

Poly(9,9'-spirobisfluorene), deren Herstellung und deren Verwendung.

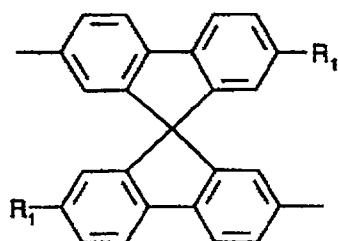
Die vorliegende Erfindung betrifft unsubstituierte und substituierte Poly(9,9'-spirobisfluorene); ein Verfahren zu deren Herstellung; eine Zusammensetzung aus einem Trägermaterial und einer Schicht eines unsubstituierten oder substituierten Poly(9,9'-spirobisfluorens), das gegebenenfalls zusätzlich einen Luminophor enthält; eine Zusammensetzung aus einem unsubstituierten oder substituierten Poly(9,9'-spirobisfluoren), das einen Luminophor enthält; und die Verwendung der Zusammensetzungen beziehungsweise der Poly(9,9'-spirobisfluorene) als Fluorophore zum Beispiel in Licht emittierenden Dioden oder Elektroden in Displayanwendungen, sowie 2,2'-Dihalogen-7,7'-disubstituierte 9,9'-Bisfluorene.

In letzter Zeit hat sich das Interesse an Fluoreszenzstrahlung emittierenden Materialien für Displayelemente oder Photodioden stark erhöht. J. M. Tour beschreibt in Adv. Mater. 1994, 6, No. 3, Seiten 190 bis 198 Polyphenylene, die bekannterweise blaues Fluoreszenzlicht emittieren. Die guten mechanischen und thermischen Eigenschaften der Polyphenylene sind bekannt. Die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die damit verbundene mangelnde Verarbeitbarkeit sowie die Instabilität dotierter Polyphenylene beeinträchtigt eine kommerzielle Nutzung stark. Es besteht ein hohes Bedürfnis nach blau fluoreszierenden und verarbeitbaren Materialien auf der Basis aromatischer Kohlenwasserstoffe, die ausgezeichnete thermische und mechanischen Eigenschaften (zum Beispiel Thermostabilitäten über 200 °C) aufweisen, wobei die Polymeren leicht herstellbar sein sollen und besonders die gezielte Herstellung definierter Polymerer möglich ist. Ferner ist es wünschenswert, dass sich die Polymeren als Matrix für die Einlagerung geringer Mengen von unterschiedlichen Fluorophoren eignen, um Fluoreszenzmissionen über das ganze sichtbare Spektrum erzielen zu können.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass man 9,9'-Bisfluorene polymerisieren kann und hierbei blau fluoreszierende Polymere erhält, die in vielen Lösungsmitteln löslich und daher auch leicht verarbeitbar sind, zum Beispiel mittels üblicher Beschichtungsverfahren. Die Polymeren weisen ausgezeichnete thermische und mechanische Stabilitäten auf und sie stellen ausgezeichnete Matrixsysteme für die Einlagerung von molekularen Fluorophoren dar, die in Fluoreszenzdisplays und in Elektroluminiszenzdisplays Verwendung finden können.

- 2 -

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind Poly(bis-9,9'-fluorene) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I,



(I),

worin

die beiden R_1 unabhängig voneinander H, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{15} Aralkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, R_2 -(O - C_nH_{2n}) $_m$ - O -, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_{18} -Dialkylamino, $-C(O)OH$, $-C(O)O$ - C_1 - C_{18} -Alkyl, $-C(O)-N(C_1-C_{18}-Alkyl)_2$, $-SO_3H$, $-SO_3$ - C_1 - C_{18} -Alkyl, $-SO_2-N(C_1-C_{18}-Alkyl)_2$, C_1 - C_{17} -Alkyl- $C(O)-O$ - oder C_1 - C_{17} -Alkyl- $C(O)-$ darstellt, R_2 H oder C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet, n für eine Zahl von 2 bis 6 steht, und m eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet.

Die erfindungsgemässen Poly(bis-9,9'-fluorene) sind in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, z. B. in THF, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO oder Toluol.

Die Alkylgruppen im Rest R_1 als Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Diaminoalkyl, Carbonsäureester oder Sulfonsäureester, Carbonsäureamide oder Sulfonsäureamide, Alkyl- CO_2 - und Alkyl- $C(O)-$ können linear oder verzweigt sein und enthalten bevorzugt 1 bis 12, und besonders bevorzugt 1 bis 8 C-Atome. Einige Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl, und die Isomeren von Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

R_1 enthält als Aryl bevorzugt 6 bis 10 C-Atome. Einige Beispiele sind Naphthyl, Biphenyl und besonders bevorzugt Phenyl.

R_1 enthält als Aralkyl bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und die Alkylengruppe im Aralkyl enthält bevorzugt 1 oder 2 C-Atome. Ein bevorzugtes Beispiel ist Benzyl und ferner Phenylethyl.

R_1 in der Bedeutung von Halogen steht bevorzugt für F, Cl oder Br.

R_2 als Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Es kann linear oder verzweigt sein. Einige Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl.

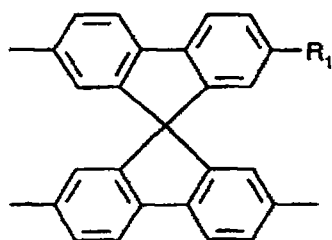
Im Rest $R_2-(O-C_nH_{2n})_m-O-$ steht n bevorzugt für eine Zahl von 2 bis 4, und besonders bevorzugt für die Zahlen 2 oder 3.

Im Rest $R_2-(O-C_nH_{2n})_m-O-$ steht m bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 8, und besonders bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 6.

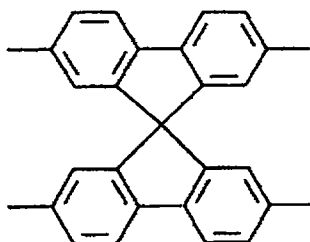
In einer bevorzugten Ausführungsform des Erfindungsgegenstands stehen in den Polymeren der Formel I die beiden R_1 im Rahmen der Definitionen für gleiche Reste.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Erfindungsgegenstands steht in den Polymeren der Formel I R_1 je für H, C_1-C_{12} -Alkyl-C(O)- oder C_1-C_{12} -Alkoxy.

