

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2007 (14.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/065549 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/011028

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2006 (17.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 058 543.4
8. Dezember 2005 (08.12.2005) DE

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

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **HEIL, Holger** [DE/DE]; Weinbergstr. 49, 64285 Darmstadt (DE). **STOESSEL, Philipp** [DE/DE]; Sophienstrasse 30, 60487 Frankfurt/Main (DE). **FORTTE, Rocco** [DE/DE]; Laerchenstrasse 5, 65933 Frankfurt (DE). **PARHAM, Amir** [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, 65929 Frankfurt (DE). **VESTWEBER, Horst** [DE/DE]; Denkmalstrasse 6, 34630 Gilersberg-Winterscheid (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: ORGANISCHE ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the improvement of blue-emitting organic electroluminescent devices containing stilbenamine and materials for producing said electroluminescent devices.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung blau emittierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen enthaltend Stilbenamine und Materialien zur Herstellung dieser Elektrolumineszenzvorrichtungen.



WO 2007/065549 A1

Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen

Die vorliegende Erfindung betrifft organische Elektrolumineszenz-
vorrichtungen enthaltend Stilbenamine und Materialien zur Herstellung
5 dieser Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Der allgemeine Aufbau organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, die
zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind und
halbleitende organische Verbindungen enthalten, ist beispielsweise in
10 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 und WO 98/27136 beschrieben.

Allerdings zeigen diese Vorrichtungen immer noch erhebliche Probleme,
die für die Verwendung in hochwertigen Vollfarbdisplays einer dringenden
Verbesserung bedürfen. So ist insbesondere die operative Lebensdauer
15 bei blauer Emission immer noch nicht ausreichend, so dass bis dato nur
einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.

In JP 04-184892 werden Distilbenamine, Tristilbenamine und weitere
Stilbenderivate als emittierende Verbindungen für OLEDs beschrieben.
20 Diese Verbindungen werden in der emittierenden Schicht als Reinsubstanz
eingesetzt. Die Vorrichtungen mit den vorgeschlagenen Verbindungen
weisen selbst in optimierten Device-Strukturen mit optimierten Host-
materialien noch keine zufriedenstellenden Lebensdauern auf.

25 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, hierfür Verbesserungen
anzubieten, insbesondere Verbindungen mit verbesserter Lebensdauer bei
vergleichbar guten oder verbesserten tiefblauen Farbkoordinaten und bei
vergleichbar guter Effizienz.

30 Überraschend wurde gefunden, dass organische Elektrolumineszenz-
vorrichtungen, die Tristilbenamin-Derivate mit bestimmten – im Folgenden
aufgeführten – Substituenten in der emittierenden Schicht enthalten,
deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen.
Mit diesen Materialien können verbesserte Lebensdauern bei weiterhin
35 tiefblauer Emissionsfarbe und guter Effizienz erhalten werden. Dieses
Ergebnis ist insbesondere daher überraschend, da ähnlich substituierte

- 2 -

Emitter aus dem oben genannten Stand der Technik eine deutlich schlechtere Lebensdauer aufweisen. Diese Verbindungen und deren Verwendung in der emittierenden Schicht von OLEDs sind daher der Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5

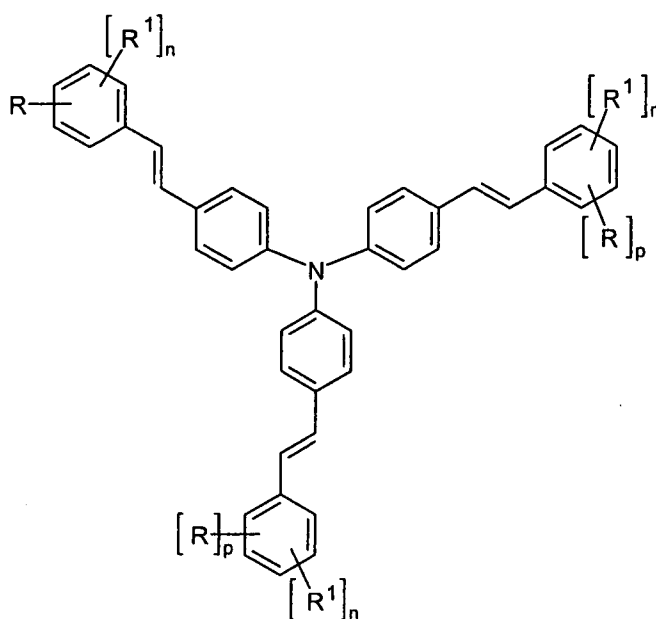
Gegenstand der Erfindung sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Anode, Kathode und mindestens eine organische Schicht, welche zur Emission von Licht befähigt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (1) enthält,

10

15

20

25



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

30

35

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, OCF₃, Si(R²)₃, B(OR²)₂ oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 4 bis 10 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², -O-, -S-, -N(R²)- oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können; wenn R

- 3 -

für eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe steht, kann R auch zwei Bindungen zur Phenylgruppe aufweisen und dadurch ein cyclisches, kondensiertes Ringsystem aufbauen;

5 R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, I, CN, Si(R²)₃, N(R²)₂, B(OR²)₂, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R² substituirt sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², -O-, -S-, -N(R²)- oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können, oder ein aromatisches oder hetero-
10 aromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R² substituirt sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R² substituirt sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; dabei können auch zwei oder mehrere Substituenten R¹ miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;

25 R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der aliphatisch, aromatisch oder eine Kombination aus aliphatisch und aromatisch sein kann und in dem auch einzelne H-Atome durch Fluor ersetzt sein können; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R² miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches
30 Ringsystem bilden;

n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4;

35 p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

- 4 -

Unter einer cyclischen Alkylgruppe im Sinne dieser Erfindung werden sowohl monocyclische wie auch bi- und polycyclische Alkylgruppen verstanden.

5 Unter einer Arylgruppe bzw. einer Heteroarylgruppe im Sinne dieser Erfindung wird eine aromatische Gruppe bzw. heteroaromatische Gruppe mit einem gemeinsamen aromatischen π -Elektronensystem verstanden. Dies kann im Sinne dieser Erfindung ein einfacher Homo- oder Hetero-
10 cyclus sein, beispielsweise Benzol, Pyridin, Thiophen, etc., oder es kann ein kondensiertes aromatisches Ringsystem sein, in dem mindestens zwei aromatische oder heteroaromatische Ringe, beispielsweise Benzolringe, miteinander „verschmolzen“, d. h. durch Anellierung einander
15 ankondensiert sind, also mindestens eine gemeinsame Kante und dadurch auch ein gemeinsames aromatisches π -Elektronensystem aufweisen. Diese Aryl- oder Heteroarylgruppen können substituiert oder unsubstituiert sein; ebenso können gegebenenfalls vorhandene Substituenten weitere
20 Ringsysteme bilden. So sind beispielsweise Systeme wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, etc. als Arylgruppen und Chinolin, Acridin, Benzothiophen, Carbazol, etc. als Heteroarylgruppen im Sinne dieser Erfindung zu sehen, während beispielsweise Biphenyl, Fluoren, Spiro-
25 bifluoren, etc. keine Arylgruppen darstellen, da es sich hierbei um separate aromatische π -Elektronensysteme handelt.

Ein aromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 6 bis 30
25 C-Atome im Ringsystem. Ein heteroaromatisches Ringsystem im Sinne dieser Erfindung enthält 2 bis 30 C-Atome und mindestens ein Heteroatom im Ringsystem, mit der Maßgabe, dass die Summe aus C-Atomen und Heteroatomen mindestens 5 ergibt. Die Heteroatome sind bevorzugt ausgewählt aus N, O und/oder S. Unter einem aromatischen oder hetero-
30 aromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur Aryl- oder Heteroarylgruppen enthält, sondern in dem auch mehrere Aryl- oder Heteroarylgruppen durch eine kurze, nicht-aromatische Einheit (weniger als 10 % der von H verschiedenen Atome, bevorzugt weniger als 5 % der von H
35 verschiedenen Atome), wie z. B. ein sp^3 hybridisiertes C-, N- oder O-Atom, unterbrochen sein können. So sollen beispielsweise auch Systeme wie

- 5 -

9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylammin, Diarylether, etc. als aromatische Ringsysteme im Sinne dieser Erfindung verstanden werden. Dabei kann ein Teil des aromatischen oder heteroaromatischen Ring-

5 systems auch eine kondensierte Gruppe sein.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁- bis C₄₀-Alkylgruppe, in der auch einzelne H-Atome oder CH₂-Gruppen durch die oben genannten Gruppen substituiert sein können, besonders bevorzugt die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl,

10 2-Methylbutyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, Cycloheptyl, n-Octyl, Cyclooctyl, 2-Ethylhexyl, Adamantyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Heptenyl, Cycloheptenyl, Octenyl, Cyclooctenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl,

15 Hexinyl oder Octinyl verstanden. Unter einer C₁- bis C₄₀-Alkoxygruppe werden besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy oder 2-Methylbutoxy verstanden. Unter einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 1 bis 30 aromatischen Ringatomen, welches noch jeweils mit den oben

20 genannten Resten R¹ bzw. R² substituiert sein kann und welches über beliebige Positionen am Aromaten bzw. Heteroaromaten verknüpft sein kann, werden insbesondere Gruppen verstanden, die abgeleitet sind von Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Perylen, Fluoranthen, Tetracen, Pentacen, Benzpyren, Biphenyl, Biphenylen,

25 Terphenyl, Terphenylen, Fluoren, Spirobifluoren, Truxen, Isotruxen, Dihydrophenanthren, Dihdropyren, Tetrahydropyren, cis- oder trans-Indenofluoren, Furan, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Thiophen, Benzothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Pyrrol, Indol, Isoindol, Carbazol, Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Acridin,

30 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,

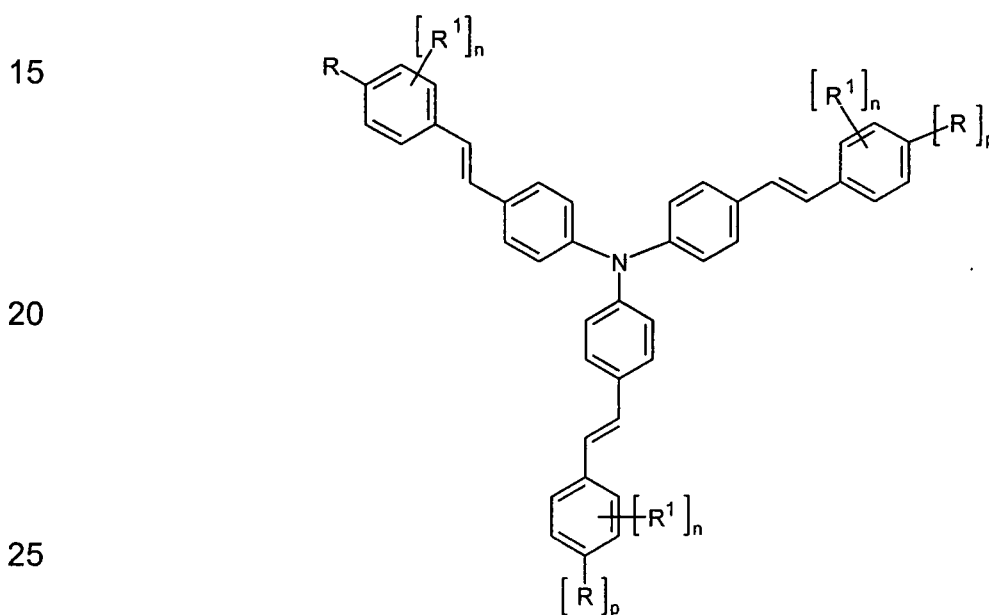
35 Pyridazin, Benzopyridazin, Pyrimidin, Benzpyrimidin, Chinoxalin, Pyrazin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthrolin,

- 6 -

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,
 5 Purin, Pteridin, Indolizin und Benzothiadiazol.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen für Verbindungen
 der Formel (1) beschrieben.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Substituent R
 in para-Position zur Doppelbindung gebunden. Bevorzugte Verbindungen
 der Formel (1) sind also Verbindungen der Formel (1a),



Formel (1a)

30 wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie oben
 beschrieben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), in denen das Symbol R,
 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für F, Si(R²)₃, B(OR²)₂ oder
 eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 4 bis 10
 35 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,
 steht. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), in denen

- 7 -

das Symbol R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten für $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, eine verzweigte Alkylgruppe mit 4, 5 oder 6 C-Atomen oder eine cyclische Alkylgruppe mit 5 bis 10 C-Atomen, wobei jeweils auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, steht. Ganz besonders
5 bevorzugte Gruppen $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ sind $\text{Si}(\text{Me})_3$, $\text{Si}(\text{Me})_2(\text{t-Bu})$, $\text{SiMe}(\text{t-Bu})_2$ und $\text{Si}(\text{i-Pr})_3$.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, in denen die Gruppe R keine benzyllischen Protonen enthält, also keine Protonen, die an ein
10 aliphatisches Kohlenstoffatom gebunden sind, welches direkt an die Phenylgruppe gebunden ist. Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen, in denen das C-Atom der Gruppe R, welches direkt an die Phenylgruppe gebunden ist, ein Brückenkopfatom ist. Wenn R für eine Alkylgruppe steht, ist also das Kohlenstoffatom, welches direkt an die Phenylgruppe
15 gebunden ist, bevorzugt ein quartäres C-Atom.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1), in denen das Symbol R^1 , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für F, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen
20 oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$, $\text{Si}(\text{R}^2)_2$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{N}(\text{R}^2)-$ ersetzt sein können und wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, oder
25 eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme steht; dabei können auch zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{B}(\text{OR}^2)_2$, geradkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen,
30 verzweigten Alkylgruppen mit 3 bis 5 C-Atomen oder cyclischen Alkylgruppen mit 5 bis 10 C Atomen, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder monovalenten Aryl- oder Heteroarylgruppen mit 6 bis 10 aromatischen Ringatomen oder eine Kombination aus zwei dieser Systeme.

