

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 800**

51 Int. Cl.:

C07C 25/22 (2006.01)

C08G 61/10 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2007 E 07787671 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2046705**

54 Título: **Polímeros novedosos**

30 Prioridad:

28.07.2006 EP 06118100

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.12.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÄFER, THOMAS;
MÜLLEN, KLAUS;
TURBIEZ, MATHIEU G. R. y
BAUMGARTEN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 554 800 T3

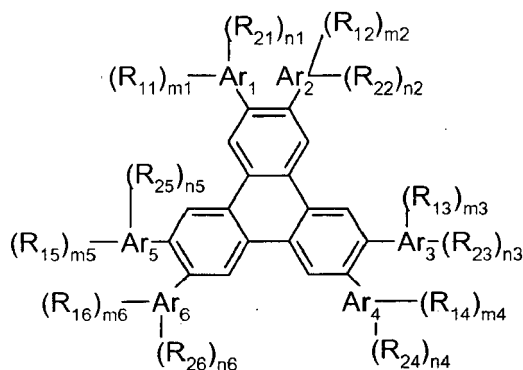
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

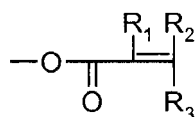
Polímeros novedosos

5 La presente divulgación se refiere a polímeros novedosos que comprenden unidad(es) de repetición de fórmula I y a su uso en dispositivos electrónicos. Los polímeros según la invención tienen excelente solubilidad en disolventes orgánicos y excelentes propiedades de formación de película. Además, pueden observarse altas movilidades de portadores de carga y estabilidad a alta temperatura del color de emisión, si los polímeros según la invención se usan en diodos emisores de luz poliméricos (PLED).

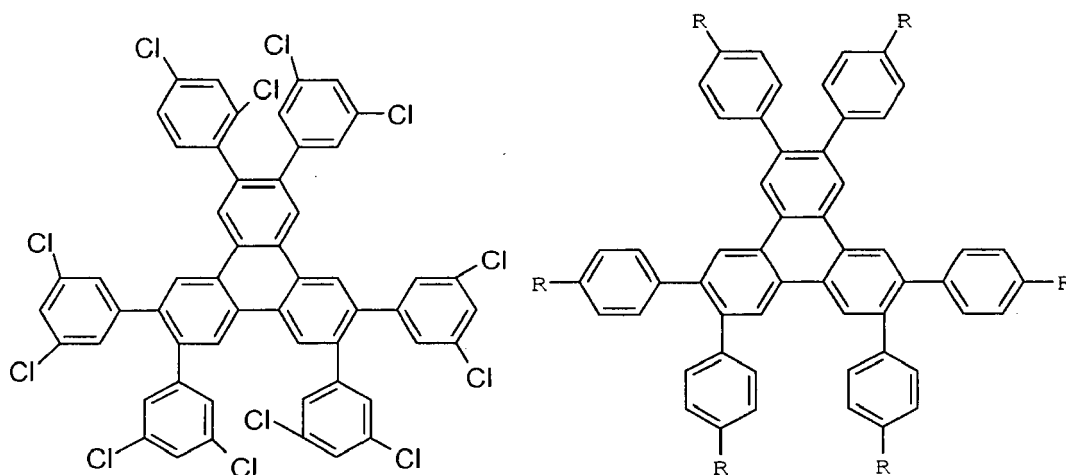
El documento JP11092420 se refiere a derivados de trifenileno de fórmula



10 en la que Ar₁ a Ar₆ son cada uno un arilo o similar; R¹¹ a R¹⁶ son cada uno de fórmula

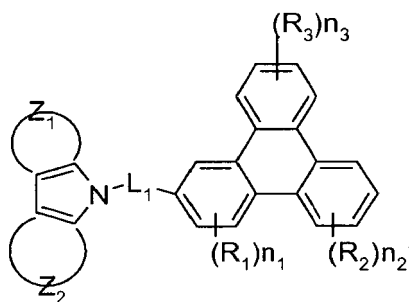


(R¹ a R³ son cada uno, por ejemplo, H); R²¹ a R²⁶ son cada uno, por ejemplo, un alquilo; m₁-m₆ son cada uno 0 ó 1; n₁-n₆ son cada uno 0, 1 ó 2, que son útiles como material líquido cristalino. Los siguientes compuestos se dan a conocer de manera explícita:



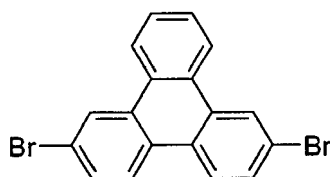
15 R = Cl, Br o F.

El documento JP2006143845 se refiere a compuestos de fórmula



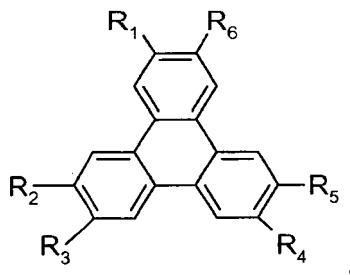
en la que Z_1 , Z_2 son un anillo hidrocarbonado aromático, anillo heterocíclico aromático; R^1 a R^3 son H, sustituyente; $n_1 =$ de 0 a 3; $n_2, n_3 =$ de 0 a 4; $L_1 =$ grupo de unión, enlace sencillo). Los compuestos muestran alta eficacia de luminiscencia y larga vida útil. El siguiente compuesto

5



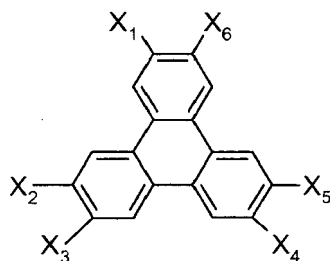
se usa como material de partida para la preparación de los compuestos anteriores.

El documento WO2006038709 compuestos representados por la fórmula general



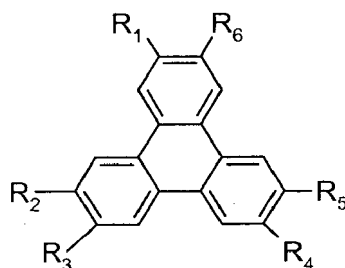
10

en la que R^1 a R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o sustituyente representado por la fórmula general $-C\equiv C Si Ra Rb Rc$, con la condición de que al menos uno de R^1 a R^6 es un sustituyente representado por la fórmula general $-C\equiv C Si Ra Rb Rc$, en la que Ra, Rb, Rc son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado alifático C_1-C_{10} o grupo hidrocarbonado aromático. Los compuestos se preparan mediante acoplamiento de compuestos de trifenileno halogenados

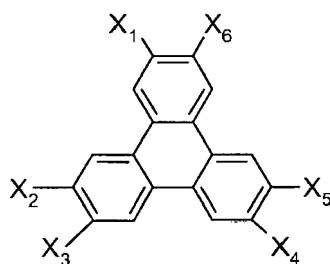


15

(X_1 a X_6 son cada uno independientemente H, Br o yodo) con un sililacetileno de fórmula general $HC\equiv C Si Ra Rb Rc$ ($Ra, Rb, Rc =$ igual que anteriormente). También se da a conocer un dispositivo electroluminiscente orgánico que comprende una capa luminiscente que contiene al menos uno de los compuestos de fórmula

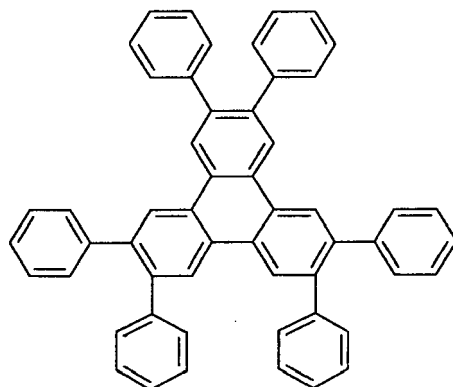


y un dopante fosforescente. Se da a conocer de manera explícita un compuesto de fórmula

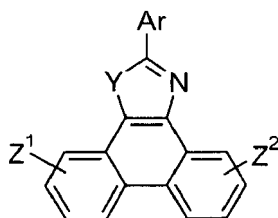


en la que X₁ a X₆ son cada uno Br.

- 5 El documento US2005025993 se refiere a dispositivos electroluminiscentes que comprenden un ánodo; un cátodo; una primera capa orgánica dispuesta entre el ánodo y el cátodo, en los que la primera capa orgánica comprende un material que produce emisión fosforescente cuando se aplica una tensión entre el ánodo y el cátodo; y una segunda capa orgánica dispuesta entre la primera capa orgánica y el cátodo, en los que la segunda capa orgánica está en contacto directo con la primera capa orgánica, y en los que la segunda capa orgánica comprende un material
- 10 hidrocarbonado aromático no heterocíclico, tal como, por ejemplo,



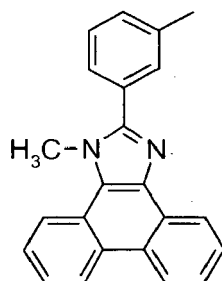
El documento US2004209117 se refiere a un dispositivo EL, que comprende un compuesto de azol de fórmula



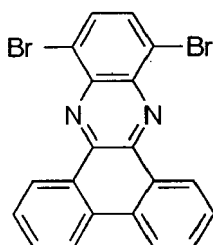
- 15 en la que Y es un átomo o un grupo seleccionado del grupo que consiste en O, S y -N(R)-, en el que R es un grupo hidrocarbilo de desde 1 hasta aproximadamente 30 carbonos; Z¹ y Z² son cada uno un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo de desde 1 hasta aproximadamente 25 átomos de carbono, un grupo arilo de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo alcoxilo de desde 1 hasta aproximadamente 25 átomos de carbono, un halógeno y un grupo ciano; y Ar es un componente aromático. Los documentos JP2004161892, JP2002050473 y JP2001023777 dan a conocer compuestos de fenantroimidazol y su

uso en dispositivos EL.

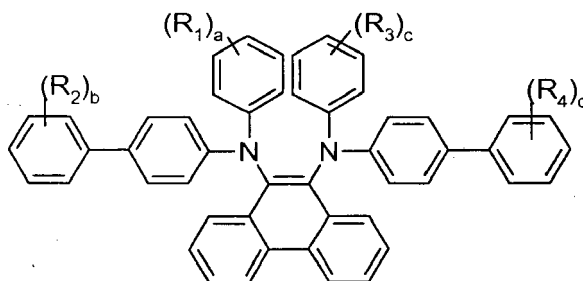
El documento WO04/030029 se refiere a una célula EL fotovoltaica, que comprende polímeros que contiene grupos:



5 El documento WO03/020790 se refiere a polímeros conjugados que comprenden unidades de espirobifluoreno. Los polímeros pueden comprender unidades de repetición derivadas del siguiente compuesto



El documento EP0757035A1 se refiere a derivados de fenantrilendiamina representados por la fórmula general

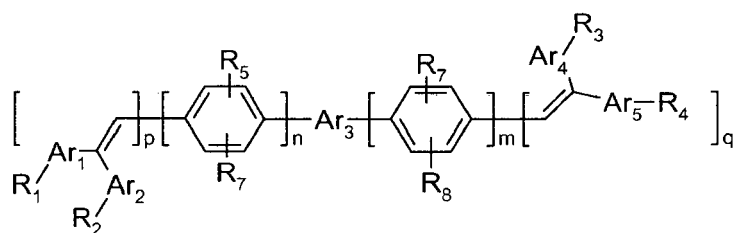


10 que son excelentes en cuanto a la capacidad de transferencia de carga eléctrica, la compatibilidad con una resina de unión y la estabilidad, proporcionando de ese modo un material fotosensible que es altamente sensible y excelente en cuanto a la durabilidad.

15 El documento US2001008711 se refiere a un dispositivo emisor de luz orgánico que comprende una capa emisora de luz o una pluralidad de capas delgadas de compuesto orgánico incluyendo una capa emisora de luz formada entre un par de electrodos, en el que al menos una capa comprende al menos una clase de compuesto representado por la siguiente fórmula $NR^{11}R^{12}R^{13}$: en la que R^{11} , R^{12} y R^{13} representa cada uno un grupo que tiene una estructura hidrocarbonada policíclica ciclocondensada en la que tres o más anillos están ciclocondensados; y a un compuesto hidrocarbonado policíclico ciclocondensado novedoso.

20 El documento US2004/0028944 se refiere a dispositivos electroluminiscentes orgánicos que comprenden un derivado de triarilamina representado por la fórmula general $N(Ar_1)(Ar_2)(Ar_3)$, en la que Ar_1 a Ar_3 son grupos arilo sustituidos o no sustituidos y al menos uno de Ar_1 a Ar_3 es un grupo 9-fenantrilo.

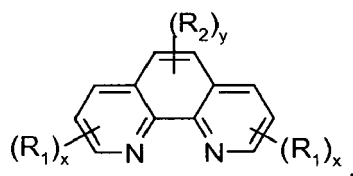
El documento EP1440959A1 se refiere un compuesto soluble novedoso de fórmula



en la que Ar₃ representa un grupo antracendiilo sustituido o no sustituido o un grupo fluorendiilo sustituido o no sustituido y a su uso en un dispositivo electroluminiscente.

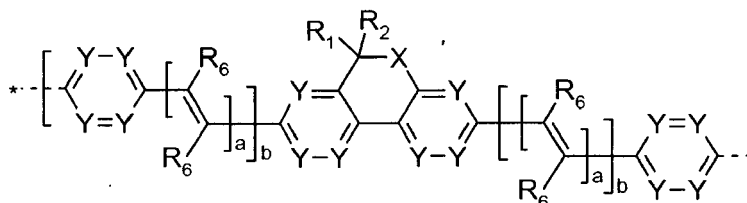
5 El documento WO03/064373 se refiere a derivados de triarilamina y al uso de los mismos como material de transporte de huecos en dispositivos electrofotográficos y electroluminiscentes orgánicos.

El documento WO04/005288 se refiere a composiciones de transporte de cargas que comprenden un derivado de fenantrolina que tiene la fórmula



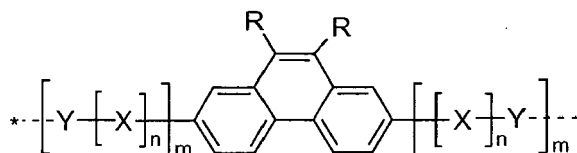
10 en la que: R¹ y R² son iguales o diferentes en cada aparición y se seleccionan de H, F, Cl, Br, alquilo, heteroalquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, C_nH_aF_b, OC_nH_aF_b, C₆H_cF_d y OC₆H_cF_d; a, b, c, y d son 0 o un número entero de manera que a + b = 2n + 1, y c + d = 5, n es un número entero; x es 0 o un número entero desde 1 hasta 3; y es 0, 1 ó 2; con la condición de que exista al menos un sustituyente en un grupo aromático seleccionado de F, C_nH_aF_b, OC_nH_aF_b, C₆H_cF_d y OC₆H_cF_d.

15 El documento WO05/014689 se refiere a polímeros conjugados que contienen unidades de dihidrofenantreno de fórmula



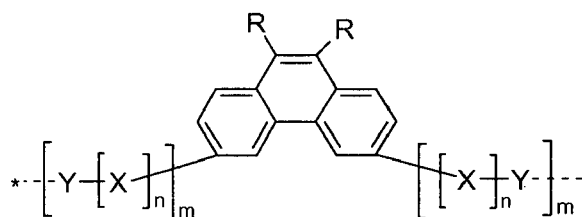
y a su uso en diodos emisores de luz orgánicos poliméricos.

El documento WO05/104264 se refiere a polímeros que comprenden unidades estructurales de fórmula



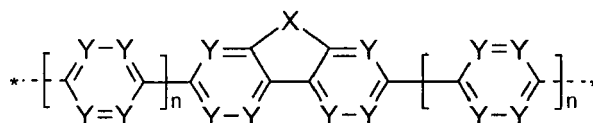
20 en la que ambos grupos R entre otros pueden formar conjuntamente un sistema de anillos alifático, mono- o policíclico.

El documento WO07/017066, que disfruta de una fecha de prioridad anterior que el presente documento, pero que se ha publicado después de la fecha de prioridad de la presente invención se refiere a polímeros que comprenden unidades estructurales de fórmula



en la que ambos grupos R entre otros pueden formar conjuntamente un sistema de anillos alifático aromático, mono- o policíclico.

El documento WO2005030828 se refiere a polímeros que comprenden unidades de repetición de fórmula



5

en la que X es CR₂, N(R¹), -CR₂-CR₂- o -N(R¹)-CR₂- y Z es CR o N. Los polímeros tienen alta solubilidad, presentan una excelente estabilidad al aire y una baja elevación de tensión durante un funcionamiento más largo cuando se usan en un diodo emisor de luz orgánico polimérico (PLED).

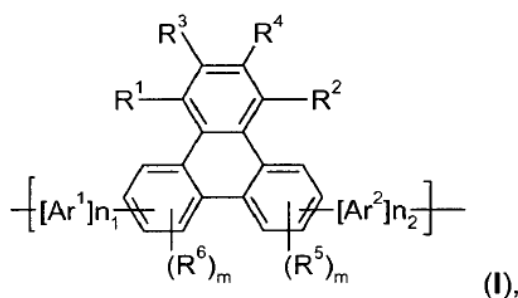
10 Existen varios retos a encarar con la introducción de pantallas de visualización del orgánicas cuando se compara su rendimiento con las tecnologías existentes. La obtención de las coordenadas de color exactas requeridas por directrices específicas (es decir, NTSC) ha sido problemática. La duración operativa del dispositivo EL es todavía menor cuando se contrasta con la tecnología inorgánica existente para tubos de rayos catódicos (CRT) y pantallas de crista líquido (LCD). Además, la producción de un material con un color azul puro y una larga duración es uno de los mayores problemas para esta industria.

15 Por consiguiente, es el objeto de la presente invención proporcionar materiales novedosos, que muestran ventajas significativas en la pureza de color, eficacia del dispositivo y/o duración operativa, cuando se incorporan en dispositivos electroópticos.

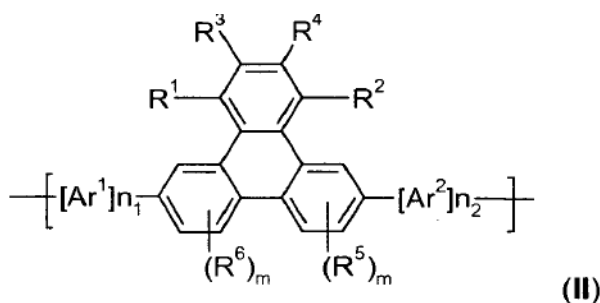
20 Dicho objeto se resuelve mediante los polímeros de la presente divulgación que comprenden unidades de repetición de fórmula I. Dispositivos emisores de luz orgánicos (OLED), que comprenden los polímeros de la presente divulgación, pueden mostrar en ventajas significativas en la pureza de color, eficacia del dispositivo y/o duración operativa. Además, los polímeros pueden tener buenas características de solubilidad y temperaturas de transición vítrea relativamente altas, lo que facilita su fabricación para dar recubrimientos y películas delgadas, que son térmica y mecánicamente estables y relativamente libres de defectos. Si los polímeros contienen grupos terminales que pueden reticularse, la reticulación de tales grupos tras formarse las películas o el recubrimiento aumenta la resistencia al disolvente de los mismos, lo que es beneficioso en aplicaciones en las que se depositan sobre los mismos una o más capas de material a base de disolvente.

25

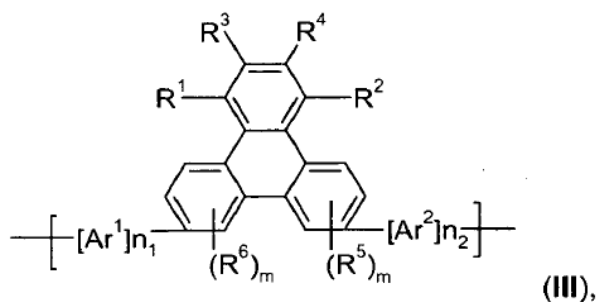
Así, la presente divulgación se refiere a polímeros que comprenden unidad(es) de repetición de fórmula



especialmente



y/o



5 en las que $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ y son independientemente entre sí hidrógeno, F, $SiR^{100}R^{101}R^{102}$ o un sustituyente orgánico o R^1 y R^3, R^4 y R^2, R^3 y R^4 , y/o cualquiera de los sustituyentes R^5 y/o R^6 , que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un anillo o sistema de anillos aromático o heteroaromático, que puede estar opcionalmente sustituido, m es 0 o un número entero de 1 a 3, n_1 y n_2 son 0 o un número entero 1 ó 2,

R^{100}, R^{101} y R^{102} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} sustituido o no sustituido, y

10 Ar_1 y Ar_2 son cada uno independientemente entre sí un grupo arileno o heteroarileno sustituido o no sustituido, tal como un grupo fenileno sustituido o no sustituido, un grupo naftaleno sustituido o no sustituido, un grupo antraceno sustituido o no sustituido, un grupo difenilantraceno sustituido o no sustituido, un grupo fenantreno sustituido o no sustituido, un grupo acenafteno sustituido o no sustituido, un grupo bifenileno sustituido o no sustituido, un grupo fluoreno sustituido o no sustituido, un grupo carbazolilo sustituido o no sustituido, un grupo tiofeno sustituido o no sustituido, un grupo triazol sustituido o no sustituido o un grupo tiadiazol sustituido o no sustituido.

15 Los polímeros de la presente invención deben tener una temperatura de transición vítrea superior a $100^\circ C$, especialmente una temperatura de transición vítrea superior a $150^\circ C$.

20 R^1 y R^2 así como R^3 y R^4 pueden ser diferentes entre sí, pero son preferiblemente iguales. R^1, R^2, R^3 y R^4 se seleccionan preferiblemente de alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} y son de la manera más preferida un grupo arilo C_6-C_{24} o heteroarilo C_2-C_{20} opcionalmente sustituido.

25 En una realización preferida de la presente divulgación al menos uno, muy especialmente al menos dos de R^1, R^2, R^3 y R^4 son diferentes de H. De la manera más preferida, todos los sustituyentes R^1, R^2, R^3 y R^4 son diferentes de H. En otra realización preferida de la presente invención al menos uno, preferiblemente dos de los sustituyentes R^1, R^2, R^3 y R^4 son un grupo arilo C_6-C_{24} o heteroarilo C_2-C_{20} opcionalmente sustituido. De la manera más preferida, todos los sustituyentes R^1, R^2, R^3 y R^4 son un grupo arilo C_6-C_{24} o heteroarilo C_2-C_{20} opcionalmente sustituido.

30 Preferiblemente, el polímero de la presente divulgación comprende unidad(es) de repetición de fórmula I, en la que R^1 y R^2 son independientemente entre sí H, F, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{24} , arilo C_6-C_{24} que está sustituido con G, heteroarilo C_2-C_{20} , heteroarilo C_2-C_{20} que está sustituido con G; R^3 y R^4 son independientemente entre sí H, F, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{24} , arilo C_6-C_{24} que está sustituido con G, heteroarilo C_2-C_{20} , heteroarilo C_2-C_{20} que está sustituido con G; en la que especialmente al menos uno, muy especialmente al menos dos de R^1, R^2, R^3 y R^4 son diferentes de H; en la que especialmente al menos uno, muy especialmente al menos dos de R^1, R^2, R^3 y R^4 son diferentes de H, cada uno grupo R^5 y R^6 es

5 independientemente entre sí en cada aparición H, halógeno, especialmente F, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, perfluoroalquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₄ que está sustituido con G, heteroarilo C₂-C₂₀, heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G, alqueno C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, aralquilo C₇-C₂₅, CN o -CO-R²⁸, m es 0 o un número entero de 1 a 3,

D es -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂-; -O-; -NR²⁵-; -SiR³⁰R³¹-; -POR³²-; -CR²³=CR²⁴-; o -C≡C-; y E es -OR²⁹; -SR²⁹; -NR²⁵R²⁶; -COR²⁸; -COOR²⁷; -CONR²⁵R²⁶; -CN; o halógeno, especialmente F; G es E, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D,

10 R²³, R²⁴, R²⁵ y R²⁶ son independientemente entre sí H; arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por -O-;

R²⁷ es H; arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈; especialmente alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por -O-,

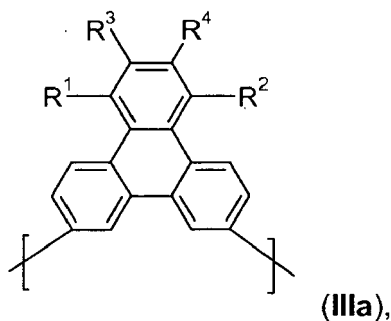
15 R²⁸ es H; arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por -O-,

R²⁹ es H; arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈, que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por -O-,

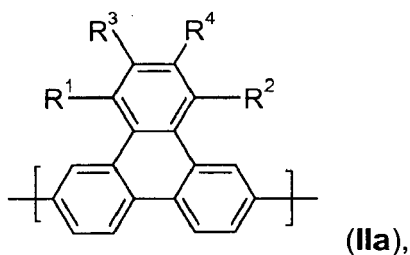
R³⁰ y R³¹ son independientemente entre sí alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ o arilo C₆-C₁₈, que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈, y

20 R³² es alquilo C₁-C₁₈, arilo C₆-C₁₈ o arilo C₆-C₁₈, que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈.

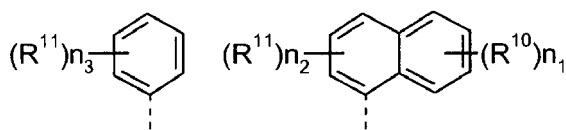
Los polímeros de la invención contienen unidades de repetición de fórmula



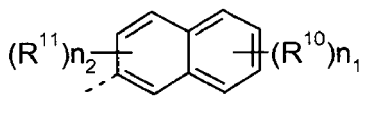
o



25 en la que R¹, R² y R³ son independientemente entre sí arilo C₆-C₁₂ o heteroarilo C₂-C₁₁, que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos G, en los que G es tal como se definió anteriormente, y R⁴ tiene el significado de R³ o es alquilo C₁-C₁₈, especialmente alquilo C₄-C₁₈. Se prefieren incluso más polímeros que contienen unidades de repetición de fórmula (IIa), en la que R¹, R² y R³ son independientemente entre sí



o



5 en la que n_1 es 0 o un número entero 1, 2, 3 ó 4, especialmente 0, 1 ó 2; n_2 es 0 o un número entero 1, 2 ó 3, especialmente 0, 1 ó 2; n_3 es 0 o un número entero 1, 2, 3, 4 ó 5, especialmente 0, 1, 2 ó 3; y R^{10} y R^{11} son independientemente entre sí alquilo C_1 - C_{25} o alcoxilo C_1 - C_{25} , y R^4 tiene el significado de R^3 o es alquilo C_1 - C_{18} , especialmente alquilo C_4 - C_{18} .

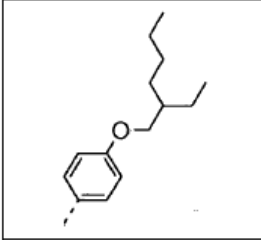
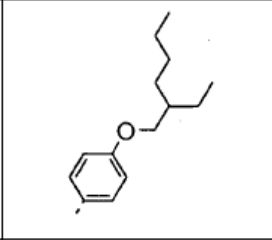
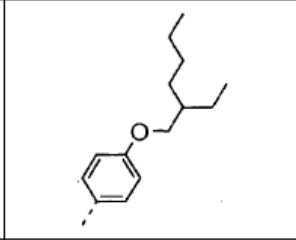
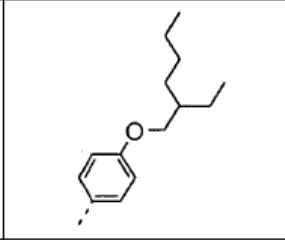
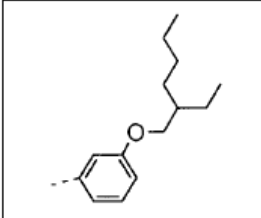
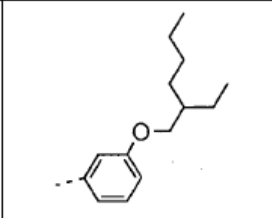
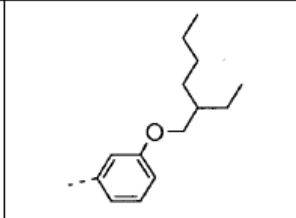
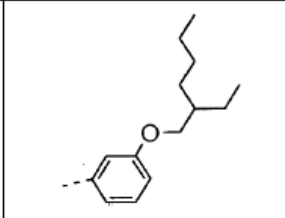
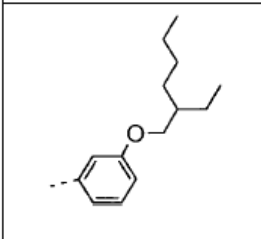
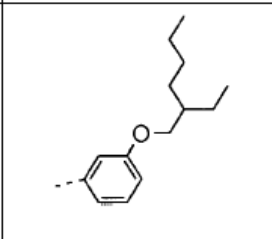
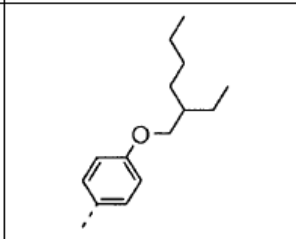
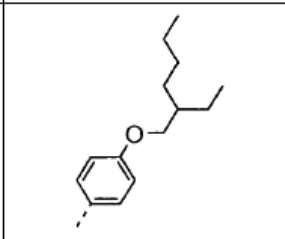
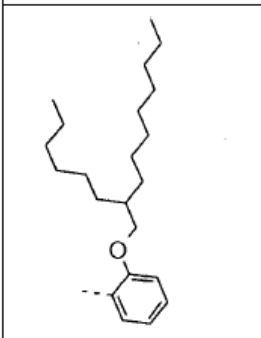
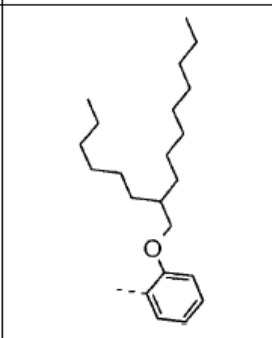
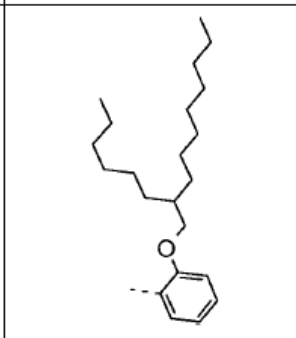
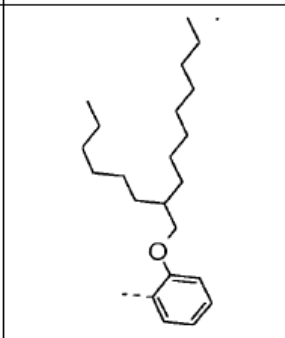
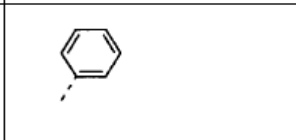
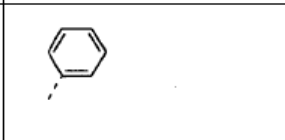
10 Preferiblemente, según la presente divulgación R^5 y R^6 son independientemente entre sí H, alquilo C_1 - C_{18} , tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo, 2-metilbutilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo o n-heptilo; alquilo C_1 - C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, tal como $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ o $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$; alcoxilo C_1 - C_{18} , tal como metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, iso-propoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo, sec-butoxilo, t-butoxilo, 2-metilbutoxilo, n-pentiloxilo, isopentiloxilo, n-hexiloxilo, 2-etilhexiloxilo o n-heptiloxilo; arilo C_6 - C_{14} , tal como fenilo, naftilo o bifenililo, cicloalquilo C_5 - C_{12} , tal como ciclohexilo, arilo C_6 - C_{14} que está sustituido con G, tal como $-C_6H_4OCH_3$, $-C_6H_4OCH_2CH_3$, $-C_6H_3(OCH_3)_2$ o $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$, $-C_6H_4CH_3$, $-C_6H_3(CH_3)_2$, $-C_6H_2(CH_3)_3$, $-C_6H_4OtBu$ o $-C_6H_4tBu$. De la manera más preferida R^5 y R^6 son H.

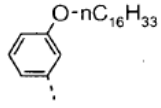
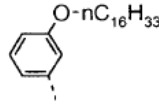
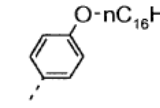
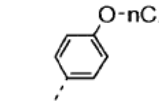
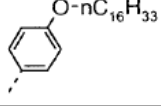
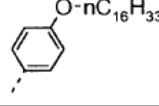
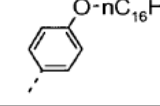
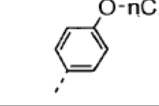
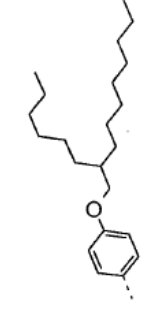
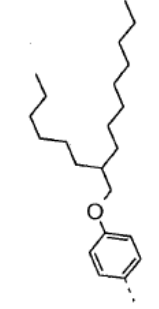
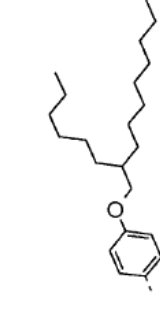
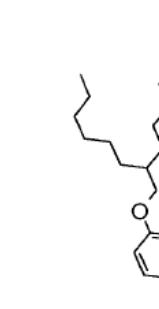
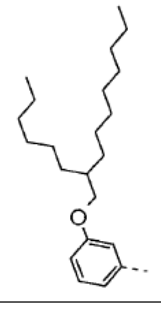
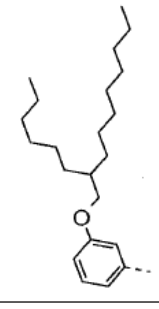
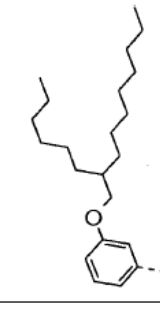
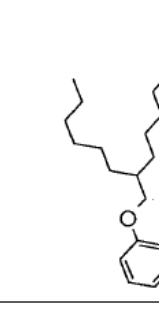
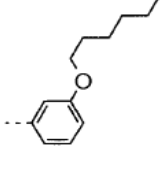
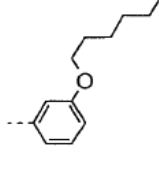
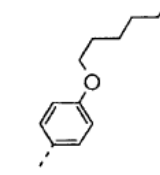
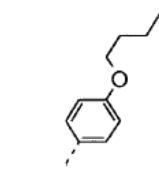
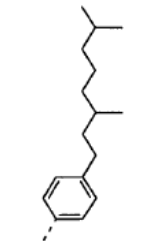
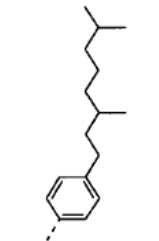
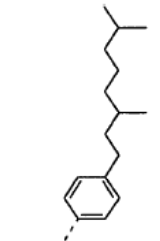
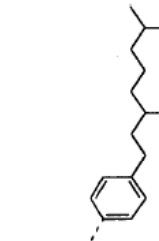
m es preferiblemente 0, 1 ó 2. Si más está presente más de un grupo R^5 o R^6 dentro de una molécula, pueden tener diferentes significados.

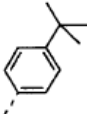
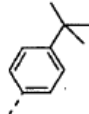
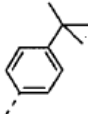
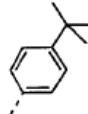
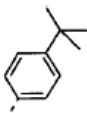
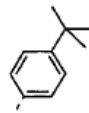
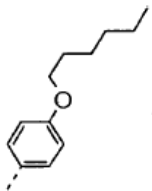
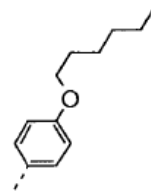
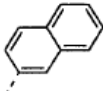
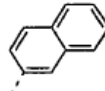
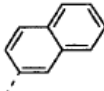
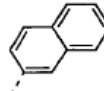
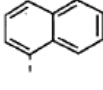
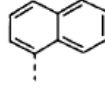
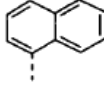
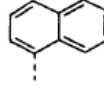
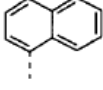
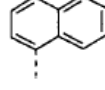
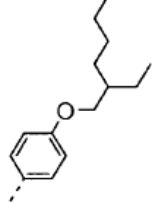
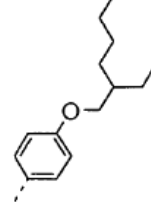
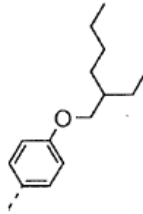
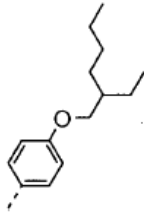
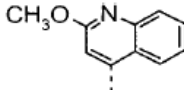



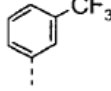

20 D es preferiblemente $-CO-$, $-COO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-NR^{25}$, en el que R^{25} es alquilo C_1 - C_{12} , tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo o sec-butilo o arilo C_6 - C_{14} , tal como fenilo, naftilo o bifenililo.

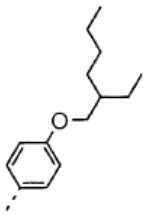
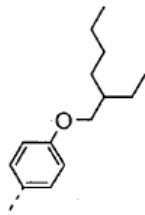


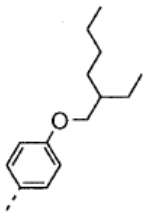
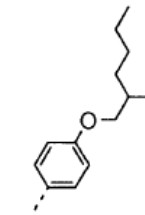


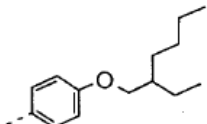
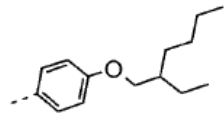


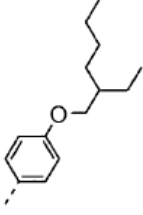
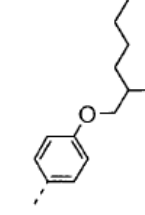








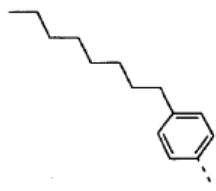

E es preferiblemente $-OR^{29}$, $-SR^{29}$, $-NR^{25}R^{25}$, $-COR^{28}$, $-COOR^{27}$, $-CONR^{25}R^{25}$; o $-CN$; en los que R^{25} , R^{27} , R^{28} y R^{29} son independientemente entre sí alquilo C_1 - C_{12} , tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, hexilo, octilo o 2-etil-hexilo o arilo C_6 - C_{14} , tal como fenilo, naftilo o bifenililo.

25 G tiene las mismas preferencias que E o es alquilo C_1 - C_{18} , especialmente alquilo C_1 - C_{12} , tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, hexilo, octilo, 1-(2-hexil)-decano o 2-etil-hexilo. A continuación se muestran ejemplos de polímeros especialmente preferidos, que comprenden unidad(es) de repetición de fórmula (IIa):

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| " | " |  |  |

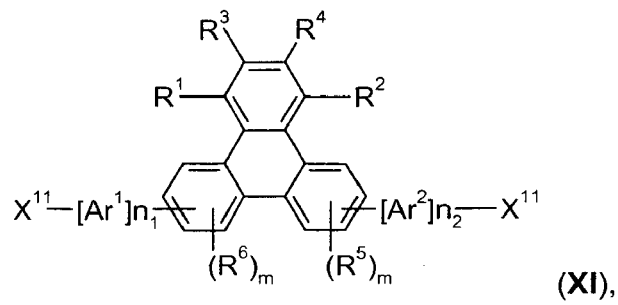
| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| " | " | tBu |  |
| " | " |  |  |
| " | " |  | tBu |

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

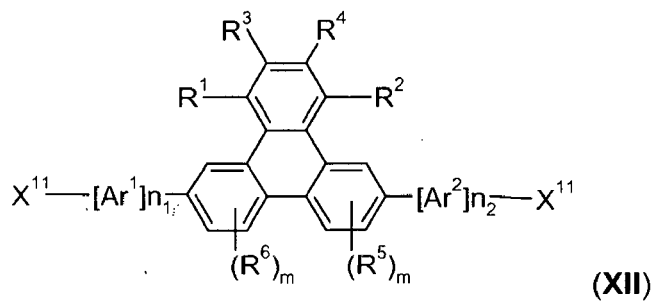
| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Los monómeros para la preparación de los polímeros de la presente invención son nuevos y forman una realización adicional de la presente invención. Por consiguiente, la presente divulgación también se refiere a monómeros de fórmula

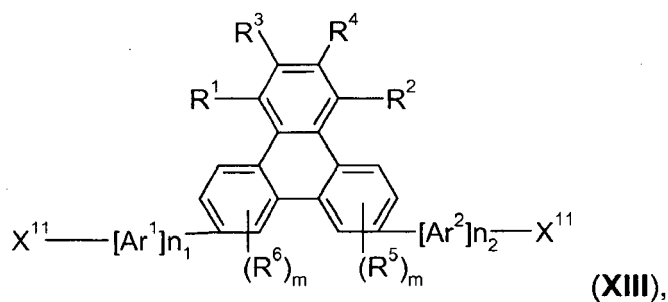


5

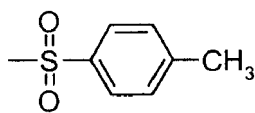
especialmente



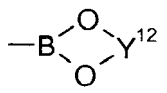
y/o



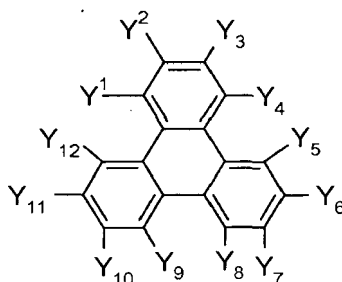
5 en las que Ar₁, Ar₂, n₁, n₂, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y m son tal como se definieron anteriormente. X¹¹ es independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, especialmente I, Cl o Br; -ZnX¹², -SnR²⁰⁷R²⁰⁸R²⁰⁹, en el que R²⁰⁷, R²⁰⁸ y R²⁰⁹ son idénticos o diferentes y son H o alquilo C₁-C₆, en los que dos radicales forman opcionalmente un anillo común y estos radicales son opcionalmente ramificados o no ramificados y X¹² es un átomo de halógeno, muy especialmente I o Br; o -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂-arilo, especialmente



OS(O)₂CH₃, -B(OH)₂, -B(OY¹¹)₂,



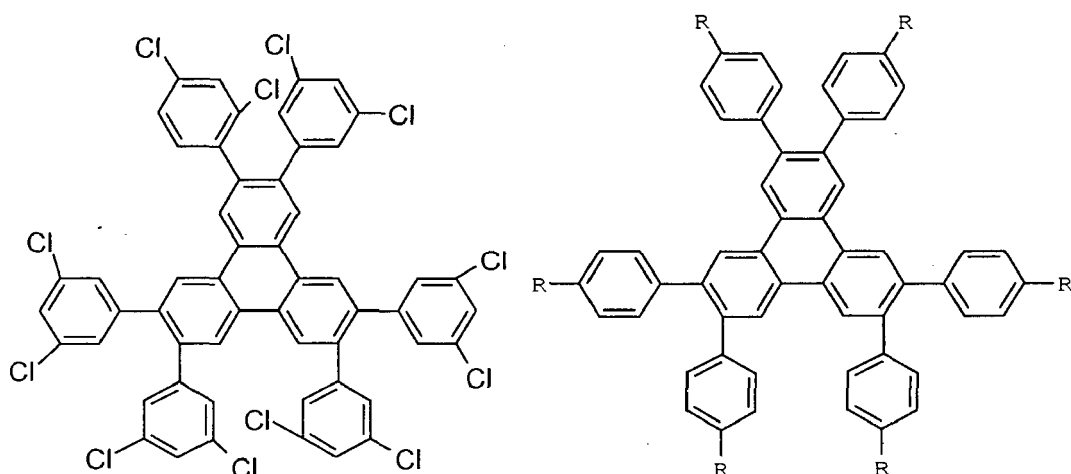
10 -BF₄Na o -BF₄K, en los que Y¹¹ es independientemente en cada aparición un grupo alquilo C₁-C₁₀ e Y¹² es independientemente en cada aparición un grupo alquilenos C₂-C₁₀, tal como -CY¹³Y¹⁴-CY¹⁵Y¹⁶- o -CY¹⁷Y¹⁸-CY¹⁹Y²⁰-CY²¹Y²²-, en los que Y¹³, Y¹⁴, Y¹⁵, Y¹⁶, Y¹⁷, Y¹⁸, Y¹⁹, Y²⁰, Y²¹ e Y²² son independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₀, especialmente -C(CH₃)₂C(CH₃)₂- o -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂-, con la condición de que los siguientes compuestos están excluidos:



15

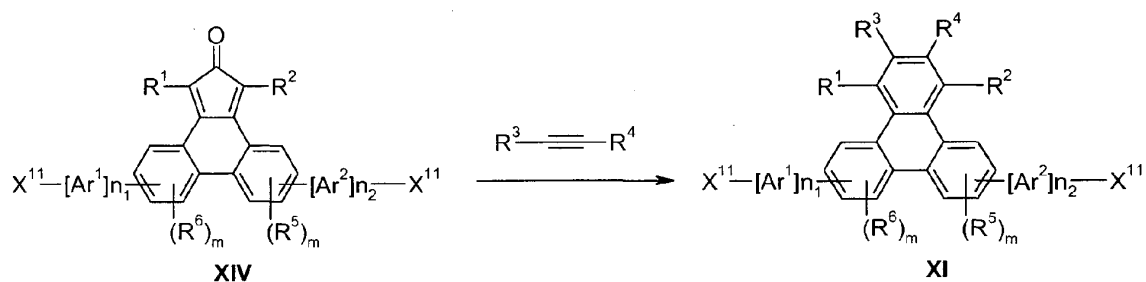
| Y ² | Y ³ | Y ⁵ | Y ⁶ | Y ⁷ | Y ⁸ | Y ⁹ | Y ¹⁰ | Y ¹¹ | Y ¹² |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| (CH ₂) ₅ Me | (CH ₂) ₅ Me | H | H | Br | H | H | Br | H | H |
| OMe | OMe | OAc | H | Cl | OAc | OAc | Cl | H | OAc |
| 1) | 1) | H | 1) | Br | H | H | Br | 1) | H |
| 1) | 1) | H | Br | 1) | H | H | 1) | Br | H |
| 1) | 1) | H | H | Cl | H | H | Cl | H | H |
| H | H | H | H | Cl | H | H | Cl | H | H |
| 1) | 1) | H | H | Br | H | H | Br | H | H |
| H | H | H | Br | H | H | H | H | Br | H |
| OMe | OMe | OAc | H | Cl | OAc | OAc | H | Cl | OAc |
| H | H | H | Br | H | H | H | H | Br | |

¹⁾ O(CH₂)₅Me,



R = Cl, Br o F.

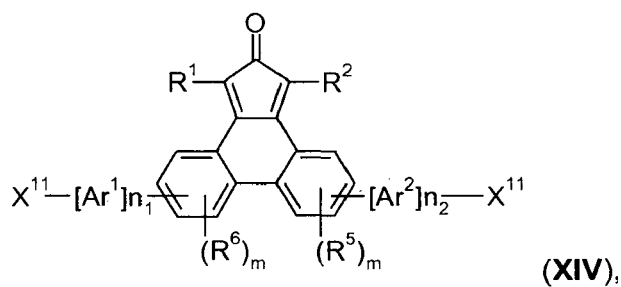
Los compuestos de fórmula XI se obtienen haciendo reaccionar un compuesto de fórmula XIV con un alquino de fórmula $R^3 \equiv R^4$:



5

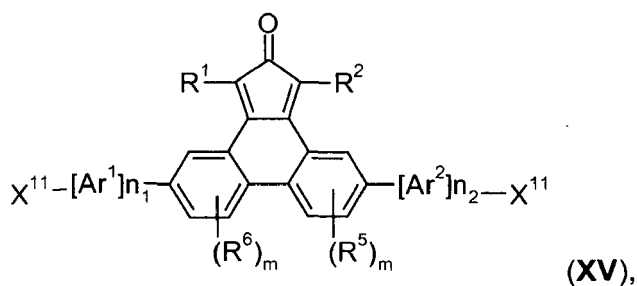
La reacción de Diels-Alder puede realizarse según, o en analogía a métodos descritos en Klaus Müllen *et al.*, J. Am. Chem. Soc 2004, 126, 7794 - 7795 y Klaus Müllen *et al.*, J. Am. Chem. Soc 2006, 128, 1334 - 1339.

Los compuestos de fórmula XIV son nuevos y forman una realización adicional de la presente divulgación. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a compuestos de fórmula

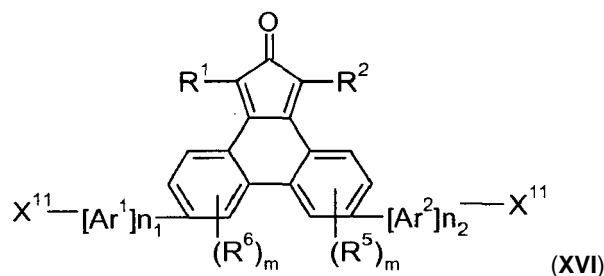


10

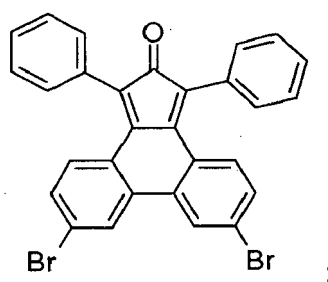
especialmente



o

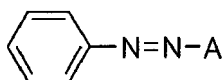


en las que X^{11} , Ar_1 , Ar_2 , n_1 , n_2 , R^1 , R^2 , R^5 , R^6 y m son tal como se definieron anteriormente, con la condición de que el siguiente compuesto está excluido:



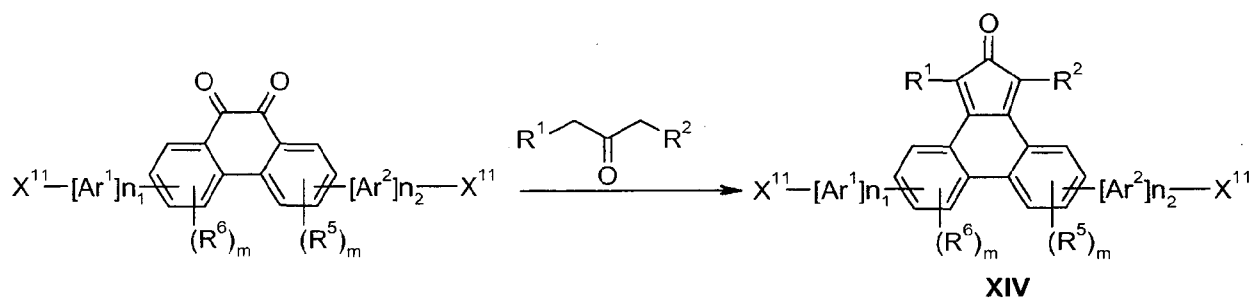
5

y con la condición adicional de que los compuestos de fórmula XIV están excluidos, en la que R^1 y R^2 son un grupo de fórmula



en la que A es un residuo de acoplamiento que tiene OH fenólico, X^{11} es halógeno, n_1 , n_2 y m son 0.

10 Los compuestos de fórmula XIV pueden sintetizarse mediante una condensación de "Knoevenagel":



(véase, por ejemplo, Klaus Müllen *et al.*, J. Am. Chem. Soc 2006, 128, 1334 - 1339 y la bibliografía citada en ese documento).

15 Los alquinos pueden prepararse mediante acoplamiento de Sonogashira (véanse, por ejemplo, Jason M. Nolan y Daniel L. Comins, J Org. Chem. 2003, 68, 3736-3738; Zhaoguo Zhang *et al.*, J Org. Chem. 2004, 69, 5428-5432; Dmitri Gelman, Stefan L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 5993-5996; Rik R. Tykwinski, Angew. Chem. 2003, 115, 1604-1606).

20 En una realización, los polímeros según la invención consisten sólo en uno o más tipos de unidades de repetición de fórmula I. En una realización preferida, los polímeros según la invención consisten precisamente en un tipo de unidad de repetición de fórmula I (homopolímeros).

Según la presente invención, el término "polímero" comprende polímeros así como oligómeros, en los que un polímero es una molécula de alta masa molecular relativa, cuya estructura comprende esencialmente la repetición

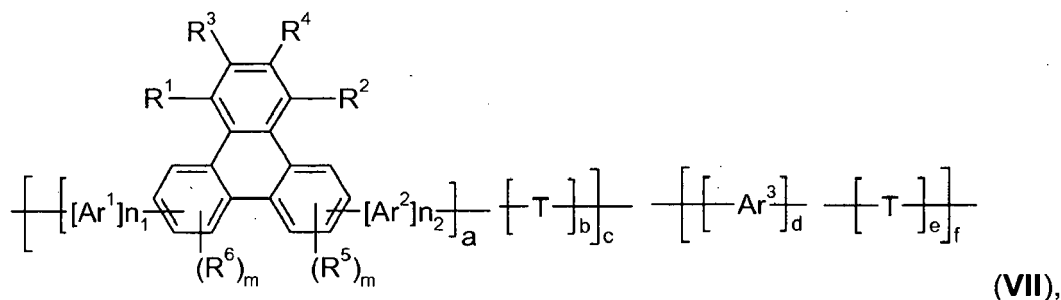
de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de baja masa molecular relativa y un oligómero es una molécula de masa molecular intermedia, cuya estructura comprende esencialmente una pequeña pluralidad de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de menor masa molecular relativa. Una molécula se considera como que tiene una alta masa molecular relativa si tiene propiedades que no varían significativamente con la retirada de una o unas cuantas unidades. Una molécula se considera como que tiene una masa molecular intermedia si tiene propiedades que sí que varían significativamente con la retirada de una o unas cuantas unidades.

Según la presente invención, un homopolímero es un polímero derivado de una especie de monómero (real, implícito o hipotético). Muchos polímeros se preparan mediante reacción mutua de monómeros complementarios. Estos monómeros pueden visualizarse fácilmente como que reaccionan para dar un "monómero implícito", cuya homopolimerización daría el producto real, que puede considerarse como un homopolímero. Algunos polímeros se obtienen mediante modificación química de otros polímeros, de manera que puede pensarse que la estructura de las macromoléculas que constituyen el polímero resultante se ha formado mediante la homopolimerización de un monómero hipotético.

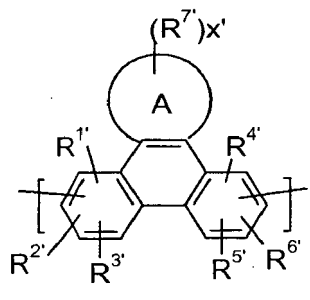
Por consiguiente un copolímero es un polímero derivado de una o más especies de monómero, por ejemplo bipolímero, terpolímero, cuaterpolímero, etc.

Los oligómeros de esta invención tienen un peso molecular promedio en peso de < 2.000 Dalton. Los polímeros de esta invención preferiblemente tienen un peso molecular promedio en peso de 2.000 Dalton o mayor, especialmente de 2.000 a 2.000.000 Dalton, más preferiblemente de 10.000 a 1.000.000 y lo más preferiblemente de 20.000 a 500.000 Dalton. Se determinan los pesos moleculares según la cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno.

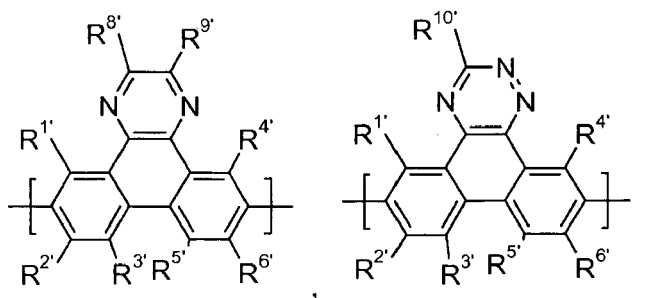
La presente invención se ilustra en más detalle basándose en una realización especialmente preferida a continuación, pero no debe limitarse a la misma. En dicha realización el polímero es un polímero de fórmula



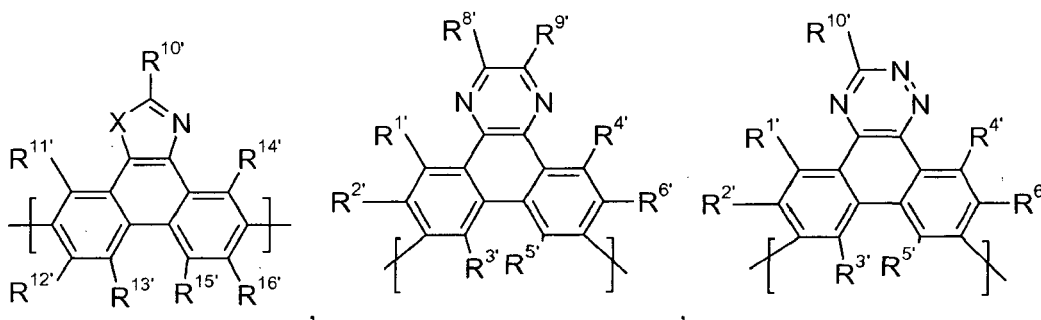
en la que Ar₁, n₁, Ar₂, n₂, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y m son tal como se definieron anteriormente, T y Ar₃ son tal como se definen en el documento WO06/097419, en la que Ar₃ también puede ser una unidad de repetición de fórmula



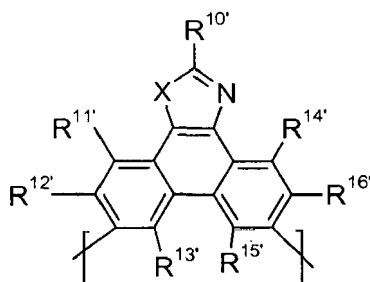
especialmente



y/o



y/o



5

tal como se describen en el documento WO06/097419, en las que

R^7 es un sustituyente orgánico, en la que dos o más sustituyentes R^7 en la misma molécula pueden tener diferentes significados, o pueden formar conjuntamente un anillo o sistema de anillos aromático o heteroaromático, y

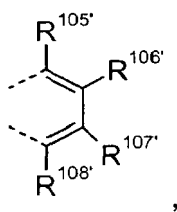
X' es 0 o un número entero de 1 a 5,

- 10 A es un anillo heteroaromático de 5, 6 ó 7 miembros, que contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno, oxígeno y azufre, que puede estar sustituido y/o puede formar parte de un sistema de anillos condensado aromático o heteroaromático,

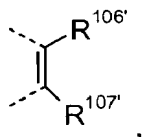
R^1 y R^4 son hidrógeno,

- 15 R^2 , R^3 , R^5 y R^6 son independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, aralquilo C_7-C_{25} o un grupo $-X^2-R^{18}$,

R^8 y R^9 son independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D o un grupo $-X^2-R^{18}$, o dos sustituyentes R^2 y R^3 y/o R^5 y R^6 , que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un grupo

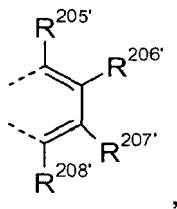


o dos sustituyentes $R^{5'}$ y $R^{3'}$, que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un grupo

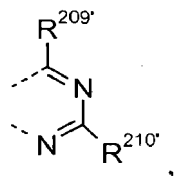


o

5 R^8 y R^9 forman conjuntamente un grupo



o



10 en las que $R^{205'}$, $R^{206'}$, $R^{207'}$, $R^{208'}$, $R^{209'}$ y $R^{210'}$ son independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, alcoxilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} ,

15 R^{10} es H, arilo C_6-C_{18} , que puede estar sustituido con G, heteroarilo C_2-C_{18} , que puede estar sustituido con G, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D o un grupo $-X^2-R^{18'}$, en el que X^2 es un espaciador, tal como C_5-C_{12} arilo o heteroarilo C_5-C_{12} , especialmente fenilo o naftilo, que puede estar sustituido más de una, especialmente de una a dos veces con alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, y $R^{18'}$ es H, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D o $-NR^{25'}R^{26'}$,-;

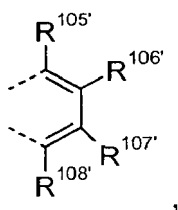
20 X' es O, S o $NR^{17'}$,

$R^{11'}$ y $R^{14'}$ son hidrógeno,

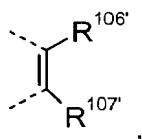
$R^{12'}$, $R^{13'}$, $R^{15'}$ y $R^{16'}$ son hidrógeno,

$R^{17'}$ es arilo C_6-C_{18} ; arilo C_6-C_{18} que está sustituido con alquilo C_1-C_{18} , perfluoroalquilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} ; alquilo C_1-C_{18} ; o alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por $-O-$; o

25 dos sustituyentes $R^{11'}$ y $R^{12'}$, y/o $R^{14'}$ y $R^{16'}$, $R^{12'}$ y $R^{13'}$, y/o $R^{15'}$ y $R^{16'}$, que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un grupo



o dos sustituyentes R^{15} y R^{13} , que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un grupo



5 en la que R^{105} , R^{106} , R^{107} , y R^{108} son independientemente entre sí H o alquilo C_1 - C_8 , D, E y G son tal como se definieron anteriormente;

a es 1,

b es 0 ó 1,

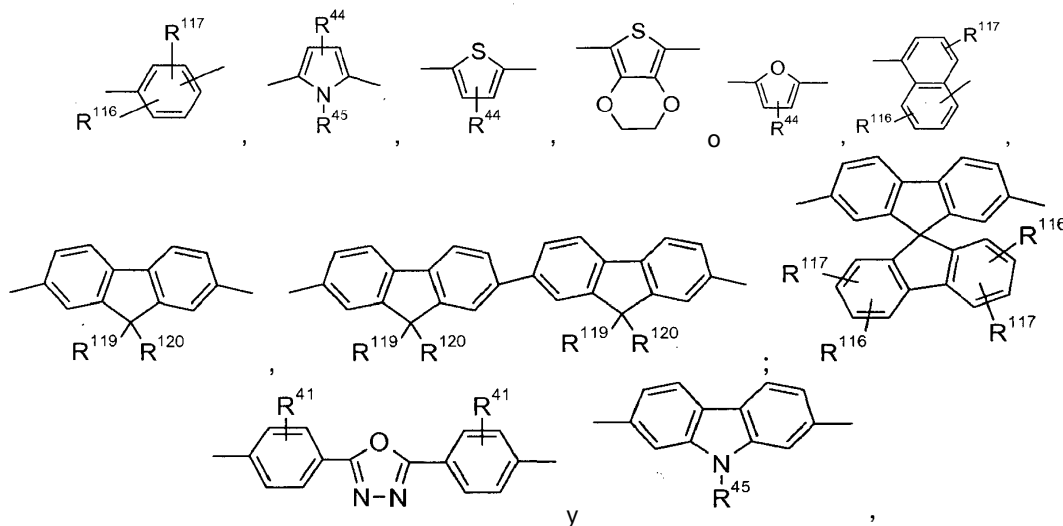
c es de 0,005 a 1,

d es 0 ó 1,

10 e es 0 ó 1, en la que e no es 1, si d es 0,

f es de 0,995 a 0, en la que la suma de c y f es 1.

Ar_3 se selecciona preferiblemente de unidades de repetición de fórmula:



15 en las que

R^{44} y R^{41} son hidrógeno, alquilo C_1 - C_{18} o alcoxilo C_1 - C_{18} , y

R^{45} es H, alquilo C_1 - C_{18} o alquilo C_1 - C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, especialmente alquilo C_1 - C_{18} que está interrumpido por -O-,

20 R^{116} y R^{117} son independientemente entre sí H, halógeno, -CN, alquilo C_1 - C_{18} , alquilo C_1 - C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, arilo C_6 - C_{24} , arilo C_6 - C_{24} que está sustituido con G, heteroarilo C_2 - C_{20} , heteroarilo C_2 - C_{20} que está sustituido con G, alqueno C_2 - C_{18} , alqueno C_2 - C_{18} , alcoxilo C_1 - C_{18} , alcoxilo C_1 - C_{18} que está sustituido con

E y/o interrumpido mediante D, aralquilo C₇-C₂₅, -C(=O)-R¹²⁷, -C(=O)OR¹²⁷ o -C(=O)NR¹²⁷R¹²⁶,

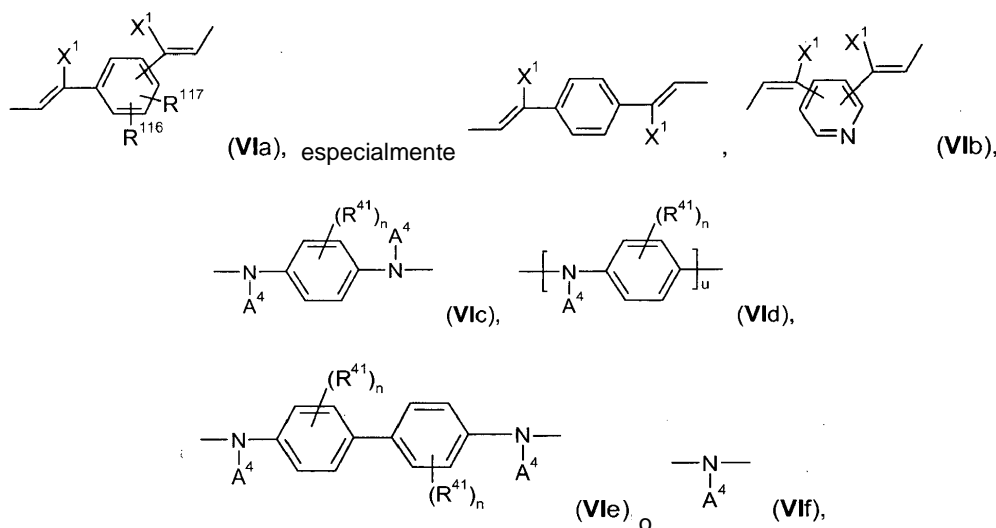
5 R¹¹⁹ y R¹²⁰ son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₄ que está sustituido con G, heteroarilo C₂-C₂₀, heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G, alqueno C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D o aralquilo C₇-C₂₅ o R¹¹⁹ y R¹²⁰ forman conjuntamente un grupo de fórmula =CR¹²¹R¹²², en la que

R¹²¹ y R¹²² son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₄ que está sustituido con G o heteroarilo C₂-C₂₀ o heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G o

10 R¹¹⁹ y R¹²⁰ forman conjuntamente un anillo de cinco o seis miembros, que opcionalmente puede estar sustituido con alquilo C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₄ que está sustituido con G, heteroarilo C₂-C₂₀, heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G, alqueno C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈, C₁-C₁₈ alcoxilo que está sustituido con E y/o interrumpido por D, aralquilo C₇-C₂₅ o -C(=O)-R¹²⁷, y

15 R¹²⁶ y R¹²⁷ son independientemente entre sí H; arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por -O-, en la que G, D y E son tal como se definieron anteriormente.

Las unidades de repetición T se seleccionan en particular del siguiente grupo VI:



20 en las que X¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo ciano,

R¹¹⁶ y R¹¹⁷ son tal como se definieron anteriormente,

25 R⁴¹ pueden ser iguales o diferentes en cada aparición y es Cl, F, CN, N(R⁴⁵)₂, un grupo alquilo C₁-C₂₅, un grupo cicloalquilo C₄-C₁₈, un grupo alcoxilo C₁-C₂₅, en el que uno o más átomos de carbono que no son vecinos entre sí podrían sustituirse por -NR⁴⁵-, -O-, -S-, -C(=O)-O- o -O-C(=O)-O-, y/o en el que uno o más átomos de hidrógeno pueden sustituirse por F, un grupo arilo C₆-C₂₄ o un grupo ariloxilo C₆-C₂₄, en el que uno o más átomos de carbono pueden sustituirse por O, S o N, y/o que pueden sustituirse por uno o más grupos no aromáticos R⁴¹ o dos o más grupos R⁴¹ forman un sistema de anillos;

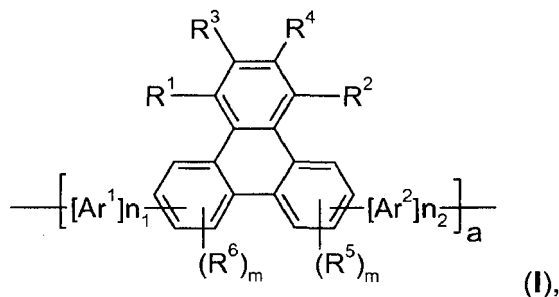
30 R⁴⁵ es H, un grupo alquilo C₁-C₂₅, un grupo cicloalquilo C₄-C₁₈, en que uno o más átomos de carbono que no son vecinos entre sí podrían sustituirse por -NR⁴⁵-, -O-, -S-, -C(=O)-O- o -O-C(=O)-O-, y/o en la que uno o más átomos de hidrógeno pueden sustituirse por F, un grupo arilo C₆-C₂₄ o un grupo ariloxilo C₆-C₂₄, en la que uno o más átomos de carbono pueden sustituirse por O, S o N, y/o que pueden sustituirse por uno o más grupos no aromáticos R⁴¹,

R⁴⁵ es H, un grupo alquilo C₁-C₂₅ o un grupo cicloalquilo C₄-C₁₈,

n pueden ser iguales o diferentes en cada aparición y es 0, 1, 2 ó 3, especialmente 0, 1 ó 2, muy especialmente 0 ó 1, y u es 1, 2, 3 ó 4;

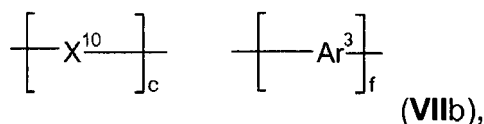
35 A⁴ es un grupo arilo C₆-C₂, un grupo heteroarilo C₂-C₃₀, especialmente fenilo, naftilo, antrilo, bifenililo, 2-fluorenilo,

fenantrilo o perilenilo, que pueden estar sustituidos con uno o más grupos no aromáticos R⁴¹, en el que T es preferiblemente una unidad de repetición de fórmula VIa, VIb o VIc. Homopolímeros de fórmula VII, en los que a = 1, b = 0, c = 1, d = 0, e = 0, f = 0, se obtienen, por ejemplo, mediante reacciones de acoplamiento con níquel, especialmente la reacción de Yamamoto:



5 en la que Ar₁, n₁, Ar₂, n₂, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y m son tal como se definieron anteriormente. En dicho aspecto, se prefieren homopolímeros que consisten en unidades de repetición de fórmula IIIa y los más preferidos son homopolímeros que consisten en unidades de repetición de fórmula IIa.

10 Pueden obtenerse copolímeros de fórmula VII, que implican unidades de repetición de fórmula I y -Ar₃- (a = 1, c = de 0,995 a 0,005, b = 0, d = 1, e = 0, f = de 0,005 a 0,995), mediante reacciones de acoplamiento con níquel:



en la que X¹⁰ es una unidad de repetición de fórmula I, especialmente II y III, muy especialmente IIa y IIIa, c, f y Ar₃ son tal como se definieron anteriormente.

15 Los procedimientos de polimerización que implican sólo reactantes dihalo-funcionales usando reacciones de acoplamiento con níquel. Una reacción de acoplamiento de ese tipo la describieron Colon *et al.* en J. Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry edición 28 (1990) 367, y Colon *et al.* en J. Org. Chem. 51 (1986) 2627. La reacción se lleva a cabo normalmente en un disolvente aprótico polar (por ejemplo, dimetilacetamida) con una cantidad catalítica de sal de níquel, una cantidad sustancial de trifenilfosfina y un gran exceso de polvo de zinc. Una variante de este procedimiento la describen Ioyda *et al.* en Bull. Chem. Soc. Jpn, 63 (1990) 80 en la que se usó un yoduro organo-

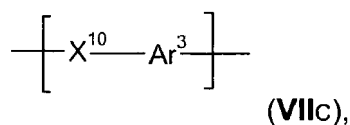
20 soluble como acelerador.

Otra reacción de acoplamiento con níquel la dio a conocer Yamamoto en Progress in Polymer Science 17 (1992) 1153 en la que se mezcló una mezcla de compuestos dihaloaromáticos con una cantidad en exceso de complejo de níquel (1,5-ciclooctadieno) en un disolvente inerte. Todas las reacciones de acoplamiento con níquel cuando se aplican a mezclas de reactantes de dos o más dihaluros aromáticos producen esencialmente copolímeros al azar.

25 Tales reacciones de polimerización pueden terminarse mediante la adición de pequeñas cantidades de agua a la mezcla de reacción de polimerización, que sustituirá los grupos halógeno terminales con grupos hidrógeno. Alternativamente, puede usarse un haluro de arilo monofuncional arilo como terminador de cadena en tales reacciones, lo que dará como resultado la formación de un grupo arilo terminal.

30 Las polimerizaciones de acoplamiento con níquel producen esencialmente homopolímeros o copolímeros al azar que comprenden unidades de fórmula I y unidades derivadas de otro comonomeros.

Pueden obtenerse homopolímeros de fórmula VII, en la que a = 1, c = 1, b = 0, d = 1, e = 0, f = 1, por ejemplo, mediante la reacción de Suzuki:

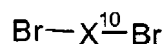


en la que X¹⁰ y Ar₃ son tal como se definieron anteriormente.

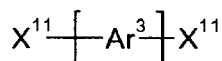
35 La reacción de condensación de un boronato aromático y un halogenoide, especialmente un bromuro, comúnmente

denominada reacción de "Suzuki", tolera la presencia de una variedad de grupos funcionales orgánicos tal como notificaron N. Miyaua y A. Suzuki en *Chemical Reviews*, vol. 95, págs. 457-2483 (1995). Esta reacción puede aplicarse a la preparación de polímeros y copolímeros de alto peso molecular. Son catalizadores preferidos los acetatos de 2-diciclohexilfosfino-2',6'-di-alcoxibifenil/paladio (II). Un catalizador especialmente preferido es el acetato de 2-diciclohexilfosfino-2',6'-di-metoxibifenilo (sPhos)/paladio (II).

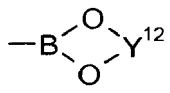
Para preparar polímeros correspondientes a la fórmula VIIC, se hace reaccionar un dihalogenoide, tal como un dibromuro o dicloruro, especialmente un dibromuro correspondiente a la fórmula



con una cantidad equimolar de un ácido diborónico o diboronato correspondiente a la fórmula



en la que X^{11} es independientemente en cada aparición $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{B}(\text{OY}^{11})_2$ o

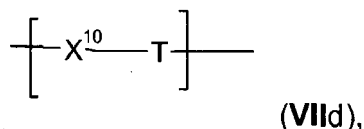


en la que Y^{11} es independientemente en cada aparición un grupo alquilo C_1-C_{10} e Y^{12} es independientemente en cada aparición un grupo alquileo C_2-C_{10} , tal como $-\text{CY}^{13}\text{Y}^{14}-\text{CY}^{15}\text{Y}^{16}-$, $o-\text{CY}^{17}\text{Y}^{18}-\text{CY}^{19}\text{Y}^{20}-\text{CY}^{21}\text{Y}^{22}-$, en la que Y^{13} , Y^{14} , Y^{15} , Y^{16} , Y^{17} , Y^{18} , Y^{19} , Y^{20} , Y^{21} e Y^{22} son independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{10} , especialmente $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ o $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, bajo la acción catalítica de Pd y un ligando fosfina, especialmente trifenilfosfina. La reacción se lleva a cabo normalmente a aproximadamente de 70°C a 180°C en un disolvente hidrocarbonado aromático tal como tolueno. Otro disolventes tales como dimetilformamida y tetrahidrofurano también pueden usarse solos, o en mezclas con un hidrocarburo aromático. Se usa una base acuosa, preferiblemente carbonato de sodio, carbonato de potasio, K_3PO_4 o bicarbonato, como el eliminador de HBr. Dependiendo de las reactividades de los reactantes, una reacción de polimerización puede llevar de 2 a 100 horas. Bases orgánicas, tales como, por ejemplo, hidróxido de tetraalquilamonio, y catalizadores de transferencia de fase, tales como, por ejemplo TBAB, pueden fomentar la actividad del boro (véanse, por ejemplo, Leadbeater & Marco; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 42 (2003) 1407 y las referencias citadas en ese documento). Otras variaciones de las condiciones de reacción se proporcionan por T. I. Wallow y B. M. Novak en *J. Org. Chem.* 59 (1994) 5034-5037; y M. Remmers, M. Schulze, y G. Wegner en *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 239-252.

Si se desea, puede usarse un haluro de arilo o boronato de arilo monofuncional como terminador de cadena en tales reacciones, lo que dará como resultado la formación de un grupo terminal arilo.

Es posible controlar la secuenciación de las unidades monoméricas en el copolímero resultante controlando el orden y la composición de alimentaciones de monómeros en la reacción de Suzuki.

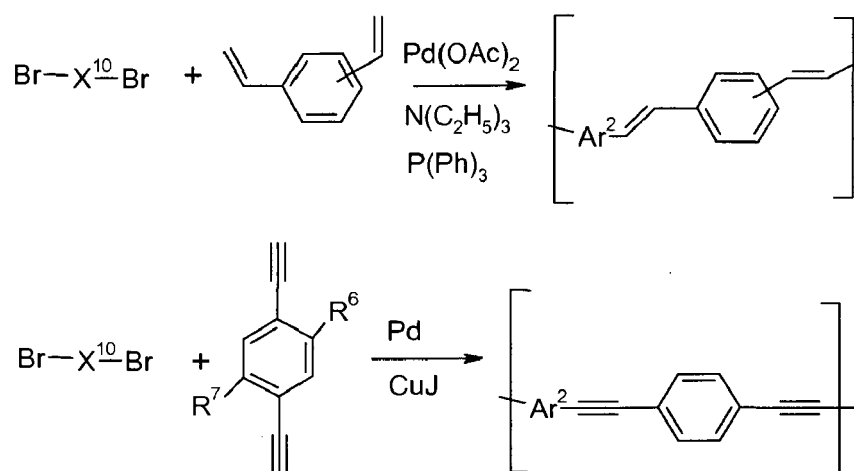
Pueden obtenerse homopolímeros de fórmula VII, en la que $a = 1$, $c = 1$, $b = 1$, $d = 0$, $e = 0$, $f = 0$, por ejemplo mediante la reacción de Heck:



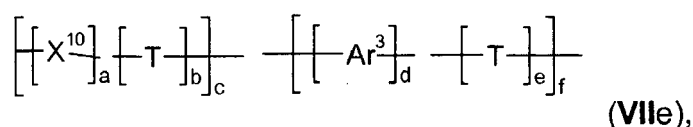
en la que X^{10} y T son tal como se definieron anteriormente.

Pueden obtenerse derivados de polifenilentenileno y derivados de polifenilentinileno mediante polimerización de compuestos de divinilo o dietinilo con compuestos de dihalógeno mediante la reacción de Heck (R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, Nueva York 1985, págs. 179; L. S. Hegeudus, *Organometalics en Synthesis*, Ed. M. Schlosser, Wiley, Chichester, R.U. 1994, págs. 383; Z. Bao, Y. Chen, R. Cai, L. Yu, *Macromoléculas* 26 (1993) págs. 5281; W.-K. Chan, L. Yu, *Macromolecules* 28 (1995) págs. 6410; A. Hilberer, H. -J. Brouwer, B.-J. van der Scheer, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Macromolecules* 1995, 28, 4525) y la reacción de Sonogashira (Dmitri Gelman y Stefen L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5993-5996; Rik R. Tykwinski,

Angew. Chem. 115 (2003) 1604 - 1606; Jason M. Nolan y Daniel L. Comins, J. Org. Chem. 68 (2003) 3736-3738; Jiang Cheng *et al.*, J. Org. Chem. 69 (2004) 5428-5432; Zolta'n Nova'k *et al.*, Tetrahedron 59 (2003) 7509-7513):



- 5 También pueden obtenerse copolímeros (al azar) de fórmula VII, en la que a es 1, b es 1, c es de 0,005 a 0,995, d es 1, e es 1, f es de 0,995 a 0,005, en la que la suma de c y f es 1, mediante la reacción de Heck:

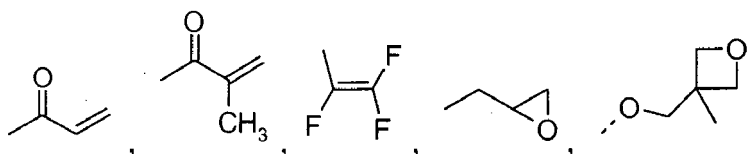


en la que a, b, c, d, e, f, X^{10} , Ar_3 y T son tal como se definieron anteriormente.

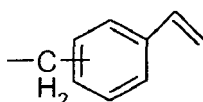
- 10 Pueden prepararse los polímeros que contienen grupos de formulas (I) mediante cualquier procedimiento adecuado, pero se preparan preferiblemente mediante los procedimientos descritos anteriormente.

- 15 Los polímeros de la presente invención pueden comprender opcionalmente restos de extremo E^1 , en los que E^1 es un resto arilo que puede estar opcionalmente sustituido con un grupo reactivo que puede experimentar extensión de cadena o reticulación, o un grupo trialkil(C₁-C₁₈)siloxilo. Tal como se usa en el presente documento, un grupo reactivo que puede experimentar extensión de cadena o reticulación se refiere a cualquier grupo que puede reaccionar con otro del mismo grupo u otro grupo de modo que se forme un enlace para preparar polímeros. Preferiblemente, tal grupo reactivo es un resto hidroxilo, glicidil éter, éster de acrilato, éster de metacrilato, etenilo, etinilo, maleimida, naftimida, oxetano, trifluorovinil éter o un resto ciclobuteno condensado al anillo aromático de E^1 .

- 20 Los polímeros de la presente invención, en los que E^1 son grupos reactivos tal como se definieron anteriormente, pueden reticularse para formar películas resistentes al disolvente, resistentes al calor, a 100°C o más, más preferiblemente a 150°C o más. Preferiblemente, tal reticulación se produce a 350°C o menos, más preferiblemente 300°C o menos y lo más preferiblemente 250°C o menos. Los polímeros reticulables de la invención son estables a 100°C o más y más preferiblemente 150°C o más. "Estable" tal como se usa en el presente documento significa que tales polímeros no experimentan reacciones de reticulación o polimerización a o por debajo de las temperaturas establecidas. Si se desea un material reticulable, E^1 es preferiblemente un radical vinilfenilo, uno etinilfenilo o 4- (o 3-)benzociclobutenilo. En otra realización, E^1 se selecciona de un grupo de derivados fenólicos de fórmula $-C_6H_4-O-Y$, en la que Y es -H, -CN



o



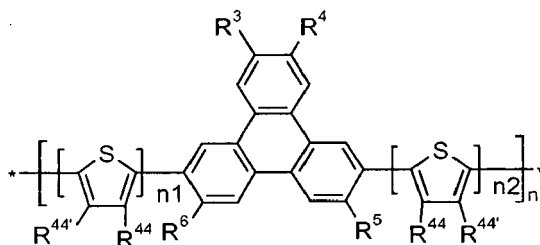
Si se desea, los grupos reticulables pueden estar presentes en otras partes de la cadena polimérica. Por ejemplo, uno de los sustituyentes del comonómero T puede ser un grupo reticuable E¹.

5 El agente de ocupación de extremos E¹-X¹² (E¹ es tal como se definió anteriormente y X¹² es o bien Cl o bien Br) se incorpora en los polímeros de la presente invención con la condición de que los polímeros resultantes tienen los extremos sustancialmente ocupados con el grupo reactivo E¹. Las reacciones útiles para este fin son las de acoplamiento con níquel, reacciones de Heck y reacciones de Suzuki descritas anteriormente. El grado de polimerización promedio se controla mediante la razón molar de monómeros con respecto a agente de ocupación de extremos.

10 Los polímeros según la invención pueden someterse a tratamiento final mediante métodos conocidos con los que está familiarizado el experto en la técnica, tal como se describe, por ejemplo, en D. Braun, H. Cherdrón, H. Ritter, Praktikum der makromolekularen Stoffe, 1^a edn., Wiley VCH, Weinheim 1999, págs. 68-79 o R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London 1991. Por ejemplo, la mezcla de reacción puede filtrarse, diluirse con ácido acuoso, extraerse y pueden purificarse adicionalmente el producto en bruto obtenido tras secado y
 15 eliminación del disolvente, mediante nueva precipitación en disolventes adecuados con la adición de precipitantes. Puede retirarse el paladio residual usando carbono activado, cromatografía etc. Ventajosamente, el paladio residual podría reducirse hasta <3 ppm lavando la fase orgánica de disolvente en bruto que contiene el polímero con una disolución acuosa de L-cisteína a temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente orgánico, especialmente lavando una fase de tolueno que contiene el polímero con una disolución acuosa de L-cisteína a de
 20 85 a 90°C, opcionalmente seguido por lavado con una disolución de L-cisteína y tiosulfato de sodio a de 78 a 82°C (Mahavir Prashad, Yugang Liu, Oljan Repicoe, Adv. Synth. Catal. 2003, 345, 533 - 536; Christine E. Garrett, Kapa Prasad, Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 889 - 900). Adicionalmente, puede retirarse el Pd lavando el polímero con una disolución acuosa de NaCN tal como se describe en el documento US-B-6.956.095. Posteriormente, pueden llevarse a cabo reacciones análogas con polímeros para la funcionalización adicional del polímero. Por tanto, por ejemplo,
 25 pueden eliminarse átomos de halógeno terminales de manera reductora mediante reducción con, por ejemplo, LiAlH₄ (véase, por ejemplo, J. March, Advanced Organic Chemistry, 3^a edn. McGraw-Hill, pág. 510).

Otro aspecto de esta invención se refiere a combinaciones de polímeros que contienen del 1 al 99 por ciento de al menos una que contiene polímeros que comprenden una unidad de fórmula I. El resto del 1 al 99 por ciento de la
 30 combinación se compone de uno o más materiales poliméricos seleccionados de polímeros con crecimiento de cadena tales como poliestireno, polibutadieno, poli(metacrilato de metilo) y poli(óxido de etileno); polímeros de crecimiento gradual tales como fenoxi-resinas, policarbonatos, poliamidas, poliésteres, poliuretanos y poliimidas; y polímeros reticulados tales como resinas epoxídicas reticuladas, resinas fenólicas reticuladas, resinas de acrilato reticuladas y resinas de uretano reticuladas. Pueden encontrarse ejemplos de estos polímeros en Preparative
 35 Methods of Polymer Chemistry, W. R. Sorenson y T. W. Campbell, segunda edición, Interscience Publishers (1968). También pueden usarse en las combinaciones polímeros conjugados tales como poli(fenileno-vinileno), poli(fenileno-vinileno) sustituidos, polifenilenos y politiofenos sustituidos. Se facilitan ejemplos de estos polímeros conjugados por Greenham y Friend en Solid State Physics, vol. 49, págs. 1-149 (1995).

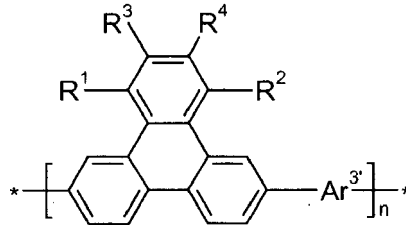
En una realización preferida, la presente invención se refiere a polímeros de fórmula



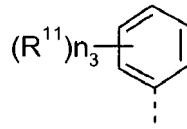
40 en la que R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₂₅, que puede estar opcionalmente interrumpido por O o alcóxilo C₁-C₂₅, que puede estar opcionalmente interrumpido por O,

R⁴⁴ y R^{44'} son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₂₅, que puede estar opcionalmente interrumpido por O o alcóxilo C₁-C₂₅, que puede estar opcionalmente interrumpido por O, y n1 y n2 son independientemente entre sí 1, 2 ó 3.

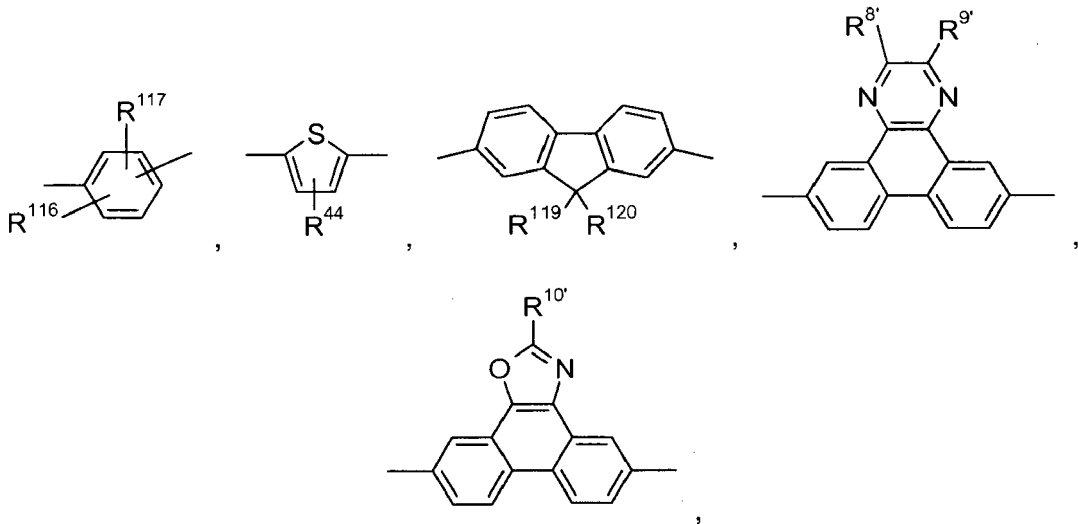
En una realización especialmente preferida, la presente invención se refiere a polímeros de fórmula



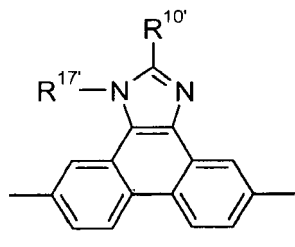
en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son independientemente entre sí



- 5 en la que n_3 es 0 o un número entero 1, 2 ó 3, especialmente 0 o 1; y R^{11} pueden ser iguales o diferentes y es H, alquilo C_1 - C_{25} , que puede estar opcionalmente interrumpido por O o alcoxilo C_1 - C_{25} , que puede estar opcionalmente interrumpido por O, y Ar_3' es

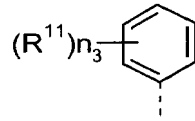


10 o

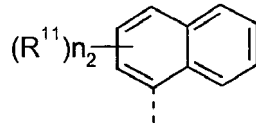


en las que R^{44} , R^{116} , R^{117} , R^{119} y R^{120} son tal como se definieron anteriormente,

R^8 y R^9 son independientemente entre sí

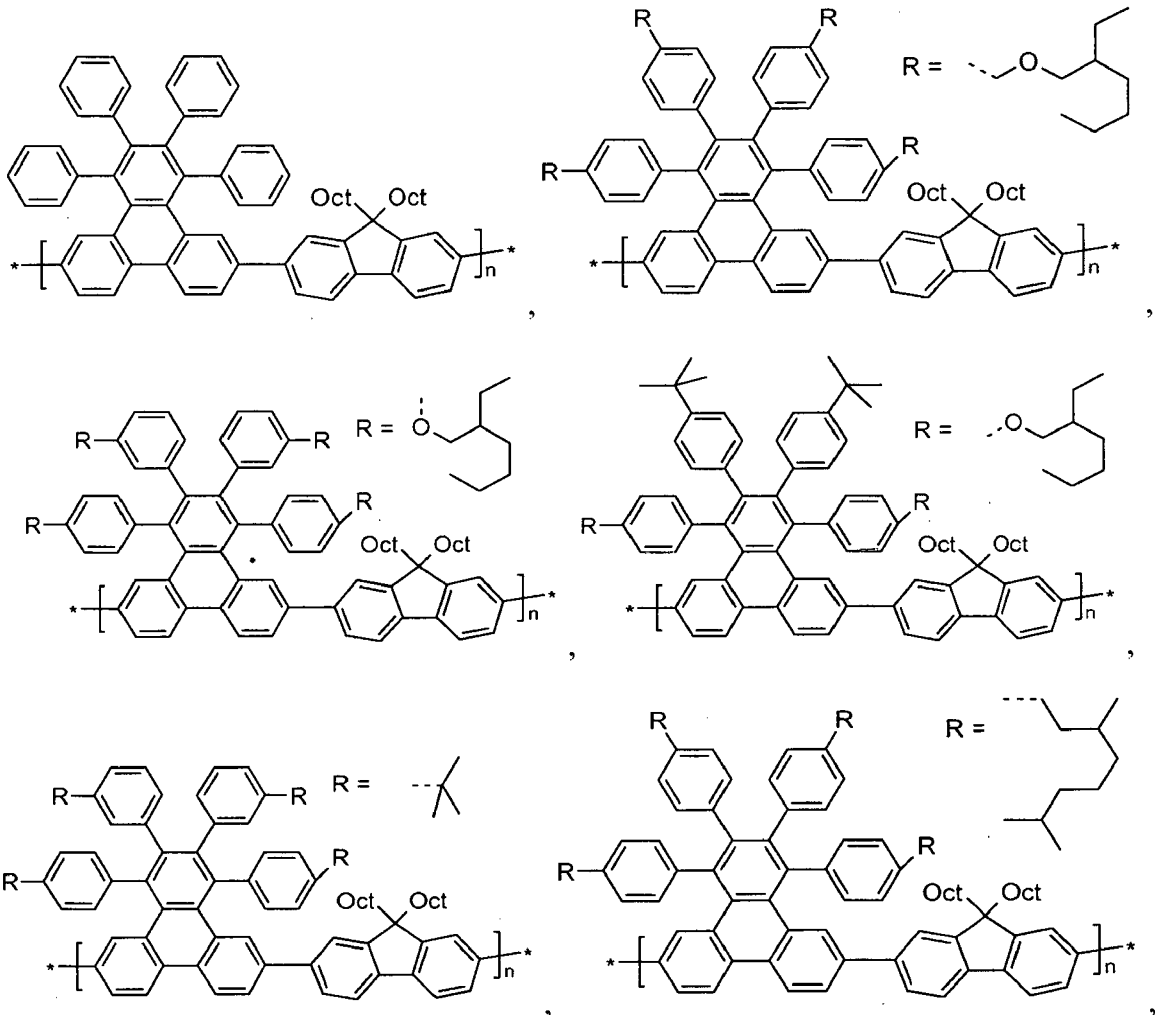


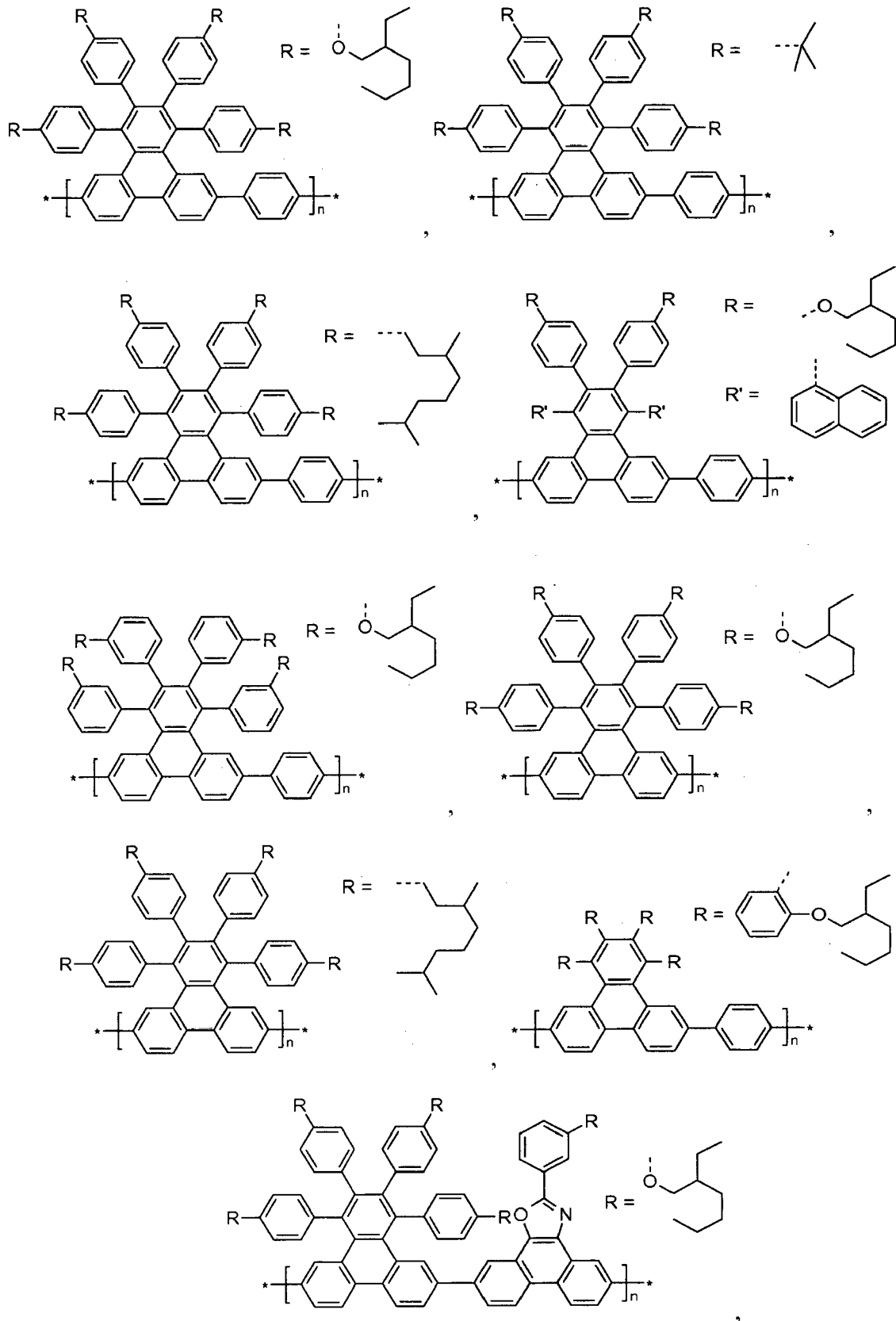
en la que n_3 y R^{11} son tal como se definieron anteriormente, R^{17} es alquilo C₁-C₂₅, que puede estar opcionalmente interrumpido por O, y R^{10} es R^8 o

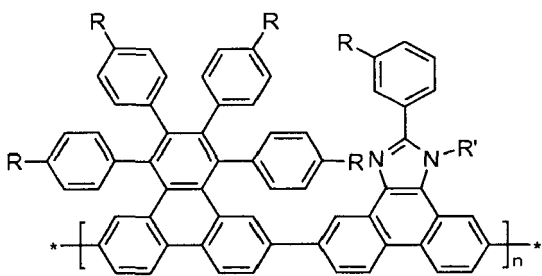
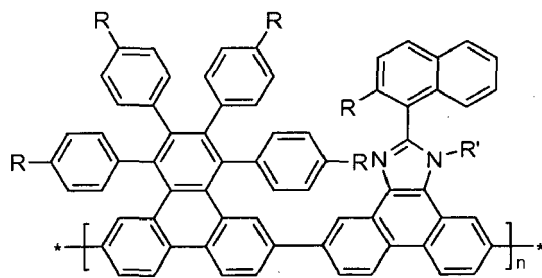
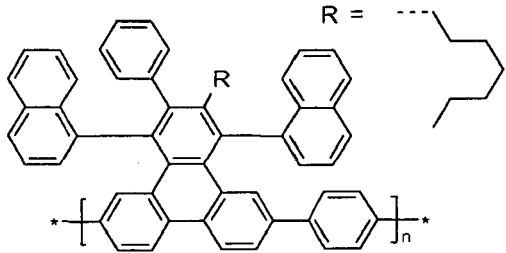
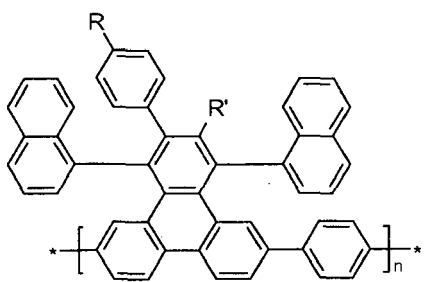
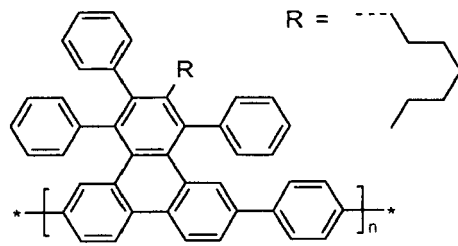
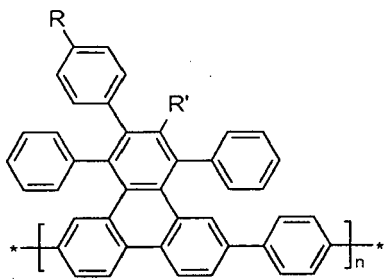
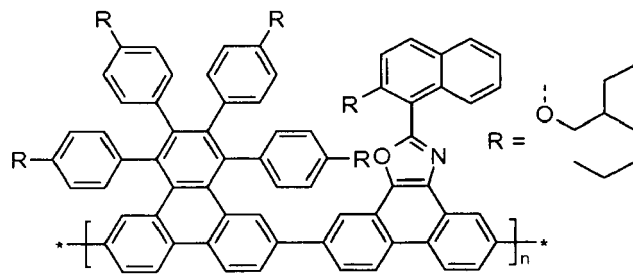


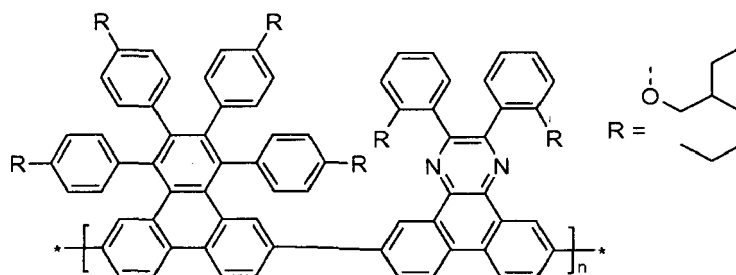
5 en la que n_2 es 0, 1 ó 2.

Los siguientes polímeros son especialmente preferidos:









Los polímeros de la presente invención pueden mostrar alta fotoluminiscencia y/o electroluminiscencia.

Halógeno es flúor, cloro, bromo y yodo.

Alquilo C₁-C₂₅ es normalmente lineal o ramificado, cuando sea posible. Ejemplos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo y 2-etilhexilo, n-nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, eicosilo, henoicosilo, docosilo, tetracosilo o pentacosilo. Alquilo C₁-C₈ es normalmente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetil-propilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo y 2-etilhexilo. Alquilo C₁-C₄ es normalmente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo.

Los grupos alcoxilo C₁-C₂₅ son grupos alcoxilo de cadena lineal o ramificados, por ejemplo metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, sec-butoxilo, terc-butoxilo, amiloxilo, isoamiloxilo o terc-amiloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, isoociloxilo, noniloxilo, deciloxilo, undeciloxilo, dodeciloxilo, tetradeciloxilo, pentadeciloxilo, hexadeciloxilo, heptadeciloxilo y octadeciloxilo. Ejemplos de alcoxilo C₁-C₈ son metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, sec-butoxilo, isobutoxilo, terc-butoxilo, n-pentiloxilo, 2-pentiloxilo, 3-pentiloxilo, 2,2-dimetilpropoxilo, n-hexiloxilo, n-heptiloxilo, n-octiloxilo, 1,1,3,3-tetrametilbutoxilo y 2-etilhexiloxilo, preferiblemente alcoxilo C₁-C₄ tal como normalmente metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, sec-butoxilo, isobutoxilo, terc-butoxilo. El término "grupo alquilitio" significa los mismos grupos que los grupos alcoxilo, excepto porque el átomo de oxígeno de la unión éter se sustituye por un átomo de azufre.

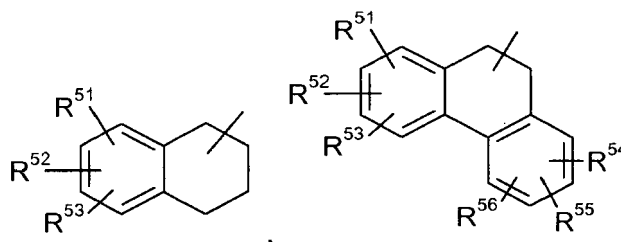
Los grupos alquenilo C₂-C₂₅ son grupos alquenilo de cadena lineal o ramificados, tales como por ejemplo vinilo, alilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, isododecenilo, n-dodec-2-enilo o n-octadec-4-enilo.

Alquinilo C₂-C₂₄ es de cadena lineal o ramificado y preferiblemente alquinilo C₂-C₈, que puede no estar sustituido o estar sustituido, tal como, por ejemplo, etinilo, 1-propin-3-ilo, 1-butin-4-ilo, 1-pentin-5-ilo, 2-metil-3-butin-2-ilo, 1,4-pentadiin-3-ilo, 1,3-pentadiin-5-ilo, 1-hexin-6-ilo, cis-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, trans-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, 1,3-hexadiin-5-ilo, 1-octin-8-ilo, 1-nonin-9-ilo, 1-decin-10-ilo o 1-tetracosin-24-ilo.

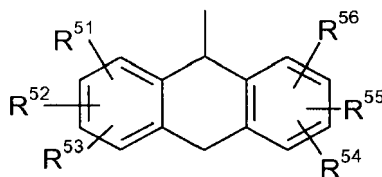
Perfluoroalquilo C₁-C₁₈, especialmente perfluoroalquilo C₁-C₄, es un radical ramificado o no ramificado tal como por ejemplo -CF₃, -CF₂CF₃, -CF₂CF₂CF₃, -CF(CF₃)₂, -(CF₂)₃CF₃ y -C(CF₃)₃.

Los términos "haloalquilo, haloalquenilo y haloalquinilo" significan grupos facilitados por la sustitución parcial o completa del grupo alquilo, grupo alquenilo y grupo alquinilo mencionados ant con halógeno, tal como trifluorometilo etc. El "grupo aldehído, grupo cetona, grupo éster, grupo carbamoilo y grupo amino" incluyen los sustituidos con un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo o un grupo heterocíclico, en la que el grupo alquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo arilo, el grupo aralquilo y el grupo heterocíclico pueden estar no sustituidos o sustituidos. El término "grupo sililo" significa un grupo de fórmula -SiR⁶²R⁶³R⁶⁴, en la que R⁶², R⁶³ y R⁶⁴ son independientemente entre sí un grupo alquilo C₁-C₈, en particular un grupo alquilo C₁-C₄, un grupo arilo C₆-C₂₄ o un grupo aralquilo C₇-C₁₂, tal como un grupo trimetilsililo. El término "grupo siloxanilo" significa un grupo de fórmula -O-SiR⁶²R⁶³R⁶⁴, en la que R⁶², R⁶³ y R⁶⁴ son tal como se definieron anteriormente, tal como un grupo trimetilsiloxanilo.

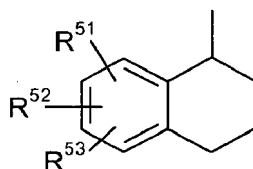
El término "grupo cicloalquilo" es normalmente cicloalquilo C₅-C₁₂, tal como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo, ciclododecilo, preferiblemente ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo, que pueden estar no sustituidos o sustituidos. El término "grupo cicloalquenilo" significa un grupo hidrocarbonado alicíclico insaturado que contiene uno o más dobles enlaces, tales como ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo y similares, que pueden estar no sustituidos o sustituidos. El grupo cicloalquilo, en particular un grupo ciclohexilo, puede condensarse una o dos veces con fenilo que puede estar sustituido de una a tres veces con alquilo C₁-C₄, halógeno y ciano. Ejemplos de tales grupos ciclohexilo condensados son:



o

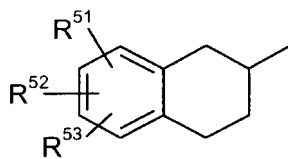


en particular



5

o



en las que R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} , R^{55} y R^{56} son independientemente entre sí alquilo C_1 - C_8 , alcoxilo C_1 - C_8 , halógeno y ciano, en particular hidrógeno.

10 Arilo es habitualmente arilo C_6 - C_{30} , preferiblemente arilo C_6 - C_{24} , que opcionalmente puede estar sustituido, tal como, por ejemplo, fenilo, 4-metilfenilo, 4-metoxifenilo, naftilo, especialmente 1-naftilo o 2-naftilo, bifenililo, terfenililo, pirenilo, 2- o 9-fluorenilo, fenantrilo, antrilo, tetracilo, pentacilo, hexacilo o cuaderfenililo, que pueden estar no sustituidos o sustituidos.

15 El término "grupo aralquilo" es normalmente aralquilo C_7 - C_{24} , tal como bencilo, 2-bencil-2-propilo, β -fenil-etilo, α,α -dimetilbencilo, ω -fenil-butilo, ω,ω -dimetil- ω -fenil-butilo, ω -fenil-dodecilo, ω -fenil-octadecilo, ω -fenil-eicosilo o ω -fenil-docosilo, preferiblemente aralquilo C_7 - C_{18} tal como bencilo, 2-bencil-2-propilo, β -fenil-etilo, α,α -dimetilbencilo, ω -fenil-butilo, ω,ω -dimetil- ω -fenil-butilo, ω -fenil-dodecilo o ω -fenil-octadecilo, y particularmente preferido aralquilo C_1 - C_{12} tal como bencilo, 2-bencil-2-propilo, β -fenil-etilo, α,α -dimetilbencilo, ω -fenil-butilo o ω,ω -dimetil- ω -fenil-butilo, en los que tanto el grupo hidrocarbonado alifático como el grupo hidrocarbonado aromático pueden estar no sustituidos o sustituidos.

25 El término "grupo aril éter" es normalmente un grupo ariloxilo C_{6-24} , es decir O-arilo C_{6-24} , tal como, por ejemplo, fenoxilo o 4-metoxifenilo. El término "grupo aril tioéter" es normalmente un grupo ariltio C_{6-24} , es decir S-arilo C_{6-24} , tal como, por ejemplo, feniltio o 4-metoxifeniltio. El término "grupo carbamoilo" es normalmente un radical carbamoilo C_{1-18} , preferiblemente radical carbamoilo C_{1-8} , que puede estar no sustituido o sustituido, tal como, por ejemplo, carbamoilo, metilcarbamoilo, etilcarbamoilo, n-butilcarbamoilo, terc-butilcarbamoilo, dimetilcarbamoiloxilo, morfolinocarbamoilo o pirrolidinocarbamoilo.

Los términos "arilo" y "alquilo" en grupos alquilamino, grupos dialquilamino, grupos alquilarilamino, grupos arilamino y grupos diarilo son normalmente alquilo C_1 - C_{25} y arilo C_6 - C_{24} , respectivamente.

Alquilarilo se refiere a radicales arilo sustituidos con alquilo, especialmente alquilarilo C₇-C₁₂. Ejemplos son tolilo, tal como 3-metil- o 4-metilfenilo o xililo, tal como 3,4-dimetilfenilo o 3,5-dimetilfenilo.

5 Heteroarilo es normalmente heteroarilo C₂-C₂₆, es decir un anillo con de cinco a siete átomos de anillo o un sistema de anillos condensado, en el que nitrógeno, oxígeno o azufre son los posibles heteroátomos, y es normalmente un grupo heterocíclico insaturado con de cinco a 30 átomos que tiene al menos seis electrones π conjugados tales como tienilo, benzo[b]tienilo, dibenzo[b,d]tienilo, tiantrenilo, furilo, furfurilo, 2H-piranilo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, dibenzofuranilo, fenoxitienilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, piridilo, biperidilo, triazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, piridazinilo, indolizino, isoindolilo, indolilo, indazolilo, purinilo, quinolizino, quinolilo, isoquinolilo, ftalazinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinolinilo, pteridinilo, carbazolilo, carbolinilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, fenantridinilo, acridinilo, pirimidinilo, fenantrolinilo, fenazinilo, isotiazolilo, fenotiazinilo, isoxazolilo, furazanilo o fenoxazinilo, que pueden estar no sustituidos o sustituidos.

Posibles sustituyentes de los grupos mencionados anteriormente son alquilo C₁-C₈, un grupo hidroxilo, un grupo mercapto, alcoxilo C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, halógeno, halo-alquilo C₁-C₈, un grupo ciano, un grupo aldehído, un grupo cetona, un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo carbamoilo, un grupo amino, un grupo nitro o un grupo sililo.

15 Si un sustituyente, tal como, por ejemplo R⁷ aparece más de una vez en un grupo, puede ser diferente en cada aparición.

La redacción "sustituido con G" significa que podrían estar presentes uno o más, especialmente de uno a tres sustituyentes G.

20 Tal como se describió anteriormente, los grupos mencionados anteriormente pueden estar sustituidos con E y/o, si se desea, interrumpidos por D. Naturalmente son posibles interrupciones sólo en el caso de grupos que contienen al menos 2 átomos de carbono conectados entre sí por enlaces sencillos; arilo C₆-C₁₈ no está interrumpido; arilalquilo o alquilarilo interrumpido contiene la unidad D en el resto alquilo. Alquilo C₁-C₁₈ sustituido con uno o más E y/o interrumpido por una o más unidades D es, por ejemplo, (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x, en el que R^x es H o alquilo C₁-C₁₀ o alcanolilo C₂-C₁₀ (por ejemplo CO-CH(C₂H₅)C₄H₉), CH₂-CH(OR^y)-CH₂-O-R^y, en el que R^y es alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₅-C₁₂, fenilo, fenilalquilo C₇-C₁₅, y R^y abarca las mismas definiciones que R^x o es H; alquilen C₁-C₈-COO-R^z, por ejemplo CH₂COOR^z, CH(CH₃)COOR^z, C(CH₃)₂COOR^z, en los que R^z es H, alquilo C₁-C₁₈, (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x, y R^x abarca las definiciones indicadas anteriormente; CH₂CH₂-O-CO-CH=CH₂; CH₂CH(OH)CH₂O-COC(CH₃)=CH₂.

30 Radicales arileno preferidos son 1,4-fenileno, 2,5-tolileno, 1,4-naftileno, 1,9 antracileno, 2,7-fenantrileno y 2,7-dihidrofenantrileno.

Radicales heteroarileno preferidos son 2,5-pirazinileno, 3,6-piridazinileno, 2,5-piridinileno, 2,5-pirimidinileno, 1,3,4-tiadiazol-2,5-ileno, 1,3-tiazol-2,4-ileno, 1,3-tiazol-2,5-ileno, 2,4-tiofenileno, 2,5-tiofenileno, 1,3-oxazol-2,4-ileno, 1,3-oxazol-2,5-ileno y 1,3,4-oxadiazol-2,5-ileno, 2,5-indenileno y 2,6-indenileno.

35 Otro aspecto de la invención son las películas formadas a partir de los polímeros de la invención. Tales películas pueden usarse en diodos emisores de luz poliméricos (PLED). Preferiblemente, tales películas se usan como capas emisoras. Estas películas también pueden usarse como recubrimientos protectores para dispositivos electrónicos y como recubrimientos fluorescentes. El grosor del recubrimiento o la película depende del uso final. Generalmente, tal grosor puede ser de desde 0,01 hasta 200 micrómetros. En esa realización en la que el recubrimiento se usa como recubrimiento fluorescente, el grosor del recubrimiento o la película es de desde 10 hasta 200 micrómetros. En esa realización en la que los recubrimientos se usan como capas protectoras electrónicas, el grosor del recubrimiento puede ser de desde 5 hasta 20 micrómetros. En esa realización en la que los recubrimientos se usan en un diodo emisor de luz polimérico, el grosor de la capa formada es de 0,01 a 0,5 micrómetros. Los polímeros de la invención forman buenas películas libres de defectos y picaduras. Tales películas pueden prepararse mediante medios bien conocidos en la técnica incluyendo recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión y recubrimiento con rodillos. Tales recubrimientos se preparan mediante un procedimiento que comprende aplicar una composición a un sustrato y exponer la composición aplicada a condiciones tales que se forme una película. Las condiciones que forman una película dependen de la técnica de aplicación. Preferiblemente, la disolución contiene desde el 0,1 hasta el 10 peso por ciento de los polímeros. Esta composición se aplica al sustrato apropiado mediante el método deseado y se permite que se evapore el disolvente. Puede eliminarse el disolvente residual a vacío y/o mediante secado por calor. Las películas preferiblemente son sustancialmente uniformes en cuanto a grosor y están sustancialmente libres de picaduras. En otra realización, los polímeros pueden curarse parcialmente. Esto se conoce como obtención de fase B.

Una realización adicional de la presente invención se refiere a un dispositivo electrónico o un componente para el mismo, que comprende un sustrato y un polímero según la presente invención.

En un dispositivo de este tipo, los polímeros según la presente invención se usan como material electroluminiscente. Para los fines de la presente invención, el término "material electroluminiscente" se toma como que significa materiales que pueden usarse como o en una capa activa en un dispositivo electroluminiscente. El término "capa activa" significa que la capa puede emitir luz (capa emisora de luz) con la aplicación de campo eléctrico y/o que mejora la inyección y/o el transporte de las cargas positivas y/o negativas (capa de inyección de carga o transporte de carga). La invención por tanto también se refiere al uso de los polímeros según la invención como material electroluminiscente. La invención además se refiere a un material electroluminiscente que comprende los polímeros según la invención. Se usan dispositivos electroluminiscentes, por ejemplo, como elementos de visualización con autoiluminación, tales como lámparas de control, pantallas alfanuméricas, señales y en acopladores optoelectrónicos

Un dispositivo según la presente invención puede prepararse según la divulgación del documento WO99/48160, cuyo contenido se incorpora como referencia. Pueden estar presentes polímeros según la presente invención en el dispositivo como el único polímero emisor de luz o como componente en una combinación que comprende además polímeros de transporte de huecos y/o electrones. Alternativamente, el dispositivo puede comprender capas diferenciadas de un polímero de la presente invención, un polímero de transporte de huecos y/o un polímero de transporte de electrones.

En una realización, el dispositivo electrónico comprende un dispositivo electroluminiscente, que comprende

(a) una capa de inyección de carga para inyectar portadores de carga positiva,

(b) una capa de inyección de carga para inyectar portadores de carga negativa,

(c) una capa emisora de luz ubicada entre las capas (a) y (b) que comprenden un polímero según la presente invención.

La capa (a) puede ser una capa de transporte de portadores de carga positiva que está ubicada entre la capa emisora de luz (c) y una capa de electrodo de ánodo, o puede ser una capa de electrodo de ánodo. La capa (b) puede ser una capa de transporte de portadores de carga negativa que está ubicada entre la capa emisora de luz (c) y una capa de electrodo de cátodo, o puede ser una capa de electrodo de cátodo. Opcionalmente, una capa de transporte de carga orgánica puede estar ubicada entre la capa emisora de luz (c) y una de las capas de inyección de portadores de carga (a) y (b).

El dispositivo EL emite luz en el espectro electromagnético visible entre 400 nm y 780 nm, preferiblemente entre 430 nm y 470 nm para un color azul, preferiblemente entre 520 nm y 560 nm para un color verde, preferiblemente entre 600 nm y 650 nm para un color rojo. Mediante la incorporación de unidades de repetición específicas en la estructura principal del polímero, la emisión puede desplazarse incluso al infrarrojo cercano (NIR, > 780 nm).

Se apreciará que la capa emisora de luz puede formarse a partir de una combinación o mezcla de materiales incluyendo uno o más polímeros según la presente invención, y opcionalmente diferentes polímeros adicionales. Los diferentes polímeros adicionales pueden denominarse polímeros de transporte de huecos (es decir, para mejorar la eficacia del transporte de huecos hasta el material emisor de luz) o polímeros de transporte de electrones (es decir, para mejorar la eficacia del transporte de electrones hasta el material emisor de luz). Preferiblemente, la combinación o mezcla comprenderá al menos el 0,1% en peso de un polímero según la presente invención, preferiblemente al menos el 0,5% en peso, más preferiblemente al menos el 1% en peso.

Un dispositivo EL orgánico consiste normalmente en una película orgánica intercalada entre un ánodo y un cátodo de manera que cuando se aplica una polarización positiva al dispositivo, se inyectan huecos en la película orgánica desde el ánodo, y se inyectan electrones en la película orgánica desde el cátodo. La combinación de un hueco y un electrón puede dar lugar a un excitón, que puede experimentar desintegración radiativa al estado fundamental mediante la liberación de un fotón. En la práctica, el ánodo es comúnmente un óxido mixto de estaño e indio para su conductividad y transparencia. El óxido mixto de (ITO) se deposita sobre un sustrato transparente tal como vidrio o plástico de modo que puede observarse la luz emitida por la película orgánica. La película orgánica puede ser el material compuesto de varias capas individuales diseñadas cada una para una función distinta. Puesto que se inyectan huecos desde el ánodo, es necesario que la capa junto al ánodo tenga la funcionalidad de transporte de huecos. De manera similar, es necesario que la capa junto al cátodo tenga la funcionalidad de transporte de electrones. En muchos casos, la capa de transporte de huecos-(electrones) también actúa como la capa emisora. En algunos casos, una capa can puede realizar las funciones combinadas de transporte de huecos y electrones y emisión de luz. Las capas individuales de la película orgánica pueden ser todas de naturaleza polimérica o combinaciones de películas de polímeros y películas de pequeñas moléculas depositadas mediante evaporación térmica. Se prefiere que el grosor total de la película orgánica sea de menos de 1000 nanómetros (nm). Se prefiere más que el grosor total sea de menos de 500 nm. Lo más preferido es que el grosor total sea de menos de 300 nm. Se prefiere que el grosor de la capa activa (emisora de luz) sea de menos de 400 nanómetros (nm). Se prefiere más que el grosor esté en el intervalo de desde 40 hasta 160 nm.

5 El vidrio de ITO, que sirve como sustrato y ánodo, puede usarse para recubrimiento tras la limpieza habitual con detergente, disolventes orgánicos y tratamiento con UV-ozono. También puede recubrirse en primer lugar con una capa delgada de una sustancia conductora para facilitar la inyección de huecos. Tales sustancias incluyen ftalocianina de cobre, polianilina (PANI) y poli(3,4-etilendioxi-tiofeno) (PEDOT); los dos últimos en sus formas conductoras (dopadas), dopados, por ejemplo, con FeCl_3 o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Contienen poli(ácido estirenosulfónico) (PSS) como contraión para garantizar la solubilidad en agua. Se prefiere que el grosor de esta capa sea de 200 nm o menos; se prefiere más que el grosor sea de 100 nm o menos.

10 En los casos en los que se usa una capa de transporte de huecos, pueden usarse las arilaminas poliméricas descritas en la patente estadounidense n.º 5.728.801. También pueden usarse otros polímeros conductores de huecos conocidos, tales como polivinilcarbazol. La resistencia de esta capa a la erosión mediante la disolución de la película de copolímero que va a aplicarse a continuación es crítica obviamente para la fabricación satisfactoria de dispositivos multicapa. El grosor de esta capa puede ser de 500 nm o menos, preferiblemente 300 nm o menos, lo más preferiblemente 150 nm o menos.

15 En el caso en el que se usa una capa de transporte de electrones, puede aplicarse o bien mediante evaporación térmica de materiales de bajo peso molecular o bien mediante recubrimiento en disolución de un polímero con un disolvente que no provocará un daño significativo a la película subyacente.

20 Los ejemplos de materiales de bajo peso molecular incluyen los complejos metálicos de 8-hidroxiquinolina (tal como se describe por Burrows *et al.* en Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2718-2720), complejos metálicos de 10-hidroxibenzoquinolina (tal como se describe por Hamada *et al.* en Chem. Lett. (1993) 906-906), 1,3,4-oxadiazoles (tal como se describe por Hamada *et al.* en Optoelectronics-Devices and Technologies 7 (1992) 83-93), 1,3,4-triazoles (tal como se describe por Kido *et al.* en Chem. Lett. (1996) 47-48), y dicarboximidias de perileno (tal como se describe por Yoshida *et al.* en Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 734-736).

25 Se ejemplifican materiales de transporte de electrones poliméricos mediante polímeros que contienen 1,3,4-oxadiazol (tal como se describe por Li *et al.* en J. Chem. Soc. (1995) 2211-2212, por Yang y Pei en J. Appl. Phys. 77 (1995) 4807-4809), polímeros que contienen 1,3,4-triazol (tal como se describe por Strukelj *et al.* en Science 267 (1995) 1969-1972), polímeros que contienen quinoxalina (tal como se describe por Yamamoto *et al.* en Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L250-L253, O'Brien *et al.* en Synth. Met. 76 (1996) 105-108) y ciano-PPV (tal como se describe por Weaver *et al.* en Thin Solid Films 273 (1996) 39-47). El grosor de esta capa puede ser de 500 nm o menos, preferiblemente 300 nm o menos, lo más preferiblemente 150 nm o menos.

30 El material de cátodo puede depositarse o bien mediante evaporación térmica o bien mediante pulverización iónica. El grosor del cátodo puede ser de desde 1 nm hasta 10.000 nm, preferiblemente de 5 nm a 500 nm.

35 Los OLED preparados según la presente invención pueden incluir dopantes fosforescentes dispersados en la capa emisora del dispositivo, que pueden lograr eficiencias cuánticas internas que se aproximan al 100%. Tal como se usa en el presente documento, el término "fosforescencia" se refiere a la emisión desde un estado excitado triplete de una molécula orgánica o metalo-orgánica. Se han demostrado dispositivos emisores de luz orgánicos de alta eficacia usando dopantes fosforescentes usando varios materiales hospedadores conductores diferentes (M. A. Baldo *et al.*, Nature, vol. 395, 151 (1998), C. Adachi *et al.*, Appl. Phys. Lett., vol. 77, 904 (2000)).

40 En una realización preferida, el dispositivo electroluminiscente comprende al menos una película polimérica de transporte de huecos y una película polimérica emisora de luz que se componen del polímero de la invención, dispuestas entre un material de ánodo y un material de cátodo de manera que bajo una tensión aplicada, se inyectan huecos desde el material de ánodo a la película polimérica de transporte de huecos y se inyectan electrones desde el material de cátodo a las películas poliméricas de emisión de luz cuando se polariza de manera directa el dispositivo, dando como resultado emisión de luz desde la capa emisora de luz.

45 En otra realización preferida, están dispuestas capas de polímeros de transporte de huecos de modo que la capa más próxima al ánodo tiene el menor potencial de oxidación, teniendo las capas potenciales de oxidación progresivamente mayores. Mediante estos métodos, pueden prepararse dispositivos electroluminiscentes que tienen un rendimiento luminoso relativamente alto luz por tensión unitaria.

50 El término "película polimérica de transporte de huecos" tal como se usa en el presente documento se refiere a una capa de una película de un polímero que cuando se dispone entre dos electrodos a los que se aplica un campo y se inyectan huecos desde el ánodo, permite el transporte adecuado de huecos hacia el polímero emisor. Los polímeros de transporte de huecos normalmente se componen de restos de triarilamina. El término "película polimérica emisora de luz" tal como se usa en el presente documento se refiere a una capa de una película de un polímero cuyos estados excitados pueden relajarse al estado fundamental mediante la emisión de fotones, preferiblemente correspondientes a las longitudes de onda en el rango visible. El término "material de ánodo" tal como se usa en el
55 presente documento se refiere a una película conductora, semitransparente o transparente con una función de

trabajo de entre 4,5 electronvoltios (eV) y 5,5 eV. Ejemplos son oro, plata, cobre, aluminio, indio, hierro, zinc, estaño, cromo, titanio, vanadio, cobalto, níquel, plomo, manganeso, tungsteno y similares, aleaciones metálicas tales como magnesio/cobre, magnesio/ plata, magnesio/aluminio, aluminio/indio y similares, semiconductores tales como Si, Ge, GaAs y similares, óxidos metálicos tales como óxido de indio-estaño ("ITO"), ZnO y similares, compuestos metálicos tales como CuI y similares, y además, polímeros eléctricamente conductores tales poliacetileno, polianilina, politiofeno, polipirrol, poliparafenileno y similares. Se prefieren óxidos y óxidos mixtos de indio y estaño, y oro. El más preferido es ITO, especialmente ITO sobre vidrio o sobre un material de plástico, tal como poliéster, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET), como sustrato.

El término "material de cátodo" tal como se usa en el presente documento se refiere a una película conductora con una función de trabajo de entre 2,0 eV y 4,5 eV. Ejemplos son metales alcalinos, metales alcalinotérreos, elementos del grupo 13, plata y cobre así como aleaciones o mezclas de los mismos tales como sodio, litio, potasio, calcio, fluoruro de litio (LiF), aleación de sodio-potasio, magnesio, bario, aleación de magnesio-plata, aleación de magnesio-cobre, aleación de magnesio-aluminio, aleación de magnesio-indio, aluminio, aleación de aluminio-óxido de aluminio, aleación de aluminio-litio, indio, calcio, y materiales ejemplificados en el documento EP-A 499.011, tales como polímeros eléctricamente conductores por ejemplo polipirrol, politiofeno, polianilina, poliacetileno, etc. Preferiblemente se usan litio, bario, calcio, magnesio, indio, plata, aluminio, o combinaciones y aleaciones de los mismos. En el caso de usar un metal o una aleación metálica como material para un electrodo, el electrodo puede formarse también mediante el método de deposición a vacío. En el caso de usar un metal o una aleación metálica como material que forma un electrodo, el electrodo puede formarse, además, mediante el método de deposición química (véase, por ejemplo, Handbook of Electrochemistry, págs. 383-387, Mazuren, 1985). En el caso de usar un polímero eléctricamente conductor, puede prepararse un electrodo formándolo para dar una película por medio del método de polimerización por oxidación anódica sobre un sustrato, que se dotó previamente de un recubrimiento eléctricamente conductor.

Como métodos para formar dichas películas delgadas, existen, por ejemplo, el método de deposición a vacío, el método de recubrimiento por centrifugación, el método de colada, el método de Langmuir-Blodgett ("LB"), el método de impresión con chorro de tinta y similares. Entre estos métodos, el método de deposición a vacío, el método de recubrimiento por centrifugación, el método de impresión con chorro de tinta y el método de colada se prefieren particularmente en vista de su facilidad de funcionamiento y su coste.

En el caso de formar las capas usando el método de recubrimiento por centrifugación, el método de colada y el método de impresión con chorro de tinta, el recubrimiento puede llevarse a cabo usando una disolución preparada mediante la disolución de la composición a una concentración de desde el 0,0001 hasta el 90% en peso en un disolvente orgánico apropiado tal como benceno, tolueno, xileno, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, acetona, acetonitrilo, anisol, diclorometano, dimetilsulfóxido y mezclas de los mismos.

Puede realizarse la formación de patrones de materiales OLED de matriz activa (AMOLED) para pantallas de visualización de gran formato y alta resolución usando formación de imágenes térmica inducida por láser (LITI; Organic Light Emitting Materials and Devices VII, editado por Zakya H. Kafafi, Paul A. Lane, Proceedings of SPIE vol. 5519, 12-23).

El dispositivo EL orgánico de la presente invención se considera una tecnología de sustitución futura para una pantalla plana de un televisor colgado en la pared, un dispositivo emisor de luz plano, tal como un papel mural, una fuente de luz para una maquina fotocopiadora o una impresora, una fuente de luz para un mostrador o una pantalla de cristal líquido, un cartel de publicidad y una luz señalizadora e incluso quizás para sustituir lámparas incandescentes y fluorescentes. Los polímeros y las composiciones de la presente invención pueden usarse en los campos de un dispositivo EL orgánico, un dispositivo fotovoltaje, un fotorreceptor electrofotográfico, un convertidor fotoeléctrico, una célula solar, un sensor de imágenes, y similares.

Por consiguiente, la presente invención se refiere también a PLED, circuitos integrados orgánicos (O-IC), transistores de efecto de campo orgánicos (OFET), transistores de película delgada orgánicos (OTFT), células solares orgánicas (O-SC), dispositivos termoeléctricos o diodos láser orgánicos que comprenden uno o más de los polímeros según la presente invención.

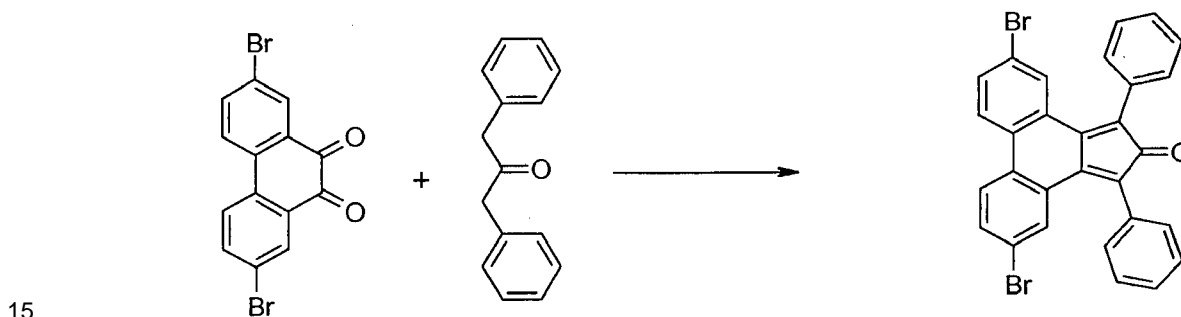
Se incluyen los siguientes ejemplos con fines ilustrativos únicamente y no limitan el alcance de las reivindicaciones. A menos que se establezca de otro modo, todas las partes y los porcentajes son en peso. El peso molecular promedio en peso (M_w) y la polidispersidad ($M_w/M_n = PD$) se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) [Aparato: GPCmax + TDA 302 de Viscotek (Houston, TX, EE.UU.) que produce las respuestas a partir de mediciones de índice de refracción (RI), dispersión de luz de ángulo bajo (LALS), dispersión de luz de ángulo recto (RALS) y viscosidad diferencial (DP)]. Condiciones cromatográficas: Columna: PL_{gel} mixed C (300 x 7,5 mm, partículas de 5 μ m) que cubre el intervalo de peso molecular desde aproximadamente 1×10^3 hasta aproximadamente $2,5 \times 10^6$ Da de Polymer Laboratories (Church Stretton, R.U.); fase móvil: tetrahidrofurano que contiene 5 g/l de trifluoroacetato de sodio; flujo de fase móvil: o bien 0,5 o bien 0,7 ml/min; concentración de soluto: aproximadamente 1-2 mg/ml; volumen de inyección: 100 μ l; detección: RI, LALS, RALS, DP. Procedimiento de

5 calibración del peso molecular: se realiza la calibración relativa mediante el uso de un conjunto de 10 patrones de calibración de poliestireno obtenidos de Polymer Laboratories (Church Stretton, R.U.) que abarcan el intervalo de peso molecular desde 1.930.000 Da – 5.050 Da, es decir, PS 1.930.000, PS 1.460.000, PS 1.075.000, PS 560.000, PS 330.000, PS 96.000, PS 52.000, PS 30.300, PS 10.100, PS 5.050 Da. Se realiza la calibración absoluta basándose en las respuestas de LALS, RALS y DP. Tal como se experimentó en un gran número de investigaciones, esta combinación proporciona un cálculo óptimo de datos de peso molecular. Habitualmente se usa PS 96.000 como patrón de calibración de peso molecular, pero en general puede elegirse para este fin cualquier otro patrón de PS que se encuentre en el intervalo de peso molecular que va a determinarse.

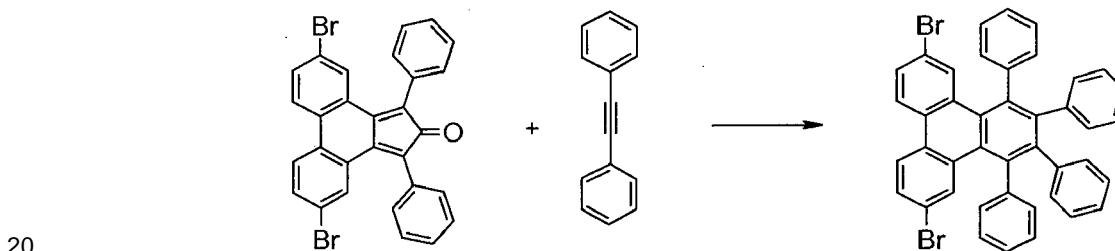
10 Todas las estructuras poliméricas facilitadas en los ejemplos a continuación son representaciones idealizadas de los productos poliméricos obtenidos mediante los procedimientos de polimerización descritos. Si se copolimerizan más de dos componentes entre sí, las secuencias en los polímeros pueden ser o bien alternantes o bien al azar dependiendo de las condiciones de polimerización.

Ejemplos

Ejemplo 1



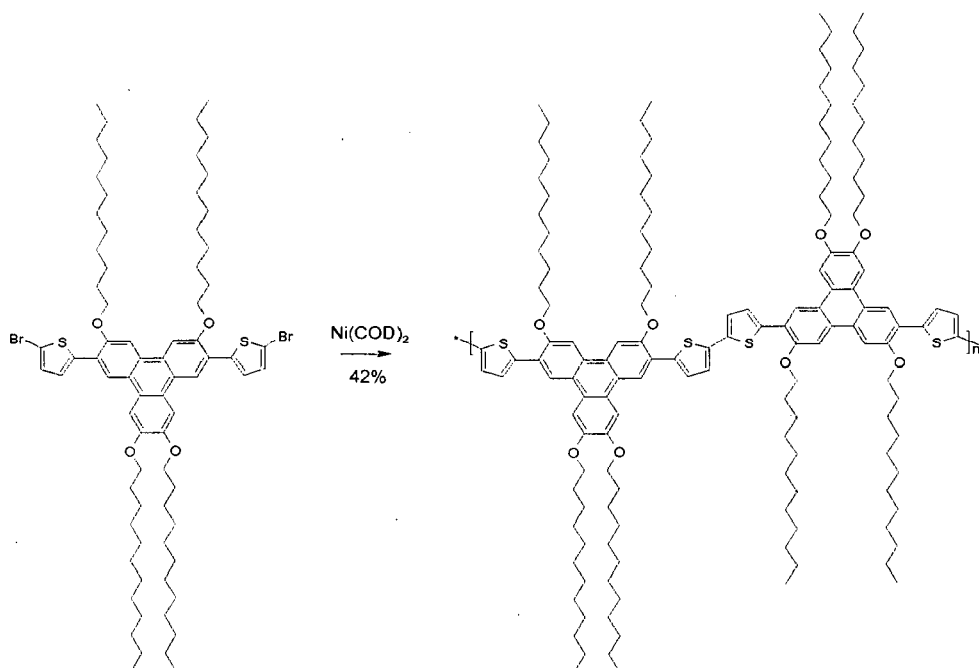
a) Se añade una disolución de 1,40 g de hidróxido de potasio en 5,6 ml de metanol a 9,15 g (25 mmol) de 2,7-dibromofenantreno-9,10-diona y 5,78 g (27,5 mmol) de 1,3-difenil-propan-2-ona en 300 ml de metanol. Se lleva a reflujo la mezcla de reacción durante 30 min y se enfría hasta 25°C. Se retira el producto por filtración, se lava con metanol y se seca (rendimiento: 11,5 g (85%)).



b) Se añade 1 ml de bifenil éter a 540 mg (1 mmol) del producto del ejemplo 1 a y 200 mg (1,10 mmol) de difenilacetileno. Se calienta la mezcla de reacción bajo argón durante 5 h a 250°C.

Se elimina por destilación el bifenil éter. Se purifica el producto mediante cromatografía sobre gel de sílice con tolueno/ciclohexano (1/5) (rendimiento: 310 mg (45%); punto de fusión: 289-292°C).

25 Ejemplo 2



En un tubo de Schlenk, se desgasifica una disolución de 83 mg de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ y 48 mg de biperidina en 5 ml de tolueno durante 15 min. Se añaden a esta disolución 310 mg del correspondiente monómero dibromado y entonces se calienta la mezcla hasta 80°C y se agita vigorosamente durante la noche. Se vierte la disolución sobre 100 ml de una mezcla de metanol / HCl / acetona 1/1/1 y se agita durante 1 h. Entonces se filtra el precipitado, se disuelve en CHCl_3 y se agita vigorosamente a 60°C con una disolución acuosa de sal de disodio del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) durante una hora adicional. Se lava la fase orgánica con agua, se concentra y se precipita en metanol. Se purifica el residuo mediante extracción Soxhlet usando metanol y hexano y entonces se extrae el polímero con CHCl_3 dando 115 mg de polvo de color rojo.

5 $M_w = 21000$

Solubilidad ~ el 1% en peso en cloroformo

Propiedades fotofísicas:

UV de disolución en cloroformo a 2 temperaturas diferentes y película recubierta por centrifugación sobre sustrato de vidrio preparada a partir de una disolución en cloroformo:

| Condiciones de recocido | Absorción UV/Vis |
|---------------------------------|------------------|
| Disolución a 50°C | 460 nm |
| Disolución a TA | 480 nm, 505 nm |
| película | 485 nm, 515 nm |

15 El desplazamiento batocrómico de la banda a 460 nm muestra la aparición de un fuerte comportamiento de agregación.

Ejemplo de aplicación 1 - Transistores de efecto de campo

a) Parte experimental:

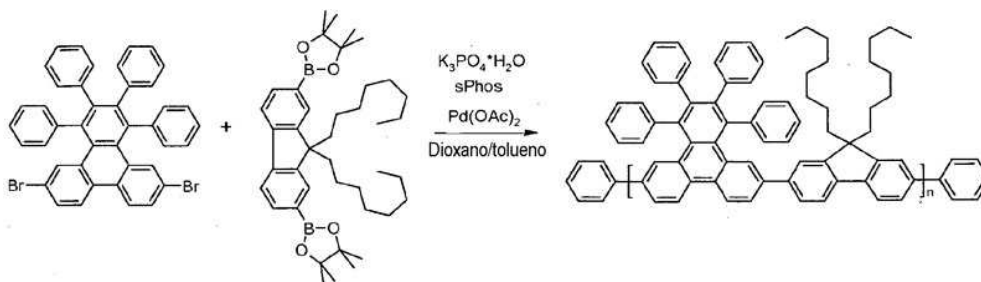
20 Se usaron estructuras de transistor de película delgada de compuerta de fondo (TFT) con compuerta de *p*-Si para todos los experimentos. Una capa de SiO_2 térmico de alta calidad sirvió como aislante de compuerta de $C_i = 32,6 \text{ nF/cm}^2$ de capacitancia por área unitaria. Se produjeron patrones de electrodos fuente y de drenaje mediante fotolitografía directamente sobre el óxido de compuerta (configuración de contacto con el fondo). Sobre cada sustrato, están presentes 16 transistores con electrodos fuente/de drenaje de Au que definen canales de diferente longitud. Antes de la deposición del semiconductor orgánico, se derivatizó la superficie de SiO_2 con hexametildisilazano (HMDS) u octadeciltriclorosilano (OTS). Las películas se preparan o bien mediante colada por centrifugación o bien colada por goteo del polímero obtenido en el ejemplo 1 en diferentes disolventes. Se mide el comportamiento de transistor en una máquina de ensayos automatizada elaborada por CSEM, Transistor Prober TP-

10.

b) Rendimiento de transistor:

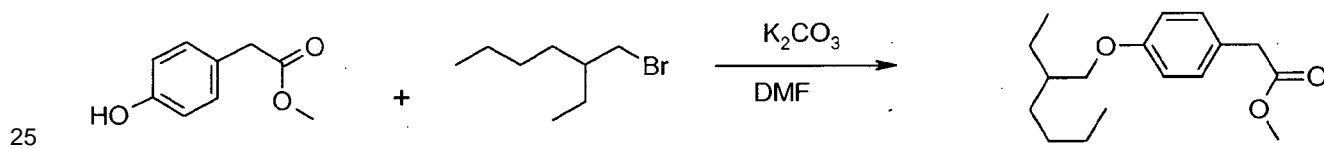
Los transistores de película delgada mostraron un claro comportamiento de transistor de tipo p. A partir de un ajuste lineal a la raíz cuadrada de las características de transferencia saturada, pudo determinarse una movilidad de efecto de campo de 10^{-4} cm^2/Vs . Los transistores mostraron una tensión umbral de aproximadamente 0 V a 4 V. Los transistores mostraron decentes razones de corriente de encendido/apagado de 10^4 .

Ejemplo 3

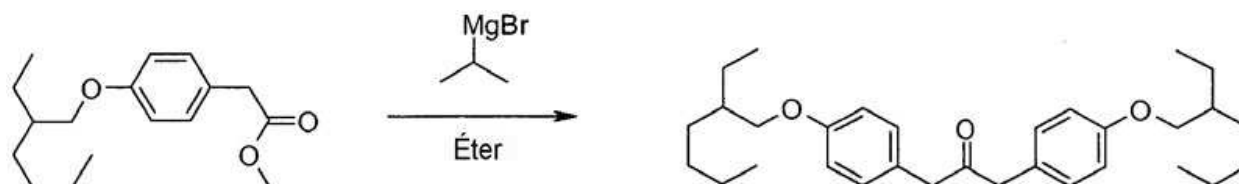


Se desgasifica una disolución de 752,2 mg (1,089 mmol) del producto del ejemplo 1b y 700,0 mg (1,089 mmol) de 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-dioctilfluoreno en 5 ml de 1,4-dioxano y 5 ml de tolueno. Se añaden 2,4 mg (0,011 mmol) de acetato de paladio y 27 mg (0,065 mmol) de 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo. Se desgasifica la mezcla de reacción. Se añade una disolución desgasificada de 1,32 g (5,45 mmol) de fosfato de potasio tribásico monohidratado en 3 ml de agua. Se lleva a reflujo la mezcla de reacción tras la adición de 5 y 10 ml de tolueno durante 3 h y 3,5 h, respectivamente. Se añaden 30 ml de tolueno desgasificado y 260 mg (1,63 mmol) de bromobenceno desgasificado. Se lleva a reflujo la mezcla de reacción durante 15 h. Se añaden 20 ml de tolueno desgasificado y 560 mg (2,50 mmol) de 4,4,5,5-tetrametil-2-fenil-1,3,2-dioxaborolano en 3 ml de tolueno desgasificado. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h. Se añaden 30 ml de tolueno y se lava la mezcla de reacción con 100 ml de disolución de cianuro de sodio al 1%. Se elimina por destilación parcialmente el tolueno y se vierte la disolución restante en metanol. Se retira por filtración el polímero y se lava con metanol, agua-acetona y metanol. Se disuelve el polímero en tolueno y se agita a 90°C con 100 ml de disolución de cianuro de sodio al 1% durante 2 h. Se separa la fase orgánica y se elimina por destilación parcialmente el tolueno. Se vierte la disolución restante en metanol y se retira por filtración el polímero. Se lava el polímero con metanol (rendimiento: 0,89 g (89%)). GPC (patrón de poliestireno): $M_w = 130\ 00$, PD = 5,4.

Ejemplo 4



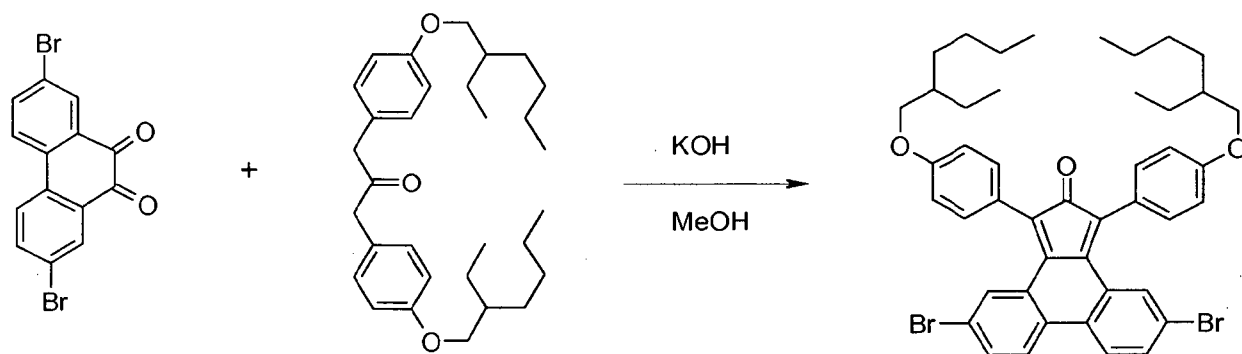
a) A 10,0 g (60,2 mmol) de éster metílico del ácido (4-hidroxi-fenil)-acético y 12,8 g (66,2 mmol) de 3-bromometilheptano en 100 ml de DMF, se añaden 25,0 g (181 mmol) de carbonato de potasio bajo nitrógeno. Se calienta la mezcla de reacción hasta 120°C durante 2 h. Se añaden adicionalmente 5,81 g (3,01 mmol) de 3-bromometilheptano y 12,5 g (9,03 mmol) de carbonato de potasio. Se calienta la mezcla de reacción hasta 120°C durante 5 h adicionales. Se retiran por filtración los sólidos, se lavan con dietil éter, se lava la fase orgánica con agua y se seca con sulfato de magnesio. Se elimina el disolvente a vacío (rendimiento: 14,1 g (84%)).



b) A 1,20 g (5,01 mmol) de magnesio en 10 ml de dietil éter libre de agua, se añaden lentamente 6,68 g (5,43 mmol) de 2-bromo-propano en 10 ml de dietil éter bajo nitrógeno. Tras añadirse el 2-bromo-propano, se lleva a reflujo la mezcla de reacción durante 30 min. A esta mezcla de reacción, se añaden 12,0 g (4,18 mmol) del producto del ejemplo 4a a 0°C. Se agita la mezcla de reacción durante 3 h a 25°C, se añade hielo a la mezcla de reacción, se

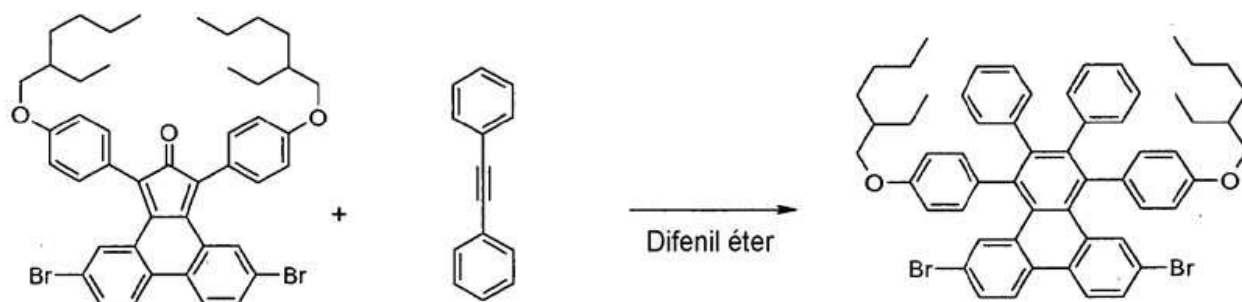
acidifica la mezcla de reacción con ácido sulfúrico (al 96%) y se agita durante 30 min. Se extrae la mezcla de reacción con dietil éter. Se elimina por destilación el disolvente. Se añaden 100 ml de ácido acético glacial y 20 ml de ácido clorhídrico al 20%. Se lleva a reflujo la mezcla de reacción durante 2,5 h. Se separa el aceite formado, se diluye con dietil éter y se lava con agua. Se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio. Se elimina por destilación el disolvente (rendimiento: 8,86 g (91%)).

5



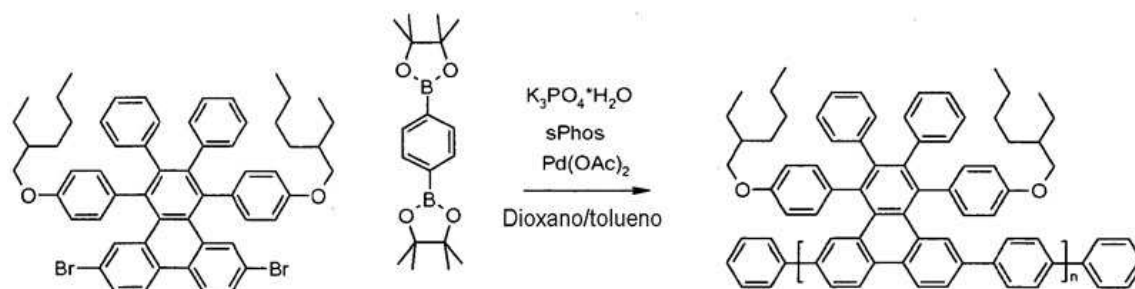
c) A 8,42 g (18,0 mmol) del producto del ejemplo 4b y 5,50 g (15,0 mmol) de 2,7-dibromo-fenantreno-9,10-diona en 200 ml de metanol, se añaden 840 mg (15,0 mmol) de hidróxido de potasio en 5 ml de metanol bajo argón. Se lleva a reflujo la mezcla de reacción durante 3 h. Se enfría la mezcla de reacción hasta 25°C y se retira el producto por filtración (rendimiento: 8,26 g (70%)).

10



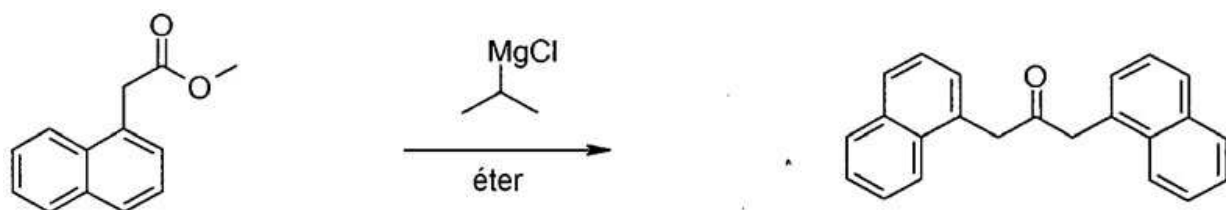
d) A 8,00 g (10,0 mmol) del producto del ejemplo 4c en 16 ml de difenil éter, se añaden 1,97 g (11,1 mmol) de difenil-acetileno bajo argón. Se calienta la mezcla de reacción hasta 250°C (temperatura exterior) durante 2,5 h. Se elimina por destilación el difenil éter. Se disuelve el producto en bruto en ciclohexano y se filtra sobre gel de sílice. Se elimina por destilación el disolvente. Una cromatografía en columna sobre gel de sílice con ciclohexano/acetato de etilo (40/1) conduce al producto deseado (rendimiento: 2,61 g (27%)).

15

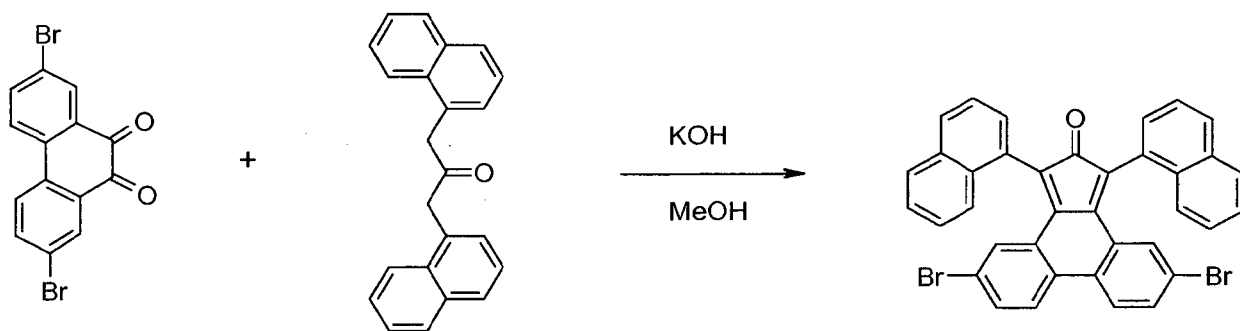


e) Se repite el ejemplo 3, excepto porque el lugar del producto del ejemplo 3, se usa el producto del ejemplo 4d (GPC (patrón de poliestireno): $M_w = 39\ 000$, PD = 13,8).

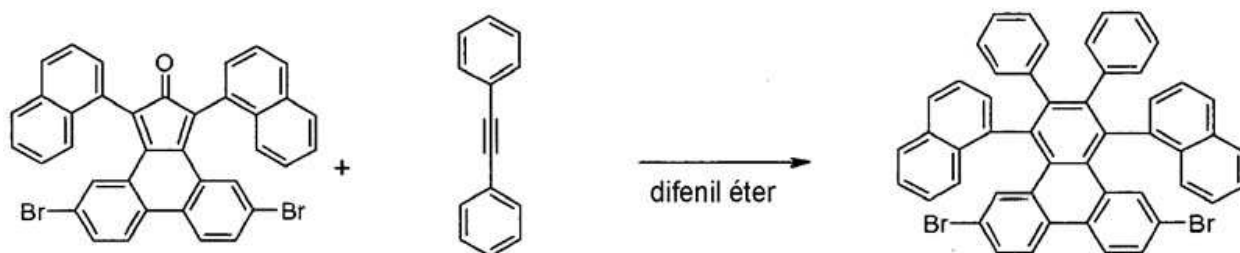
20 **Ejemplo 5**



a) Se prepara el producto según el ejemplo 4b.



b) Se prepara el producto según el ejemplo 4c.



5

c) Se prepara el producto según el ejemplo 4d (punto de fusión: 302 - 308°C).

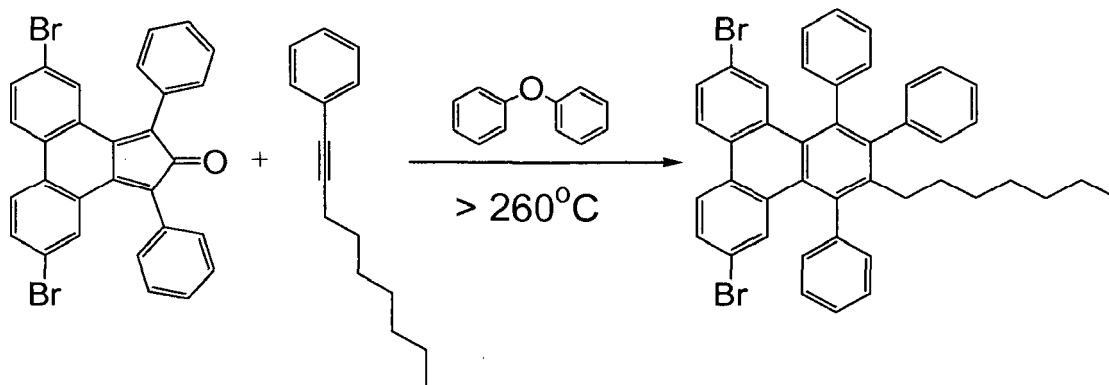
Ejemplo de aplicación 2

Se prepara un dispositivo de luminiscencia orgánico que tiene una única capa orgánica de la siguiente manera: sobre un sustrato de vidrio, se forma una película de ITO de 100 nm de grosor mediante pulverización iónica y posteriormente se forman patrones. Sobre la película de ITO tratada con plasma de oxígeno, se forma una capa de inyección de huecos de 80 nm de grosor usando PEDOT:PSS (Baytron P, AI4083, HC Starck) mediante recubrimiento por centrifugación seguido por calentamiento a 200°C (5 minutos). Se aplican una disolución de 66 mg del polímero del ejemplo 3 y 33 mg de 2-(4-bifenilil)-5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol (PBD) en 10 g de tolueno mediante recubrimiento por centrifugación (2500 rpm; 10 s) para obtener un grosor de 80 nm. Después de eso, se coloca el sustrato en una cámara de deposición a vacío, se forma un cátodo que tiene una estructura de electrodo bicapa depositando 50 nm de barjo seguido por 100 nm de aluminio. Cuando se acciona el dispositivo a una densidad de corriente de 10 mA/cm² la eficacia de corriente resultante fue de 1,07 cd/A a CIE de 0,21, 0,20.

Ejemplo de aplicación 3

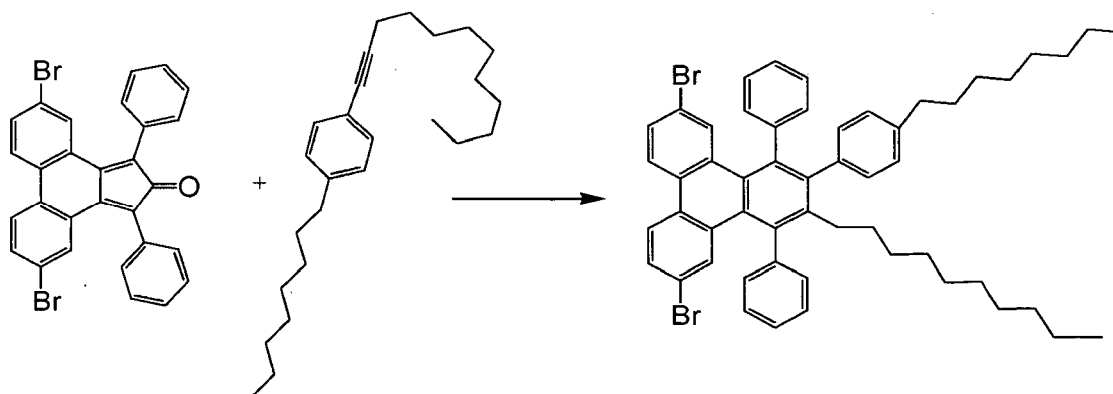
Se prepara el dispositivo y se evalúa de la misma manera tal como se describe en el ejemplo de aplicación 2, excepto porque se usa el polímero del ejemplo 4e en una combinación de 2/3 del polímero emisor y 1/3 de una molécula de transporte de huecos bien conocida, N,N'-difenil-N,N'-(bis(3-metilfenil)-[1,1-bi-fenil]-4,4'-diamina (TPD). La eficacia de corriente fue de 0,18 cd/A a 6V con las coordenadas de color x=0,33, y=0,44.

Ejemplo 6



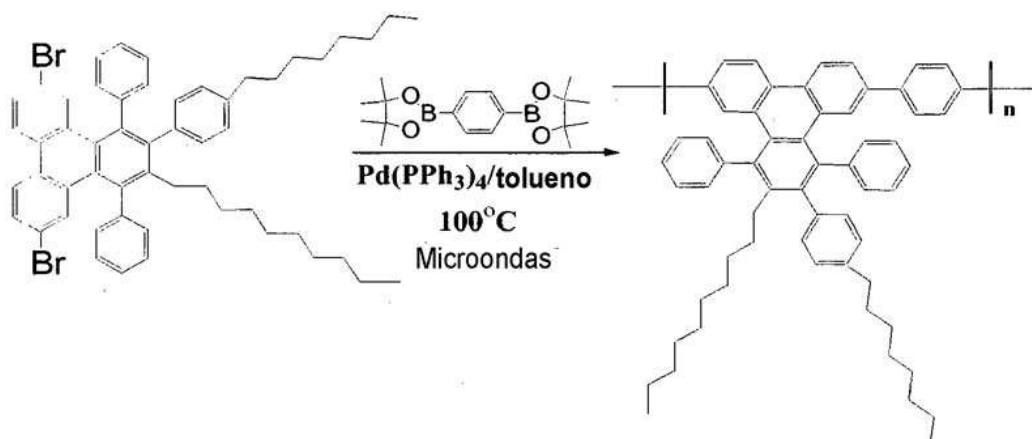
5 La reacción de Diels-Alder entre el producto del ejemplo 1a (378 mg, 0,7 mmol) y 1 equivalente de 1-fenil-1-nonino (140 mg, 0,7 mmol) usando difenil éter como disolvente a $>259^{\circ}\text{C}$ proporciona el monómero deseado 6,11-dibromo-2-heptil-1,3,4-trifenil-trifenileno. Se elimina por destilación el bifenilo y se separa el producto en columna sobre gel de sílice con hexano produciendo 250 mg (rendimiento del 50%).

Ejemplo 7



10 Se obtiene 1-(dodec-1-en-1-yl)-4-octilbenzene mediante la reacción de acoplamiento de Sonogashira entre 1-dodecino y 0,8 equivalentes de 1-bromo-4-octilbenzene en presencia del catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{CuI}$ y la base, piperidina a 50°C dando 1-(dodec-1-en-1-yl)-4-octilbenzene con un rendimiento del 70%. La reacción de Diels-Alder posterior entre 990 mg (1,85 mmol) de producto del ejemplo 1a y 656 mg (1,85 mmol) de 1-(dodec-1-en-1-yl)-4-octilbenzene usando difenil éter como disolvente a $> 259^{\circ}\text{C}$ proporciona 880 mg (rendimiento del 55%) del producto tras cromatografía en columna de hexano.

Ejemplo 8



15

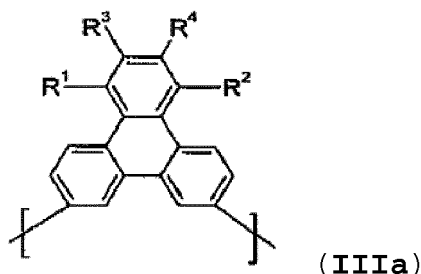
Se realiza la reacción de Suzuki asistida por microondas usando 229,9 mg (0,265 mmol) de monómero del ejemplo 7

ES 2 554 800 T3

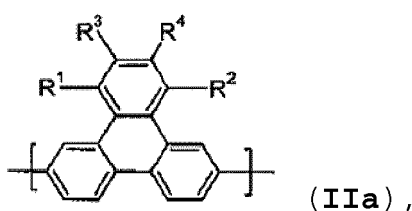
5 con 1 equivalente de bis(pinacolato)diboro (0,265 mmol, 87,56 mg) y el catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,013266 mmol, 15,329 mg) junto con 2 ml de K_2CO_3 (disolución 2 M/ H_2O) en tolueno a 100°C durante 1 h (50 W y 7 bar) para proporcionar el polímero. El análisis de GPC para el producto polimérico tras lavado con 250 ml de metanol/10 ml de HCl (al 37%) y extracción Soxhlet en acetato de etilo (rendimiento del 50%) muestra $M_n = 25 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 35 \cdot 10^3$ g/mol, % de P50, rendimiento D = 1,4 (THF, patrón de PPP).

REIVINDICACIONES

1. Polímero, que comprende unidades de repetición de fórmula



o



5

en las que R^1 , R^2 y R^3 son independientemente entre sí arilo C_6-C_{12} o heteroarilo C_2-C_{11} , que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más grupos G, y R^4 tiene el significado de R^3 o es alquilo C_1-C_{18} , especialmente alquilo C_4-C_{18} ,

10 G es E, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D,

D es $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NXR^{25}-$; $-SiR^{30}R^{31}-$; $-POR^{32}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$; $o-C\equiv C-$; y

E es $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$: o halógeno especialmente F,

R^{23} , R^{24} , R^{25} y R^{26} son independientemente entre sí H; arilo C_6-C_{18} ; arilo C_6-C_{18} que está sustituido con alquilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} ; alquilo C_1-C_{18} ; o alquilo C_1-C_8 que está interrumpido por $-O-$;

15 R^{27} es H; arilo C_6-C_{18} ; arilo C_6-C_{18} que está sustituido con alquilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} ; especialmente alquilo C_1-C_{18} o alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por $-O-$,

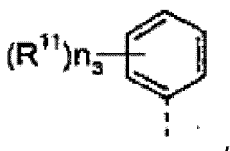
R^{28} es H; C_5-C_{18} aril: arilo C_6-C_{18} que está sustituido con alquilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} ; alquilo C_1-C_{18} ; o alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por $-O-$,

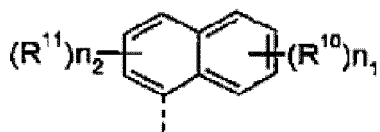
20 R^{29} es H; arilo C_6-C_{18} ; arilo C_6-C_{18} , que está sustituido con alquilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} ; alquilo C_1-C_{18} ; o alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por $-O-$,

R^{30} y R^{31} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} o arilo C_1-C_{18} , que está sustituido con alquilo C_1-C_{18} , y

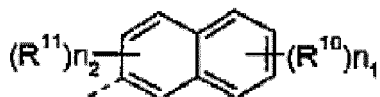
R^{32} es alquilo C_1-C_{18} , arilo C_6-C_{18} o arilo C_6-C_{18} , que está sustituido con alquilo C_1-C_{18} .

25 2. Polímero según la reivindicación 1, en el que el polímero contiene unidades de repetición de fórmula (IIa) en la que R^1 , R^2 y R^3 son independientemente entre sí





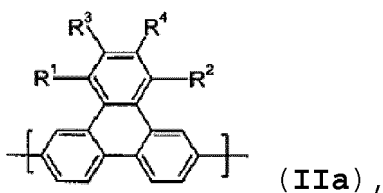
o



5 en las que n_1 es 0 o un número entero 1, 2, 3 ó 4, n_2 es 0 o un número entero 1, 2 ó 3, n_3 es 0 o un número entero 1, 2, 3, 4 ó 5, R^{10} y R^{11} son independientemente entre sí alquilo C_1-C_{25} o alcoxilo C_1-C_{25} , y

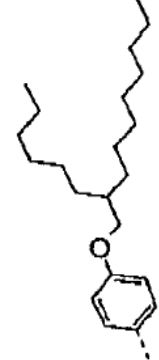
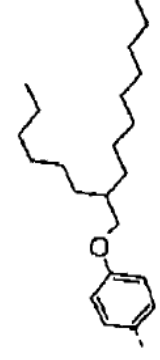
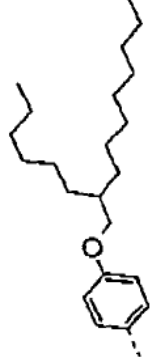
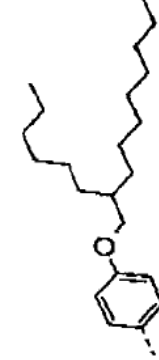
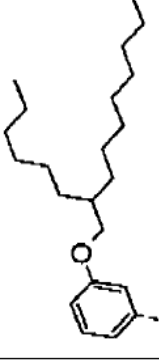
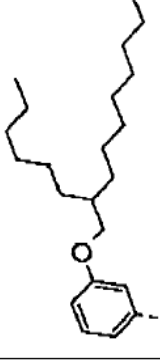
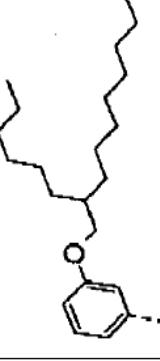
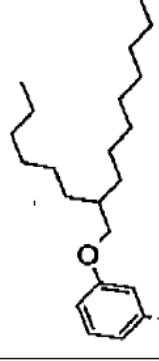
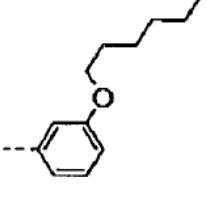
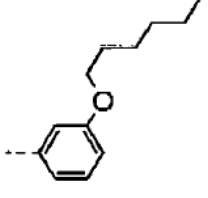
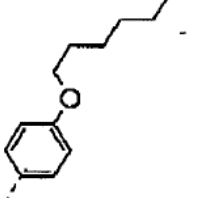
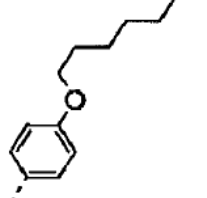
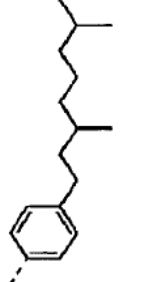
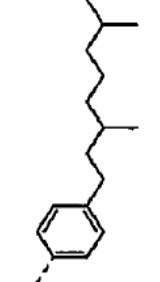
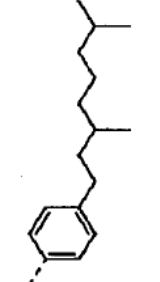
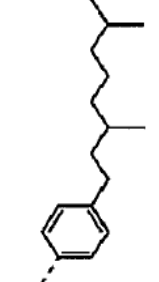
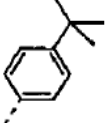
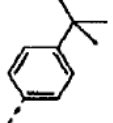
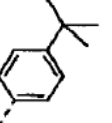
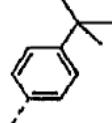
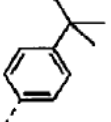
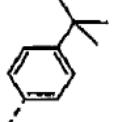
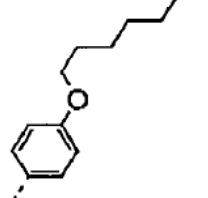
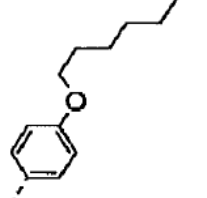
R^4 tiene el significado de R^3 o es alquilo C_1-C_{18} , especialmente alquilo C_4-C_{18} .

3. Polímero según la reivindicación 1 ó 2, que comprende unidad(es) de repetición de fórmula

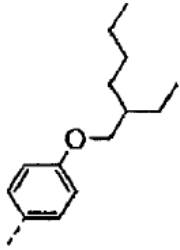
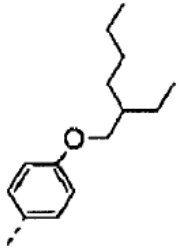
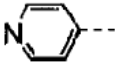
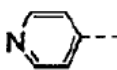
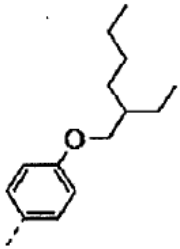
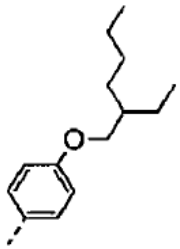


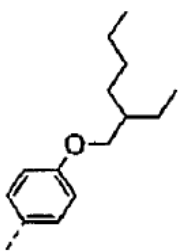
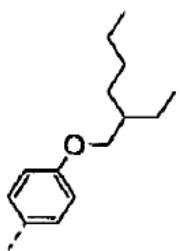












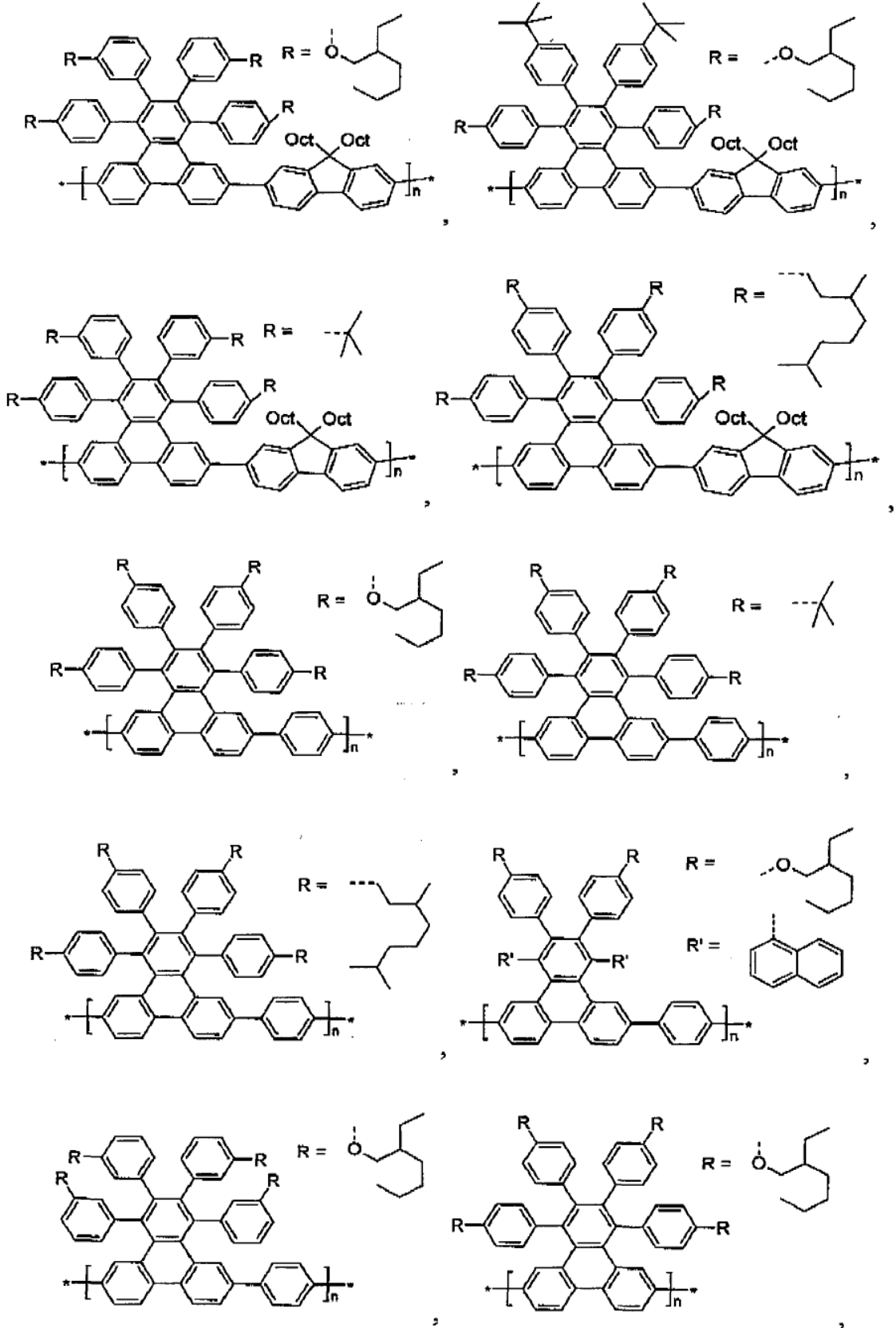
en la que

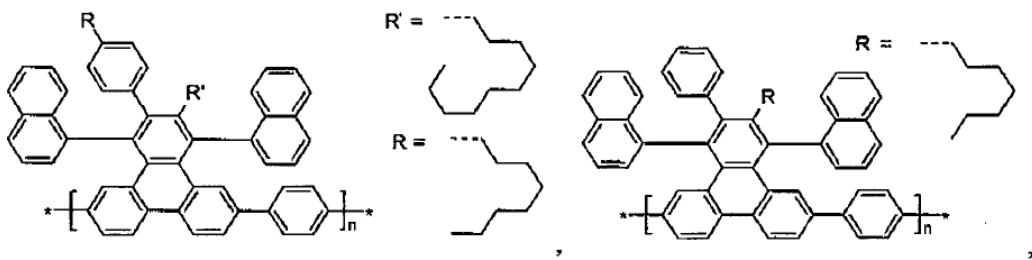
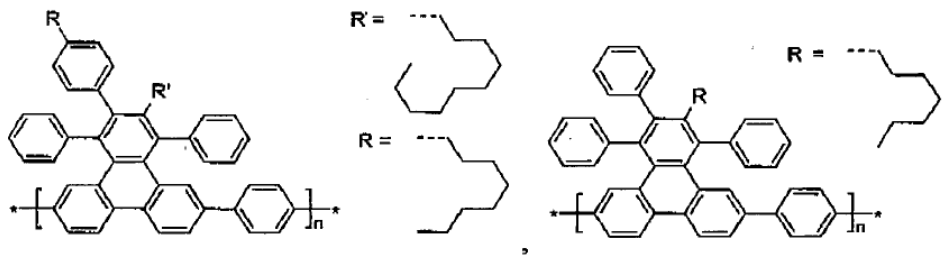
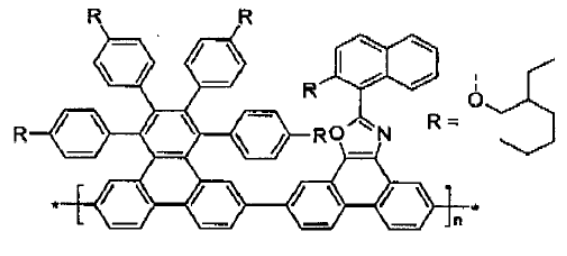
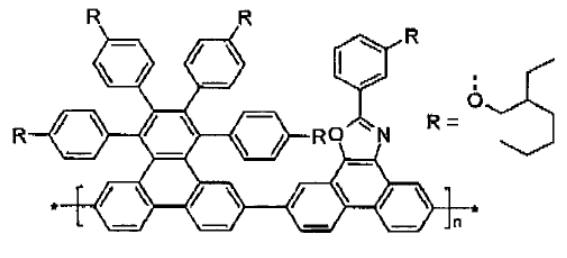
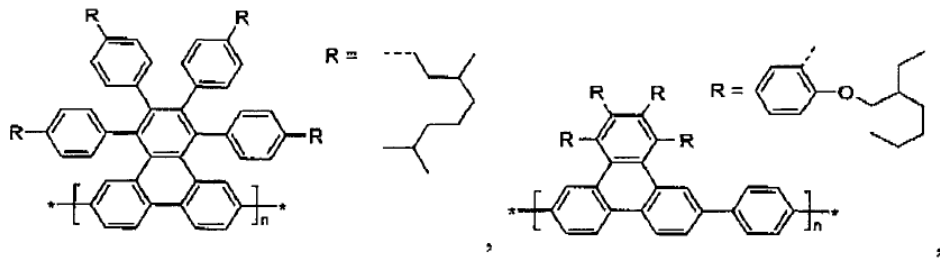
| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

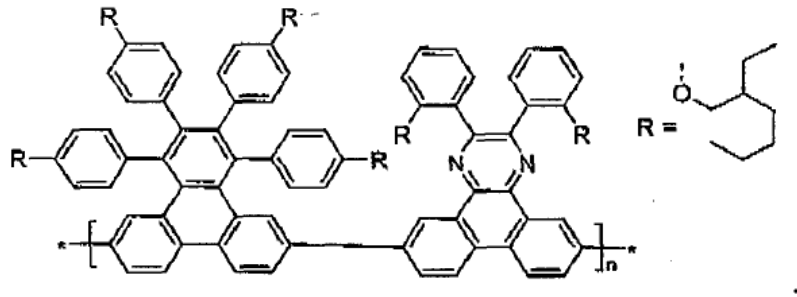
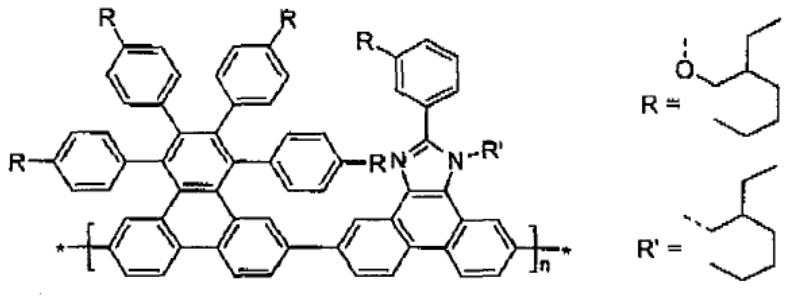
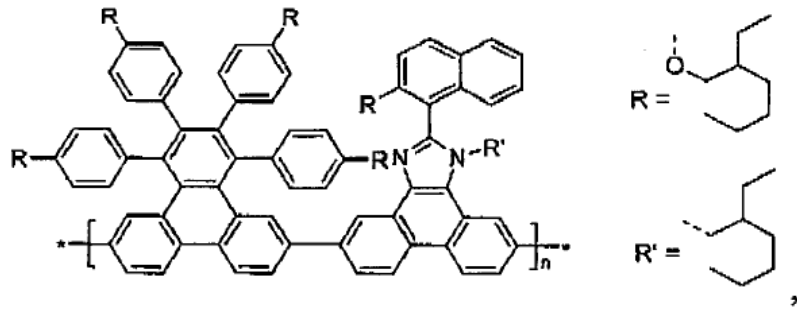
| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | tBu |
| | | | |

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |





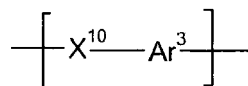


5. Dispositivo electrónico o componente para el mismo, que comprende el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

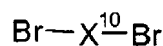
6. Uso de los polímeros según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en diodos emisores de luz poliméricos (PLED), especialmente como material electroluminiscente.

7. PLED, circuitos integrados orgánicos (O-IC), transistores de efecto de campo orgánicos (OFET), transistores de película delgada orgánicos (OTFT), células solares orgánicas (O-SC), dispositivos termoeléctricos, dispositivos electrocrómicos o diodos láser orgánicos que comprenden uno o más de los polímeros según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

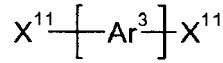
8. Procedimiento para la preparación de polímeros correspondientes a la fórmula VIIc



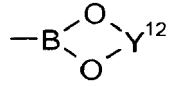
procedimiento que comprende hacer reaccionar un dibromuro correspondiente a la fórmula



con una cantidad equimolar de un ácido diborónico o diboronato correspondiente a la fórmula

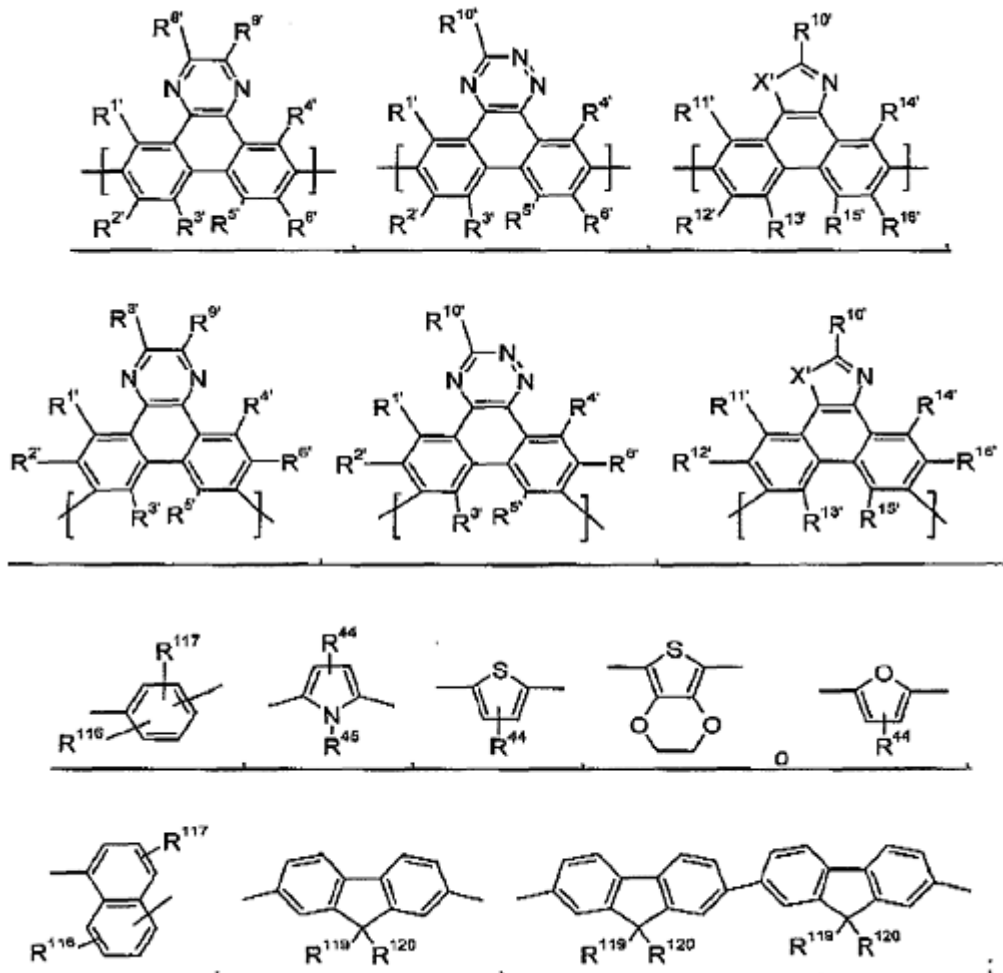


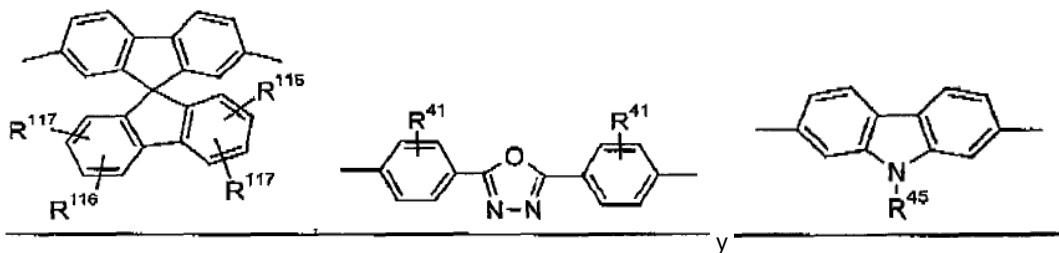
en la que X^{11} es independientemente en cada aparición $-B(OH)_2$, $-B(OY^{11})_2$ o



5 en la que Y^{11} es independientemente en cada aparición un grupo alquilo C_1-C_{10} e Y^{12} es independientemente en cada aparición un grupo alqueno C_2-C_{10} , tal como $-CY^{13}Y^{14}-CY^{15}Y^{16}-$ o $-CY^{17}Y^{18}-CY^{19}Y^{20}-CY^{21}Y^{22}-$, en la que Y^{13} , Y^{14} , Y^{15} , Y^{16} , Y^{17} , Y^{18} , Y^{19} , Y^{20} , Y^{21} e Y^{22} son independientemente entre sí hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{10} , especialmente $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ o $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$, bajo la acción catalítica de Pd y un ligando fosfina, especialmente trifenilfosfina; y

10 xAr_3 se selecciona de unidades de repetición de fórmula:



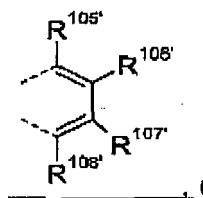


en las que R^{11} y R^{41} son hidrógeno,

R^{21} , R^{31} , R^{51} y R^{61} son independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, aralquilo C_7-C_{25} o un grupo $-X^2-R^{18}$,

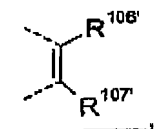
5

R^{81} y R^{91} son independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} , alcoxilo C_1-C_{18} que está interrumpido por D o un grupo $-X^2-R^{18}$, o dos sustituyentes R^{21} y R^{31} y/o R^{51} y R^{61} , que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un grupo



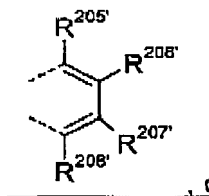
10 o dos sustituyentes R^{51} y

R^{31} , que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un grupo



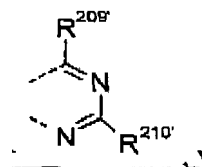
o

R^{81} y R^{91} forman conjuntamente un grupo



15

o



en los que R^{205} , R^{206} , R^{207} , R^{208} , R^{209} y R^{210} son independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_{18} , alquilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, alcoxilo C_1-C_{18} o alcoxilo C_1-C_{18} que está sustituido con E y/o interrumpido por D, perfluoroalquilo C_1-C_{18} ,

20

R¹⁰, es H, arilo C₁-C₁₈, que puede estar sustituido con G, heteroarilo C₂-C₁₈, que puede estar sustituido con G, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D o un grupo -X²-R¹⁸, en el que

5 X² es un espaciador, tal como arilo C₆-C₁₂ o heteroarilo C₆-C₁₂, especialmente fenilo o naftilo, que puede estar sustituido más de una, especialmente de una a dos veces con alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, y

R¹⁸, es H, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por D, perfluoroalquilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por D o -NR²⁵R²⁶-;

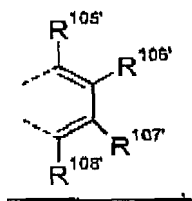
X' es O, S o NR¹⁷,

10 R¹¹, y R¹⁴, son hidrógeno,

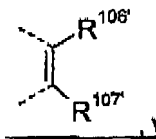
R¹², R¹³, R¹⁵, y R¹⁶, son hidrógeno,

R¹⁷, es arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈, perfluoroalquilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por -O-; o

15 dos sustituyentes R¹¹, y R¹², y/o R¹⁴, y R¹⁶, R¹², y R¹³, y/o R¹⁵, y R¹⁶, que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un grupo



o dos sustituyentes R¹⁵, y R¹³, que son adyacentes entre sí, forman conjuntamente un grupo



en el que R^{105'}, R^{106'}, R^{107'}, y R^{108'} son independientemente entre sí H o alquilo C₁-C₈,

20 R⁴⁴ y R⁴¹ son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈, y

R⁴⁵ es H, alquilo C₁-C₁₈ o alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, especialmente alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por -O-,

25 R¹¹⁶ y R¹¹⁷ son independientemente entre sí H, halógeno, -CN, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₄ que está sustituido con G, heteroarilo C₂-C₂₀, heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G, alqueno C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, aralquilo C₇-C₂₅, -C(=O)-R¹²⁷, -C(=O)OR¹²⁷ o -C(=O)NR¹²⁷R¹²⁶,

30 R¹¹⁹ y R¹²⁰ son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₄ que está sustituido con G, heteroarilo C₂-C₂₀, heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G, alqueno C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D o aralquilo C₇-C₂₅ o

R¹¹⁹ y R¹²⁰ forman conjuntamente un grupo de fórmula =CR¹²¹R¹²², en la que

R¹²¹ y R¹²² son independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₄ que está sustituido con G o heteroarilo C₂-C₂₀ o heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G o

35 R¹¹⁹ y R¹²⁰ forman conjuntamente un anillo de cinco o seis miembros, que opcionalmente puede estar sustituido con

5 alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, arilo C₆-C₂₄, arilo C₆-C₂₁ que está sustituido con G, heteroarilo C₂-C₂₀, heteroarilo C₂-C₂₀ que está sustituido con G, alqueno C₂-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈, alcoxilo C₁-C₁₈ que está sustituido con E y/o interrumpido por D, aralquilo C₇-C₂₅ o -C(=O)-R¹²⁷, y R¹²⁶ y R¹²⁷ son independientemente entre sí H; arilo C₆-C₁₈; arilo C₆-C₁₈ que está sustituido con alquilo C₁-C₁₈ o alcoxilo C₁-C₁₈; alquilo C₁-C₁₈; o alquilo C₁-C₁₈ que está interrumpido por -O-

en la que G, D y E son tal como se definen en la reivindicación 1 y

X¹⁰ es una unidad de repetición de fórmula IIIa o IIa tal como se define en la reivindicación 1.