



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 038 683 A1** 2008.02.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 038 683.3**

(22) Anmeldetag: **17.08.2006**

(43) Offenlegungstag: **21.02.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 61/00** (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Schulte, Niels, Dr., 65779 Kelkheim, DE;

Scheurich, René, Dr., 64846 Groß-Zimmern, DE;

Pan, Junyou, Dr., 60435 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Konjugierte Polymere, deren Darstellung und Verwendung**

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere und Dendrimere enthaltend Dihydrophenanthren-Struktureinheiten, ihre Verwendung in elektronischen Bauteilen, insbesondere in polymeren organischen Leuchtdioden, Monomere zu ihrer Herstellung, sowie solche Polymere und Dendrimere enthaltende Bauteile und Leuchtdioden.

[0002] Konjugierte Polymere werden zur Zeit intensiv als vielversprechende Materialien in PLEDs (Polymer Light Emitting Diodes) untersucht. Ihre einfache Verarbeitung im Gegensatz zu SMOLEDs (Small Molecule Organic Light Emitting Diodes) verspricht eine kostengünstigere Herstellung von entsprechenden Leuchtdioden.

[0003] Da PLEDs meist nur aus einer lichtemittierenden Schicht bestehen, werden Polymere benötigt die sämtliche Funktionen einer OLED (Ladungsinjektion, Ladungstransport, Rekombination) in sich vereinigen können. Daher werden während der Polymerisation unterschiedlichste Monomere eingesetzt die entsprechenden Funktionen übernehmen.

[0004] SMOLED sind im Gegensatz zu Polymeren aus mehreren Schicht aufgebaut, welche die verschiedenen Funktionen erfüllen. Auch hier tritt eine lichtemittierende Schicht auf, welche den Emitter enthält.

[0005] Bei PLEDs werden für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben üblicherweise bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einpolymerisiert (vgl. z.B. WO 00/46321, WO 03/020790 und WO 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.

[0006] Die wichtigsten Kriterien einer OLED sind Effizienz, Farbe, Lebensdauer und Prozessierbarkeit. Diese Eigenschaften werden maßgeblich durch die Kombination von Backbone und Emitter bestimmt.

[0007] Die Lebensdauer hängt von der Backbonestabilität ab, welche wiederum durch den Ladungsträgertransport, insbesondere den Elektronentransport, beeinflusst wird.

[0008] Nach Stand der Technik werden heute vor allem konjugierte Polymere auf Basis von Fluorenen, Indenofluorenen, Spirobifluorenen, Phenanthrenen und Dihydrophenanthrenen synthetisiert, um blau lumineszierende organische Leuchtdioden herstellen zu können. Dabei finden zunehmend Zweischichtaufbauten Akzeptanz, bei denen eine Emissionsschicht auf eine Injektionsschicht aufgebracht ist.

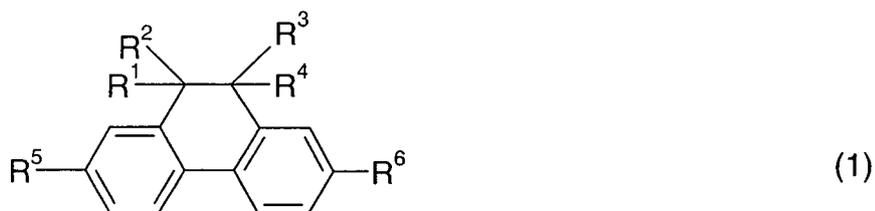
[0009] Polymere enthaltend Dihydrophenanthrene werden z.B. in WO 05/14689 A2 und EP 1 074 600 A2 beschrieben.

[0010] Die oben beschriebenen Systeme weisen jedoch Mängel in folgenden Parametern bzw. Eigenschaften auf:

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

[0011] Es wurde nun überraschend gefunden, dass Polymere enthaltend Dihydrophenanthreneinheiten gemäß der vorliegenden Erfindung eine deutlich bessere Farbstabilität, sowie eine deutlich verbesserte Elektronenstabilität und dadurch bedingt einen niedrigeren Betriebsspannungsanstieg zeigen. Dadurch kann die Lebensdauer der Polymere in PLEDs deutlich gesteigert werden.

[0012] Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere und Dendrimere, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Einheiten gemäß Formel (1) enthalten



worin

R^{1-4} bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe oder eine Aryl-, Aralkyl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, welche auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehr Reste R^{1-4} miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, welches auch mit dem Dihydrophenanthrengerüst ein kondensiertes oder spiroverknüpftes Ringsystem bilden kann, wobei mindestens zwei der Reste R^{1-4} von H verschieden sind,

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

[0013] Die Verknüpfung der Einheiten der Formel (1) zu benachbarten Einheiten in den erfindungsgemäßen Polymeren kann entlang der Polymerhauptkette oder auch in der Polymerseitenkette erfolgen.

[0014] Vorzugsweise sind drei, besonders bevorzugt alle vier Reste R^{1-4} von H verschieden.

[0015] Besonders bevorzugte Reste R^{1-4} sind geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt 1 bis 18 C-Atomen, gegebenenfalls substituiertes Aryl mit 5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 C-Atomen, oder gegebenenfalls substituiertes Alkylaryl, Arylalkyl mit 5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 C-Atomen.

[0016] Ferner bevorzugt sind Einheiten der Formel (1), worin zwei oder mehr Reste R^{1-4} , besonders bevorzugt die beiden Reste R^1 und R^2 und/oder die beiden Reste R^3 und R^4 , ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden. Bevorzugte Ringsysteme dieser Art sind die unten genannten Aryl- und Heteroarylgruppen. Die Ringsysteme können auch mit dem Dihydrophenanthrengerüst aus Formel (1) kondensiert oder spiroverknüpft sein. Bevorzugte Verbindungen dieser Art sind z.B. solche, worin die beiden Reste R^1 und R^2 oder die beiden Reste R^3 und R^4 eine optional substituierte Fluorengruppe bilden, die über ihre 9-Position mit der 9- oder 10-Position des Dihydrophenanthrengerüsts in Formel (1) spiroverknüpft ist.

[0017] Ganz besonders bevorzugte Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffreste sind C_1 - C_{40} Alkyl, C_2 - C_{40} Alkenyl, C_2 - C_{40} Alkynyl, C_3 - C_{40} Allyl, C_4 - C_{40} Alkyldienyl, C_4 - C_{40} Polyenyl, C_6 - C_{40} Aryl, C_6 - C_{40} Alkylaryl, C_6 - C_{40} Arylalkyl, C_6 - C_{40} Heteroaryl, C_3 - C_{40} Cycloalkyl, C_3 - C_{40} Cycloalkenyl, etc. Besonders bevorzugt sind C_1 - C_{22} Alkyl, C_2 - C_{22} Alkenyl, C_2 - C_{22} Alkynyl, C_3 - C_{22} Allyl, C_4 - C_{22} Alkyldienyl, C_6 - C_{12} Aryl, C_6 - C_{20} Arylalkyl und C_6 - C_{20} Heteroaryl.

[0018] Bevorzugte Alkylgruppen sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Cyclopropyl, n-Butyl, Isobutyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, Cyclobutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, 1,1,5-Trimethylheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, Dodecanyl, Trifluoromethyl, Perfluoro-n-butyl, 2,2,2-Trifluoroethyl, Perfluorooctyl, Perfluorohexyl etc.

[0019] Bevorzugte Alkenylgruppen sind beispielsweise Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl etc.

[0020] Bevorzugte Alkynylgruppen sind beispielsweise Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Octinyl etc.

[0021] Arylgruppen können monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (beispielsweise Phenyl) oder zwei oder mehr Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (beispielsweise Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (beispielsweise Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte Arylgruppen.

[0022] Bevorzugte Arylgruppen sind beispielsweise Phenyl, Biphenyl, Triphenyl, [1,1':3',1'']Terphenyl-2'-yl, Naphthyl, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzopyren, Fluoren, Inden, Indenofluoren, Spirobifluoren, etc.

[0023] Bevorzugte Heteroarylgruppen sind beispielsweise 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen, oder Kombinationen dieser Gruppen. Die Heteroarylgruppen können auch mit Alkyl, Alkoxy, Thioalkyl, Fluor, Fluoralkyl oder weiteren Aryl- oder Heteroarylgruppen substituiert sein.

[0024] Die Gruppen R^{1-4} weisen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten L auf, welche vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Silyl, Sulfo, Sulfonyl, Formyl, Keto, Amin, Imin, Nitril, Mercapto, Nitro, Halogen, Phosphinoxid, C_{1-12} Alkyl, C_{1-12} Fluoralkyl, C_{6-12} Aryl oder Kombinationen dieser Gruppen.

[0025] Bevorzugte Substituenten L sind beispielsweise löslichkeitsfördernde Gruppen wie Alkyl elektronenziehende Gruppen wie Fluor, Nitro oder Nitril, oder Substituenten zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_g) im Polymer, insbesondere voluminöse Gruppen wie z.B. t-Butyl oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen.