Die erfindungsgemässen Polymeren können vernetzt sein, was im wesentlichen von der Herstellungsmethode abhängt. Der Vernetzungsgrad kann so hoch sein, dass ein praktisch nur vernetztes niedermolekulares Polymer vorliegt, das aber immer noch löslich ist. Solche Polymeren enthalten Strukturelemente der Formel (Ia), Ib oder beide Strukturelemente,



(Ia),



(Ib),

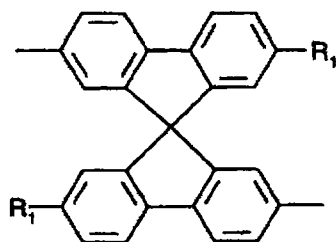
worin R_1 die zuvor angegebene Bedeutung hat.

Strukturelemente der Formel Ia werden aus monosubstituierten und Strukturelemente der Formel Ib aus unsubstituierten 9,9'-Bisfluorenen gebildet.

Der Polymerisationsgrad (Anzahl wiederkehrender Struktureinheiten) kann von 2 bis 100, bevorzugter 3 bis 50, noch bevorzugter 3 bis 40, und besonders bevorzugt 5 bis 30 betragen. Der Begriff Polymere umfasst somit auch Oligomere. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemässen Polymeren Polymerketten mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden (Kettenlängen).

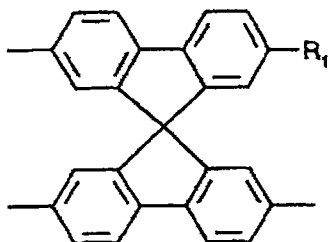
Die erfindungsgemässen Polymeren können nach an sich bekannten und in der Literatur beschriebenen analogen Verfahren hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Poly(bis-9,9'-fluorenen) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I,

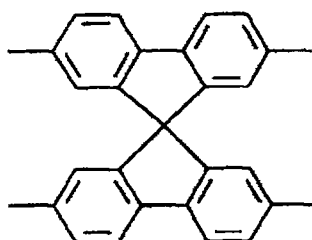


(I),

und gegebenenfalls gleichen oder verschiedenen Strukturelementen der Formeln

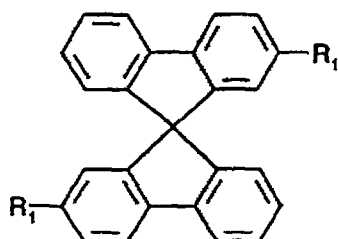


(Ia),



(Ib),

worin R_1 die zuvor angegebene Bedeutung hat, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man
a) wenigstens ein halogenfreies 9,9'-Bisfluoren der Formel II,



(II),

worin R_1 die zuvor angegebene Bedeutung hat,
in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels kationisch-oxidativ polymerisiert.

Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel N,N-disubstituierte Carbonsäureamide und N-substituierte Lactame (Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon), Ester (Essigsäurebutylester), Ether (Dibutylether), Sulfoxide (Dimethylsuloxid), Sulfone (Tetramethylensulfon), aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Toluol, Xylol), halogenierte oder nitrierte alipha-

tische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethan) und Schwefelkohlenstoff.

Die kationisch-oxidative Polymerisation ist von P. Kovacic et al. in Tetrahedron Letters No. 11, Seiten 467 bis 469 (1962) für Benzol beschrieben worden und kann analog auch für die Polymerisation von 9,9'-Spirobisfluorenen angewendet werden.

Die Polymerisation wird zum Beispiel mit oxidierenden Lewissäuren wie zum Beispiel FeCl_3 , oder mit Lewisäuren, hauptsächlich Metallhalogenide wie zum Beispiel AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 oder BCl_3 , in Kombination mit einem Oxidationsmittel wie zum Beispiel Metallverbindungen mit höherer Wertigkeitsstufe durchgeführt. Häufig wird CuCl_2 verwendet. Ferner sind Oxidationsmittel wie KMnO_4 , Fe^{+3} -Salze, Benzoquinonderivate wie zum Beispiel Tetrachlorobenzoquinon verwendbar. Auch die elektrochemische Oxidation kann in einem geeigneten organischen Lösungsmittel zur Polymerisation angewendet werden.

Das Molverhältnis von Spirobisfluoren zu Katalysator beziehungsweise Lewissäure kann von 1:0,2 bis 1:2, bevorzugt 1:0,4 bis 1:1,5 und besonders bevorzugt 1:0,5 bis 1:1,2 betragen. Das Molverhältnis von Lewissäure zu Oxidationsmittel kann zum Beispiel von 1:0,2 bis 1:1, bevorzugt 1:0,3 bis 1:0,8 und besonders bevorzugt 1:0,4 bis 1:0,6 betragen.

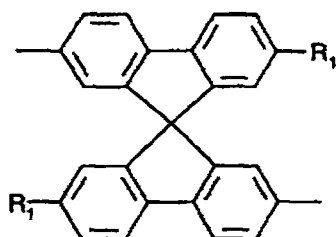
Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt von 20 °C bis 200 °C, bevorzugter 20 °C bis 150 °C, besonders bevorzugt 20 °C bis 100 °C, und insbesondere bevorzugt 30 °C bis 80 °C.

Die Reaktion kann zum Beispiel so durchgeführt werden, dass man zum gelösten Spirobisfluoren den Katalysator gibt, gegebenenfalls erwärmt und unter Rühren einige Zeit (zum Beispiel bis zu 24 Stunden) reagieren lässt. Danach kann das gebildete Polymer gefällt und abfiltriert oder das Lösungsmittel entfernt werden. Die Rückstände können zur Entfernung der Lewissäuren/Oxidationsmittel mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit Lösungsmitteln wie zum Beispiel Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran behandelt werden, um die gewünschten löslichen Polymeren zu isolieren.

Bei dieser Polymerisationsmethode werden häufig vernetzte Polymerisate gebildet, wobei unlösliche Polymere leicht entfernt werden können. Der Vernetzungsgrad kann durch die Reaktionsbedingungen wie zum Beispiel der Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch, der Katalysatormenge und dem Verhältnis von Katalysator zu Oxidationsmittel, sowie der Reaktionstemperatur beeinflusst werden.