35

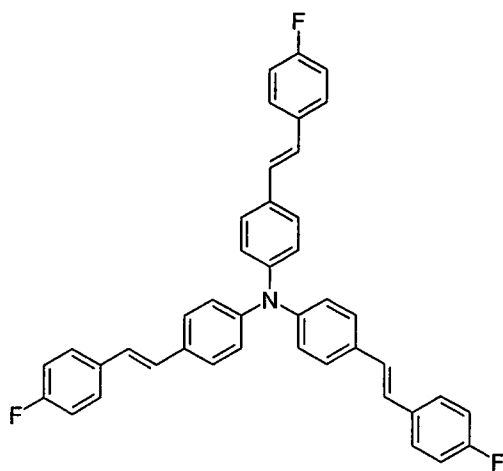
- 8 -

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1), in denen der Index n , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2, ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1 steht. Insbesondere bevorzugt ist der Index $n = 0$, das heißt, die Verbindung der Formel (1) trägt keine Substituenten R^1 .

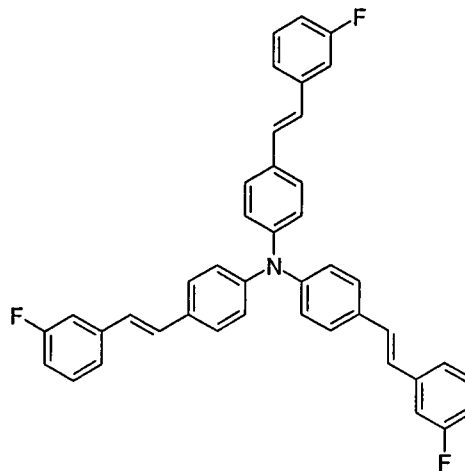
Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1), in denen der Index p bei jedem Auftreten gleich 1 ist.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (1), in denen die Symbole R und, wenn vorhanden, R^1 alle gleich gewählt sind, also Verbindungen, die eine dreizählige Drehachse aufweisen.

Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind die im Folgenden abgebildeten Verbindungen (1) bis (61).



(1)

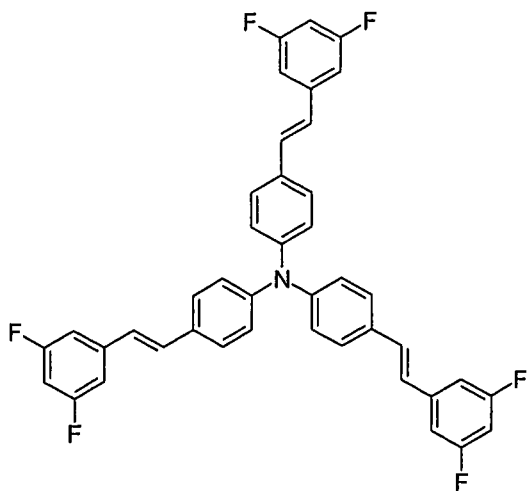


(2)

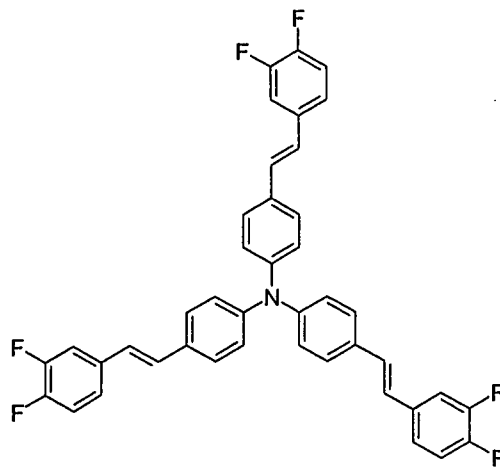
30

35

5

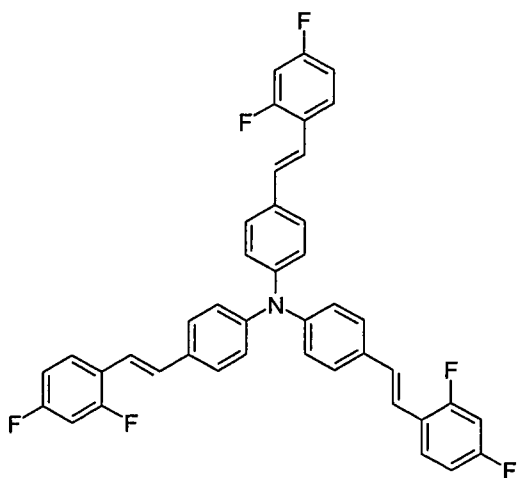


(3)

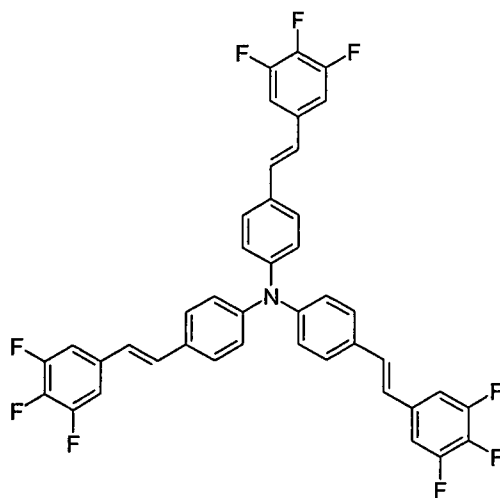


(4)

15

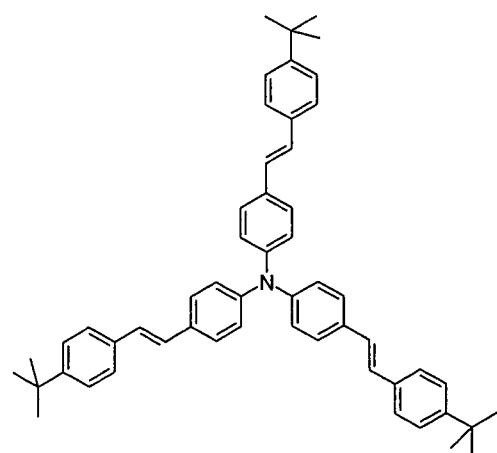


(5)

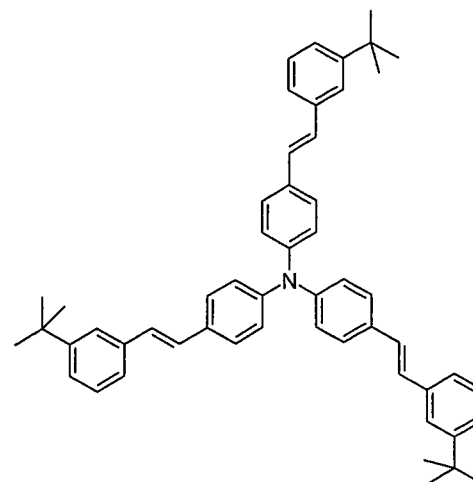


(6)

25



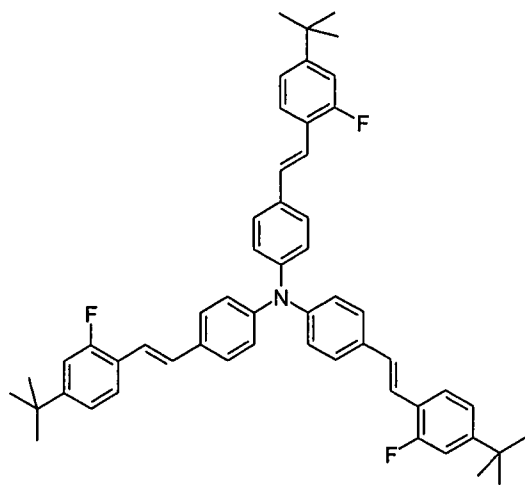
(7)



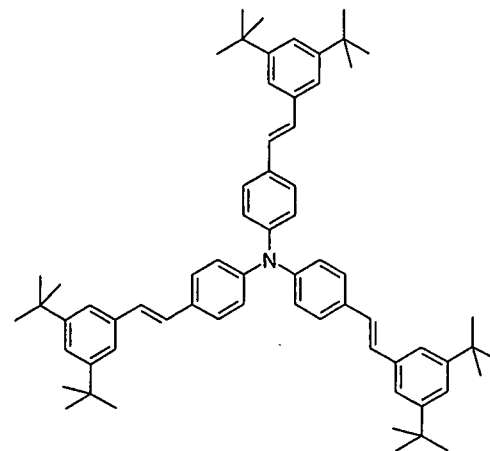
(8)

35

5

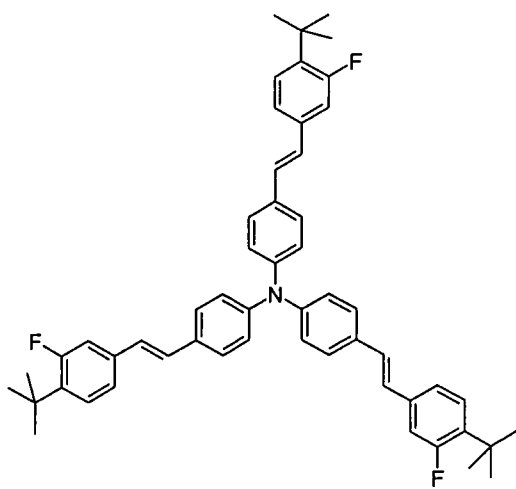


(9)

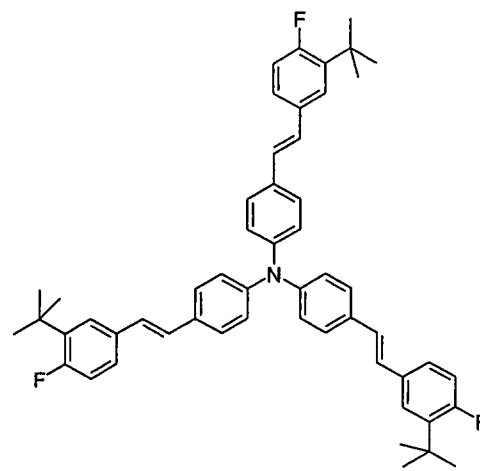


(10)

15

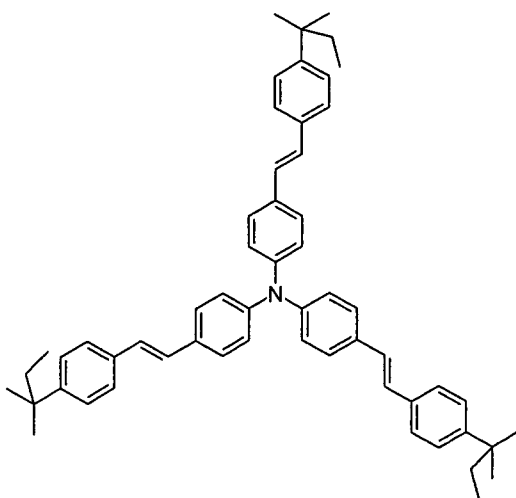


(11)

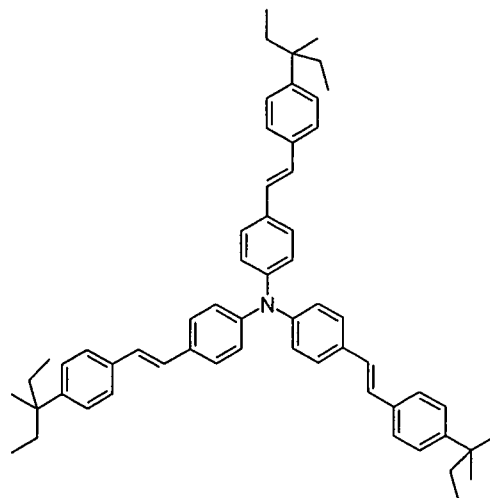


(12)

25



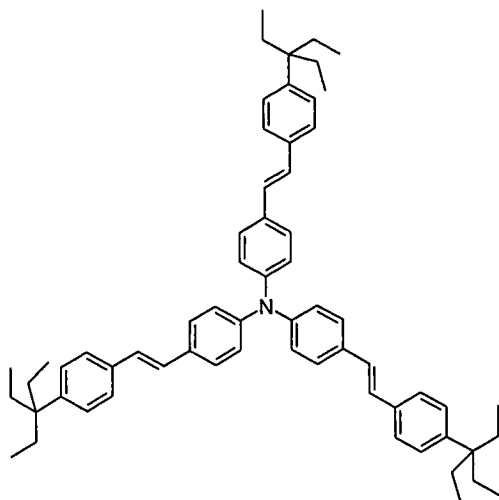
(13)



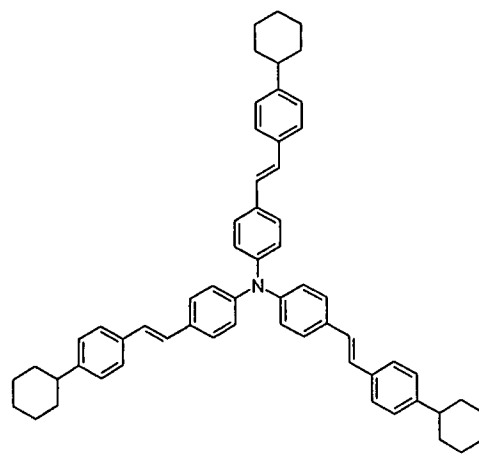
(14)

35

5

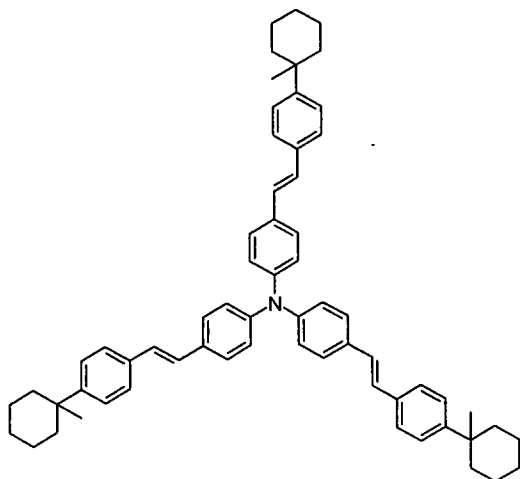


(15)



