



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 24 155 T2 2006.04.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 155 096 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 24 155.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/07876**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 916 596.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/46321**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.04.1999**
(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.08.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.11.2001**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.03.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.04.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 11/06 (2006.01)**
C08G 61/10 (2006.01)
H01L 51/20 (2000.01)

(30) Unionspriorität:
118799 P 04.02.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(72) Erfinder:
**INBASEKARAN, Michael, Midland, US; WOO, P.,
Edmund, Gainesville, US; WU, Weishi, Midland,
US; BERNIUS, T., Mark, Midland, US**

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **FLUOREN-COPOLYMERE UND DARAUS HERGESTELLTE VORRICHTUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft Fluorencopolymere, Polymermischungen, welche solche Copolymere enthalten und elektronische Einrichtungen (beispielsweise lichtemittierende Polymerdioden), welche einen oder mehrere von diesen Copolymeren abstammende Filme enthalten.

[0002] Konjugierte Polymere können die optischen und elektronischen Eigenschaften von anorganischen Halbleitern als Folge der Anwesenheit von delokalisierten p-Elektronen zeigen. Poly(9,9-disubstituierte-fluoren-2,7-diyl) bilden eine Familie von halbleitenden Polymeren mit vorteilhaften Eigenschaften. Ihr aromatisches Gerüst ist gegenüber chemischem und photochemischem Abbau resistent; die Biphenyleneinheit von jedem Fluorenmonomeren ist an eine planarähnliche Konfiguration des C9-Atoms gebunden; Substituenten an C9 können ausgewählt werden, um die physikalischen und chemischen Eigenschaften zu modifizieren, ohne eine Torsionsspannung zwischen benachbarten Fluoreneinheiten einzuführen, welche sonst für die Delokalisierung des p-Systems unterbrechend wären. Tatsächlich wurde gezeigt, daß Poly(9,9-di-n-octylfluoren-2,7-diyl) des US-Patentes 5 708 130 ein effektiver Emittier für eine blaues Licht emittierende Diode (LED) ist (Grice, et al., Applied Physics Letters, Vol. 73, 1998, S. 629–631), und daß sie eine hohe Trägerbeweglichkeit, ein sehr erwünschtes Merkmal für elektronische Einrichtungen zeigt (Redecker, et al., Applied Physics Letters, Vol. 73, 1998, S. 1565–1567).

[0003] Ein Mittel zur weiteren Modifizierung ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften ist erwünscht, um die Anwendbarkeit dieser Fluorenpolymere in elektronischen Einrichtungen zu verbreitern. In diesem Zusammenhang schließen optische Eigenschaften eines Polymeren seine Absorptions- und Photolumineszenzspektren ein und elektronische Eigenschaften schließen Ionisierungspotential, Elektronenaffinität, Bandabstand und Trägertransport und Mobilität ein. Die US-Patentanmeldung Serial No. 08/861,469, eingereicht am 21. Mai 1997 (US-A-6 169 163, veröffentlicht am 2. Februar 2001, entsprechend teilweise der WO-A-9705184) lehrt einen Weg für die Modifizierung der Eigenschaften über Fluorencopolymere, wovon jedes 9,9-disubstituiertes Fluoren und ein anderes Comonomeres enthält. Beispielsweise haben Copolymere, welche Fluoren und aromatische Amine umfassen, niedrigeres (nahe bis Vakuumwert) Ionisationspotential und bevorzugt Löcher transportierende Eigenschaften, und Copolymere mit Cyano enthaltenden Einheiten haben höhere Elektronenaffinität und bevorzugt Elektronen transportierende Eigenschaften relativ zu Fluorenhomopolymeren.

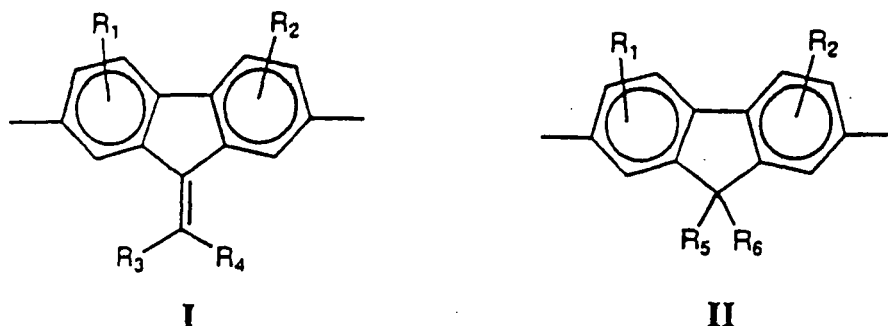
[0004] Zahlreiche elektronische Anwendungen erfordern, daß das aktive Material sowohl Löcher transportierende als auch Elektronen transportierende Eigenschaften aufweist. Zur Maximierung der Leistungsfähigkeit einer LED sollte beispielsweise das Polymere in idealer Weise sowohl Löcher als auch Elektronen gleich gut transportieren. (Bradley et al., in Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 107, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992, S. 304–309). Die Copolymere der US-Patentanmeldung Serial No. 08/861,469, eingereicht am 21. Mai 1997 (US-A-6 169 163; veröffentlicht am 2. Februar 2001; entsprechend teilweise WO-A-9705184), welche Fluoreneinheiten und andere Comonomere umfassen, können diese Anforderung nicht erfüllen; daher besteht eine Notwendigkeit für eine weitere Verbesserung.

[0005] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Copolymere von 9-substituierten und/oder 9,9-disubstituierten Fluoreneinheiten und wenigstens zwei anderen Comonomeren, welche delokalisierte p-Elektronen enthalten. Wenigstens 10% der gesamten monomeren Einheiten dieser Copolymere werden aus 9-substituierten und/oder 9,9-disubstituierten Fluorenen ausgewählt; mehr bevorzugt werden wenigstens 15% der monomeren Einheiten dieser Copolymere aus 9-substituierten und/oder 9,9-disubstituierten Fluorenen ausgewählt, und am meisten bevorzugt werden wenigstens 20% der monomeren Einheiten dieser Copolymere aus 9-substituierten und/oder 9,9-disubstituierten Fluorenen ausgewählt. Jedes Copolymere enthält in einer Menge von wenigstens 1% der monomeren Einheiten zwei oder mehr Nicht-Fluorencomonome in einem beliebigen Anteil. Diese Nicht-Fluorencomonome werden unabhängig voneinander aus solchen Einheiten ausgewählt, welche Löcher transportierende Eigenschaften haben, und aus Einheiten, welche Elektronen transportierende Eigenschaften haben, falls jedoch beide der zwei Nicht-Fluoreneinheiten Löcher transportierende Eigenschaften haben, dann wenigstens eine dieser Einheiten von Stilbenen oder 1,4-Dienen ohne Elektronen abziehende Substituenten, N,N,N',N'-Tetraarylbenzidinen, N-substituierten Carbazolen, Diarylsilanen und Thiophenen/Furanen/Pyrolen ohne Elektronen abziehende Substituenten abstammt.

[0006] Diese Copolymere sind durch ihre ausgezeichnete Löslichkeit (> 1 g/l) in üblichen organischen Lösungsmitteln, die Fähigkeit zur Bildung von löcherfreien Filmen und ein Gewichts durchschnittsmolekulargewicht von wenigstens 3000 Gramm/Mol relativ zu Polystyrolstandard, bevorzugt wenigstens 10.000 Gramm/Mol, am meisten bevorzugt wenigstens 20.000 Gramm/Mol ausgezeichnet. Sie sind weiter durch eine Polydispersität von weniger als 10, bevorzugt weniger als 5, am meisten bevorzugt weniger als 3 ausgezeich-

net. Diese Copolymere zeigen photolumineszierende Emission im Bereich von 350 nm bis 1000 nm und Absorption von 200 nm bis 600 nm. Die Copolymere dieser Erfindung sind als die aktiven Komponenten in elektronischen Einrichtungen, einschließlich Licht emittierenden Dioden, Photozellen, Photoleitern und Feldeffekttransistoren, brauchbar.

[0007] Bevorzugt werden die 9-substituierten und/oder 9,9-disubstituierten Fluoreneinheiten durch die Strukturen I bzw. II wiedergegeben.