[0026] Weitere bevorzugte Substituenten L sind beispielsweise F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)NR₂, -C(=O)X, -C(=O)R, -NR₂, P(O)R₂, gegebenenfalls substituiertes Silyl, Aryl mit 4 bis 40, vorzugsweise 6 bis 20 C Atomen, und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, oder Fluoralkyl mit 1 to 22 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome gegebenenfalls durch F oder Cl ersetzt sein können. X bedeutet Halogen. R bedeutet bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine optional substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können.

[0027] Die Begriffe "Alkyl", "Aryl", "Heteroaryl" etc. umfassen auch mehrbindige Gruppen, beispielsweise Alkylen, Arylen, Heteroarylen etc.

[0028] "Halogen" bedeutet F, Cl, Br oder I.

[0029] "Konjugierte Polymere" im Sinne dieser Erfindung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp²-hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch sp-hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette, aber auch Polymere mit Einheiten wie beispielsweise meta-verknüpftes Phenylen sollen im Sinne dieser Erfindung als konjugierte Polymere gelten. "Hauptsächlich" meint, daß natürlich (unwillkürlich) auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als "konjugiert" bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten, Arylphosphinoxideinheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, P- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Analoges gilt für konjugierte Dendrimere.

[0030] Unter dem Begriff "Dendrimer" soll hier eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so daß eine baumartige Struktur erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum als auch die Monomere beliebige verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen. "Dendrimer" soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies beispielsweise von M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) beschrieben ist.

[0031] Die Einheiten gemäß Formel (1) können erfindungsgemäß in die Haupt- oder in die Seitenkette des Polymers eingebaut werden. Bei Einbau in die Seitenkette besteht die Möglichkeit, daß die Einheit gemäß For-

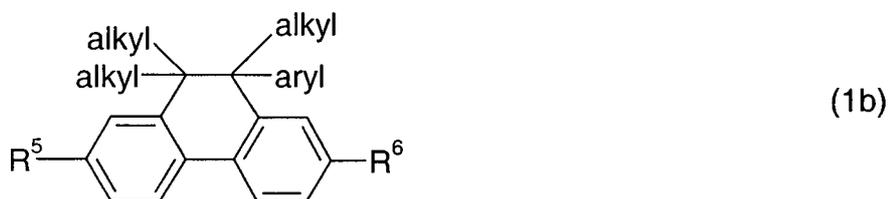
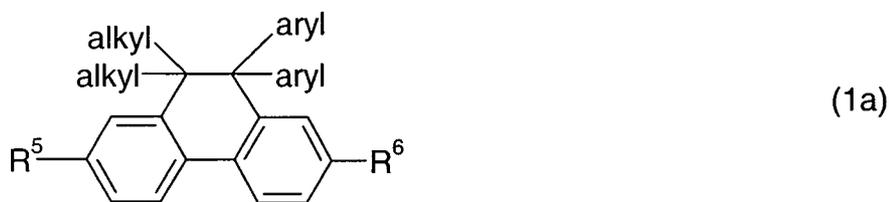
mel (1) in Konjugation mit der Polymerhauptkette steht oder daß sie nicht-konjugiert zur Polymerhauptkette ist.

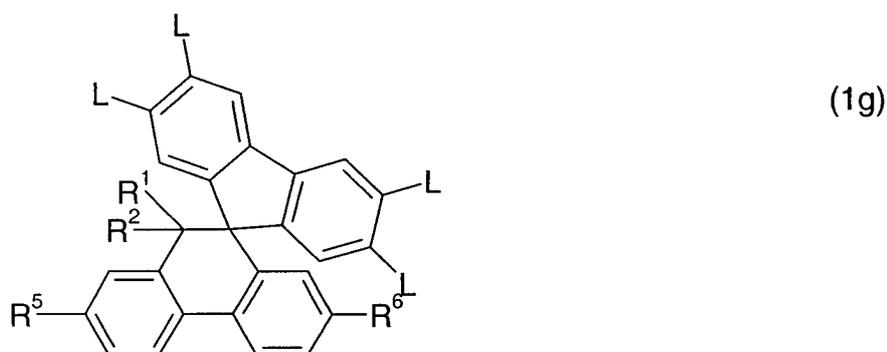
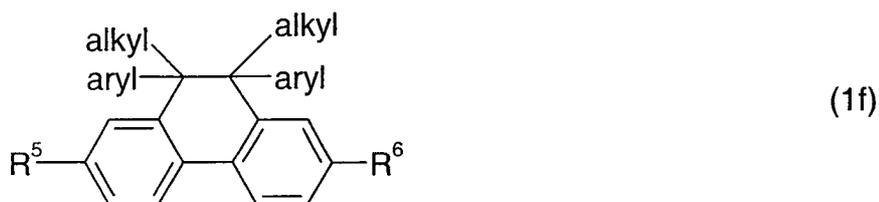
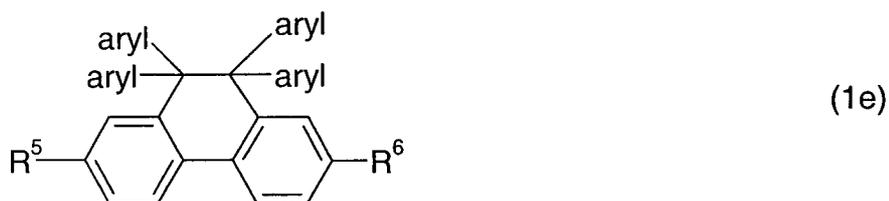
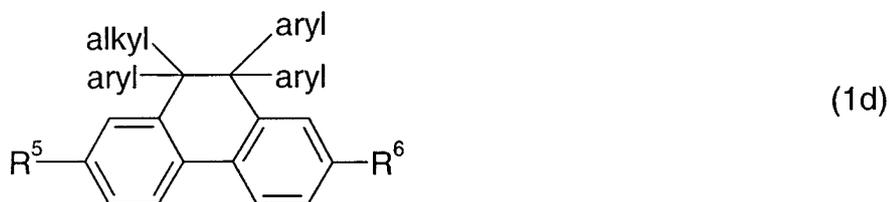
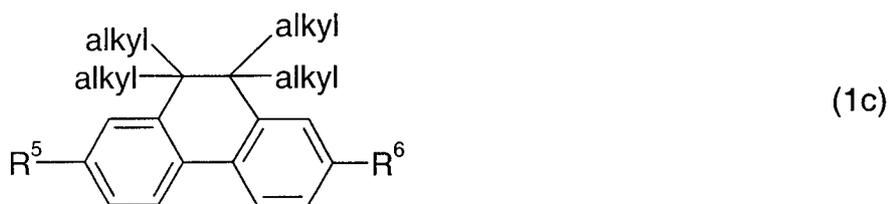
[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Einheit gemäß Formel (1) in Konjugation mit der Polymerhauptkette. Dies kann einerseits dadurch erreicht werden, daß diese Einheit in die Hauptkette des Polymers so eingebaut wird, daß dadurch die Konjugation des Polymers, wie oben beschrieben, erhalten bleibt. Andererseits kann diese Einheit auch in die Seitenkette des Polymers so verknüpft werden, daß eine Konjugation zur Hauptkette des Polymers besteht. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Verknüpfung mit der Hauptkette nur über sp^2 -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch über sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, erfolgt. Erfolgt die Verknüpfung jedoch durch Einheiten, wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Ester, Amide oder Alkylketten, so ist die Struktureinheit gemäß Formel (1) als nicht-konjugiert zur Hauptkette definiert.

[0033] Die Anknüpfung der Einheiten der Formel (1) an die Hauptkette kann direkt oder über eine oder mehrere zusätzliche Einheiten erfolgen. Bevorzugte Einheiten zur Verknüpfung sind optional substituierte, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen oder Alkynylgruppen, insbesondere optional substituierte C=C-Doppelbindungen, C≡C-Dreifachbindungen, oder aromatische Einheiten, weitere zu Formel (1) identische oder verschiedene Di- und Triarylaminoeinheiten, Arylvinyleinheiten oder Arylenthinyleneinheiten. Bevorzugt ist eine Verknüpfung in Konjugation zur Hauptkette.

[0034] Die Reste R^{1-4} in Formel (1) sind vorzugsweise ausgewählt aus den oben genannten Gruppen.

[0035] Besonders bevorzugt sind Struktureinheiten ausgewählt aus den folgenden Unterformeln:





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

[0036] Die Struktureinheiten der Formel (1) sind gut und in hohen Ausbeuten zugänglich.

[0037] Die erfindungsgemäßen konjugierten Polymere und Dendrimere enthalten vorzugsweise mindestens 1 mol%, insbesondere 10 bis 100 mol%, besonders bevorzugt 10 bis 99 mol% einer oder mehrerer Einheiten der Formel (1).

[0038] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die neben Einheiten gemäß Formel (1) noch weitere Strukturelemente enthalten, und somit als Copolymere zu bezeichnen sind. Die weiteren Struktureinheiten sind zwar notwendig zur Synthese der erfindungsgemäßen Copolymere; sie sind allerdings nicht selbst Gegenstand der vorliegenden Erfindung und sind somit durch Zitat zu beschreiben. Hier sei vor allem auch auf

die relativ umfangreichen Auflistungen in WO 02/077060, WO 2005/014689 und die darin aufgeführten Zitate verwiesen. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

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

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

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

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

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

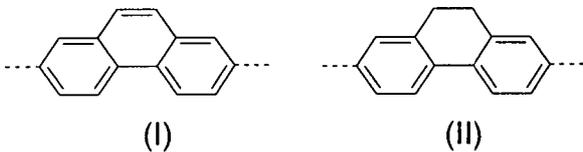
Gruppe 6: Struktureinheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann.