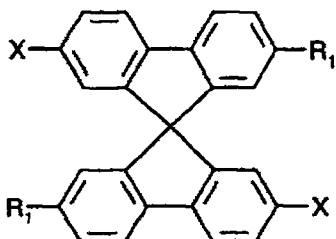
Eine andere Herstellungsweise der erfindungsgemässen Polymeren kann analog der von T. Yamamoto et al. im Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 51 (7), Seiten 2091 bis 2097 (1978) und Macromolecules 25, Seiten 1214 bis 1223 (1992) beschriebenen Verfahren aus 2,2'-halogenierten 9,9'-Spirobisfluorenen erfolgen. Dieses Verfahren wird bevorzugt, da man gezielt Polymere mit definierter Struktur herstellen kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Poly(bis-9,9'-fluorenen) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I,



(I),

worin R_1 die zuvor angegebenen Bedeutungen hat, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein 2,2'-Dihalogen-9,9'-spirobisfluoren der Formel III,



(III),

worin R_1 die zuvor angegebenen Bedeutungen hat, und X für Halogen steht, in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, eines Alkali- oder Erdalkalimetalls und eines Uebergangsmetallkomplexes oder Metallsalzes eines Uebergangsmetalls reagieren lässt.

X steht bevorzugt für F, Cl oder Br, bevorzugter für Cl oder Br, und besonders bevorzugt für Br.

Geeignete Lösungsmittel sind hauptsächlich die für Grignardreaktionen verwendeten Lösungsmittel, zum Beispiel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol, und Ether wie Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykoldimethylether und Diethylenglykoldimethylether.

Als Alkali- und Erdalkalimetalle werden häufig Li, Na, K, Zn, Cd, Mg und Ca verwendet; besonders bevorzugt sind Li und Mg.

Geeignete Uebergangsmetallkomplexe sind in grosser Vielzahl bekannt. Bei den Uebergangsmetallkomplexen kann es sich um solche von Metallionen oder neutralen Metallen handeln. Einige Beispiele für Metalle sind Fe, Co, Ni, Mo, Cr, W, und Edelmetalle wie Pt, Pd, Ru, Ir und Os. Bei Metallionenkomplexen können sich die Anionen von anorganischen oder organischen Säuren ableiten, zum Beispiel Essigsäure, Benzoesäure, Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäure. Bevorzugt sind Metallhalogenidkomplexe. Beispiele für Neutralliganden sind offenkettige und cyclische 1,3-Diene (Cyclohexadien, Cyclooctadien), Nitrile (Aceto- und Benzonitril), Ether, Alkohole, tertiäre Phosphine (Triphenyl- und Tricyclohexylphosphin), ditertiäre Diphosphine, tertiäre Amine und ditertiäre Diamine wie zum Beispiel Bipyridin. Einige Beispiele für Metallkomplexe sind $Ni(Cyclooctadien)_2$ in Mischung mit $P(C_6H_5)_3$, $Ni[P(C_6H_5)_3]_4$, $NiCl_2(Bipyridin)_2$, $NiBr_2[P(C_6H_5)_3]_2$, $Pd(Cl)_2(Bipyridin)_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_2$ und $FeCl_3$.

Die Menge an Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetallen ist bevorzugt äquimolar zur Menge an Dihalogen-9,9'spirobisfluoren; es kann aber auch ein leichter Ueberschuss verwendet werden. Die Menge an Uebergangsmetallkomplexen beziehungsweise Uebergangsmetallsalzen ist bevorzugt ebenfalls äquimolar, wobei jedoch ein leichter Ueberschuss oder Unterschuss eingesetzt werden kann.

Die Reaktion kann schon unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur stattfinden. Eine höhere Temperatur von zum Beispiel bis zu 150 °C, bevorzugt bis zu 100 °C beschleunigt die Reaktion.

Die Polymerisation kann so durchgeführt werden, dass man die Reaktionskomponenten und das Lösungsmittel zusammen gibt, dann erwärmt und ausreagieren lässt. Zur Vermeidung von zu langen Inkubationszeiten kann zum Beispiel wenig elementares Iod zugegeben werden. Die Reaktion kann auch so geführt werden, dass man zunächst aus dem Dihalog-9,9'-spirobisfluoren und einem Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetall oder einem entsprechenden Metallalkyl die entsprechende Organometallverbindung (Grignardverbindung) herstellt und erst dann einen Uebergangsmetallkomplex zugebt.

Die Isolierung der Polymeren kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mittels Filtration unlöslicher Bestandteile der Reaktionsmischung, Waschen zur Entfernung von Salzen, Fällungen oder Entfernen des Lösungsmittels. Durch Umfällen und gegebenenfalls Waschen können die Polymeren gereinigt werden.

Die Verbindungen der Formel II sind teilweise bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

2,2'-Dibromo-9,9'-spirobisfluoren kann durch direkte Bromierung von 9,9'-Spirobisfluoren in Gegenwart von Lewisäuren wie zum Beispiel FeBr_3 hergestellt werden (V. Prelog et al., Helvetica Chimica Acta 52(5), Seite 4253 (1969)). Die erhaltenen Produktgemische aus Verbindungen mit unterschiedlichen Bromierungsgrad und Stellungsisomeren können durch Umkristallisation und chromatographische Verfahren gereinigt werden. 2,2'-Dinitro-9,9'-spirobisfluoren kann nach J. Weissenburger, JACS, Seite 4253 (1950) hergestellt und aus dem Produktgemisch durch Umkristallisation und chromatographische Verfahren gereinigt werden. Die Dinitroverbindung kann zum Beispiel mit Eisen in Ethanol zum Diamin reduziert, dann diazotiert und mit CuBr zum 2,2'-Dibromo-9,9'-spirobisfluoren umgesetzt werden.

2,2'-Diamino-9,9'-spirobisfluoren kann mit Alkylierungsmitteln in die entsprechenden N,N,N',N'-Tetraalkylverbindungen umgewandelt werden. Die Umsetzung der Dibromverbindungen mit metallorganischen Kohlenwasserstoffverbindungen (Grignardverbindungen)

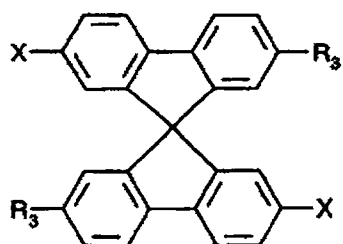
führt zu den Dialkyl- oder Diarylderivaten. Die Substitution mit Alkoholen, Thiolen oder Polyoxaalkylendiolmonoethern ergibt die mit Alkoxy, Alkylthio und Polyoxaalkylenoxy substituierten Derivate.

Diazotiertes 2,2'-Dinitro-9,9'-spirobisfluoren kann mit konzentrierter Schwefelsäure in 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobisfluoren umgewandelt werden, das in an sich bekannter Weise verestert werden kann. 2,2'-Dimethyl-9,9'-spirobisfluoren kann in üblicher Weise zur Carbonsäure oxidiert und dann verestert oder amidiert werden. 9,9'-Spirobisfluoren-2,2'-sulfonsäure ist in bekannter Weise durch Oxidation von 9,9'-Spirobisfluoren-2,2'-dithiol erhältlich, wobei das Dithiol durch nukleophile Substitution von 2,2'-Dibrom-9,9'-spirobisfluoren zugänglich ist.

