 bis 21 Beispiele für Grundgerüst-Einheiten, die Beispiele 22 bis 33 Beispiele für emittierende Einheiten und die Beispiele 34 bis 36 Beispiele für lochleitende Einheiten.

35



		
<p>Beispiel 4</p>	<p>Beispiel 5</p>	<p>Beispiel 6</p>
		
<p>Beispiel 7</p>	<p>Beispiel 8</p>	<p>Beispiel 9</p>
		
<p>Beispiel 10</p>	<p>Beispiel 11</p>	<p>Beispiel 12</p>
		
<p>Beispiel 13</p>	<p>Beispiel 14</p>	<p>Beispiel 15</p>
		
<p>Beispiel 16</p>	<p>Beispiel 17</p>	<p>Beispiel 18</p>

<p>Beispiel 19</p>	<p>Beispiel 20</p>	<p>Beispiel 21</p>
<p>Beispiel 22</p>	<p>Beispiel 23</p>	<p>Beispiel 24</p>
<p>Beispiel 25</p>	<p>Beispiel 26</p>	<p>Beispiel 27</p>
<p>Beispiel 28</p>	<p>Beispiel 29</p>	<p>Beispiel 30</p>
<p>Beispiel 31</p>	<p>Beispiel 32</p>	<p>Beispiel 33</p>
<p>Beispiel 34</p>	<p>Beispiel 35</p>	<p>Beispiel 36</p>

Die erfindungsgemäßen Polymere sind Homopolymere oder Copolymere.

Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Strukturen gemäß Formel (1) potenziell eine oder mehrere weitere Strukturen, bevorzugt aus den oben genannten Gruppen 1 bis 7, besitzen.

5 Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können, ist beispielsweise ausführlich in WO 05/014688 beschrieben.

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

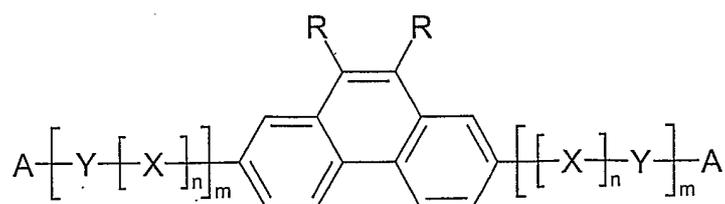
15 Die erfindungsgemäßen Polymere werden durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Einheiten gemäß Formel (1) führt. Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell viele. Es haben sich hier jedoch einige Typen besonders bewährt, die zu C-C- bzw. zu C-N-Verknüpfungen führen:

- (A) Polymerisation gemäß SUZUKI;
- 20 (B) Polymerisation gemäß YAMAMOTO;
- (C) Polymerisation gemäß STILLE;
- (D) Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD.

Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist im Detail  
25 in WO 04/037887 beschrieben.

30 Monomere, die in erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten gemäß Formel (1) führen, sind Phenanthren-Derivate, die in der 9- und/oder 10-Position geeignet substituiert sind und an der 2,7-Position (bzw. in einer geeigneten Position an Y, falls vorhanden) geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen. Diese Monomere sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

35 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (2),



Formel (2)

dadurch gekennzeichnet, dass die beiden funktionellen Gruppen A, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen copolymerisieren; die weiteren Symbole und Indizes haben dieselbe Bedeutung wie in Formel (1).

5 Bevorzugt ist A ausgesucht aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub> und Sn(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, besonders bevorzugt aus Br, I und B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei R<sup>2</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie oben beschrieben, und wobei zwei oder mehr Reste R<sup>2</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

10 Die C-C-Verknüpfungen sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung; die C-N-Verknüpfung ist bevorzugt eine Kupplung gemäß HARTWIG-BUCHWALD.

15 Dabei gilt für bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (2) dieselbe Bevorzugung, wie für Struktureinheiten gemäß Formel (1) oben beschrieben.

20 Es kann bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Blend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern, den Transfer vom Singulett- zum Triplettzustand beeinflussen oder selber aus dem Singulett- oder aus dem Triplettzustand Licht emittieren. Aber auch elektronisch inerte Substanzen können sinnvoll sein, um beispielsweise die Morphologie des gebildeten Polymerfilms oder die Viskosität von Polymerlösungen zu beeinflussen. Solche Blends sind daher auch Gegenstand der  
25 vorliegenden Erfindung.

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

35 Die erfindungsgemäßen Polymere können in PLEDs verwendet werden. Diese enthalten Kathode, Anode, Emissionsschicht und gegebenenfalls weitere Schichten, wie z. B. bevorzugt eine Lochinjektionsschicht und gegebenenfalls eine Zwischenschicht zwischen der Lochinjektions- und der Emissionsschicht. Wie PLEDs hergestellt werden können, wird als allgemeines Verfahren ausführlich in WO 04/037887 beschrieben, das entsprechend für  
40 den Einzelfall anzupassen ist.

Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht). Es kann sich auch um eine Zwischenschicht zwischen einer Lochinjektionsschicht und einer Emissionsschicht handeln.

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

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht und/oder eine Zwischenschicht sein.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den in WO 03/020790 beschriebenen Poly-Spirobifluorenen und Polyfluorenen, beschrieben in WO 02/077060, die hiermit als nächstliegender Stand der Technik genannt werden, folgende überraschenden Vorteile auf:

- (1) Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Polymere (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung) höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung aufweisen. Dies gilt besonders für die Copolymere, die blaue Emission zeigen. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA, etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.
- (2) Des Weiteren hat sich überraschend gezeigt, dass wiederum im direkten Vergleich die erfindungsgemäßen Polymere höhere operative Lebensdauern aufweisen, insbesondere im Fall von grün und blau emittierenden PLEDs.
- (3) Die Zugänglichkeit und die Erzielbarkeit von Farben ist bei den erfindungsgemäßen Polymeren gleichwertig oder besser im Vergleich zum Stand der Technik. Insbesondere bei blau emittierenden Polymeren wird ein verbesserter Farbort und eine gesättigtere blaue Emission beobachtet.
- (4) Die erfindungsgemäßen Polymere sind, auch ohne den Einsatz von elektronenleitenden Comonomeren, gute Elektronenleiter. Elektronenleitende Eigenschaften in Polymeren sind bislang schwierig zu verwirklichen gewesen, da viele Elektronenleiter gemäß dem Stand der Technik für hochwertige Anwendungen nicht ausreichend stabil sind.
- (5) Da das neue Polymergrundgerüst gemäß Formel (1) selber zu tiefblauer Emission führt, ist es leicht möglich, emittierende Einheiten einzuführen, die im Polymer immer noch zu

blauer Emission führen. Dadurch ist es leicht möglich, Ladungstransport- und Emissionseigenschaften im Polymer zu trennen. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, glauben wir, dass dies nötig ist, um stabile Polymere zu erhalten. Dies war jedoch bislang nur schwierig möglich, da das Polymergrundgerüst selber immer gleichzeitig auch emittiert hat.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends in Bezug auf PLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ebenso wie diese Vorrichtungen selbst sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

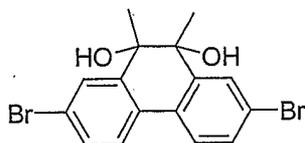
Weiterhin können die gemachten Ausführungen ebenso auf entsprechende Oligomere oder Dendrimere übertragen werden. Diese sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

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

#### Beispiele:

##### Beispiel 1: **Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren** (erfindungsgemäßes Monomer EM1)

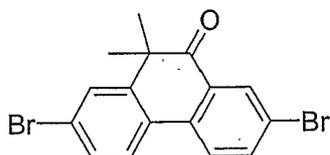
a) Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-dihydroxy-9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren



34.3 g (94 mmol) 2,7-Dibromphenanthren-9,10-chinon wurden unter Argon bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 600 mL trockenem THF suspendiert, und es wurden 141 mL (282 mmol) Methylmagnesiumchlorid (2 molare Lösung in THF) so zugetropft, dass die Innentemperatur  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht überstieg. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dem Ansatz wurden unter Eiskühlung 50 mL Eisessig zugegeben, und es wurde mit Ethylacetat verdünnt. Nach zweimaligem Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und die Lösemittel wurden entfernt. Man erhielt 43.4 g des Produkts, das ohne weitere Aufreinigung für die nächste Stufe eingesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 7.84 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H), 7.52 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H), 7.46 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 2H), 2.10 (s, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar, 2H, OH), 1.30 (s, 6H).

b) Synthese von 2,7-Dibrom-9-keto-10,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren



5

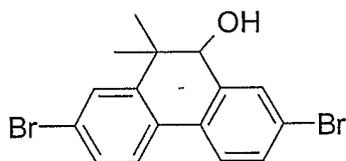
132.8 g (294. mmol) 2,7-Dibrom-9,10-dihydroxy-9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren wurden unter Argon in 420 mL Essigsäure und 210 mL Trifluoressigsäure suspendiert und 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde abgesaugt, der Rückstand mit Wasser und Methanol gewaschen, in Toluol gelöst, über Kieselgel filtriert und das Lösemittel entfernt. Man erhielt 89.9 g (80.4 % d. Th.) des Produkts, das ohne weitere Aufreinigung verwendet wurde.

10

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 8.17 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.4$  Hz, 1H), 7.77 (m, 3H), 7.63 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H), 7.48 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H), 1.53 (s, 6H).

