



(10) **DE 10 2010 033 080 A1** 2012.02.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 033 080.9**

(22) Anmeldetag: **02.08.2010**

(43) Offenlegungstag: **02.02.2012**

(51) Int Cl.: **C08G 61/12 (2006.01)**

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293, Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Heun, Susanne, Dr., 65812, Bad Soden, DE;

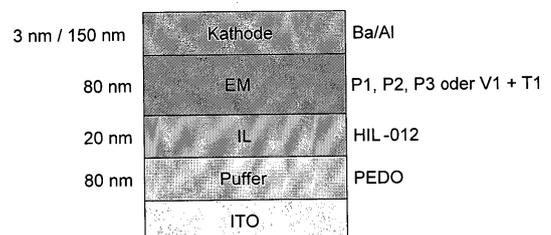
Ludemann, Aurélie, Dr., 60322, Frankfurt, DE;

Anémian, Rémi, Dr., 60316, Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polymere mit Struktureinheiten, die Elektronen-Transport-Eigenschaften aufweisen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymer, das mindestens eine Struktureinheit enthält, die Elektronen-Transport-Eigenschaften aufweist, Verfahren zu deren Herstellung sowie Mischungen (Blends), Lösungen und Formulierungen, die diese Polymere enthalten. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Polymere in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sogenannten OLEDs (OLED = Organic Light Emitting Device), sowie diese organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen selbst. Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine verbesserte Effizienz, insbesondere bei Verwendung in OLEDs.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polymer, das mindestens eine Struktureinheit enthält, die Elektronen-Transport-Eigenschaften aufweist, Verfahren zu deren Herstellung, Mischungen (Blends), Lösungen und Formulierungen, die diese Polymere enthalten. Desweiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Polymere in elektronischen Vorrichtungen, insbesondere in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, sogenannten OLEDs (OLED = Organic Light Emitting Device), sowie diese organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen selbst. Die erfindungsgemäßen Polymere zeigen eine verbesserte Effizienz und eine höhere Lebensdauer, insbesondere bei Verwendung in OLEDs.

[0002] Polymere für optoelektronische Anwendungen sind vorzugsweise entweder konjugierte oder teilweise konjugierte Hauptkettenpolymere, bei denen hinsichtlich der optoelektronischen Eigenschaften das Polymergrundgerüst selbst eine wichtige Rolle spielt, Seitenkettenpolymere, deren Funktionalität durch Transporteinheiten und/oder Emittiererverwirklicht wird, die an das Grundgerüst chemisch gebunden ist, oder neutrale Polymere, die nur für die filmbildenden Eigenschaften verantwortlich sind (bekannt von organischen Photorezeptoren, bei denen die Lochtransportmaterialien typischerweise in Polycarbonat gelöst werden).

[0003] Polymere werden bereits seit langem intensiv als vielversprechende Materialien in OLEDs untersucht. OLEDs, die als organische Materialien Polymere aufweisen, werden dabei häufig auch als PLEDs (PLED = Polymer Light Emitting Device) bezeichnet. Ihre einfache Herstellung verspricht eine kostengünstige Herstellung von entsprechenden Leuchtvorrichtungen.

[0004] Da PLEDs meist nur aus einer lichtemittierenden Schicht bestehen, werden Polymere benötigt, die möglichst sämtliche Funktionen (Ladungsinjektion, Ladungstransport, Rekombination) einer OLED in sich vereinigen können. Um diese Anforderungen zu erfüllen, werden während der Polymerisation unterschiedliche Monomere eingesetzt, die die entsprechenden Funktionen übernehmen. So ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben in der Regel nötig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321 A1, WO 03/020790 A2 und WO 02/077060 A1). So ist beispielsweise ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone") die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

[0005] Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (Full-Colour-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen, wie zum Beispiel Poly-para-Phenylene (PPP), vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen zum Beispiel Poly-Fluoren-, Poly-Spirobifluoren-, Poly-Phenanthren-, Poly-Dihydrophenanthren- und Poly-Indenofluoren-Derivate in Betracht. Auch Polymere, die eine Kombination der genannten Strukturelemente enthalten, wurden bereits vorgeschlagen.

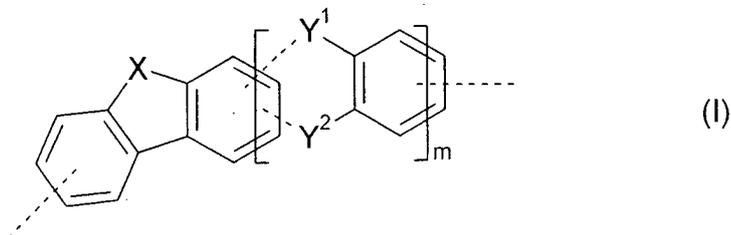
[0006] Die wichtigsten Kriterien einer OLED sind Effizienz, Farbe und Lebensdauer. Diese Eigenschaften werden nicht nur durch den/die verwendeten Emittierbestimmt, sondern hängen auch maßgeblich davon ab, wie gut der Ladungstransport in der OLED stattfinden kann. Es ist bekannt, dass in einer PLED sowohl der Elektronentransport als auch der Lochtransport in der Schicht des Licht-emittierenden Polymers (LEP-Schicht) stattfindet. Um die Effizienz und Lebensdauer von OLEDs zu verbessern, ist es notwendig, die Injektion bzw. den Transport der Ladungen in die LEP-Schicht zu erleichtern. Um die sogenannte Lochinjektion bzw. den Lochtransport zu verbessern, wurden eine Reihe neuer Monomere vorgeschlagen, die auf Triarylaminderivaten basieren. Dadurch konnte die Effizienz und Lebensdauer solcher Vorrichtungen verbessert werden. Jedoch werden in der Literatur kaum stabile Elektronen-Transport-Einheiten beschrieben.

[0007] Deshalb werden vorwiegend Verbesserungen der Elektronen-Transport-Einheiten gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien benötigt.

[0008] Da PLEDs meist nur aus einer Schicht zusammengesetzt sind, müssen die Einheiten, die den Ladungstransport ermöglichen, direkt durch polymerisierbare Monomere in das Polymer eingebaut werden. So wurde Oxadiazol, das als Elektronen-Transport-Einheit bekannt ist, bereits als Hauptkettenkomponente und Seitenkettenkomponente in konjugierte und nicht-konjugierte Polymere eingebaut. Die Effizienz von Vorrichtungen mit solchen Polymeren war einigermaßen zufriedenstellend, jedoch war die Lebensdauer nicht ausreichend für die Anwendung in OLEDs. Ebenso wurden auch Verbindungen mit mehreren Keto-Gruppen verwendet. Allerdings haben entsprechende Polymere den Nachteil, dass aufgrund der Energielücke solcher Moleküle, diese nicht kompatibel sind mit Einheiten, die im blauen Spektralbereich emittieren.

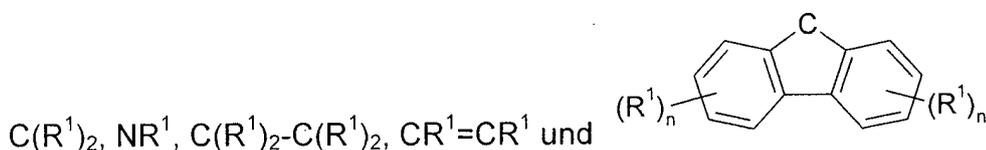
[0009] Es war demnach eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Polymer bereitzustellen, das mindestens eine Wiederholungseinheit enthält, die Elektronen-Transport-Eigenschaften aufweist, somit den Elektronentransport in elektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise PLEDs, erleichtert, und dadurch deren Effizienz steigert.

[0010] Die erfindungsgemäße Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung eines Polymers, das mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formel (I) enthält:



wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

X ist ausgewählt aus



Y^1 und Y^2 sind jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus $C(R^1)_2$, NR^1 , $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $CR^1=CR^1$ und einer Einfachbindung, jedoch mit der Maßgabe, dass entweder Y^1 oder Y^2 eine Einfachbindung ist, m ist 0 oder 1,

R^1 ist jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)Ar^1_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^2=CR^2Ar^1$, CN, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, OSO_2R^2 , einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, eine Aryl-, Aryloxy-, Heteroaryl- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehrere Reste, vorzugsweise zwei benachbarte Reste, R^1 miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, oder einer Elektronen-Transport-Einheit R^3 , jedoch mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 eine Elektronen-Transport-Einheit R^3 ist,

Ar^1 ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem,

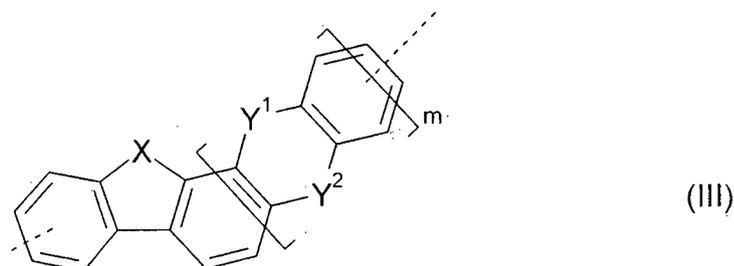
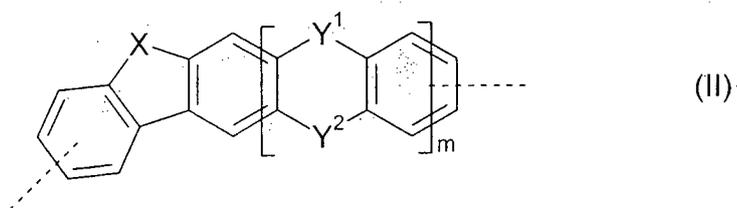
R^2 ist jeweils unabhängig voneinander H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 C-Atomen, wobei zwei oder mehrere Reste R^2 auch miteinander ein Ringsystem bilden können

R^3 ist eine Elektronen-Transport-Einheit,

n ist jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4, und

wobei die gestrichelten Linien an den beiden äußeren Phenylringen, die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer darstellen.

[0011] Die gestrichelten Linien in der Struktureinheit der Formel (I), die Y^1 und Y^2 mit dem mittleren Phenylring verbinden, bedeuten, dass die Verknüpfung der Einheit in der eckigen Klammer, auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen kann, nämlich gemäß Formel (II) oder Formel (III):



[0012] Das aromatische Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise 6 bis 60 C-Atome im Ringsystem. Das heteroaromatische Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind vorzugsweise ausgewählt aus Si, N, P, O, S und/oder Se, besonders bevorzugt ausgewählt aus N, P, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem im Sinne der vorliegenden Erfindung soll darüber hinaus ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine nicht-aromatische Einheit (vorzugsweise weniger als 10% der von H verschiedenen Atome), wie z. B. ein C-(sp³-hybridisiert), N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine, Diarylether, Stilben, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden werden, und ebenso Systeme, in denen zwei oder mehrere Arylgruppen beispielsweise durch eine lineare oder cyclische Alkylgruppe oder durch eine Silylgruppe unterbrochen sind. P=O oder C=O-Gruppen sind gewöhnlich nicht konjugationsunterbrechend.