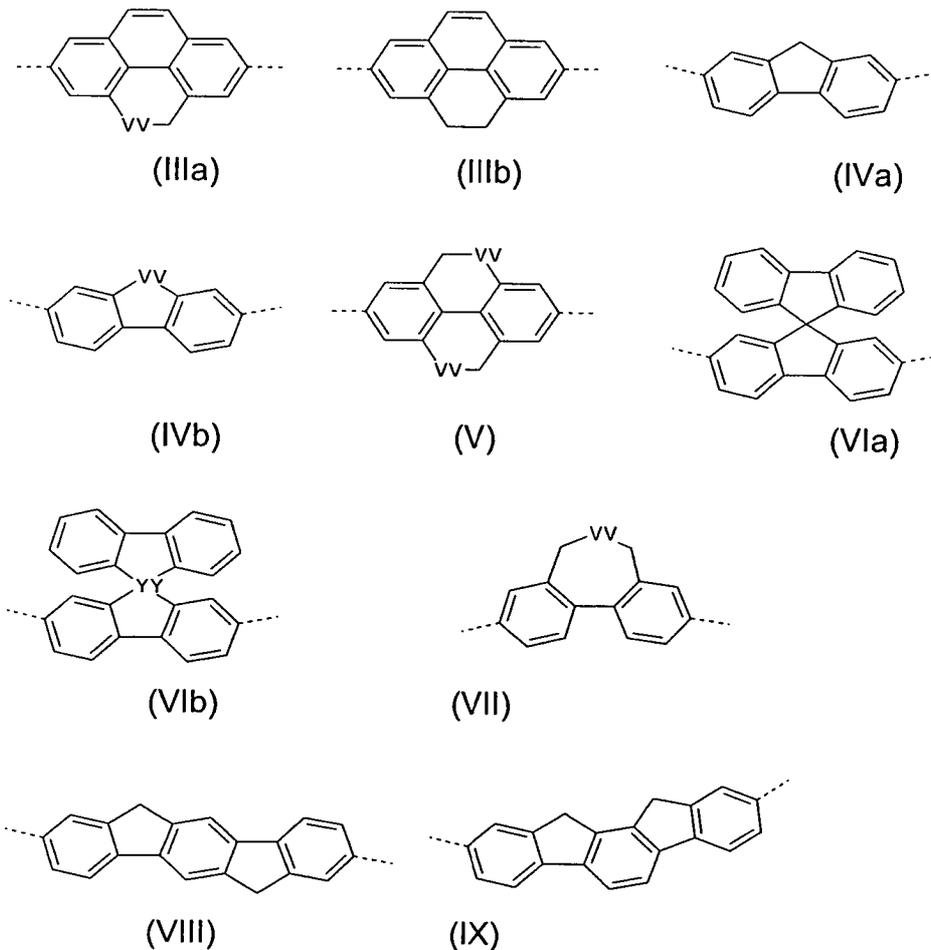
Gruppe 7: Struktureinheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern.

[0039] Geeignete und bevorzugte Einheiten für die oben genannten Gruppen werden im Folgenden beschrieben.

[0040] Gruppe 1 – Struktureinheiten, welche das Polymer-Grundgerüst darstellen: Bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind neben den Einheiten der Formel (1) insbesondere solche, die aromatische oder carbocyclische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten. Geeignete und bevorzugte Einheiten sind unter anderem Fluoren-Derivate wie z.B. in EP 0842208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 oder WO 00/46321 offenbart, Indenofluorene, ferner Spirobifluoren-Derivate wie z.B. in EP 0707020, EP 0894107 und WO 03/020790 offenbart, oder Dihydrophenanthren-Derivate wie in WO 2005/014689 offenbart. Es ist auch möglich, eine Kombination von zwei oder mehr dieser Monomer-Einheiten zu verwenden, wie z.B. in WO 02/077060 beschrieben. Bevorzugte Einheiten für das Polymergrundgerüst sind neben den Einheiten der Formel (1) insbesondere Spirobifluorene und Indenofluorene.

[0041] Besonders bevorzugte Einheiten der Gruppe 1 sind zweibindige Einheiten gemäß den folgenden Formeln, worin die gestrichelte Linie die Verknüpfung zur benachbarten Einheit bedeutet:





worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen:

YY ist Si oder Ge,

VV ist O, S oder Se,

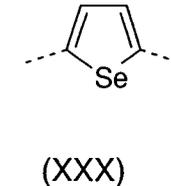
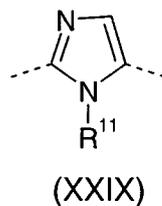
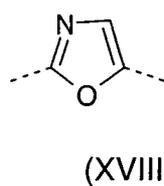
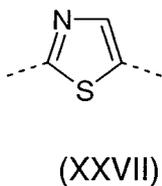
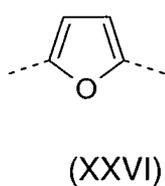
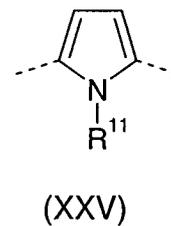
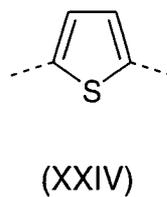
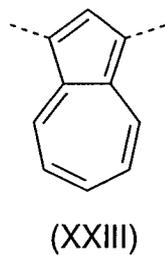
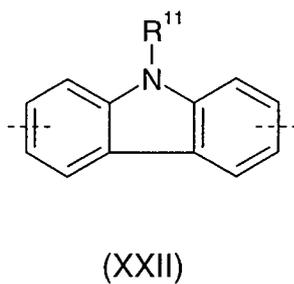
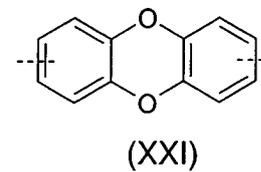
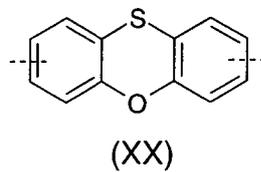
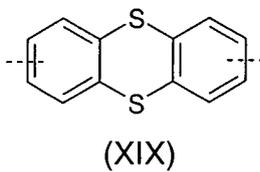
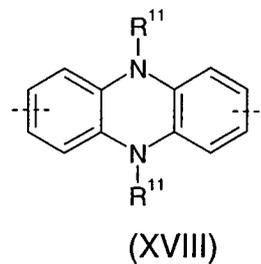
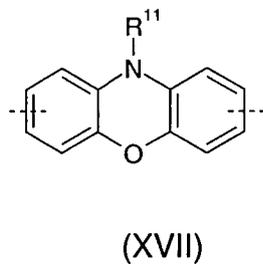
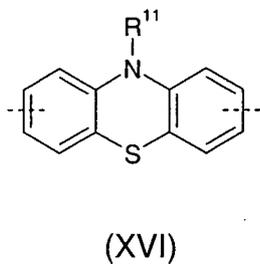
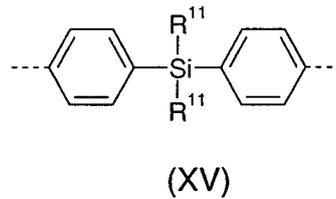
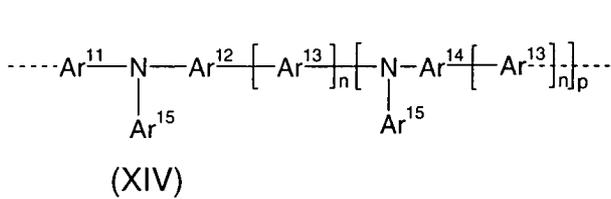
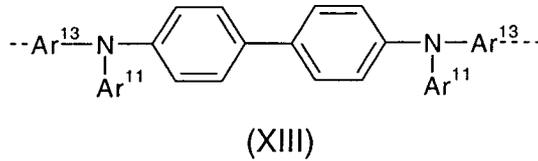
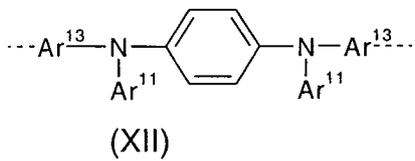
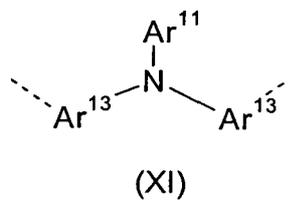
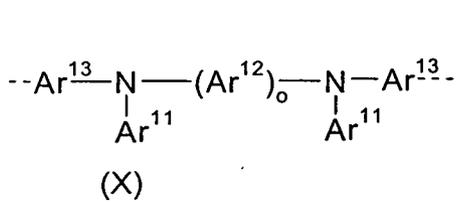
R^{11} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^{12} substituiert sein können, oder F, CN, $N(R^{12})_2$ oder $B(R^{12})_2$;

R^{12} ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine optional substituierte Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können

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

[0042] Gruppe 2 – Struktureinheiten, welche die Lochinjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere erhöhen: Dies sind im Allgemeinen aromatische Amine oder elektronenreiche Heterocyclen, wie beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Triarylamine, Benzidine, Tetraarylen-para-phenylendiamine, Phenothiazine, Phenoxazine, Dihydrophenazine, Thianthrene, Dibenzop-dioxine, Phenoxathiine, Carbazole, Azulene, Thiophene, Pyrrole, Furane und weitere O, S oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchst liegendes besetztes Molekülorbital). Es kommen hier aber auch Triarylphosphine in Frage, wie in WO 2005/017065 A1 beschrieben.