15

c) Synthese von 2,7-Dibrom-9-hydroxy-10,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren



20

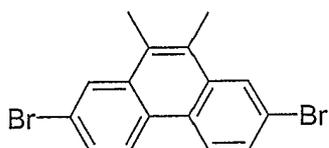
Im ausgeheizten Kolben wurden 2.16 g (57 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 100 mL THF zugegeben. Danach wurden 43.4 g (114 mmol) 2,7-Dibrom-9-keto-10,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren in 150 mL THF zugetropft und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Über Nacht ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, dann wurden vorsichtig 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Nach 15 min Rühren wurden 2 mL 15 %ige NaOH zugegeben, 15 min gerührt, 6 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugetropft und 15 min gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit THF gewaschen und das Lösemittel vom Filtrat entfernt. Man erhielt 43.4 g des Produkts, das ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurde.

25

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ): [ppm] 7.77 (m, 2H), 7.64 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1H), 7.56 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H), 7.50 (m, 2H), 5.62 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, 1H), 4.35 (d, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz, 1H), 1.23 (s, 3H), 1.03 (s, 3H).

30

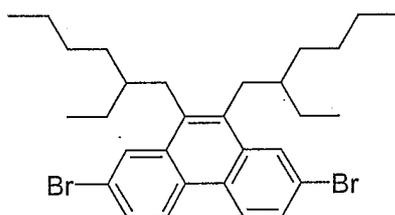
d) Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren (EM1)



43.4 g (113 mmol) 2,7-Dibrom-9-hydroxy-10,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren wurden in 610 mL Essigsäure suspendiert. Es wurden 780 mg Iod und 3.5 mL HBr in Essigsäure zugegeben und die Suspension zum Rückfluss erhitzt. Über Nacht ließ man unter Rühren abkühlen. Der Rückstand wurde abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen. Man erhielt 35.8 g (87.0 % d. Th.) des Produkts.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 8.46 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 2H), 8.21 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 2H), 7.68 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 2H), 2.67 (s, 6H).

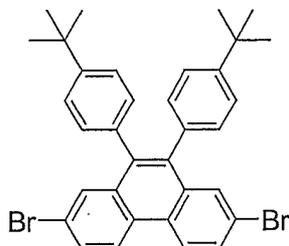
**Beispiel 2: Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(2-ethylhexyl)phenanthren (erfindungsgemäßes Monomer EM2)**



Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 1 unter Verwendung von 2-Ethylhexylmagnesiumchlorid statt Methylmagnesiumchlorid.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 8.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 2H), 8.25 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H), 7.67 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 2H), 3.11 (m, 4H), 1.68 (m, 2H), 1.26 (m, 16H), 0.88 (m, 12H).

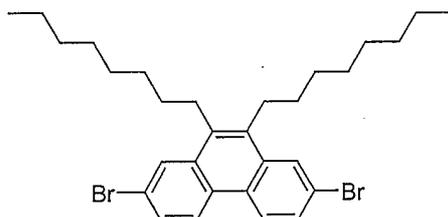
**Beispiel 3: Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(4-tert-butylphenyl)-phenanthren (erfindungsgemäßes Monomer EM3)**



Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 1 unter Verwendung von 4-tert-Butylphenylmagnesiumchlorid statt Methylmagnesiumchlorid. Das Produkt wurde durch mehrfache Umkristallisation aus Toluol und aus Chlorbenzol gereinigt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 8.57 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2H), 7.84 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H), 7.73 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H), 7.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 4H), 7.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 4H), 1.27 (s, 18H).

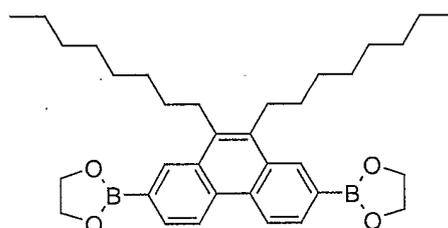
**Beispiel 4: Synthese von 2,7-Dibrom-9,10-bis(*n*-octyl)-phenanthren  
(erfindungsgemäßes Monomer EM4)**



Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 1 unter Verwendung eines Grignard-Reagenzes aus 1-Octylbromid statt Methylmagnesiumchlorid. Das Produkt wurde durch

mehrfache Umkristallisation aus MeOH/Aceton gereinigt.  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 8.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2H), 8.18 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H), 7.67 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H), 3.01 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H).

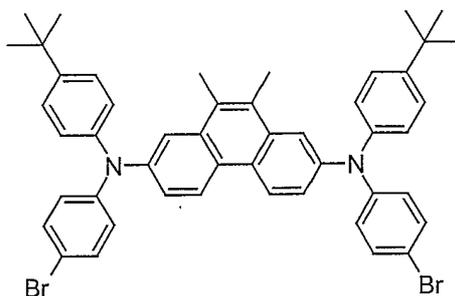
**Beispiel 5: Synthese von 2,7-Bis(boronsäure-ethylenglycolester)-9,10-bis(*n*-octyl)-phenanthren (erfindungsgemäßes Monomer EM5)**



Die Lösung des Grignardreagenzes hergestellt aus 34.4 g (61.4 mmol) **EM4** und 3.14 g (129.1 mmol) in 200 mL trockenem THF wurde bei  $-75$  °C zu einer Lösung aus 20.6 mL (184.2 mmol) Trimethylborat in 70 mL trockenem THF getropft, 3 h bei  $-75$  °C gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht. Die Suspension wurde mit Essigsäureethylester, 10 mL Eisessig und Wasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in Toluol suspendiert, 6.8 mL (368.4 mmol) wasserfreies Ethylenglycol zugeben und die Suspension am Wasserabscheider 2 h zum starken Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde erneut entfernt und der Rückstand aus Ethylacetat bis zu einer Reinheit von 99.9% umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 8.74 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2H), 8.62 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H), 7.97 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H), 4.46 (s, 8H), 3.20 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.44 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H).