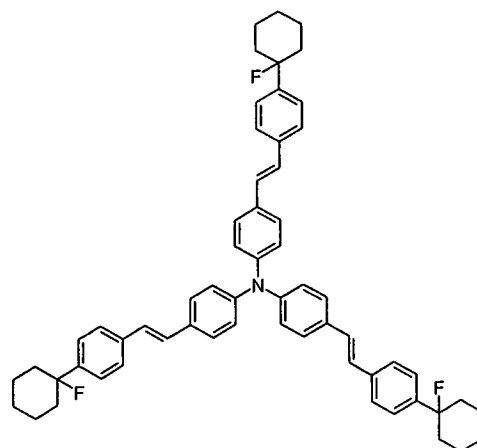
(16)

15



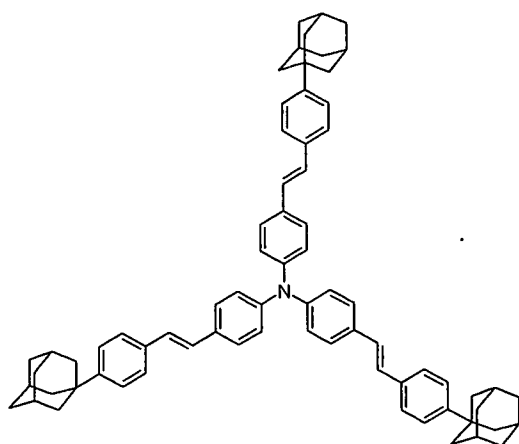
(17)

20



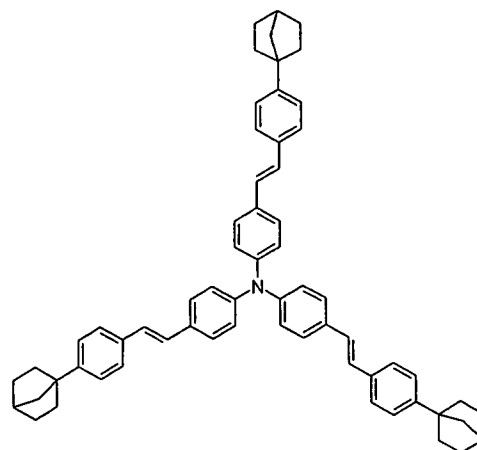
(18)

25



(19)

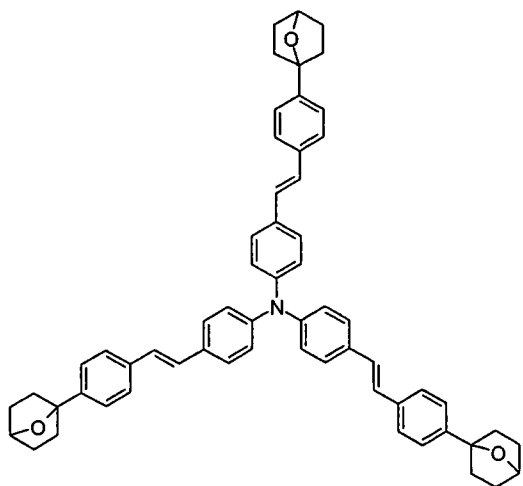
30



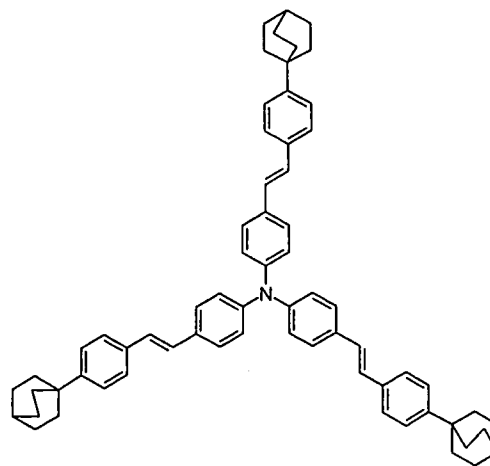
(20)

35

5

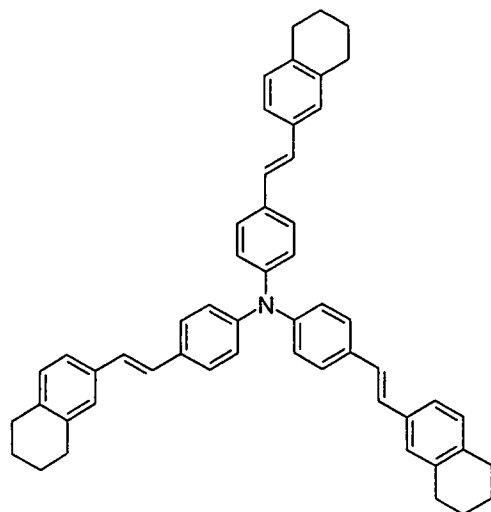


(21)

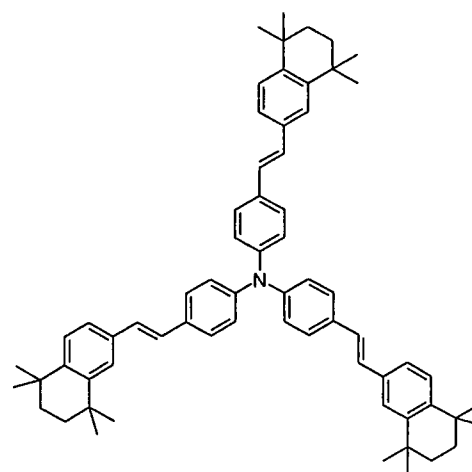


(22)

15



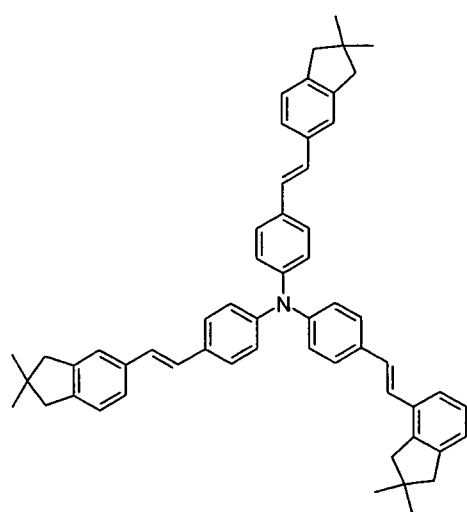
(23)



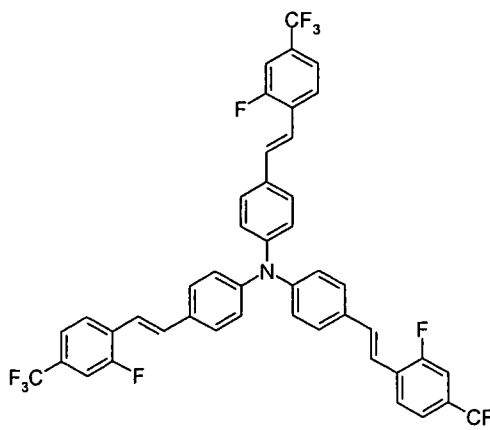
(24)

20

25



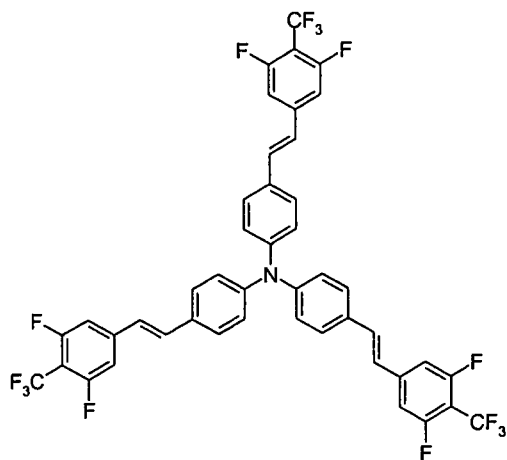
(25)



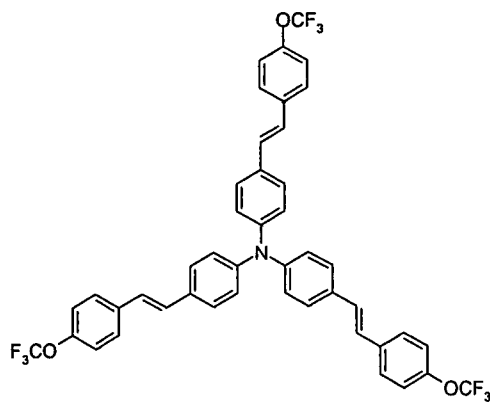
(26)

35

5



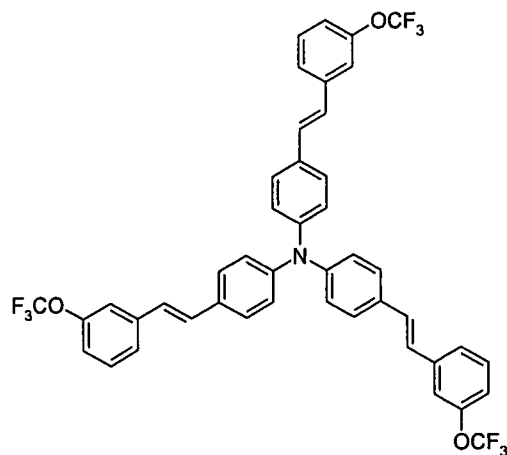
(27)



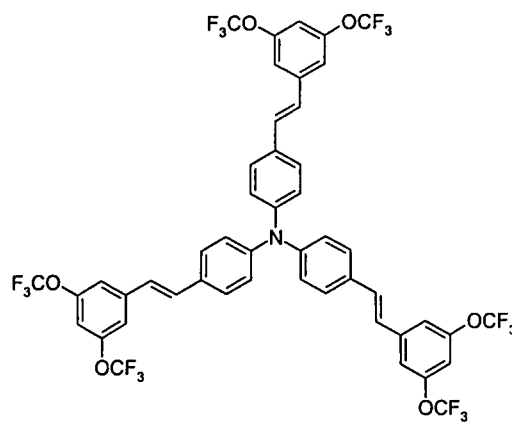
(28)

10

15



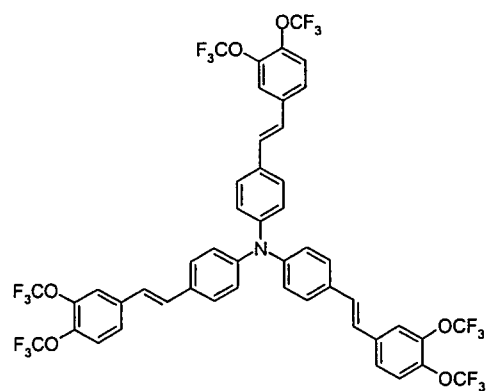
(29)



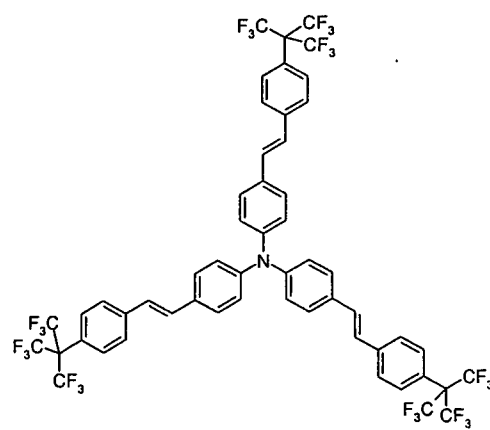
(30)

20

25



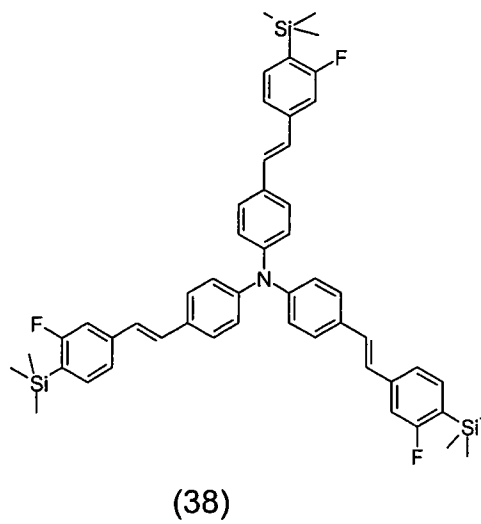
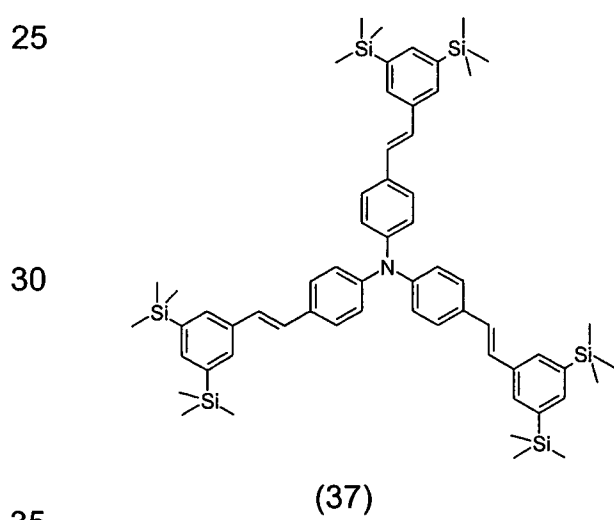
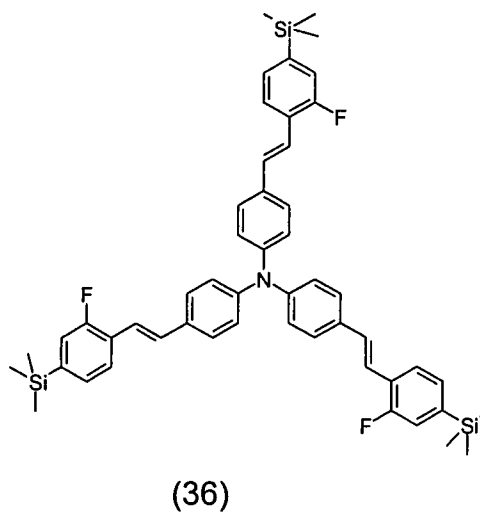
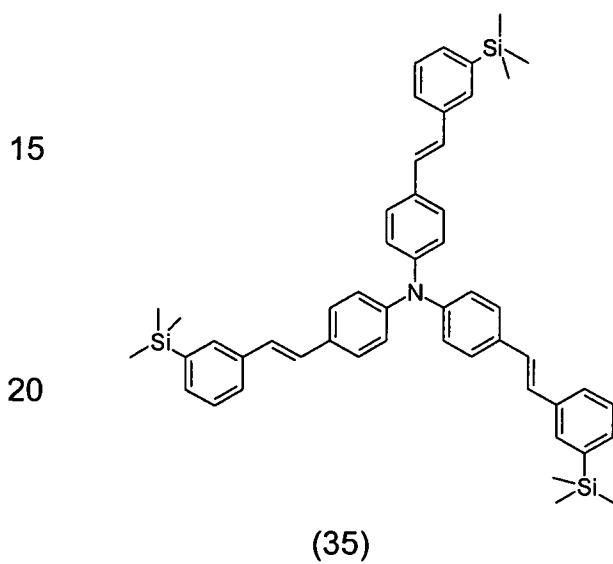
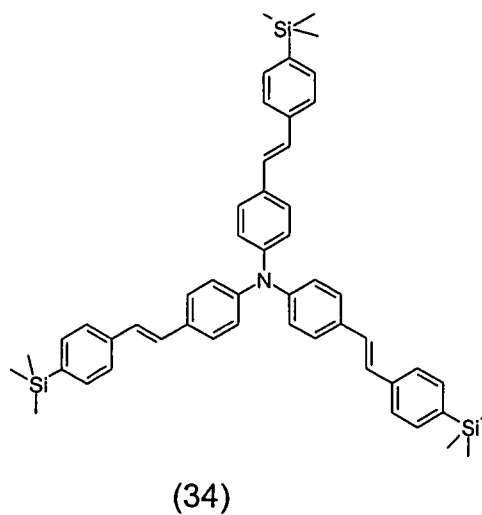
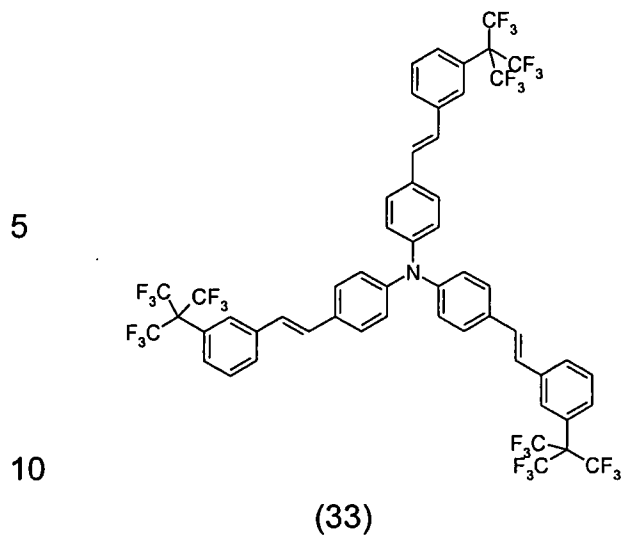
(31)