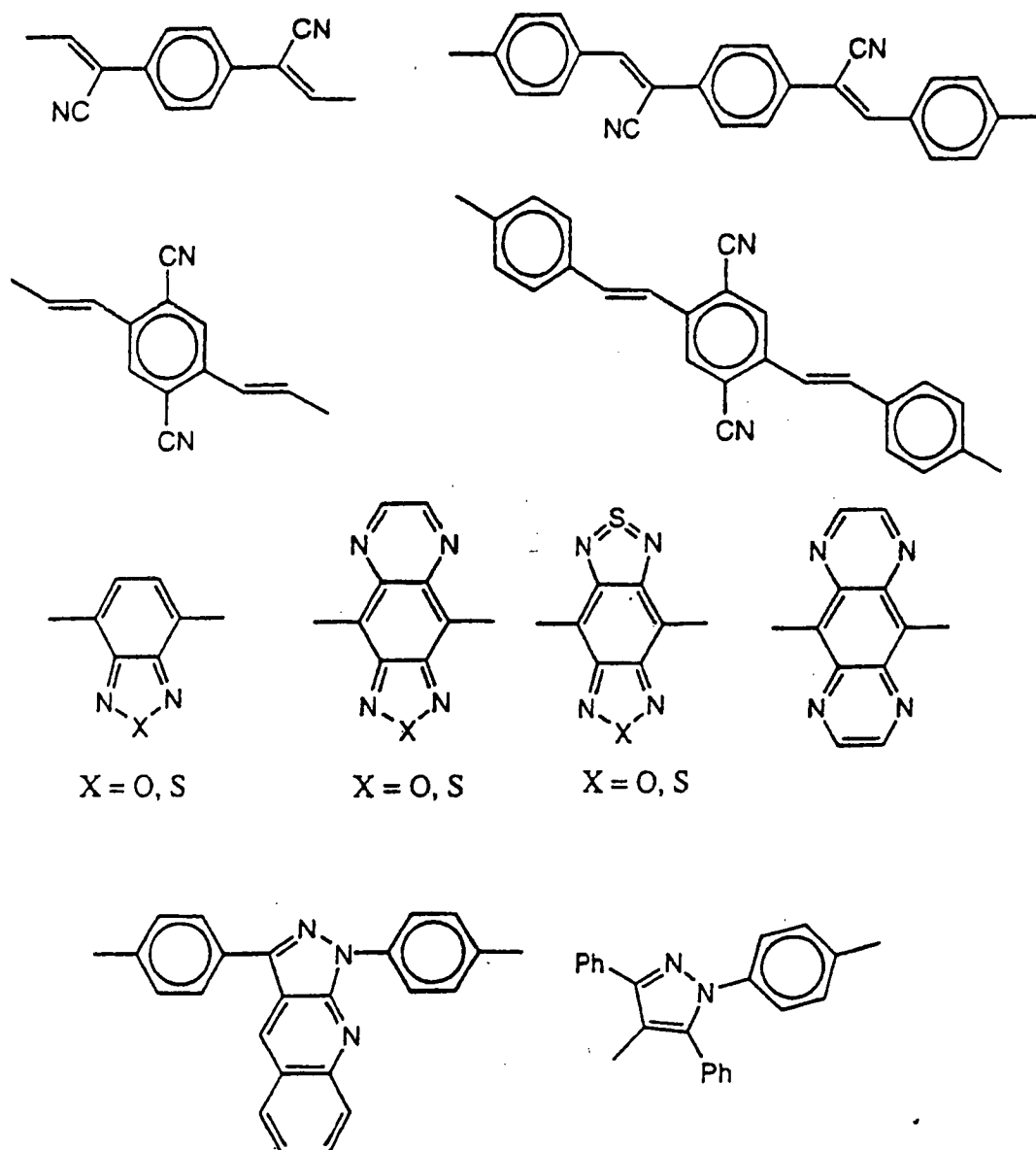
[0008] In den Strukturen I und II sind R_1 und R_2 unabhängig bei jedem Vorkommen Wasserstoff, C_{1-20} -Hydrocarbyl, C_{1-20} -Hydrocarbyloxy, C_{1-20} -Thiohydrocarbyloxy oder Cyano. R_1 und R_2 sind unabhängig von jedem Vorkommen bevorzugt Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-10} -Aryl oder alkylsubstituiertes Aryl, C_{6-10} -Aryloxy oder alkylsubstituiertes Aryloxy, C_{1-12} -Alkoxy/Thioalkoxy und Cyano. Noch mehr bevorzugt sind R_1 und R_2 unabhängig bei jedem Vorkommen Wasserstoff, C_{1-10} -Alkyl, Phenyl und Cyano. R_3 und R_4 sind unabhängig bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff, C_{1-20} -Hydrocarbyl, wahlweise substituierte mit C_{1-20} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Ester; C_{6-20} -Aryl, wahlweise substituiert mit C_{1-20} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern. R_3 und R_4 können ebenfalls C_{3-12} cyclische Strukturen mit dem Olefinkohlenstoff (Struktur I), an welches sie gebunden sind, bilden, wobei diese cyclischen Strukturen weiterhin ein oder mehrere Heteroatome wie Phosphor, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff enthalten können. Bevorzugt sind R_3 und R_4 unabhängig voneinander bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff, C_{1-12} -Alkyl, wahlweise substituiert mit C_{1-12} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern; C_{6-20} -Aryl, wahlweise substituiert mit C_{1-12} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern. Mehr bevorzugt sind R_3 und R_4 unabhängig bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl, wahlweise substituiert mit C_{1-10} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern; C_{6-12} -Aryl, wahlweise substituiert mit C_{1-10} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern. R_5 und R_6 sind unabhängig bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff, C_{1-20} -Hydrocarbyl, wahlweise substituiert mit C_{1-20} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern; C_{6-20} -Aryl, wahlweise substituiert mit C_{1-20} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern. R_5 und R_6 können ebenfalls C_{3-12} cyclische Strukturen mit dem C-9 Kohlenstoff von Fluoren (Struktur II) bilden, wobei diese cyclischen Strukturen weiterhin ein oder mehrere Heteroatome, wie Phosphor, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff, enthalten können. Bevorzugt sind R_5 und R_6 unabhängig bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff, C_{1-12} -Alkyl, wahlweise substituiert mit C_{1-12} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern; C_{6-20} -Aryl, wahlweise substituiert mit C_{1-12} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern. Am meisten bevorzugt sind R_5 und R_6 unabhängig bei jedem Vorkommen ein Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, wahlweise substituiert mit C_{1-10} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern; C_{6-12} -Aryl, wahlweise substituiert mit C_{1-10} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern.

[0009] Eine verbleibende monomere Einheit ist der Abschnitt des Monomeren, welcher in das Polymerrückgrat eingebaut ist. Beispielsweise ist 1,4-Phenylen die zurückbleibende monomere Einheit von 1,4-difunktionalen Benzolmonomeren, unabhängig von der chemischen Natur der funktionellen Gruppen.

[0010] Bei einer Ausführungsform umfassen die Copolymere der Erfindung wenigstens 10% RMU von Strukturen I und/oder II und wenigstens 1% von zwei oder mehr RMUs, welche Löcher transportierende Eigenschaft besitzen. Löcher transportierende Eigenschaft wird einem Polymeren durch elektronenreiche RMUs erteilt.

Beispiele schließen solche ein, welche von Stilbenen oder 1,4-Dienen ohne elektronenabziehende Substituenten, tertiären Amininen, N,N,N',N'-Tetraaryl-1,4-diaminobenzol, N,N,N',N'-Tetraarylbenzidin, N-substituierten Carbazolen, Diarylsilanen und Thiophenen/Furanen/Pyrrolen ohne elektronenabziehende Substituenten abstammen. Diese Löcher transportierenden RMUs können eine Vielzahl von Substituenten tragen, so lange deren Anwesenheit nicht in signifikanter Weise die Löcher transportierenden Eigenschaften negativ beeinträchtigt. Bevorzugte Substituenten sind C₁₋₂₀-Alkyle, C₆₋₂₀-Aryle und Alkylaryle, wahlweise substituiert mit C₁₋₆-Alkoxy und C₆₋₁₂-Aryloxy. Besonders effektiv sind RMUs, welche von tertiären aromatischen Amininen, N,N,N',N'-Tetraaryl-1,4-diaminobenzol, N,N,N',N'-Tetraarylbenzidin, Thiophen und Bithiophen abstammen. Bevorzugt umfassen diese Copolymere wenigstens 15% von RMUs von Strukturen I und/oder II, und wenigstens 10% von zwei oder mehr Löcher transportierenden RMUs. Am meisten bevorzugt umfassen die Copolymere wenigstens 20% von RMUs von Strukturen I und/oder II und wenigstens 20% von zwei oder mehr RMUs, welche Löcher transportierende Eigenschaft besitzen. Das Verhältnis von I zu II kann ohne Begrenzung variieren, und in gleicher Weise kann das Verhältnis von verschiedenen Löcher transportierenden RMUs ohne Begrenzung variieren, sofern die kombinierten Prozentsätze des Copolymeren innerhalb des angegebenen Bereiches bleiben. Im Hinblick auf die Löcher transportierenden RMUs in den Copolymeren der Erfindung gibt es keine Beschränkung, daß sie alle zu demselben chemischen Typ gehören müssen. Ein Copolymeres der Erfindung kann beispielsweise RMUs vom Silanyltyp, RMUs vom Thiophentyp und RMUs vom Typ tertiäres Amin enthalten.

[0011] Bei einer anderen Ausführungsform umfassen die Copolymere der Erfindung wenigstens 10% von RMUs von Strukturen I und II und wenigstens 1% von zwei oder mehr RMUs, welche Elektronen transportierende Eigenschaft besitzen. Elektronen transportierende Eigenschaft wird den Polymeren durch RMUs, welche ein Elektronendefizit besitzen, erteilt. Beispiele schließen ein: RMUs, welche Elektronen abziehende Gruppen enthalten, wie F, Cyano, Sulfonyl, Carbonyl, Nitro, Carboxy, Iminbindung enthaltende Einheiten, sowie kondensierte polycyclische aromatische Verbindungen. Kondensierte polycyclische aromatische Verbindungen schließen Acenaphthen, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Perylen, Rubren, Chrysen und Corren ein. Fünfgliedrige Heterocyclen, welche Iminbindungen enthalten, schließen ein: Oxazole/Isloxazole, N-substituierte Imidazole/Pyrazole, Thiazol/Isouthiazol, Oxadiazole und N-substituierte Triazole. Sechsgliedrige Heterocyclen, welche Iminbindungen enthalten, schließen ein: Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Triazine und Tetrazene. Benzoanellierte Heterocyclen, welche Iminbindungen enthalten, schließen ein: Benzoxazole, Benzothiazol, Benzimidazole, Chinolin, Isochinoline, Cinnoline, Chinazoline, Chinoxaline, Phthalazine, Benzothiadiazole, Benzotriazine, Phenazine, Phenanthridine und Acridine. Mehr komplexe RMUs schließen ein 1,4-Tetrafluorphenylen, 1,4'-Octafluorbiphenylen, 1,4-Cyanophenylen, 1,4-Dicyanophenylen und



[0012] Diese Elektronen transportierenden RMUs können eine Vielzahl von Substituenten tragen, sofern deren Anwesenheit nicht in signifikanter Weise die Elektronen transportierenden Eigenschaften negativ beeinträchtigt. Bevorzugte Substituenten sind C_{1-20} -Alkyle, C_{6-20} -Aryle und Alkylaryle, wahlweise substituiert mit C_{1-6} -Alkoxy und C_{6-12} -Aryloxy. Besonders effektiv sind RMUs, welche von Perfluorbiphenyl, Chinoxalinen, cyanosubstituierten Olefinen, Oxadiazol und Benzothiadiazolen abstammen. Bevorzugt umfassen die Copolymere wenigstens 15% an RMUs von Strukturen I und/oder II und wenigstens 10% von zwei oder mehr der als Beispiel genannten Elektronen transportierenden RMUs. Am meisten bevorzugt umfassen die Copolymere wenigstens 20% an RMUs von Strukturen I und/oder II und wenigstens 20% von zwei oder mehr der als Beispiel genannten Elektronen transportierenden RMUs. Das Verhältnis von I zu II kann ohne Einschränkung variieren, und in ähnlicher Weise kann das Verhältnis von unterschiedlichen Elektronen transportierenden RMUs ohne Einschränkung variieren, sofern der gemeinsame Prozentsatz in dem Copolymeren innerhalb des angegebenen Bereiches bleibt. Hinsichtlich der Elektronen transportierenden RMUs in den Copolymeren der Erfindung gibt es keine Einschränkung, daß sie sämtlich zu demselben chemischen Typ gehören müssen. Ein Copolymeres der Erfindung kann z. B. RMUs vom Cyano-Olefintyp, RMUs vom Oxadiazoltyp und RMUs vom kondensierten polynuklearen aromatischen Typ enthalten.