2,2'-Diacyl-9,9'-spirobisfluorene sind in einfacher Weise und hohen Ausbeuten durch Friedel-Crafts Acylierung mit Carbonsäurehalogeniden in Gegenwart von Lewisäuren wie zum Beispiel AlCl_3 .

Es wurde überraschend gefunden, dass man aus den Verbindungen der Formel I, worin R_1 nicht für ein Wasserstoffatom steht, dann in hohen Ausbeuten und Regioselektivität die Dihalogenverbindungen der Formel III erhält, wenn die Reaktion mit elementarem Halogen, zum Beispiel Cl_2 , Br_2 oder I_2 , bevorzugt mit Br_2 , in Gegenwart eines Ueberschusses einer Lewisäure durchführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel IV,



(IV),

worin

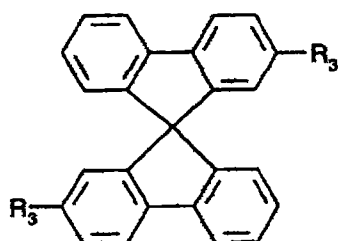
X für Halogen steht, und

R_3 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{15} Aralkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, R_2 -(O - C_nH_{2n}) $_m$ - O -, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_{18} -Dialkylamino, $-C(O)OH$, $-C(O)O$ - C_1 - C_{18} -Alkyl, $-C(O)-N(C_1-C_{18}-Alkyl)_2$, $-SO_3H$, $-SO_3-C_1-C_{18}-Alkyl$, $-SO_2-N(C_1-C_{18}-Alkyl)_2$, C_1 - C_{17} -Alkyl- $C(O)-O$ - oder C_1 - C_{17} -Alkyl- $C(O)-$ darstellt, R_2 H oder C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet, n für eine Zahl von 2 bis 6 steht, und m eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet.

X steht bevorzugt für Cl, Br oder I, bevorzugter für Cl oder Br, und besonders bevorzugt für Br.

Für R_3 gelten die für R_1 in Formel I angegebenen Bevorzugungen und bevorzugten Ausführungsformen.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel IV, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel V,



(V).

worin R_3 die zuvor angegebene Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel mit elementarem Halogen in Gegenwart eines Ueberschusses einer Lewissäure umsetzt.

Die Reaktionstemperatur kann von Raumtemperatur bis 200 °C, bevorzugt von 20 bis 100 °C und besonders bevorzugt 20 bis 50 °C betragen. Besonders bevorzugt wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, was bei Reaktionsbeginn eine Kühlung erfordern kann.

Das Halogen wird bevorzugt in äquimolaren Mengen eingesetzt.

Geeignete Lösungsmittel sind polare aprotische Lösungsmittel, die alleine oder in Gemischen verwendet werden können. Einige Beispiele sind offenkettige oder cyclische Ether,

Schwefelkohlenstoff sowie halogenierte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe.

Geeignete Lewisäuren sind zum Beispiel BF_3 , BCl_3 , AlBr_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , FeBr_2 , FeBr_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , SnCl_2 , SnBr_2 , SnCl_4 und SnBr_4 . Bevorzugt wird AlCl_3 oder AlBr_3 verwendet.

Ueberschuss kann bedeuten, dass die sonst bei Halogenierungsreaktionen von Aromaten in katalytischen Mengen eingesetzten Lewisäuren in einer Menge von mindestens 1 Mol, bevorzugt mindestens 2 Mol, bevorzugter mindestens 4 Mol und besonders bevorzugt mindestens 10 Mol vorliegt, bezogen auf 1 Mol der Verbindung der Formel V.

Die Isolierung der gewünschten Verbindungen und deren Reinigung kann in üblicher Weise erfolgen, wobei die Reinigung selbst oft nicht notwendig ist, da Nebenprodukte nur in geringen Mengen gebildet werden. Bei den erfindungsgemässen Verbindungen handelt es sich je nach Substitution um kristalline oder amorphe Festkörper, die in polaren aprotischen Lösungsmitteln löslich und daher leicht verarbeitbar sind. Die Monomeren weisen bereits eine bauliche Fluoreszenzstrahlung auf, und sie eignen sich hervorragend zur Herstellung von definierten und im allgemeinen unvernetzten Polymeren.

Die erfindungsgemässen Polymere sind trotz der steifen Strukturelemente in üblichen organischen Lösungsmitteln noch löslich und können daher in Lösung als Beschichtungsmittel verwendet und leicht verarbeitet werden. Sie weisen sehr hohe Thermostabilitäten, Glasumwandlungstemperaturen und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auf. Ferner besitzen die erfindungsgemässen Poly(bis-9,9'-fluorene) Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich unter etwa 400 nm, sowie Fluoreszenzemissionsmaxima bei Wellenlängen von etwa 420 bis 460 nm. Es handelt sich somit um blau fluoreszierende Materialien, die erstmals als verarbeitbare Polymere bereitgestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung aus (a) einem Lösungsmittel, wie z. B. THF, CH_2Cl_2 , DMF, DMSO oder Toluol, und (b) einem Poly(bis-9,9'-fluorene) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I.