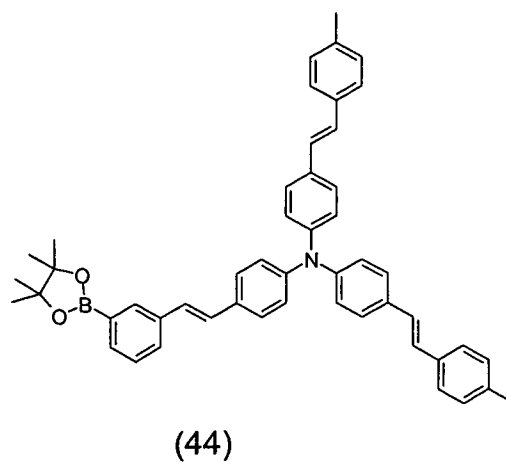
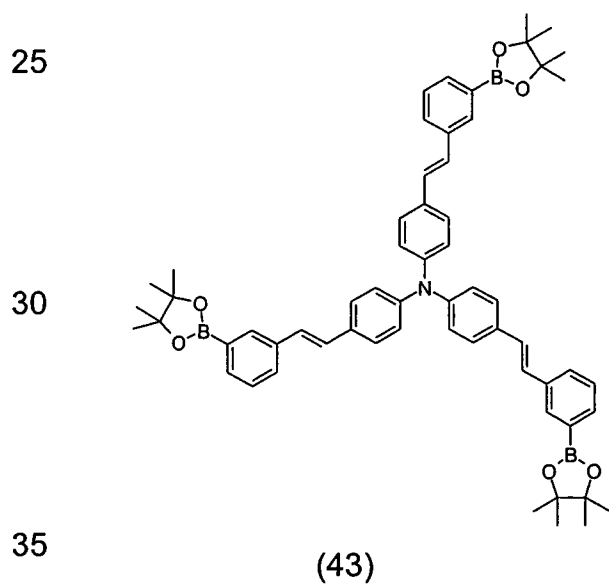
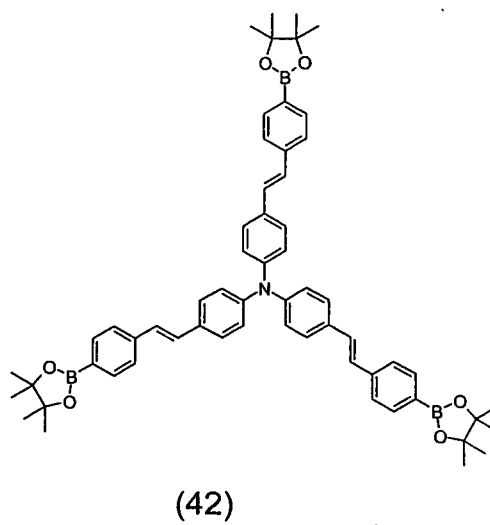
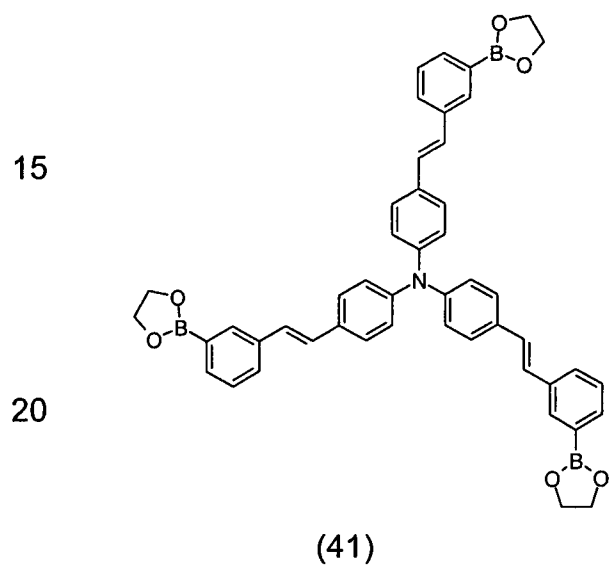
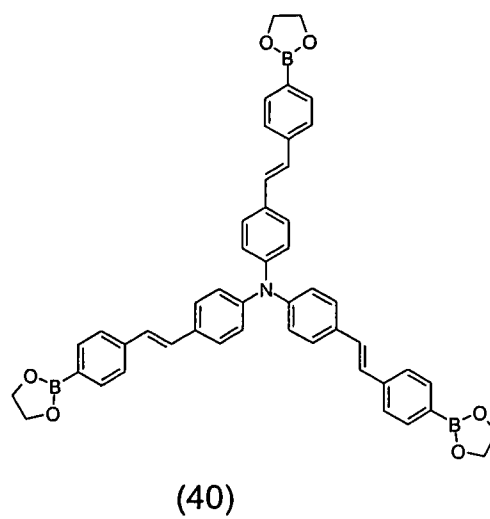
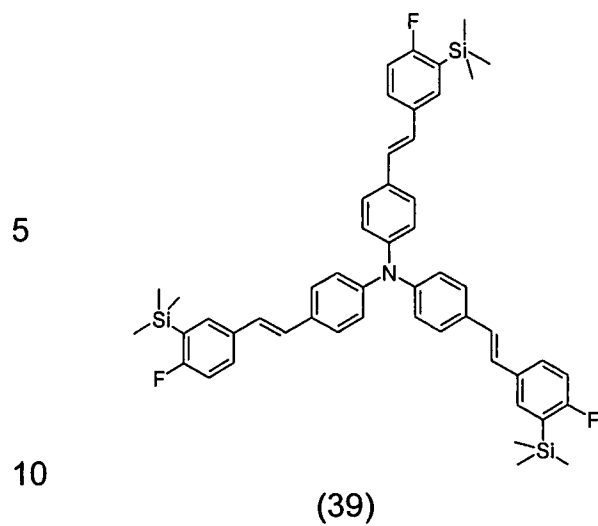


(32)

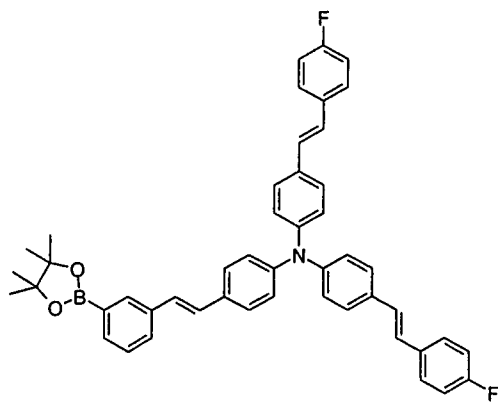
30

35

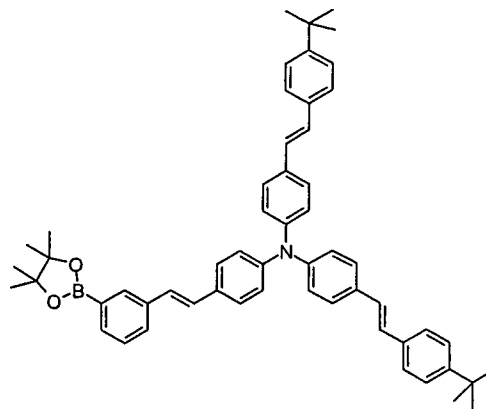




5

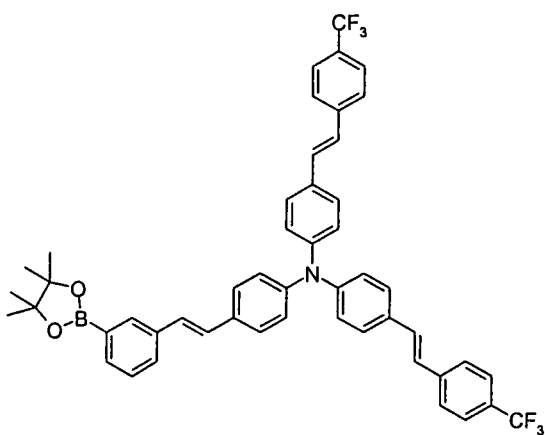


(45)

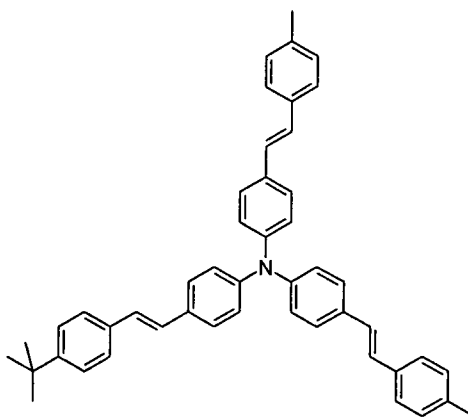


(46)

10

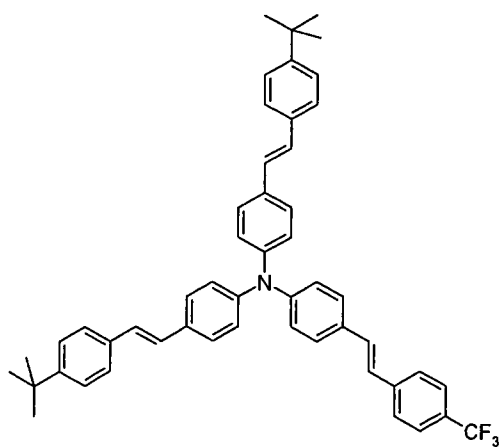


(47)

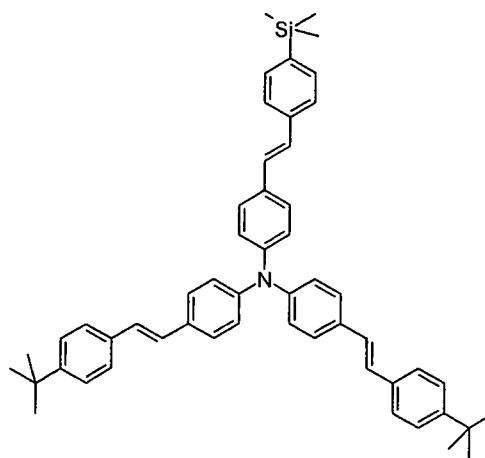


(48)

20



(49)

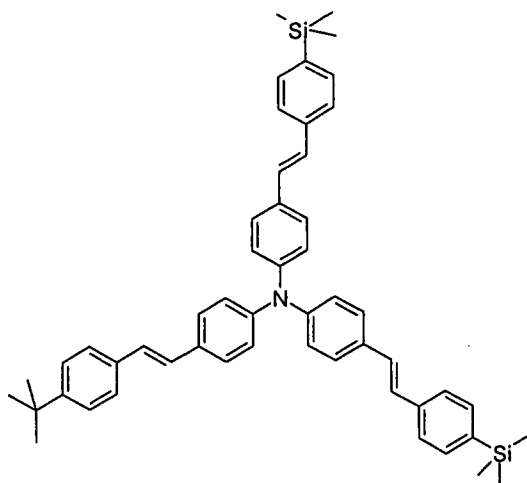


(50)