[0013] Bei einer weiteren Ausführungsform umfassen die Copolymere der Erfindung wenigstens 10% an RMUs von Strukturen I und/oder II und wenigstens 1% von einem oder mehreren Löcher transportierenden RMUs und wenigstens 1% von einem oder mehreren Elektronen transportierenden RMUs. Löcher transportierende RMUs und Elektronen transportierende RMUs werden unter den bereits zuvor definierten ausgewählt. Mehr bevorzugt umfassen Copolymere dieser Ausführungsform wenigstens 15% von RMUs von Strukturen I und/oder II und wenigstens 5% von einem oder mehreren Löcher transportierenden RMUs und wenigstens 5%

von einem oder mehreren Elektronen transportierenden RMUs. Am meisten bevorzugt umfassen Copolymere dieser Ausführungsform wenigstens 20% von RMUs von Strukturen I und/oder II und wenigstens 10% von einem oder mehreren Löcher transportierenden RMUs und wenigstens 10% von einem oder mehreren Elektronen transportierenden RMUs. Das Verhältnis von I zu II kann ohne Einschränkung variieren, und in ähnlicher Weise kann das Verhältnis von verschiedenen Löcher transportierenden RMUs ohne Einschränkung variieren, sofern der gemeinsame Prozentsatz in dem Copolymeren innerhalb des angegebenen Bereiches bleibt. Hinsichtlich der Löcher transportierenden RMUs in den Copolymeren der Erfindung gibt es keine Einschränkung, daß alle zum selben chemischen Typ gehören müssen. Ein Copolymeres der Erfindung kann beispielsweise RMUs vom Silanyltyp, RMUs vom Thiophentyp und RMUs vom Typ tertiäres Amin enthalten. In gleicher Weise gibt es hinsichtlich der Elektronen transportierenden RMUs in den Copolymeren der Erfindung keine Einschränkung, daß sie alle zum selben chemischen Typ gehören müssen. Ein Copolymeres der Erfindung kann beispielsweise RMUs vom Cyano-Olefintyp, RMUs vom Oxadiazoltyp und RMUs vom kondensierten polynuklearen aromatischen Typ enthalten.

[0014] Die Copolymere der Erfindung können zusätzlich wenigstens 1% von einem oder mehreren RMUs umfassen, welche unabhängig bei jedem Vorkommen von Benzol, Naphthalin und Biphenylen, wahlweise substituiert mit C₁₋₁₂-Alkyl/Alkoxy und C₆₋₁₀-Aryl/Aryloxy (im folgenden bezeichnet als Arylen-RMUs) abstammen. Bevorzugt umfassen diese Copolymere wenigstens 15% von RMUs von Strukturen I und/oder II, wenigstens 5% von einem oder mehreren Arylen-RMUs und wenigstens 1% von einem oder mehreren RMUs, ausgewählt unter den oben definierten Löcher transportierenden und Elektronen transportierenden RMUs. Am meisten bevorzugt umfassen diese Copolymere wenigstens 20% von RMUs von Strukturen I und/oder II, wenigstens 10% von einem oder mehreren Arylen-RMUs und wenigstens 5% von einem oder mehreren RMUs, ausgewählt unter den oben definierten Löcher transportierenden und Elektronen transportierenden RMUs. Das Verhältnis von I zu II kann ohne Einschränkung variieren, und in ähnlicher Weise kann das Verhältnis von verschiedenen Arylen-RMUs ohne Einschränkung variieren, sofern der gemeinsame Prozentsatz in dem Copolymeren innerhalb des angegebenen Bereiches bleibt. Der Einbau von Arylen-RMUs kann zu Modifizierungen der thermischen, optischen und elektronischen Eigenschaften des Copolymeren führen.

[0015] Zwei oder mehr der Copolymere der Erfindung können ohne Einschränkungen hinsichtlich der relativen Anteile der einzelnen Komponenten gemischt werden. Solche Mischungen können durch Mischen in Lösung oder Mischen im geschmolzenen Zustand hergestellt werden.

[0016] Wenigstens 0,1 Gew.-% von wenigstens einem Copolymeren der Erfindung kann mit wenigstens einem der Fluorenhomopolymeren oder -copolymeren gemischt werden, die in der US-A-5 708 130, der US-A-5 777 070 und der US-Anmeldung Serial No. 08/861,469 (US-A-6 169 163; veröffentlicht am 2. Februar 2001; entsprechend teilweise WO-A-9705184) angegeben sind. Solche Mischungen können durch Mischen in Lösung oder Mischen im geschmolzenen Zustand hergestellt werden.

[0017] Wenigstens 0,1 Gew.-% von wenigstens einem Copolymeren der Erfindung kann mit wenigstens einem anderen Nicht-Fluorenpolymeren, beispielsweise Polystyrol, Polyethylen, Poly(methylmethacrylat), Polysulfonen, Polycarbonaten und Polyurethanen gemischt werden. Solche Mischungen können durch Mischen in Lösung oder Mischen im geschmolzenen Zustand hergestellt werden.

[0018] Ein Film kann wenigstens 0,1 Gew.-% von wenigstens einem Copolymeren der Erfindung enthalten.

[0019] Lichtemittierende Dioden können ein oder mehrere der Copolymere der Erfindung umfassen, wobei die Copolymere als Einzelschichtfilme oder als Mehrschichtfilme vorhanden sind, deren kombinierte Dicke in dem Bereich von 10 nm bis 1000 nm, bevorzugt in dem Bereich von 25 nm bis 500 nm, am meisten bevorzugt in dem Bereich von 50 nm bis 300 nm liegt. Diese Copolymerfilme können durch Verarbeitungstechniken auf Lösungsmittelbasis wie Spinbeschichtung, Walzenbeschichtung, Tauchbeschichtung, Sprühbeschichtung oder Rakelbeschichtung gebildet werden. Wenn zwei oder mehr Copolymere verwendet werden, können sie getrennt als verschiedene Schichten abgelagert werden, oder sie können als eine Schicht aus einer Lösung, welche eine Mischung der gewünschten Copolymere enthält, abgelagert werden. Eine lichtemittierende organische Diode besteht typischerweise aus einem organischen Film, der zwischen einer Anode und einer Kathode zwischengeschaltet ist, so daß bei Anlegen einer positiven Spannung an die Vorrichtung Löcher in den organischen Film aus der Anode injiziert werden und Elektronen in den organischen Film von der Kathode injiziert werden. Die Kombination eines Loches und eines Elektrons kann zur Bildung eines Excitons führen, welches Strahlungserfall in den Grundzustand durch Freisetzung eines Photons erfahren kann. Die Anode und die Kathode können aus beliebigen Materialien und in einer beliebigen Struktur, die auf dem Fachgebiet bekannt ist, hergestellt sein. Die Anode ist bevorzugt transparent. Ein Mischoxid aus Zinn und Indium (ITO) ist

als Anode als Folge seiner Leitfähigkeit und Transparenz vorteilhaft. ITO wird auf einem transparenten Substrat wie Glas oder Plastik abgelagert, so daß das von dem organischen Film emittierte Licht beobachtet werden kann. Der organische Film kann der Verbund von mehreren Einzelschichten sein, oder er kann die Mischung von mehreren Materialien, wovon jede für eine spezifische Funktion ausgelegt ist, sein. Die Kathode ist üblicherweise ein metallischer Film, der auf der Oberfläche des organischen Films entweder durch Aufdampfen oder durch Sputtern abgelagert wird.

[0020] Photozellen können ein oder mehrere der Copolymere der Erfindung umfassen, worin die Copolymere als Einzelschichtfilme oder als Mehrschichtfilme vorliegen, deren kombinierte Dicke in dem Bereich von 10 nm bis 1000 nm, bevorzugt in dem Bereich von 25 nm bis 500 nm, am meisten bevorzugt in dem Bereich von 50 nm bis 300 nm liegt. Die Copolymerfilme können durch Arbeitstechniken auf Lösungsmittelbasis wie Spinbeschichtung, Walzenbeschichtung, Tauchbeschichtung, Sprühbeschichtung oder Rakelbeschichtung gebildet werden. Wenn zwei oder mehr Copolymere verwendet werden, können sie getrennt als einzelne Schichten abgelagert werden, oder sie können als eine Schicht aus einer Lösung, welche eine Mischung der gewünschten Copolymere enthält, abgelagert werden. Unter Photozellen ist eine Klasse von optoelektronischen Einrichtungen zu verstehen, welche einfallende Lichtenergie in elektrische Energie umwandeln. Beispiele von Photozellen sind photovoltaische Vorrichtungen, Solarzellen, Photodioden und Photodetektoren. Eine Photozelle umfaßt im allgemeinen eine transparente oder halbtransparente erste Elektrode, welche auf einem transparenten Substrat abgelagert ist. Ein Polymerfilm wird dann auf der ersten Elektrode ausgebildet, dieser wird wiederum durch eine zweite Elektrode beschichtet. Einfallendes Licht, welches durch das Substrat und die erste Elektrode durchgelassen wird, wird durch den Polymerfilm in Excitonen umgewandelt, welche in Elektronen und Löcher unter den geeigneten Umständen dissoziieren können, so daß ein elektrischer Strom erzeugt wird.

