

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

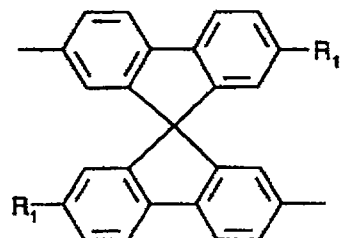
Die vorliegende Erfindung betrifft unsubstituierte und substituierte Poly(9,9'-spirobisfluorene); ein Verfahren zu deren Herstellung; eine Zusammensetzung aus einem Trägermaterial und einer Schicht eines unsubstituierten oder substituierten Poly(9,9'-spirobisfluorens), das gegebenenfalls zusätzlich einen 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 $_3$ H, -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 $_2$ Cl $_2$, 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.

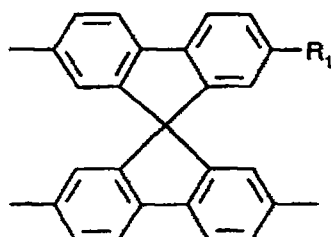
Im Rest $R_2-(O-C_nH_{2n})_m-O-$ steht n bevorzugt für eine Zahl von 2 bis 4, und besonders bevorzugt für die Zahlen 2 oder 3.

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.

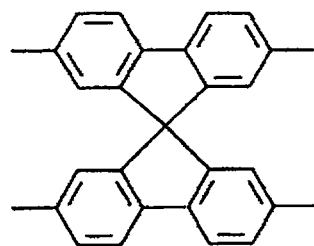
In einer bevorzugten Ausführungsform des Erfindungsgegenstands stehen in den Polymeren der Formel I die beiden R_1 im Rahmen der Definitionen für gleiche Reste.

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),

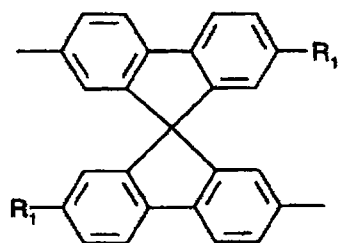
worin R_1 die zuvor angegebene Bedeutung hat.

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).

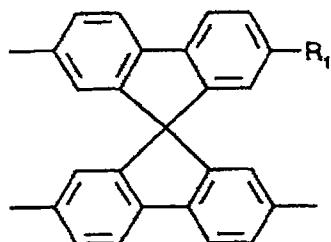
Die erfindungsgemässen Polymeren können nach an sich bekannten und in der Literatur beschriebenen analogen Verfahren hergestellt werden.

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,

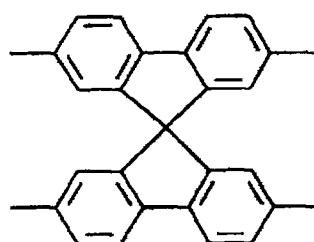


(I),

und gegebenenfalls gleichen oder verschiedenen Strukturelementen der Formeln

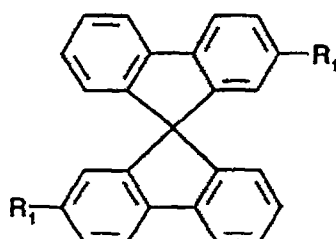


(Ia),



(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.

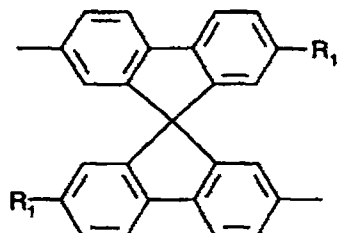
Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt von 20 °C bis 200 °C, bevorzugter 20 °C bis 150 °C, besonders bevorzugt 20 °C bis 100 °C, und insbesondere bevorzugt 30 °C bis 80 °C.

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.

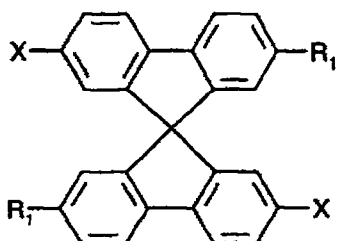
Eine andere Herstellungsweise der erfindungsgemässen Polymeren kann analog der von T. Yamamoto et al. im Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 51 (7), Seiten 2091 bis 2097 (1978) und Macromolecules 25, Seiten 1214 bis 1223 (1992) beschriebenen Verfahren aus 2,2'-halogenierten 9,9'-Spirobisfluorenen 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, tertäre Amine und ditertiäre Diamine wie zum Beispiel Bipyridin. Einige Beispiele für Metallkomplexe sind $\text{Ni}(\text{Cyclooctadien})_2$ in Mischung mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$, $\text{NiCl}_2(\text{Bipyridin})_2$, $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{Bipyridin})_2$, 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 Dihalogen-9,9'-spirobisfluoren und einem Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetall oder einem entsprechenden Metallalkyl die entsprechende Organometallverbindung (Grignardverbindung) herstellt und erst dann einen Uebergangsmetallkomplex zugibt.

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)

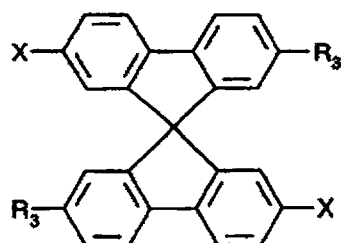
führt zu den Dialkyl- oder Diarylderivaten. Die Substitution mit Alkoholen, Thiolen oder Polyoxaalkylendiolmonoethern ergibt die mit Alkoxy, Alkylthio und Polyoxaalkylenoxy substituierten Derivate.

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

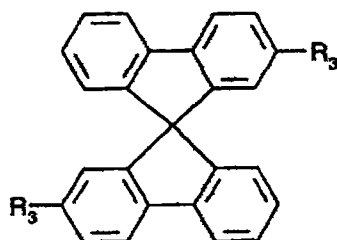
X für Halogen steht, und

R_3 C₁-C₁₈-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₇-C₁₅ Aralkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, R_2 -(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, R_2 H oder C₁-C₁₂-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 Lewissäuren 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 Lewissäuren 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 Emissionsbande (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 Luminiszenz 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, transluszent 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.

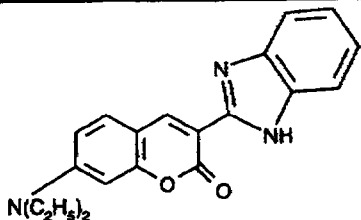
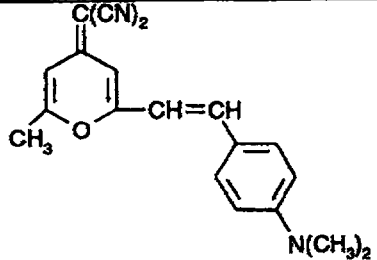
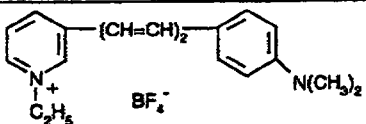
Beispiel C2:

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 Emissionsmaximum 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.