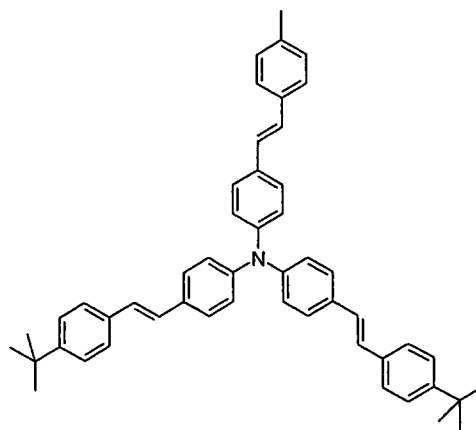
30

35

5

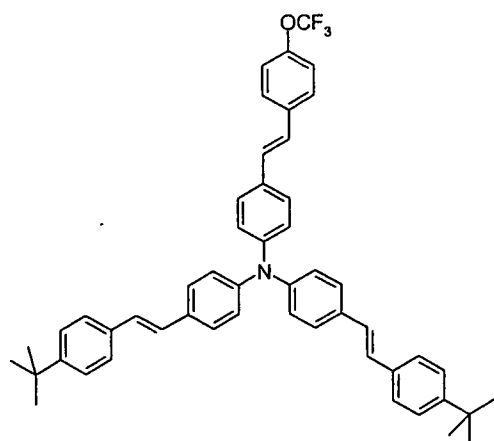


(51)

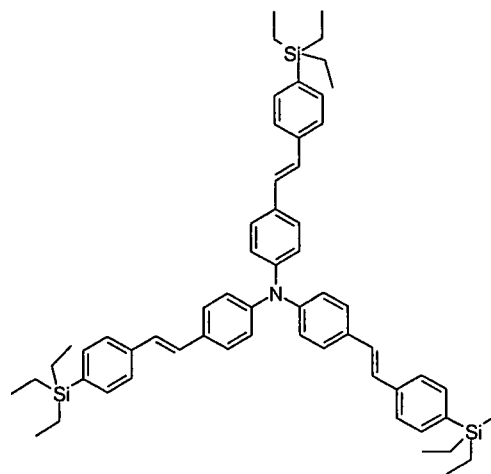


(52)

20

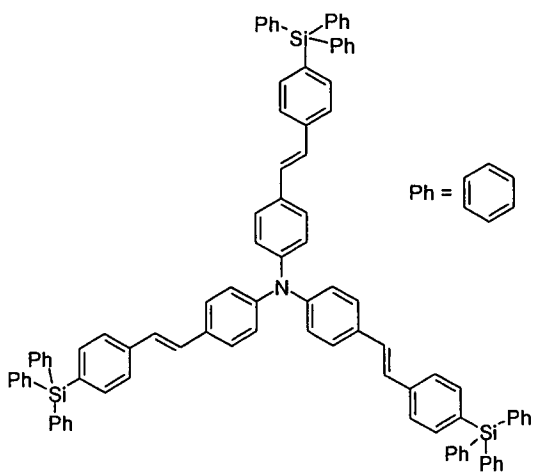


(53)



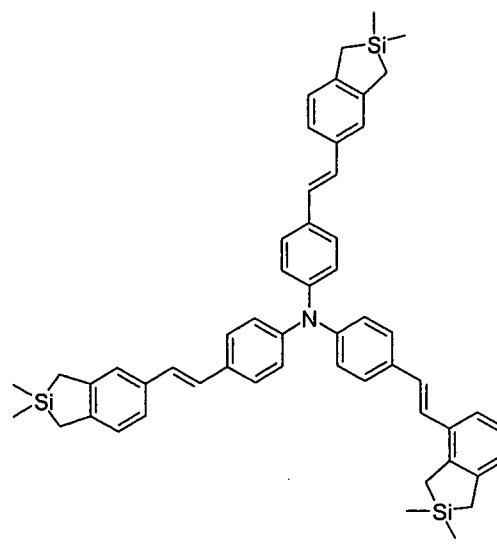
(54)

25



(55)

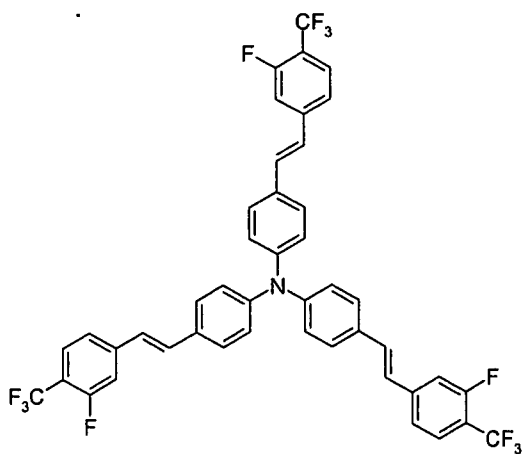
30



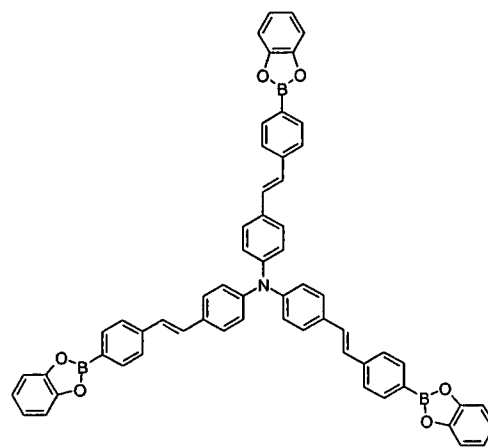
(56)

35

5



(57)

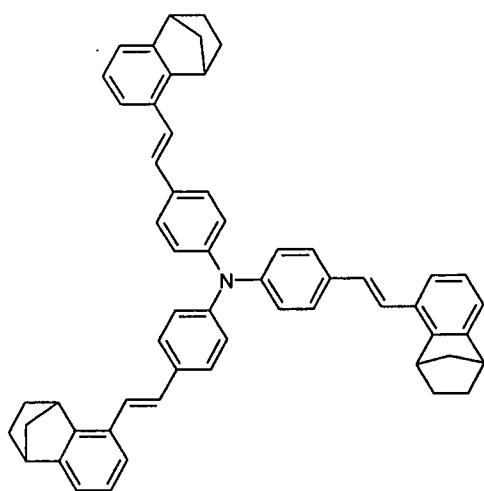


(58)

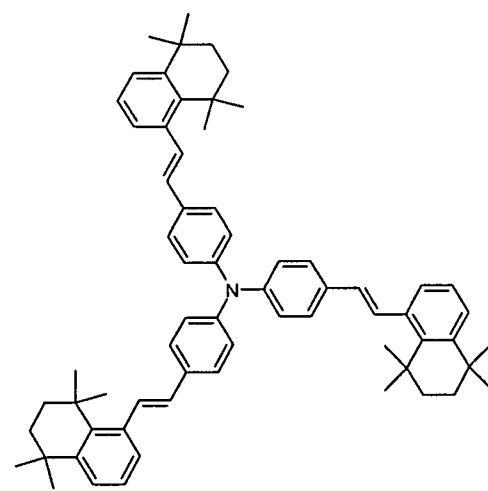
10

15

20



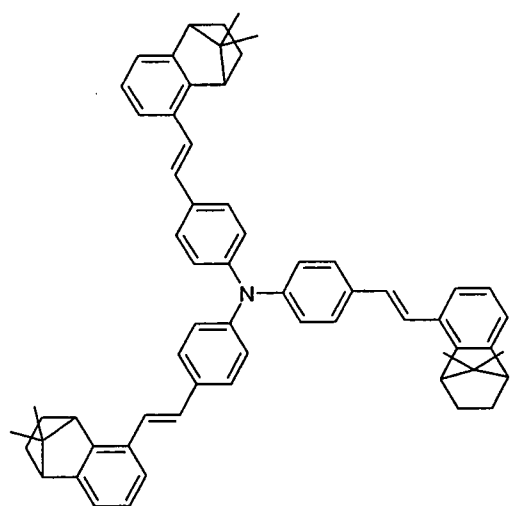
(59)



(60)

25

30



(61)

35

- 19 -

Die Verbindungen der Formel (1) werden bevorzugt in der emittierenden Schicht, besonders bevorzugt als Mischung mit einem Hostmaterial, verwendet. Als Hostmaterialien kommen verschiedene Stoffklassen in Frage. Bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der

5 Oligo-arylene (z. B. 2,2',7,7'-tetraphenyl-spirobifluoren gemäß EP 676461 oder Dinaphthylanthracen), insbesondere der Oligo-arylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligo-arylenvinylene (z. B. DPVBi (Bis-diphenylvinylbiphenyl) oder Spiro-DPVBi gemäß EP 676461), der

10 polypodalen Metallkomplexe (z. B. gemäß WO 04/081017), der lochleitenden Verbindungen (z. B. gemäß WO 04/058911), insbesondere der Triarylamin-Derivate und der Carbazol-Derivate, der elektronenleitenden Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, etc. (z. B. gemäß WO 05/084081 und WO 05/084082), der Atropisomere (z. B. gemäß WO 06/048268), der Ansa-Verbindungen (z. B. gemäß der nicht

15 offen gelegten Anmeldung EP 05005709.0), der Cycloalkylphenylanthracene (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102005026651.7) oder der Boronsäurederivate (z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung EP 05009643.7). Besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend

20 Naphthalin, Anthracen, Pyren und/oder Perylen oder Atropisomeren dieser Verbindungen, der Ketone, der Phosphinoxide, der Sulfoxide und der Boronsäurederivate. Ganz besonders bevorzugte Hostmaterialien sind ausgewählt aus den Klassen der Oligoarylene, enthaltend Anthracen und/oder Pyren oder Atropisomeren dieser Verbindungen und der

25 Phosphinoxide.

Der Anteil der Verbindung gemäß Formel (1) in der Mischung beträgt zwischen 0.1 und 99.0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0.5 und 50.0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 20.0 Gew.-%, insbesondere

30 zwischen 1.0 und 10.0 Gew.-%. Entsprechend beträgt der Anteil des Hostmaterials in der Mischung zwischen 1.0 und 99.9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50.0 und 99.5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 80.0 und 99.0 Gew.-%, insbesondere zwischen 90.0 und 99.0 Gew.-%. Als Hostmaterial wird diejenige Verbindung bezeichnet, die in der Mischung der

35 emittierenden Schicht im größten Anteil vorkommt.

- 20 -

Weiterhin bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere emittierende Schichten verwendet werden, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält, bevorzugt in Kombination mit einem Hostmaterial. Besonders bevorzugt weisen diese Emissionsschichten insgesamt mehrere Emissionsmaxima zwischen 380 nm und 750 nm auf, so dass insgesamt weiße Emission resultiert, d. h. in der bzw. den weiteren emittierenden Schichten wird noch mindestens eine weitere emittierende Verbindung verwendet, die fluoreszieren oder phosphoreszieren kann und die gelbes, orange oder rotes Licht emittiert. Insbesondere bevorzugt sind Dreischichtsysteme, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält, bevorzugt in Verbindung mit einem Hostmaterial und wobei die drei Schichten blaue, grüne und orange oder rote Emission zeigen (für den prinzipiellen Aufbau siehe z. B. WO 05/011013).

Außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht (bzw. den emittierenden Schichten) kann die organische Elektrolumineszenzvorrichtung noch weitere Schichten enthalten. Diese können beispielsweise sein: Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht. Diese Schichten können auch dotiert sein. Es muss aber nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein. Als Lochtransportmaterialien eignen sich insbesondere aromatische Amine, wie sie üblicherweise gemäß dem Stand der Technik verwendet werden. Die Lochtransportschicht kann auch p-dotiert sein. Als Elektronentransportmaterialien eignen sich beispielsweise Metallchelatekomplexe, z. B. AlQ₃, Verbindungen auf Basis elektronenarmer Heterocyclen, z. B. Triazinderivate, oder Verbindungen enthaltend aromatische Ketone oder Phosphinoxide, wie z. B. beschrieben in WO 05/084081 und WO 05/084082. Die Elektronentransportschicht kann auch n-dotiert sein, z. B. AlQ₃ dotiert mit Cs. Als Elektroneninjektionsmaterialien eignen sich insbesondere Fluoride und Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle, beispielsweise NaF, BaF₂, CaF₂, LiF oder Li₂O.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden. Dabei werden die Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

Bevorzugt ist ebenfalls eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD (Organic Vapour Phase Deposition) Verfahren oder mit Hilfe einer Trägergassublimation beschichtet werden. Dabei werden die Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

Weiterhin bevorzugt ist eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten aus Lösung, wie z. B. durch Spincoating, oder mit einem beliebigen Druckverfahren, wie z. B. Siebdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahldruck), hergestellt werden. Hierfür sind lösliche Verbindungen gemäß Formel (1) nötig. Hohe Löslichkeit lässt sich durch geeignete Substitution der Verbindungen erreichen.

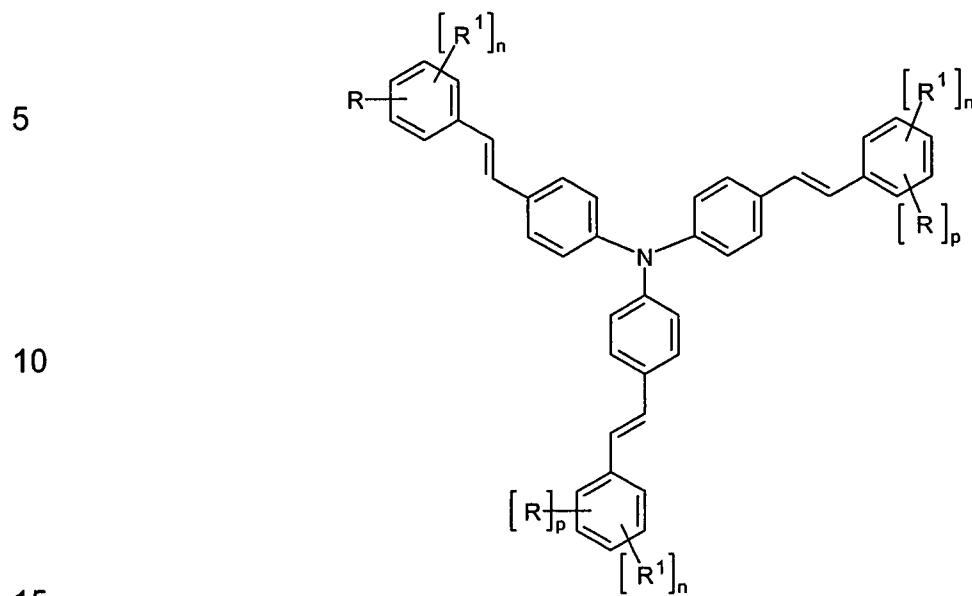
Weiterer Gegenstand sind Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) und mindestens ein Hostmaterial.