[0021] Metall-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistoren können ein oder mehrere der Copolymere der Erfindung (welches/welche als das halbleitende Polymere dient) umfassen, die auf einem Isolator abgelagert sind, wobei die Copolymere als Einzelschichtfilme oder als Mehrschichtfilme vorliegen, deren kombinierte Dicke in dem Bereich von 10 nm bis 1000 nm, bevorzugt in dem Bereich von 25 nm bis 500 nm, am meisten bevorzugt in dem Bereich von 50 nm bis 300 nm liegt. Die Copolymerfilme können durch Verarbeitungstechniken auf Lösungsmittelbasis wie Spinbeschichtung, Walzenbeschichtung, Tauchbeschichtung, Sprühbeschichtung und Rakelbeschichtung hergestellt werden. Wenn zwei oder mehr Copolymere verwendet werden, können sie getrennt als unterschiedliche Schichten abgelagert werden, oder sie können als eine Schicht aus einer Lösung, welche eine Mischung der gewünschten Copolymere enthält, abgelagert werden. Zwei Elektroden (Quelle und Abfluß/source and drain) werden mit dem halbleitenden Polymeren und eine dritte Elektrode (Tor/gate) auf der gegenüberliegenden Fläche des Isolators verbunden. Falls das halbleitende Polymere Löcher transportiert (d.h. die Hauptzahl der Träger sind positive Löcher), induziert dann das Anlegen einer negativen Gleichspannung an die Torelektrode eine Ansammlung von Löchern nahe bei der Grenzfläche Polymeres-Isolator, was einen Leiterkanal erzeugt, dessen elektrischer Strom zwischen der Quelle und dem Abfluß fließen kann. Der Transistor befindet sich im "on"-Zustand. Umkehr der Torspannung bewirkt eine Verarmung von Löchern in der Ansammlungszone und die Unterbrechung von Strom. Der Transistor befindet sich im "off"-Zustand. Falls das halbleitende Polymere Elektronen transportiert (d.h. der Hauptanteil der Träger sind Elektronen), induziert dann das Anlegen einer positiven Gleichspannung an die Torelektrode einen Mangel an Löchern (Ansammlung von Elektronen) nahe der Grenzfläche Polymeres-Isolator, was einen Leiterkanal erzeugt, durch welchen elektrischer Strom zwischen der Quelle und dem Abfluß fließen kann.

[0022] Die Copolymere der vorliegenden Erfindung können nach einer Vielzahl von Polykondensationsverfahren hergestellt werden. Besonders effektiv sind solche Verfahren, welche das Kuppeln von aromatischen/vinylartigen/acetylenartigen Monomeren, katalysiert durch Übergangsmetalle wie Nickel und Palladium, beinhalten.

[0023] Das Kuppeln von Aryl- und Vinylhalogeniden mit nullwertigem Nickel wurde von Semmelhack et al. (J. Am. Chem. Soc., Vol. 103, 1981, S. 6460–6471) berichtet. Das Kuppeln von Arylhalogeniden und anderen heteroaromatischen Halogeniden mit nullwertigem Nickel wurde von Yamamoto et al. (Macromolecules, Vol. 25, 1992, S. 1214–1223) diskutiert. Diese Arbeitsweisen erfordern einen großen Überschuß des gegenüber Luft und Feuchtigkeit empfindlichen, nullwertigen Nickels. Eine Variante, welche eine wirklich nur katalytische Menge von Nickel, jedoch einen großen Überschuß von Zink als Reduktionsmittel erfordert, wurde zuerst von Colon et al. (J. Polym. Sci., Polym. Chem., Vol. 28, 1990, S. 367–383) berichtet, und später erfolgreich auf vollständig konjugierte Polymere von Ueda et al. (Macromolecules, Vol. 24, 1991, S. 2694–2697) angewandt und stellt eine Verbesserung hinsichtlich der experimentellen Handhabung dar. Bei diesen Verfahrensweisen können Mischungen von Monomeren, wovon jedes zwei Halogensubstituenten (bevorzugt Brom und Chlor) trägt, zu Copolymeren von im wesentlichen statistischem Aufbau, falls die Monomere etwa dieselbe Reaktionsfähigkeit be-

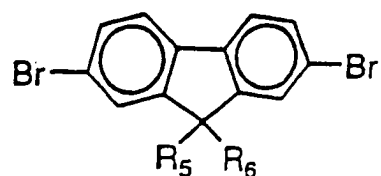
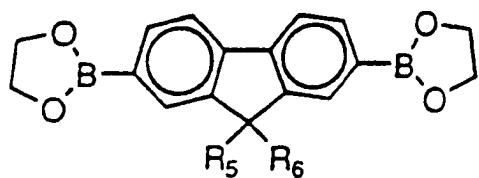
sitzen, polymerisiert werden. Falls die Reaktivitäten signifikant verschieden sind, würden die stärker reaktionsfähigen Monomere bevorzugt gegenüber den weniger reaktionsfähigen Monomeren polymerisiert werden. Das Ergebnis wäre ein etwas "blockartiges" Copolymeres von nicht sicherer Struktur und Reihenfolge. Ein zusätzlicher Nachteil dieser Arbeitsweisen ist die Anwesenheit von großen Mengen von metallischen Reaktionsteilnehmern, welche oftmals gründlich aus den resultierenden Copolymeren entfernt werden müssen, um nachteilige Effekte, welche sie auf die Leistungsfähigkeit von elektronischen Einrichtungen haben könnten, zu vermeiden.

[0024] Durch Palladium katalysierte Kupplungsreaktionen werden üblicherweise mehr bevorzugt, da die erforderliche Palladiummenge wirklich nur katalytisch ist, und die Struktur und die Reihenfolge der resultierenden Copolymere besser vorhersagbar sind. Chen et al. (*Macromolecules*, Vol. 26, 1993, S. 3462–3463) erzeugten regiospezifische Polythiophene durch Palladium-katalysierte Kupplung von 2-Brom-S-(bromzink)alkylthiophenen. Die erhaltenen Molekulargewichte waren jedoch niedrig. Das Kuppeln von Arylhalogeniden mit Acetylenen, katalysiert durch Palladium, wurde erfolgreich zur Herstellung von Copolymeren von Yamamoto et al. (*Macromolecules*, Vol. 27, 1994, S. 6620–6626) angewandt, und das Kuppeln von Arylhalogeniden mit Olefinen wurde in ähnlicher Weise für die Polymerisation von Greiner et al. (*Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 197, 1996, S. 113–134) angewandt.

[0025] Eine bevorzugte Kondensationsreaktion beinhaltet das Kuppeln von Organoborverbindungen mit Organohalogeniden, wie von Miyaura und Suzuki (*Chemical Reviews*, Vol. 95, 1995, S. 2457–2483) angegeben. Diese Reaktion wurde mit Verbesserung auf die Herstellung von Polymeren mit hohem Molekulargewicht von Inbasekaran et al., angewandt, wie in dem US-Patent 5 777 070 angegeben ist. Die Polymerisation wird durch Umsetzung einer nahezu äquimolaren Mischung einer/eines aromatischen/vinylartigen Diboronsäure/Esters (im folgenden bezeichnet als Monomeres vom Typ A) und eines aromatischen/vinylartigen Dibromids (im folgenden bezeichnet als Monomeres Typ B) durchgeführt. Zwei oder mehr Arten von Monomeren A und zwei oder mehr Arten von Monomeren B können eingesetzt werden, sofern die kombinierten Molmengen von A's annähernd gleich denjenigen von B's sind. Ein einzigartiges Merkmal der Copolymere aus diesem Verfahren ist die Reihenfolge, welche sich aus der Tatsache ergibt, daß das Kettenwachstum ausschließlich über die Bildung von Dyaden A-B erfolgt, da jedes Monomere vom Typ A nur mit einem Monomeren vom Typ B reagieren kann. Monomere mit stärker komplexen Strukturen können vorteilhafterweise eingesetzt werden, um Copolymere mit einem noch höheren Ausmaß der strukturellen Reihenfolge zu erhalten. Beispielsweise kann ein geeignet funktionalisiertes, Elektronen transportierendes RMU mit zwei Molekülen einer Löcher transportierenden Einheit umgesetzt werden, um ein neues Monomeres der Struktur Br-HTRMU-ETRMU-HRTMU-Br zu bilden, worin HTRMU und ETRMU für Löcher transportierende RMU bzw. Elektronen transportierende RMU stehen.

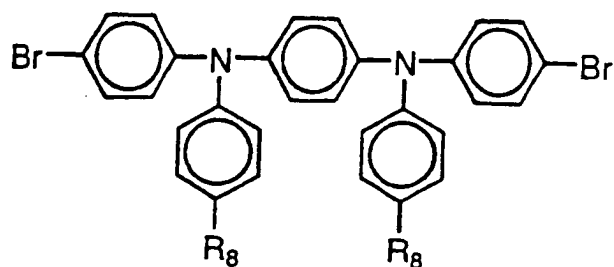
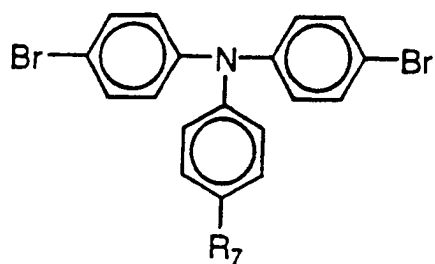
[0026] Die folgenden spezifischen Beispiele werden zur Erläuterung der Erfindung gegeben und sollten nicht als in irgendeiner Weise einschränkend ausgelegt werden.

[0027] Alle Messungen der Eigenviskosität wurden an THF-Lösungen (0,5 g/dl) bei 25°C durchgeführt, und sie sind in Einheiten von dl/Gramm angegeben. Die Formeln der eingesetzten Monomere werden im folgenden gegeben.