[0043] Besonders bevorzugte Einheiten der Gruppe 2 sind zweibindige Einheiten gemäß den folgenden Formeln, worin die gestrichelte Linie die Verknüpfung zur benachbarten Einheit bedeutet:



wobei R¹¹ eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt, die verschiedenen Formeln an den freien Positionen auch zusätzlich durch einen oder mehrere Substituenten R¹¹ substituiert sein können und die Symbole und Indizes folgendes bedeuten:

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

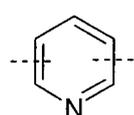
p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1,

o ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2,
 Ar^{11} , Ar^{13} sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches durch R^{11} ein- oder mehrfach substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die möglichen Substituenten R^{11} können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen,
 Ar^{12} , Ar^{14} sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Ar^{11} , Ar^{13} oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit,
 Ar^{15} ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder ein System gemäß Ar^{11} oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 9 bis 40 aromatischen Atomen (C- oder Heteroatome), welches durch R^{11} ein- oder mehrfach substituiert oder unsubstituiert sein kann und welches aus mindestens zwei kondensierten Ringen besteht; die möglichen Substituenten R^{11} können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen.

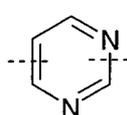
[0044] Gruppe 3 – Struktureinheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder -transporteigenschaften der Polymere deutlich erhöhen:

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

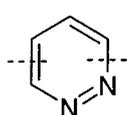
[0045] Besonders bevorzugte Einheiten der Gruppe 3 sind zweibindige Einheiten gemäß den folgenden Formeln, worin die gestrichelte Linie die Verknüpfung zur benachbarten Einheit bedeutet:



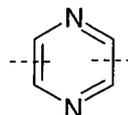
(XXXI)



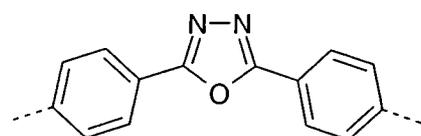
(XXXII)



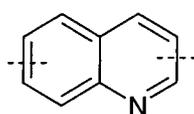
(XXXIII)



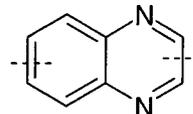
(XXXIV)



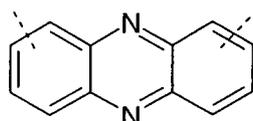
(XXXV)



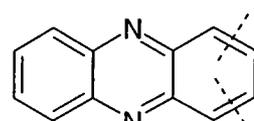
(XXXVI)



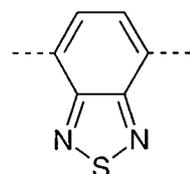
(XXXVII)



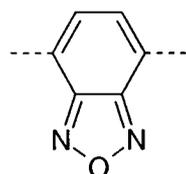
(XXXVIIIa)



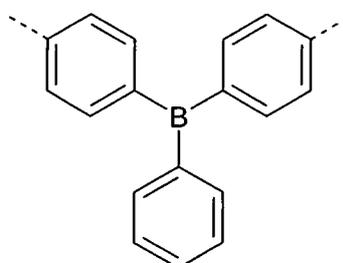
(XXXVIIIb)



(XXXIX)



(XL)



(XLI)

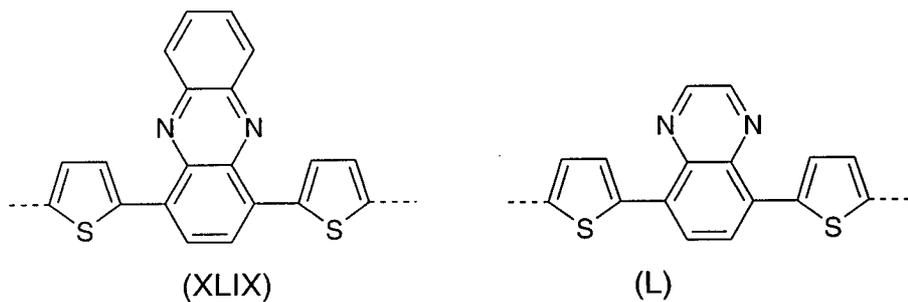
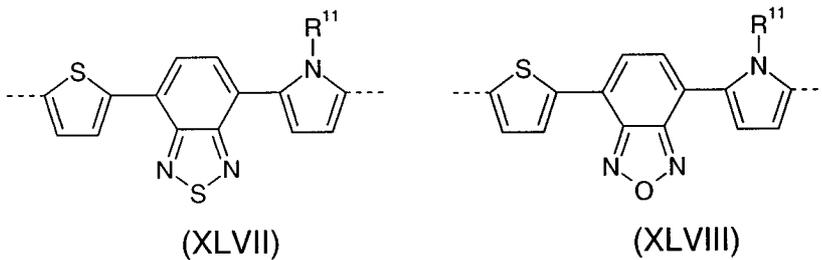
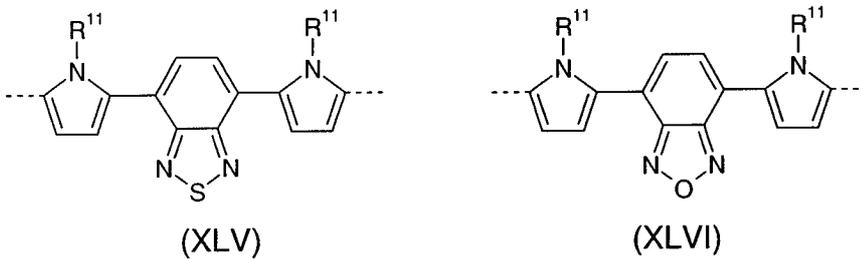
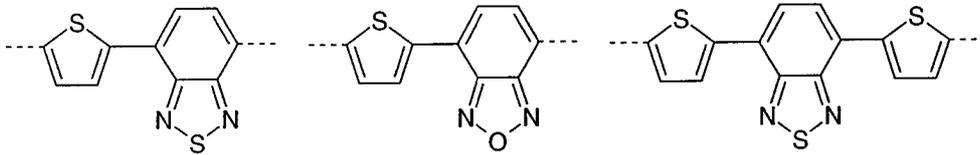
wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch einen oder mehrere Substituenten R^{11} wie oben definiert substituiert sein können.

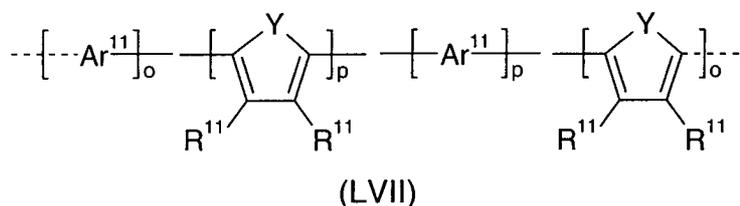
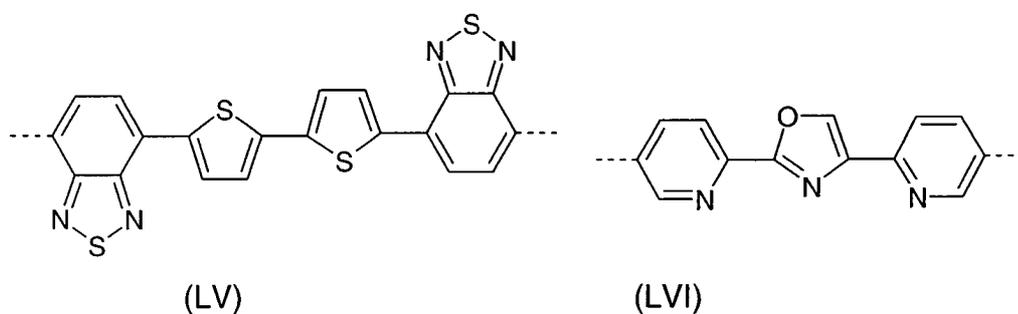
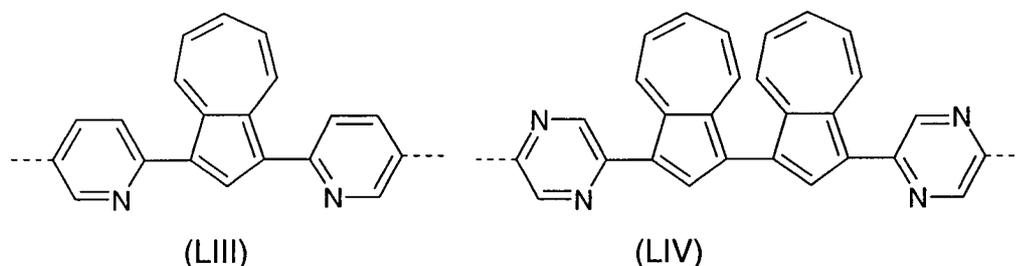
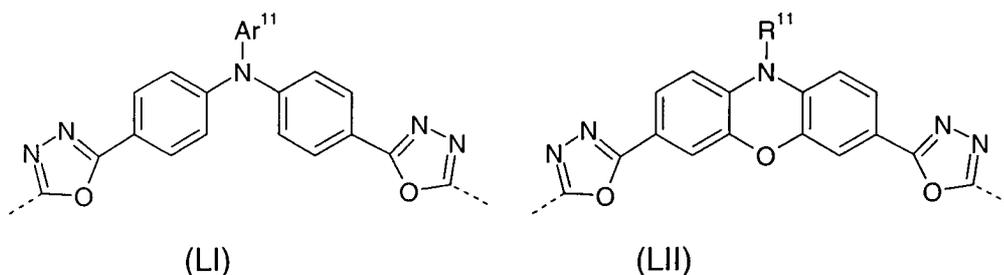
[0046] Gruppe 4 – Struktureinheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 2 und Gruppe 3 auf-

weisen:

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

[0047] Falls solche Einheiten der Gruppe 4 in den erfindungsgemäßen Polymeren enthalten sind, sind sie bevorzugt ausgewählt aus zweibindigen Einheiten gemäß den folgenden Formeln, worin die gestrichelte Linie die Verknüpfung zur benachbarten Einheit bedeutet:



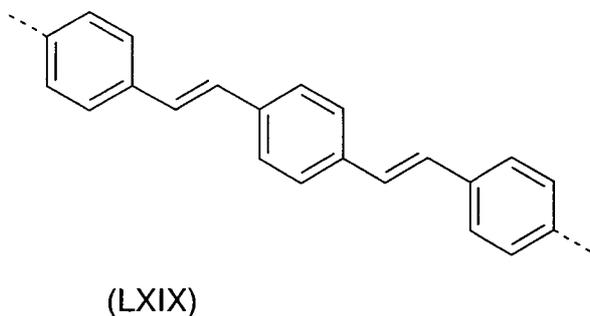
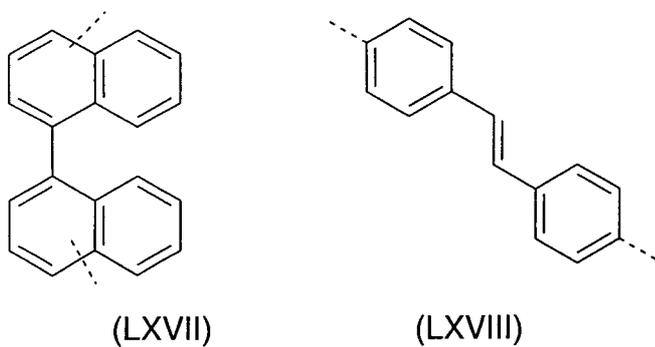
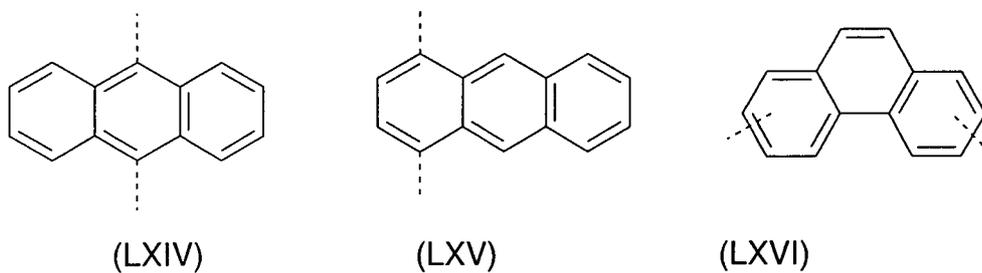
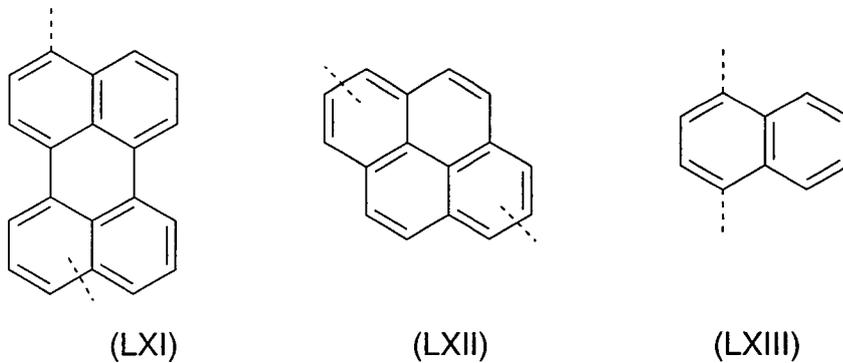
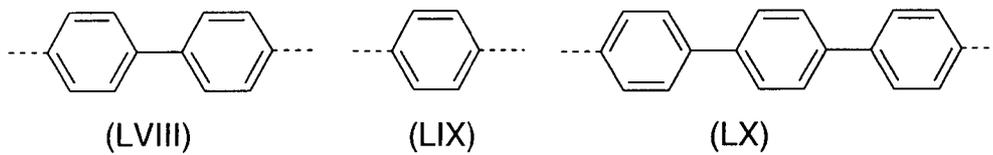


wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch eine oder mehrere Substituenten R^{11} wie oben definiert substituiert sein können, die Symbole R^{11} , Ar^{11} , n , p und o die oben genannte Bedeutung besitzen und Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden O, S, Se, N, P, Si oder Ge ist.

[0048] Gruppe 5 – Struktureinheiten, welche die Morphologie und/oder die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen:

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

[0049] Ganz besonders bevorzugt sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den folgenden Formeln:



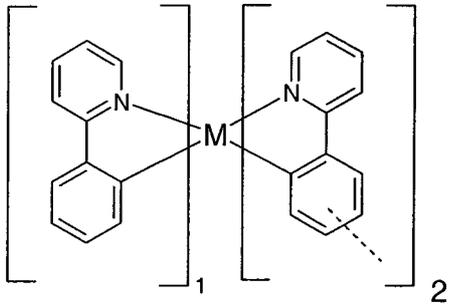
wobei die verschiedenen Formeln an den freien Positionen durch eine oder mehrere Substituenten R^{11} wie oben definiert substituiert sein können.

[0050] Gruppe 6 – Struktureinheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann:

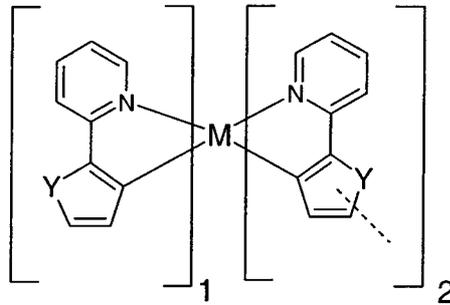
Dies sind insbesondere solche Einheiten, welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schwerato-

me mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Besonders geeignet sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle beinhalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymeren kommen hier z.B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und WO 04/026886 beschrieben sind. Entsprechende Monomere sind in WO 02/068435 und WO 2005/042548 A1 beschrieben.

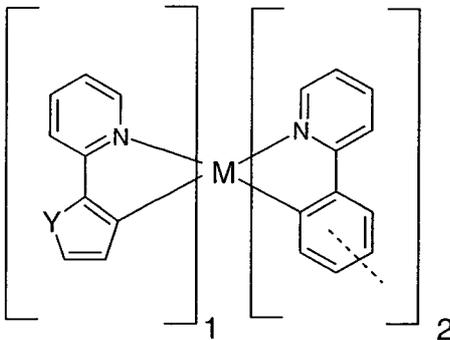
[0051] Bevorzugte Einheiten der Gruppe 6 sind solche der folgenden Formeln:



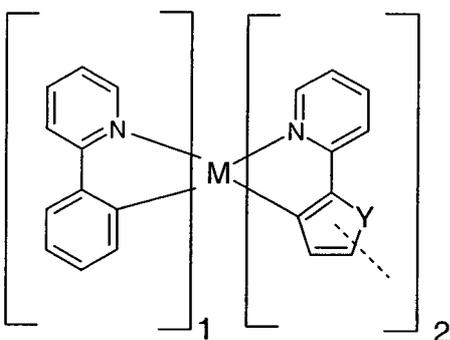
(LXX)



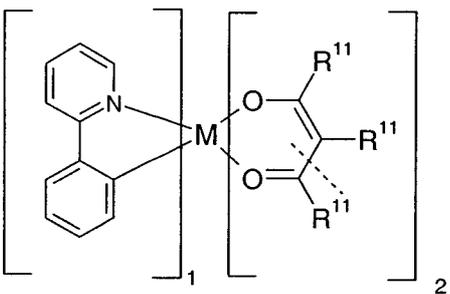
(LXXI)