Nochmals ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) zur Herstellung organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen. Ebenfalls ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Mischungen, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1) und mindestens ein Hostmaterial, zur Herstellung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Die Verbindungen der Formel (1) sind neu und sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 22 -

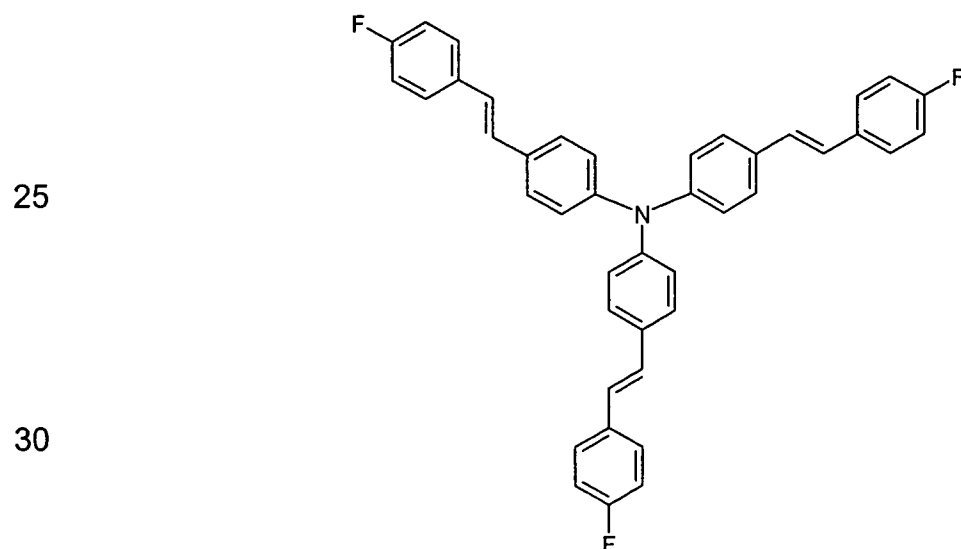
Gegenstand der Erfindung sind daher weiterhin Verbindungen der Formel (1),



Formel (1)

wobei R, R¹, R², n und p dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, wobei die folgende Verbindung von der Erfindung ausgeschlossen ist:

20



In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Rest R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten OCF₃, Si(R²)₃, B(OR²)₂ oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 4 bis

35

- 23 -

10 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R^1 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $-O-$, $-S-$, $-N(R^2)-$ oder $-CONR^2-$ ersetzt sein können und wobei ein oder
5 mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO_2 ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 16 C-Atomen, welche durch R^2 substituiert sein kann; wenn R für eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe steht, kann R auch zwei Bindungen zur Phenylgruppe aufweisen und dadurch ein cyclisches, kondensiertes Ringsystem aufbauen.

10 Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind die oben bereits für die Verwendung in OLEDs aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen.

15 Die Verbindungen der Formel (1) lassen sich in Analogie zu den Verbindungen gemäß dem Stand der Technik synthetisieren. So lassen sie sich beispielsweise durch eine Heck-Kupplung von Tris-(4-bromphenyl)amin mit einem entsprechend substituierten Styrolderivat synthetisieren. Eine besonders geeignete Variante der Heck-Kupplung ist beispielsweise in WO 02/10093 beschrieben. Weitere Synthesevarianten
20 der Heck-Kupplung sind in der in WO 02/10093 zitierten Literatur beschrieben. Dieses Verfahren kann verwendet werden, wenn der Substituent am Styrolderivat nicht selber unter den Bedingungen der Heck-Kupplung reagiert. So lassen sich beispielsweise Alkyl-substituierte Verbindungen der Formel (1) nach diesem Verfahren aus Alkyl-
25 substituierten Styrolderivaten synthetisieren. Ein weiteres Verfahren ist die Reaktion nach Wittig-Horner, in der ein entsprechend substituiertes Dialkylbenzylphosphonat, wobei die Alkylgruppe bevorzugt 1 bis 10 C-Atome, besonders bevorzugt 1 oder 2 C-Atome aufweist, mit Tris(4-formylphenyl)amin umgesetzt wird. Auch nach diesem Verfahren sind
30 substituierte Tristilbenamine zugänglich, beispielsweise auch Bromsubstituierte Tristilbenamine. Dieser Bromsubstituent kann dann in einem Folgeschritt gegen andere funktionelle Gruppen ausgetauscht werden, beispielsweise durch Metallierung, z. B. durch Umwandlung in das entsprechende Grignard-Reagenz oder durch Lithiierung, und kann mit
35 beispielsweise einem Silylhalogenid in das entsprechenden Silylderivat und mit einem Borat in die entsprechenden Boronsäurederivate überführt

- 24 -

werden. Ebenso kann nach diesem Verfahren die funktionelle Gruppe der Verbindung der Formel (1) direkt als Substituent am Edukt anwesend sein, beispielsweise eine Silylgruppe oder eine Boronsäureestergruppe.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Synthese von Verbindungen gemäß Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass Tris-(4-bromphenyl)amin mit einem entsprechend substituierten Styrolderivat in einer Heck-Kupplung umgesetzt wird oder dass Tris(4-formylphenyl)amin mit einem entsprechend substituierten Dialkylbenzyl-
10 phosphonat umgesetzt wird, gegebenenfalls gefolgt von einer Umsetzung des ursprünglichen Substituenten zum Zielsubstituenten.

Ein nochmals weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (1) in organischen Feld-Effekt-Transistoren
15 (O-FETs), organischen Dünnschichttransistoren (O-TFTs), organischen lichtemittierenden Transistoren (O-LETs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Feld-Quench-Devices (O-FQDs), lichtemittierenden elektrochemischen Zellen oder organischen Laserdioden (O-Laser).

20 Die erfindungsgemäßen organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen weisen folgenden überraschenden Vorteil gegenüber dem Stand der Technik auf: Die Stabilität der Vorrichtungen wird höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, was sich vor allem in einer
25 deutlich höheren Lebensdauer zeigt. Dieses Ergebnis ist vor allem deshalb überraschend, da OLEDs, die Trisstilbenamine enthalten, welche unsubstituiert oder mit ähnlichen Substituenten, beispielsweise Methyl- oder iso-Propylgruppen, substituiert sind, eine geringere Lebensdauer aufweisen. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Vorrichtungen
30 verbesserte tiefblaue Farbkoordinaten im Vergleich zu Vorrichtungen, die Trisstilbenamin-Derivate gemäß dem Stand der Technik enthalten.

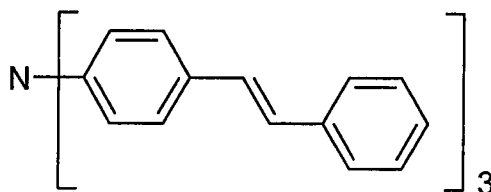
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

35

- 25 -

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen werden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Edukte können von der Firma ALDRICH (Tris-(4-bromphenyl)amin, 4-tert-Butylstyrol, 4-Fluorstyrol, Palladium(II)acetat, N,N-Dimethylglycin, Anorganika, Lösemittel) und von Epsilon Chimie Products (Diethyl(4-brombenzyl)phosphonat) bezogen werden. Tris(4-formylphenyl)amin kann gemäß *Synthesis* **2005**, 11, 1771 dargestellt werden. Tris[(phenylvinyl)phenyl]amin kann gemäß *Macromolecules* **1996**, 29, 7705 synthetisiert werden. 4-Trifluormethoxystyrol kann gemäß *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1 dargestellt werden. 6-Ethenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,1,4,4-tetramethyl-naphthalin kann gemäß *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 1504 dargestellt werden.

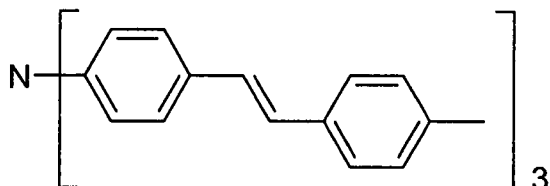
Beispiel 1: Tris(phenylvinylphenyl)amin (Dotand D1, Vergleich)

Ein Gemisch aus 24.1 g (50 mmol) Tris-(4-bromphenyl)amin, 25.8 ml (225 mmol) Styrol, 337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)acetat, 1.55 g (15 mmol) N,N-Dimethylglycin, 81 mg (0.5 mmol) Eisen(III)chlorid und 37.8 g (450 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 500 ml NMP wird langsam unter gutem Rühren auf 140 °C erhitzt und anschließend 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erkalten werden 500 ml Dichlormethan und 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und fünfmal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase zur Trockene eingeengt. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird sechsmal aus Toluol umkristallisiert, dann zweimal mit je 500 ml Ethanol unter Rückfluss ausgerührt und anschließend dreimal im Vakuum ($T = 350\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$) sublimiert. Es werden 18.8 g (34 mmol) (entsprechend 68.1 % d. Th.) des Produkts mit einer Reinheit größer 99.5 % nach HPLC erhalten.

- 26 -

Beispiel 2: Tris[4-(methylphenylvinyl)phenyl]amin (Dotand D2, Vergleich)

5



10

15

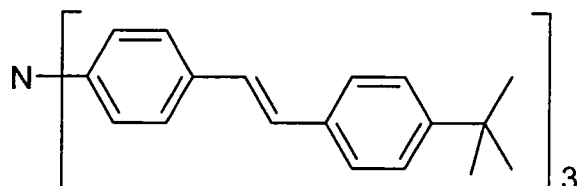
20

Ein Gemisch aus 24.1 g (50 mmol) Tris-(4-bromphenyl)amin, 29.6 ml (225 mmol) 4-Methylstyrol, 337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)acetat, 1.55 g (15 mmol) N,N-Dimethylglycin, 81 mg (0.5 mmol) Eisen(III)chlorid und 37.8 g (450 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 500 ml NMP wird langsam unter gutem Rühren auf 140 °C erhitzt und anschließend 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erkalten werden 500 ml Dichlormethan und 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und fünfmal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase zur Trockene eingeeengt. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird sechsmal aus Toluol umkristallisiert, dann zweimal mit je 500 ml Ethanol unter Rückfluss ausgerührt und anschließend dreimal im Vakuum ($T = 350\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$) sublimiert. Es werden 15.7 g (26 mmol) (entsprechend 52.8 % d. Th.) des Produkts mit einer Reinheit größer 99.5 % nach HPLC erhalten.

25

Beispiel 3: Tris[4-(tert-butylphenylvinyl)phenyl]amin (Dotand D3)

30



35

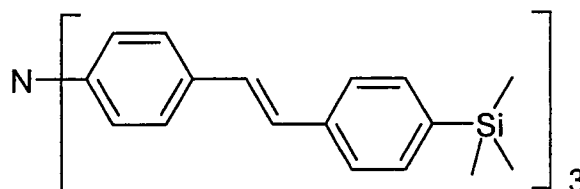
Ein Gemisch aus 24.1 g (50 mmol) Tris-(4-bromphenyl)amin, 42.4 ml (225 mmol) 4-tert-Butylstyrol, 337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)acetat, 1.55 g (15 mmol) N,N-Dimethylglycin, 81 mg (0.5 mmol) Eisen(III)chlorid und 37.8 g (450 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 500 ml NMP wird langsam unter gutem Rühren auf 140 °C erhitzt und anschließend 16 h bei

- 27 -

dieser Temperatur gerührt. Nach Erkalten werden 500 ml Dichlormethan und 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und fünfmal mit 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase zur Trockene eingeeengt. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird viermal aus Dioxan und zweimal aus Toluol / n-Heptan (2:1, v:v) umkristallisiert, dann zweimal mit 500 ml Ethanol unter Rückfluss ausgerührt und anschließend dreimal im Vakuum ($T = 330\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Es werden 17.4 g (24 mmol) (entsprechend 48.3 % d. Th.) des Produkts mit einer Reinheit größer 99.5 % nach HPLC erhalten.

10

Beispiel 4: Tris(4-(trimethylsilylphenylvinyl)phenyl)amin (Dotand D4)



15

a) Tris(4-bromophenylvinyl)phenyl)amin

Ein auf 0 °C gekühltes Gemisch von 179.7 g (585 mmol) Diethyl(4-brombenzyl)phosphonat und 1000 ml DMF wird unter gutem Rühren mit 112.5 g (1.17 mol) Natrium-tert-butylat versetzt. Die Mischung wird 30 min. bei 0 °C nachgerührt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 49.6 g (150 mmol) Tris(4-formylphenyl)amin in 1000 ml DMF versetzt. Die Mischung wird 3 h bei 0 bis 5 °C nachgerührt und dann unter Eiskühlung durch Zugabe eines Gemischs aus 250 ml 2.5 M HCl, 600 ml Wasser und 200 ml Ethanol hydrolysiert. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit je 300 ml Ethanol / Wasser (1:1, v:v) und dreimal mit je 300 ml Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird aus 300 ml DMF umkristallisiert, anschließend mit 500 ml Ethanol ausgekocht und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 97.2 g (123 mmol) (entsprechend 82.1 % d. Th.) bei einer Reinheit von 99.0 % nach NMR.

20

25

30

b) Tris(4-(trimethylsilylphenylvinyl)phenyl)amin

Eine gut gerührte Suspension von 39.4 g (50 mmol) Tris(4-bromphenylvinylphenyl)amin in 1000 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur tropfen-

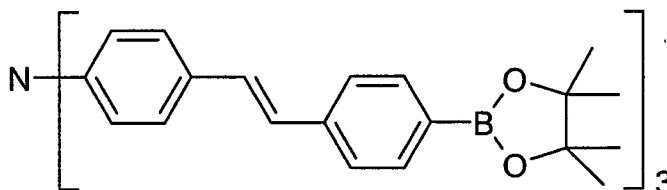
35

- 28 -

weise mit 100 ml (250 mmol) n-BuLi (2.5 M in n-Hexan) versetzt und 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die so erhaltene Lösung wird auf -78 °C abgekühlt, mit einem Gemisch aus 57.5 ml (450 mmol) Chlortrimethylsilan in 100 ml Diethylether versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.
 5 Nach Zugabe von 500 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird fünfmal aus Toluol / Acetonitril umkristallisiert und anschließend dreimal im Vakuum ($T = 310\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$) sublimiert. Es werden 23.6 g (31 mmol) (entsprechend 61.4 % d. Th.) des
 10 Produkts mit einer Reinheit größer 99.5 % nach HPLC erhalten.