[0013] Als aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 60 Ringatomen, welches noch jeweils mit beliebigen Resten R substituiert und über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Phenyl, Naphthyl, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Naphthacen, Tetracen, Pentacen, Benzopyren, Biphenyl, Biphenylen, Binaphthyl, Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Dihydrophenanthren, Dihydropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Truxen, Isotruxen, Spirotruxen, Spiroisotruxen, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin, Phenanthridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Oxazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, Benzothiazol, Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, 1,5-Diazaanthracen, 2,7-Diazapyren, 2,3-Diazapyren, 1,6-Diazapyren, 1,8-Diazapyren, 4,5-Diazapyren, 4,5,9,10-Tetraazaperylen, Pyrazin, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Fluorubin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Benzotriazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, Tetrazol, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, Purin, Pteridin, Indolizin, Benzothiadiazol, Benzanthren, Benzanthracen, Rubicen und Triphenylen.

[0014] Besonders bevorzugt als aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem sind Phenyl, Biphenyl, Triphenyl, Naphthyl, Anthracen, Binaphthyl, Phenanthren, Dihydrophenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Benzopyren und Fluoren.

[0015] Eine Arylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält 6 bis 60 C-Atome; eine Heteroarylgruppe im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält 2 bis 60 C-Atome und mindestens ein Heteroatom, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind vorzugsweise ausgewählt aus Si, N, P, O, S und/oder Se; besonders bevorzugt ausgewählt aus N, P, O oder S. Dabei wird unter einer Arylgruppe bzw. Heteroarylgruppe entweder ein einfacher aromatischer Cyclus, also

Benzol, bzw. ein einfacher heteroaromatischer Cyclus, beispielsweise Pyridin, Pyrimidin, Thiophen, etc., oder eine kondensierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, beispielsweise Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Isochinolin, Benzothiophen, Benzofuran und Indol, verstanden.

[0016] Unter dem Begriff „aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen“ wird in der vorliegenden Erfindung ein gesättigter oder ungesättigter, nicht aromatischer Kohlenwasserstoffrest verstanden, der linear, verzweigt oder cyclisch sein kann (Alkylgruppe). Ein oder mehrere Kohlenstoffatome können durch O (Alkoxygruppe), N oder S (Thioalkoxygruppe) ersetzt sein. Zudem können ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sein. Beispiele solcher Verbindungen schließen die Folgenden ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Octinyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy und 2-Methylbutoxy, wobei Methyl, Ethyl, i-Propyl und i-Butyl besonders bevorzugt sind.

[0017] In dem Fall, dass zwei Reste R^2 ein Ringsystem bilden können, stellen diese zwei verknüpften Reste R^2 vorzugsweise eine bivalente aliphatische Gruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen dar. Beispiele hierfür sind Verbindungen der folgenden Formel $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2-$, wobei $m = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 , vorzugsweise $0, 1, 2$ oder 3 , ist.

[0018] Unter dem Begriff „Elektronen-Transport-Einheit“ wird in der vorliegenden Anmeldung eine Einheit verstanden, die in der Lage ist, ein Elektron aus der Umgebung aufzunehmen und wieder an die Umgebung abzugeben.

[0019] Die Elektronen-Transport-Einheit R^3 ist vorzugsweise eine Einheit, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Benzimidazolen, Triazinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Pyridazinen, Phenanthrolinen, Ketonen, Phosphinoxiden und deren Derivaten besteht. Die genannten Grundgerüste können dabei durch eine oder mehrere Reste R^1 substituiert oder unsubstituiert vorliegen. Besonders bevorzugt ist R^3 ein Benzimidazol, ein Triazin, ein Derivat davon oder ein Keton. Ganz besonders bevorzugt ist R^3 ein N-Phenylbenzimidazol oder ein 3,5-Diphenyltriazin.

[0020] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Polymere, die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) enthalten, sehr gute Eigenschaften aufweisen. Insbesondere zeigen sie sehr hohe Effizienzen im Vergleich zu bisherigen Referenz-Systemen. Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich insbesondere als Elektronenleiter.

[0021] In der vorliegenden Anmeldung sind unter dem Begriff Polymer sowohl polymere Verbindungen, oligomere Verbindungen, sowie Dendrimere zu verstehen. Die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen weisen vorzugsweise 10 bis 10000, besonders bevorzugt 20 bis 5000 und insbesondere 50 bis 2000 Struktureinheiten auf. Die erfindungsgemäßen oligomeren Verbindungen weisen vorzugsweise 2 bis 9 Struktureinheiten auf. Der Verzweigungs-Faktor der Polymere liegt dabei zwischen 0 (lineares Polymer, ohne Verzweigungsstellen) und 1 (vollständig verzweigtes Dendrimer).

[0022] Bei den erfindungsgemäßen Polymeren handelt es sich entweder um konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere. Bevorzugt sind konjugierte oder teilkonjugierte Polymere.

[0023] Die Struktureinheiten der Formel (I) können erfindungsgemäß in die Haupt- oder in die Seitenkette des Polymers eingebaut werden, vorzugsweise in die Hauptkette.

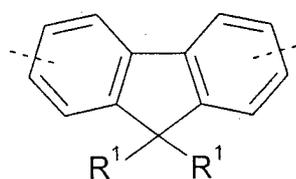
[0024] „Konjugierte Polymere“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Polymere, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. gegebenenfalls auch sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können, enthalten. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette, aber auch Polymere mit Einheiten, wie beispielsweise meta-verknüpftes Phenylen, sollen im Sinne dieser Anmeldung 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 dieser Anmeldung ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten, Arylphosphineinheiten, bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O- oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Analoges gilt für konjugierte Dendrimere. Hingegen

werden Einheiten wie beispielsweise Alkylbrücken (sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome), (Thio)Ether-, Ester-, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert. Unter einem teilkonjugierten Polymer im Sinne der vorliegenden Anmeldung soll ein Polymer verstanden werden, das konjugierte Regionen enthält, die durch nicht konjugierte Abschnitte, gezielte Konjugationsunterbrecher (z. B. Abstandsgruppen) oder Verzweigungen voneinander getrennt sind, z. B. in dem längere konjugierte Abschnitte in der Hauptkette durch nicht-konjugierte Abschnitte unterbrochen sind, bzw. das längere konjugierte Abschnitte in den Seitenketten eines in der Hauptkette nicht-konjugierten Polymers enthält. Konjugierte und teilkonjugierte Polymere können auch konjugierte, teilkonjugierte oder sonstige Dendrimere enthalten.

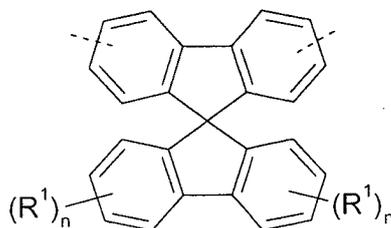
[0025] Unter dem Begriff "Dendrimer" soll in der vorliegenden Anmeldung eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur erhalten wird. 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 z. B. von M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) beschrieben ist.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stehen Einheiten der Formel (I) in Konjugation mit der Polymerhauptkette. Dies kann einerseits dadurch erreicht werden, dass diese Einheiten in die Hauptkette des Polymers so eingebaut werden, dass dadurch die Konjugation des Polymers, wie oben beschrieben, erhalten bleibt. Andererseits können diese Einheiten auch in die Seitenkette des Polymers so verknüpft werden, dass eine Konjugation zur Hauptkette des Polymers besteht. Dies ist z. B. 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 z. B. einfache (Thio)Etherbrücken, Ester, Amide oder Alkylketten, so sind die Einheiten der Formel (I) als nicht-konjugiert zur Hauptkette definiert.

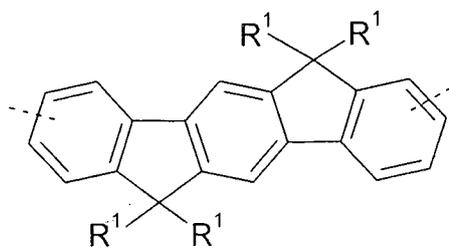
[0027] Bevorzugte Struktureinheiten der Formel (I) sind die im folgenden abgebildeten Struktureinheiten (Ia) bis (Im):



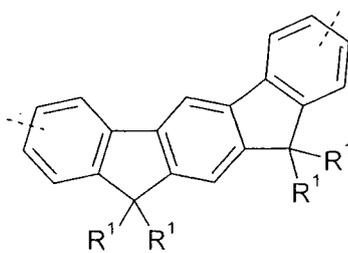
(Ia)



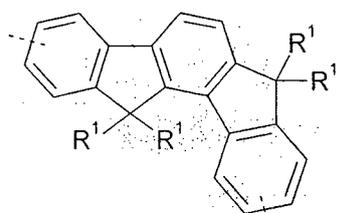
(Ib)



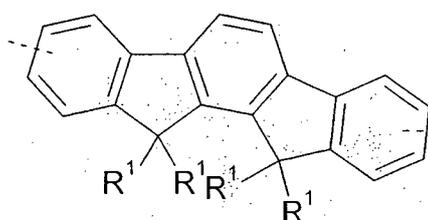
(lc)



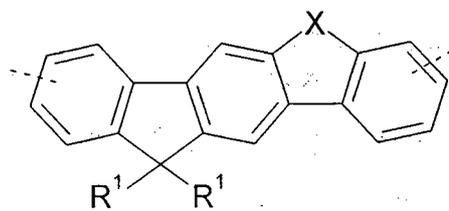
(ld)



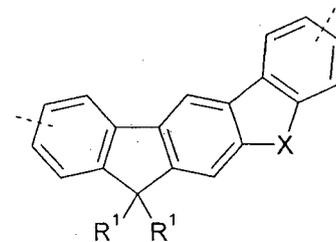
(le)



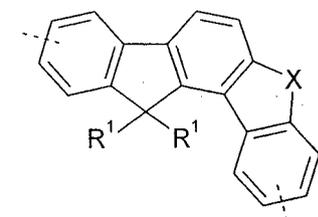
(lf)



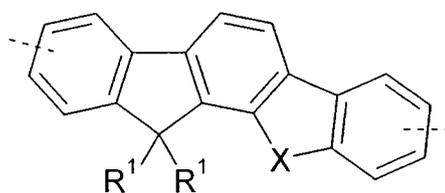
(lg)



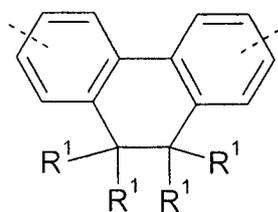
(lh)



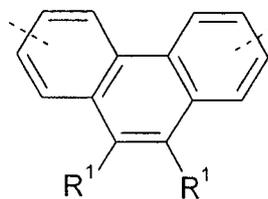
(li)



(lj)

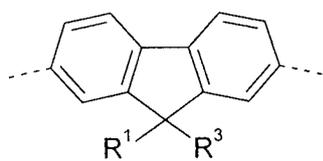


(lk)

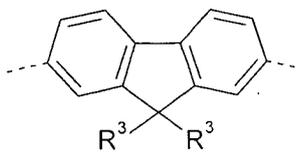


(lm)

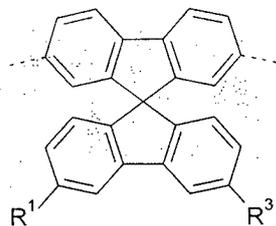
[0028] Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (I) sind die im folgenden abgebildeten Struktureinheiten (Ia1) bis (Im2):



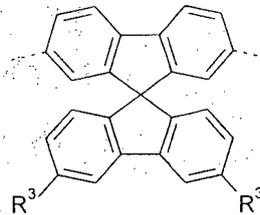
(Ia1)



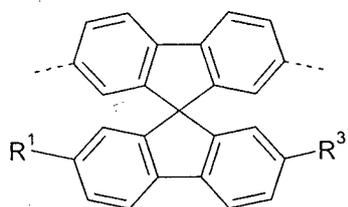
(Ia2)