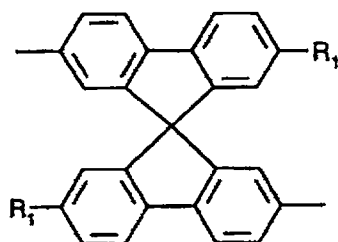
Tabelle 3

Fluorophor	Absorption ($\lambda_{\max}$)	Photoluminiszenz ($\lambda_{\max}$) (Emissionsmaximum)
	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.

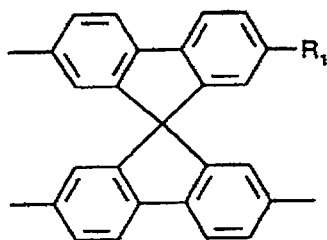
4. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ als Aralkyl 7 bis 12 C-Atome enthält und die Alkylengruppe im Aralkyl 1 oder 2 C-Atome enthält.

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

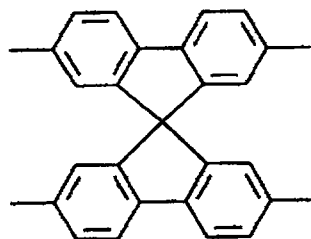


6. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Polymeren der Formel I R_1 je für H, C_1 - C_{12} -Alkyl-C(O)- oder C_1 - C_{12} -Alkoxy steht.

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.

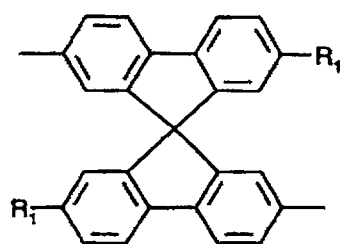
9. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad 3 bis 50 beträgt.

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



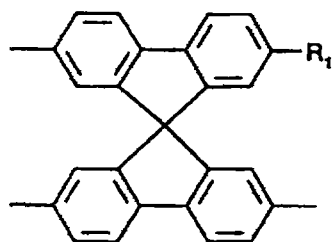
11. Polymere gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad 5 bis 30 beträgt.

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

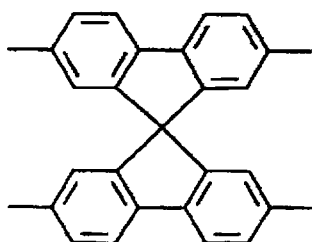


(I),

und gegebenenfalls gleichen oder verschiedenen Strukturelementen der Formeln



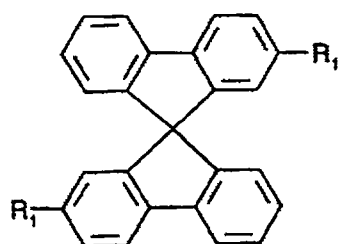
(Ia),



(Ib),

worin R₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, dadurch gekennzeichnet, dass man

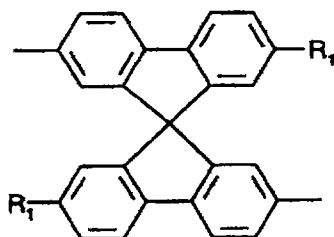
a) wenigstens ein halogenfreies 9,9'-Bisfluoren der Formel II,



(II),

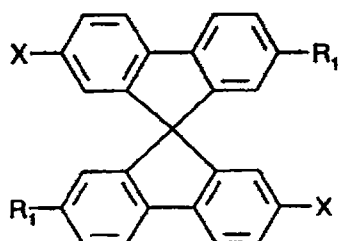
worin R_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,
in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels kationisch-oxidativ polymerisiert.

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'-Dihalog-9,9'-spirobisfluoren der Formel III,



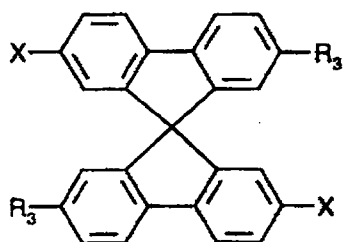
(III),

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),

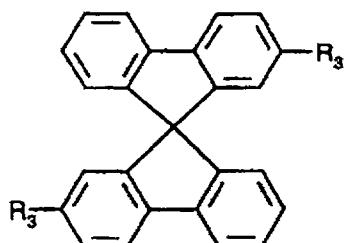
worin

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_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.

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 umsetzt.

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, transluszent oder transparent ist.

32. Trägermaterial gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es aus der Gruppe Kunststoffe, Glas, Keramiken, Mineralien, Gesteine, Metalloxide und -mischoxide, Metalnitride, Metallcarbide, 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.

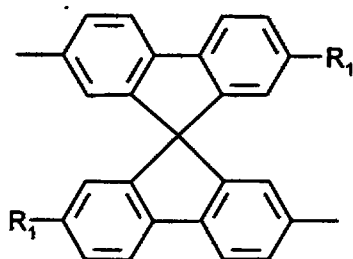
Poly(9,9'-spirobisfluorenes), their preparation and their use.

The present invention relates to unsubstituted and substituted poly(9,9'-spirobisfluorenes); a process for their preparation; a composition comprising a support material and a layer of an unsubstituted or substituted poly(9,9'-spirobisfluorene), which may, if desired, further comprise a luminophore; a composition comprising an unsubstituted or substituted poly(9,9'-spirobisfluorene) which comprises a luminophore; and the use of the compositions or the poly(9,9'-spirobisfluorenes) as fluorophores, for example in light-emitting diodes or electrodes in display applications, and also 2,2'-dihalo-7,7'-disubstituted 9,9'-bisfluorenes.

In recent times, materials which emit fluorescent radiation have attracted greatly increased interest for display elements or photodiodes. In Adv. Mater. 1994, 6, No. 3, pages 190 to 198, J. M. Tour describes polyphenylenes which are known to emit blue fluorescent light. The good mechanical and thermal properties of the polyphenylenes are known. The insolubility in organic solvents and the associated unsatisfactory processibility and also the instability of doped polyphenylenes greatly impairs commercial utilization. There is a great need for blue-fluorescing and processible materials based on aromatic hydrocarbons, which materials have excellent thermal and mechanical properties (for example thermal stabilities above 200°C); the polymers should be able to be prepared easily and, in particular, the targeted preparation of defined polymers should be possible. Furthermore, it is desirable for the polymers to be suitable as matrix for the incorporation of small amounts of different fluorophores in order to obtain fluorescent emissions over the entire visible spectrum.

It has now surprisingly been found that 9,9'-bisfluorenes can be polymerized to give blue-fluorescing polymers which are soluble in many solvents and are therefore also readily processible, for example by means of customary coating processes. The polymers have excellent thermal and mechanical stabilities and are excellent matrix systems for the incorporation of molecular fluorophores which can be used in fluorescent displays and in electroluminescent displays.

The invention provides, firstly, soluble poly(bis-9,9'-fluorenes) comprising identical or different structural repeating units of the formula I,



(I),

where

the two R_1 s are, independently of one another, 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- $C(O)-O$ - or C_1 - C_{17} alkyl- $C(O)-$, R_2 is H or C_1 - C_{12} alkyl, n is from 2 to 6 and m is from 1 to 12.