Die Menge an gelöstem Poly(bis-9,9'-fluoren) hängt im wesentlichen vom Lösungsmittel, Polymerisations- und Vernetzungsgrad und der Substitution ab. Die erfindungsgemässen Lösungen können 0,01 bis 80, bevorzugt 0,01 bis 60, bevorzugter 0,01 bis 50, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% Poly(bis-9,9'-fluoren) enthalten, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel Verarbeitungshilfsmittel, Mittel zur Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften, Mittel zur Verbesserung des Aussehens, oder Mittel zur Verbesserung der Hafteigenschaften. Einige Beispiele sind Fließmittel, oder Haftvermittler, Farbstoffe, Pigmente, Wärmestabilisatoren und Lichtschutzmittel, Antistatika, Antioxidantien, Gleitmittel, Entformungshilfsmittel, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe und viskositätserhöhende Mittel.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung (Lösung) zusätzlich wenigstens einen Fluoreszenzfarbstoff (Fluorophor). Bevorzugt sind solche Fluoreszenzfarbstoffe, deren Absorptionsbande mit der Emmissionsbande (Fluoreszenzemission) des erfindungsgemässen Polymers überlappt. Die Menge an zusätzlichem Fluoreszenzfarbstoff kann zum Beispiel 0,000001 bis 10, bevorzugt 0,00001 bis 5, bevorzugter 0,0001 bis 3, besonders bevorzugt 0,001 bis 2, und insbesondere bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-% betragen, bezogen auf die Menge an Polymer. Solche Farbstoffe sind in grosser Vielzahl bekannt. Einige Beispiele sind Rhodamine, Fluoresceine, Cumarine, Distyrylbiphenyle, Stilbene, Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Metallkomplexe von Uebergangsmetallen und Lanthanidmetallen. Weiter können fluoreszierende latente Pigmente (solubilisierete Pigmente mit lösungsvermittelnden Substituenten wie zum Beispiel abspaltbaren Schutzgruppen) aus der Reihe der Diketopyrrolopyrrole oder der Quinacridone, fluoreszierende Perylenderivate oder fluoreszierende Perinone verwendet werden. Ebenfalls verwendbar sind kommerzielle Produkte wie Lumogen L Yellow®, Brilliant Yellow®, Yellow Orange® oder Red Orange® (BASF) und ferner 2,2'-Dihydroxybipyridile und verwandte Verbindungen. Ferner können molekular verteilte (gelöste) fluoreszierende Pigmente eingesetzt werden. Solche Zusammensetzungen sind erhältlich, wenn man mit Schutzgruppen solubilisierete Pigmente im erfindungsgemässen Polymer löst, und anschliessend die Schutzgruppe zum Beispiel durch Erhitzen abspaltet.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung (Lösung) kann in Formen unter Entfernung des Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum, zu freitragenden Formkörpern und Filmen verarbeitet werden. Die erhaltenen Polymeren können mit zum Beispiel Iod oder Salzen wie zum Beispiel Alkalimetallhexafluormetallaten dotiert und als elektrische Leiter, zum Beispiel als Elektroden verwendet werden. Die Lösungen haben besondere Bedeutung zur Beschichtung von Trägermaterialien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Trägermaterial, das auf wenigstens einer Seite mit einem erfindungsgemässen Polymer beschichtet ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polymerschicht in homogener Verteilung wenigstens einen weiteren Fluorophor in homogener Verteilung, wobei vorzugsweise die Emissionsbande des Polymers mit der Absorptionsbande des Fluorophors überlappt. Durch den Gehalt an zusätzlichen Fluorophoren können durch die Wahl von unterschiedlichen Emissionen im sichtbaren Bereich sämtliche Farben des sichtbaren Spektrums erzeugt werden, wobei das Polymer selbst die blaue Fluoreszenzstrahlung aufweist. Diese blaue Fluoreszenzgrundstrahlung kann durch blau emittierende Fluorophore verstärkt oder modifiziert werden. Die bevorzugten Mengen und einige ausgewählte Fluorophore sind zuvor angegeben worden.

Trägermaterialien sind in grosser Vielzahl bekannt. Bei dem Trägermaterial kann es sich um anorganische oder organische Trägermaterialien handeln. Das Trägermaterial kann opak, transluszent oder transparent sein. Bevorzugt sind transparente Trägermaterialien. Geeignete Trägermaterialien sind zum Beispiel Kunststoffe, Glas, Keramiken, Mineralien, Gesteine, Metalloxide und -mischoxide, Metallnitride, Metallcarbide, Halbleiter, transparente elektrische Leiter (zum Beispiel ITO-Glas, Glasträger mit $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ beschichtet), Metalle und Metallegierungen.

Die Lumineszenz der erfindungsgemässen Polymere und deren Mischungen mit Fluorophoren kann auch durch elektrische Leiter angeregt werden (Elektrofluoreszenz). Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sind daher elektrolumineszente Zusammensetzungen, die aus einem elektrischen Leiter als Trägermaterial bestehen, der auf wenigstens einer Seite mit einem erfindungsgemässen Polymer alleine oder in Mischung mit we-

nigstens einem zusätzlichen Fluorophor beschichtet ist. Die Beschichtung ist vorzugsweise mit einer Gegenelektrode verbunden, die besonders bevorzugt transparent ist.

Die elektrischen Leiter können je nach Anwendung opak, transluzent oder transparent und Halbleiter oder metallische Leiter sein. Transparente Leiter sind bevorzugt mit halbleitenden Metalloxiden oder Mischungen von Metalloxiden beschichtete Gläser.

Die Schichtdicke der Polymerschicht kann zum Beispiel 0,1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500 und besonders bevorzugt 10 bis 200 μm betragen.

Die Herstellung des beschichteten Trägermaterials kann in an sich bekannter Weise durch Tauch-, Streich- oder Giessverfahren, besonders Schleudergiessen erfolgen, wobei die Schichtdicke über den Gehalt an Polymer und gegebenenfalls Fluorophor in der Lösung sowie die Wahl der Verfahrensbedingungen bestimmt werden kann.

Die erfindungsgemässen Polymeren und beschichteten Trägermaterialien können überall dort eingesetzt werden, wo Markierungen mittels Fluorophoren detektiert oder dekorative Effekte erzielt werden sollen. Die beschichteten elektrischen Leiter können besonders vorteilhaft als Leuchtdioden für das gesamte sichtbare Spektrum eingesetzt werden. Ferner eignen sich transparente beschichtete Elektroden für Bildschirme oder Anzeigeelemente elektronischer Bildwiedergabesysteme.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemässen, gegebenenfalls zusätzlich mit wenigstens einem weiteren Fluorophor dotierten Polymeren als aktive Strahlungsschicht für Leuchtdioden, Bildschirme und Anzeigeelemente.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellung von 9,9'-Spirobisfluorenen

Beispiel A1: Herstellung von 2,2'-Dibromo-9,9'-spirobisfluoren.

Eine Lösung von 0,7 g 2,2'-Diamino-9,9'-spirobisfluoren in 90 ml halbkonzentrierter wässriger HBr wird mit 0,338 g NaNO_2 in 20 ml Wasser bei 0 bis $^{\circ}\text{C}$ eine Stunde gerührt und da-

nach das überschüssige Natriumnitrit mit Harnstoff zerstört. Dann wird bei 0 °C eine Lösung von 0,701 g CuBr in 50 ml halbkonzentrierter wässriger HBr zugegeben und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit 2N wässriger NaOH und dann mit Wasser gewaschen. Die Umfällung aus Methanol ergibt die Titelverbindung in 47% Ausbeute.