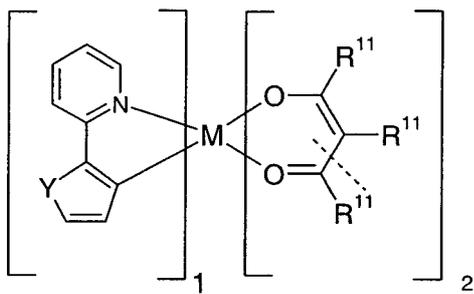
(LXXII)



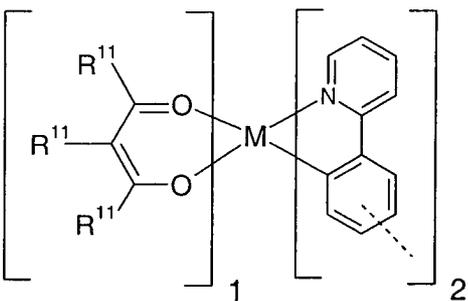
(LXXIII)



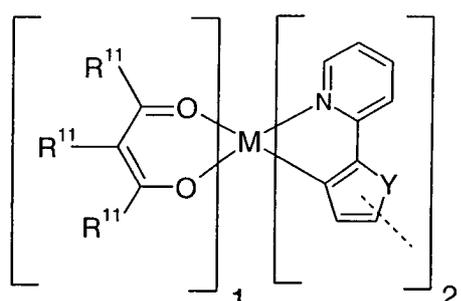
(LXXIV)



(LXXV)



(LXXVI)



(LXXVII)

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

[0052] Gruppe 7 – Struktureinheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern: Dies sind insbesondere solche Einheiten, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 6 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie in WO 04/070772 und WO 04/113468 beschrieben. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und ähnliche Verbindungen in Frage, wie in WO 2005/040302 A1 beschrieben.

[0053] Es ist auch möglich, daß gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer der Gruppen 1-7 vorliegt.

[0054] Das erfindungsgemäße Polymer kann weiterhin ebenfalls in die Haupt- oder Seitenkette gebundene Metallkomplexe enthalten, die im Allgemeinen aus einem oder mehreren Liganden und einem oder mehreren Metallzentren aufgebaut sind.

[0055] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben Struktureinheiten gemäß Formel (1) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 7 enthalten.

[0056] Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäße Polymere, die neben Einheiten gemäß Formel (1) noch Einheiten aus der Gruppe 1 enthalten, besonders bevorzugt mindestens 1 mol% dieser Einheiten.

[0057] Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, die den Ladungstransport oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus Gruppe 2 und/oder 3; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1-30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 2-10 mol% dieser Einheiten.

[0058] Besonders bevorzugt ist es weiterhin, wenn die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten aus Gruppe 1, Einheiten aus Gruppe 2 und/oder 3 und Einheiten aus Gruppe 5 enthalten.

[0059] 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.

[0060] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 20 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf. Entsprechende Dendrimere können auch weniger Wiederholeinheiten aufweisen.

[0061] Die nötige Löslichkeit der Polymere und Dendrimere wird v. a. durch die Substituenten an den verschiedenen Wiederholeinheiten gewährleistet, sowohl den Substituenten R^{1-4} an Einheiten gemäß Formel (1), wie auch durch Substituenten an den anderen Wiederholeinheiten.

[0062] Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere aus Einheiten gemäß Formel (1) oder Copolymere. Die erfindungsgemäßen Polymere können linear oder verzweigt (vernetzt) sein. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Strukturen gemäß Formel (1), oder deren bevorzugten Unterformeln, potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 4 besitzen.

[0063] Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in WO 2005/014688 beschrieben. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle nochmals hervorgehoben, daß das Polymer auch dendritische Strukturen haben kann.

[0064] Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer durch die Formel (1) beschrieben ist. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisations- und Kupplungsreaktionen, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen, sind solche gemäß SUZUKI, YAMAMOTO, STILLE, HECK, NEGISHI, SONOGASHIRA oder HIYAMA.

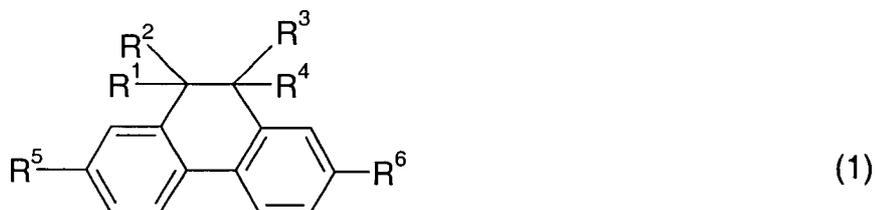
[0065] Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in WO 2003/048225 und WO 2004/037887, im Detail beschrieben.

[0066] Die C-C-Verknüpfungen sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung.

[0067] Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z.B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reaktive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6, WO 02/67343 A1 oder WO 2005/026144 A1.

[0068] Zur Synthese der Polymere und Dendrimere werden die entsprechenden Monomere benötigt. Die Synthese von Einheiten aus Gruppe 1 bis 7 ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in WO 2005/014689, beschrieben. Diese und die darin zitierte Literatur ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0069] Monomere, die in erfindungsgemäßen Polymeren und Dendrimern zu Struktureinheiten gemäß Formel (1) führen, sind vorzugsweise ausgewählt aus Formel (1)



worin R¹⁻⁴ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, und R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander eine reaktive Gruppe Z bedeuten, die für eine Polymerisationsreaktion geeignet ist.

[0070] Besonders bevorzugte Gruppen Z sind ausgewählt aus Halogen, insbesondere Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R', B(OH)₂, B(OR')₂ oder Sn(R')₃, ferner O-Mesylat, O-Nonaflat, SiMe₂F, SiMeF₂, CR'=C(R')₂, oder C≡CH, worin R optional substituiertes Alkyl oder Aryl bedeutet und zwei Gruppen R' ein aromatisches oder aliphatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können. "Aryl" und "Alkyl" besitzen vorzugsweise eine der oben angegebenen Bedeutungen.

[0071] Ferner bevorzugt sind Monomere der oben gezeigten Unterformeln (1a)-(1f), worin R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander Z bedeuten.

[0072] Neue Monomere, die im Polymer und Dendrimer zu Einheiten gemäß Formel (1) führen, insbesondere neue Monomere der Formel (1) und der Unterformeln (1a)-(1f), sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0073] Die Monomere können durch Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt und in Standardwerken der organischen Chemie beschrieben sind. Besonders geeignete und bevorzugte Verfahren sind in den Beispielen beschrieben.

[0074] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber den Polymeren gemäß Stand der Technik folgende Vorteile auf:

(1) Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine höhere Photostabilität im Vergleich zu Polymeren gemäß Stand der Technik. Dies ist von entscheidender Bedeutung für die Anwendung dieser Polymere, da sie sich

weder durch die durch Elektrolumineszenz freigesetzte Strahlung, noch durch von außen einfallende Strahlung zersetzen dürfen. Diese Eigenschaft ist bei Polymeren gemäß Stand der Technik noch mangelhaft.

(2) Die erfindungsgemäßen Polymere weisen (bei ansonsten gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung) vergleichbare oder höhere Leuchteffizienzen in der Anwendung auf. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit entweder gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.), die auf Batterien und Akkus angewiesen sind, sehr wichtig ist. Umgekehrt erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.

(3) Des Weiteren hat sich überraschend gezeigt, daß, wiederum im direkten Vergleich, die erfindungsgemäßen Polymere vergleichbare oder höhere operative Lebensdauern aufweisen.

(4) Die erfindungsgemäßen Polymere und diese enthaltende Lösungen und Formulierungen besitzen eine verbesserte Prozessierbarkeit, insbesondere eine niedrigere Viskosität in Lösung.

(5) Die erfindungsgemäßen Polymer zeigen eine größere Farbstabilität insbesondere bei dunkelblauen Farbkoordinaten.

[0075] Es kann außerdem bevorzugt sein, das erfindungsgemäße Polymer nicht als Reinsubstanz, sondern als Mischung (Elend) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können beispielsweise die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren. Solche Elends sind daher auch Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0076] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Elends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie Polymerlösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 02/072714, WO 03/019694 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

[0077] Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z.B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z.B. InkJet Printing).

[0078] Die erfindungsgemäßen Polymere können in PLEDs verwendet werden. Wie PLEDs hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und wird beispielsweise als allgemeines Verfahren ausführlich in WO 2004/070772 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

[0079] Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten PLEDs oder Displays.

[0080] 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).

[0081] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers oder Elends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

[0082] Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in PLEDs mit einem Interlayer.

[0083] Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Elends in Bezug auf PLEDs und entsprechende Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere als Halbleiter auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z.B. in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), in organischen Dünnschichttransistoren (TFTs), in organischen Solarzellen (O-SCs), in organischen Laserdioden (O-Laser), oder in organischen photovoltaischen (OPV) Elementen oder Vorrichtungen, um nur einige Anwendungen zu nennen.