The alkyl groups in alkyl, alkoxy, alkylthio, diaminoalkyl, carboxylic ester or sulfonic ester, carboxamide or sulfonamide, alkyl- CO_2 - and alkyl- $C(O)-$ radicals R_1 can be linear or branched and preferably contain from 1 to 12, particularly preferably from 1 to 8, C atoms. Some examples of alkyl are methyl, ethyl, *n*- and *i*-propyl, *n*-, *i*- and *t*-butyl, and the isomers of pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl and octadecyl.

Aryl radicals R_1 preferably contain from 6 to 10 C atoms. Some examples are naphthyl, biphenyl and, particularly preferably, phenyl.

Aralkyl radicals R_1 preferably contain from 7 to 12 C atoms and the alkylene group in the aralkyl radical preferably contains 1 or 2 C atoms. A preferred example is benzyl and also phenylethyl.

Halogen atoms R_1 are preferably F, Cl or Br.

Alkyl radicals R_2 preferably contain from 1 to 8 and particularly preferably from 1 to 4 C atoms. They can be linear or branched. Some examples are methyl, ethyl, *n*-propyl and *n*-butyl.

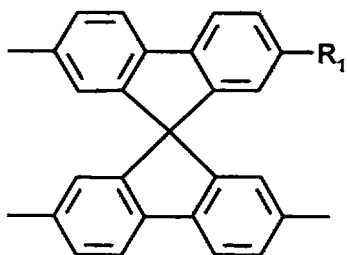
In the radical R_2 -(O - C_nH_{2n}) $_m$ - O -, n is preferably from 2 to 4, particularly preferably 2 or 3.

In the radical $R_2-(O-C_nH_{2n})_m-O\cdot$, m is preferably from 1 to 8, particularly preferably from 1 to 6.

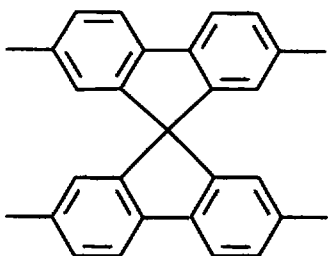
In a preferred embodiment of the invention, the two R_1 s in the polymers of the formula I are identical radicals as defined above.

In a preferred embodiment of the invention, each R_1 in the polymers of the formula I is H, C_1-C_{12} alkyl-C(O)- or C_1-C_{12} alkoxy.

The polymers of the invention can be crosslinked, which depends essentially on the method of preparation. The degree of crosslinking can be so high that a virtually only crosslinked low molecular weight polymer, which is, however, still soluble, is obtained. Such polymers comprise structural units of the formula Ia, Ib or both structural units,



(Ia),



(Ib),

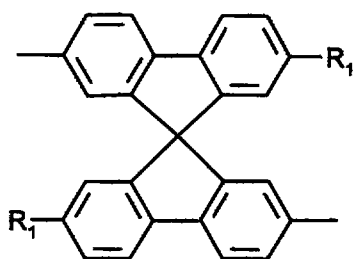
where R_1 is as defined above.

Structural units of the formula Ia are formed from monosubstituted 9,9'-bisfluorenes and structural units of the formula Ib are formed from unsubstituted 9,9'-bisfluorene.

The degree of polymerization (number of structural repeating units) can be from 2 to 100, more preferably from 3 to 50, even more preferably from 3 to 40 and particularly preferably from 5 to 30. The term polymers thus also encompasses oligomers. In general, the polymers of the invention comprise polymer chains having different degrees of polymerization (chain lengths).

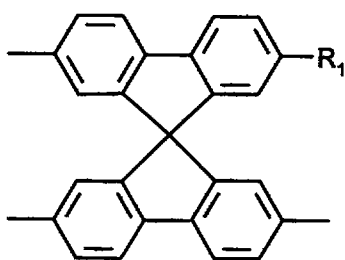
The polymers of the invention can be prepared by methods known per se and by methods analogous to those described in the literature.

The invention further provides a process for preparing poly(bis-9,9'-fluorenes) comprising identical or different structural repeating units of the formula I,

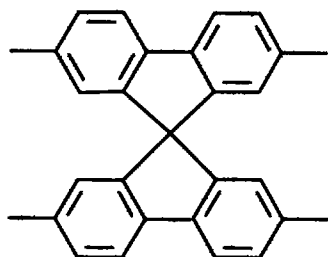


(I),

and, if desired, identical or different structural units of the formulae

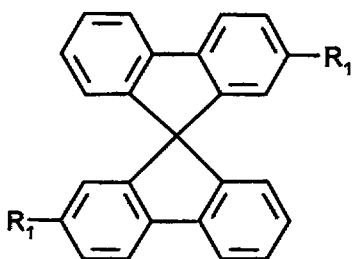


(Ia),



(Ib),

where R_1 is as defined above, which process comprises cationically-oxidatively polymerizing
a) at least one halogen-free 9,9'-bisfluorene of the formula II,



(II),

where R_1 is as defined above,
in the presence of an inert solvent.

Examples of suitable solvents are N,N-disubstituted carboxamides and N-substituted lactams (dimethylformamide, N-methylpyrrolidone), esters (butyl acetate), ethers (dibutyl ether), sulfoxides (dimethyl sulfoxide), sulfones (tetramethylene sulfone), aliphatic and aromatic hydrocarbons (toluene, xylene), halogenated or nitrated aliphatic and aromatic hydrocarbons (carbon tetrachloride, tetrachloroethane) and carbon disulfide.

The cationic-oxidative polymerization has been described for benzene by P. Kovacic et al. in Tetrahedron Letters No. 11, pages 467 to 469 (1962) and can also be employed analogously for the polymerization of 9,9'-spirobisfluorenes.

The polymerization is carried out, for example, using oxidizing Lewis acids such as FeCl_3 or using Lewis acids, mainly metal halides such as AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 or BCl_3 , in combination with an oxidizing agent such as a metal compound having a relatively high oxidation state. Use is frequently made of CuCl_2 . Oxidizing agents such as KMnO_4 , Fe^{+3} salts and benzoquinone

derivatives such as tetrachlorobenzoquinone can also be used. It is also possible to employ electrochemical oxidation in a suitable organic solvent for effecting the polymerization.

The molar ratio of spirobisfluorene to catalyst or Lewis acid can be from 1:0.2 to 1:2, preferably from 1:0.4 to 1:1.5 and particularly preferably from 1:0.5 to 1:1.2. The molar ratio of Lewis acid to oxidizing agent can be, for example, from 1:0.2 to 1:1, preferably from 1:0.3 to 1:0.8 and particularly preferably from 1:0.4 to 1:0.6.

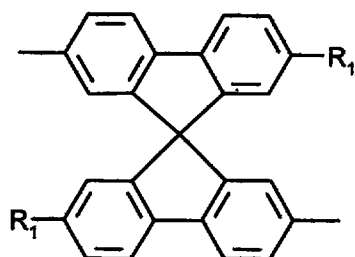
The reaction temperature is preferably from 20°C to 200°C, more preferably from 20°C to 150°C, particularly preferably from 20°C to 100°C and most particularly preferably from 30°C to 80°C.

The reaction can be carried out, for example, by adding the catalyst to the dissolved spirobisfluorene, if desired heating the mixture and allowing it to react for some time (for example up to 24 hours) while stirring. The polymer formed can then be precipitated and filtered off or the solvent can be removed. To remove the Lewis acids/oxidizing agents, the residues can be washed with water, dried and then treated with solvents such as methylene chloride or tetrahydrofuran to isolate the desired soluble polymers.

In this polymerization method, crosslinked polymers are frequently formed and insoluble polymers can easily be removed. The degree of crosslinking can be influenced by the reaction conditions, for example the monomer concentration in the reaction mixture, the amount of catalyst and the ratio of catalyst to oxidizing agent, and by the reaction temperature.

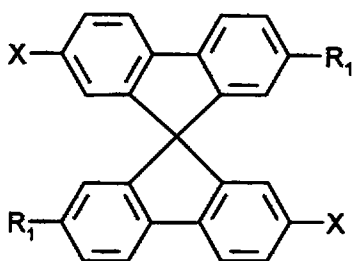
Another way of preparing the polymers of the invention is from 2,2'-halogenated 9,9'-spirobisfluorenes using a method similar to that described by T. Yamamoto et al. in Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 51 (7), pages 2091 to 2097 (1978) and Macromolecules 25, pages 1214 to 1223 (1992). This method is preferred since polymers having a defined structure can be prepared in a targeted manner.

The invention also provides a process for preparing poly(bis-9,9'-fluorenes) comprising identical or different structural repeating units of the formula I,



(I),

where R_1 is as defined above, which process comprises reacting a 2,2'-dihalo-9,9'-spirobisfluorene of the formula III,



(III),

where R_1 is as defined above and X is halogen, in the presence of an inert solvent, an alkali metal or alkaline earth metal and a transition metal complex or metal salt of a transition metal.

X is preferably F, Cl or Br, more preferably Cl or Br and particularly preferably Br.

Suitable solvents are mainly the solvents used for Grignard reactions, for example aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, nitrobenzene and ethers such as diethyl ether, dipropyl ether, dibutyl ether, tetrahydrofuran, dioxane, ethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol dimethyl ether and diethylene glycol dimethyl ether.

As alkali metals and alkaline earth metals, use is frequently made of Li, Na, K, Zn, Cd, Mg and Ca; particular preference is given to Li and Mg.

A great many suitable transition metal complexes are known. The transition metal complexes can be those of metal ions or uncharged metals. Some examples of metals are Fe, Co, Ni, Mo, Cr, W and noble metals such as Pt, Pd, Ru, Ir and Os. In the case of metal ion

complexes, the anions can be derived from inorganic or organic acids, for example acetic acid, benzoic acid, toluenesulfonic acid, sulfuric acid and hydrohalic acids. Preference is given to metal halide complexes. Examples of uncharged ligands are open-chain and cyclic 1,3-dienes (cyclohexadiene, cyclooctadiene), nitriles (acetonitrile and benzonitrile), ethers, alcohols, tertiary phosphines (triphenylphosphine and tricyclohexylphosphine), ditertiary diphosphines, tertiary amines and ditertiary diamines such as bipyridine. Some examples of metal complexes are $\text{Ni}(\text{cyclooctadiene})_2$ in admixture with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$, $\text{NiCl}_2(\text{bipyridine})_2$, $\text{NiBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{bipyridine})_2$, NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 and FeCl_3 .

The amount of alkali metals or alkaline earth metals is preferably equimolar to the amount of dihalo-9,9'-spirobisfluorene, but a slight excess can also be used. The amount of transition metal complexes or transition metal salts is preferably likewise equimolar, but a slight excess or deficiency can be used.

The reaction can take place even under mild conditions at room temperature. A higher temperature of, for example, up to 150°C , preferably up to 100°C , accelerates the reaction.

The polymerization can be carried out by combining the reaction components with the solvent, then heating the mixture and allowing it to react to completion. To avoid excessively long induction times, a small amount of elemental iodine, for example, can be added. The reaction can also be carried out by first preparing the corresponding organometallic compound (Grignard compound) from the dihalo-9,9'-spirobisfluorene and an alkali metal or alkaline earth metal or a corresponding metal alkyl and only then adding a transition metal complex.

The polymers can be isolated in a customary manner, for example by filtering off insoluble constituents of the reaction mixture, washing to remove salts, precipitation or removing the solvent. The polymers can be purified by reprecipitation and, if appropriate, washing.

Some of the compounds of the formula II are known or they can be prepared by methods known per se.

2,2'-Dibromo-9,9'-spirobisfluorene can be prepared by direct bromination of 9,9'-spirobisfluorene in the presence of Lewis acids such as FeBr_3 (V. Prelog et al., Helvetica

Chimica Acta 52(5), page 4253 (1969). The resulting product mixtures of compounds having different degrees of bromination and positional isomers can be purified by recrystallization and chromatographic methods. 2,2'-Dinitro-9,9'-spirobisfluorene can be prepared by the method of J. Weissenburger, JACS, page 4253 (1950) and isolated in pure form from the product mixture by recrystallization and chromatographic methods. The dinitro compound can, for example, be reduced using iron in ethanol to give the diamine, then diazotized and reacted with CuBr to form 2,2'-dibromo-9,9'-spirobisfluorene.

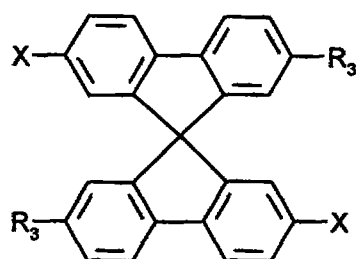
2,2'-Diamino-9,9'-spirobisfluorene can be converted into the corresponding N,N,N',N'-tetraalkyl compounds by means of alkylating agents. The reaction of the dibromo compounds with organometallic hydrocarbon compounds (Grignard compounds) leads to the dialkyl or diaryl derivatives. Substitution with alcohols, thiols or polyoxaalkylenediol monoethers gives the alkoxy-, alkylthio- and polyoxaalkylenoxy-substituted derivatives.

Diazotized 2,2'-dinitro-9,9'-spirobisfluorene can be converted by means of concentrated sulfuric acid into 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobisfluorene which can be esterified in a manner known per se. 2,2'-Dimethyl-9,9'-spirobisfluorene can be oxidized in a customary manner to give the carboxylic acid and then esterified or amidated. 9,9'-Spirobisfluorene-2,2'-sulfonic acid is obtainable in a known manner by oxidation of 9,9'-spirobisfluorene-2,2'-dithiol, with the dithiol being obtainable by nucleophilic substitution of 2,2'-dibromo-9,9'-spirobisfluorene.

2,2'-Diacyl-9,9'-spirobisfluorenes can be obtained in a simple manner and in high yields by Friedel-Crafts acylation using carboxylic acid halides in the presence of Lewis acids such as $AlCl_3$.

It has surprisingly been found that the dihalo compounds of the formula III are obtained in high yields and regioselectivity from the compounds of the formula I in which R_1 is not a hydrogen atom if the reaction is carried out using elemental halogen, for example Cl_2 , Br_2 or I_2 , preferably Br_2 , in the presence of an excess of a Lewis acid.

The invention further provides compounds of the formula IV,



(IV),

where

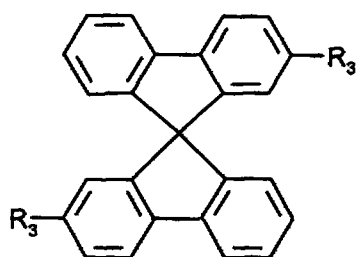
X is halogen and

R_3 is 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- $C(O)-O$ - or C_1 - C_{17} alkyl- $C(O)-$, R_2 is H or C_1 - C_{12} alkyl, n is from 2 to 6 and m is from 1 to 12.

X is preferably Cl, Br or I, more preferably Cl or Br, and particularly preferably Br.

For R_3 , the preferences and preferred embodiments given for R_1 in formula I apply.

The invention also provides a process for preparing the compounds of the formula IV, which comprises reacting a compound of the formula V,



(V),

where R_3 is as defined above, in an inert solvent with elemental halogen in the presence of an excess of a Lewis acid.

The reaction temperature can be from room temperature to $200^{\circ}C$, preferably from 20 to $100^{\circ}C$ and particularly preferably from 20 to $50^{\circ}C$. The reaction is particularly preferably carried out at room temperature, which may require cooling at the beginning of the reaction.

The halogen is preferably used in equimolar amounts.

Suitable solvents are polar aprotic solvents which can be used alone or in mixtures. Some examples are open-chain or cyclic ethers, carbon disulfide and halogenated aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons.

Examples of suitable Lewis acids are 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 and SnBr_4 . Preference is given to using AlCl_3 or AlBr_3 .

Excess can mean that the Lewis acids otherwise used in catalytic amounts in halogenation reactions of aromatics are present in an amount of at least 1 mol, preferably at least 2 mol, more preferably at least 4 mol and particularly preferably at least 10 mol, based on 1 mol of the compound of the formula V.

The isolation of the desired compounds and their purification can be carried out in a customary manner; purification itself is often not necessary since by-products are formed only in small amounts. The compounds of the invention are, depending on substitution, crystalline or amorphous solids which are soluble in polar aprotic solvents and are therefore readily processible. Even the monomers have a bluish fluorescence and are well suited to preparing defined and generally uncrosslinked polymers.

Despite the stiff structural units, the polymers of the invention are still soluble in customary organic solvents and can therefore be used and readily processed in solution as coating materials. They have very high thermal stabilities, glass transition temperatures and excellent mechanical properties. Furthermore, the poly(bis-9,9'-fluorenes) of the invention have absorption bands in the wavelength region below about 400 nm, and fluorescence emission maxima at wavelengths of from about 420 to 460 nm. They are thus blue-fluorescing materials which have been provided for the first time as processible polymers.

The invention further provides a composition comprising (a) a solvent and (b) a poly(bis-9,9'-fluorene) having identical or different structural repeating units of the formula I.

The amount of dissolved poly(bis-9,9'-fluorene) depends essentially on the solvent, the degree of polymerization and crosslinking and the substitution. The solutions according to the invention can contain from 0.01 to 80% by weight, preferably from 0.01 to 60% by weight, more preferably from 0.01 to 50% by weight, particularly preferably from 0.1 to 30% by weight and very particularly preferably from 0.1 to 20% by weight, of poly(bis-9,9'-fluorene, based on the total amount of the composition.

The composition of the present invention can comprise further additives, for example processing aids, agents for improving the mechanical and thermal properties, agents for improving the appearance or agents for improving the adhesion properties. Some examples are fluidizers, or adhesion promoters, dyes, pigments, heat stabilizers and light stabilizers, antistatics, antioxidants, lubricants, mold release agents, fillers, reinforcing fillers and viscosity-increasing substances.

In a particularly preferred embodiment, the composition of the invention (solution) further comprises at least one fluorescent dye (fluorophore). Preference is given to those fluorescent dyes whose absorption band overlaps the emission band (fluorescent emission) of the polymer of the invention. The amount of additional fluorescent dye can be, for example, from 0.000001 to 10% by weight, preferably from 0.00001 to 5% by weight, more preferably from 0.0001 to 3% by weight, particularly preferably from 0.001 to 3% by weight and very particularly preferably from 0.001 to 2% by weight, based on the amount of polymer. Many such dyes are known. Some examples are rhodamines, fluoresceins, coumarins, distyrylbiphenyls, stilbenes, phthalocyanines, naphthalocyanines, metal complexes of transition metals and lanthanide metals. It is also possible to use fluorescent latent pigments (solubilized pigments having solubilizing substituents such as detachable protective groups) selected from the group consisting of diketopyrrolopyrroles or quinacridones, fluorescent perylene derivatives or fluorescent perinones. It is likewise possible to use commercial products such as Lumogen L Yellow®, Brilliant Yellow®, Yellow Orange® or Red Orange® (BASF) and also 2,2'-dihydroxybipyridyls and related compounds. Molecularly dispersed (dissolved) fluorescent pigments can also be used. Such compositions are obtainable by dissolving pigments solubilized by means of protective groups in the polymer of the invention and subsequently splitting off the protective group, for example by heating.

The composition (solution) of the invention can be processed in molds with removal of the solvent, if desired with application of vacuum, to produce free-standing moldings and films. The polymers obtained can be doped with, for example, iodine or salts such as alkali metal hexafluorometalates and used as electric conductors, for example as electrodes. The solutions are of particular importance for coating support materials.

The invention furthermore provides a support material which is coated on at least one side with a polymer according to the invention.

In a preferred embodiment, the polymer layer comprises at least one further fluorophore dispersed homogeneously in the polymer layer; the emission band of the polymer preferably overlaps the absorption band of the fluorophore. By means of the content of additional fluorophores, all colors of the visible spectrum can be generated by selection of different emissions in the visible region, with the polymer itself having a blue fluorescence. This blue basic fluorescence can be reinforced by blue-emitting fluorophores or modified. The preferred amounts and some selected fluorophores have been indicated above.

A great number of support materials are known. The support material can be an inorganic or organic support material. The support material can be opaque, translucent or transparent. Preference is given to transparent support materials. Examples of suitable support materials are plastics, glass, ceramics, minerals, rocks, metal oxides and metal mixed oxides, metal nitrides, metal carbides, semiconductors, transparent electric conductors (for example ITO-glass, glass supports coated with $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$), metals and metal alloys.

The luminescence of the polymers of the invention and their mixtures with fluorophores can also be stimulated by electric conductors (electrofluorescence). A particularly advantageous embodiment of the invention is therefore an electroluminescent composition comprising an electric conductor as support material which is coated on at least one side with a polymer according to the invention either alone or in admixture with at least one additional fluorophore. The coating is preferably connected to a counterelectrode which is particularly preferably transparent.

The electric conductors can, depending on the application, be opaque, translucent or transparent and be semiconductors or metallic conductors. Transparent conductors are preferably glasses coated with semiconducting metal oxides or mixtures of metal oxides.

The thickness of the polymer layer can be, for example, from 0.1 to 1000 μm , preferably from 1 to 500 μm and particularly preferably from 10 to 200 μm .

The coated support material can be produced in a manner known per se by dipping, painting or casting processes, particularly spin coating, with the thickness of the layer being able to be determined by means of the content of polymer and, if used, fluorophore in the solution and also by selection of the process conditions.

The polymers and coated support materials of the invention can be used wherever markings by means of fluorophores are to be detected or decorative effects are to be achieved. The coated electric conductors can be used particularly advantageously as light-emitting diodes for the entire visible spectrum. Transparent, coated electrodes are also suitable for VDUs or display elements of electronic image reproduction systems.

The invention further provides for the use of the polymers, if desired additionally doped with at least one further fluorophore, of the invention as active radiative layer for light-emitting diodes, VDUs and display elements.

The following examples illustrate the invention.

A) Preparation of 9,9'-spirobisfluorenes

Example A1: Preparation of 2,2'-dibromo-9,9'-spirobisfluorene

A solution of 0.7 g of 2,2'-diamino-9,9'-spirobisfluorene in 90 ml of half-concentrated aqueous HBr is stirred at from 0 to $^{\circ}\text{C}$ with 0.338 g of NaNO_2 in 20 ml of water for one hour and the excess sodium nitrite is then destroyed using urea. Subsequently, at 0°C , a solution of 0.701 g of CuBr in 50 ml of half-concentrated aqueous HBr is added and the mixture is stirred for two days at room temperature. The product which has precipitated is filtered off, washed with 2N aqueous NaOH and then with water. Reprecipitation from methanol gives the title compound in a yield of 47%.

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 and 1.8 Hz, 2H, 3-H); 7.38 (td, J=7.6 Hz and 0.9, 2H, 6-H); 7.14 (td, J=7,6 and 0.9 Hz, 2H, 7-H); 6.84 (sd, J=1.8 Hz, 2H, 1-H); 6.71 (d, J=7.6, 2H, 8-H).

Example A2: Preparation of 2,2'-dihydroxy-9,9'-spirobisfluorene

A solution of 0.7 g of 2,2'-diamino-9,9'-spirobisfluorene in 70 ml of half-concentrated sulfuric acid is admixed at from 0 to 5°C with a solution of 0.337 g of NaNO₂ in 20 ml of water and the mixture is stirred for one hour. The reaction solution is added to 40 ml of concentrated sulfuric acid and stirred under reflux for one hour. The precipitate is filtered off and washed with water, giving the title compound in a yield of 74%.

Example A3: Preparation of 2,2'-dihexanoyl-9,9'-spirobisfluorene

A solution of 31.6 mmol of 9,9'-spirobisfluorene is added to a suspension of 79.1 mmol of finely divided AlCl₃ and 69.9 mmol of hexanoyl chloride in 100 ml of CS₂. The mixture is stirred for one hour at room temperature and then poured into 40 ml of ice-cold water. The mixture is acidified with hydrochloric acid and the two phases are separated. The aqueous phase is extracted once with methylene chloride. The combined organic phases are then washed with water and dried over anhydrous potassium carbonate. The solvent is then evaporated and the title compound having a melting point of 142°C is obtained in quantitative yield. Elemental analysis [found (theoretical)]: C 86.51% (86.68); H 7.04% (7.08); O 6.25% (6.24).

Example A4: Preparation of 2,2'-dibromo-7,7'-dihexanoyl-9,9'-spirobisfluorene

A solution of 28.5 mmol of 2,2'-dihexanoyl-9,9'-spirobisfluorene in 50 ml of CS₂ is slowly added to a stirred suspension of 0.171 mmol of finely divided AlCl₃ in 100 ml of CS₂ and the mixture is then refluxed for one hour. The reaction solution is cooled and 57 mmol of bromine in 50 ml of CS₂ are then added. The mixture is stirred overnight at room temperature with exclusion of light. The reaction mixture is then poured onto a mixture of 300 ml of ice and 30 ml of hydrochloric acid and the phases are separated. The aqueous phase is washed twice with 200 ml of CS₂. The combined organic phases are washed with 300 ml of five percent aqueous sodium bicarbonate solution and then dried over Na₂SO₄. Evaporation of the solvent gives the title compound in a yield of 95%. Elemental analysis [found (theoretical)]: C 64.98% (66.28); H 4.87% (5.11); Br 25.33% (23.83) O 4.48% (4.77).

B) Preparation of polymers

Example B1-B4: Direct polymerization of 9,9'-spirobisfluorene (SBF)

1 Mol of 9,9'-spirobisfluorene is polymerized at 30°C in CS₂ using AlCl₃/CuCl. Further information may be found in Table 1. PSBF is poly(9,9'-spirobisfluorene). The polymers are amorphous and light brown, blue-fluorescing solids. When analyzed by GPC using polystyrene as standard, the polymer of Example B2 gives an M_n of 2684 and an M_w of 16 516. A degree of polymerization of up to 31 is found by MALDI-MS analysis. The polymer B1 softens at 349°C and decomposes at 434°C. The other data determined by differential thermal analysis are shown in Table 2.

Table 1

Example	AlCl ₃ (mol)	CuCl (mol)	Reaction time (h)	Proportion of cross- linked polymer (% of PSBF)	Proportion of polymer soluble in CH ₂ Cl ₂ (% of PSBF)	Total yield (%)
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

Table 2

Polymer from Example	Decomposition temperature (°C)	5% weight loss at
B2	426	550
B3	414	640 (10%)
B4	421	657

Example B5: Polymerization of 2,2'-dibromo-9,9'-spirobisfluorene

1 g (2.11 mmol) of 2,2'-dibromo-9,9'-spirobisfluorene together with 394 mg (2.53 mmol) of bipyridyl, 228 mg (2.11 mmol) of cyclooctadiene (COD) and 422 mg (2.53 mmol) of Ni(COD)₂ are dispersed in 20 ml of dimethylformamide (DMF). This dispersion is heated to 60°C under inert gas (argon) and stirred at this temperature for 5 days. The polymer formed is precipitated in methanol acidified with HCl (100-150 ml), filtered, washed with methanol, dilute hydrochloric acid and water and subsequently dried at 50°C in vacuo. This gives 0.605 g (91% of theory) of a blue-fluorescing polymer which is soluble in tetrahydrofuran,

DMF and CH_2Cl_2 . MALDI-MS analysis indicates a degree of polymerization of about 12. GPC analysis using polystyrene as standard indicates an M_n of 2264 and an M_w of 9213.

Example B6: Polymerization of 2,2'-dibromo-7,7'-dihexanoyl-9,9-spirobisfluorene

1 g (1.47 mmol) of 2,2'-dibromo-7,7'-dihexanoyl-9,9'-spirobifluorene together with 274 mg (1.76 mmol) of bipyridyl, 158 mg (1.47 mmol) of COD and 293 mg (1.76 mmol) of $\text{Ni}(\text{COD})_2$ are dispersed in 15 ml of DMF. The dispersion is heated to 70°C and stirred at this temperature for 4 days under inert gas (argon). The further procedure is as described in Example B5. This gives 690 mg (90.5% of theory) of a blue-fluorescing polymer which is soluble in tetrahydrofuran, dimethylformamide and CH_2Cl_2 . GPC analysis using polystyrene as standard indicates an M_n of 3681 and an M_w of 6306. The decomposition temperature of the polymer is 308°C and the weight loss at 600°C is 35%.

C) Use examples

Example C1:

The polymer from Example B2 or Example B5 is dissolved in CH_2Cl_2 and a 100 nm thick film on a quartz plate is produced by means of spin coating and the absorption and emission spectra are measured. In both cases, the absorption maximum is at $\lambda_{\text{max}} = 370$ nm and the emission maximum is at $\lambda_{\text{max}} = 420$ nm. To measure the emission spectrum, the specimen is irradiated at the absorption maximum (370 nm) and the radiation emitted is measured as a function of wavelength using an apparatus suitable for this purpose (fluorescence spectrometer).

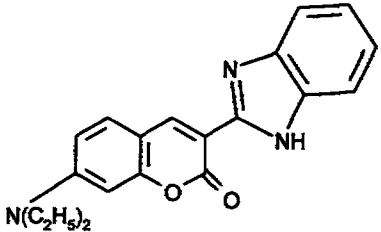
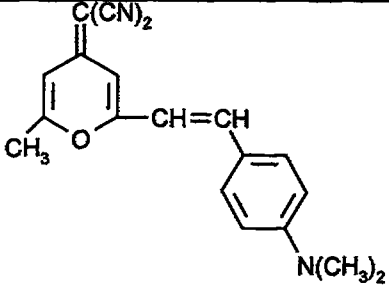
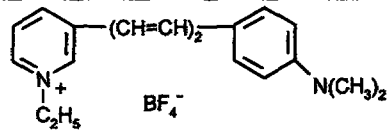
Example C2:

A film is produced as described in Example C1 from the polymer as described in Example B6. The absorption spectrum is broadened compared to Example C1 and has two absorption maxima at $\lambda_{\text{max}} = 340$ and 355 nm. The emission maximum is at $\lambda_{\text{max}} = 430$ nm.

Example C3:

A film is produced as described in Example C1 from the polymer as described in Example B6, with 0.5% by weight of a fluorophore being additionally dissolved in the solution. The results are shown in Table 3.

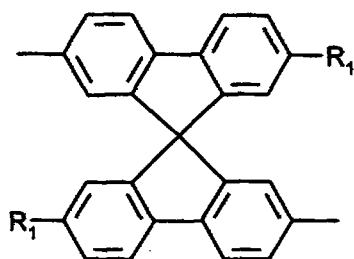
Table 3

Fluorophore	Absorption ($\lambda_{\max}$)	Photoluminescence ($\lambda_{\max}$) (emission maximum)
	437	503
	480	565
	479	655



WHAT IS CLAIMED IS:

1. A soluble poly(bis-9,9'-fluorene) comprising identical or different structural repeating units of the formula I,



(I),

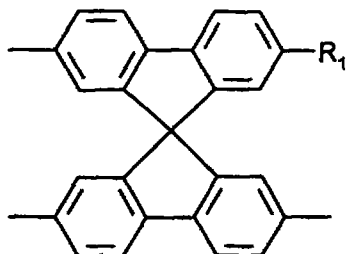
where

the two R_1 s are, independently of one another, 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- $C(O)-O$ - or C_1 - C_{17} alkyl- $C(O)-$, R_2 is H or C_1 - C_{12} alkyl, n is from 2 to 6 and m is from 1 to 12.

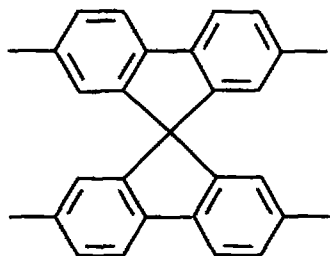
2. A polymer according to claim 1, wherein the alkyl groups in alkyl, alkoxy, alkylthio, diaminoalkyl, carboxylic ester or sulfonic ester, carboxamide or sulfonamide, alkyl- CO_2 - and alkyl- $C(O)-$ radicals R_1 are linear or branched and contain from 1 to 12 C atoms.
3. A polymer according to claim 1, wherein aryl radicals R_1 preferably contain from 6 to 10 C atoms.
4. A polymer according to claim 1, wherein aralkyl radicals R_1 contain from 7 to 12 C atoms and the alkylene group in the aralkyl radical contains 1 or 2 C atoms.
5. A polymer according to claim 1, wherein the two R_1 s in the polymer of the formula I are identical radicals.
6. A polymer according to claim 1, wherein each R_1 in the polymer of the formula I is H, C_1 - C_{12} alkyl- $C(O)-$ or C_1 - C_{12} alkoxy.



7. A polymer according to claim 1, which is soluble and at least partially crosslinked and comprises structural units of the formula Ia, Ib or both structural units,



(Ia),



(Ib),

where R_1 is as defined above.

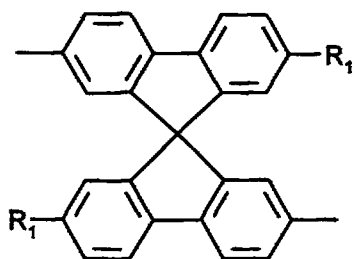
8. A polymer according to claim 1, wherein the degree of polymerization is from 2 to 100.

9. A polymer according to claim 1, wherein the degree of polymerization is from 3 to 50.

10. A polymer according to claim 1, wherein the degree of polymerization is from 3 to 40.

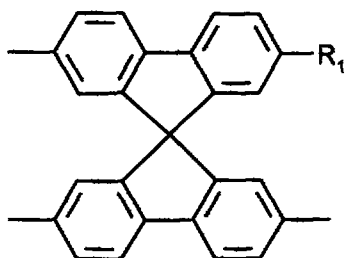
11. A polymer according to claim 1, wherein the degree of polymerization is from 5 to 30.

12. A process for preparing poly(bis-9,9'-fluorenes) comprising identical or different structural repeating units of the formula I,

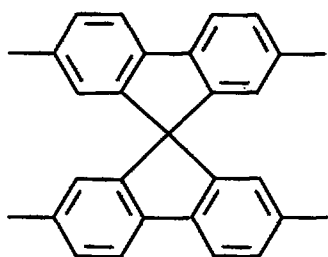


(I),

and, if desired, identical or different structural units of the formulae

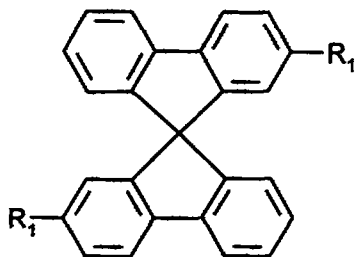


(Ia),



(Ib),

where R_1 is as defined in claim 1, which comprises cationically-oxidatively polymerizing
a) at least one halogen-free 9,9'-bisfluorene of the formula II,

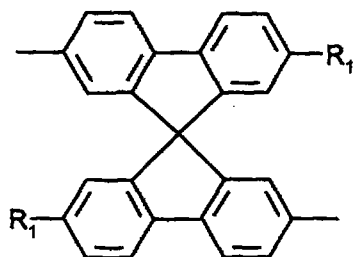


(II),



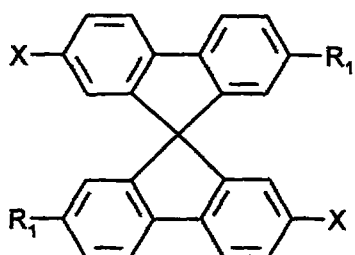
where R_1 is as defined in claim 1,
in the presence of an inert solvent.

13. A process for preparing poly(bis-9,9'-fluorenes) comprising identical or different structural repeating units of the formula I,



(I),

where R_1 is as defined in claim 1, which comprises reacting a 2,2'-dihalo-9,9'-spirobisfluorene of the formula III,

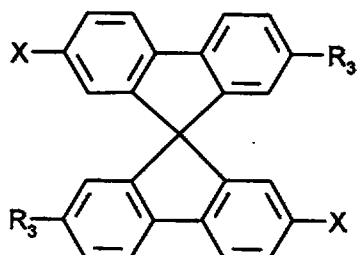


(III),

where R_1 is as defined in claim 1 and X is halogen,
in the presence of an inert solvent, an alkali metal or alkaline earth metal and a transition metal complex or metal salt of a transition metal.

14. A process according to claim 13, wherein X is Cl or Br.

15. A compound of the formula IV,



(IV),

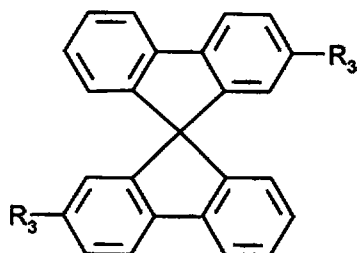
where

X is halogen and

R_3 is 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 - $C_{17}alkyl-C(O)-O$ - or C_1 - $C_{17}alkyl-C(O)-$, R_2 is H or C_1 - $C_{12}alkyl$, n is from 2 to 6 and m is from 1 to 12.

16. A compound according to claim 15, wherein X is Cl or Br.

17. A process for preparing compounds of the formula IV according to claim 15, which comprises reacting a compound of the formula V,



(V),

where R_3 is as defined in claim 15, in an inert solvent with elemental halogen in the presence of an excess of a Lewis acid.

18. A process according to claim 17, wherein the reaction temperature is from room temperature to 200°C.

19. A process according to claim 17, wherein the halogen is used in equimolar amounts.



20. A process according to claim 17, wherein the Lewis acid is 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 or SnBr_4 .
21. A process according to claim 17, wherein the Lewis acid is used in an amount of at least 1 mol per 1 mol of the compound of the formula V.
22. A process according to claim 21, wherein the Lewis acid is used in an amount of at least 4 mol.
23. A composition comprising (a) a solvent and (b) a poly(bis-9,9'-fluorene) having identical or different structural repeating units of the formula I according to claim 1.
24. A composition according to claim 23, wherein the amount of dissolved poly(bis-9,9'-fluorene) is from 0.01 to 80% by weight, based on the total amount of the composition.
25. A composition according to claim 23 which further comprises at least one fluorescent dye (fluorophore) whose absorption band overlaps the emission band (fluorescent emission) of the polymer of the formula I.
26. A composition according to claim 25, wherein the amount of additional fluorescent dye is from 0.000001 to 10% by weight, based on the amount of polymer.
27. A composition according to claim 25, wherein the fluorescent dye is a rhodamine, fluorescein, cumarin, distyrylbiphenyl, stilbene, phthalocyanine, naphthalocyanine, or a metal complex of a transition metal or lanthanide metal.
28. A support material which is coated on at least one side with a polymer according to claim 1.
29. A support material according to claim 28, wherein the polymer further comprises at least one fluorescent dye (fluorophore) which is homogeneously dispersed and has an absorption band which overlaps the emission band (fluorescent emission) of the polymer of the formula 1.



30. A support material according to claim 28 which is an inorganic or organic support material.

31. A support material according to claim 28 which is opaque, translucent or transparent.

32. A support material according to claim 28 which is selected from the group consisting of plastics, glass, ceramics, minerals, rocks, metal oxides and metal mixed oxides, metal nitrides, metal carbides, semiconductors, transparent electric conductors, metals and metal alloys.

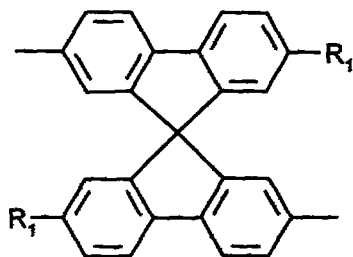
33. An electroluminescent composition according to claim 32 which comprises an electric conductor as support material which is coated on at least one side with a polymer according to the invention either alone or in admixture with at least one additional fluorophore whose absorption band overlaps the emission band (fluorescent emission) of the polymer of the formula I.

34. A support material according to claim 28 or 33, wherein the thickness of the polymer layer is from 0.1 to 1000 μm .

35. The use of a polymer according to the invention, which may, if desired, be additionally doped with at least one further fluorophore, as active radiative layer for light-emitting diodes, VDUs and display elements.

Abstract

Soluble poly(bis-9,9'-fluorenes) comprise identical or different structural repeating units of the formula I,



(I),

where

the two R_1 s are, independently of one another, 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- $C(O)-O$ - or C_1 - C_{17} alkyl- $C(O)-$, R_2 is H or C_1 - C_{12} alkyl, n is from 2 to 6 and m is from 1 to 12.

The polymers can be used either alone or in admixture with at least one additional fluorophore whose absorption band overlaps the emission band (fluorescent emission) of the polymer of the formula I as active radiative layer for light-emitting diodes, VDUs and display elements.