¹H-NMR (400 Mhz, CDCl₃, TMS): 7,81 (d, J=7,6 Hz, 2H, 3-H); 7,70 (d, J=8,2 Hz, 2H, 4-H); 7,50 (dd, J=8,2 und 1,8 Hz, 2H, 3-H); 7,38 (td, J=7,6 Hz und 0,9, 2H, 6-H); 7,14 (td, J=7,6 und 0,9Hz, 2H, 7-H); 6,84 (sd, J=1,8 Hz, 2H, 1-H); 6,71 (d, J=7,6, 2H, 8-H).

Beispiel A2: Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-9,9'-spirobisfluoren.

Eine Lösung von 0,7 g 2,2'-Diamino-9,9'-spirobisfluoren in 70 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure wird bei 0 bis 5 °C mit einer Lösung von 0,337 NaNO₂ in 20 ml Wasser versetzt und eine Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wird zu 40 ml konzentrierter Schwefelsäure gegeben und eine Stunde am Rückfluss gerührt. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und erhält die Titelverbindung in 74% Ausbeute.

Beispiel A3: Herstellung von 2,2'-Dihexanoyl-9,9'-spirobisfluoren.

Zu einer Suspension von 79,1 mmol feinteiligem AlCl₃ und 69,9 mmol Hexanoylchlorid in 100 ml CS₂ wird eine Lösung von 31,6 9,9'-Spirobisfluoren gegeben. Man rührt eine Stunde bei Raumtemperatur und giesst danach in 40 ml eisgekühltes Wasser. Die Mischung wird mit Salzsäure angesäuert und die beiden Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird einmal mit Methylenchlorid extrahiert. Dann werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet. Dann wird das Lösungsmittel verdampft und die Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 142 °C wird in quantitativer Ausbeute erhalten. Elementaranalyse [(gefunden) (theoretisch)]: C 86.51% (86.68); H 7.04% (7.08); O 6.25% (6.24).

Beispiel A4: Herstellung von 2,2'-Dibromo-7,7'-dihexanoyl-9,9'-spirobisfluoren.

Eine Lösung von 28,5 mmol 2,2'-Dihexanoyl-9,9'-spirobisfluoren in 50 ml CS₂ wird langsam zu einer gerührten Suspension von 0,171 mmol feinteiligem AlCl₃ in 100 ml CS₂ gegeben und dann eine Stunde am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird gekühlt und dann 57 mmol Brom in 50 ml CS₂ zugegeben. Die Mischung wird unter Lichtausschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann auf eine Mischung aus 300

ml Eis und 30 ml Salzsäure gegossen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit 200 ml CS₂ gewaschen.. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 300 ml fünfprozentiger wässriger Natriumbicarbonatlösung gewaschen und dann mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhält man die Titelverbindung in 95% Ausbeute. Elementaranalyse [(gefunden) (theoretisch)]: C 64.98% (66.28); H 4.87% (5.11); Br 25.33% (23.83) O 4.48% (4.77).

B) Herstellung von Polymeren

Beispiele B1-B4: Direkte Polymerisation von 9,9'-Spirobisfluoren (SBF).

1 Mol 9,9'-Spirobisfluoren werden in CS₂ mit AlCl₃/CuCl bei 30 °C polymerisiert. Weitere Angaben befinden sich in Tabelle 1. PSBF bedeutet Poly-(9,9'-Spirobisfluoren). Die Polymeren sind amorphe und leichtbraune, blau-fluoreszierende Feststoffe. Das Polymer von Beispiel B2 ergibt bei der GPC-Analyse mit Polystyrol als Standard ein M_n von 2684 und ein M_w von 16516. Bei der Analyse mit MALDI-MS kann ein Polymerisationsgrad bis 31 nachgewiesen werden. Das Polymer B1 erweicht bei 349 °C und zersetzt sich bei 434 °C. Die anderen mit Differential-Thermoanalyse bestimmten Daten sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	AlCl ₃ (Mol)	CuCl (Mol)	Reaktions- zeit (h)	Anteil vernetz- tes Polymer (% PSBF)	Anteil in CH ₂ Cl ₂ löslichem Poly- mer (%PSBF)	Gesamt- ausbeute (%)
B1	0,5	0,25	2	23	77	13
B2	1,0	0,5	12	18	82	19
B3	1,2	0,6	2	59	59	11
B4	2	1,35	24	98	2	43

Tabelle 2

Polymer von Beispiel	Zersetzungstemperatur (°C)	5% Gewichtsverlust bei
B2	426	550
B3	414	640 (10%)
B4	421	657

Beispiel B5: Polymerisation von 2,2'-Dibromo-9,9'-spirobisfluoren.

1 g (2,11 mmol) 2,2'-Dibromo-9,9'-spirobifluoren werden zusammen mit 394 mg (2,53 mmol) Bipyridil, 228 mg (2,11 mmol) Cyclooctatetraen (COD) und 422 mg (2,53 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 20 ml Dimethylformamid (DMF) dispergiert. Diese Dispersion wird unter Inertgas (Argon) auf 60 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 5 Tage gerührt. Das entstandene Polymer wird in HCl-saurem Methanol (100-150 ml) gefällt, filtriert, mit Methanol, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und anschließend bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,605g (91% der Theorie) eines blau fluoreszierenden Polymers, das in Tetrahydrofuran, DMF und CH_2Cl_2 löslich ist. Die Untersuchung mit MALDI-MS ergibt Polymerisationsgrade um 12. Die GPC-Analyse mit Polystyrol als Standard ergibt ein M_n von 2264 und ein M_w von 9213.

Beispiel B6: Polymerisation von 2,2'-Dibromo-7,7'-dihexanoyl-9,9'-spirobisfluoren.

1 g (1,47 mmol) 2,2'-Dibromo-7,7'-dihexanoyl-9,9'-spirobifluoren werden zusammen mit 274 mg (1,76 mmol) Bipyridil, 158 mg (1,47 mmol) COD und 293 mg (1,76 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 15 ml DMF dispergiert. Die Dispersion wird auf 70 °C erhitzt und 4 Tage unter Inertgas (Argon) bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird analog Beispiel B5 verfahren. Man erhält 690 mg (90,5 % der Theorie) eines blau fluoreszierenden Polymeren, das in Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und CH_2Cl_2 löslich ist. Die GPC-Analyse mit Polystyrol als Standard ergibt ein M_n von 3681 und ein M_w von 6306. Die Zersetzungstemperatur des Polymeren liegt bei 308 °C und der Gewichtsverlust bei 600 °C beträgt 35%.