**Beispiel 6: Synthese von N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-dimethylphenanthren-2,7-diamin (erfindungsgemäßes Monomer EM6)**



a) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-dimethylphenanthren-2,7-diamin

5 Eine entgaste Lösung aus 30.75 g (84.5 mmol) 2,7-Dibrom-9,10-dimethylphenanthren und 36.0 g (162 mmol) 4-tert-Butylphenyl-phenylamin (synthetisiert gemäß *J. Org. Chem.* 2003, 68, 452) in 250 ml Toluol wurde 1 h mit N<sub>2</sub> gesättigt. Danach wurde die Lösung zuerst mit 313 mg (1.55 mmol) P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>, dann mit 173 mg (0.76 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> versetzt; anschließend wurden 9.7 g (101 mmol) NaO<sup>t</sup>Bu im festen Zustand zugegeben. Die Reaktionsmischung

10 wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 1.4 g NaCN und 70 mL Wasser zugesetzt. Die organische Phase wurde mit 4 x 100 mL H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösemittel im Vakuum entfernt.

Nach chromatographischer Reinigung über Kieselgel erhielt man ein gelbes Öl. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von 99.2 % nach HPLC - betrug 59 g (99 % d. Th.). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): 1.33 (s, 18H), 2.34 (s, 6H), 6.97-7.89 (m, 10H), 7.95 (d, J = 8.36 Hz, 2H), 7.25 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 7.36 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.59 (d, J = 2.3 Hz, 2H).

15

b) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-dimethylphenanthren-2,7-diamin (EM6)

20

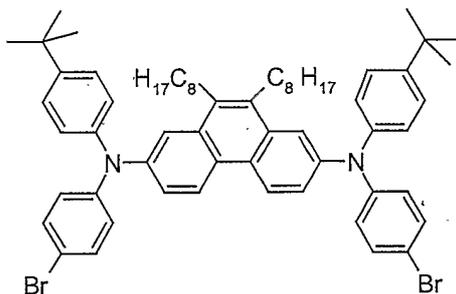
30 g (54.9 mmol) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-dimethylphenanthren-2,7-diamin wurden in 600 mL THF vorgelegt. Anschließend tropfte man unter Lichtausschluss bei 0 °C eine Lösung aus 19.03 g (106.0 mmol) NBS, gelöst in 400 mL THF zu, ließ auf Raumtemperatur kommen und rührte weitere 4 h. Anschließend wurde die Mischung mit 600 mL Wasser versetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Man erhielt 35.1 g (94.3 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes, welcher nach mehrmaliger Umkristallisation aus Ethylacetat eine HPLC-

25

Reinheit von 99.9 % aufwies. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): 1.30 (s, 18H), 2.51 (s, 6H), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.96 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.09 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.25 (d, J = 8.76 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.68 (m, 2H), 8.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

30

**Beispiel 7: Synthese von N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-bis(n-octyl)phenanthren-2,7-diamin (erfindungsgemäßes Monomer EM7)**



5 a) N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-bis(n-octyl)phenanthren-2,7-diamin  
Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 6a), wobei als Edukt 47.3 g (84.5 mmol)  
2,7-Dibrom-9,10-bis(n-octyl)phenanthren eingesetzt wurden. Nach chromatographischer  
Reinigung über Kieselgel erhielt man ein gelbes Öl. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von  
99.2 % nach HPLC - betrug 50 g (91 % d. Th.).

10  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz): 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.34 (s, 18H), 1.36-1.45 (m, 12H),  
1.47 (m, 4H), 1.58 (m, 4H), 1.69 (m, 4H), 3.09 (t, J = 8.3 Hz, 4H), 6.96-7.88 (m, 10H), 7.96  
(d, J = 8.35 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 7.36 (d, J = 8.7 Hz,  
4H), 7.59 (d, J = 2.3 Hz, 2H).