Beispiel 5: Tris[[(4-boronsäurepinacolester)phenylvinyl)phenyl]amin (Dotand D5)

15

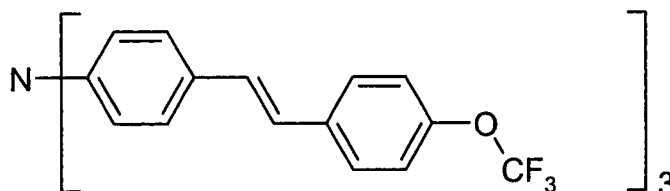


20

Eine gut gerührte Suspension von 39.4 g (50 mmol) Tris(4-bromphenylvinylphenyl)amin (aus Beispiel 4a) in 1000 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 100 ml (250 mmol) n-BuLi (2.5 M in n-Hexan) versetzt und 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die so erhaltene
 25 Lösung wird auf -78 °C abgekühlt, mit einem Gemisch aus 50.2 ml (450 mmol) Trimethylborat in 100 ml Diethylether versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe eines Gemischs von 40 ml Essigsäure und 500 ml Wasser und 30 min. Nachrühren wird die organische Phase abgetrennt und eingeeengt. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird in 500 ml Toluol suspendiert, mit 17.7 g (150 mmol) Pinakol
 30 versetzt und bis zum Ende der Wasserabscheidung gekocht. Das nach Entfernen des Toluols erhaltene Öl wird fünfmal aus Toluol / Acetonitril umkristallisiert und anschließend dreimal im Vakuum ($T = 290\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$) sublimiert. Es werden 25.1 g (27 mmol) (entsprechend 54.0 % d. Th.) des Produkts mit einer Reinheit größer 99.0 % nach HPLC
 35 erhalten.

Beispiel 6: Tris[[(4-trifluormethoxy)phenylvinyl)phenyl]amin (Dotand D6)

5



10

15

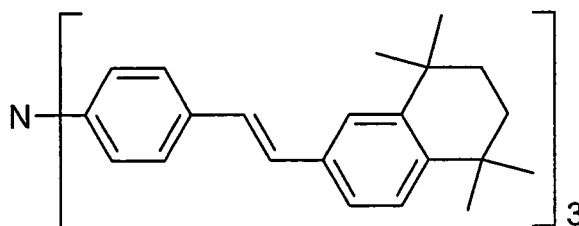
20

25

Ein Gemisch aus 24.1 g (50 mmol) Tris-(4-bromphenyl)amin, 30.2 g (225 mmol) 4-Trifluormethoxystyrol, 337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)-acetat, 1.55 g (15 mmol) N,N-Dimethylglycin, 81 mg (0.5 mmol) Eisen(III)-chlorid und 37.8 g (450 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 500 ml NMP wird langsam unter gutem Rühren auf 140 °C erhitzt und anschließend 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erkalten werden 500 ml Dichlormethan und 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und fünfmal mit 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase zur Trockene eingedunstet. Der so erhaltene gelbe Feststoff fünfmal aus Toluol / n-Heptan (1:1, v:v) umkristallisiert, dann zweimal mit 500 ml Ethanol unter Rückfluss ausgerührt und anschließend dreimal im Vakuum ($T = 280\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Es werden 11.0 g (17 mmol) (entsprechend 34.3 % d. Th.) des Produkts mit einer Reinheit größer 99.5 % nach HPLC erhalten.

Beispiel 7: Tris[4(6-ethenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,1,4,4-tetramethylnaphthalin)phenyl]amin (Dotand D7)

30

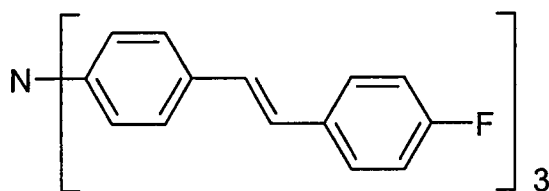


35

Ein Gemisch aus 24.1 g (50 mmol) Tris-(4-bromphenyl)amin, 48.2 g (225 mmol) 6-Ethenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,1,4,4-tetramethylnaphthalin,

- 30 -

337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)acetat, 1.55 g (15 mmol) N,N-Dimethylglycin, 81 mg (0.5 mmol) Eisen(III)chlorid und 37.8 g (450 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 500 ml NMP wird langsam unter gutem Rühren auf 140 °C erhitzt und anschließend 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erkalten werden 500 ml Dichlormethan und 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und fünfmal mit 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase zur Trockene eingeeengt. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird fünfmal aus Dioxan umkristallisiert, dann zweimal mit 500 ml Ethanol unter Rückfluss ausgerührt und anschließend dreimal im Vakuum ($T = 340\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Es werden 24.7 g (28 mmol) (entsprechend 56.0 % d. Th.) des Produkts mit einer Reinheit größer 99.5 % nach HPLC erhalten.

Beispiel 8: Tris[4-(fluorphenylvinyl)phenyl]amin (Dotand D8)

Ein Gemisch aus 24.1 g (50 mmol) Tris-(4-bromphenyl)amin, 26.8 ml (225 mmol) 4-Fluorstyrol, 337 mg (1.5 mmol) Palladium(II)acetat, 1.55 g (15 mmol) N,N-Dimethylglycin, 81 mg (0.5 mmol) Eisen(III)chlorid und 37.8 g (450 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 500 ml NMP wird langsam unter gutem Rühren auf 140 °C erhitzt und anschließend 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erkalten werden 500 ml Dichlormethan und 1000 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und fünfmal mit 500 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die organische Phase zur Trockene eingeeengt. Der so erhaltene gelbe Feststoff wird fünfmal aus Dioxan umkristallisiert, dann zweimal mit 500 ml Ethanol unter Rückfluss ausgerührt und anschließend dreimal im Vakuum ($T = 290\text{ °C}$, $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar) sublimiert. Es werden 15.4 g (26 mmol) (entsprechend 56.1 % d. Th.) des Produkts mit einer Reinheit größer 99.5 % nach HPLC erhalten.

Beispiel 9: Herstellung der OLEDs

Die Herstellung von OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren gemäß WO 04/058911, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation, um optimale Effizienz bzw. Farbe zu erreichen) angepasst wird.

In den folgenden Beispielen 10 bis 17 werden die Ergebnisse verschiedener OLEDs vorgestellt. Der grundlegende Aufbau und die verwendeten Materialien (außer der emittierenden Schicht) sind in den Beispielen zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren werden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

15	Lochinjektionsschicht (HIL)	20 nm PEDOT (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen von H. C. Starck, Goslar, Deutschland; Poly(3,4-ethylenedioxy-2,5-thiophen))
	Lochtransportschicht (HTM)	10 nm 2,2',7,7'-Tetrakis(di-paratolylamino)spiro-9,9'-bifluoren (abgekürzt als HTM-1)
20	Lochtransportschicht (HTM)	30 nm NPB (N-Naphthyl-N-phenyl-4,4'-diaminobiphenyl)
	Emissionschicht (EML)	siehe Tabelle 1 für Materialien, Konzentration und Schichtdicke
25	Elektronenleiter (ETL)	20 nm AlQ ₃ (bezogen von SynTec, Tris(chinolinato)aluminium(III))
	Kathode	1 nm LiF, darauf 150 nm Al

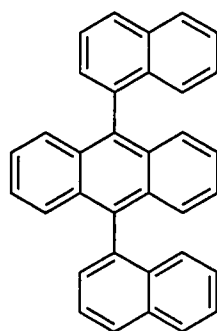
Diese OLEDs werden standardmäßig charakterisiert; hierfür werden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit von 1000 cd/m² auf die Hälfte gesunken ist.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger OLEDs (Beispiele 10 bis 17) zusammengefasst, die die Dotanden **D1** und **D2** (Vergleichsbeispiele) und

- 32 -

D3 bis D8 (erfindungsgemäße Beispiele) enthalten, wobei jeweils die Zusammensetzung der EML inklusive der Schichtdicken mit aufgeführt ist. Als Hostmaterial wird in allen Fällen 9,10-Bis(1-naphthyl)anthracen (**H1**) eingesetzt, welches im Folgenden dargestellt ist:

5



10

Host H1

15

Für diese OLEDs wird dabei der Dotiergrad, also der Anteil des Dotanden im Hostmaterial, jeweils so optimiert, dass die besten Ergebnisse bezüglich Farbe und Lebensdauer erhalten werden. Mit **D1** und **D2** werden die besten Ergebnisse mit einem Dotiergrad von 2 % erhalten, während sich mit 5 % die Farbkoordinaten und die Lebensdauer verschlechtern. Dagegen werden mit **D3 bis D8** die besten Ergebnisse mit einem Dotiergrad von 5 % erhalten.

20

Wie man den Beispielen in der Tabelle 1 entnehmen kann, zeigen die erfindungsgemäßen Trisilbenaminderivate tiefblaue Emission mit besseren Farbkoordinaten und verbesserte Effizienz bei deutlich verbesserter Lebensdauer im Vergleich zu den Trisilbenaminderivaten gemäß dem Stand der Technik.

25

30

35

Tabelle 1

Beispiel	HTL1	HTL2	EML	Max Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100 cd/m ²	CIE	Lebensdauer (h)
Beispiel 10 (Vergleich)	HTM-1 (10 nm)	NPB (30 nm)	H1 : D1 (2%) (30 nm)	3.4	5.1	x=0.15; y=0.16	500
Beispiel 11 (Vergleich)	HTM-1 (10 nm)	NPB (30 nm)	H1 : D2 (2%) (30 nm)	3.6	5.0	x=0.15; y=0.17	800
Beispiel 12	HTM-1 (10 nm)	NPB (20 nm)	H1 : D3 (5%) (30 nm)	4.2	5.1	x=0.15; y=0.11	1600
Beispiel 13	HTM-1 (10 nm)	NPB (30 nm)	H1 : D4 (5%) (30 nm)	4.9	4.5	x=0.15; y=0.13	1200
Beispiel 14	HTM-1 (10 nm)	NPB (30 nm)	H1 : D5 (5%) (30 nm)	4.7	4.7	x=0.15; y=0.14	1100
Beispiel 15	HTM-1 (10 nm)	NPB (30 nm)	H1 : D6 (5%) (30 nm)	4.5	4.9	x=0.15; y=0.13	1000
Beispiel 16	HTM-1 (10 nm)	NPB (20 nm)	H1 : D7 (5%) (30 nm)	4.4	5.0	x=0.15; y=0.12	1500
Beispiel 17	HTM-1 (10 nm)	NPB (30 nm)	H1 : D8 (5%) (30 nm)	4.0	5.2	x=0.15; y=0.14	1050

5

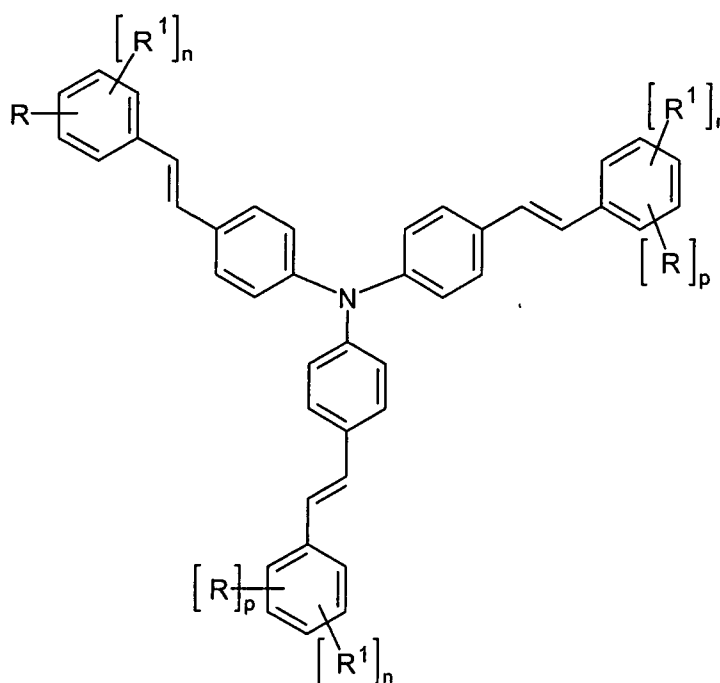
10

15

20

Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend Anode,
Kathode und mindestens eine organische Schicht, welche zur
Emission von Licht befähigt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die
organische Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (1)
enthält,



Formel (1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, OCF₃, Si(R²)₃, B(OR²)₂ oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 4 bis 10 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Resten R¹ substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR²-, -C≡C-, Si(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR², -O-, -S-, -N(R²)- oder -CONR²- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br, I, CN oder NO₂ ersetzt sein können;

- 35 -

wenn R für eine Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe steht, kann R auch zwei Bindungen zur Phenylgruppe aufweisen und dadurch ein cyclisches, kondensiertes Ringsystem aufbauen;

- 5 R^1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, I, CN, $Si(R^2)_3$, $N(R^2)_2$, $B(OR^2)_2$, eine geradkettige Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxygruppe mit 3 bis 40 C-Atomen, die jeweils mit einem oder mehreren Resten R^2
- 10 substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^2)_2$, $Ge(R^2)_2$, $Sn(R^2)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^2$, $-O-$, $-S-$, $-N(R^2)-$ 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,
- 15 oder ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 5 bis 30 aromatischen Ringatomen, das mit einem oder mehreren Resten R^2 substituiert sein kann, oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe mit 5 bis 24 aromatischen Ringatomen, die durch einen oder mehrere Reste R^2 substituiert
- 20 sein kann, oder eine Kombination aus zwei, drei, vier oder fünf dieser Systeme; dabei können auch zwei oder mehrere Substituenten R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- 25 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, der aliphatisch, aromatisch oder eine Kombination aus aliphatisch und aromatisch sein kann und in dem auch einzelne H-Atome durch Fluor ersetzt sein können; dabei können auch zwei oder
- 30 mehrere Reste R^2 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem bilden;
- n ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1, 2, 3 oder 4;
- 35 p ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

- 36 -

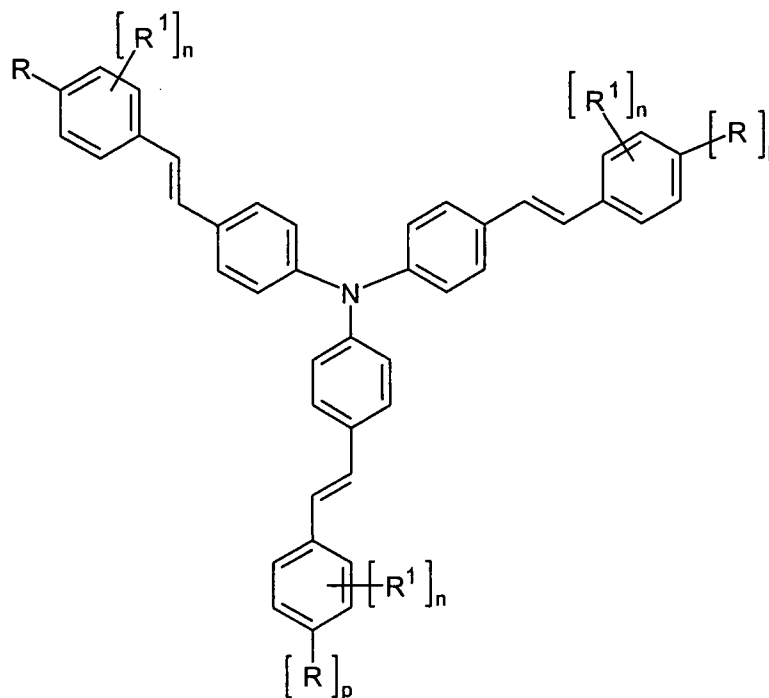
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht mindestens eine Verbindung der Formel (1a) enthält,

5

10

15

20



Formel (1a)

wobei die Symbole und Indizes dieselbe Bedeutung haben, wie unter Anspruch 1 beschrieben.