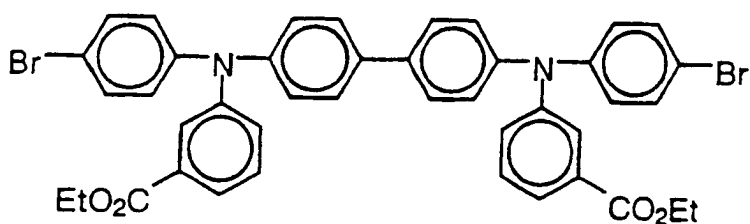
1a, $R_5 = R_6 = n\text{-butyl}$
 1b, $R_5 = R_6 = n\text{-hexyl}$
 1c, $R_5 = R_6 = n\text{-octyl}$
 1d, $R_5 = R_6 = 2\text{-ethylhexyl}$
 1e, $R_5 = R_6 = n\text{-undecyl}$
 1f, $R_5 = R_6 = n\text{-dodecyl}$

2b, $R_5 = R_6 = n\text{-hexyl}$
 2c, $R_5 = R_6 = n\text{-octyl}$
 2d, $R_5 = R_6 = 2\text{-ethylhexyl}$

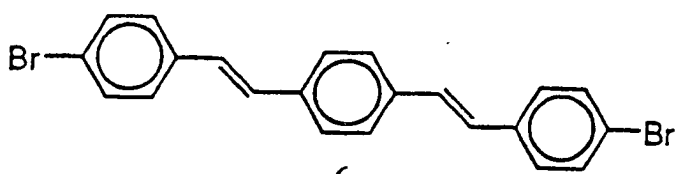


3a, $R_7 = \text{sec-butyl}$
 3b, $R_7 = \text{methoxy}$

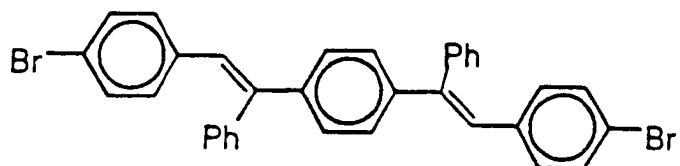
4a, $R_7 = \text{methyl}$
 4b, $R_7 = \text{methoxy}$



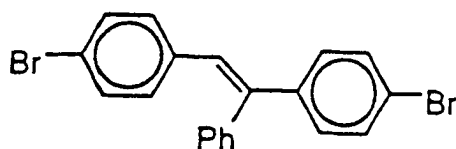
5



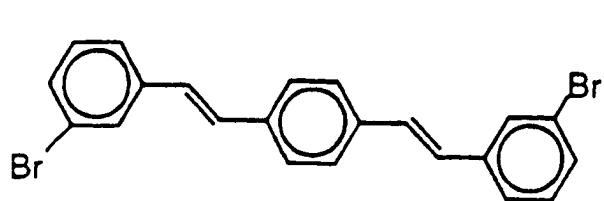
6



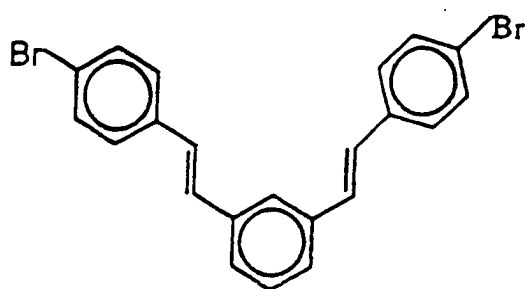
7



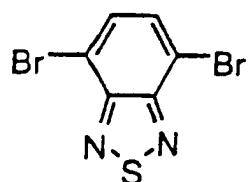
8



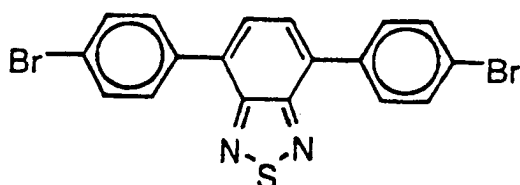
9



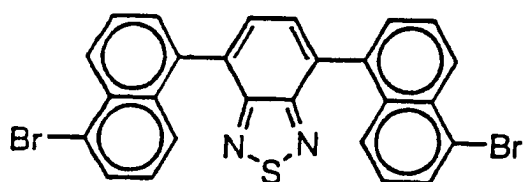
10



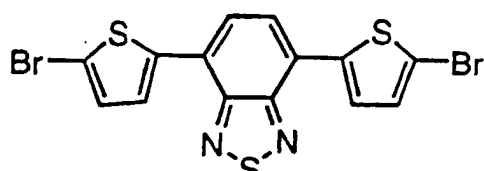
11



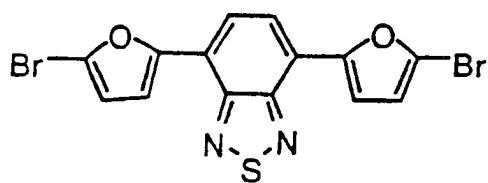
12



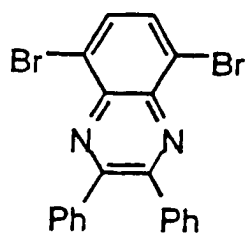
13



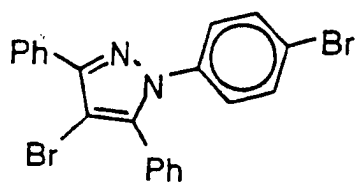
14



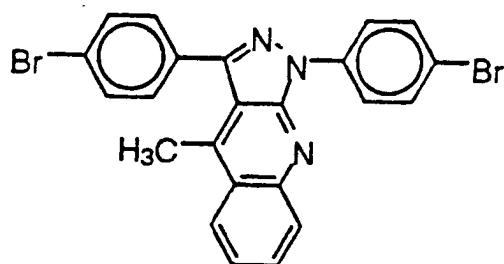
15



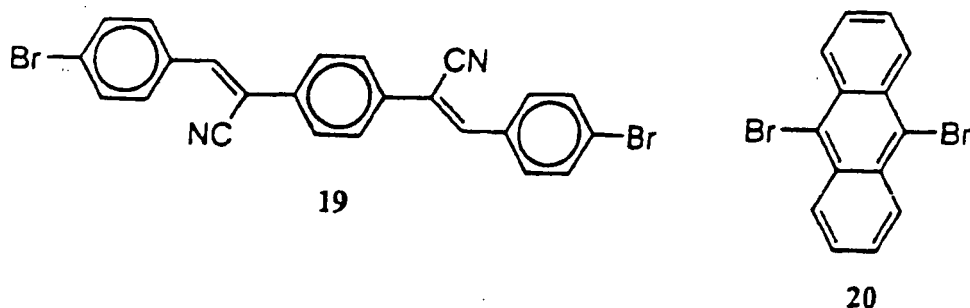
16



17



18



[0028] Monomere 2–5 und 11 sind bekannte Verbindungen (siehe WO 97/33193 und US-Patent 5 777 070) und Monomeres 20 ist kommerziell erhältlich. Arbeitsweisen für die Herstellung von anderen in den folgenden Beispielen verwendeten Monomeren sind im folgenden angegeben. Alle Verbindungen weisen Spektralwerte auf, welche mit ihren Strukturen übereinstimmen.

Allgemeine Arbeitsweise für die Herstellung von 9,9-disubstituierten 2,7-Fluorendiboronaten (1)

[0029] Zu einer gerührten Mischung von 9,9-disubstituiertem 2,7-Dibromfluoren (10 mMol) und 50 ml von Tetrahydrofuran (THF) unter Stickstoff bei -78°C wurde tropfenweise eine 2,5 M Lösung von n-Butyllithium in Hexanen (8 ml, 20 mMol) während 10 min zugegeben. Das Di-lithio-zwischenprodukt fiel in wenigen Minuten aus, und die resultierende farblose Suspension wurde bei -78°C für 1 h gerührt. Tri-isopropylborat (7,5 g, 40 mMol) wurden auf einmal zugegeben, und die erhaltene Aufschlämmung (zusätzliche 20–30 ml THF wurden in einigen Fällen zur Erleichterung des Rührens zugegeben) wurde für 1 h bei -78°C , 16 h bei Raumtemperatur gerührt und in 300 ml Eiswasser, das 25 ml konz. HCl enthielt, eingegossen. Nach Rühren für 30 min wurde das Produkt mit 2×150 ml Diethylether extrahiert. Die Etherextrakte wurden mit gesättigter wässriger Natriumchloridlösung (200 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und im Rotationsverdampfer zur Entfernung des Lösungsmittels abgedampft, wodurch die Diboronsäure als Halbfeststoff erhalten wurde. Die Reinheit der rohen Diboronsäure wurde auf 85–95% in Abhängigkeit von dem Substrat durch HPLC-Analyse abgeschätzt, und sie wurde in das Diboronat ohne weitere Reinigung, wie unten beschrieben, umgewandelt.

[0030] Die rohe Diboronsäure wurde in 50 ml Toluol und 30 mMol (1,86 g) Ethylenglycol suspendiert, und das Gemisch wurde unter einer Dean-Stark-Falle für 2–3 h gerührt und unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit wurden etwa 25 ml Toluol als Überkopfprodukt zusammen mit einer kleinen Menge von während der Reaktion als ein Azeotrop gebildete Wasser aufgefangen. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand (Halbfeststoff) wurde aus Hexan oder Toluol-Hexanmischung in Abhängigkeit von dem Substrat umkristallisiert, um das Diboronat als farbloses amorphes Pulver mit einer Gesamtausbeute von 70–85% zu erhalten. Die Reinheit, beurteilt durch HPLC, betrug 95–99%. Weitere Umkristallisation lieferte Material mit einer Reinheit von 99%.

4,4'-Dibrom-1,4-distyrylbenzol (6)

[0031] Zu einem gerührten Gemisch von p-Xylylenbis-(triphenylphosphoniumbromid) (8,05 g, 10 mMol) und 4-Brombenzaldehyd (3,75 g, 20 mMol) in Ethanol (100 ml) unter Stickstoff wurde tropfenweise eine Lösung von Lithiummethoxid (1,0 M in Ethanol, 21,5 ml, 21,5 mMol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 6 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Das rohe Produkt wurde in Toluol erneut aufgelöst, aufeinanderfolgend mit wässriger Salzsäure (5%) und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgedampft, und der Rückstand wurde aus Toluol/Methanol umkristallisiert, um 3,6 g (82%) von weißem Feststoff zu liefern. NMR zeigte eine trans-trans-Struktur an, und die Reinheit wurde zu 100, wie durch HPLC gezeigt, gefunden.

4,4'-Dibrom-b,b'-diphenyl-1,4-distyrylbenzol (7)

[0032] Zu einem gerührten Gemisch von Tetraethyl-o-xylylendiphosphonat (9,4 g, 25,0 mMol) und 4-Brombenzophenon (13,1 g, 50,0 mMol) in Toluol wurde Kalium-tert-butoxid (6,2 g, 55,0 mMol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 6 Stunden gerührt. Die Lösung wurde durch eine Schicht von Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgedampft, und der Rückstand wurde aus Toluol/Hexan zum Erhalt von 5,8 g (39%) von hellgelbem festem Material umkristallisiert, dieses wurde als eine 1:4-Mischung der cis-trans- und trans-trans-Isomere durch HPLC gefunden.