C) AnwendungsbeispieleBeispiel C1:

Das Polymer von Beispiel B2 beziehungsweise Beispiel B5 wird in CH_2Cl_2 gelöst und mittels Schleudergießen ein 100 nm dicker Film auf einer Quarzplatte hergestellt und das Absorptions- wie das Emissionsspektrum gemessen. Das Absorptionsmaximum liegt in beiden Fällen bei λ_{max} gleich 370 nm das Emissionsmaximum bei λ_{max} gleich 420 nm. Zur Messung des Emissionsspektrums wird beim Absorptionsmaximum (370 nm) eingestrahlt und die emittierte Strahlung mit einem hierfür geeigneten Gerät (Fluoreszenzspektrometer) wellenlängenabhängig gemessen.

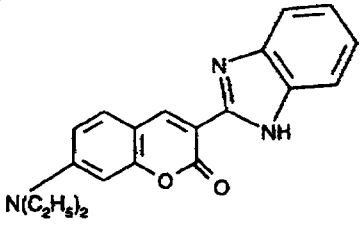
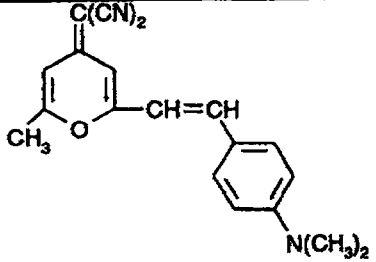
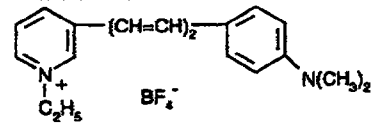
Beispiel C2:

Aus dem Polymer gemäss Beispiel B6 wird ein Film gemäss Beispiel C1 hergestellt. Das Absorptionsspektrum ist im Vergleich zu Beispiel C1 verbreitert und weist zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\max}$ gleich 340 und 355 nm auf. Das Emmissionsmaximum liegt bei $\lambda_{\max}$ gleich 430 nm.

Beispiel C3:

Aus dem Polymer gemäss Beispiel B6 wird ein Film gemäss Beispiel C1 hergestellt, wobei zusätzlich 0,5 Gew.-% eines Fluorophoren gelöst werden. Die Ergebnisse sind Tabelle 3 angegeben.

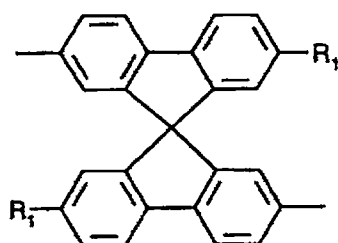
Tabelle 3

Fluorophor	Absorption ($\lambda_{\max}$)	Photoluminiszenz ($\lambda_{\max}$) (Emmissionsmaximum)
	437	503
	480	565
	479	655



PATENTANSPRUECHE:

1. Poly(bis-9,9'-fluorene) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I,



(I),

worin

die beiden R₁ unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₇-C₁₅ Aralkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, R₂-(O-C_nH_{2n})_m-O-, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₁-C₁₈-Dialkylamino, -C(O)OH, -C(O)O-C₁-C₁₈-Alkyl, -C(O)-N(C₁-C₁₈-Alkyl)₂, -SO₃H, -SO₃-C₁-C₁₈-Alkyl, -SO₂-N(C₁-C₁₈-Alkyl)₂, C₁-C₁₇-Alkyl-C(O)-O- oder C₁-C₁₇-Alkyl-C(O)- darstellt, R₂ H oder C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, n für eine Zahl von 2 bis 6 steht, und m eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet.

2. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylgruppen im Rest R₁ als Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Diaminoalkyl, Carbonsäureester oder Sulfonsäureester, Carbonsäureamide oder Sulfonsäureamide, Alkyl-CO₂- und Alkyl-C(O)- linear oder verzweigt sind und 1 bis 12 C-Atome enthalten.

3. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ als Aryl bevorzugt 6 bis 10 C-Atome enthält.

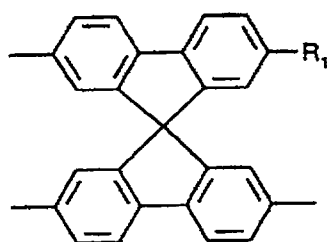
4. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ als Aralkyl 7 bis 12 C-Atome enthält und die Alkylengruppe im Aralkyl 1 oder 2 C-Atome enthält.

5. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Polymeren der Formel I die beiden R₁ für gleiche Reste stehen.

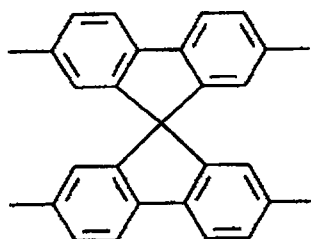


6. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Polymeren der Formel I R_1 je für H, C_1 - C_{12} -Alkyl-C(O)- oder C_1 - C_{12} -Alkoxy steht.

7. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie löslich und wenigstens teilweise vernetzt sind, und dass sie Strukturelemente der Formel (Ia), Ib oder beide Strukturelemente enthalten,



(Ia),



(Ib),

worin R_1 die zuvor angegebene Bedeutung hat.

8. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad 2 bis 100 beträgt.

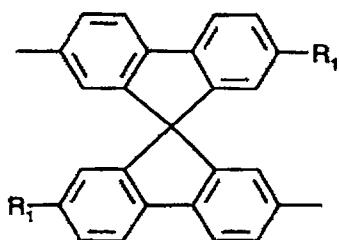
9. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad 3 bis 50 beträgt.

10. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad 3 bis 40 beträgt.



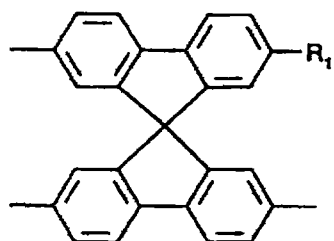
11. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad 5 bis 30 beträgt.