[0084] Die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere in den entsprechenden Vorrichtungen ist ebenfalls ein

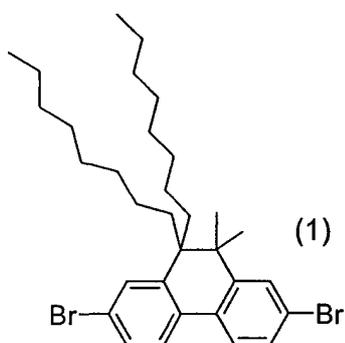
Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0085] Ebenso ist es für den Fachmann ein Leichtes, die oben gemachten Beschreibungen für konjugierte Polymere ohne weiteres erfinderisches Zutun auf konjugierte Dendrimere zu übertragen. Solche konjugierten Dendrimere sind also auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

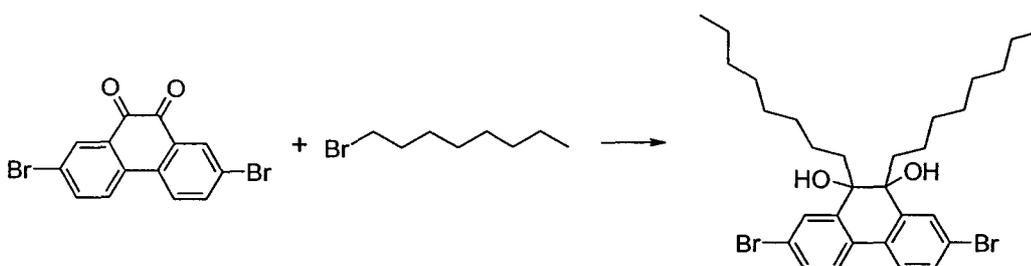
[0086] Die Verbindungen der Formel (1) können nach dem Fachmann bekannten und in der Literatur, wie z.B. in WO 2005/014689, beschriebenen Methoden hergestellt werden. Weitere geeignete und bevorzugte Syntheseverfahren finden sich in den Beispielen. Die vor- und nachstehend beschriebenen Syntheseverfahren für erfindungsgemäße Monomere und Polymere sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung. Monomere der Formel (1) können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein 2,7-Dihalophenanthren-9,10-dichinon mit einem Organomagnesiumhalogenid nach Grignard umsetzt, das entstehende 2,7-Dihalo-9,10-disubstituierte 9,10-Dihydrophenanthren-9,10-diol mit einer vorzugsweise starken Säure erhitzt und das dabei entstehende 2,7-Dihalo-10,10-disubstituierte 10-Hydrophenanthren-9-on mit einem metallorganischen Zinkreagenz umsetzt.

[0087] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zugrunde liegenden definierten Verbindungen auch auf andere, nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich der Ansprüche fallende Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nichts Gegenteiliges gesagt wird.

Beispiel 1: Synthese eines Monomers

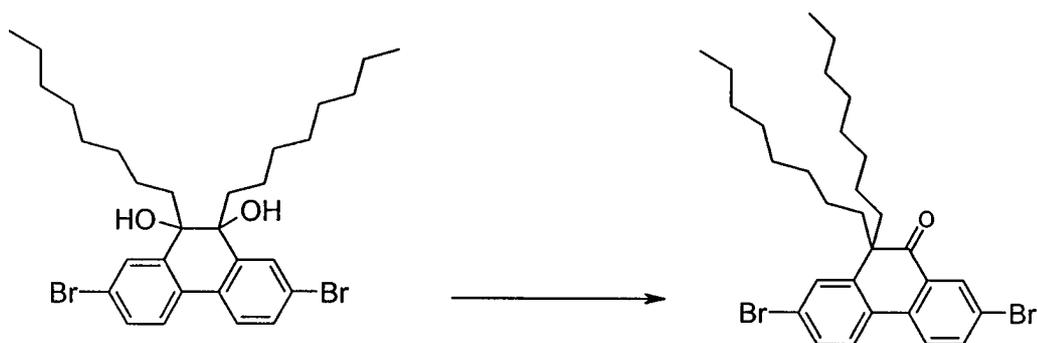


[0088] Monomer (1) wird hergestellt wie nachfolgend beschrieben.

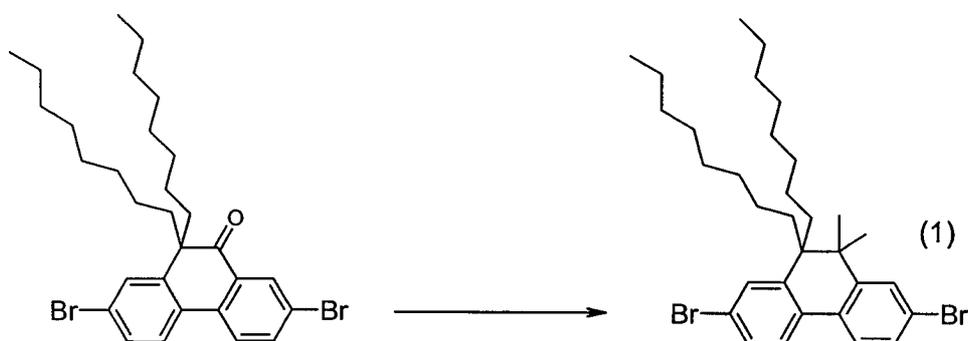


[0089] Es werden 50 g Mg vorgelegt, die Apparatur ausgeheizt und 358 ml Octylbromid in 700 ml trockenem THF gelöst zugetropft. Die Lösung wird so zugetropft, dass die Reaktion ohne zu heizen unter Rückfluss rührt. Nach beendeter Zugabe (nach ca. 40 min), wird ein auf 85°C vorgeheiztes Ölbad untergestellt und weiter ca. 1,5 h unter Rückfluss gekocht bis sich das Mg vollständig gelöst hat. Das Ölbad wird entfernt und 1,3 l trockenes THF zugegeben, auf RT abgekühlt und per Trichter und Ausguss unter Argon in den Tropftrichter einer zweiten ausgeheizten Apparatur überführt.

[0090] In der 2. Apparatur werden 253 g Dibromphenanthrenchinon in 1000 ml THF suspendiert. Die Suspension wird auf ca. 0°C abgekühlt und die Grignardlösung so zugetropft, dass die Innentemperatur 25°C nicht übersteigt, anschließend wird über Nacht bei RT gerührt. 320 ml Eisessig/H₂O 1:1 werden über 20 min unter Eiskühlung zugetropft; diese Reaktion ist stark exotherm. Es wird eine weitere Stunde gerührt, dabei bildeten sich zwei Phasen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase im Vakuum auf 0,5 l reduziert. Die organische Phase wird anschließend mit 1,5 l Essigester verdünnt und 2x mit gesättigter NaCl extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Trockenmittel wird über einen Faltenfilter abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Man erhält einen dunkelroten Feststoff. Das Rohprodukt wird aus 800 ml Heptan umkristallisiert. Als Produkt erhält man einen weißen Feststoff.



[0091] 150 g Dioctyldihydroxy-DHP werden in 850 ml Eisessig und 450 ml Trifluoressigsäure suspendiert, und die Mischung zum Sieden erhitzt und unter Rückfluss gerührt. Bei ca. 60°C Innentemperatur ist die Reaktionsmischung eine klare gelbe Lösung. Nach ca. 2,5 h Rückfluss fällt ein gelber Feststoff aus. Die Reaktion wird langsam auf Raumtemperatur abkühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Essigsäure dann mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wird in ca. 2 L Wasser und 1 L Methanol über Nacht bei Raumtemperatur ausgerührt. Der feine Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen.

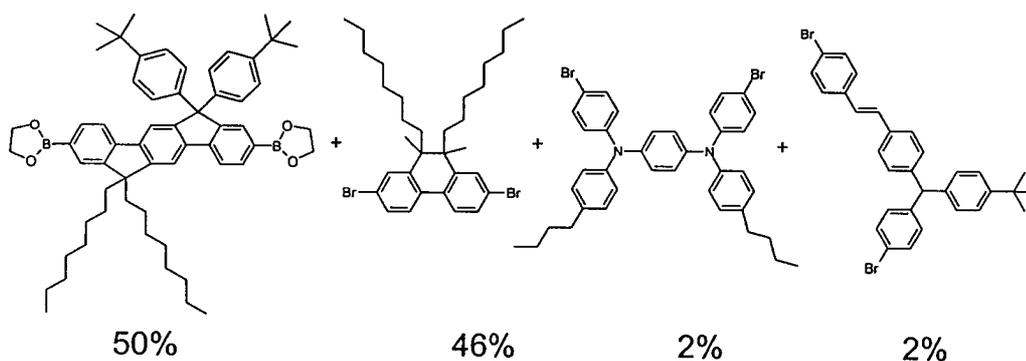


[0092] Die Apparatur wird unter Schutzgasstrom ausgeheizt und auf RT abgekühlt. 40 ml einer 1 M Titantetrachlorid in Dichlormethan werden mit 63 ml wasserfreiem Dichlormethan verdünnt und im Isopropanol/Trockeneisbad auf -30 bis -40°C abgekühlt. 40 ml 1 M Dimethylzinklösung in Heptan wird langsam zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min nachgerührt. 10 g des DHP-Ketons werden in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und zur Reaktionsmischung bei -30°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig auf Eiswasser geben. Die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird 2x mit Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgel-Säule chromatografiert. Laufmittel: Heptan:Essigester 100:1.