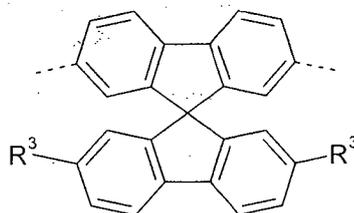
(Ib1)



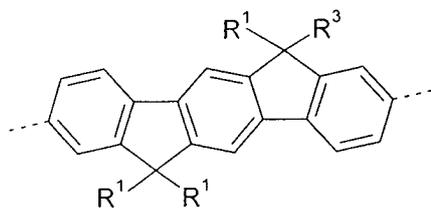
(Ib2)



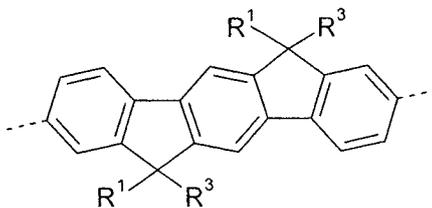
(Ib3)



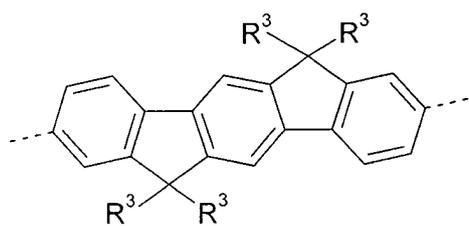
(Ib4)



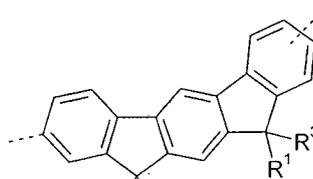
(Ic1)



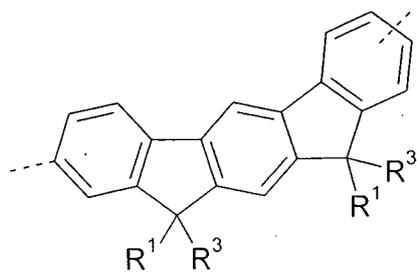
(Ic2)



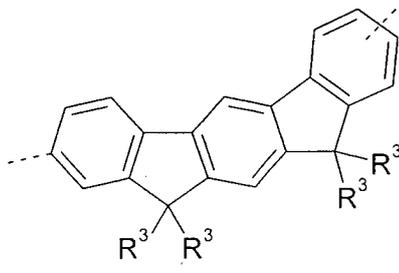
(Ic3)



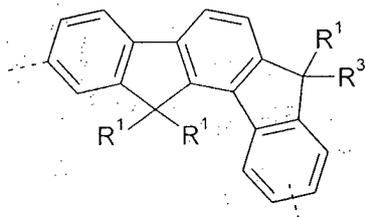
(Id1)



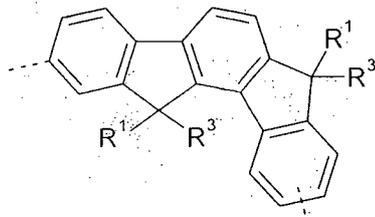
(Id2)



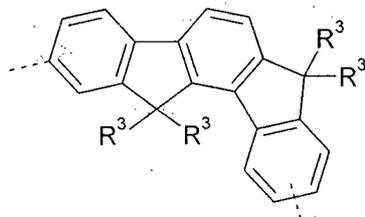
(Id3)



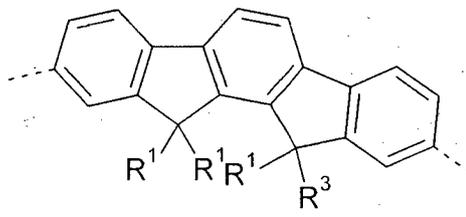
(Ie1)



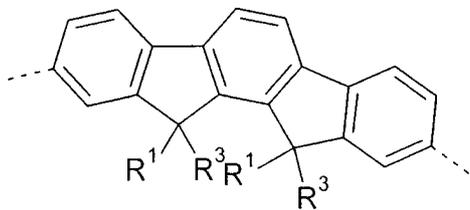
(Ie2)



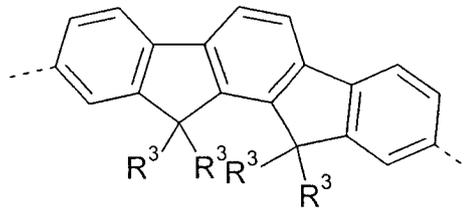
(Ie3)



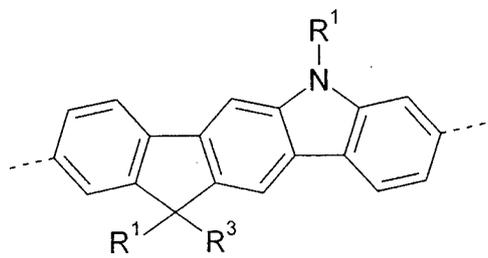
(If1)



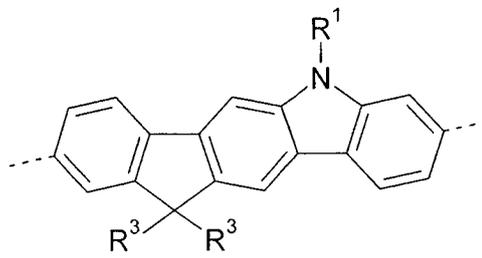
(If2)



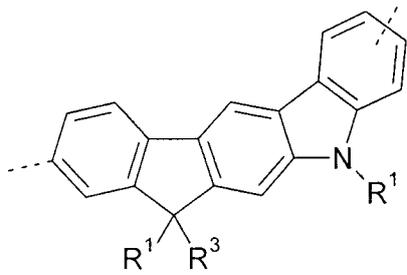
(If3)



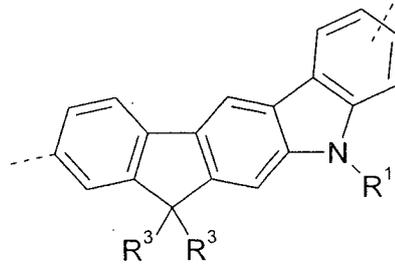
(Ig1)



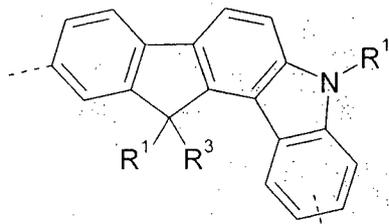
(Ig2)



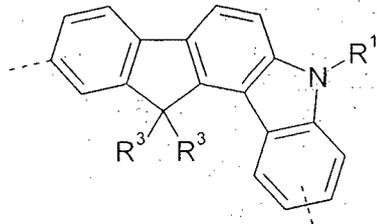
(lh1)



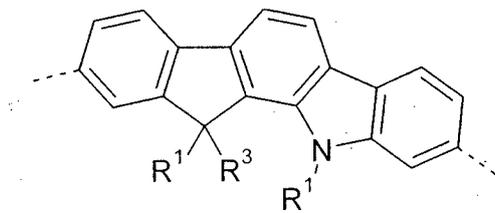
(lh2)



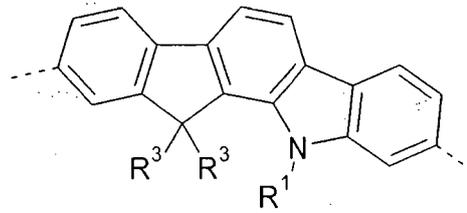
(li1)



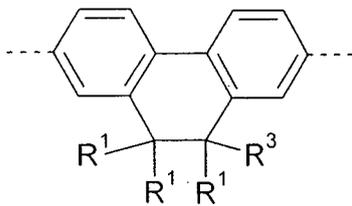
(li2)



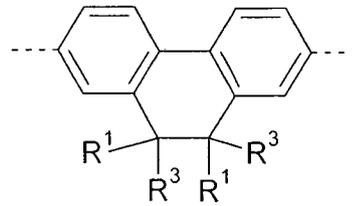
(lj1)



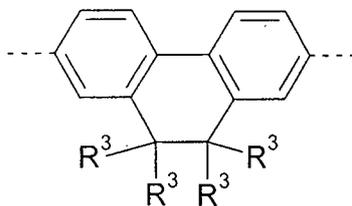
(lj2)



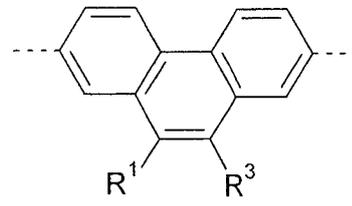
(lk1)



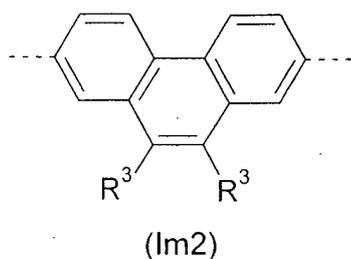
(lk2)



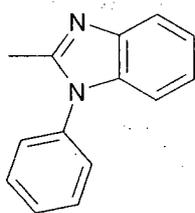
(lk3)



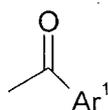
(lm1)



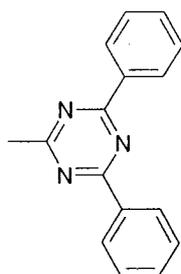
[0029] Besonders bevorzugte Struktureinheiten der Formel (I) sind die oben als bevorzugt abgebildeten Struktureinheiten der Formeln (Ia) bis (Im) bzw. die oben als besonders bevorzugt abgebildeten Struktureinheiten der Formeln (Ia1) bis (Im2) in denen R¹ Wasserstoff bedeutet und R³ ausgewählt ist aus den folgenden Struktureinheiten (IV) bis (VII):



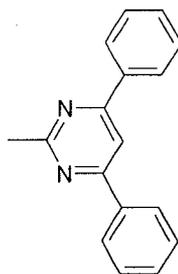
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

wobei Ar¹ in Formel (V), die in Bezug auf die Formel (I) angegebenen bedeutungen annehmen kann.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Polymer nicht nur eine Struktureinheit der Formel (I), sondern kann auch Kombinationen von verschiedenen Verbindungen der Formel (I) umfassen, d. h. das Polymer kann durch Copolymerisation mehrerer Struktureinheiten der Formel (I) erhalten werden.

[0031] Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Polymer neben den Struktureinheiten der Formel (I) noch weitere Struktureinheiten, die von denen der Formel (I) verschieden sind.

[0032] In dem erfindungsgemäßen Polymer beträgt der Anteil der Einheiten der Formel (I) 0,01 bis 100 mol%, vorzugsweise 0,1 bis 80 mol%, besonders bevorzugt 1 bis 70 mol% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 60 mol%, bezogen auf die Gesamtanzahl der Wiederholungseinheiten des Dendrimers, Oligomers oder Polymers.

[0033] Die erfindungsgemäßen Polymere können neben einer oder mehrerer Struktureinheiten der Formel (I) noch weitere Struktureinheiten enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in der WO 02/077060 A1 und in der WO 2005/014689 A2 offenbart und umfangreich aufgelistet sind. Diese werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Die weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den folgenden Klassen stammen:

Gruppe 1:	Einheiten, welche die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften der Polymere erhöhen;
Gruppe 2:	Einheiten, welche die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften der Polymere beeinflussen;
Gruppe 3:	Einheiten, die Kombinationen von Einzeleinheiten der Gruppe 1 und Gruppe 2 aufweisen;
Gruppe 4:	Einheiten, welche die Emissionscharakteristik insoweit verändern, dass Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz erhalten werden kann;
Gruppe 5:	Einheiten, welche den Übergang vom so genannten Singulett- zum Triplettzustand verbessern;
Gruppe 6:	Einheiten, welche die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen;
Gruppe 7:	Einheiten, welche typischerweise als Backbone verwendet werden;
Gruppe 8:	Einheiten, welche die Filmmorphologie und/oder die Rheologie der resultierenden Polymere beeinflussen.

[0034] Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere sind solche, bei denen mindestens eine Struktureinheit Lochtransporteigenschaften aufweist, d. h. die Einheiten aus der Gruppe 1 enthalten.

[0035] Struktureinheiten aus der Gruppe 1, die Lochinjektions- und/oder Lochtransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Triarylamin-, Benzidin-, Tetraaryl-para-phenylendiamin-, Triarylphosphin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Thianthren-, Dibenzo-para-dioxin-, Phenoxathiin-, Carbazol-, Azulen-, Thiophen-, Pyrrol- und Furanderivate und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit hoch liegendem HOMO (HOMO = höchstes besetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Arylamine und Heterocyclen zu einem HOMO im Polymer von mehr als $-5,8$ eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von mehr als $-5,5$ eV.

[0036] Struktureinheiten aus der Gruppe 2, die Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransporteigenschaften aufweisen, sind beispielsweise Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Oxadiazol-, Chinolin-, Chinoxalin-, Anthracen-, Benzanthracen-, Pyren-, Perylen-, Benzimidazol-, Triazin-, Keton-, Phosphinoxid- und Phenazinderivate, aber auch Triarylborane und weitere O-, S- oder N-haltige Heterocyclen mit niedrig liegendem LUMO (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Vorzugsweise führen diese Einheiten im Polymer zu einem LUMO von weniger als $-1,5$ eV (gegen Vakuumlevel), besonders bevorzugt von weniger als $-2,0$ eV.

[0037] Es kann bevorzugt sein, dass in den erfindungsgemäßen Polymeren Einheiten aus der Gruppe 3 enthalten sind, in denen Strukturen, welche die Lochmobilität und welche die Elektronenmobilität erhöhen (also Einheiten aus Gruppe 1 und 2), direkt aneinander gebunden sind oder Strukturen enthalten sind, die sowohl die Lochmobilität als auch die Elektronenmobilität erhöhen. Einige dieser Einheiten können als Emitter dienen und verschieben die Emissionsfarbe ins Grüne, Gelbe oder Rote. Ihre Verwendung eignet sich also beispielsweise für die Erzeugung anderer Emissionsfarben aus ursprünglich blau emittierenden Polymeren.

[0038] Struktureinheiten gemäß der Gruppe 4 sind solche, welche auch bei Raumtemperatur mit höher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können, also Elektrophosphoreszenz statt Elektrofluoreszenz zeigen, was häufig eine Steigerung der Energieeffizienz bewirkt. Hierfür eignen sich zunächst Verbindungen, welche Schweratome mit einer Ordnungszahl von mehr als 36 enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, welche d- oder f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. 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, wie sie z. B. in der WO 02/068435 A1, der WO 02/081488 A1, der EP 1239526 A2 und der WO 2004/026886 A2 beschrieben werden. Entsprechende Monomere werden in der WO 02/068435 A1 und in der WO 2005/042548 A1 beschrieben.

[0039] Struktureinheiten der Gruppe 5 sind solche, welche den Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand verbessern und welche, unterstützend zu den Strukturelementen der Gruppe 3 eingesetzt, die Phosphoreszenzeigenschaften dieser Strukturelemente verbessern. Hierfür kommen insbesondere Carbazol- und überbrückte Carbazoldimereinheiten in Frage, wie sie z. B. in der WO 2004/070772 A2 und der WO 2004/113468 A1

beschrieben werden. Weiterhin kommen hierfür Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, Silan-Derivate und ähnliche Verbindungen in Frage, wie sie z. B. in der WO 2005/040302 A1 beschrieben werden.

[0040] Struktureinheiten der Gruppe 6 sind neben den oben genannten solche, die mindestens noch eine weitere aromatische oder eine andere konjugierte Struktur aufweisen, welche nicht unter die o. g. Gruppen fallen, d. h. die die Ladungsträgermobilitäten nur wenig beeinflussen, die keine metallorganischen Komplexe sind oder die keinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Derartige Strukturelemente können die Emissionsfarbe der resultierenden Polymere beeinflussen. Je nach Einheit können sie daher auch als Emitter eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen oder auch Tolan-, Stilben- oder Bisstyrylarylderivate, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist dabei der Einbau von 1,4-Phenyl-, 1,4-Naphthyl-, 1,4- oder 9,10-Anthryl-, 1,6-, 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-, 4,4''-Bisstyryl-, Benzothiadiazol- und entsprechenden Sauerstoffderivaten, Chinoxalin-, Phenothiazin-, Phenoxazin-, Dihydrophenazin-, Bis(thiophenyl)arylen-, Oligo(thiophenyl)-, Phenazin-, Rubren-, Pentacen- oder Perylenderivaten, die vorzugsweise substituiert sind, oder vorzugsweise konjugierte Push-Pull-Systeme (Systeme, die mit Donor- und Akzeptorsubstituenten substituiert sind) oder Systeme wie Squarine oder Chinacridone, die vorzugsweise substituiert sind.

[0041] Struktureinheiten der Gruppe 7 sind Einheiten, die aromatische Strukturen mit 6 bis 40 C-Atomen beinhalten, welche typischerweise als Polymergrundgerüst (Backbone) verwendet werden. Dies sind beispielsweise 4,5-Dihydropyrenderivate, 4,5,9,10-Tetrahydropyrenderivate, Fluorenderivate, 9,9'-Spirobifluorenderivate, Phenanthrenderivate, 9,10-Dihydrophenanthrenderivate, 5,7-Dihydrodibenzo-oxepinderivate und cis- und trans-Indenofluorenderivate.

[0042] Struktureinheiten der Gruppe 8 sind solche, die die Filmmorphologie und/oder die Rheologie der Polymere beeinflussen, wie z. B. Siloxane, lange Alkylketten oder fluorierte Gruppen, aber auch besonders steife oder flexible Einheiten, wie z. B. flüssigkristallbildende Einheiten oder vernetzbare Gruppen.

[0043] Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polymere, die gleichzeitig neben einer oder mehrerer der Struktureinheiten der Formel (I) zusätzlich noch ein oder mehrere Einheiten ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 8 enthalten, die von den erfindungsgemäßen Struktureinheiten verschieden sind. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, dass gleichzeitig mehr als eine Struktureinheit aus einer Gruppe vorliegt.

[0044] Bevorzugt sind dabei erfindungsgemäß Polymere, die neben einer oder mehrerer der Struktureinheiten der Formel (I) noch Einheiten aus der Gruppe 7 enthalten, besonders bevorzugt mindestens 50 mol% dieser Einheiten, bezogen auf die Gesamtzahl der Struktureinheiten im Polymer.

[0045] Ebenfalls bevorzugt ist es, dass die erfindungsgemäßen Polymere Einheiten enthalten, die den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion verbessern, also Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2; besonders bevorzugt ist ein Anteil von 0,5 bis 30 mol% dieser Einheiten; ganz besonders bevorzugt ist ein Anteil von 1 bis 10 mol% dieser Einheiten.

[0046] Besonders bevorzugt ist es weiterhin, dass die erfindungsgemäßen Polymere Struktureinheiten aus der Gruppe 7 und Einheiten aus der Gruppe 1 und/oder 2 enthalten, insbesondere mindestens 50 mol% Einheiten aus der Gruppe 7 und 0,5 bis 30 mol% Einheiten aus der Gruppe 1.

[0047] Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere aus Struktureinheiten der Formel (I) oder Copolymere. Die erfindungsgemäßen Polymere können linear, verzweigt oder vernetzt sein. Erfindungsgemäße Copolymere können dabei neben einer oder mehreren Struktureinheiten der Formel (I), potentiell eine oder mehrere weitere Strukturen aus den oben aufgeführten Gruppen 1 bis 8 besitzen.

[0048] Die erfindungsgemäßen Copolymere können statistische, alternierende oder blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Wie Copolymere mit blockartigen Strukturen erhalten werden können und welche weiteren Strukturelemente dafür besonders bevorzugt sind, ist beispielsweise ausführlich in der WO 2005/014688 A2 beschrieben. Diese ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung. Ebenso sei an dieser Stelle nochmals hervorgehoben, dass das Polymer auch dendritische Strukturen haben kann.

[0049] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hohe Lebensdauern, hohe Effizienzen und gute Farbkoordinaten auf.

[0050] Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einer oder mehreren Monomersorten hergestellt, von denen mindestens ein Monomer im Polymer zu Struktureinheiten der Formel (I) führt. Geeignete Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignete und bevorzugte Polymerisationsreaktionen, die zu C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen führen, sind folgende:

- (A) SUZUKI-Polymerisation;
- (B) YAMAMOTO-Polymerisation;
- (C) STILLE-Polymerisation;
- (D) HECK-Polymerisation;
- (E) NEGISHI-Polymerisation;
- (F) SONOGASHIRA-Polymerisation;
- (G) HIYAMA-Polymerisation; und
- (H) HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation.

[0051] Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, beispielsweise in der WO 03/048225 A2, der WO 2004/037887 A2 und der WO 2004/037887 A2 im Detail beschrieben.

[0052] Die C-C-Verknüpfungen sind vorzugsweise ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung und der STILLE-Kupplung; die C-N-Verknüpfung ist vorzugsweise eine Kupplung gemäß HARTWIG-BUCHWALD.

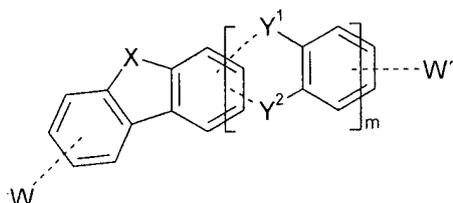
[0053] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sie durch Polymerisation gemäß SUZUKI, Polymerisation gemäß YAMAMOTO, Polymerisation gemäß STILLE oder Polymerisation gemäß HARTWIG-BUCHWALD hergestellt werden.

[0054] Die erfindungsgemäßen Dendrimere können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren oder in Analogie dazu hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind in der Literatur beschrieben, wie z. B. in Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6, WO 02/067343 A1 und WO 2005/026144 A1.

[0055] Die Synthese der oben beschriebenen Einheiten aus der Gruppe 1 bis 8 sowie der weiteren emitierenden Einheiten ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur, z. B. in der WO 2005/014689 A2, der WO 2005/030827 A1 und WO 2005/030828 A1, beschrieben. Diese Dokumente und die darin zitierte Literatur sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

[0056] Zur Synthese der erfindungsgemäßen Polymere werden die entsprechenden Monomere benötigt. Monomere, die in den erfindungsgemäßen Polymeren zu Struktureinheiten der Formel (I) führen sind Verbindungen, die entsprechend substituiert sind und an zwei Positionen geeignete Funktionalitäten aufweisen, die es erlauben, diese Monomereinheit in das Polymer einzubauen. Diese Monomere sind neu und daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0057] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch Verbindungen der folgenden Formel (VIII):



(VIII)

wobei die verwendeten Symbole die folgende Bedeutung haben:

W und W' sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, die aus Halogen, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R⁴, B(OR⁴)₂ und Sn(R⁴)₃ besteht, wobei R⁴ bei jedem Auftreten unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen und einem

aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 Ringatomen besteht, und wobei zwei oder mehrere Reste R^4 auch miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden können; und wobei X, Y^1 , Y^2 und m dieselben Bedeutungen haben wie in den Struktureinheiten der Formel (I). Die in der vorliegenden Erfindung bevorzugten und besonders bevorzugten Ausführungsformen der Struktureinheiten der Formel (I) stellen auch erfindungsgemäß bevorzugte und besonders bevorzugte Ausführungsformen für die Verbindungen der Formel (VIII) dar.