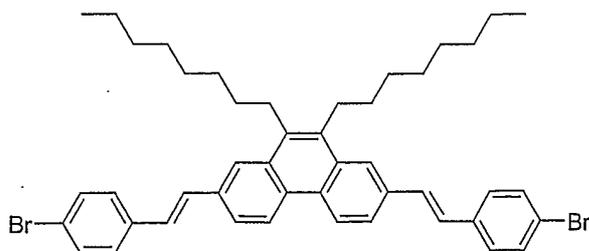
15 b) N,N'-Bis(4-bromphenyl)-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-bis(n-octyl)phenanthren-2,7-  
diamin (**EM7**)

Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 6b), wobei als Edukt 55.3 g (54.9 mmol) N,N'-  
Diphenyl-N,N'-bis(4-tert-butylphenyl)-9,10-bis(n-octyl)phenanthren-2,7-diamin eingesetzt  
wurden. Man erhielt 76.1g (90.3 % d. Th.) eines farblosen Feststoffes, welcher nach  
mehrmaliger Umkristallisation aus Ethylacetat eine HPLC-Reinheit von 99.9 % aufwies.

20  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz): 0.92 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 1.33 (s, 18H), 1.36-1.45 (m, 12H),  
1.48 (m, 4H), 1.58 (m, 4H), 1.70 (m, 4H), 3.10 (t, J = 8.3 Hz, 4H), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H),  
6.96 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.09 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 7.25 (d, J = 8.76 Hz, 2H), 7.39 (d, J =  
8.7 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.68 (m, 2H), 8.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

25

**Beispiel 8: 2,7-Bis-[2-(4-bromo-phenyl)-vinyl]-  
9,10-dioctyl-phenanthren (erfindungsgemäßes Monomer EM8)**



Die Herstellung erfolgte ausgehend von **EM4** durch Herstellung eines Grignardreagenzes  
30 analog der Herstellung von **EM5** und anschließender Umsetzung mit 10 Äquivalenten DMF.

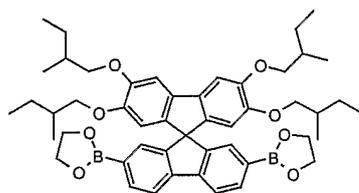
Nach saurer Aufarbeitung, Extraktion und Entfernen des Lösungsmittels wurde der erhaltene Aldehyd nach Charakterisierung durch  $^1\text{H-NMR}$  ohne weitere Aufreinigung zum Distilben umgesetzt:

10.7 g (35 mmol) (4-Brombenzyl)-phosphonsäurediethylester wurden in 100 mL trockenem DMF gelöst, unter Schutzgas bei ca. 5 °C mit 6.7 g (70 mmol)  $\text{NaO}^t\text{Bu}$  versetzt, nach 30 min Rührzeit bei 5 °C der Phenanthrenbisaldehyd (7.3 g, 159 mmol) bei max. 5 °C zugegeben und anschließend 1 h bei 5 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 20 mL 4 M HCl sowie 50 mL MeOH zugetropft, der entstandene Niederschlag abgesaugt und bis zu einer Reinheit von 99.8 % aus Toluol umkristallisiert.

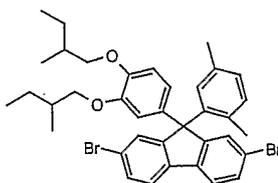
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] 8.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 2H), 8.29 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2H), 7.77 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2H), 7.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 4H), 7.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 16$  Hz, 2H), 7.11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 16$  Hz, 2H), 7.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 4H), 3.25 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.32 (m, 12H), 0.91 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H).

### Beispiel 9: Polymere P1 bis P3 und Vergleichspolymer V1

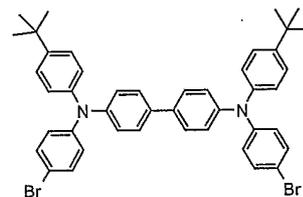
Die Polymere wurden gemäß WO 03/048225 synthetisiert. Die weiteren verwendeten Monomere (außer den oben bereits erwähnten) sind im Folgenden abgebildet:



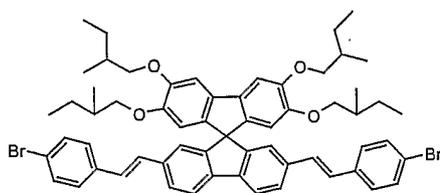
M1



M2



M3



M4

Mit allen Polymeren wurden PLEDs gebaut (nach der allgemeinen Vorschrift gemäß WO 04/037887). Die Zusammensetzung der Polymere und die Ergebnisse der Elektrolumineszenzmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

Polymer	Zusammensetzung	Effizienz	Spannung	Farbe
<b>P1</b>	50% <b>M1</b> , 30% <b>M2</b> , 10% <b>M4</b> , 10% <b>EM6</b>	4.1 cd/A	3.7 V	0.16/0.26
<b>P2</b>	50% <b>M1</b> , 30% <b>M2</b> , 10% <b>EM8</b> , 10% <b>M3</b>	4.1 cd/A	4.0 V	0.18/0.28
<b>P3</b>	50% <b>M1</b> , 30% <b>M2</b> , 10% <b>EM8</b> , 10% <b>EM6</b>	4.1 cd/A	4.1 V	0.19/0.31
<b>V1</b>	50% <b>M1</b> , 30% <b>M2</b> , 10% <b>M4</b> , 10% <b>M3</b>	4.1 cd/A	4.4 V	0.19/0.33

Tabelle 1: EL-Daten einiger erfindungsgemäßer Polymere und eines Vergleichspolymeres (dabei steht die Effizienz für die maximale Effizienz, die Spannung ist die Spannung, die für

eine Helligkeit von  $100 \text{ cd/m}^2$  benötigt wird und die Farbe ist in CIE x/y-Koordinaten angegeben).