12. Verfahren zur Herstellung von Poly(bis-9,9'-fluorenen) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I,

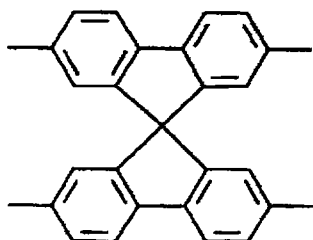


(I),

und gegebenenfalls gleichen oder verschiedenen Strukturelementen der Formeln



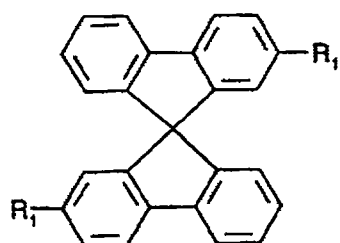
(Ia),



(Ib),

worin R_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, dadurch gekennzeichnet, dass man

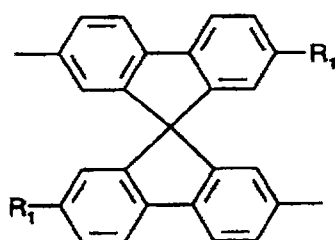
a) wenigstens ein halogenfreies 9,9'-Bisfluoren der Formel II,



(II),

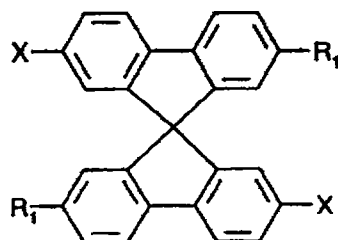
worin R_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,
in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels kationisch-oxidativ polymerisiert.

13. Verfahren zur Herstellung von Poly(bis-9,9'-fluorenen) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I,



(I),

worin R_1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 2,2'-Dihalogen-9,9'-spirobisfluoren der Formel III,



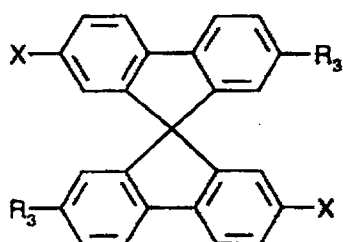
(III),

worin R_1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat, und X für Halogen steht,
in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, eines Alkali- oder Erdalkalimetalls und eines Uebergangsmetallkomplexes oder Metallsalzes eines Uebergangsmetalls reagieren lässt.



14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass X für Cl oder Br steht.

15. Verbindungen der Formel IV,



(IV),

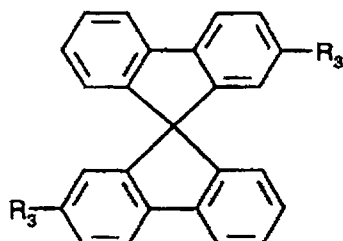
worin

X für Halogen steht, und

R_3 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{15} Aralkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, R_2 -(O - C_nH_{2n}) $_m$ - O -, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_{18} -Dialkylamino, - $C(O)OH$, - $C(O)O$ - C_1 - C_{18} -Alkyl, - $C(O)N$ (C_1 - C_{18} -Alkyl) $_2$, - SO_3H , - SO_3 - C_1 - C_{18} -Alkyl, - SO_2N (C_1 - C_{18} -Alkyl) $_2$, C_1 - C_{17} -Alkyl- $C(O)O$ - oder C_1 - C_{17} -Alkyl- $C(O)$ - darstellt, R_2 H oder C_1 - C_{12} -Alkyl bedeutet, n für eine Zahl von 2 bis 6 steht, und m eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet.

16. Verbindungen gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass X für Cl oder Br steht.

17. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel IV gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel V,



(V),



worin R_3 die in Anspruch 15 angegebene Bedeutung hat, in einem inerten Lösungsmittel mit elementarem Halogen in Gegenwart eines Ueberschusses einer Lewissäure umgesetzt.

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur bis 200 °C beträgt.

19. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Halogen in äquimolaren Mengen eingesetzt wird.

20. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Lewis-säuren um BF_3 , BCl_3 , $AlBr_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_2$, $FeBr_3$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, $SnCl_2$, $SnBr_2$, $SnCl_4$ und $SnBr_4$ handelt.

21. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewissäuren in einer Menge von mindestens 1 Mol eingesetzt werden, bezogen auf 1 Mol der Verbindung der Formel V.

22. Verfahren gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Lewissäuren in einer Menge von mindestens 4 Mol eingesetzt werden.

23. Zusammensetzung aus (a) einem Lösungsmittel und (b) einem Poly(bis-9,9'-fluorene) mit gleichen oder verschiedenen wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I gemäss Anspruch 1.

24. Zusammensetzung gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an gelöstem Poly(bis-9,9'-fluoren) 0,01 bis 80 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung.

25. Zusammensetzung gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich wenigstens einen Fluoreszenzfarbstoff (Fluorophor) enthält, dessen Absorptionsbande mit der Emmissionsbande (Fluoreszenzemission) des Polymers der Formel I überlappt.



26. Zusammensetzung gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an zusätzlichem Fluoreszenzfarbstoff 0,000001 bis 10 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Menge an Polymer.

27. Zusammensetzung gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Fluoreszenzfarbstoff um Rhodamine, Fluoresceine, Cumarine, Distyrylbiphenyle, Stilbene, Phthalocyanine, Naphthalocyanine, Metallkomplexe von Uebergangsmetallen und Lanthanidmetallen handelt.

28. Trägermaterial, das auf wenigstens einer Seite mit einem Polymer gemäss Anspruch 1 beschichtet ist.

29. Trägermaterial gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer zusätzlich wenigstens einen Fluoreszenzfarbstoff (Fluorophor) in homogener Verteilung enthält, dessen Absorptionsbande mit der Emmissionsbande (Fluoreszenzemission) des Polymers der Formel I überlappt.

30. Trägermaterial gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein anorganisches oder organisches Trägermaterial handelt.

31. Trägermaterial gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es opak, transluzent oder transparent ist.

32. Trägermaterial gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es aus der Gruppe Kunststoffe, Glas, Keramiken, Mineralien, Gesteine, Metalloxide und -mischoxide, Metallnitride, Metallocarbide, Halbleiter, transparente elektrische Leiter, Metalle und Metallegierungen ausgewählt ist.

33. Elektrolumineszente Zusammensetzungen gemäss Anspruch 32, die aus einem elektrischen Leiter als Trägermaterial bestehen, der auf wenigstens einer Seite mit einem erfindungsgemässen Polymer alleine oder in Mischung mit wenigstens einem zusätzlichen Fluorophor beschichtet ist, dessen Absorptionsbande mit der Emmissionsbande (Fluoreszenzemission) des Polymers der Formel I überlappt.



WO 97/20877

PCT/EP96/05091

- 27 -

34. Trägermaterial gemäss den Ansprüchen 28 und 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Polymerschicht 0,1 bis 1000 μm beträgt.

35. Verwendung der erfindungsgemässen, gegebenenfalls zusätzlich mit wenigstens einem weiteren Fluorophor dotierten Polymeren als aktive Strahlungsschicht für Leuchtdioden, Bildschirme und Anzeigenelemente.