[0058] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind W und W' unabhängig voneinander ausgewählt aus Br, I und $B(OR^2)_2$. Ganz besonders bevorzugt ist Br.

[0059] Unter Halogen versteht man in der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom oder Iod, wobei Chlor, Brom und Iod bevorzugt sind, und Brom und Iod besonders bevorzugt sind.

[0060] Unter dem Begriff „aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen“ wird in der vorliegenden Erfindung ein gesättigter oder ungesättigter, nicht aromatischer Kohlenwasserstoffrest verstanden, der linear, verzweigt oder cyclisch sein kann. Ein oder mehrere Kohlenstoffatome können durch O, N oder S ersetzt sein. Zudem kann ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt sein. Beispiele solcher Verbindungen schließen die Folgenden ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl und Octinyl, wobei Methyl, Ethyl, i-Propyl und i-Butyl besonders bevorzugt sind.

[0061] Unter dem Begriff „aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 20 Ringatomen“ versteht man in der vorliegenden Erfindung ein aromatisches Ringsystem mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 Ringatomen, wobei ein oder mehrere der Ringatome ein Heteroatom, ausgewählt aus N, O oder S, sein sollen, und die anderen Kohlenstoffatome sind. Es soll unter diesen Definitionen im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit ($< 10\%$ der von H verschiedenen Atome, vorzugsweise $< 5\%$ der von H verschiedenen Atome), wie beispielsweise C (sp^3 -hybridisiert), N, O, Si, P, S, Ge (z. B.: CR_2 , C=O, NR, O, SiR_2 , P=O, S und GeR_2 , wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus H, einer C_{1-40} -Alkylgruppe, einer C_{2-40} -Alkenylgruppe, einer C_{2-40} -Alkinylgruppe, einer optional substituierten C_{6-40} -Arylgruppe und einer optional substituierten 5- bis 25-gliedrigen Heteroarylgruppe besteht) unterbrochen sein können. Zudem können sie auch monocyclisch oder polycyclisch sein, d. h. sie können einen Ring (z. B. Phenyl) oder zwei oder mehrere Ringe aufweisen, welche auch kondensiert (z. B. Naphthyl) oder kovalent verknüpft sein können (z. B. Biphenyl), oder eine Kombination von kondensierten und verknüpften Ringen beinhalten. Bevorzugt sind vollständig konjugierte Arylgruppen.

[0062] Es kann außerdem bevorzugt sein, die erfindungsgemäßen Polymere nicht als Reinsubstanz, sondern Mischung (auch als Blend bezeichnet) zusammen mit weiteren beliebigen polymeren, oligomeren, dendritischen oder niedermolekularen Substanzen zu verwenden. Diese können z. B. die elektronischen Eigenschaften verbessern oder selber emittieren.

[0063] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Polymermischung, die ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, sowie eine oder mehrere weitere polymere, oligomere, dendritische oder niedermolekulare Substanzen enthält.

[0064] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass eine Mischung ein erfindungsgemäßes Polymer und eine niedermolekulare Substanz enthält. Vorzugsweise ist die niedermolekulare Substanz ein Triplett-Emitter.

[0065] In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, dass das Polymer, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, zusammen mit einer emittierenden Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird. In diesem Fall wird das Polymer vorzugsweise in Kombination mit einem oder mehreren phosphoreszierenden Materialien (Triplett-Emitter) eingesetzt. Unter Phosphoreszenz im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird die Lumineszenz aus einem angeregten Zustand mit höherer Spinnultiplizität verstanden, also einem Spinzustand > 1 , insbesondere aus einem angeregten Triplettzustand oder aus einem MLCT-Mischzustand. Die Mischung aus dem erfindungsgemäßen Polymer bzw. der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsform und der emittierenden Verbindung enthält dann zwischen 99 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und

60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 97 und 70 Gew.-%, insbesondere zwischen 95 und 75 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymers bzw. der oben aufgeführten bevorzugten Ausführungsform bezogen auf die Gesamtmischung aus Emmitter und Matrixmaterial. Entsprechend enthält die Mischung bis 99 Gew.-%, vorzugsweise bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 30 Gew.-% und insbesondere bis 25 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emmitter und Matrixmaterial.

[0066] Darüber hinaus enthält die Mischung im Fall von grünen Triplet-Emittern mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% und insbesondere mindestens 5 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung aus Emmitter und Matrixmaterial.

[0067] In der oben genannten Ausführungsform, bei der das Polymer, das Struktureinheiten der Formel (I) enthält, zusammen mit einer emittierenden Verbindung in einer emittierenden Schicht eingesetzt wird, kann der Anteil der emittierenden Verbindung aber auch deutlich niedriger sein. Insbesondere im Fall von roten Triplet-Emittern enthält die Mischung vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung, jedoch vorzugsweise weniger als 6 Gew.-% des Emitters bezogen auf die Gesamtmischung.

[0068] Als phosphoreszierende Verbindungen eignen sich insbesondere Verbindungen, die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittieren und außerdem mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthalten.

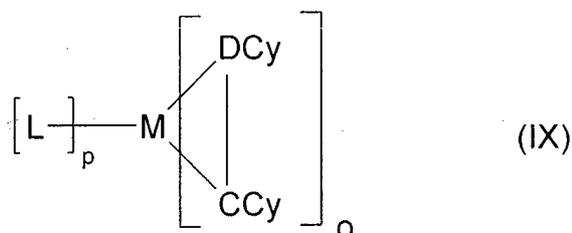
[0069] Beispiele der oben beschriebenen Emmitter können den Anmeldungen WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 05/033244 und DE 10 2008 015 526 entnommen werden. Generell eignen sich alle phosphoreszierenden Komplexe, wie sie gemäß dem Stand der Technik für phosphoreszierende OLEDs verwendet werden und wie sie dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Elektrolumineszenz bekannt sind, und der Fachmann kann ohne erfinderisches Zutun weitere phosphoreszierende Komplexe verwenden.

[0070] Die Emmitterverbindung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung vorzugsweise ein grün emittierender Triplet-Emitter. Ebenso kann es sich bei dem Triplet-Emitter um einen blauen oder roten Triplet-Emitter handeln.

[0071] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst der Triplet-Emitter vorzugsweise eine metallorganische Verbindungseinheit. Die metallorganische Verbindungseinheit ist vorzugsweise eine metallorganische Koordinationsverbindung. Unter einer metallorganischen Koordinationsverbindung versteht man in der vorliegenden Anmeldung eine Verbindung mit einem Metallatom oder -ion im Zentrum der Verbindung umgeben von einer organischen Verbindung als Ligand. Eine metallorganische Koordinationsverbindung ist zudem dadurch charakterisiert, dass mindestens ein Kohlenstoffatom des Ligands über eine Koordinationsbindung an das Zentralmetall bindet. Weiterhin bevorzugt handelt es sich um elektrisch neutrale Triplet-Emitter.

[0072] Bevorzugt enthalten die Triplet-Emitter nur chelatisierende Liganden, d. h. Liganden, die über mindestens zwei Bindungsstellen an das Metall koordinieren; besonders bevorzugt ist die Verwendung von zwei oder drei zweizähligen Liganden, die gleich oder verschieden sein können. Die Bevorzugung chelatisierender Liganden lässt sich durch die höhere Stabilität von Chelatkomplexen begründen.

[0073] Dabei weist der Triplet-Emitter vorzugsweise eine Struktur gemäß Formel (IX) auf:



wobei für die verwendeten Symbole und Indices gilt:

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Hauptgruppenmetall, Übergangsmetall oder Lanthanoid mit der Ordnungszahl > 36;

DCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, also ein Atom mit einem freien Elektronenpaar, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R⁵ tragen kann; die

Gruppen DCy und CCy sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden und können über die Reste R⁵ bzw. R⁶ noch weitere Verknüpfungen miteinander aufweisen;

CCy ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die einen oder mehrere Substituenten R⁵ tragen kann;

L ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein zweizählig chelatisierender Ligand, bevorzugt ein monoanionischer, zweizählig chelatisierender Ligand;

R⁵ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch C=O, C=S, C=Se, C=NR⁶, -R⁶C=CR⁶-, -C≡C-, -O-, -S-, -NR⁶-, Si(R⁶)₂ oder -CONR⁶- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN, NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 40 aromatischen Ringatomen, das durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R⁵ substituiert sein kann; dabei können mehrere Substituenten R⁵, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen;

R⁶ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 C-Atomen;

o ist bei jedem Auftreten 1, 2 oder 3, vorzugsweise 2 oder 3, besonders bevorzugt 3;

p ist bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

[0074] Bevorzugt sind ebenfalls mehrkernige Triplett-Emitter und Metall-Cluster, deren gemeinsames Merkmal mehr als ein metallisches Zentrum ist.

[0075] Die Einheiten gemäß Formel (IX) können symmetrisch oder unsymmetrisch aufgebaut sein.

[0076] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Einheiten gemäß Formel (IX) symmetrisch aufgebaut. Diese Bevorzugung ist aus der leichteren synthetischen Zugänglichkeit der Verbindungen zu begründen. So kann es sich bei Einheiten gemäß Formel (IX) vorzugsweise um homoleptische Metallkomplexe handeln, also Metallkomplexe, die nur eine Art Liganden aufweisen.

[0077] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Einheiten gemäß Formel (IX) unsymmetrisch aufgebaut. Dies kann bei den Emissionseigenschaften Vorteile bieten, wenn die Emission nur aus einem der Liganden kommt. So kann es sich bei Einheiten gemäß Formel (IX) vorzugsweise um heteroleptische Komplexe handeln, also Metallkomplexe, die mehr als einen unterschiedlichen Liganden aufweisen.

[0078] Bevorzugte Metalle M sind ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit einer Ordnungszahl > 36; besonders bevorzugte Metalle M sind ausgewählt aus der Gruppe der Übergangsmetalle mit einer Ordnungszahl > 50. Vorzugsweise ist die Emitterverbindung ein Metallkomplex umfassend ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Übergangsmetallen, den seltenen Erden, den Lanthanoiden und den Actinoiden, vorzugsweise Ir, Ru, Os, Eu, Au, Pt, Cu, Zn, Mo, W, Rh, Pd und Ag, besonders bevorzugt Ir.

[0079] Des Weiteren bevorzugt ist, dass der organische Ligand ein Chelatligand ist. Unter einem Chelatligand versteht man einen zwei- oder mehrzähligen Ligand, der entsprechend über zwei oder mehr Atome an das Zentralmetall binden kann.

[0080] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es bevorzugt, dass eine Mischung ein erfindungsgemäßes Polymer, einen Triplett-emitter, der entweder im erfindungsgemäßen Polymer enthalten oder wie in den vorgenannten Ausführungsformen als niedermolekulare Substanz beigemischt ist, und weitere niedermolekulare Substanzen enthält. Diese niedermolekularen Substanzen können über die gleichen Funktionalitäten verfügen wie sie für mögliche Bausteine in den Gruppen 1 bis 8 genannt wurden.

[0081] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Lösungen und Formulierungen aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polymeren oder Elends in einem oder mehreren Lösungsmitteln. Wie solche Lösungen hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der WO 02/072714 A1, der WO 03/019694 A2 und der darin zitierten Literatur beschrieben.

[0082] Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisole, Xylol, Methylbenzoat, Dimethylanisole, Mesitylene, Tetralin, Veratrole und Tetrahydrofuran oder Mischungen davon.

[0083] Diese Lösungen können verwendet werden, um dünne Polymerschichten herzustellen, zum Beispiel durch Flächenbeschichtungsverfahren (z. B. Spin-coating) oder durch Druckverfahren (z. B. InkJet Printing).

[0084] Polymere, die Struktureinheiten der Formel (I) enthalten, welche eine oder mehrere polymerisierbare und damit vernetzbare Gruppen enthalten, eignen sich besonders zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von strukturierten Beschichtungen, z. B. durch thermische oder lichtinduzierte in-situ-Polymerisation und in-situ-Vernetzung, wie beispielsweise in-situ-UV-Photopolymerisation oder Photopatterning. Besonders bevorzugt für solche Anwendungen sind erfindungsgemäße Polymere mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen, ausgewählt aus Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Epoxy und Oxetan. Dabei können sowohl entsprechende Polymere in Reinsubstanz verwendet werden, es können aber auch Formulierungen oder Elends dieser Polymere wie oben beschrieben verwendet werden. Diese können mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln verwendet werden. Geeignete Materialien, Verfahren und Vorrichtungen für die oben beschriebenen Methoden sind z. B. in der WO 2005/083812 A2 beschrieben. Mögliche Bindemittel sind beispielsweise Polystyrol, Polycarbonat, Polyacrylat, Polyvinylbutyral und ähnliche, optoelektronisch neutrale Polymere.

[0085] Die erfindungsgemäßen Polymere, Mischungen und Formulierungen können in elektronischen oder elektrooptischen Vorrichtungen bzw. zu deren Herstellung verwendet werden.

[0086] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere, Mischungen und Formulierungen in elektronischen oder elektrooptischen Vorrichtungen, vorzugsweise in organischen bzw. polymeren organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Dünnschichttransistoren (TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser), organischen photovoltaischen (OPV) Elementen oder Vorrichtungen oder organischen Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt in organischen bzw. polymeren organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), insbesondere in polymeren organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (PLED).

[0087] Wie OLEDs bzw. PLEDs hergestellt werden können, ist dem Fachmann bekannt und wird beispielsweise als allgemeines Verfahren ausführlich in der WO 2004/070772 A2 beschrieben, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist.

[0088] Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in derart hergestellten PLEDs oder Displays.

[0089] Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Materialien, die in einer oder als aktive Schicht 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).

[0090] Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere oder Elends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

[0091] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner elektronische oder optoelektronische Bauteile, vorzugsweise organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Dünnschichttransistoren (TFTs), organische Solarzellen (O-SCs), organische Laserdioden (O-Laser), organische photovoltaische (OPV) Elemente oder Vorrichtungen oder organische Photorezeptoren (OPCs), besonders bevorzugt organische bzw. polymere organische Leuchtdioden, insbesondere polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, 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, eine Ladungstransportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

[0092] Im vorliegenden Anmeldungstext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird hauptsächlich auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere 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 die weiteren, oben beschriebenen Verwendungen in anderen elektronischen Vorrichtungen zu benutzen.

[0093] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken. Insbesondere sind die darin beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der dem betreffenden Beispiel zu Grunde 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.

Beispiele

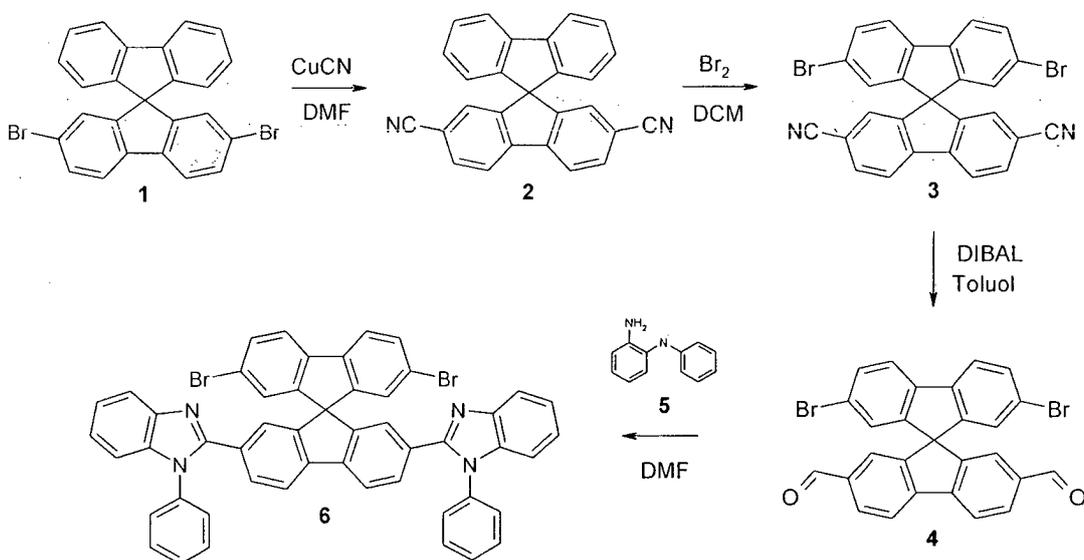
[0094] Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte 1, 5, 7 und 12 und die Lösungsmittel sind kommerziell erhältlich.

A) Herstellung der Monomere; Beispiele 1 und 2

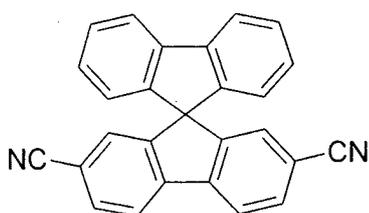
Beispiel 1

Herstellung von Verbindung 6 (M1)

[0095] Die Verbindung 6 wird wie folgt hergestellt:

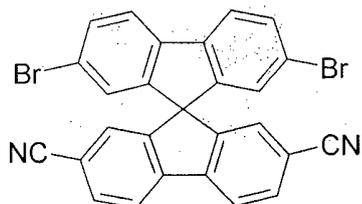


1.1 Verbindung 2



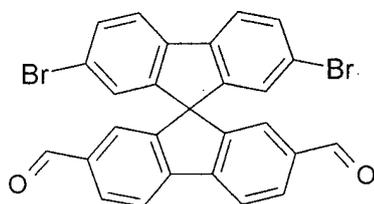
[0096] 56,6 g (0,6 mol) Kupfer-(I)-cyanid wird zu einer Lösung von 100,9 g (0,2 mol) Verbindung 1 in 800 ml Dimethylformamid (DMF) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei 140°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend auf 1000 ml 26%ige wässriges NH₄OH gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit 10%igem wässrigem NH₄OH, Wasser und Methanol gewaschen und ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 65,6 g (0,2 mol, 84%).

1.2 Verbindung 3



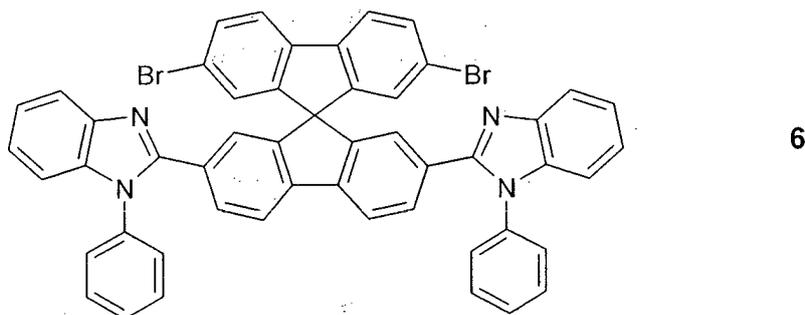
[0097] 475 ml einer wässrigen 0,9 M Na_2CO_3 -Lösung werden zu einer Lösung von 65 g (0,2 mol) Verbindung 2 in 675 ml Dichlormethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 60°C erwärmt und 70 ml (1,4 mol) Brom werden langsam zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 6 Stunden bei 60°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit gesättigter wässriger Na_2SO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 79,9 g (0,15 mol, 85%).

1.3 Verbindung 4



[0098] Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 79,7 g (0,15 mol) Verbindung 3 in 900 ml Toluol werden 320 ml (0,32 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 0°C gekühlt, und 700 ml von einer 32%igen wässrigen Salzsäure-Lösung werden tropfenweise zugegeben. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 58,0 g (0,11 mol, 72%).

1.4 Verbindung 6

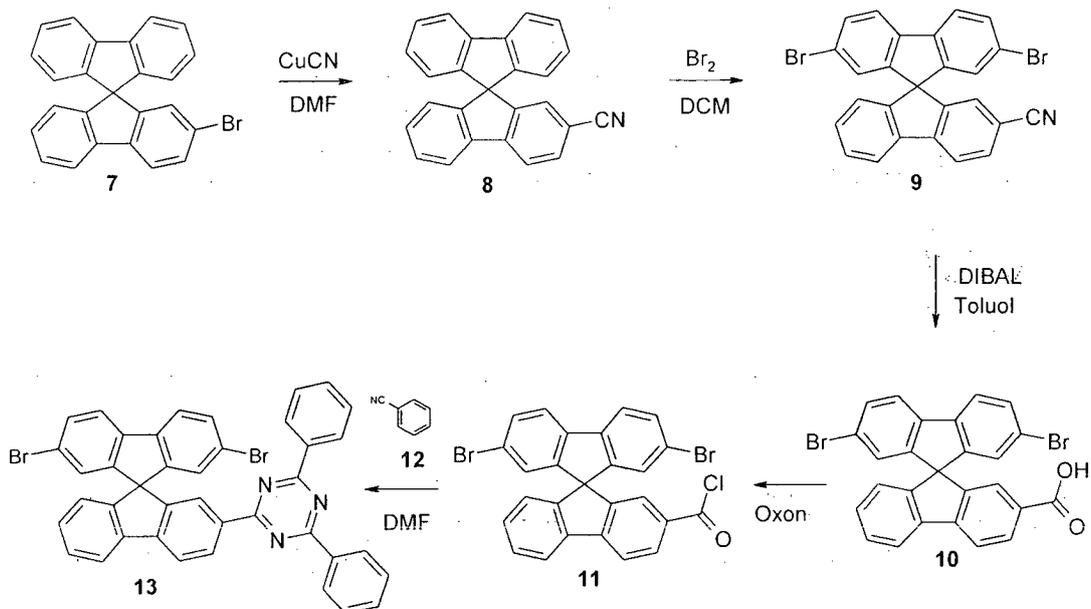


[0099] Zu einer Lösung aus 10,4 g (56,3 mmol) N-phenyl-o-phenylendiamin 5 in 100 ml DMF werden 3,4 ml Wasser, 13,6 g (0,26 mol) Verbindung 4 und 20,5 g (0,33 mol) Oxon gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter starkem Rühren auf 250 ml einer K_2CO_3 -Lösung gegossen. Die resultierende Mischung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Der Feststoff wird aus Heptan/Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 4,5 g (0,05 mol, 21%).

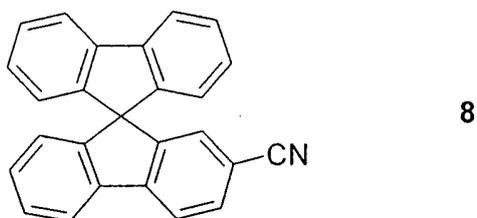
Beispiel 2

Herstellung von Verbindung 13 (M2)

[0100] Die Verbindung 13 wird wie folgt hergestellt:

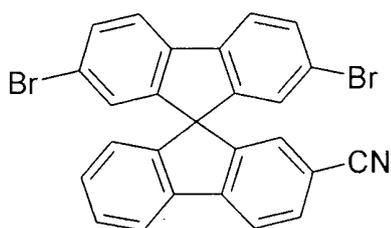


2.1 Verbindung 8



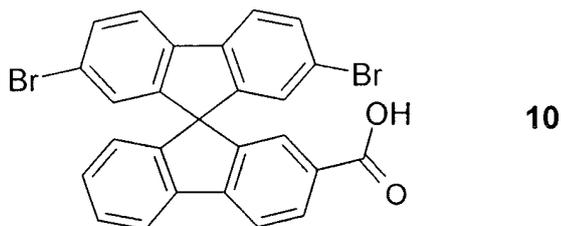
[0101] 30,3 (0,3 mol) Kupfer(I)-cyanid wird zu einer Lösung von 45,0 g (0,1 mol) Verbindung 7 in 400 ml DMF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei 140°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend auf 500 ml 26%ige wässrige NH_4OH gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit 10%igem wässrigem NH_4OH , Wasser und Methanol gewaschen und ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 32,9 g (0,1 mol, 85%).

2.2 Verbindung 9



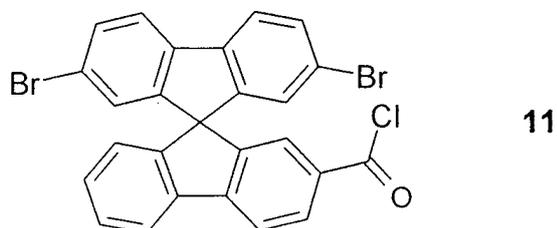
[0102] 800 ml einer wässrigen 1,0 M Na_2CO_3 -Lösung werden zu einer Lösung von 102,1 g (0,3 mol) Verbindung 8 in 1100 ml Dichlormethan (DCM) gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 60°C erwärmt und 114 ml (2,2 mol) Brom werden langsam zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 6 Stunden bei 60°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit gesättigter wässriger Na_2SO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingedunstet. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 73,7 g (0,15 mol, 49%).

2.3 Verbindung 10



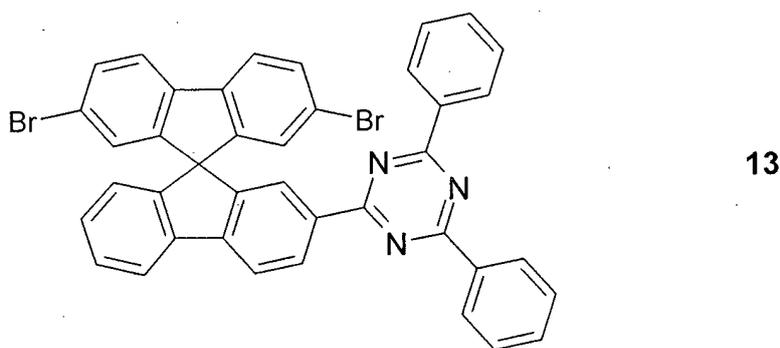
[0103] 89,6 g (0,18 mol) Verbindung 9 und 215 ml Natronlösung werden in 215 ml Ethanol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden unter Rückfluss und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck eingedampft und 400 ml Salzsäurelösung (5M) werden hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 54,3 g (0,10 mol, 58%).

2.4 Verbindung 11



[0104] Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 525 ml (7,24 mol) SOCl₂ werden 46,3 g (0,09 mol) Verbindung 10 zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss gerührt, unter vermindertem Druck eingedampft und ohne weitere Reinigung in die Folgereaktion eingesetzt. Die Ausbeute beträgt 45,2 g (0,08 mol, 94%).

2.5 Verbindung 13

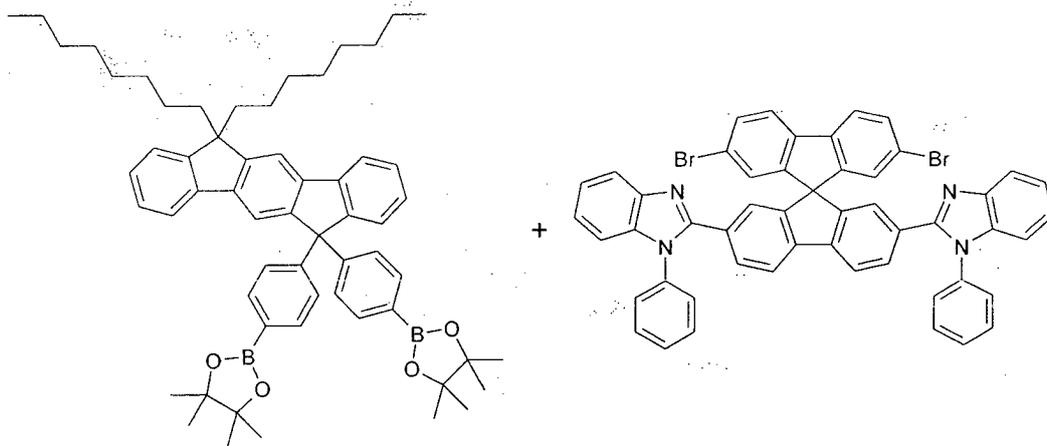


[0105] 47,9 g (0,09 mol) Verbindung 11, 19,3 ml (0,19 mol) Benzonitril 12, 1,9 ml (0,03 mol) SOCl₂, 11,9 g (0,09 mol) Al₂O₃ und 9,549 g (0,18 mol) NH₄Cl werden in 250 ml o-Dichlorbenzol vorgelegt und für 16 Stunden bei 100°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 3500 ml Ethanol gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Der Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 22,7 g (0,03 mol, 36%).

B) Herstellung der Polymere, Beispiele 3 bis 6

[0106] Die erfindungsgemäßen Polymere P1 bis P3 sowie das Vergleichspolymer V1 werden unter Verwendung der folgenden Monomere (Prozentangaben = mol%) durch SUZUKI-Kupplung gemäß der WO 03/048225 A2 synthetisiert.

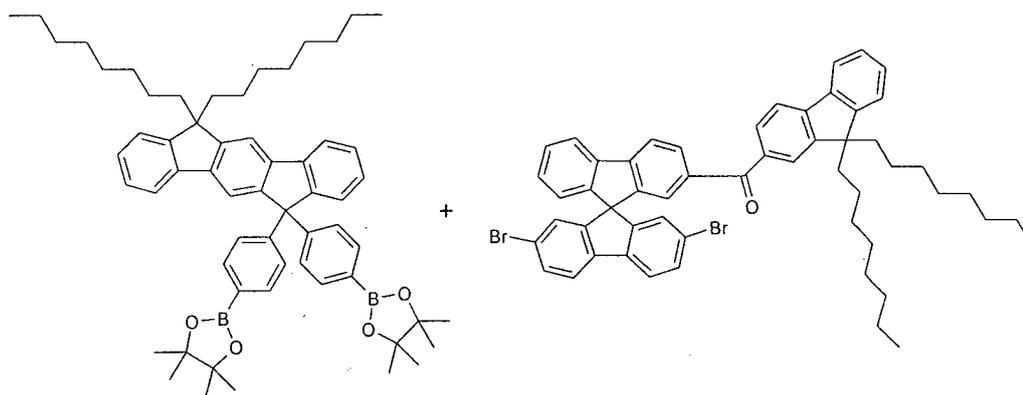
Beispiel 3 (Polymer P1)



50%

50%

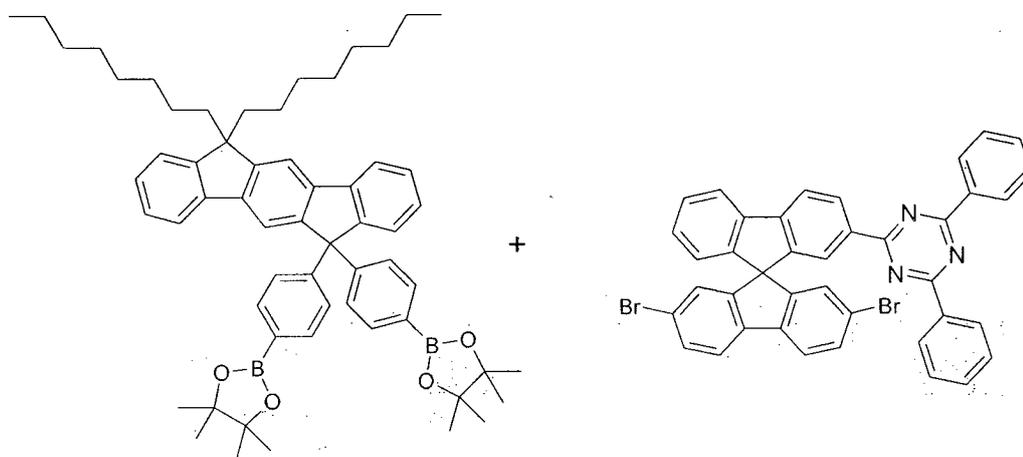
Beispiel 4 (Polymer P2)



50%

50%

Beispiel 5 (Polymer P3)



50%

50%

aus der Schicht zu entfernen, werden die Substrate für 10 Minuten bei 180°C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Danach werden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) zunächst 20 nm einer Interlayer (Konzentration Interlayer: 5 g/l, typischerweise ein lochdominiertes Polymer, hier HIL-012 von Merck) und dann 80 nm der Polymerschichten aus Toluollösungen aufgebracht. Beide Schichten werden bei 180°C mindestens 10 Minuten ausgeheizt. Danach wird die Ba/Al-Kathode im angegebenen Muster durch eine Aufdampfmaske aufgedampft (hochreine Metalle von Aldrich, besonders Barium 99,99% (Best-Nr. 474711); Aufdampfanlagen von Lesker o. a., typischer Vakuumlevel 5×10^{-6} mbar). Um vor allem die Kathode vor Luft und Luftfeuchtigkeit zu schützen, wird die Vorrichtung abschließend verkapselt und dann charakterisiert.

[0111] Dazu werden die Vorrichtungen in für die Substratgröße eigens angefertigte Halter eingespannt und mittels Federkontakten kontaktiert. Eine Photodiode mit Augenverlaufsfilter kann direkt auf den Messhalter aufgesetzt werden, um Einflüsse von Fremdlicht auszuschließen. Der typische Messaufbau ist in [Fig. 3](#) dargestellt.

[0112] Typischerweise werden die Spannungen von 0 bis max. 20 V in 0,2 V-Schritten erhöht und wieder erniedrigt. Für jeden Messpunkt wird der Strom durch die Vorrichtung sowie der erhaltene Photostrom von der Photodiode gemessen. Auf diese Art und Weise erhält man die IVL-Daten der Testvorrichtungen. Wichtige Kenngrößen sind die gemessene maximale Effizienz („Max. Eff.“ in cd/A) und die für 100 cd/m² benötigte Spannung.