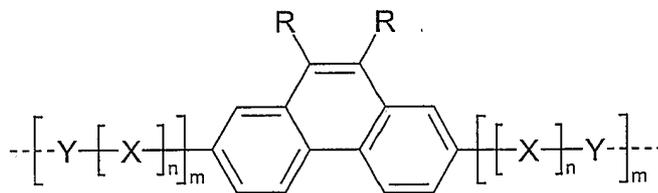
Alle Polymere zeigten blaue Lumineszenz mit einer vergleichbaren Effizienz. Dabei war die Spannung der erfindungsgemäßen Polymere niedriger als für das Vergleichspolymer gemäß dem Stand der Technik. Außerdem zeigten die erfindungsgemäßen Polymere eine tiefer blaue Emission als das Vergleichspolymer gemäß dem Stand der Technik und sind somit für die Anwendung besser geeignet. Die Lebensdauer war bei **P1** bis **P3** ca. 5-10 % höher als bei **V1**.

#### **Beispiel 10: Polymer P4 und Vergleichspolymer V1**

Das erfindungsgemäße Polymer **P4** enthält 50 mol% **EM5**, 30 mol% **M2**, 10 mol% **M3** und 10 mol% **M4**. Das Vergleichspolymer **V1** enthält statt des erfindungsgemäßen Monomeres das Monomer **M1**. Mit beiden Polymeren wurden PLEDs gebaut (nach der allgemeinen Vorschrift gemäß WO 04/037887). Das erfindungsgemäße Polymer **P4** zeigte blaue Lumineszenz mit einer Effizienz von  $4.3 \text{ cd/A}$ , das Vergleichspolymer mit einer Effizienz von  $4.1 \text{ cd/A}$ . Das erfindungsgemäße Polymer **P4** benötigte eine Spannung von  $4.3 \text{ V}$  für  $100 \text{ cd/m}^2$ , während mit dem Vergleichspolymer **V1** für die gleiche Helligkeit eine Spannung von  $4.4 \text{ V}$  benötigt wurde. Außerdem zeigte **P4** (CIE x/y 0.18 / 0.30) eine tiefer blaue Emission als **V1** (CIE x/y 0.19 / 0.33) und ist somit für die Anwendung besser geeignet als das Vergleichspolymer gemäß dem Stand der Technik. Die Lebensdauer war bei **P4** ca. 30 % höher als bei **V1**.

Ansprüche:

1. Polymere, enthaltend mindestens 5 mol% Einheiten gemäß Formel (1),



Formel (1)

5

wobei die verwendeten Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die durch R<sup>1</sup> substituiert sein kann, und in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>1</sup>, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass die Heteroatome nicht direkt an die Phenanthren-Einheit gebunden sind, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches auch durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus mehreren dieser Systeme; dabei können die beiden Reste R miteinander auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden; mit der Maßgabe, dass mindestens einer der beiden Reste R ungleich H ist;
- X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -C≡C- oder N-Ar;
- Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches durch einen oder mehrere Reste R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann;
- R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>2</sup>, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>-, -C≡C- ersetzt sein können und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I oder CN ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann; dabei können auch zwei oder mehrere der Reste R<sup>1</sup> miteinander und/oder mit R ein Ringsystem bilden; oder F, Cl, Br, I, CN, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub> oder B(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>;
- R<sup>2</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- Ar ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit R<sup>1</sup> substituiert oder unsubstituiert sein kann;
- 35

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;  
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;  
die gestrichelte Bindung bedeutet dabei die Verknüpfung im Polymer; sie soll hier keine  
Methylgruppe darstellen.

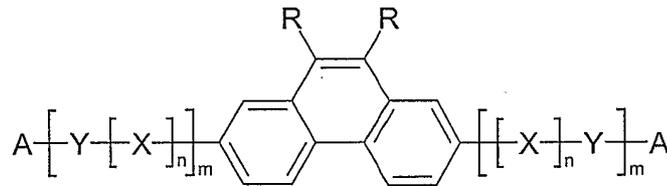
- 5
2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um konjugierte  
oder teilkonjugierte Polymere handelt.
- 10
3. Polymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den  
Einheiten gemäß Formel (1) noch weitere Strukturelemente enthalten.
- 15
4. Polymere gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren  
Strukturelemente die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften erhöhen,  
ausgewählt aus den Gruppen der Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-  
phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-,  
Thianthren-, Dibenzo-*p*-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol-  
und Furanderivate und weiterer O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem  
HOMO.
- 20
5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente die Elektroneninjektions- und/oder  
-transporteigenschaften erhöhen, ausgewählt aus den Gruppen der Pyridin-, Pyrimidin-,  
Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Benzothiadiazol- und  
Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weiterer O-, S- oder N-haltige  
25 Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO.
- 30
6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente Kombinationen von  
Einzeleinheiten gemäß Anspruch 4 und gemäß Anspruch 5 aufweisen.
- 35
7. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente die Emissionscharakteristik  
insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten  
werden kann.
- 40
8. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente den Übergang vom Singulett- zum  
Triplettzustand verbessern, ausgewählt aus den Klassen der Carbazol- und  
überbrückten Carbazoldimereinheiten, Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone und  
Silan-Derivate.

9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Strukturelemente ausgewählt sind aus den Klassen der 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6- oder 2,7- oder 4,9-Pyrenyl-, 3,9- oder 3,10-Perylenyl-, 4,4'-Biphenyl-, 4,4''-Terphenyl-, 4,4'-Bi-1,1'-naphthyl-, 4,4'-Tolanyl-, 4,4'-Stilbenyl- oder 4,4''-Bisstyrylarylenderivate.
10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelementen typischerweise als Backbone verwendet werden, ausgewählt aus den Klassen der 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydro-pyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spirobifluorenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate.
11. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Einheiten gemäß Formel (1) mindestens 10 mol% beträgt.
12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere außer Einheiten gemäß Formel (1) mindestens zwei Struktureinheiten aus unterschiedlichen Klassen gemäß Anspruch 4 bis 10 enthalten.
13. Polymere gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine dieser Struktureinheiten aus der Gruppe der lochleitenden Einheiten ausgewählt ist und die andere Gruppe eine emittierende Einheit ist.
14. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 2 bis 15 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>1</sup>, O, S, O-CO-O, CO-O, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, dass die Heteroatome nicht direkt an die Phenanthren-Einheit gebunden sind, und in der auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, oder eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 4 bis 20 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein kann, oder eine Kombination aus mehreren dieser Systeme steht; dabei können die beiden Reste R zusammen auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden.
15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol X, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für -CH=CH-, -C≡C- oder N-Ar steht.

- 5 16. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Y, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für ein bivalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 25 C-Atomen, welches durch ein oder mehrere Reste  $R^1$  substituiert sein kann, steht.
- 10 17. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol Ar, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für ein monovalentes aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 4 bis 25 C-Atomen, welches mit  $R^1$  substituiert oder unsubstituiert sein kann, steht.
- 15 18. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Index m, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für 0 oder 1 steht.
- 20 19. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie Einheiten gemäß Formel (1) als Grundgerüst enthalten und dass gilt:  
n ist bei jedem Auftreten gleich 0.
- 25 20. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie Einheiten gemäß Formel (1) als lochtransportierende Einheiten enthalten und dass gilt:  
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei mindestens ein  $n = 1$  ist;  
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, wobei m ungleich 0 ist, wenn das entsprechende  $n = 1$  ist;  
X ist bei jedem Auftreten N-Ar.
- 30 21. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie Einheiten gemäß Formel (1) als Emitter enthalten und dass gilt:  
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1, wobei mindestens ein  $n = 1$  ist;  
35 m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, wobei m ungleich 0 ist, wenn das entsprechende  $n = 1$  ist;  
X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$  oder N-Ar, wobei mindestens ein X gleich  $-CR^1=CR^1-$  oder  $-C\equiv C-$  ist.
- 40 22. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (1) in den 9,10-Positionen der Phenanthren-Einheiten symmetrisch substituiert sind.

23. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-  
 5 BUCHWALD hergestellt werden.

24. Bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (2),



Formel (2)

10 dadurch gekennzeichnet, dass die beiden funktionellen Gruppen A, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen copolymerisieren; die weiteren Symbole und Indizes haben dieselbe  
 15 Bedeutung wie in Anspruch 1 beschrieben.

25. Bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass A ausgesucht ist aus Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub> und Sn(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>, wobei R<sup>2</sup> dieselbe Bedeutung hat, wie in Anspruch 1 beschrieben, und wobei zwei oder  
 20 mehr Reste R<sup>2</sup> auch miteinander ein Ringsystem bilden können.

26. Bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Anspruch 24 und/oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass die C-C-Verknüpfungen sind ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung oder dass  
 25 die C-N-Verknüpfung eine Kupplung gemäß HARTWIG-BUCHWALD ist.

27. Mischungen (Blends) aus einem oder mehreren Polymeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 mit weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen.

30 28. Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren Polymeren oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 und/oder 27 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

35 29. Verwendung eines Polymers oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 und/oder 27 oder einer Lösung gemäß Anspruch 28 in polymeren Leuchtdioden.