1,2-Bis(4-bromphenyl)-1-phenylethylen (8)

[0033] Zu einer gerührten Lösung von 4-Brombenzophenon (5,22 g, 20 mMol) und Diethyl-4-bromphenylphosphonat (6,8 g, 22 mMol) in 1,2-Dimethoxyethan (60 ml) unter Stickstoff wurde Natriumhydrid (0,52 g, 22 mMol) zugegeben, und das Gemisch wurde für 3 Stunden gerührt und unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen wurde das Gemisch in 150 g Eiswasser eingegossen. Das Produkt wurde mit Ether extrahiert und mittels Chromatographie über Kieselgel gereinigt. Elution mit Hexanen ergab 6 Gram (64% Ausbeute) der Titelverbindung als farbloses Öl, diese wurde als 1:1-Gemisch der cis- und trans-Isomeren gefunden.

3,3'-Dibrom-1,4-distyrylbenzol (9)

[0034] Zu einem gerührten Gemisch von p-Xylylenbis-(triphenylphosphoniumbromid) (15,8 g, 20 mMol) und 3-Brombenzaldehyd (7,4 g, 40,0 mMol) in Ethanol (150 ml) unter Stickstoff wurde tropfenweise eine Lösung von Lithiumethoxid (1,0 M in Ethanol, 41,0 ml, 41,0 mMol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 8 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

[0035] Das rohe Produkt wurde in Toluol erneut aufgelöst, aufeinanderfolgend mit wässriger Salzsäure (5%) und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgedampft, und der Rückstand wurde aus Toluol/Ethanol umkristallisiert, um 4,9 g (56%) von schmutzig-weißem Feststoff zu liefern. Die Reinheit wurde zu > 99%, gezeigt durch HPLC, gefunden.

4,4'-Dibrom-1,3-distyrylbenzol (10)

[0036] Zu einem gerührten Gemisch von m-Xylylenbis-(triphenylphosphoniumbromid) (15,8 g, 20 mMol) und 4-Brombenzaldehyd (7,4 g, 40,0 mMol) in Ethanol (200 ml) unter Stickstoff wurde tropfenweise eine Lösung von Lithiumethoxid (1,0 M in Ethanol, 41,0 ml, 41,0 mMol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 8 Stunden gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Das rohe Produkt wurde in Toluol wieder aufgelöst, aufeinanderfolgend mit wässriger Salzsäure (5%) und Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgedampft, und der Rückstand wurde aus Toluol/Ethanol umkristallisiert, um 3,8 g (43%) von gelben Flocken zu liefern, diese wurden zu > 99% Reinheit, wie durch HPLC gezeigt, gefunden.

2,5-Di(4-bromphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol (12)

[0037] Ein Gemisch von Phenylboronsäure (17,6 g, 144,0 mMol), 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol (21,0 g, 71,4 mMol), Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium (180 mg, 0,156 mMol), Aliquat 336 (1,5 g), wässriges Natriumcarbonat (2 M, 100 ml), Toluol (350 ml) wurden für 14 h unter Stickstoff gerührt und unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen wurde die wässrige Schicht abgetrennt, die organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt, und der Rückstand wurde aus Toluol-Ethanol umkristallisiert, um 11,4 g (55%) des kristallinen Materials zu ergeben.

[0038] Zu einer gerührten Lösung des obigen Produktes, 2,5-Diphenyl-2,1,3-benzothiadiazol (7,0 g, 30,6 mMol) in Essigsäure (50 ml) wurde tropfenweise Brom (13,7 g, 77,5 mMol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 8 Stunden gerührt und unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen wurde Wasser (100 ml) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 2 Stunden stehen gelassen. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert aus Toluol/Ethanol ergaben sich 9,3 g (68%) von gelbem Pulver. Die Reinheit wurde zu > 98%, gezeigt durch NMR und HPLC, gefunden.

2,5-Di(4-bromnaphthyl)-2,1,3-benzothiadiazol (13)

[0039] Zu einer gerührten Lösung von 2,5-Dinaphthalenyl-2,1,3-benzothiadiazol [hergestellt aus Naphthylboronsäure und 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol nach der oben beschriebenen Verfahrensweise für die Herstellung von 2,5-Diphenyl-2,1,3-benzothiadiazol (12)] (9,9 g, 25,5 mMol) in 1,4-Dioxan (80 ml) wurde tropfenweise Brom (12,4 g, 77,5 mMol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 6 Stunden gerührt und unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen wurde Ethanol (100 ml) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 10 Stunden stehen gelassen. Das Produkt wurde filtriert und mit Ethanol gewaschen. Umkristallisiert aus Toluol/Ethanol ergaben sich 9,2 g (66%) von gelben Flocken. Die Reinheit wurde zu > 95%, wie durch NMR und HPLC gezeigt, gefunden.

4,7-Bis(5-brom-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazol (14)

[0040] 4,7-Dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazol [hergestellt durch Umsetzung von 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol mit Tributyl(thien-2-yl)stannan unter Befolgung der veröffentlichten Arbeitsweise (Kitamura et al., Chem. Mater., Vol. 8, 1996, S. 570–578)] (7,7 g, 25,7 mMol) wurde in einer Mischung von Chloroform (200 ml) und Essigsäure (200 ml) unter Stickstoff aufgelöst, und N-Bromsuccinimid (9,61 g, 54 mMol) wurden auf einmal zugegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur über Nacht wurde der dunkelrote Niederschlag abfiltriert und zweimal aus DMF umkristallisiert, um die Titelverbindung als durchscheinende rote Kristalle (6,85 g, 58,2) zu liefern, welche eine Reinheit von 100, gezeigt durch HPLC-Analyse, hatte.

2,5-Di(5'-bromfuranyl)-2,1,3-benzothiadiazol (15)

[0041] Zu einer gerührten Lösung von 2,5-Difuranyl-2,1,3-benzothiadiazol [hergestellt durch Umsetzung von 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol mit 2-(Tributylstannyl)furan unter Befolgung der veröffentlichten Arbeitsweise (Kitamura et al., Chem. Mater., Vol. 8, 1996, S. 570–578)] (2,9 g, 10,1 mMol) in 1,4-Dioxan (40 ml) wurde tropfenweise Brom (3,6 g, 22,3 mMol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für 5 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser verdünnt, und der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das rohe Produkt wurde in Toluol erneut aufgelöst und auf einer kurzen Aluminiumoxidsäule chromatographiert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abgedampft, und der Rückstand wurde aus Toluol/Ethanol umkristallisiert, um 3,0 g (70%) von roten Flocken zu liefern, diese wurden mit einer Reinheit von > 99%, wie durch PLC gezeigt, gefunden.

5,8-Dibrom-2,3-diphenylchinoxalin (16)

[0042] 3,6-Dibrom-1,2-phenylendiamin [hergestellt durch Reduktion von 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol mit Zink und Essigsäure, wie von Naef und Balli angegeben (Helv. Chim. Acta, 1978, 61, 2959)] (2 g, 8 mMol) und Benzil (1,9 g, 9 mMol) wurden in 2-Propanol (40 ml) aufgelöst, und 5 Tropfen Trifluoressigsäure wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde unter Rückfluß für 2 Stunden gerührt und erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der blaßgelbe Feststoff filtriert und aus Ethanol umkristallisiert, um 2,7 g (75%) der Titelverbindung als farblosen Feststoff, F 221–223°C, zu ergeben.

4-Brom-1-(4-bromphenyl)-3,5-diphenylpyrazol (17)

[0043] Die Titelverbindung wurde durch Bromierung von 1-(4-Bromphenyl)-3,5-diphenylpyrazol [erhalten durch Umsetzung von Dibenzoylmethan und 4-Bromphenylhydrazin in Essigsäure] mit N-Bromsuccinimid in DMF bei 65°C für 1 h erhalten. Das rohe Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert, um die Titelverbindung als farbloses Pulver mit einer Ausbeute von 72% zu erhalten, und die Reinheit betrug 100%, gezeigt durch HPLC.

1,3-Bis(4-bromphenyl)-4-methyl-1H-pyrazolo[3,4-b]chinolin (18)

[0044] Ein Gemisch von 1,3-Bis(4-bromphenyl)-pyrazolin-5-on (7,9 g, 20 mMol) und o-Aminoacetophenon (2,7 g, 20 mMol) in 30 ml Ethylenglycol wurde unter Stickstoff für 22 h auf 180°C erhitzt und gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde abgekühlt, 40 ml Ethanol wurden zugegeben, es wurde für 1 h unter Rückfluß gekocht und abgekühlt. Der gelbe Feststoff wurde filtriert und aus Toluol-Hexan umkristallisiert, um 2,3 g (26% Ausbeute) der Titelverbindung als gelbe Kristalle zu erhalten. Die Reinheit wurde zu 100, gezeigt durch HPLC, gefunden.

a,a-Bis(4-bromphenylmethyl)-1,4-benzoldiacetonitril (19)

[0045] Ein Gemisch von 4-Brombenzaldehyd (24,0 g, 0,13 Mol), Phenylen-1,4-diacetonitril (10,0 g, 0,064 Mol), Piperidin (5 ml) und Ethanol (150 ml) wurde für 3 h unter Rückfluß gekocht, und das Gemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der orange kristalline Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit Ethanol (200 ml) gewaschen und getrocknet, um 15,3 g (50%) des gewünschten Produktes zu erhalten. Das ¹H NMR-Spektrum stimmt mit der Struktur des gewünschten Produktes überein. Umkristallisation aus DMF liefert ein sehr reines Produkt für die Polymerisation.