25

30

35

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol R, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für F, Si(R²)₃, B(OR²)₂ oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 4 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können steht.
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R keine benzylicischen Protonen enthält oder dass die Gruppe R eine bi- oder polycyclische Alkylgruppe darstellt, welche über ein Brückenkopfatom an die Phenylgruppe gebunden ist.

- 37 -

5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Symbol R^1 , gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für F, $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, wobei jeweils eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-R^2C=CR^2-$, $Si(R^2)_2$, -O-, -S- oder $-N(R^2)-$ ersetzt sein können und wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 14 aromatischen Ringatomen, oder eine Kombination aus zwei oder drei dieser Systeme steht; dabei können auch zwei oder mehrere benachbarte Reste R^1 miteinander ein mono- oder polycyclisches, aliphatisches Ringsystem bilden.
6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, für 0 oder 1 steht.
7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a) eine dreizählige Drehachse aufweist.
8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (1) bzw. Formel (1a) in der emittierenden Schicht als Mischung mit einem Hostmaterial verwendet wird.
9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Hostmaterial ausgewählt ist aus der Klasse der Oligo-arylene, insbesondere der Oligo-arylene enthaltend kondensierte aromatische Gruppen, der Oligo-arylenvinylene, der polypodalen Metallkomplexe, der lochleitenden Verbindungen, der elektronenleitenden

- 38 -

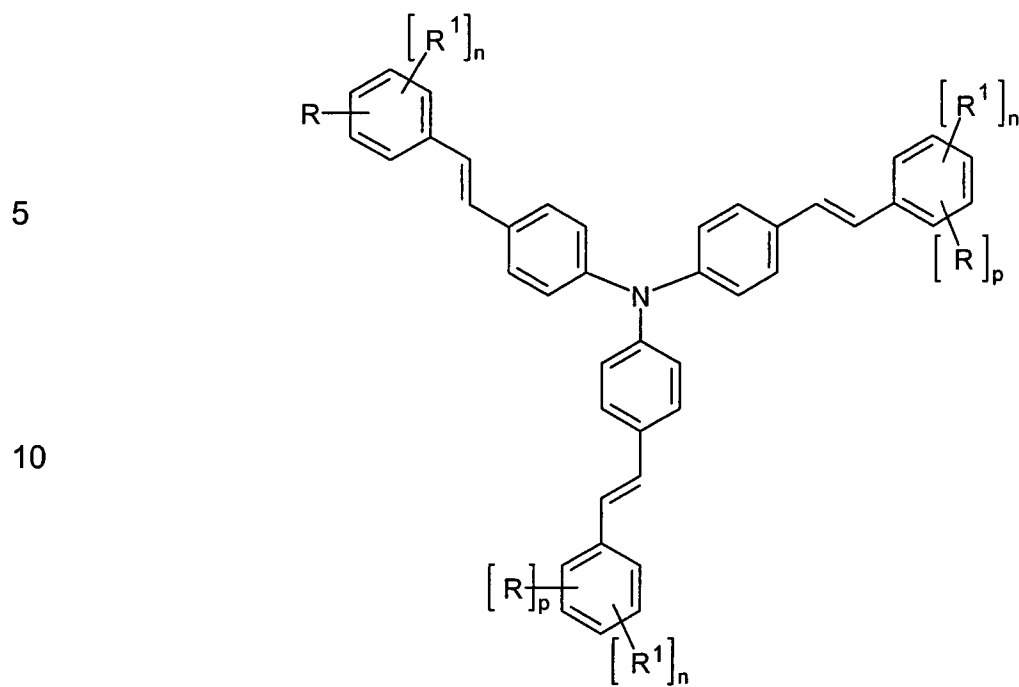
Verbindungen, insbesondere Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide, der Atropisomere oder der Boronsäurederivate.

- 5
10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Verbindung gemäß Formel (1) in der Mischung zwischen 0.5 und 50.0 Gew.-% und der Anteil des Hostmaterials in der Mischung zwischen 50.0 und 99.5 Gew.-% beträgt.
- 10
11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere emittierende Schichten verwendet werden, wobei mindestens eine dieser Schichten mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält.
- 15
12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass außer Kathode, Anode und der emittierenden Schicht weitere Schichten enthalten sind, ausgewählt aus Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht, die jeweils auch dotiert sein können.
- 20
13. Verbindungen der Formel (1),

25

30

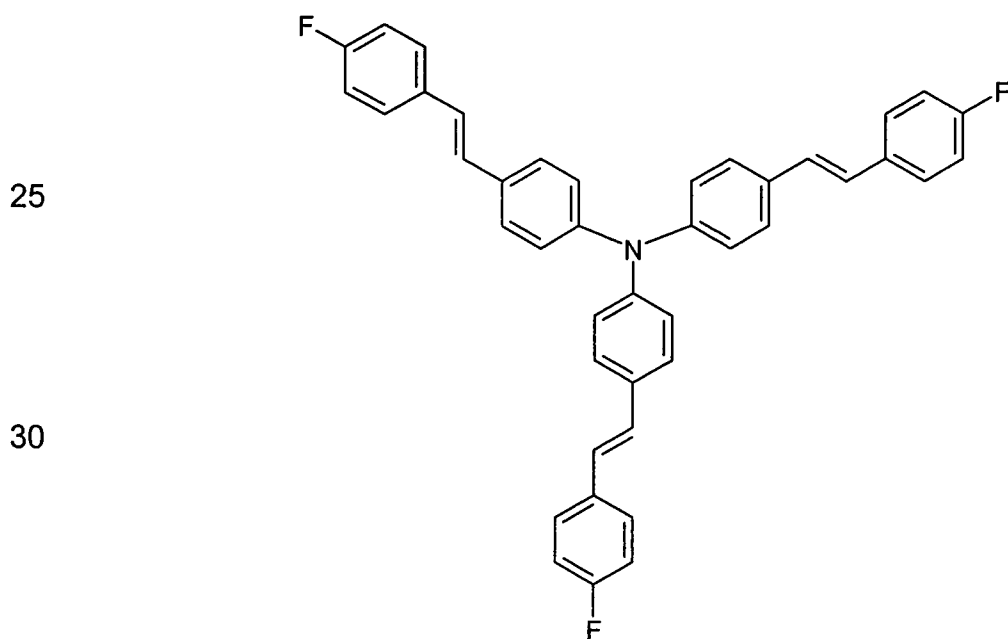
35



Formel (1)

wobei R, R¹, R², n und p dieselbe Bedeutung haben, wie unter Anspruch 1
 beschrieben, und wobei die folgende Verbindung von der Erfindung
 ausgeschlossen ist:

20



- 40 -

14. Mischungen enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 13 und mindestens ein Hostmaterial.

5 15. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 13 oder von Mischungen nach Anspruch 14 zur Herstellung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen.

10 16. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Tris-(4-bromphenyl)amin mit einem entsprechend substituierten Styrolderivat in einer Heck-Kupplung umgesetzt wird oder dass Tris(4-formylphenyl)amin mit einem entsprechend substituierten Dialkylbenzylphosphonat umgesetzt wird.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/011028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K H01L H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04 184892 A (RICOH KK) 1 July 1992 (1992-07-01) cited in the application Verbindungen 26,30,31,34,38	1-16
X	EP 1 074 601 A (NIPPON ELECTRIC CO [JP] SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 7 February 2001 (2001-02-07) paragraph [0130]	1-16
X	JP 11 074079 A (NIPPON ELECTRIC CO) 16 March 1999 (1999-03-16) paragraphs [0078], [0079]	1-16
X	EP 0 866 110 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 23 September 1998 (1998-09-23) table 3	1-16
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2007

Date of mailing of the international search report

22/01/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lehnert, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/011028

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 998 046 A (TADA HIROSHI [JP] ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) the whole document -----	1-16
X	CHA S W ET AL: "Balancing charge carrier mobility by constructing chemical structures to contain both hole- and electron-transporting moieties in electroluminescent organic compounds" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 150, no. 3, 10 May 2005 (2005-05-10), pages 309-316, XP004912764 ISSN: 0379-6779 figure 1 -----	1-16
X	LUPTON J M ET AL: "CONTROL OF ELECTROPHOSPHORESCENCE IN CONJUGATED DENDRIMER LIGHT-EMITTING DIODES" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY VCH, WIENHEIM, DE, vol. 11, no. 4, August 2001 (2001-08), pages 287-294, XP001072704 ISSN: 1616-301X the whole document -----	1-16
X	PALSSON L-O ET AL.: ""Synthesis and Excited State Spectroscopy of Tris(distyrylbenzeny)amine-cored Electroluminescent Dendrimers" MACROMOLECULES, vol. 35, 2002, pages 7891-7901, XP002414562 the whole document -----	1-16
A	WO 2004/058911 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; GERHARD ANJA) 15 July 2004 (2004-07-15) cited in the application the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/011028

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4184892	A	01-07-1992	JP 2913116 B2	28-06-1999
EP 1074601	A	07-02-2001	KR 20010021180 A TW 562848 B	15-03-2001 21-11-2003
JP 11074079	A	16-03-1999	NONE	
EP 0866110	A1	23-09-1998	DE 69825134 D1 DE 69825134 T2 DE 69827061 D1 DE 69827061 T2 JP 3503403 B2 JP 10251633 A US 6280859 B1 US 2001033944 A1	26-08-2004 04-08-2005 25-11-2004 08-09-2005 08-03-2004 22-09-1998 28-08-2001 25-10-2001
US 5998046	A	07-12-1999	JP 3016363 B2 JP 10140146 A	06-03-2000 26-05-1998
WO 2004058911	A2	15-07-2004	CN 1756824 A EP 1578885 A2 JP 2006511939 T KR 20050085239 A US 2006063027 A1	05-04-2006 28-09-2005 06-04-2006 29-08-2005 23-03-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/011028

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K H01L H05B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 04 184892 A (RICOH KK) 1. Juli 1992 (1992-07-01) in der Anmeldung erwähnt Verbindungen 26,30,31,34,38 -----	1-16
X	EP 1 074 601 A (NIPPON ELECTRIC CO [JP] SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 7. Februar 2001 (2001-02-07) Absatz [0130] -----	1-16
X	JP 11 074079 A (NIPPON ELECTRIC CO) 16. März 1999 (1999-03-16) Absätze [0078], [0079] -----	1-16
X	EP 0 866 110 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 23. September 1998 (1998-09-23) Tabelle 3 -----	1-16
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Januar 2007		22/01/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lehnert, Andreas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 998 046 A (TADA HIROSHI [JP] ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) das ganze Dokument	1-16
X	CHA S W ET AL: "Balancing charge carrier mobility by constructing chemical structures to contain both hole- and electron-transporting moieties in electroluminescent organic compounds" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 150, Nr. 3, 10. Mai 2005 (2005-05-10), Seiten 309-316, XP004912764 ISSN: 0379-6779 Abbildung 1	1-16
X	LUPTON J M ET AL: "CONTROL OF ELECTROPHOSPHORESCENCE IN CONJUGATED DENDRIMER LIGHT-EMITTING DIODES" ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY VCH, WIENHEIM, DE, Bd. 11, Nr. 4, August 2001 (2001-08), Seiten 287-294, XP001072704 ISSN: 1616-301X das ganze Dokument	1-16
X	PALSSON L-O ET AL.: ""Synthesis and Excited State Spectroscopy of Tris(distyrylbenzeny)amine-cored Electroluminescent Dendrimers" MACROMOLECULES, Bd. 35, 2002, Seiten 7891-7901, XP002414562 das ganze Dokument	1-16
A	WO 2004/058911 A2 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS [DE]; VESTWEBER HORST [DE]; GERHARD ANJA) 15. Juli 2004 (2004-07-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/011028

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 4184892	A	01-07-1992	JP 2913116 B2	28-06-1999
EP 1074601	A	07-02-2001	KR 20010021180 A TW 562848 B	15-03-2001 21-11-2003
JP 11074079	A	16-03-1999	KEINE	
EP 0866110	A1	23-09-1998	DE 69825134 D1 DE 69825134 T2 DE 69827061 D1 DE 69827061 T2 JP 3503403 B2 JP 10251633 A US 6280859 B1 US 2001033944 A1	26-08-2004 04-08-2005 25-11-2004 08-09-2005 08-03-2004 22-09-1998 28-08-2001 25-10-2001
US 5998046	A	07-12-1999	JP 3016363 B2 JP 10140146 A	06-03-2000 26-05-1998
WO 2004058911	A2	15-07-2004	CN 1756824 A EP 1578885 A2 JP 2006511939 T KR 20050085239 A US 2006063027 A1	05-04-2006 28-09-2005 06-04-2006 29-08-2005 23-03-2006