- 5 30. Organisches elektronisches Bauteil mit einer oder mehreren aktiven Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 und/oder 27 enthält.
- 10 31. Organisches elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um polymere Leuchtdioden (PLED), organische integrierte Schaltungen (O-IC), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FET), organische Dünnschichttransistoren (O-TFT), organische Solarzellen (O-SC), organische Feld-Quench-Devices (O-FQDs) oder organische Laserdioden (O-Laser) handelt.
- 15 32. Organisches elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine polymere Leuchtdiode handelt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/004448

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7    H01L51/30    C09K11/06    H05B33/14    C08G61/02    C08G61/12 C08L65/00    C07C25/22    C07F5/02    C07C211/60    C07C25/24					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7    H01L    C09K    H05B    C08G    C08L    C07C    C07F					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	WELDON G. BROWN, BEN A. BLUESTEIN: "Conversion of 2,7-Dibromofluorene to 2,7-Dibromophenanthrene" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 65, 1943, pages 1235-1236, XP002339237 the whole document				24-26
X	CHARLES K. BRADSHER, LEO E. BEAVERS, N. TOKURA: "Aromatic Cyclodehydration. XXXIII. 2,7-Disubstituted Phenanthrenes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 78, 1956, pages 3196-3198, XP002339238 the whole document				24-26
-/--					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.					
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
° Special categories of cited documents :					
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance			*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		
*E* earlier document but published on or after the international filing date			*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		
*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)			*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.		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			*&* document member of the same patent family		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed					
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">4 August 2005</div>			Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">17/08/2005</div>		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Meier, S</div>		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2005/004448

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LEE C. WASHBURN, D.E. PEARSON: "Potential Antimalarials. 8. Some 10-Substituted 9-Phenanthrenemethanols" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 17, no. 7, 1974, pages 676-682, XP002339239 page 681, column 2	24-26
X	V. N. BOCHENKOV: "Synthesis of some 2,7- and 2,5-Disubstituted Phenanthrenes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY OF THE USSR, vol. 12, 1976, pages 2355-2357, XP009051835 page 2356 - page 2357	24-26
X	EP 1 329 474 A (XEROX CORPORATION) 23 July 2003 (2003-07-23) abstract paragraph '0016! - paragraph '0017!; claims 7,10	1-23, 27-32
P,X	WO 2004/037887 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BUESING, ARNE; BREUNING, ESTHER; S) 6 May 2004 (2004-05-06) cited in the application page 5; claims	1-23, 27-32

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/004448

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1329474	A	23-07-2003	US 2003136958 A1	24-07-2003
			EP 1329474 A1	23-07-2003
			JP 2003264327 A	19-09-2003
WO 2004037887	A	06-05-2004	DE 10249723 A1	06-05-2004
			WO 2004037887 A2	06-05-2004
			EP 1558662 A2	03-08-2005

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004448

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01L51/30 C09K11/06 H05B33/14 C08G61/02 C08G61/12  
C08L65/00 C07C25/22 C07F5/02 C07C211/60 C07C25/24

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L C09K H05B C08G C08L C07C C07F

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, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WELDON G. BROWN, BEN A. BLUESTEIN: "Conversion of 2,7-Dibromofluorene to 2,7-Dibromophenanthrene" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 65, 1943, Seiten 1235-1236, XP002339237 das ganze Dokument	24-26
X	CHARLES K. BRADSHER, LEO E. BEAVERS, N. TOKURA: "Aromatic Cyclodehydration. XXXIII. 2,7-Disubstituted Phenanthrenes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 78, 1956, Seiten 3196-3198, XP002339238 das ganze Dokument	24-26



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. August 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meier, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004448

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LEE C. WASHBURN, D.E. PEARSON: "Potential Antimalarials. 8. Some 10-Substituted 9-Phenanthrenemethanols" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, Bd. 17, Nr. 7, 1974, Seiten 676-682, XP002339239 Seite 681, Spalte 2	24-26
X	V. N. BOCHENKOV: "Synthesis of some 2,7- and 2,5-Disubstituted Phenanthrenes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY OF THE USSR, Bd. 12, 1976, Seiten 2355-2357, XP009051835 Seite 2356 - Seite 2357	24-26
X	EP 1 329 474 A (XEROX CORPORATION) 23. Juli 2003 (2003-07-23) Zusammenfassung Absatz '0016! - Absatz '0017!; Ansprüche 7,10	1-23, 27-32
P, X	WO 2004/037887 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; BUESING, ARNE; BREUNING, ESTHER; S) 6. Mai 2004 (2004-05-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 5; Ansprüche	1-23, 27-32

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004448

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1329474	A	23-07-2003	US	2003136958 A1	24-07-2003
			EP	1329474 A1	23-07-2003
			JP	2003264327 A	19-09-2003
-----					
WO 2004037887	A	06-05-2004	DE	10249723 A1	06-05-2004
			WO	2004037887 A2	06-05-2004
			EP	1558662 A2	03-08-2005
-----					