[0046] Die Copolymere der Erfindung wurden nach der Arbeitsweise des US-Patentes 5 777 070 hergestellt, ausgenommen solche, welche das Monomere 14 betreffen, welche THF als Colösungsmittel erfordern. Die Strukturen und monomeren Reaktionsteilnehmer der als Beispiel gezeigten Copolymere sind in Tabelle 1 angegeben; die Eigenschaften der Copolymere sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1. Zusammensetzung von Fluorencopolymeren

Copolymeres	Copolymeres, empirische Formel ^A	Monom. (mMol)	Monom. (mMol)	Monom. (mMol)	Monom. (mMol)
1	$-[(1c)_{35}-(3a)_2-(4b)_3]_n-$	1c (10,2)	2c (7,5)	3a (1,0)	4b (1,5)
2	$-[(1c)_{20}-(11)_{17}-(20)_3]_n-$	1c (10,2)	11 (8,5)	20 (1,5)	
3	$-[(1c)_2-(11)_1-(3a)_1]_n-$	1c (8,2)	11 (4,0)	3a (4,0)	
4	$-[(1b)_3-(11)_2-(3a)_1]_n-$	1b (12,3)	11 (8,0)	3a (4,0)	
5	$-[(1b)_4-(11)_3-(3a)_1]_n-$	1b (12,3)	11 (9,0)	3a (3,0)	
6	$-[(1b)_3-(11)_1-(3b)_2]_n-$	1b (12,3)	11 (4,0)	3b (8,0)	
7	$-[(1b)_2-(12)_1-(3a)_1]_n-$	1b (10,2)	12 (5,0)	3a (5,0)	
8	$-[(1b)_2-(13)_1-(3a)_1]_n-$	1b (8,2)	13 (4,0)	3a (4,0)	
9	$-[(1b)_{34}-(5)_5-(11)_1]_n-$	1b (10,2)	2b (7,0)	5 (2,5)	11 (0,5)
10	$-[(1c)_2-(16)_1-(3a)_1]_n-$	1c (3,5)	16 (1,7)	3a (1,7)	
11	$-[(1c)_{10}-(2c)_5-(20)_3-(4b)_2]_n-$	1c (10,2)	2c (5,0)	20 (3,0)	4b (2,0)
12	$-[(1b)_{15}-(3a)_2-(20)_3]_n-$	1b (10,2)	2b (5,0)	3a (2,0)	20 (3,0)
13	$-[(1c)_{10}-(11)_9-(14)_1]_n-$	1c (8,2)	11 (7,2)	14 (0,8)	
14	$-[(1c)_4-(11)_3-(14)_1]_n-$	1c (5,2)	11 (3,8)	14 (1,2)	
15	$-[(1e)_2-(11)_1-(14)_1]_n-$	1e (2,6)	11 (1,3)	14 (1,3)	
16	$-[(1c)_{100}-(11)_{97}-(14)_1]_n-$	1c (8,2)	11 (7,8)	14 (0,2)	
17	$-[(1c)_{20}-(11)_{17}-(14)_3]_n-$	1c (6,2)	11 (5,1)	14 (0,9)	
18	$-[(1c)_5-(1b)_2-(11)_2-(14)_1]_n-$	1c (5,1)	2b (2,0)	11 (2,0)	14 (1,0)
19	$-[(1c)_{10}-(11)_1-(15)_1]_n-$	1c (10,3)	15 (1,0)	11 (9,0)	

^A Zahlenwerte in den empirischen Formeln der Copolymere beziehen sich auf RMUs der entsprechenden Monomeren

Tabelle 2. Eigenschaften von Fluorencopolymeren

Copolym.	T _g (°C)	Eigen- visk.	Absorpt. ^A	Fluoresz. ^B	Band- abstand (eV)
1	-	1,50	383	467	
2	108	1,33	323 462	535	
3	100	1,27 ^C	346, 384 459	535	
4	108	0,95 ^D	339, 393 466	545	
5	125	1,18	320, 339 461	550	
6	140	0,52	336, 383 450	558	
7	195	3,00	352	544	
8	201	1,10	348 383	524	
9	136	1,70	381	531	
10	125	0,52	342 389	507	
11	81	1,00	388	480	
12	-	0,45	383	431	2.89
13	120	1,82	322, 467 560	642	2.10
14	132	1,25	341, 474 550	639	
15	105	1,41	389, 460 570	659	
16	103	1,43	322 465	666	
17	125	1,24	320, 470 556	646	
18	112	1,15	383, 463 550	639	
19	119	1,1	325 339	630	

^A Absorptionspeaks von Copolymerfilmen

^B Fluoreszenzpeaks von Copolymerfilmen

^C Gew.-Durchschnittsmolekulargew.: 97.000 d. Lichtstreuung

^D Gew.-Durchschnittsmolekulargew.: 53.000 d. Lichtstreuung

Lichtemittierende Dioden (LED)

[0047] ITO-beschichtetes Glas mit Flächenwiderstand von etwa 15 Ohm/Quadrat wurde als Substrat für die Diodenherstellung verwendet. Die ITO-Seite des Substrates wurde mit einer 100 nm Beschichtung von Baytron PTM (einem von Bayer AG erhältlichen leitenden Polymeren), verdünnt mit entweder einem gleichen Teil oder zwei Teilen von Poly(styrolsulfonsäure), behandelt. Der leitende Polymerfilm wurde bei 200°C in Luft für etwa 5 Minuten getrocknet und wurde dann mit einem Film eines lichtemittierenden Polymeren durch Spinbeschich-

tung mit Lösungen von Polymeren in Xylol beschichtet. Der Film von lichtemittierendem Polymerem wurde dann in einer Stickstoffatmosphäre bei 90°C für wenigstens 2 Stunden getrocknet. Auf den Film von lichtemittierendem Polymerem wurde dann eine Calciumkathode (75–100 nm) abgelagert. Die fertiggestellte Vorrichtung wurde mit einer Stromquelle in einer Inertatmosphäre verbunden, wobei ITO die positive Elektrode war. Die Leuchtdichte des emittierten Lichtes und die durch die Diode strömende Stromdichte ist in Einheiten von Cd/m² angegeben, und die Effizienz ist als Lumen/Watt (L/W) angegeben: $L/W = p \text{ (Cd/A)/V}$, worin A bzw. V der Strom und die Spannung für eine vorgegebene Helligkeit sind.

Grüne LED's

[0048] Tabelle 3 listet die Zusammensetzungen und Spannungen und die Leistungsfähigkeit bei 4000 Cd/m² für 3 grüne LEDs auf, wovon zwei Copolymere der Erfindung enthalten. Grün 1 und Grün 2 mit annähernd gleicher Leistungsfähigkeit erreichten eine Leuchtdichte von 4000 Cd/m² bei niedrigerer Spannung und höherer Effizienz als die Vergleichs-LED, welche kein Copolymeres der Erfindung enthält. Das Copolymeres des Vergleichsbeispiels unterscheidet sich von Copolymeren 4 und 5 durch Fehlen einer Löcher transportierenden RMU, was den Vorteil der Erzielung eines Gleichgewichtes der Löcher- und Elektronentransporteigenschaften zeigt. Es ist darauf hinzuweisen, daß derselbe Vorteil bei der Mischung (Grün 2) erhalten wird, welche ein Copolymeres der Erfindung enthält.

Tabelle 3. Grüne LEDs

Beispiel	Copolymerfilm: Struktur ^A	4000 Cd/m ²	
		Volt	L/W
Grün 1	100 nm Copolymeres 5: $-[(1b)_4-(11)_3-3a]-$	3,9	2,36
Vergleich	100 nm Vergleichscopolymeres: $-[1b-11]-$	6,3	0,56
Grün 2	75 nm Mischung von 30 Gew.-% Vergleichscopolymerem in Copolymerem 4. Vergleichscopolymeres: $-[1b-11]-$ Copolymeres 4: $-[(1b)_3-(11)_2-3a]-$	3,7	2,65

^A Zahlenwerte in den empirischen Formeln der Copolymere beziehen sich auf RMUs der entsprechenden Monomeren

Rote LEDs

[0049] Tabelle 4 listet zwei LEDs auf, welche rotes Licht emittieren. Rot 1 basiert auf einem Einzelcopolymerem, während Rot 2 auf einer Mischung von zwei Copolymeren der Erfindung basiert. Die merkliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit, die für Rot 2 im Vergleich zu Rot 1 festgestellt wurde, zeigt die Vorteile der Verwendung von Polymermischungen.

Tabelle 4. Rote LEDs

Beispiel	Copolymerfilm: Struktur ^A	1000 Cd/m ²	
		Volt	L/W
Rot 1	75 nm Copolymeres 13: $-[(1c)_{10}-(11)_9-14]-$	9,0	0,12
Rot 2	75 nm Mischung von 30 Gew.-% Copolymerem 19 in Copolymerem 5	5,0	0,41

^A Zahlenwerte in den empirischen Formeln der Copolymere beziehen sich auf RMUs der entsprechenden Monomeren.

Weiße LED

[0050] Zwei weiße LEDs, jedes basierend auf einem 100 nm Film einer Mischung, enthaltend Copolymeres 16 der Erfindung in einer Mischung von nicht erfindungsgemäßen Fluorencopolymeren (im folgenden bezeichnet als Vergleichsgemisch). Das Vergleichsgemisch ist eine Mischung von
 15 Gew.-% Fluorencopolymeres -[1c-4a]-
 7 Gew.-% Fluorencopolymeres -[1c-3a]-
 78 Gew.-% Fluorenhomopolymerem -[1c]-.

[0051] Die Menge von Copolymerem 16 und die Leistungsfähigkeit der LED sind in Tabelle 5 angegeben. Das Vergleichsgemisch ohne Copolymeres 16 ist ein Emittor für blaues Licht, und die Zugabe von 1 Gew.-% oder weniger von Copolymerem 162 der Erfindung wandelt die Mischung in einen Emittor für weißes Licht um. Dieses Beispiel zeigt den Einfluß, den eine extrem kleine Menge eines Copolymeren der Erfindung auf LEDs haben kann.

Tabelle 5. Weiße LEDs

Beispiel	Copolymeres der Erfindung in Mischung ^A	1500 Cd/m ²	
		Volt	L/W
Weiß 1	0,5 Gew.-% Copolymeres 16, -[(1c) ₁₀₀ -(14) ₃]-, in Mischung	10,8	0,2
Weiß 2	1,0 Gew.-% Copolymeres 16, -[(1c) ₁₀₀ -(14) ₃]-, in Mischung	8,9	0,3

^A Zahlenwerte in den empirischen Formeln der Copolymere beziehen sich auf RMUs der entsprechenden Monomeren

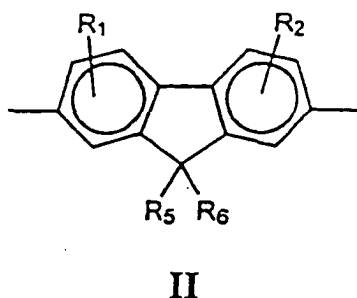
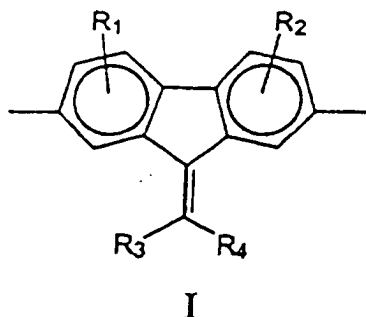
Patentansprüche

1. Copolymeres, umfassend monomere Einheiten und weiter gekennzeichnet, daß es aufweist:

(a) wenigstens 10% der monomeren Einheiten sind Fluoreneinheiten, ausgewählt aus 9-substituierten Fluoreneinheiten, 9,9-disubstituierten Fluoreneinheiten oder Kombinationen hiervon;

(b) wenigstens 1% der monomeren Einheiten zwei Nicht-Fluoreneinheiten umfassen, die voneinander verschieden sind die jedoch beide delokalisierte n-Elektronen umfassen und unabhängig aus Einheiten ausgewählt sind, die Transporteigenschaften für Löcher und Transporteigenschaften für Elektronen haben; worin, falls beide der zwei Nicht-Fluoreneinheiten Löcher transportierende Eigenschaften haben, dann wenigstens eine dieser Einheiten von Stilbenen ohne Elektronen abziehende Substituenten, 1,4-Dienen ohne Elektronen abziehende Substituenten, N,N,N',N'-Tetraarylbenzidinen, N-substituierten Carbazolen, Diarylsilanen, Thiophenen ohne Elektronen abziehende Substituenten, Furanen ohne Elektronen abziehende Substituenten und Pyrrolen ohne Elektronen abziehende Substituenten abstammt.