[0113] Um außerdem die Farbe und das genaue Elektrolumineszenzspektrum der Testdevices zu kennen, wird nach der ersten Messung nochmals die für 100 cd/m² benötigte Spannung angelegt und die Photodiode durch einen Spektrum-Messkopf ersetzt. Dieser ist durch eine Lichtleitfaser mit einem Spektrometer (Ocean Optics) verbunden. Aus dem gemessenen Spektrum können die Farbkoordinaten (CIE: Commission Internationale de l'Eclairage, Normalbetrachter von 1931) abgeleitet werden.

[0114] Die lösungsprozessierten Vorrichtungen werden standardmäßig charakterisiert, die genannten OLED-Beispiele werden nicht optimiert.

[0115] Die Ergebnisse, die bei Verwendung der Polymeren P1 bis P3 sowie Vergleichspolymer V1 in PLEDs erhalten werden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse in der Vorrichtungskonfiguration der Figur 1

Beispiel	Polymer	Max. Eff [cd/A]	U@ 100 cd/m ² [V]	CIE [x/y]
7	V1	8,2	8,5	0,32/0,63
8	P1	20,3	5,9	0,34/0,62
9	P2	22,9	5,5	0,33/0,62
10	P3	24,2	5,3	0,33/0,62

[0116] Wie man aus den Ergebnissen erkennen kann, stellen die erfindungsgemäßen Polymeren P1 bis P3 in Bezug auf Betriebsspannung, und Effizienz eine deutliche Verbesserung gegenüber dem vergleichbaren Polymer gemäß dem Stand der Technik dar.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

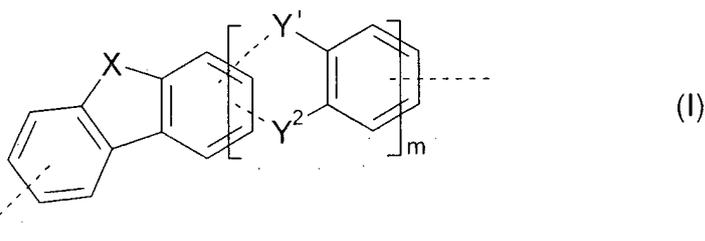
- WO 00/46321 A1 [0004]
- WO 03/020790 A2 [0004]
- WO 02/077060 A1 [0004, 0033]
- WO 2005/014689 A2 [0033, 0055]
- WO 02/068435 A1 [0038, 0038]
- WO 02/081488 A1 [0038]
- EP 1239526 A2 [0038]
- WO 2004/026886 A2 [0038]
- WO 2005/042548 A1 [0038]
- WO 2004/070772 A2 [0039, 0087]
- WO 2004/113468 A1 [0039]
- WO 2005/040302 A1 [0039]
- WO 2005/014688 A2 [0048]
- WO 03/048225 A2 [0051, 0106]
- WO 2004/037887 A2 [0051, 0051, 0107]
- WO 02/067343 A1 [0054]
- WO 2005/026144 A1 [0054]
- WO 2005/030827 A1 [0055]
- WO 2005/030828 A1 [0055]
- WO 00/70655 [0069]
- WO 01/41512 [0069]
- WO 02/02714 [0069]
- WO 02/15645 [0069]
- EP 1191613 [0069]
- EP 1191612 [0069]
- EP 1191614 [0069]
- WO 05/033244 [0069]
- DE 102008015526 [0069]
- WO 02/072714 A1 [0081]
- WO 03/019694 A2 [0081]
- WO 2005/083812 A2 [0084]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

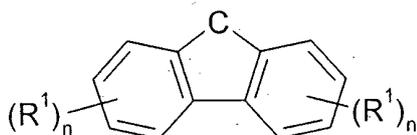
- M. Fischer und F. Vögtle (Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 885) [0025]
- Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", Reactive & Functional Polymers (1995), 26(1-3), 127-36 [0054]
- Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", Materials Science and Technology (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458 [0054]
- Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6 [0054]

Patentansprüche

1. Polymer, das mindestens eine Struktureinheit der folgenden Formel (I) enthält:



wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:
X ist ausgewählt aus $C(R^1)_2$, NR^1 , $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $CR^1=CR^1$ und



Y^1 und Y^2 sind jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus $C(R^1)_2$, NR^1 , $C(R^1)_2-C(R^1)_2$, $CR^1=CR^1$ und einer Einfachbindung, jedoch mit der Maßgabe, dass entweder Y^1 oder Y^2 eine Einfachbindung ist,
 m ist 0 oder 1,

R^1 ist jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus H, D, F, Cl, Br, I, $N(Ar^1)_2$, $C(=O)Ar^1$, $P(=O)Ar^1_2$, $S(=O)Ar^1$, $S(=O)_2Ar^1$, $CR^2=CR^2Ar^1$, ON, NO_2 , $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, OSO_2R^2 , einer geradkettigen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, einer verzweigten oder cyclischen Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $R^2C=CR^2$, $C\equiv C$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, C=O, C=S, C=Se, $C=NR^2$, $P(=O)(R^2)$, SO, SO_2 , NR^2 , O, S oder $CONR^2$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, eine Aryl-, Aryloxy-, Heteroaryl- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, welche auch durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein kann, wobei auch zwei oder mehrere Reste, vorzugsweise zwei benachbarte Reste, R^1 miteinander ein aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können oder einer Elektronen-Transport-Einheit R^3 , jedoch mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^1 einen Elektronen-Transport-Einheit R^3 ist,

Ar^1 ist bei jedem Auftreten jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus einer Aryl- oder Heteroarylgruppe oder einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem

R^2 ist jeweils unabhängig voneinander H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 C-Atomen, wobei zwei oder mehrere Reste R^2 auch miteinander ein Ringsystem bilden können

R^3 ist eine Elektronen-Transport-Einheit,

n ist jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4, und

wobei die gestrichelten Linien, die Bindungen zu den benachbarten Struktureinheiten im Polymer darstellen.

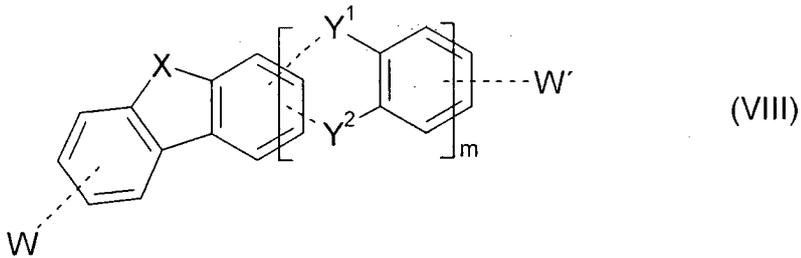
2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 eine Einheit ist, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Benzimidazol, Triazin, Pyrimidinen, Pyrazinen, Pyridazinen, Phenanthrolinen, Ketonen, Phosphinoxiden und deren Derivaten besteht.

3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es neben der Struktureinheiten der Formel (I) noch weitere Struktureinheiten enthält, die von denen der Formel (I) verschieden sind.

4. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Einheiten der Formel (I) 0,01 bis 100 mol% bezogen auf die Gesamtanzahl der Wiederholungseinheiten des Polymers beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es durch SUZUKI-, YAMAMOTO-, STILLE- oder HARTWIG-BUCHWALD-Polymerisation hergestellt wird.

6. Verbindungen der folgenden Formel (VIII):



wobei die verwendeten Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

W und W' sind unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt, die aus Halogen, O-Tosylat, O-Triflat, O-SO₂R⁴, B(OR⁴)₂ und Sn(R⁴)₃ besteht,

wobei R⁴ bei jedem Auftreten unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H, einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen und einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 20 Ringatomen besteht, und wobei zwei oder mehrere Reste R⁴ auch miteinander ein aliphatisches Ringsystem bilden können; und

wobei X, Y¹, Y² und m dieselbe Bedeutung haben wie in den Struktureinheiten der Formel (I) in Anspruch 1 oder 2.

7. Mischung aus einem oder mehreren Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 mit einer weiteren polymeren, oligomeren, dendritischen und/oder niedermolekularen Substanz.

8. Lösung oder Formulierung aus einem oder mehreren Polymeren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder einer Mischung nach Anspruch 7 in einem oder mehreren Lösungsmitteln.

9. Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 4, einer Mischung nach Anspruch 7 oder einer Lösung nach Anspruch 8 in elektronischen Vorrichtungen, vorzugsweise in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

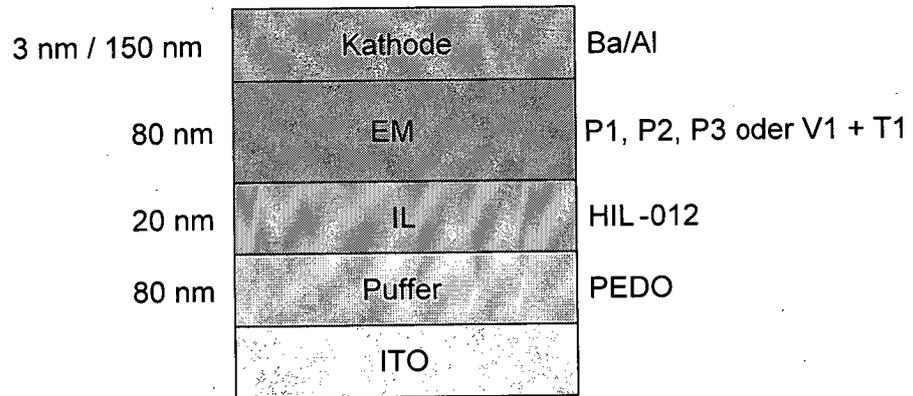
10. Organische elektronische Vorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder eine Mischung nach Anspruch 7 enthält.

11. Organische elektronische Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische bzw. polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLED, PLED), organische integrierte Schaltungen (O-IC), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET), organische Dünnschichttransistoren (OTFT), organische Solarzellen (O-SC), organische Laserdioden (O-Laser), organische photo-voltaische (OPV) Elemente oder Vorrichtungen oder organische Photorezeptoren (OPCs), vorzugsweise polymere organische Elektrolumineszenzvorrichtung (PLED), handelt.

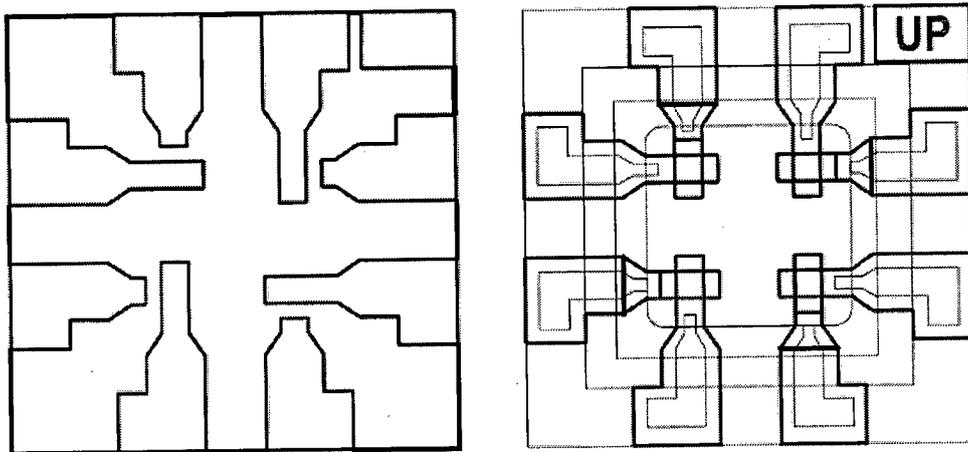
Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2



Figur 3