Beispiel 2: Synthese eines Polymers

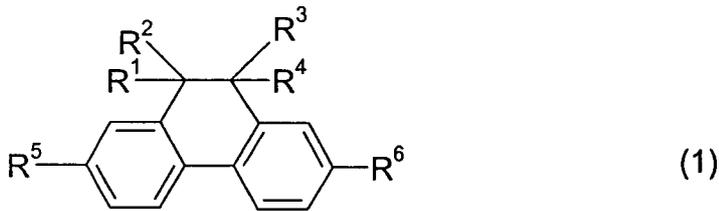
[0093] Polymer 1 enthaltend Monomere der untenstehenden Zusammensetzung wird durch SUZUKI-Kupplung gemäß WO 03/048225 synthetisiert.

Zusammensetzung Polymer 1:



Patentansprüche

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



worin

R¹⁻⁴ bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylgruppe oder eine Aryl-, Aralkyl- oder Heteroarylgruppe bedeuten, welche auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehr Reste R¹⁻⁴ miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, welches auch mit dem Dihydrophenanthrengerüst ein kondensiertes oder spiroverknüpftes Ringsystem bilden kann,

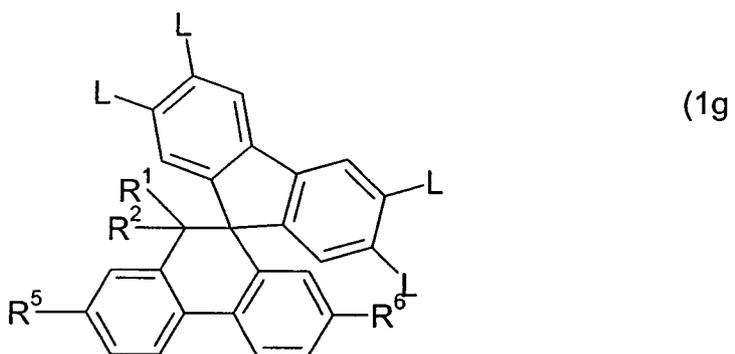
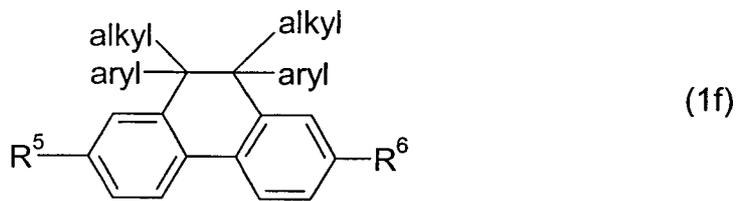
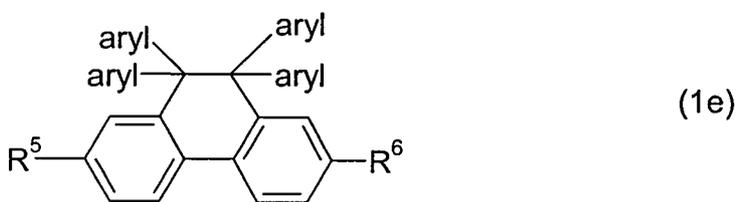
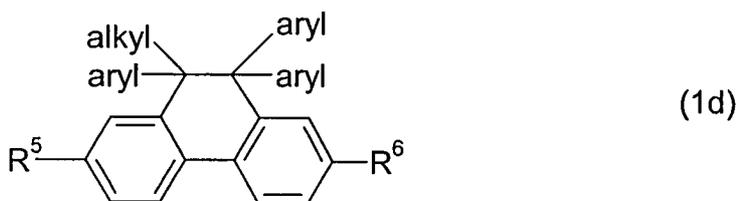
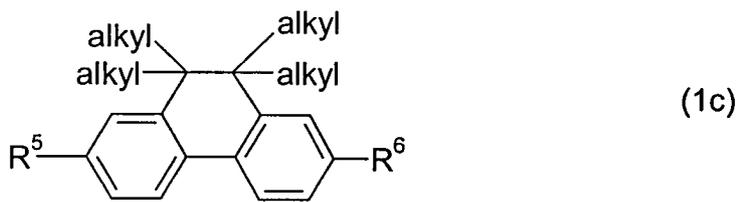
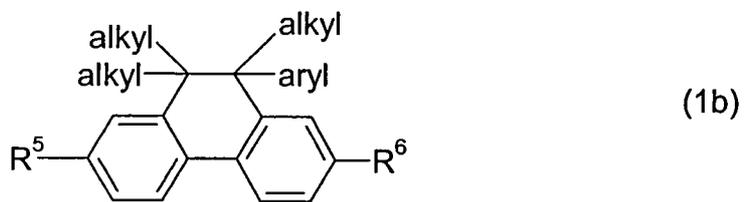
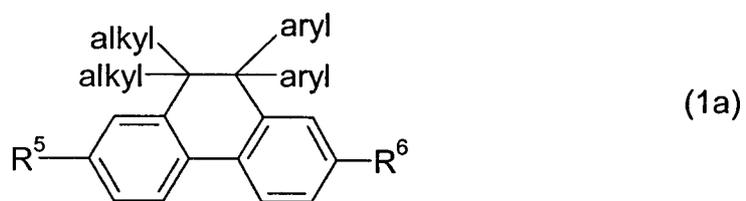
wobei mindestens zwei der Reste R¹⁻⁴ von H verschieden sind,

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

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

3. Polymere und Dendrimere gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R¹⁻⁴ ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend C₁-C₄₀ Alkyl, C₂-C₄₀ Alkenyl, C₂-C₄₀ Alkinyl, C₃-C₄₀ Allyl, C₄-C₄₀ Alkyldienyl, C₄-C₄₀ Polyenyl, C₆-C₄₀ Aryl, C₆-C₄₀ Alkylaryl, C₆-C₄₀ Arylalkyl, C₆-C₄₀ Heteroaryl, C₄-C₄₀ Cycloalkyl, C₄-C₄₀ Cycloalkenyl.

4. Polymere und Dendrimere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Einheiten der Formel 1 ausgewählt sind aus folgenden Unterformeln



worin R¹, R², R⁵ und R⁶ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen,

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

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

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

X Halogen bedeutet, und

R R bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine optional substituierte Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, bedeutet.

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

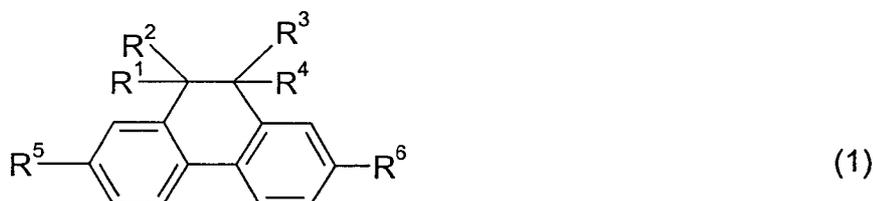
6. Polymere und Dendrimere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie weitere Strukturelemente enthalten, ausgewählt aus den Gruppen der Triarylamine, Triarylphosphine, Benzidine, Tetraarylen-para-phenylendiamine, Phenothiazine, Phenoxazine, Dihydrophenazine, Thianthrene,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

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

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

9. Elend eines oder mehrerer Polymere oder Dendrimere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit einer oder mehreren weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen.

10. Monomere Verbindungen gemäß Formel (1)



worin R¹⁻⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, und R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander eine reaktive Gruppe Z bedeuten, die für eine Polymerisationsreaktion geeignet ist.

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

12. Monomere gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie ausgewählt sind aus den Unterformeln (Ia)-(Ig) gemäß Anspruch 4, worin R⁵ und R⁶ die in Anspruch 10 oder 11 angegebene Bedeutung besitzen.

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

re, Elends oder Monomere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

14. Verwendung von Polymeren, Dendrimeren, Elends, Monomeren, Lösungen oder Formulierungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 in einem elektronischen Bauteil, vorzugsweise in einer organischen Leuchtdiode (OLED).

15. Elektronisches Bauteil enthaltend ein oder mehrere Polymere, Dendrimere, Elends, Monomere, Lösungen oder Formulierungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.

16. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Feld-Effekt-Transistor (OFET), organischen Dünnschichttransistor (O-TFT), organische integrierte Schaltung (O-IC), organische Solarzelle (O-SCs), organische Leuchtdiode (OLED), organische Laserdiode (O-Laser) oder organische photovoltaisches (OPV) Element oder Vorrichtung handelt.

17. Organische Leuchtdiode gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine oder mehrere Schichten enthaltend ein oder mehrere Polymere, Dendrimere oder Elends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

18. Verfahren zur Herstellung von Monomeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10-12, indem man ein 2,7-Dihalophenanthren-9,10-dichinon mit einem Organomagnesiumhalogenid nach Grignard umsetzt, das entstehende 2,7-Dihalo-9,10-disubstituierte 9,10-Dihydrophenanthren-9,10-diol mit einer Säure erhitzt und das dabei entstehende 2,7-Dihalo-10,10-disubstituierte 10-Hydrophenanthren-9-on mit einem metallorganischen Zinkreagenz umsetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen