

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 293**

51 Int. Cl.:

H01L 51/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2013 PCT/GB2013/052248**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2013 E 13753442 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3039728**

54 Título: **Composiciones semiconductoras orgánicas poliméricas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2018

73 Titular/es:

**SMARTKEM LIMITED (100.0%)
Hexagon Tower, Delaunays Road, Blackley
Manchester, Greater Manchester M9 8ZS, GB**

72 Inventor/es:

GRIFFITHS, RUSSELL JON

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 683 293 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

Composiciones semiconductoras orgánicas poliméricas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a copolímeros orgánicos y composiciones semiconductoras orgánicas que comprenden estos materiales, incluyendo capas y dispositivos que comprenden tales composiciones semiconductoras orgánicas. La invención también se refiere a procedimientos para preparar tales capas y composiciones semiconductoras orgánicas y sus usos. La invención tiene aplicación en el campo de la electrónica impresa y es particularmente útil como material semiconductor para su uso en formulaciones para transistores de película delgada orgánicos (OTFT), placas posteriores para pantallas, circuitos integrados, diodos orgánicos de
10 emisión de luz (OLED), fotodetectores, celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV), sensores, elementos de memoria y circuitos médicos.

Antecedentes de la invención

15 En los últimos años, ha habido un interés creciente en los materiales semiconductores orgánicos como una alternativa a los semiconductores a base de silicio convencionales. En particular, los materiales semiconductores orgánicos formulados que comprenden en parte un componente polímero tienen varias ventajas sobre los basados en silicio, tales como menor costo, fabricación más fácil, procesabilidad de la solución a bajas temperaturas así como mayor flexibilidad del dispositivo, robustez mecánica, buena compatibilidad con un gran variedad de sustratos flexibles y peso liviano. Por lo tanto, ofrecen la posibilidad de producir dispositivos electrónicos de alto rendimiento más convenientes.

20 Los compuestos de poliaceno y sus análogos en particular se han mostrado prometedores en este campo de la tecnología. El documento WO 2005/055248, por ejemplo, describe una formulación de capa semiconductor orgánica que comprende un aglutinante orgánico que tiene una permitividad (ϵ) a 1000 Hz de 3,3 o menos, y un compuesto de poliaceno. Sin embargo, el procedimiento para preparar los OFET descritos en el documento WO 2005/055248 en la práctica es limitado y solo es útil para producir OFET de compuerta superior que tiene longitudes de canal relativamente largas (típicamente > 50 micrones). Una desventaja adicional del documento WO
25 2005/055248 que se supera mediante la presente invención es que frecuentemente usa disolventes clorados indeseables. Las composiciones semiconductoras de más alto rendimiento descritas en el documento WO 2005/055248 que tienen movilidades $\sim 1,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, incorporaron 1,2-diclorobenceno como disolvente (página 54, tabla 5 y ejemplos 14, 21 y 25). Además, estos disolventes no son industrialmente aceptables en un proceso de impresión y también son perjudiciales para el medio ambiente. Por lo tanto, sería deseable usar disolventes más benignos para la fabricación de estas composiciones semiconductoras.

Además, en general se piensa que solo se podrían usar aglutinantes poliméricos con una permitividad de menos de 3,3 dado que cualquier polímero con una permitividad más alta dio como resultado una reducción muy significativa en los valores de movilidad del dispositivo de OFET.

35 Esta reducción en el valor de movilidad puede verse adicionalmente en el documento WO 2007/078993 que describe el uso de compuestos de pentaceno 2,3,9,10-sustituido en combinación con polímeros aislantes que tiene una constante dieléctrica a 1000 Hz mayor que 3,3. Se ha informado que estas formulaciones semiconductoras orgánicas formuladas presentan valores de movilidad entre 10^{-2} y $10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ que son demasiado bajos para ser industrialmente útiles.

40 W. Shin et al. enseñan en "Improvement of efficiency of polymer solar cell by incorporation of the planar shaped monomer in low band gap polymer", Synthetic Metals, 2012, 162, 768-774, un nuevo polímero n-conjugado (PFDTBT-BTBT) con núcleo plano basado en 4,7-ditiofen-2-il-benzo(2,1,3)tiadiazol (BT), [1]benzotieno-[3,2-b][1]benzotiofeno (BTBT) y 9,9-didecilfluoreno para mejorar el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos.

45 Por lo tanto, la presente invención busca proporcionar composiciones semiconductoras orgánicas, que superan los problemas mencionados anteriormente, proporcionando copolímeros que sean solubles en disolventes orgánicos no clorados, que tengan valores de permitividad ajustables determinados por las relaciones de los copolímeros definidos y que cuando se utilizan en combinación con semiconductores orgánicos de moléculas pequeñas policristalinas que proporcionen formulaciones de OSC con cargas de sólidos suficientemente altas ($> 1\%$ de sólidos
50 totales), alta flexibilidad y altos valores de movilidad en los dispositivos TFT de compuerta superior e inferior.

Compendio de la invención

Se espera que los copolímeros y las composiciones de la invención produzcan materiales suficientemente solubles que, al depositarse, proporcionen capas flexibles, no frágiles, a diferencia de las capas fabricadas únicamente a partir de compuestos semiconductores de molécula pequeña. Las formulaciones que comprenden los copolímeros aleatorios de esta invención tienen movilidades significativamente mayores que las formulaciones de
55

semiconductores orgánicos típicos usados en el campo de la electrónica imprimible. Las formulaciones de copolímeros de la invención serán industrialmente útiles en la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles y enrollables tales como arreglos OTFT para pantallas; sensores impresos de área grande y lógica impresa. En particular, las formulaciones de copolímero de esta invención serán útiles en formulaciones para transistores de película delgada orgánica (OTFT) que tengan longitudes de canal cortas (≤ 30 micrones e incluso 5 a 10 micrones) que pueden usarse como el controlador de plano posterior para pantallas electroforéticas, LCD de alta resolución y pantallas AMOLED.

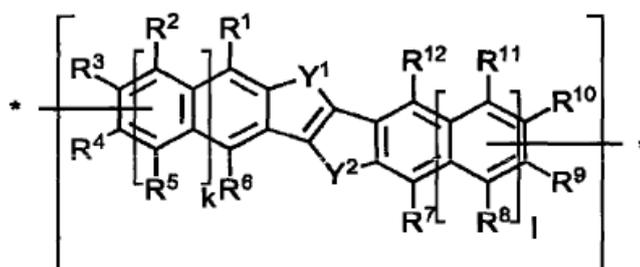
Los copolímeros son preferentemente solubles ($> 2\%$ en peso) en disolventes benignos, no clorados, tales como tolueno, xileno, mesitileno, tetralina, bromobenceno, bromomesitileno, etc. que se usan típicamente en la impresión de dispositivos electrónicos.

La presente invención también proporciona películas altamente flexibles, no frágiles y semiconductoras.

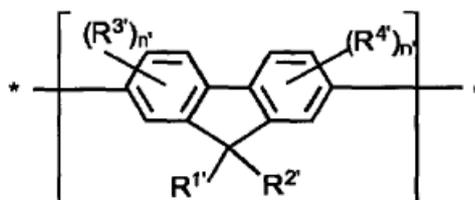
Copolímeros de hidrocarburo aromático policíclico

Los copolímeros of la presente invención son copolímeros aleatorios.

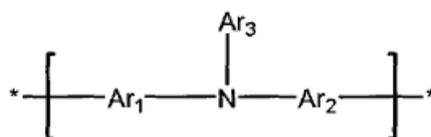
Los copolímeros aleatorios de hidrocarburo aromático policíclicos (de aquí en adelante PAHC) de acuerdo al primer aspecto de la presente invención comprenden una mezcla de al menos una unidad monomérica de benzocalcogenofenobenzocalcogenofeno (de aquí en adelante referida como BXB) que tiene la Fórmula (A), y al menos una unidad monomérica de fluoreno que tiene la Fórmula (B), y al menos una unidad monomérica de triarilamina que tiene la Fórmula (C):



Fórmula (A)



Fórmula (B)



Fórmula (C)

en donde,

Y¹ e Y² son independientemente S o Se; k es 0 o 1; l es 0 o 1; n' es 0,1, 2 o 3;

en donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², que pueden ser iguales o diferentes, representa independientemente hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alquenilo C₂-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alquinilo C₂-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo cicloalquilo C₃-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo arilo C₆-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico C₁-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo C₁-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxi C₁-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ariloxi C₆-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alquilariloxi C₇-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxycarbonilo C₂-C₄₀

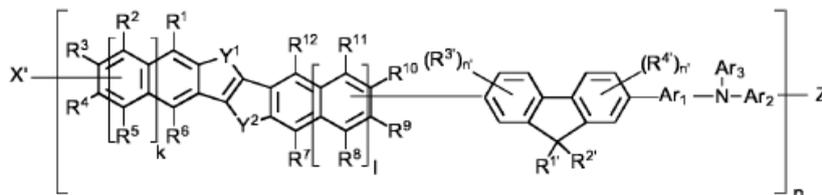
opcionalmente sustituido; un grupo ariloxicarbonilo C₇-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ciano (-CN); un grupo carbamoilo (-C(=O)NR¹⁵R¹⁶); un grupo carbonilo (-C(=O)-R¹⁷); un grupo carboxilo (-CO₂R¹⁸) un grupo cianato (-OCN); un grupo isociano (-NC); un grupo isocianato (-NCO); un grupo tiocianato (-SCN) o un grupo tioisocianato (-NCS); un grupo amino opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo nitro; un grupo CF₃; un grupo halo (Cl, Br, F, I); -SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; un grupo sililo opcionalmente sustituido;

en donde al menos dos de R¹, R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰, y R¹², son un enlace, representado por —* a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A), (B), o (C); y en donde cada R¹, R², R³ y R⁴, cada uno de los cuales puede ser igual o diferente se selecciona del mismo grupo que R¹, R², R³, R⁴ ya definidos más arriba para el monómero (A) y para el grupo monomérico (A), —* representa un enlace a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A), (B) o (C)

en donde Ar₁, Ar₂ y Ar₃, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa independientemente, un grupo aromático C₆₋₄₀ opcionalmente sustituido (mononuclear o polinuclear), en donde preferentemente al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es sustituido con al menos un grupo polar o grupos polarizantes y para el grupo monomérico (C), —* representa un enlace a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A), (B) o (C).

Como se utiliza más arriba, el término "unidad monomérica" se refiere al residuo del monómero una vez que se ha producido la polimerización.

Los copolímeros de hidrocarburo aromático policíclicos (de aquí en adelante PAHC) de acuerdo al primer aspecto de la presente invención pueden estar representados por la Fórmula genérica (1)



Fórmula (1)

en donde n es el número de unidades de repetición en el polímero, y X' y Z' son independientemente seleccionada de grupos halógeno o grupos boronato cíclico, preferentemente cualquiera de los grupos halógeno o grupos boronato cíclico.

Esta ilustración de la Fórmula (1) no pretende representar el orden lineal de los restos monoméricos constituyentes dentro del copolímero. De ese modo, los residuos de los comonómeros de Fórmula (A), Fórmula (B), y Fórmula (C) dentro del copolímero pueden estar unidos en cualquier orden. Como se mencionó anteriormente, los PAHC de la presente invención son copolímeros aleatorios.

Dentro de este copolímero de Fórmula (1), la función principal del comonómero (C) es proporcionar una mayor movilidad del PAHC. En contraste, la función principal de comonómero (B) es proporcionar mayor permitividad del PAHC. Con este conocimiento proporcionado por los presentes inventores, es posible que las propiedades electrónicas del PAHC sean adaptadas por el experto en la técnica.

Preferentemente, en la unidad monomérica (C), Ar₁, Ar₂ y Ar₃, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa independientemente si están en unidades de repetición diferentes, un grupo aromático C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido (mononuclear o polinuclear), en donde al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es sustituido con al menos un grupo polar o más grupos polarizantes, y n = 1 a 100, preferentemente 1 a 50, preferentemente 1 a 20, aún más preferentemente 1 a 10 y más preferentemente 1 a 5, en donde n se refiere al número de unidades monoméricas. Preferentemente, al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es sustituido con 1, 2, 3, o 4, más preferentemente 1, 2 o 3, más preferentemente 1 o 2, preferentemente 1 grup polar o más grupos polarizantes.

En una realización preferente, uno o más grupo/s polar/es o polarizante/s se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo nitro, grupo nitrilo, grupo alquilo C₁₋₄₀ sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo alcoxi C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo ácido carboxílico C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; éster de ácido carboxílico C₂₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; áster de ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo cianato, grupo isocianato, grupo tiocianato, grupo tioisocianato; y un grupo

amino opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; y combinaciones de los mismos.

5 Los copolímeros aleatorios de PAHC especificados en la Tabla 1 son particularmente preferentes ya que combinan las propiedades beneficiosas de la movilidad de transporte de alta carga con una polaridad que es más compatible con disolventes benignos, no clorados, que serán deseables para su uso en la impresión de grandes áreas. Además, como estos compuestos son más polares una vez depositados como la capa OSC, o alternativamente como un componente en la capa OSC, se espera que sean resistentes a la redisolución por los solventes hidrofóbicos usados para los aislantes orgánicos de compuerta (OGI). como Cytop. Además, se espera que los aglutinantes polares sean
10 útiles tanto para las OTFT de compuerta superior como de compuerta inferior, particularmente para las OTFT de compuerta inferior.

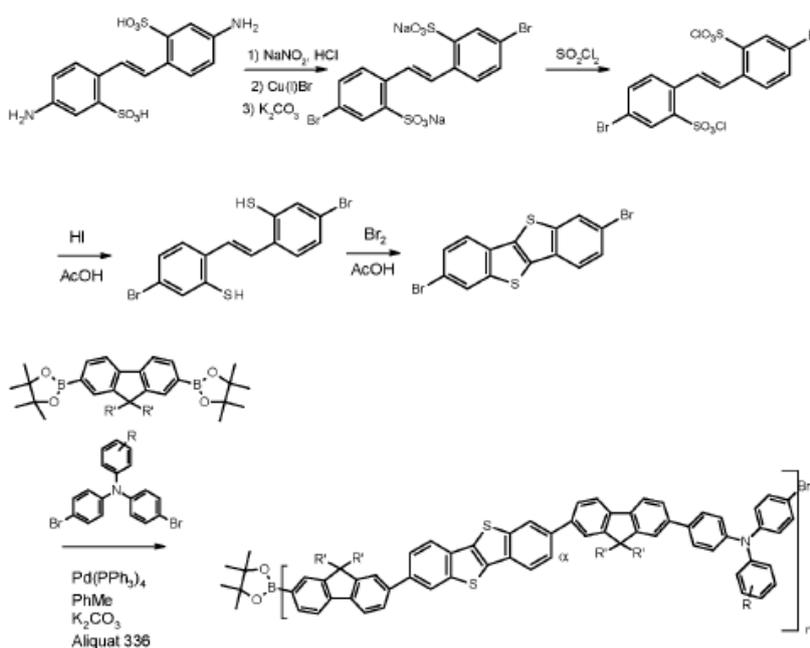
Los copolímeros de acuerdo a la presente invención preferentemente tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de entre 700 y 100,000, más preferentemente entre 1600 y 20000, más preferentemente entre 2000 y 50,000, más preferentemente entre 2000 y 20,000, aún más preferentemente entre 2000 y 10.000.

15 Los copolímeros de acuerdo a la presente invención preferentemente tienen entre 1 y 1000 unidades monoméricas que tienen la Fórmula (A); entre 1 y 1000 unidades monoméricas de fluoreno que tienen la Fórmula (B) y entre 1 y 1000 unidades monoméricas de triarilamina que tienen la Fórmula (C). Más preferentemente, los copolímeros tienen entre 1 y 100 unidades monoméricas que tienen la Fórmula (A) y entre 1 y 100 unidades monoméricas de fluoreno que tienen la Fórmula (B) y entre 1 y 100 unidades de triarilamina que tienen la Fórmula (C)). aún más preferentemente, los copolímeros tienen entre 1 y 20 unidades monoméricas de BXB que tienen la Fórmula (A) y
20 entre 1 y 20 unidades monoméricas de fluoreno que tienen la Fórmula (B) y entre 1 y 20 unidades monoméricas de triarilamina que tienen la Fórmula (C). Aún más preferentemente, los copolímeros tienen entre 5 y 20 unidades monoméricas de BXB que tienen la Fórmula (A) y entre 5 y 20 unidades monoméricas de fluoreno que tienen la Fórmula (B) y entre 5 y 20 unidades monoméricas de triarilamina que tienen la Fórmula (C).

25 Los PAHC preferentes y composiciones de la presente invención contienen al menos 10 % en peso, más preferentemente 15-30% (del total de todas las unidades monoméricas (A), (B) y (C) en el copolímero o composición) de un monómero de heteroaceno que tiene la Fórmula (A) y al menos 40 % en peso, preferentemente 50-85 % en peso, más preferentemente 50-70 % en peso, de una unidad monomérica que tiene la Fórmula (B) y al menos 15% en peso, preferentemente 20-50% de una unidad monomérica que tiene la Fórmula (C), de manera que la suma de peso total de (A)+(B)+(C) sea 100%.

30 Los copolímeros aleatorios de BXB que tienen la estructura (A-B-C)_n pueden producirse de acuerdo con el siguiente régimen sintético general. Para simplificar, se muestra un monómero de BXB representativo (no se muestran sustituciones adicionales, entendiéndose la persona experta cómo se puede generalizar esto con respecto a estructuras mostradas anteriormente) que está acoplado a un monómero representativo de fluoreno y monómero de triarilamina.

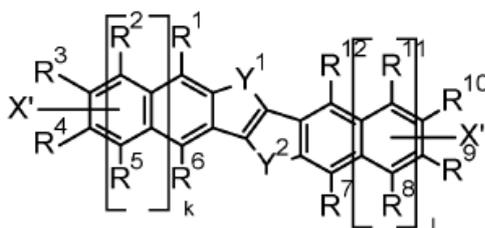
35 Vía de síntesis general al PAHC



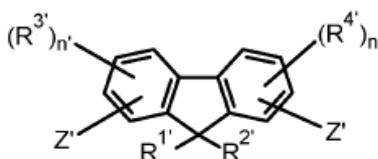
en donde n es un número entero de 1-10.000; y R es preferentemente H o un grupo polar o polarizante como se define a continuación, y R' es lo mismo que R¹ y R², definido anteriormente. Una vez completada la reacción de acoplamiento, los grupos terminales de halógeno y éster borónico son sustituidos por otros grupos, por ejemplo por hidrogenación y/o hidrólisis, respectivamente.

5 Después de la etapa de polimerización para formar el copolímero aleatorio de la presente invención, el copolímero puede estar reticulado. La reticulación se puede lograr mediante cualquier técnica conocida. Los ejemplos incluyen la aplicación de calor y/o humedad, tratamiento con óxido de etileno, irradiación UV, esterilización gamma, irradiación con haz de electrones y sometimiento a autoclave.

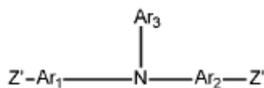
10 Así, de acuerdo a otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para producir un Copolímero de Hidrocarburo Aromático Policíclico (PAHC) que comprende polimerizar una composición que contiene al menos un monómero de BXB seleccionados de la estructura A': al menos un monómero seleccionado de la Estructura B' y al menos un monómero seleccionado de la estructura C'.



Estructura A'



Estructura B'

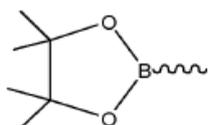


Estructura C'

15 en donde cada uno de los grupos R¹-R¹², grupos R¹-R⁴, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, k, l y n' tienen las mismas definiciones preferentes y generales que se describen en relación con las definiciones de PAHC anteriores; en donde X' y Z' es un átomo de halógeno o un grupo boronato cíclico, y en donde al menos dos de R¹, R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰, y R¹², son X'.

Preferentemente, el grupo de boronato cíclico

Preferentemente, el grupo boronato cíclico es



25 Preferentemente, el proceso se lleva a cabo en un disolvente, preferentemente un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente orgánico aromático.

30 Las composiciones de la presente invención pueden comprender monómeros curables adicionales, por ejemplo, monómeros diluyentes. Los ejemplos de materiales adecuados incluyen compuestos de monómeros curables radicalmente, tales como compuestos de monómero de acrilato y metacrilato.

Los copolímeros aleatorios de acuerdo a la presente invención pueden tener una permitividad a 1000 Hz mayor que 1,5, preferentemente mayor que 2, preferentemente mayor que 3. Particularmente preferentemente, los copolímeros de acuerdo a la presente invención son copolímeros aleatorios semiconductores que tiene una permitividad a 1000

Hz de entre 1,5 y 8, más preferentemente entre 3,4 y 8. En una realización preferente, los copolímeros de BXB tienen una permitividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 7, más preferentemente entre 3,4 y 6,5, y aún más preferentemente entre 3,4 y 4,5.

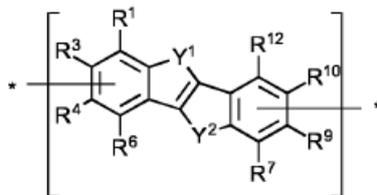
- 5 La permitividad de los copolímeros se puede medir usando cualquier procedimiento estándar conocido por los expertos en la técnica. En una realización preferente, la permitividad se determina mediante el procedimiento divulgado en el documento WO 2004/102690 o mediante el uso del procedimiento descrito en la presente memoria, preferentemente mediante el uso del procedimiento divulgado en este documento.

Unidades monoméricas de Fórmula (A)

- 10 Las siguientes son algunas características preferentes de las unidades monoméricas de BXB definida anteriormente como (A).

- En una realización preferente, cuando $k = l = 0$; $R^1, R^3, R^4, R^6, R^7, R^9, R^{10}$ y R^{12} , independientemente representan H, alquilo C_1-C_{14} o alcoxi C_1-C_6 . En una realización aún más preferente, $R^1, R^3, R^4, R^6, R^7, R^9, R^{10}$ y R^{12} son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-octilo, metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi, siempre que al menos al menos uno de cada par de R^3/R^4 y R^9/R^{10} sean un enlace, representado por ---^* , a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A), (B) o (C).
- 15

Las unidades monoméricas de BXB especialmente preferentes de acuerdo a la presente invención son aquellas de Fórmula (A)



Formula (A1)

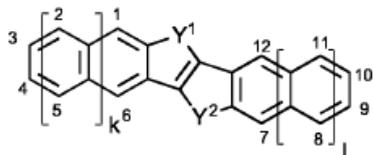
- 20 en donde preferentemente es $Y^1=Y^2=S$

$R^1, R^3, R^4, R^6, R^7, R^9, R^{10}$ y R^{12} son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-octilo, metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi, más preferentemente hidrógeno, metilo, propilo y metoxi.

- En las unidades monoméricas de Fórmula (A1), $R^1, R^3, R^4, R^6, R^7, R^9, R^{10}$ y R^{12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{14} y alcoxi C_1-C_6 , siempre que al menos uno de cada par de R^3/R^4 y R^9/R^{10} sean un enlace, representado por ---^* , a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A1), (B) o (C). En una realización preferente, R^3, R^4, R^9 y R^{10} son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-octilo, metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi, más preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-octilo y metoxi, siempre que al menos uno de cada par de R^3/R^4 y R^9/R^{10} sean un enlace, representado por ---^* , a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A1), (B) o (C).
- 25
- 30

- Los PAHC preferentes y composiciones de la presente invención contienen al menos 10 % en peso, más preferentemente 15-30% (del total de todas las unidades monoméricas (A1), (B) y (C) en el copolímero o composición) de un monómero de heteroaceno que tiene la Fórmula (A1) y al menos 40 % en peso, preferentemente 50-85 % en peso, de una unidad monomérica que tiene la Fórmula (B) y al menos 15% en peso, preferentemente at 20-50% de una unidad monomérica que tiene la Fórmula (C), de manera que la suma de peso total de (A1)+(B)+(C) es 100%.
- 35

Los sustituyentes "R" (es decir $R^1, R^2, \text{etc.}$) denotan los sustituyentes en las posiciones del heteroaceno de acuerdo una nomenclatura convencional:



- 40 Los monómeros de BXB de acuerdo con la presente invención pueden sintetizarse mediante cualquier procedimiento conocido dentro del conocimiento general común de una persona experta en la técnica. Preferentemente, los procedimientos divulgados en los documentos EP 2098527, EP 2254171, en la revista Heterocycles, 2011, Volumen 83, páginas 1187 y en Zh. Org. Khim, 1980, Volumen 16, páginas 384, 425 y 430,

pueden emplearse para la síntesis de compuestos de heteroaceno usados en la presente invención. Pueden prepararse análogos de alta permitividad de los PAHC de la invención de acuerdo con los documentos WO2012/160383 y WO2012/164282.

Unidades monoméricas (B)

- 5 Las siguientes son algunas características preferentes de la unidad monomérica de fluoreno definida anteriormente como (B).

En la unidad monomérica (B), preferentemente cada R¹, R², R³, R⁴, cada uno de los cuales puede ser igual o diferente, se selecciona de hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alqueno C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alquino C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀ opcionalmente sustituido; un grupo arilo C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxi C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido; un grupo ariloxi C₆-C₁₀ opcionalmente sustituido; un grupo alquilariloxi C₇-C₁₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxicarbonilo C₂-C₁₀ opcionalmente sustituido; un grupo ariloxicarbonilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido; un grupo ciano (-CN); un grupo carbamoilo (-C(=O)NR¹⁵R¹⁶); un grupo carbonilo (-C(=O)-R¹⁷); un grupo carboxilo (-CO₂R¹⁸) un grupo cianato (-OCN); un grupo isociano (-NC); un grupo isocianato (-NCO); un grupo tiocianato (-SCN) o un grupo tioisocianato (-NCS); un grupo amino opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo nitro; un grupo CF₃; un grupo halo (Cl, Br, F, I); -SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; un grupo sililo opcionalmente sustituido.

20 Preferentemente, cada R¹, y R², cada uno de los cuales puede ser igual o diferente, se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₄₋₁₀, más preferentemente alquilo C₆₋₈, más preferentemente n-alquilo C₄₋₁₀, más preferentemente n-alquilo C₆₋₈, mucho más preferentemente n-octilo.

Preferentemente, R³ y R⁴ son H.

Unidades monoméricas (C)

- 25 Las siguientes son algunas características preferentes de la unidad monomérica de triarilamina definida anteriormente como (C),

Preferentemente, en la unidad monomérica (C), Ar₁, Ar₂ y Ar₃, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa independientemente si están en unidades de repetición diferentes, un grupo aromático C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido (mononuclear o polinuclear), en donde al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃, es sustituido con al menos un grupo polar o más grupos polarizantes, y n = 1 a 100, preferentemente 1 a 50, preferentemente 1 a 20, even más preferentemente 1 a 10 y más preferentemente 1 a 5, en donde n se refiere al número de unidades monoméricas. Preferentemente, al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es sustituido con 1, 2, 3, o 4, más preferentemente 1, 2 o 3, más preferentemente 1 o 2, preferentemente 1 grupo polar o más grupos polarizantes.

35 En una realización preferente, uno o más grupo/s polar/es o polarizante/s se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo nitro, grupo nitrilo, grupo alquilo C₁₋₄₀ sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo alcoxi C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo ácido carboxílico C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; éster de ácido carboxílico C₂₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; éster de ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo cianato, grupo isocianato, grupo tiocianato, grupo tioisocianato; y un grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrilo, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; y combinaciones de los mismos.

50 En una realización más preferente, uno o más grupo/s polar/es o polarizante/s se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo nitro, grupo nitrilo, grupo alquilo C₁₋₁₀ sustituido con un grupo nitrilo, un grupo cianato, o un grupo isocianato; grupo alcoxi C₁₋₂₀, grupo ácido carboxílico C₁₋₂₀, éster de ácido carboxílico C₂₋₂₀; éster de ácido sulfónico; grupo cianato, grupo isocianato, grupo tiocianato, grupo tioisocianato, y un grupo amino; y combinaciones de los mismos.

Más preferentemente el grupo polar o polarizante se selecciona del grupo que consiste en grupo cianoalquilo C₁₋₄, grupo alcoxi C₁₋₁₀, grupo nitrilo y combinaciones de los mismos.

55 Más preferentemente los grupos polares o polarizantes se seleccionan del grupo que consiste en cianometilo, cianoetilo, cianopropilo, cianobutilo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, nitrilo, NH₂ y combinaciones de los mismos. Preferentemente al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es un grupo con 1 o 2 grupos polares o polarizantes, que pueden ser iguales o diferentes.

Aún más preferentemente, los grupos polares o polarizantes se seleccionan del grupo que consiste en isopropil ciano, ciclohexilciano, metoxi, etoxi, nitrilo y combinaciones de los mismos. Preferentemente al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ está sustituido con 1 o 2 grupos polares o polarizantes, que pueden ser iguales o diferentes.

5 Más preferentemente, los grupos polares o polarizantes se seleccionan del grupo que consiste en metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y combinaciones de los mismos, en donde al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ está sustituido con 1 o 2 grupos polares o polarizantes, que pueden ser iguales o diferentes.

Más preferentemente, los grupos polares o polarizantes se seleccionan del grupo que consiste en metoxi y etoxi, en donde al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ está sustituido con 1 o 2 de los mismos grupos polares o polarizantes.

10 En el contexto de Ar₁, Ar₂ y Ar₃, un grupo aromático mononuclear tiene solo un anillo aromático, por ejemplo fenilo o fenileno. Un grupo aromático polinuclear tiene dos o más anillos aromáticos que pueden estar condensados (por ejemplo, naftilo o naftileno), unidos individualmente de manera covalente (por ejemplo, bifenilo) y/o una combinación de ambos anillos aromáticos fusionados y unidos individualmente. Preferentemente cada Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es un grupo aromático que está sustancialmente conjugado sustancialmente con todo el grupo.

15 Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en arilo C₆₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ y alcarilo C₇₋₂₀, cualquiera de los cuales puede estar sustituido con 1, 2, o 3 grupos independientemente seleccionados de alcoxi C₁₋₄, cicloalquilciano C₃₋₂₀, cianoalquilo C₁₋₄, CN y mezclas de los mismos, y preferentemente n = 1 a 10, en donde n se refiere al número de unidades monoméricas.

20 Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en arilo C₆₋₁₀, aralquilo C₇₋₁₂ y alcarilo C₇₋₁₂, cualquiera de los cuales puede estar sustituido con 1, 2, o 3 grupos independientemente seleccionados de alcoxi C₁₋₂, cianoalquilo C₁₋₃, CN y mezclas de los mismos, y preferentemente n = 1 a 10.

Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en arilo C₆₋₂₀, sustituido con 1 o 2 grupos independientemente seleccionados de alcoxi C₁₋₄, cicloalquilciano C₃₋₂₀, cianoalquilo C₁₋₄, CN y mezclas de los mismos, y preferentemente n = 1 a 10.

25 Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en arilo C₆₋₁₀, en donde Ar₃, está sustituido con 1 o 2 alcoxi C₁₋₄, y preferentemente n = 1 a 10.

Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en arilo C₆₋₁₀, en donde Ar₃, está sustituido con 1 alcoxi C₁₋₄, y preferentemente n = 1 a 10.

30 Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en fenilo, bencilo, tolilo y naftilo, cualquiera de los cuales puede estar sustituido con 1, 2 o 3 grupos independientemente seleccionados de metoxi, etoxi, cianometilo, cianoetilo, CN y mezclas de los mismos, y preferentemente n = 1 a 10.

Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, son todos fenilo, en donde Ar₃ está sustituido con 1 o 2 alcoxi C₁₋₄, y preferentemente n = 1 a 10.

35 Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, son todos fenilo que puede estar sustituido independientemente con 1, 2 o 3 grupos seleccionados de metoxi, etoxi, isopropilciano, cianometilo, cianoetilo, CN y mezclas de los mismos, y preferentemente n = 1 a 10.

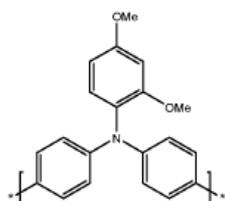
Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, son todos fenilo que puede estar sustituido independientemente con 1 o 2 grupos seleccionados de metoxi, etoxi, cianometilo, CN y mezclas de los mismos, y preferentemente n = 1 a 10.

Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, son todos fenilo que puede estar sustituido independientemente con 1 o 2 grupos seleccionados de metoxi, etoxi y mezclas de los mismos, y preferentemente n = 1 a 10.

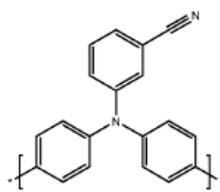
40 Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃ son todos fenilo que puede estar sustituido independientemente con 2,4-dimetoxi, 2-ciano, 2-metoxi, 2-etoxi, 4-metoxi, 4-etoxi, 4-isopropilciano y 4-ciclohexilciano, y preferentemente n = 1 a 10.

Preferentemente, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, son todos fenilo que puede estar sustituido independientemente con 2,4-dimetoxi, 2-metoxi, 2-etoxi, 4-metoxi y 4-etoxi, y preferentemente n = 1 a 10.

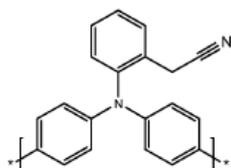
Los ejemplos particularmente preferentes de la unidad monomérica (C) están representados como (F) a (J)



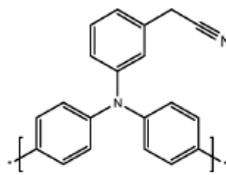
(F)



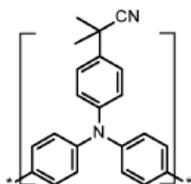
(G)



(H)



(I)



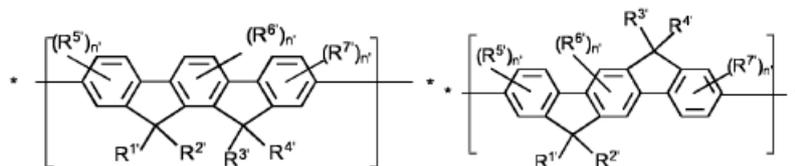
(J)

5 Los copolímeros de la presente invención son copolímeros aleatorios de diferentes unidades monoméricas. En tal caso, cualquier unidad monomérica definida por Fórmula (A) o (A1) (B) o (C), puede combinarse con una unidad monomérica diferente de (A), (B) o (C) siempre que al menos una unidad monomérica (A) o (A1) esté unida a al menos una unidad monomérica (B) o (C).

Preferentemente, los copolímeros aleatorios de la presente invención contienen los mismos grupos Fórmula (A), (A1), (B) o (C), es decir, solo hay una especie de cada uno de estos comonómeros en el copolímero.

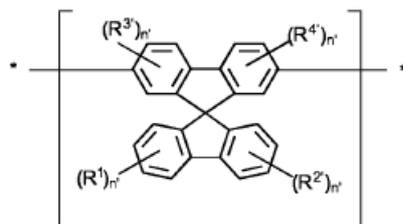
La relación de los monómeros en los copolímeros de hidrocarburos aromáticos policíclicos puede alterarse para permitir el ajuste de la permitividad y/o la movilidad y/o la solubilidad con respecto a un homopolímero.

10 Además, opcionalmente las unidades monoméricas de (A), (B) o (C) pueden mezclarse con unidades monoméricas de cis/trans-indenofluoreno representadas por (D), (D') o unidades monoméricas de espirobifluoreno representadas por (E).



(D)

(D')



(E)

en donde cada $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ y R^7 , cada uno de los cuales puede ser igual o diferente se selecciona del mismo grupo que $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ y R^7 , ya definido más arriba, y $n' = 1$ a 3.

5 Cuando las unidades monoméricas representadas por (D), (D') o unidades monoméricas de espirobifluoreno representadas por (E) están incluidas en el copolímero de la presente invención, el monómero (A) está preferentemente presente en una cantidad de al menos 10 % en peso; monómero (D), (D') y o (E) está presente en una cantidad de al menos 10 % en peso, preferentemente 20-60 % en peso, y al menos 15 % en peso, preferentemente 20-50 % en peso of a unidad monomérica que tiene la Fórmula (C).

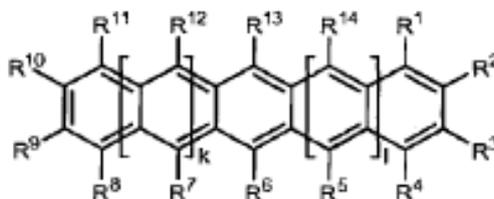
Composiciones semiconductoras orgánicas

10 La presente invención se refiere a composiciones semiconductoras orgánicas. En un primer aspecto de la presente invención, la composición semiconductora orgánica comprende un PAHC que comprende una mezcla de al menos una unidad monomérica de BXB X que tiene la Fórmula (A) o (A1), al menos una unidad monomérica que tiene la Fórmula (B) y al menos una unidad monomérica que tiene la Fórmula (C).

15 Una composición semiconductora orgánica de acuerdo a la presente invención comprende una composición de copolímero, donde la composición tiene una permitividad a 1000 Hz mayor que 1.5, más preferentemente mayor que 3,4, y aún más preferentemente entre 1,5 y 6,5, aún más preferentemente entre 3 y 6,5, más preferentemente entre 3,0 a 5,0 y aún más preferentemente entre 3,4 a 4,5.

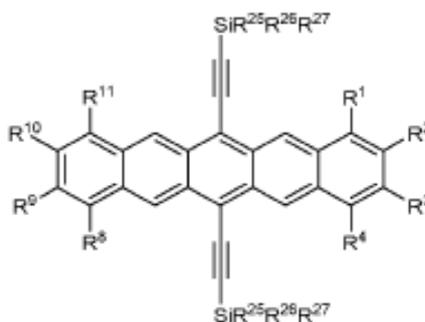
20 La composición semiconductora orgánica de acuerdo con la presente invención contiene un copolímero de hidrocarburo aromático policíclico (PAHC) como se describe aquí. En una realización preferente, una composición semiconductora orgánica puede comprender un PAHC no polimerizado como se define en la presente memoria, que comprende además un semiconductor de molécula pequeña de poliaceno policristalino, por ejemplo, como se describe en nuestra solicitud WO 2012/164282, en donde el PAHC tiene una permitividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8, preferentemente entre 3,4 y 6,5, más preferentemente entre 4 y 6,5, aún más preferentemente entre 3,4 a 4,5. En una realización preferente, se puede usar un copolímero como se define en la presente en combinación con una molécula pequeña de poliaceno o una molécula pequeña de benzocalcogenofenobenzocalogenofeno BXB X (por ejemplo como se describe en EP1847544A1 y Nature (2011) Volumen 475, páginas 362-367), donde la composición en "estado seco" contiene entre 10 a 50% de la molécula pequeña de poliaceno y 10 a 90% de PAHC. Por no polimerizado, se entiende que la pequeña molécula de PAHC no se ha incorporado a la estructura principal del copolímero mediante polimerización.

30 Así, el semiconductor de molécula pequeña de poliaceno policristalino que puede incorporarse en las presentes composiciones preferentemente tiene la Fórmula (2):

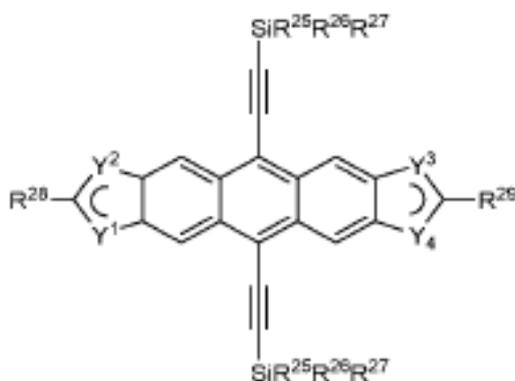


Fórmula (2)

35 en donde las definiciones de R^1 - R^{14} , k y l tienen el mismo significado general y preferente como se describe en el documento WO 2012/164282, que se incorpora aquí como referencia. Las moléculas pequeñas de poliaceno policristalino especialmente preferentes que pueden incluirse en la invención de la presente invención incluyen las de Fórmulas (3) y (4):



Fórmula (3)



Fórmula (4)

5 en donde R¹, R⁴, R⁸ y R¹¹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆. Preferentemente R¹, R⁴, R⁸ y R¹¹ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi, más preferentemente hidrógeno, metilo, propilo y metoxi.

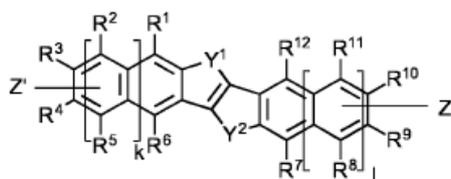
10 En compuestos de Fórmula (3), R², R³, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆, o cada par de R² y R³ y/o R⁹ y R¹⁰, son con puente cruzado para formar un anillo saturado o insaturado C₄-C₁₀, cuyo anillo saturado o insaturado puede ser intervenido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo mostrado por Fórmula -N(R²¹)- (en donde R²¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₀ de cadena lineal o ramificada, cíclico); y en donde uno o más de los átomos de carbono del esqueleto de poliaceno pueden estar opcionalmente sustituidos por un heteroátomo seleccionado de N, P, As, O, S, Se y Te. En una realización preferente, R², R³, R⁹ y R¹⁰ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, metoxi, etoxi, propiloxi y butiloxi, más preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo y metoxi

15 En compuestos de Fórmulas (3) y (4), R²⁵, R²⁶ y R²⁷ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆ y alqueno C₂-C₆, preferentemente R²², R²³ y R²⁴ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, 1-propenilo y 2-propenilo, más preferentemente etilo, n-propilo y isopropilo.

20 En compuestos de Fórmula (4), R²⁸ y R²⁹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, -CN opcionalmente alquilo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificado, fluorado o perfluorado, alcoxi C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada fluorado o perfluorado, arilo C₆-C₃₀ fluorado o perfluorado y CO₂R³⁰, en donde R³⁰ es H, alquilo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificado, fluorado o perfluorado, y arilo C₆-C₃₀ fluorado o perfluorado. Preferentemente R²⁸ y R²⁹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₈ de cadena lineal o ramificado, fluorado o perfluorado, alcoxi C₁-C₈ de cadena lineal o ramificada fluorado o perfluorado, y C₆F₅.

25 En compuestos de Fórmula (4), Y¹, Y², Y³ y Y⁴ son preferentemente seleccionados del grupo que consiste en -CH =, = CH-, O, S, Se o NR³¹ (en donde R³¹ es un átomo de hidrógeno o grupo alquilo C₁-C₁₀ de cadena lineal o ramificado cíclico).

30 En una realización alternativa, el semiconductor de molécula pequeña BXB no polimerizado que puede incorporarse en las presentes composiciones preferentemente tiene la Fórmula (5):



Fórmula (5)

35 en donde el PAHC tiene una permitividad a 1000Hz de entre 3,4 y 8,0, preferentemente entre 3,4 y 4,5, y en donde k es 0 o 1; l es 0 o 1, preferentemente k es 0 y l es 0; en donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², que pueden ser iguales o diferentes, representan independientemente hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alqueno C₂-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alquino C₂-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo cicloalquilo C₃-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo arilo C₆-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico C₁-C₄₀

opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo C₁-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxi C₁-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ariloxi C₆-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alquilariloxi C₇-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxicarbonilo C₂-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ariloxicarbonilo C₇-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ciano (-CN); un grupo carbamoilo (-C(=O)NR¹⁵R¹⁶); un grupo carbonilo (-C(=O)-R¹⁷); un grupo carboxilo (-CO₂R¹⁸), un grupo cianato (-OCN); un grupo isociano (-NC); un grupo isocianato (-NCO); un grupo tiocianato (-SCN) o un grupo tioisocianato (-NCS); un grupo amino opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo nitro; un grupo CF₃; un grupo halo (Cl, Br, F, I); -SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; un grupo sililo opcionalmente sustituido, y en donde Z' es un halógeno, un boronato cíclico, o tiene el mismo significado que R¹.

La composición semiconductor orgánica de acuerdo a la presente invención comprende un copolímero aleatorio de hidrocarburo aromático policíclico PAHC según lo divulgado en la presente memoria.

En una realización preferente, un PAHC de la invención preferentemente tiene una permitividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8,0, preferentemente entre 3,4 y 4,5.

La concentración del PAHC y disolvente presente en la composición variará dependiendo del procedimiento de recubrimiento en solución preferente, por ejemplo, las composiciones de impresión por chorro de tinta requieren composiciones de baja carga de sólidos, de baja viscosidad, mientras que los procesos de serigrafía requieren composiciones de alta carga de sólidos y alta viscosidad. Después de la deposición de la composición de copolímero, el disolvente se evapora preferentemente para proporcionar la capa semiconductor que tiene 1-99,9% en peso del aglutinante y 0,1 a 99% en peso del copolímero (en estado impreso o secado) en base al peso total de la composición; preferentemente la capa semiconductor que tiene de 25 a 75% en peso de la molécula pequeña de poliáceno (o molécula pequeña de BXB) y de 25 a 75% en peso del copolímero.

En la composición antes de la deposición, uno o más de los PAHC descritos anteriormente están presentes en una concentración de al menos 0,1% en peso, preferentemente 0,5% en peso en base al peso total de la composición. El límite superior de la concentración del PAHC en la composición a menudo está cerca del límite de solubilidad de ese copolímero en el disolvente particular a la temperatura de la composición durante su aplicación a un sustrato, tal como en la fabricación de un dispositivo electrónico. Las composiciones típicas de la presente invención comprenden uno de los PAHC en una concentración que varía de aproximadamente 0,1 % en peso, preferentemente 0,5 % en peso a aproximadamente 20,0 % en peso en base al peso total de la composición, más típicamente, de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 10,0 % en peso, más típicamente 0,5 a 5,0 % en peso, más típicamente 1 a 3 % en peso.

En la composición impresa o secada, uno o más de los PAHC descritos anteriormente están presentes en una concentración de al menos 10% en peso en base al peso total de la composición, entre 10 y 90% en peso, más entre 20 y 80% en peso, más preferentemente entre 30 y 70% en peso, más preferentemente entre 40 y 70% en peso.

En una realización preferente, uno o más disolventes pueden estar presentes en las composiciones semiconductoras orgánicas.

Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, tetrahidrofurano, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, bromomesitileno, anisol, bromoanisol, bromobenceno, tetralina, o-xileno, 1,4-dioxano, metiletilcetona, gamma-butirolactona, ciclohexanona, morfolina, N-metilpirrolidona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, decalina o mezclas de dos o más de los mismos. Preferentemente, no se usan ni están presentes disolventes clorados.

Las mezclas de disolventes también pueden ser utilizadas. Las mezclas de disolventes adecuadas incluyen, pero sin limitación, composiciones de los disolventes anteriores junto con disolventes tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, metil etil cetona, diclorometano, diclorobenceno, alcohol furfúrico, dimetoxietano y acetato de etilo, alcanos de punto de ebullición superior tales como n-heptano y alcoholes tal como alcohol isopropílico. Tales composiciones (antes de la deposición) contienen un disolvente adecuado en una cantidad mayor que 50% en peso en base al peso total de la composición, preferentemente entre 60 y 95% en peso en base al peso total de la composición.

En aún otra realización preferente, uno o más componentes de composición adicionales pueden estar presentes en la composición semiconductor orgánica. Los componentes de composición adicionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, un aditivo polimérico, un modificador reológico, un tensioactivo, otro semiconductor que es un compuesto de transferencia de orificios adaptados para el copolímero. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, las composiciones comprenden un aditivo polimérico seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, poli(alfa-metilestireno), poli(pentafluoroestireno), poli(metacrilato de metilo), poli (4-cianometil-estireno), poli(4-vinilfenol), o cualquier otro polímero adecuado descrito en la Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2004/0222412 A1 o Publicación de Patente de Estados Unidos No. 2007/0146426 A1. En algunas realizaciones deseadas, el aditivo polimérico comprende poliestireno, poli(alfa-metilestireno), poli(pentafluoroestireno) o poli (metacrilato de metilo). En algunas realizaciones ilustrativas, las composiciones comprenden un tensioactivo seleccionado de tensioactivos fluorados o fluorotensioactivos. Cuando está presente, cada componente de composición adicional está presente independientemente en una cantidad mayor que 0 a aproximadamente 50% en

- 5 peso en base al peso total de la composición. Preferentemente, cada componente de composición adicional está presente de forma independiente en una cantidad que varía de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 10,0% en peso en base al peso total de la composición. Por ejemplo, cuando un polímero está presente en la composición, el aditivo polimérico está típicamente presente en una cantidad mayor que 0 a aproximadamente 5,0 % en peso, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 % en peso en base al peso total de la composición. Por ejemplo, cuando un tensioactivo está presente en la composición, el tensioactivo está presente preferentemente en una cantidad mayor que 0 a aproximadamente 1,0% en peso, más típicamente, de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5% en peso en base al peso total de la composición.
- 10 La composición semiconductor orgánica de acuerdo a la presente invención preferentemente tiene un valor de movilidad de carga de al menos $0,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, preferentemente entre $0,5$ y $8,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferentemente entre $2,0$ y $6,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, más preferentemente entre $2,0$ y $8,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. El valor de movilidad de carga de la composición semiconductor puede medirse usando cualquier procedimiento estándar conocido por los expertos en la técnica, tales como las técnicas descritas en J. Appl. Phys., 1994, Volumen 75, página 7954 y WO 2005/055248, preferentemente por los descritos en el documento WO 2005/055248.
- 15 La composición semiconductor orgánica de acuerdo a la presente invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento conocido dentro del conocimiento general común de una persona experta en la técnica. En una realización preferente, la composición semiconductor orgánica se prepara mediante el procedimiento descrito en el documento WO 2005/055248 o mediante el uso del procedimiento descrito en la presente memoria, preferentemente mediante el uso del procedimiento descrito en la presente memoria.
- 20 Preferentemente, las composiciones semiconductoras orgánicas de acuerdo a la presente invención son composiciones semiconductoras que tienen una permitividad a 1000 Hz mayor que 1.5, más preferentemente mayor que 3,4, y aún más preferentemente, entre 3,4 y 8. En una realización preferente, las composiciones tienen una permitividad a 1000 Hz de entre 4,0 y 7, más preferentemente entre 4,0 y 6,5, even más preferentemente entre 4,0 y 6 y aún más preferentemente entre 3,4 y 4.5.
- 25 Un aspecto importante de la presente invención es que los copolímeros de PAHC de la presente invención son solubles en presencia del semiconductor orgánico de molécula pequeña en la formulación. Preferentemente, el copolímero de la invención es soluble en una cantidad de 0,3% en peso-3% en peso cuando se encuentra en presencia del semiconductor orgánico de molécula pequeña, preferentemente 0,5% en peso-2% en peso. Una composición particularmente preferente contiene 1,5-2,5% en peso (sólidos totales) en una proporción de 20-50: 30 50-80 de semiconductor orgánico de molécula pequeña: PAHC, preferentemente 1,6-2,2% en peso (sólidos totales) en una proporción de 25-40: 60-75 de semiconductor orgánico de molécula pequeña: PAHC, más preferentemente aproximadamente 1,7% en peso (sólidos totales) en una proporción de aproximadamente 30:70 de semiconductor orgánico de molécula pequeña: PAHC (es decir, alrededor de 1,19% de aglutinante).

Capas semiconductoras orgánicas

- 35 La presente invención también se refiere a capas semiconductoras orgánicas. En un primer aspecto de la presente invención, la capa semiconductor orgánica comprende un PAHC que comprende una mezcla de al menos una unidad monomérica de BXB que tiene la Fórmula (A) o (A1), al menos una unidad monomérica que tiene la Fórmula (B) y al menos una unidad monomérica que tiene la Fórmula (C).
- 40 Las composiciones semiconductoras orgánicas de acuerdo a la presente invención se pueden depositar en una variedad de sustratos, para formar capa/s semiconductor/s orgánica/s.
- La capa semiconductor orgánica de acuerdo a la presente invención puede prepararse utilizando un procedimiento que comprende las etapas de:
- (i) Mezclar la composición semiconductor orgánica de acuerdo a la presente invención con un disolvente para formar una formulación de capa semiconductor;
- 45 (ii) depositar dicha formulación sobre un sustrato; y
- (iii) Eliminar opcionalmente el disolvente para formar una capa semiconductor orgánica.

Los materiales de sustrato útiles incluyen, pero no se limitan a, películas poliméricas tales como poliamidas, policarbonatos, poliimidias, policetonas, tereftalato de polietileno (PET) y naftalato de polietileno (PEN), y sustratos inorgánicos tales como sílice, alúmina, obleas de silicio y vidrio. La superficie de un sustrato dado puede tratarse, por ejemplo, mediante la reacción de la funcionalidad química inherente a la superficie con reactivos químicos tales como silanos o la exposición de la superficie al plasma, con el fin de alterar las características superficiales.

50

Antes de depositar la composición semiconductor orgánica sobre el sustrato, la composición se puede combinar con uno o más disolventes para facilitar la etapa de deposición. Los disolventes adecuados incluyen cualquier disolvente que sea capaz de disolver tanto el copolímero, y que, tras la evaporación de la mezcla en solución, proporcione una capa coherente, sin defectos. Los disolventes adecuados para el copolímero se pueden determinar

55

preparando un diagrama de contorno para el material como se describe en el Procedimiento D 3132ASTM a la concentración a la que se empleará la mezcla. El material se agrega a una amplia variedad de disolventes como se describe en el procedimiento ASTM.

5 Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, tetrahidrofurano, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, bromomesitileno, anisol, bromoanisol, bromobenceno, tetralina, o-xileno, 1,4-dioxano, metiletilcetona, gamma-butirolactona, ciclohexanona, morfolina, N-metilpirrolidona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, decalina o mezclas de dos o más de los mismos. Preferentemente, no se utilizan disolventes clorados.

10 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado adicionalmente que el nivel del contenido de sólidos en la formulación de la capa semiconductor orgánica es también un factor para lograr valores de movilidad mejorados para dispositivos electrónicos tales como OFET. El contenido de sólidos de la formulación se expresa comúnmente de la siguiente manera:

$$\text{Contenido de sólidos (\%)} = \frac{a+b}{a+b+c} \times 100$$

15 en donde: a = masa de la molécula pequeña de poliaceno (o molécula pequeña BXB), b = masa de PAHC y c = masa del disolvente.

El contenido de sólidos de la formulación es preferentemente de 0,1 a 10% en peso, más preferentemente de 0,5 a 5% en peso.

20 Los procedimientos de deposición convencionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, recubrimiento por rotación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento de matriz por cuchilla/ranura, impresión flexográfica, impresión por huecogrado, recubrimiento por banda de rollo a rollo y recubrimiento por inmersión, así como procesos de impresión tales como impresión por chorro de tinta, serigrafía y litografía offset. En una realización deseada, la composición resultante es una composición imprimible, incluso más deseablemente, una composición imprimible por chorro de tinta.

25 Una vez que la composición se deposita sobre la superficie de un sustrato, el disolvente puede eliminarse para formar una capa semiconductor orgánica. Se puede usar cualquier procedimiento adecuado para eliminar el disolvente. Por ejemplo, el disolvente puede eliminarse por evaporación o secado. Típicamente, al menos aproximadamente el 80 por ciento del disolvente se elimina para formar la capa semiconductor. Por ejemplo, se elimina al menos aproximadamente 85 por ciento en peso, al menos aproximadamente 90 por ciento en peso, al menos aproximadamente 92 por ciento en peso, al menos aproximadamente 95 por ciento en peso, al menos aproximadamente 97 por ciento en peso, al menos aproximadamente 98 por ciento en peso, al menos aproximadamente 99 por ciento, o al menos alrededor de 99,5 por ciento en peso del disolvente.

35 El disolvente a menudo se puede evaporar a cualquier temperatura adecuada. En algunos procedimientos, la mezcla de disolventes se evapora a temperatura ambiente. En otros procedimientos, el disolvente se evapora a una temperatura más alta o más baja que la temperatura ambiente. Por ejemplo, una placa que soporta el sustrato puede calentarse o enfriarse a una temperatura más alta o más baja que la temperatura ambiente. En aún otros procedimientos preferentes, parte o la mayor parte del disolvente se puede evaporar a temperatura ambiente, y cualquier disolvente restante se puede evaporar a una temperatura superior a la temperatura ambiente. En procedimientos en los que el disolvente se evapora a una temperatura superior a la temperatura ambiente, la evaporación puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte, tal como una atmósfera de nitrógeno.

40 Alternativamente, el disolvente puede eliminarse mediante la aplicación de presión reducida (es decir, a una presión que es menor que la presión atmosférica) tal como mediante el uso de un vacío. Durante la aplicación de presión reducida, el disolvente puede eliminarse a cualquier temperatura adecuada tal como las descritas anteriormente.

45 La velocidad de eliminación del disolvente puede afectar a la capa de semiconductor resultante. Por ejemplo, si el proceso de eliminación es demasiado rápido, puede producirse un empaquetado deficiente de las moléculas semiconductoras durante la cristalización. El mal empaquetado de las moléculas semiconductoras puede ser perjudicial para la movilidad de carga de la capa semiconductor. El disolvente puede evaporarse completamente por sí mismo de una manera no controlada (es decir, sin restricciones de tiempo), o las condiciones pueden controlarse para controlar la velocidad de evaporación. Con el fin de minimizar el mal empaquetado, el solvente se puede evaporar mientras se ralentiza la velocidad de evaporación cubriendo la capa depositada. Tales condiciones pueden conducir a una capa semiconductor que tenga un grado relativamente alto de cristalinidad.

50 Después de la eliminación de una cantidad deseada de disolvente para formar la capa semiconductor, la capa semiconductor puede recocerse por exposición al calor o vapores de disolvente, es decir, mediante el recocido térmico o el recocido con disolvente.

El valor de movilidad de carga de la capa semiconductor puede medirse usando cualquier procedimiento estándar

conocido por los expertos en la técnica, tales como las técnicas descritas en J. Appl. Phys., 1994, Volumen 75, página 7954 y en el documento WO 2005/055248, preferentemente por los descritos en el documento WO 2005/055248.

- 5 Preferentemente, la/s capa/s semiconductor/a/s orgánica/s de la presente invención son capas semiconductoras que tienen una permitividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8. En una realización preferente, la/s capa/s tienen una permitividad a 1000 Hz de entre 4,0 y 7, más preferentemente entre 4,0 y 6,5, aún más preferentemente entre 4,0 y 6 y aún más preferentemente entre 3,4 y 4,5

Dispositivos electrónicos

- 10 La invención adicionalmente proporciona un dispositivo electrónico que comprende la composición semiconductor orgánica de acuerdo a la presente invención. En un primer aspecto de la presente invención, el dispositivo electrónico puede comprender una composición semiconductor orgánica que comprende a PAHC que comprende una mezcla de al menos un BXBX unidad monomérica que tiene la Fórmula (A), al menos una unidad monomérica que tiene la Fórmula (B) y al menos una unidad monomérica que tiene la Fórmula (C). La composición se puede usar, por ejemplo, en forma de una capa o película semiconductor. Adicionalmente, la invención proporciona un
15 dispositivo electrónico que comprende la capa semiconductor orgánica de acuerdo a la presente invención.

El espesor de la capa o película puede ser entre 0,02 y 20 micrones, 0,2 y 20 micrones, preferentemente entre 0,05 y 10 micrones, preferentemente entre 0.5 y 10 micrones, entre 0.05 y 5 micrones, even más preferentemente entre 0,5 y 5 micrones, aún más preferentemente entre 0,5 y 2 micrones, y más preferentemente entre 0,02 y 1 micrones.

- 20 El dispositivo electrónico puede incluir, sin limitación, transistores de efecto de campo orgánico (OFETS), diodos orgánicos emisores de luz (OLEDS), fotodetectores, celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV), sensores, láseres, elementos de memoria y circuitos lógicos.

Los dispositivos electrónicos ilustrativos de la presente invención pueden fabricarse mediante la deposición en solución de la composición semiconductor orgánica descrita anteriormente sobre un sustrato.

Descripción detallada de la invención

- 25 General
Para los monómeros de heteroaceno usados en la invención mientras se muestra un isómero, la invención se aplica al isómero cis puro, al isómero trans puro y a las mezclas de isómeros cis y trans.

El término "aproximadamente" en relación con un valor numérico x significa, por ejemplo, $x \pm 10\%$.

- 30 La palabra "sustancialmente" no excluye "completamente" por ejemplo una composición que es "sustancialmente libre" de Y puede estar completamente libre de Y. Cuando sea necesario, la palabra "sustancialmente" puede omitirse de la definición de la invención.

El "peso molecular" de un material polimérico (que incluye materiales monoméricos o macroméricos), como se usa en este documento, se refiere al peso molecular promedio en número a menos que se indique específicamente lo contrario o a menos que las condiciones de prueba indiquen lo contrario.

- 35 "n" representa un número entero y es el número de unidades de repetición especificadas de monómero en el polímero.

Un "polímero" significa un material formado por polimerización y/o reticulación de uno o más monómeros, macrómeros y/o oligómeros y que tiene dos o más unidades de repetición.

- 40 Como se usa en este documento, el término grupo alquilo se refiere a un radical hidrocarburo monovalente saturado ramificado lineal, que tiene el número de átomos de carbono como se indica. A modo de ejemplo no limitativo, los grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, t-butilo, iso-butilo y dodecanilo.

Como se usa en este documento, el término grupo "alcoxi" incluye, sin limitación, metoxi, etoxi, 2-metoxietoxi, t-butoxi, etc.

- 45 Como se usa en el presente documento, el término grupo "amino" incluye, sin limitación, dimetilamino, metilamino, metilfenilamino, fenilamino, etc.

El término "carbilo" se refiere a cualquier resto radical orgánico monovalente o multivalente que comprende al menos un átomo de carbono distinto sin átomos que no sean de carbono ($-C\equiv C$), o opcionalmente combinado con al menos un átomo que no sea de carbono como N, O, S, P, Si, Se, As, Te o Ge (por ejemplo, carbonilo, etc.).

- 50 El término grupo "hidrocarburo" denota un grupo carbilo que contiene adicionalmente uno o más átomos de H y opcionalmente contiene uno o más heteroátomos.

Un grupo carbilo o hidrocarbilo que comprende 3 o más átomos de carbono puede ser lineal, ramificado y/o cíclico, incluidos anillos fusionados y/o espiro.

5 Los grupos carbilo o hidrocarbilo preferentes incluyen alquilo, alcoxi, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcoxicarboniloxi, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido y tiene 1 a 40, preferentemente 1 a 18 átomos de carbono, además arilo, opcionalmente sustituido derivado arilo o ariloxi que tiene 6 a 40, preferentemente de 6 a 18 átomos de carbono, además de alquilariloxi, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, arilcarboniloxi y ariloxicarboniloxi, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido y tiene de 7 a 40, más preferentemente de 7 a 25 átomos de carbono.

10 El grupo carbilo o hidrocarbilo puede ser un grupo acíclico saturado o insaturado, o un grupo cíclico saturado o insaturado. Se prefieren grupos cíclicos o acíclicos insaturados, especialmente grupos alquenilo y alquino (especialmente etinilo).

15 En los poliacenos de la presente invención, los sustituyentes opcionales sobre dichos grupos hidrocarbilo o carbilo C₁-C₄₀ para R₁-R₁₄, etc. son seleccionados de: sililo, sulfo, sulfonilo, formilo, amino, imino, nitrilo, mercapto, ciano, nitro, halo, alquilo C₁₋₄, arilo C₆₋₁₂, alcoxi C₁₋₄, hidroxilo y/o todas las combinaciones químicamente posibles de los mismos. Más preferentes entre estos sustituyentes opcionales son sililo y arilo C₆₋₁₂ y lo más preferente es sililo.

"Grupo alquilo sustituido" se refiere a un grupo alquilo que tiene uno o más sustituyentes en el mismo, donde cada uno de uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos distintos de carbono y hidrógeno solos (por ejemplo, un halógeno tal como F) o en combinación con átomos de carbono (por ejemplo, un grupo ciano) y/o átomos de hidrógeno (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo ácido carboxílico).

20 "Grupo alquenilo" se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un alqueno, que es un hidrocarburo con al menos un doble enlace carbono-carbono. El alquenilo puede ser lineal, ramificado, cíclico, o combinaciones de los mismos y típicamente contiene de 2 a 30 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el alquenilo contiene de 2 a 20, de 2 a 14, de 2 a 10, de 4 a 10, de 4 a 8, de 2 a 8, de 2 a 6, de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquenilo incluyen, pero no se limitan a, etenilo, propenilo, y butenilo.

25 "Grupo alquenilo sustituido" se refiere a un grupo alquenilo que tiene (i) uno o más enlaces dobles CC, y (ii) uno o más sustituyentes en el mismo, en el que cada uno del uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos distintos de carbono y hidrógeno solos (por ejemplo, un halógeno tal como F) o en combinación con átomos de hidrógeno (por ejemplo, un grupo ciano) y/o átomos de hidrógeno (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo ácido carboxílico).

30 "Grupo cicloalquilo" se refiere a un grupo monovalente que es un radical de estructura anular que consiste en 3 o más átomos de carbono en la estructura anular (es decir, solo átomos de carbono en la estructura anular y uno de los átomos de carbono de la estructura anular es el radical).

35 "Grupo cicloalquilo sustituido" se refiere a un grupo cicloalquilo que tiene uno o más sustituyentes en el mismo, en donde cada uno de uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico).

"Grupo cicloalquilalquilenilo" se refiere a un grupo monovalente que es una estructura anular que consiste en 3 o más átomos de carbono en la estructura anular (es decir, solo átomos de carbono en el anillo), en donde la estructura anular está unida a un grupo alquilo acíclico (típicamente, de 1 a 3 átomos de carbono, más típicamente, 1 átomo de carbono) y uno de los átomos de carbono del grupo alquilo acíclico es el radical.

40 "Grupo cicloalquilalquilenilo sustituido" se refiere a un grupo cicloalquilalquilenilo que tiene que tiene uno o más sustituyentes en el mismo, en donde cada uno de uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico).

45 "Grupo arilo" se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un compuesto carbocíclico aromático. El arilo puede tener un anillo aromático o puede incluir hasta 5 estructuras de anillo carbocíclico que están conectadas a o fusionadas al anillo aromático. Las otras estructuras anulares pueden ser aromáticas, no aromáticas, o combinaciones de las mismas. Los ejemplos de grupos arilo preferentes incluyen, pero no se limitan a, fenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, 4-tolilo, bifenilo, 4-fenoxifenilo, 4-fluorofenilo, 3-carbometoxifenilo, 4-carbometoxifenilo, terfenilo, antrilo, naftilo, acenafilo, antraquinonilo, fenantrilo, antraceno, pirenilo, perilenilo, y fluorenilo.

50 "Grupo arilo sustituido" se refiere a un grupo arilo que tiene uno o más sustituyentes en la estructura anular, en donde cada uno de uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico).

55 "Grupo arilalquilenilo" se refiere a un grupo monovalente que es una estructura aromática anular que consiste en 6 a 10 átomos de carbono en la estructura anular (es decir, solo átomos de carbono en la estructura anular), en donde la estructura aromática anular está unida a un grupo alquilo acíclico que tiene uno o más átomos de carbono

(típicamente, de 1 a 3 átomos de carbono, más típicamente, 1 átomo de carbono) y uno de los carbonos del grupo alquilo acíclico es el radical.

5 "Grupo arilalquileo sustituido" se refiere a un grupo arilalquileo que tiene que tiene uno o más sustituyentes en el mismo, en donde cada uno de uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico).

"Grupo acetilo" se refiere a un radical monovalente que tiene la Fórmula $-C(O)CH_3$.

"Anillo heterocíclico" se refiere a una estructura anular saturada, parcialmente saturada, o insaturada que comprende al menos uno de O, N, S y Se en la estructura anular.

10 "Anillo heterocíclico sustituido" se refiere a un anillo heterocíclico que tiene uno o más sustituyentes unidos a uno o más miembros de la estructura anular, en donde cada uno de uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico).

15 " Anillo carbocíclico " se refiere a una estructura anular saturada, parcialmente saturada, o insaturada que comprende solamente carbono en la estructura anular.

"Anillo carbocíclico sustituido" se refiere a un anillo carbocíclico que tiene uno o más sustituyentes unidos a uno o más miembros de la estructura anular, en donde cada uno de uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos (por ejemplo, un halógeno tal como F, un grupo alquilo, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo ácido carboxílico).

20 "Grupo éter" se refiere a un radical $-R_a-O-R_b$ en donde R_a es un hidrocarburo ramificado o no ramificado de alquileo, arileno, alquilarileno o arilalquileo y R_b es un hidrocarburo ramificado o no ramificado de arilo, alquilarilo o arilalquilo.

25 "Grupo éter sustituido" se refiere a un grupo éter que tiene que tiene uno o más sustituyentes en el mismo, en donde cada uno de uno o más sustituyentes comprende un resto monovalente que contiene uno o más átomos distintos de carbono y hidrógeno solos (por ejemplo, un halógeno tal como F) o en combinación con carbono (por ejemplo, un grupo ciano) y/o átomos de hidrógeno (por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo ácido carboxílico).

A menos que se defina lo contrario, un "sustituyente" o "sustituyente opcional" es preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en halo (I, Br, Cl, F), CN, NO_2 , NH_2 , $-COOH$ y OH.

30 El término "grupo polarizante" se refiere a un sustituyente o sustituyentes (que pueden ser un elemento o grupo químico) unidos a un grupo en el que el elemento o grupo químico tiene una diferencia significativa en electronegatividad para el grupo al que está unido químicamente. Esto causa una perturbación en la densidad de electrones (en comparación con un grupo no sustituido) dando lugar a la formación de un dipolo permanente. La presencia de un dipolo permanente da lugar a un aumento en la constante dieléctrica (también conocida como permitividad relativa) del compuesto.

35 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación del transistor de película delgada orgánico (OTFT) de compuerta inferior/contacto superior (BG/TC)

La figura 2 es una representación de la compuerta inferior/contacto inferior (BG/BC).

La figura 3 es una representación de una compuerta superior/contacto superior (TG/TC). (OTFT)

40 La figura 4 es una representación de una compuerta inferior/ contacto inferior (TG/BC) (OTFT)

Etiquetas- A: sustrato; B: Electrodo de compuerta; C: capa dieléctrica; D: capa de semiconductor; E: Electrodo fuente; F: Electrodo de compuerta.

Ejemplos de la presente invención

45 Los siguientes ejemplos de presente invención son meramente ejemplares y no deben considerarse como limitativos del alcance de la invención.

Medida de la Permitividad (Capacitancia) del aglutinante polimérico

Se fabricaron arreglos de 36 condensadores, con anillo de protección, sobre sustratos de vidrio. Los errores en la medición de las franjas y capacitancias parásitas en el borde del electrodo fueron virtualmente eliminados por el anillo de protección (ver ASTM D150).

5 Los contactos inferiores (incluido el anillo de protección) se modelaron mediante fotolitografía convencional y grabado en húmedo de capas de Ti de 5 nm y Au de 50 nm de pulverización catódica. El área de cada condensador, 0,1257 cm², está determinada por el radio del electrodo protegido. Los aglutinantes poliméricos se revistieron por centrifugación (500 rpm durante 20 segundos) en soluciones al 5% en peso en tolueno y posteriormente se secaron en una placa caliente durante 2 minutos a 100°C para proporcionar capas al menos de 250 nm de espesor. El espesor exacto de la capa de aglutinante polimérico se midió usando un perfilómetro Dektak 150 y Dimension V NanoMan AFM (ambos Veeco, Plainview NY) en puntos adyacentes a cada condensador. Estas mediciones se realizaron después de medir la capacitancia de la muestra. Los contactos superiores de 50 nm de espesor se definieron por evaporación térmica de Al a través de una máscara de sombra.

10 Las mediciones de capacitancia se realizaron aplicando una tensión sinusoidal (100 mV_{p-p}) a una frecuencia de 1 kHz a la muestra utilizando una estación de sonda y medidor LCR de precisión Agilent 4284A. Las muestras que se miden se colocaron en una caja blindada a prueba de luz para asegurar la mínima influencia del entorno externo.

15 Antes de cada conjunto de mediciones, el medidor LCR fue compensado para las capacidades del medidor y dispositivo de prueba utilizando rutinas de circuito abierto y corto. La permitividad relativa del aglutinante se determinó a partir de las medidas utilizando la relación:

$$C = \epsilon \times \epsilon_0 \times (A/d).$$

En donde C es la capacitancia de la muestra (Farads), A es el área (m²), d es el espesor del recubrimiento (m), ϵ es la permitividad relativa, y ϵ_0 la permitividad del espacio libre y se toma como 8,8854 x 10⁻¹² F/m .

20 Como muestra de referencia, se probó una muestra de poliestireno (Mw~350.000) que tiene un espesor de 1 µm. La constante dieléctrica calculada y medida de la referencia de poliestireno fue $\epsilon = 2,55$ a 10.000 Hz, lo cual concuerda con el valor informado ($\epsilon \sim 2,5$), consulte J. R. Wunsch, Polystyrene-Synthesis, Production y Applications, *Rapra Review Reports*, 2000, Volumen 10, No. 4, página 32.

Procedimiento de fabricación para OTFT de compuerta superior /contacto inferior (TGBC)

25 Los sustratos de PEN, laminados sobre soportes de vidrio, están recubiertos por pulverización catódica con capas de Ti de 5 nm y de Au de 50 nm. Las capas de metal se modelaron utilizando fotolitografía y procesos de grabado químico para formar electrodos de fuente/drenaje con longitudes de canal de 4 µm a 100 µm y anchuras de 500 µm a 15 mm. Los sustratos se colocaron en un baño de DMSO para eliminar la fotoprotección y luego se enjuagaron en agua ultrapura. Después de secar en una corriente de nitrógeno, los sustratos se secaron en una placa caliente a 110°C durante 30 minutos.

30 Después de enfriar, los electrodos de Au se sumergieron en una solución 10 mM de pentafluorobencenotiol en iso-propanol. Después de 1 minuto, la solución en exceso se eliminó haciendo girar el sustrato a 1000 rpm durante 60 segundos. El sustrato se enjuagó inmediatamente por centrifugación usando isopropanol puro y posteriormente se secó en una placa caliente ajustada a 100°C durante 60 segundos. Después de enfriar, la solución de OSC se dispensó sobre el sustrato a través de una jeringa equipada con un filtro de 0,45 µm y se revistió por rotación a 1500 rpm usando un husillo Suss RC-8. Cualquier disolvente restante se eliminó horneando el sustrato en una placa caliente a 100°C durante 60 segundos. Se formó un aislante de compuerta de 500 nm de espesor mediante recubrimiento por rotación de una solución de Cytop CTL809M (diluida hasta 6% de sólidos en CT-SOLV 180, ambas suministradas por Asahi Glass) a 1500 rpm y se secó en una placa caliente a 100°C durante 60 segundos . Los electrodos de compuerta se definieron por evaporación térmica de Al a través de una máscara de sombra.

40 El rendimiento eléctrico de la formulación de OSC se caracterizó por la colocación de muestras en una estación de sonda manual conectada a un analizador de semiconductores Keithley SCS 4200. La corriente de drenaje (I_{DS}) se mide en el régimen lineal con la tensión de drenaje (V_{DS})ajustada en -2V y barriendo la tensión de compuerta (VG) entre + 20V y -40V. La movilidad se puede calcular a partir de la transconductancia.

45 En régimen lineal, cuando $|V_G| > |V_{DS}|$, la corriente fuente-drenaje varía linealmente con VG. Por lo tanto, la movilidad del efecto de campo (μ) se puede calcular a partir del gradiente (S) de I_{DS} vs. VG dado por la ecuación 1 (donde C_i es la capacitancia por unidad de área, W es el ancho del canal y L es la longitud del canal):

$$S = \frac{\mu W C_i V_{DS}}{L} \quad \text{Ecuación 1}$$

Procedimiento de fabricación para OTFT de compuerta inferior/contacto inferior (BGBC) con SU8 como aislante de puerta

50 Los sustratos de vidrio cuadrados de 50 mm se limpiaron por sonicación en Decon 90 (1% en agua ultrapura) durante 10 minutos, se enjuagaron en agua ultrapura y luego se secaron en una corriente de nitrógeno. Después del recubrimiento por pulverización catódica de una capa de adherencia de Ti de 5 nm y 50 nm de Au, los electrodos de compuerta se definieron usando fotolitografía estándar y procesos de grabado en húmedo. La fotoprotección fue

despojada por la exposición a casi UV y el desarrollo por rotación. SU8 2002 (suministrado por Microchem), diluido al 45% en volumen con disolvente EC (suministrado por Microposit), se revistió por rotación a 1200 rpm para producir una capa aislante de 490 nm de espesor. Antes de la exposición a UV, el SU8 se coció al horno a 95 ° C durante 1 minuto. El SU8 se modeló al exponer la capa a través de una máscara de sombra. Después del horneado posterior a la exposición (95 ° C durante 1 minuto), el SU8 se desarrolló en un baño de disolvente EC, se enjuagó con isopropanol y posteriormente se horneó a 150 ° C durante 30 minutos en una placa caliente.

Después de la deposición y el patrón del aislador SU8, 50 nm de Au se recubrieron por pulverización catódica y se modelaron utilizando fotolitografía convencional y grabado en húmedo para proporcionar electrodos de drenaje fuente. La fotoprotección se eliminó mediante la exposición a casi radiación ultravioleta y mediante desarrollo por rotación como en la capa de compuerta. Las longitudes de canal TFT de 5 μm., 10 μm., 30 μm., 100 μm con anchuras de 100 μm., 500 μm, 1 mm, 3 mm y 10 mm, se modelaron con geometrías de corbino estándar, interdigitadas.

Antes de recubrir por rotación la capa de OSC, los electrodos de Au se acondicionaron en un plasma de oxígeno (potencia de RF 250 W durante 3 minutos) y se recubrieron con una solución 10 mM de pentafluorobencenotiol en isopropanol. Después de 1 minuto, la solución se eliminó haciendo girar a 1000 rpm durante 30 segundos y luego se enjuagó con isopropanol y se secó en una placa caliente como para TFT TGBC.

La solución de OSC se depositó a través de una jeringa equipada con un filtro de 0,45 μm, se revistió por rotación a una velocidad final de 2000 rpm durante 1 minuto en un hilador Laurel y luego se coció a 100°C durante 1 minuto.

Los dispositivos se encapsularon mediante depósito por rotación de una capa de Cytop CTL809M (Asahi Glass) diluida al 6% con CT-Solv 180 a 1500 rpm y mediante secado en una placa caliente a 100 ° C durante 1 minuto.

La movilidad en el régimen lineal se calculó a partir de la pendiente de la característica de transferencia (utilizando la ecuación 1) obtenida barriendo la compuerta con voltajes entre + 80V y -40V a una tensión de drenaje de -2V.

Procedimiento de fabricación para TFT de contacto de compuerta inferior/contacto inferior (BGBC) con SiO₂ como aislante de compuerta

Se compraron sustratos estampados cuadrados de 15 mm de Fraunhofer IPMS. Cada sustrato incluía una matriz de 16 TFT con electrodos de drenaje de fuente de Au con longitudes de canal de 2,5 μm, 5 μm, 10 μm y 20 μm. Todas las TFT mencionadas tenían un ancho de canal de 2 mm. La compuerta era de silicón N-dopada con un óxido de 230 nm de espesor como aislante de compuerta.

Se eliminó una capa protectora de fotoprotección remojando y enjuagando en acetona. Antes de cualquier recubrimiento, los sustratos se colocaron en un plasma de oxígeno (250 W) durante 5 minutos. La capa aislante de la compuerta se trató inundando el sustrato con una solución 25 mM de feniltriclorosilano en tolueno (filtrada a través de un filtro de 0,45 μm) y dejando durante 2 minutos. La solución se eliminó por recubrimiento por rotación a 1000 rpm durante 30 segundos. El HCl producido por el proceso de silanización se elimina dispensando tolueno sobre el sustrato a través de un filtro de 0,45 μm, dejando durante 5 segundos y luego recubriendo por rotación a 1000 rpm durante 30 segundos mientras se dispensa tolueno nuevo. El sustrato se seca al continuar el ciclo de rotación durante otros 30 segundos y luego se hornea en una placa caliente a 100°C durante 1 minuto. Después de enfriar, se deposita una solución de pentafluorobencenotiol 10 mM en isopropanol a través de un filtro de 0,45 μm para formar una monocapa autoensamblada en los contactos de drenaje de la fuente de Au. La deposición es como se describió anteriormente para las muestras TGBC y SU8.

La solución de OSC se dispensó sobre el sustrato a través de un filtro de 0,45 μm y con revestimiento por rotación a 2000 rpm durante 1 minuto y se secó en una placa caliente durante 1 minuto a 100 ° C. A continuación, los dispositivos se encapsularon con Cytop CTL-809M (diluido al 6% en CT-SOLV 180) mediante revestimiento por rotación a 1500 rpm durante 20 segundos y horneado durante 1 minuto en una placa caliente ajustada a 100°C.

Procedimiento para determinar el peso molecular y la distribución del peso molecular del PAHC

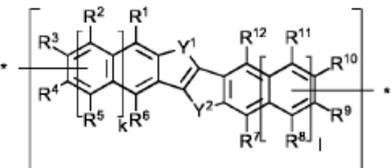
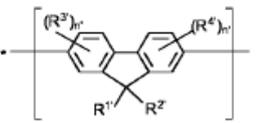
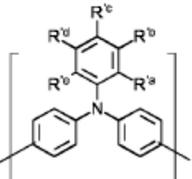
El análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) se llevó a cabo en un instrumento Waters Alliance 2695 junto con un detector de índice de refracción Waters 2414 (RI), usando una columna Agilent PL de 5μm Mixed-D 300 x 7,5 mm eluyendo con tetrahidrofurano. La calibración se realizó usando estándares de poliestireno "EasiVial" de Agilent (PL2010-0400).

Ejemplos de la presente invención

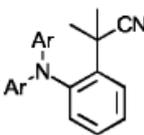
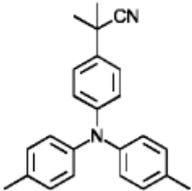
Los siguientes ejemplos están destinados a explicar la invención sin restringirla. Los procedimientos, estructuras y propiedades descritos en la presente memoria también se pueden aplicar a materiales que se reivindican en esta invención pero que no se describen explícitamente en los ejemplos.

Los PAHC particularmente preferidos de acuerdo a la presente invención se muestran en la siguiente Tabla 1:

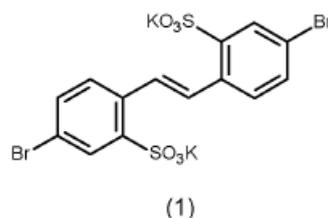
Tabla 1

Ejemplo	PAHC preferentes		
	<p>Monómero A</p> 	<p>Monómero B</p> 	<p>Monómero C</p> 
<p>1</p>	<p>Caso 1</p> <p>Y¹ = Y² son S; k=0; l=0.</p> <p>R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹¹, R¹² son todos H.</p> <p>R⁴ y R¹⁰ son grupos alquilo C₁ a C₁₄, mucho más preferentemente grupos n-octilo.</p> <p>R³ y R⁹ son enlaces a otra unidad de monómero (A), (B) o (C).</p>	<p>R¹= R²= grupo alquilo C₁ a C₁₄, preferentemente grupos n-octilo.</p> <p>R³, R⁴ = H o grupos alquilo C₁ a C₄; o grupos alcoxi C₁ a C₄; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.</p>	<p>R^a, R^b, R^c, R^d, R^e = H.</p>
<p>2</p>	<p>Caso 2</p> <p>Y¹ = Y² son S; k=0; l=0.</p> <p>R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹¹, R¹² son todos H.</p> <p>R³ y R⁹ son grupos alquilo C₁ a C₁₄, mucho más preferentemente grupos n-octilo.</p> <p>R⁴ y R¹⁰ son enlaces a otra unidad de monómero (A), (B) o (C).</p>		
<p>3</p>	<p>Caso 3</p> <p>Y¹ = Y² son S; k=0; l=0.</p> <p>R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹¹, R¹² son todos H</p> <p>R⁴ y R¹⁰ son grupos CF₃.</p> <p>R³ y R⁹ son enlaces a otra unidad de monómero (A), (B) o (C).</p>		
<p>4</p>	<p>Caso 4</p> <p>Y¹ = Y² son S; k=0; l=0.</p> <p>R¹, R², R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹¹, R¹² son todos H.</p> <p>R³ y R⁹ son grupos CF₃.</p> <p>R⁴ y R¹⁰ son enlaces a otra unidad de monómero (A), (B) o (C).</p>		
<p>5</p>	<p>Caso 1</p>	<p>R¹= R²= grupo alquilo C₁ a C₁₄, preferentemente grupos n-octilo.</p>	<p>R^b, R^d, R^e = H</p>
<p>6</p>	<p>Caso 2</p>		<p>R^a y R^c, = alquilo C₁ a C₄</p>
<p>7</p>	<p>Caso 3</p>		
<p>8</p>	<p>Caso 4</p>	<p>R³, R⁴ = H o grupos alquilo C₁ a C₄; o grupos alcoxi C₁ a C₄; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.</p>	

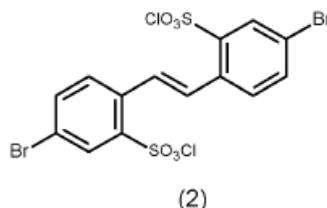
Ejemplo	PAHC preferentes		
9	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo. R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	R ^b , R ^c , R ^d , R ^e = H.
10	Caso 2		R ^a = alcoxi C ₁ a C ₆ .
11	Caso 3		(i) R ^a = metoxi
12	Caso 4		(ii) R ^a = etoxi
13	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo. R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	R ^a , R ^b , R ^d , R ^e = H.
14	Caso 2		R ^c = alcoxi C ₁ a C ₆ .
15	Caso 3		(i) R ^c = metoxi
16	Caso 4		(ii) R ^c = etoxi
17	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo. R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	R ^a , R ^b , R ^c , R ^d = H.
18	Caso 2		R ^e = alcoxi C ₁ a C ₆ .
19	Caso 3		(i) R ^e = metoxi
20	Caso 4		(ii) R ^e = etoxi
21	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo. R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	R ^b , R ^d , R ^e = H
22	Caso 2		R ^a = R ^c , = alcoxi C ₁ a C ₆
23	Caso 3		(i) R ^a = R ^c = metoxi
24	Caso 4		(ii) R ^a = R ^c = etoxi
25	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo. R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	R ^b , R ^d = H
26	Caso 2		R ^a , R ^c , R ^e = alcoxi C ₁ a C ₆
27	Caso 3		(i) R ^a , R ^c , R ^e = metoxi
28	Caso 4		(ii) R ^a , R ^c , R ^e = etoxi
29	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo. R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	R ^b , R ^d = H
30	Caso 2		R ^b , R ^c , R ^d = alcoxi C ₁ a C ₆
31	Caso 3		(i) R ^b , R ^c , R ^d = metoxi
32	Caso 4		(ii) R ^b , R ^c , R ^d = etoxi
33	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo.	R ^b , R ^c , R ^d , R ^e = H
34	Caso 2		R ^a = ciano (CN)
35	Caso 3		

Ejemplo	PAHC preferentes		
36	Caso 4	R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	
37	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo.	R ^b , R ^c , R ^d , R ^e = H
38	Caso 2		R ^a = grupo isopropilciano que se muestra a continuación como Monómero (1)
39	Caso 3	R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	Monómero (1):
40	Caso 4		
41	Caso 1	R ¹ = R ² = grupo alquilo C ₁ a C ₁₄ , preferentemente grupos n-octilo.	R ^a , R ^b , R ^d , R ^e = H
42	Caso 2		R ^c = grupo isopropilciano
43	Caso 3	R ³ , R ⁴ = H o grupos alquilo C ₁ a C ₄ ; o grupos alcoxi C ₁ a C ₄ ; o grupos ciano; o grupos isopropil ciano.	Monómero (1)
44	Caso 4		

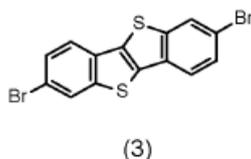
Compuesto (1): Preparación de sal dipotásica de ácido 4,4'-dibromostilbeno-2,2'-disulfónico



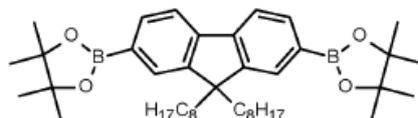
Se añadió ácido 4,4'-diaminostilbeno-2,2'-disulfónico (TCI Europe D0120) a un vaso de precipitados que contenía agua (400 ml). A continuación, se añadió HBr al 40% (125 ml) y la mezcla se enfrió hasta 0°C usando un baño de hielo/sal. Se añadió una solución de nitrito sódico (23,74 g en 100 ml de agua) durante 40 minutos. La mezcla se agitó durante 1 hora. Luego se añadió una cantidad adicional de solución de nitrito de sodio (0,5 g en 0,5 ml de agua) y se detectó un exceso de ácido nitroso usando papel de yoduro -almidón. La mezcla se agitó después durante otras 2 horas, luego se añadió urea (1 g) para destruir el exceso de ácido nitroso (papel de yoduro-almidón). El vaso de precipitados se enfrió en un refrigerador durante la noche. El líquido sobrenadante se decantó y la sal de diazonio precipitada se añadió en porciones como una suspensión a una solución de CuBr (63,5 g) en HBr al 40% (350 ml) a 70°C. Una vez completada la adición, la mezcla se enfrió hasta <5 °C. El sólido se recolectó por filtración usando un embudo Buchner (papel Whatman GF/F). El sólido húmedo se disolvió luego en agua (700 ml) con calentamiento (~70°C). La mezcla se filtró. Luego se añadió carbonato de potasio al filtrado hasta que el pH de la solución fue de aprox. pH 10. Se eliminó un precipitado verde por filtración y el filtrado se concentró al vacío. El material sólido comenzó a precipitar después de que se habían eliminado aproximadamente 400 ml de agua. La mezcla se recalentó hasta 70°C y se volvió a filtrar para eliminar el sólido verde precipitado. La mezcla se concentró luego al vacío para eliminar otros 100 ml de agua. La solución luego se enfrió hasta ~5°C durante 1 hora. El producto se aisló como un sólido amarillo pálido por filtración (44,86 g). Se obtuvieron otros dos cultivos de material (13.56 g, masa total = 58.42 g, 60%). 1H RMN (500 MHz, d6-DMSO) 8,07 (2H, s), 7,92 (2H, s), 7,59-7,54 (4H, m).

Compuesto (2): Preparación de cloruro de 4,4'-dibromostilbeno-2,2'-disulfonilo

Se añadió dimetilformamida (2,5 ml) a una mezcla de sal dipotásica de ácido 4,4'-dibromostilbeno-2,2'-disulfónico (25 g, 43,5 mmol) y cloruro de tionilo (Sigma-Aldrich 320536, 260 ml) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla después se calentó hasta reflujo durante 3 horas. La mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El cloruro de tionilo se eliminó a continuación al vacío. Se añadió tolueno (50 ml) y la mezcla se concentró al vacío para eliminar cualquier cloruro de tionilo residual. El residuo sólido se disolvió luego en DCM (600 ml) y se purificó por cromatografía en columna seca (eluyente: DCM). Las fracciones obtenidas se concentraron a continuación. El sólido obtenido se agitó entonces con DCM (200 ml) y se recogió por filtración. La torta del filtro se lavó con éter dietílico (20 ml) y se secó en un horno de vacío a 40°C durante toda la noche para dar el producto en forma de un sólido amarillo pálido (3,45 g). Se obtuvo una segunda cosecha de producto a partir del filtrado de DCM (3,45 g, masa total = 15.79 g, 68%). 1H RMN (500 MHz, CDCl₃) 8,27 (2H, s) 7,96-7,85 (4H, m), 7,88 (2H, d, J = 8,34 Hz).

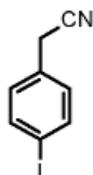
Compuesto (3): Preparación de 2,7-dibromo[1]benzotieno[3,2-b][1]benzotiofeno

Una suspensión agitada de cloruro de 4,4'-dibromostilbeno-2,2'-disulfonilo (6,0 g, 11,2 mmol) en ácido acético glacial (625 ml) se calentó hasta 100°C. Luego se añadió HI al 55% (Sigma-Aldrich 398098, 63 ml) y el calentamiento continuó durante otros 10 minutos. Se permitió que la mezcla se enfriara con agitación durante toda la noche. El sólido precipitado se recolectó por filtración y se lavó con 20% NaHSO₃ (200 ml) y agua (200 ml) para dar una mezcla de productos (2,29 g) que fueron llevados a la siguiente etapa sin purificación adicional. La mezcla de los productos obtenidos se añadió al ácido acético glacial (100 ml) y se calentó hasta reflujo. Se añadió tribromuro de piridio (Sigma-Aldrich 1332481, 6,0 g, 16,0 mmol) y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El sólido precipitado se recolectó por filtración, se lavó con ácido acético (20 ml) y éter dietílico (2 x 20 ml) y se secó en un horno de vacío durante la noche (2,08 g). El producto crudo después se purificó por recristalización a partir de tolueno (260 ml) para dar el producto en forma de agujas incoloras (1,86 g, 42% de rendimiento en base al cloruro de disulfonilo de partida). 1H RMN (300 MHz, d8-THF) 8,19 (2H, d, J = 1,35Hz), 7,83 (2H, d, J = 8,52Hz), 7,60 (2H, dd, J = 8,52Hz, 1,35Hz).

Compuesto (4): 2,7-Bis[(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)]-9,9-di-n-octilfluoreno

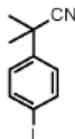
Se agitó 2,7-dibromo-9,9-di-n-octilfluoreno (5,00 g, 9,12 mmol, 1 equivalente) en THF (20 ml) a -75°C bajo N₂. Se añadió n-butilitio (Acros 10030462, solución 2,5 M en hexanos, 8,75 ml, 21,9 mmol, 2,4 equivalentes) gota a gota. La mezcla de reacción se dejó agitar a -75°C durante 1 hora, luego 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (Sigma-Aldrich 417149, 4,41 g, 23,71 mmol, 2,6 equivalentes). La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente con agitación durante toda la noche. Se añadieron agua (30 ml) y DCM (60 ml), la capa orgánica se separó y la acuosa se extrajo con DCM (3 x 30 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre MgSO₄, se filtraron y se concentraron al vacío para dar un sólido incoloro (5,62 g). El producto se purificó mediante cromatografía en columna seca (elución en gradiente: 20% -50% de DCM: heptano) para dar el producto (7) como un sólido incoloro (4,20 g, 6,54 mmol, 71%). 1H RMN (500 MHz, CDCl₃) 7,82-7,70 (6H, m), 2,01-1,97 (4H, m), 1,39 (24H, s), 1,20-1,01 (20H, m), 0,81 (6H, t, J = 7,1 Hz), 0,55-0,53 (4H, m).

Compuesto (5): Preparación de 4-yodofenilacetoniitrilo



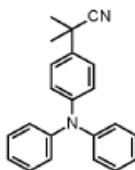
Se añadieron 4-bromofenilacetonitrilo (Apollo Scientific OR017366, 50,01 g, 255 mmol), yoduro de sodio (Sigma-Aldrich 217638, 76,75 g, 512 mmol) y yoduro de cobre (Sigma-Aldrich 03140, 2,44 g, 12,8 mmol) a un matraz de 250 ml. Se añadieron N,N'-dimetiletildiamina (Sigma-Aldrich D157805, 2,8 ml, 26 mmol) y dioxano (50 ml) y la mezcla se calentó hasta reflujo con agitación durante toda la noche. Después se permitió que la mezcla de reacción se enfriara y se vertió en NH₃ acuoso al 30% (Sigma-Aldrich 221228, 250 ml). La mezcla se vertió en agua (1 litro) y se extrajo con diclorometano (3x100 ml). Los extractos combinados se secaron sobre MgSO₄, se filtró y se concentró al vacío para dar un sólido marrón pálido (58,88 g, 95%). ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) 7,64 (2H, d, J = 8,2 Hz), 7,01 (2H, d, J- 8,2 Hz), 3,62 (2H, s, CH₂CN). MS (APGC) m/z 244((MH⁺, 100%).

10 **Compuesto (6): Preparación de 2-(4-yodofenil)-2-metilpropanenitrilo**



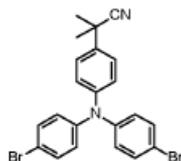
Un matraz de fondo redondo de 500 ml se cargó con terc-butóxido de sodio (Sigma-Aldrich 359270, 76,0 g, 791 mmol) en THF (120 ml). La mezcla se enfrió hasta 0°C utilizando un baño de agua helada. Luego se añadió N-metilpirrolidinona (NMP, Sigma-Aldrich 443778, 120 ml). Se añadió lentamente una solución de 4-yodofenilacetonitrilo (48,10 g, 198 mmol) y yoduro de metilo (Sigma-Aldrich I8507, 49 ml, 787 mmol) en THF: NMP 1:1 (106 ml) a la mezcla de reacción para mantener la temperatura por debajo de 10°C. Al completar la adición, la mezcla se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. A continuación, se añadió HCl 3M (580 ml) y la mezcla se extrajo con tolueno (3x250 ml). Los extractos combinados fueron lavados con una solución acuosa saturada de carbonato sódico (580 ml), salmuera (580 ml) y una solución acuosa saturada de tiosulfato sódico (580 ml). La capa orgánica se secó luego sobre MgSO₄, se filtró y se concentró al vacío para dar un aceite marrón. La purificación por cromatografía en columna seca (elución en gradiente: heptano-20% de acetato de etilo: heptano) dio el producto como un aceite amarillo pálido que se solidificó al dejarlo en reposo (46,60 g, 172 mmol, 87%). ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) 7,72 (2H, d, J = 8,7 Hz), 7,22 (2H, d, J = 8,7 Hz), 1,70 (6H, s, C(CH₃)₂CN).

20 **Compuesto (7): Preparación de 2-(4-(difenilamino)fenil)-2-metilpropanenitrilo**



Se disolvieron acetato de paladio (II) (Sigma-Aldrich 520764, 3,02 g, 13,45 mmol) y 4,5-bis (difenilfosfino) -9,9-dimetilxanteno (Xantphos, Sigma-Aldrich 526460) (7,76 g, 13,4 mmol) en tolueno (550 ml). La solución se desgasificó haciendo pasar una corriente de nitrógeno durante 20 minutos. Se añadieron difenilamina (Sigma-Aldrich 242586, 22,74 g, 134 mmol), terc.butóxido de sodio (Sigma-Aldrich 359270, 28,39 g, 295 mmol) y 2-(4-yodofenil)-2-metilpropanonitrilo (40,02 g, 148 mmol). La mezcla de reacción luego se calentó hasta 90°C y se agitó a esta temperatura durante la noche. Después se permitió que la mezcla de reacción se enfriara y se filtró a través de una almohadilla de celite. El filtrado se lavó con agua y salmuera. La solución se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró al vacío para dar un aceite marrón. Se añadió heptano y el sólido precipitado se recogió por filtración para dar el producto como un sólido blancuzco (15,86 g). Se aisló otra cosecha volviendo a filtrar el filtrado después de reposar para dar un sólido amarillo pálido (12,41 g, masa total = 28,27 g, 90,6 mmol, 61%). Este material fue idéntico a la primera cosecha por espectroscopía de RMN ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) 7,31-7,24 (6H, m), 7,10-7,04 (8H, m), 1,71 (6 H, s, C(CH₃)₂CN).

35 **Compuesto (8): Preparación de 2-(4-(bis(4-bromofenil)amino)fenil)-2-metilpropanenitrilo**



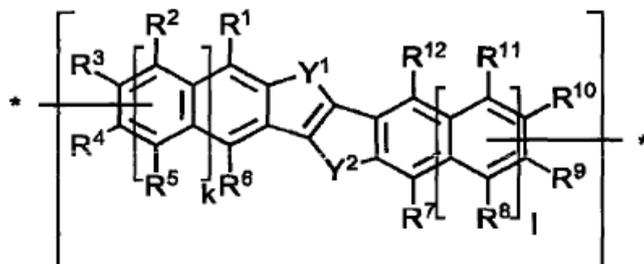
Se disolvió 2-(4-(difenilamino)fenil)-2-metilpropanonitrilo (10,05 g, 32,2 mmol) en acetato de etilo (175 ml). Se añadió en porciones N-bromosuccinimida (NBS, Sigma-Aldrich B81255) (11,48 g, 64,5 mmol) y la mezcla se dejó que se agitara durante la noche. La mezcla de reacción fue luego se lavó con agua, carbonato de sodio y salmuera. La solución se secó luego sobre MgSO₄, se filtró y se concentró al vacío para dar un aceite amarillo pálido (15,78 g). Esto se purificó por cromatografía en columna seca (gradiente de elución acetato de etilo: heptano al 5%-acetato de etilo: heptano -20%) para dar el producto (8) en forma de una espuma de color amarillo pálido (14,21 g, 30,2 mol, 94%). 1H RMN (500 MHz, CDCl₃) 7,36 (4H, d, J = 6,8 Hz), 7,34 (2H, d, J = 8,7 Hz), 7,04 (2H, d, J = 8,7 Hz), 6,93 (4H, d, J = 6.8Hz), 1.72 (6H, s, C(CH₃)₂CN).

10 **Formulación (1): PAHC (1):** copolímero de BTBT: 9,9-di-n-octilfluoreno: 2-(difenilamino)-2-metilpropanonitrilo

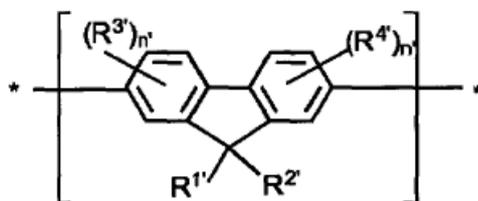
Una mezcla de 2,7-dibromo[1]benzotieno[3,2-b][1]benzotiofeno (3) (0,40 g, 1,00 mmol, 0,5 equivalentes), 2-(4-(bis(4-bromofenil)amino)fenil)-2-metilpropanonitrilo (8) (0,47 g, 1,0 mmol, 0,5 equivalentes), 2,7-bis[(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-ilo)]-9,9-di-n-octilfluoreno (4) (1,29 g, 2,0 mmol, 1 equivalente) tetraquis (trifenilfosfina) paladio (0) (Acros 44140005, 0,069 g, 0,03 mmol, 0,03 equivalentes), K₂CO₃ 2M (Sigma-Aldrich 209619, 6,0 ml, 12,0 mmol, 6 equivalentes) y Aliquat® 336 (Sigma-Aldrich 205613, 4 gotas) en tolueno (81 ml) se desgasificó haciendo pasar una corriente de nitrógeno a través de la solución durante 1 hora. La mezcla después se calentó hasta reflujo. Después de 2 horas HPLC confirmó la presencia de oligómeros. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta 50°C. La mezcla de reacción se vertió en MeOH (250 ml) con agitación. Después de 30 minutos, el sólido precipitado se recolectó por filtración bajo succión usando un embudo Buchner para dar un sólido amarillo (1,33 g) que se purificó por cromatografía en columna seca (eluyente: THF) para dar un sólido naranja (1,03 g). El sólido se purificó de nuevo mediante cromatografía en columna flash (eluyente: THF). Las fracciones que contenían el producto se concentraron al vacío para dar un sólido amarillo-naranja (1,00 g). El sólido se disolvió en THF (50 ml) y se vertió en metanol (150 ml). El sólido precipitado se recolectó por filtración bajo succión utilizando un embudo Buchner. El sólido obtenido se secó a continuación en un horno de vacío para dar el producto en forma de un polvo marrón pálido (0,80 g), que se caracterizó como sigue: GPC Mn = 4103 Daltons, Nav = 13. La permitividad de PAHC (1) fue 3,51.

REIVINDICACIONES

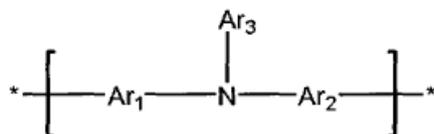
1. Un copolímero aleatorio de hidrocarburo aromático policíclico (PAHC) que comprende una mezcla de al menos una unidad monomérica de benzocalcogenofenobenzocalogenofeno (BXXB) que tiene la Fórmula (A), y al menos una unidad monomérica de fluoreno que tiene la Fórmula (B), y al menos una unidad monomérica de triarilamina que tiene la Fórmula (C):



Fórmula (A)



Fórmula (B)



Fórmula (C)

en donde,

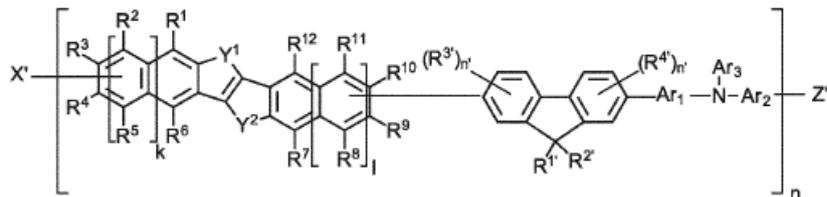
Y¹ e Y² son independientemente S o Se; k es 0 o 1; l es 0 o 1; n' es 0, 1, 2 o 3;

- en donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², que pueden ser iguales o diferentes, representa independientemente hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alqueno C₂-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alquino C₂-C₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo cicloalquilo C₃-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo arilo C₆-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo heterocíclico C₁-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo C₁-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxi C₁-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ariloxi C₆-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alquilariloxi C₇-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxycarbonilo C₂-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ariloxycarbonilo C₇-C₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ciano (-CN); un grupo carbamoilo (-C(=O)NR¹⁵R¹⁶); un grupo carbonilo (-C(=O)-R¹⁷); un grupo carboxilo (-CO₂R¹⁸) un grupo cianato (-OCN); un grupo isociano (-NC); un grupo isocianato (-NCO); un grupo tiocianato (-SCN) o un grupo tioisocianato (-NCS); un grupo amino opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo nitro; un grupo CF₃; un grupo halo (Cl, Br, F, I); -SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; un grupo sililo opcionalmente sustituido;

- en donde al menos dos de R¹, R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰, y R¹², son un enlace, representado por —* a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A), (B), o (C); y en donde cada R¹, R², R³ y R⁴, cada uno de los cuales puede ser igual o diferente se selecciona del mismo grupo que R¹, R², R³, R⁴ ya definidos más arriba para el monómero (A) y para el grupo monomérico (A), —* representa un enlace a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A), (B) o (C)

en donde Ar₁, Ar₂ y Ar₃, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno representa independientemente, un grupo aromático C₆₋₄₀ opcionalmente sustituido (mononuclear o polinuclear), en donde preferentemente al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es sustituido con al menos un grupo polar o grupos polarizantes y para el grupo monomérico (C), —* representa un enlace a otra unidad monomérica que tiene la Fórmula (A), (B) o (C).

2. Un PAHC de acuerdo a la reivindicación 1, que tiene la estructura generalizada de Fórmula (1)



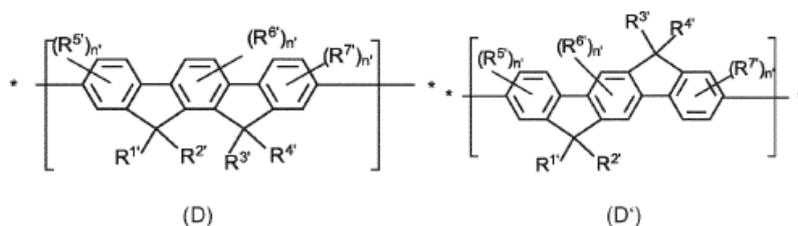
Fórmula (1)

5 en donde n es el número de unidades de repetición en el polímero, y X' y Z' independientemente se seleccionan de grupos halógeno o grupos boronato cíclico.

3. Un PAHC de acuerdo a la reivindicación 1 o reivindicación 2, que comprende al menos 10 % en peso, preferentemente 15-30% (del total de todas las unidades monoméricas (A), (B) y (C) en el copolímero o composición) de la unidad monomérica (A), al menos 40 % en peso, preferentemente 50-85 % en peso, de la unidad monomérica (B), y al menos 15% en peso, preferentemente 20-50% de la unidad monomérica (C).

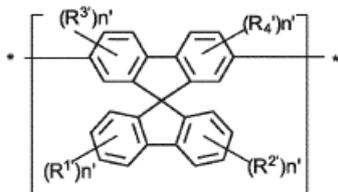
10 4. Un PAHC de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde Ar₁, Ar₂ y Ar₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo aromático C6-20 opcionalmente sustituido (mononuclear o polinuclear), en donde al menos uno de Ar₁, Ar₂ y Ar₃ es sustituido con uno o más grupos polares o polarizantes, preferentemente en donde Ar₁, Ar₂ y Ar₃ son todos fenilo, que puede estar sustituido independientemente con 1 o 2 grupos seleccionados del grupo que consiste en metoxi, ciano alquilo C₁₋₄, CN, grupos ciano sustituidos, y mezclas de los mismos, y el número de unidades de repetición en el copolímero es preferentemente 1 a 10.

5. Un PAHC de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, que además comprende una o más unidades monoméricas (D), (D') y/o (E):



(D)

(D')



(E)

20 en donde cada R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'} y R^{7'}, cada uno de los cuales puede ser igual o diferente se selecciona del mismo grupo que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, según lo definido en la reivindicación 1;

en donde n' = 1 a 3; y

en donde el monómero (A) está presente en una cantidad de al menos 10 % en peso; el monómero (D), (D') y/o (E) está presente en una cantidad de 20-60 % en peso, y al menos 15% en peso, preferentemente 20-50% de una unidad monomérica que tiene la Fórmula (C).

25 6. Un PAHC de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde k = l = 0 o 1, preferentemente en donde k = 0 y l = 0.

7. Un PAHC de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde los copolímeros tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de entre 500 y 100000.

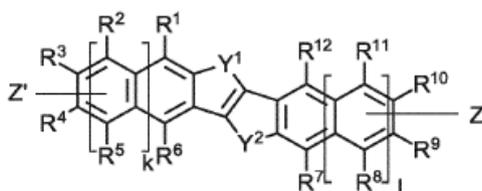
30 8. Un PAHC de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde los copolímeros son copolímeros aleatorios semiconductores que tienen una permitividad a 1000 Hz mayor que 1,5, preferentemente entre 3,4 y 8.

9. Un PAHC de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde R¹, R³, R⁶, R⁷, R⁹ y R¹² son hidrógeno.

10. Un PAHC de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, en donde uno o más grupo/s polar/es o polarizante/s se selecciona/n independientemente del grupo que consiste en grupo nitro, grupo alquilo C₁₋₄₀ sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrito, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo alcoxi C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrito, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; grupo ácido carboxílico C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrito, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; Éster de ácido carboxílico C₂₋₄₀ opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrito, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrito, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; éster de ácido sulfónico opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrito, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; y un grupo amino opcionalmente sustituido con un grupo nitro, un grupo nitrito, un grupo cianato, un grupo isocianato, un grupo tiocianato o un grupo tioisocianato; y combinaciones de los mismos.

11. Una composición semiconductor orgánica que comprende un PAHC de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, que además comprende una molécula de poliaceno policristalino no polimerizado, en donde el PAHC tiene una permitividad a 1000Hz de entre 3,4 y 8,0, preferentemente de entre 3,4 y 4,5.

12. Una composición semiconductor orgánica que comprende un PAHC de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y una molécula de BXB no polimerizado, preferentemente una molécula de BXB que tiene la Fórmula (5):



Fórmula (5)

en donde el PAHC tiene una permitividad a 1000Hz de entre 3,4 y 8,0, preferentemente entre 3,4 y 4,5, y en donde k es 0 o 1; l es 0 o 1; en donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹², que pueden ser iguales o diferentes, representa independientemente hidrógeno; un grupo alquilo C₁₋₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alqueno C₂₋₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo alquino C₂₋₄₀ sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado; un grupo cicloalquilo opcionalmente sustituido C₃₋₄₀; un grupo arilo opcionalmente sustituido C₆₋₄₀; un grupo heterocíclico C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo heteroarilo C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcoxi C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo arilo C₆₋₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alquilarilo C₇₋₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo alcocarbonilo C₂₋₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ariloxycarbonilo C₇₋₄₀ opcionalmente sustituido; un grupo ciano (-CN); un grupo carbamoilo (-C(=O)NR¹⁵R¹⁶); un grupo carbonilo (-C(=O)-R¹⁷); un grupo carboxilo (-CO₂R¹⁸) un grupo cianato (-OCN); un grupo isociano (-NC); un grupo isocianato (-NCO); un grupo tiocianato (-SCN) o un grupo tioisocianato (-NCS); un grupo amino opcionalmente sustituido; un grupo hidroxilo; un grupo nitro; un grupo CF₃; un grupo halo (Cl, Br, F, I); -SR¹⁹; -SO₃H; -SO₂R²⁰; -SF₅; un grupo sililo opcionalmente sustituido, y en donde Z' es un halógeno, un boronato cíclico, o tiene el mismo significado que R¹.

13. Una composición semiconductor orgánica de acuerdo a las reivindicaciones 11 o 12 en donde la composición tiene una permitividad a 1000 Hz de entre 3 y 6,5.

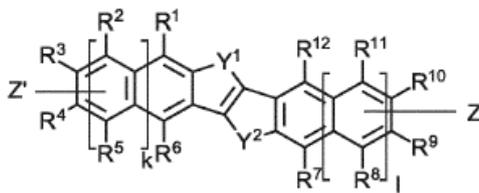
14. Una composición semiconductor orgánica de acuerdo a la reivindicación 13, que además comprende un aglutinante orgánico, en donde el aglutinante orgánico tiene una permitividad a 1000 Hz de entre 3,4 y 8, preferentemente entre 4 y 6,5.

15. Una capa semiconductor orgánica o una tinta que comprende un PAHC o una composición semiconductor orgánica de acuerdo a cualquier reivindicación precedente.

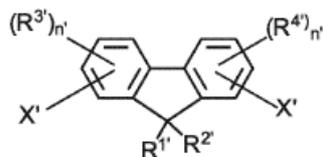
16. Un dispositivo electrónico que comprende un PAHC, una composición semiconductor orgánica o una capa semiconductor de acuerdo a cualquier reivindicación precedente, preferentemente seleccionada de transistores de película delgada orgánica (OTFT), diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), fotodetectores, celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV), sensores, láseres, elementos de memoria y circuitos lógicos.

17. Un proceso para producir un copolímero aleatorio de hidrocarburo aromático policíclico (PAHC) que comprende polimerizar una composición que contiene al menos un monómero de BXB seleccionado de la estructura A', al menos un monómero seleccionado de la estructura B' y al menos un monómero seleccionado de la

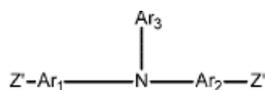
estructura C'.



Estructura A'



Estructura B'



Estructura C'

5

10 en donde cada uno de los grupos R¹-R¹², grupos R^{1'}-R^{4'}, Ar₁, Ar₂ y Ar₃, Y¹ y Y², k, l y n' son como se define en cualquier reivindicación precedente; en donde X' es un grupo boronato cíclico; y en donde Z' es un átomo de halógeno.

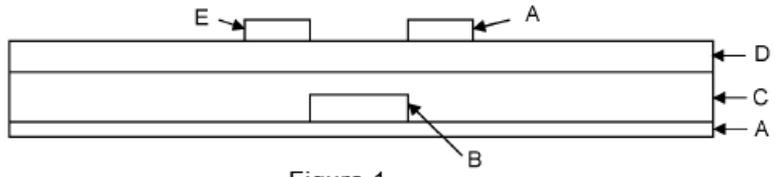


Figura 1

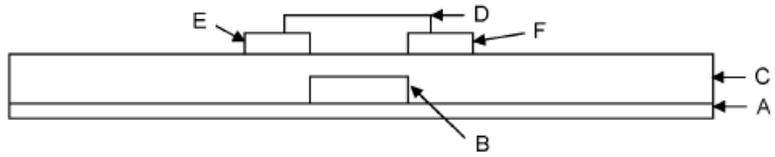


Figura 2

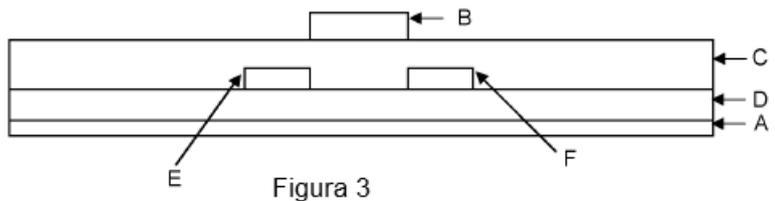


Figura 3

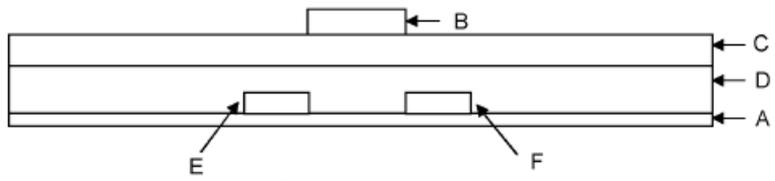


Figura 4