2. Copolymeres von Anspruch 1, bei welchem die Fluoreneinheiten aus Gruppen ausgewählt sind, welche die Formeln haben:



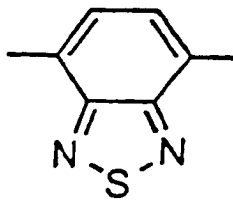
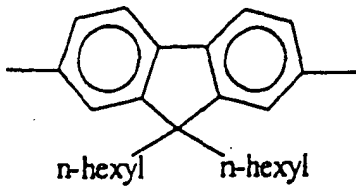
worin:

- R_1 und R_2 unabhängig von jedem Vorkommen sind: Wasserstoff, C_{1-20} -Hydrocarbyl, C_{1-20} -Hydrocarbyloxy, C_{1-20} -Thiohydrocarbyloxy oder Cyano;
- R_3 und R_4 unabhängig von jedem Vorkommen sind: ein Wasserstoff, C_{1-20} -Hydrocarbyl, wahlweise substituiert mit C_{1-20} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern, C_{6-20} -Aryl, wahlweise substituiert mit C_{1-20} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern, oder R_3 und R_4 C_{3-12} -cyclische Strukturen mit dem Olefinkohlenstoff, an dem sie gebunden sind, bilden, wobei diese cyclischen Strukturen wahlweise weiterhin ein oder mehrere Heteroatome, wie Phosphor, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff, enthalten;
- R_5 und R_6 unabhängig von jedem Vorkommen sind: ein Wasserstoff, C_{1-20} -Hydrocarbyl, wahlweise substituiert mit C_{1-20} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern, C_{6-20} -Aryl, wahlweise substituiert mit C_{1-20} -Alkoxy/Aryloxy, Thioalkoxy/Thioaryloxy, sekundären/tertiären Aminen, Hydroxy, Carbon-/Sulfonsäuren, Cyano und Estern, oder R_5 und R_6 C_{3-12} -cyclische Strukturen mit dem C-9 Kohlenstoff von Fluoren bilden, wobei diese cyclischen Strukturen wahlweise weiterhin ein oder mehrere Heteroatome, wie Phosphor, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff, enthalten.
3. Copolymeres von Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei welchem wenigstens 1% der monomeren Einheiten zwei Einheiten sind, welche Löcher transportierende Eigenschaften haben.
 4. Copolymeres von Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei welchem wenigstens 1% der monomeren Einheiten zwei Einheiten sind, welche Elektronen transportierende Eigenschaften haben.
 5. Copolymeres von Anspruch 3 oder Anspruch 4, bei welchem wenigstens 15% der monomeren Einheiten Fluoreinheiten sind und wenigstens 10% der monomeren Einheiten die zwei Einheiten sind, welche Löcher transportierende Eigenschaften oder Elektronen transportierende Eigenschaften haben.
 6. Copolymeres von Anspruch 1, bei welchem wenigstens 1% der monomeren Einheiten Löcher transportierende Einheiten umfassen und wenigstens 1% der monomeren Einheiten Elektronen transportierende Einheiten umfassen.
 7. Copolymeres von Anspruch 6, bei welchem wenigstens 15% der monomeren Einheiten Fluoreinheiten sind, wenigstens 5% der monomeren Einheiten Löcher transportierende Eigenschaften haben und wenigstens 5% der monomeren Einheiten Elektronen transportierende Eigenschaften haben.
 8. Copolymeres von irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 7, bei welchem die Löcher transportierende Eigenschaften aufweisenden Einheiten ausgewählt sind aus: Stilbenen oder 1,4-Dienen ohne Elektronen abziehende Substituenten, tertiären Aminen, N,N,N',N'-Tetraaryl-1,4-diaminobenzol, N,N,N',N'-Tetraarylbenzidin, N-substituierten Carbazolen, Diarylsilanen und Thiophenen/Furanen/Pyrrolen ohne Elektronen abziehende Substituenten, wobei diese Einheiten wahlweise substituiert sind mit Substituenten, ausgewählt aus C_{1-20} -Alkylen, C_{1-20} -Arylen und Alkylarylen, wahlweise substituiert mit C_{1-4} -Alkoxy- und C_{6-12} -Aryloxyresten.
 9. Copolymeres von Anspruch 8, bei welchem die Einheiten ausgewählt sind aus: tertiären aromatischen Aminen, N,N,N',N'-Tetraaryl-1,4-diaminobenzol, N,N,N',N'-Tetraarylbenzidin, Thiophen und Bithiophen.
 10. Copolymeres von irgendeinem der Ansprüche 1, 2 und 4 bis 7, bei welchem die Elektronen transportierende Eigenschaften aufweisenden Einheiten aus Einheiten ausgewählt sind, die Elektronen abziehende Gruppen umfassen.
 11. Copolymeres von Anspruch 10, bei welchem die Elektronen abziehenden Gruppen ausgewählt sind aus: F, Cyano, Sulfonyl, Carbonyl, Nitro und Carboxy.
 12. Copolymeres von irgendeinem der Ansprüche 1, 2 und 4 bis 7, bei welchem die Elektronen transportierende Eigenschaften aufweisenden Einheiten aus Einheiten, die eine Iminbindung enthalten, und kondensierten polycyclischen Aromaten ausgewählt sind.
 13. Copolymeres von Anspruch 12, bei welchem die Einheiten ausgewählt sind aus: Perfluorbiphenyl, Chinoxalinen, cyanosubstituierten Olefinen, Oxadiazol und Benzothiadiazolen.
 14. Copolymeres von irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, weiter umfassend:
 - (c) wenigstens 1% von den monomeren Einheiten, die von einer Aryleneinheit abstammen, ausgewählt aus

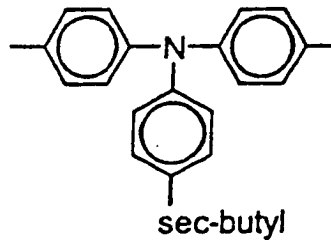
Benzol, Naphthalin und Biphenylen, wahlweise substituiert mit Substituenten, ausgewählt aus Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Aryl- oder Aryloxygruppen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

15. Copolymeres von Anspruch 14, umfassend wenigstens 15 von Fluoreneinheiten von Anspruch 2, wenigstens 5% von einer oder mehreren Aryleneinheiten von Anspruch 4 und wenigstens 1 der Nicht-Fluoreneinheiten von Anspruch 1.

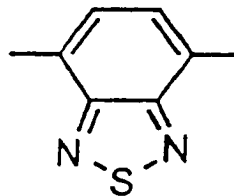
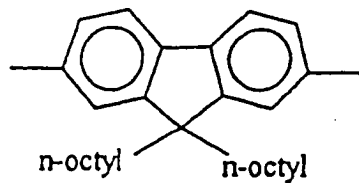
16. Copolymeres von Anspruch 1, welches die folgenden monomeren Einheiten hat:



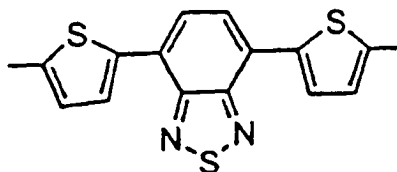
und



17. Copolymeres von Anspruch 1, welches die folgenden monomeren Einheiten hat:



und



18. Zusammensetzung, umfassend eine Mischung von wenigstens 0,1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Zusammensetzung, von einem ersten Copolymeren von irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche mit einem zweiten Polymeren.

19. Zusammensetzung von Anspruch 18, bei welcher das zweite Polymere monomere Einheiten umfaßt, ausgewählt aus 9-substituierten Fluoreneinheiten, 9,9-disubstituierten Fluoreneinheiten und Kombinationen hiervon.

20. Zusammensetzung von Anspruch 18, bei welcher das zweite Polymere ein Copolymeres wie in Anspruch 1 definiert ist und von dem ersten Copolymeren verschieden ist.

21. Film, umfassend wenigstens 0,1 Gew.-% eines Copolymeren von irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17.

22. Licht emittierende Diode, umfassend eine Anode, eine Kathode und wenigstens einen Film von Anspruch 21, der zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist.

23. Licht emittierende Diode von Anspruch 22, bei welcher die Anode ein Mischoxid von Zinn und Indium umfaßt und die Kathode einen metallischen Film umfaßt.

24. Photozelle, umfassend wenigstens einen Film von Anspruch 21.

25. Photozelle von Anspruch 24, bei welcher der wenigstens. eine Film zwischen einer transparenten oder halbtransparenten ersten Elektrode und einer zweiten Elektrode angeordnet ist.

26. Metall-Isolator-Halbleiter-Feldeffekttransistor, umfassend eine Isolierschicht, wenigstens einen Film von Anspruch 21, abgelagert auf diesem Substrat, eine Quellelektrode, verbunden mit einem ersten Abschnitt des wenigstens einen Films, eine Ziehelektrode, verbunden an einen zweiten Abschnitt dieses wenigstens einen Films und eine Torelektrode, angeordnet auf der gegenüberliegenden Seite der Isolierschicht von dem wenigstens einen Film.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen