

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-524703

(P2009-524703A)

(43) 公表日 平成21年7月2日 (2009. 7. 2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/12 (2006.01)	C08G 61/12	2H068
G03G 5/06 (2006.01)	G03G 5/06 315C	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	4J032
H01L 51/00 (2006.01)	H01L 29/28 100Z	
H01L 51/30 (2006.01)	H01L 29/28 250G	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-546697 (P2008-546697)
 (86) (22) 出願日 平成18年11月22日 (2006. 11. 22)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年8月15日 (2008. 8. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2006/054377
 (87) 国際公開番号 W02007/072240
 (87) 国際公開日 平成19年6月28日 (2007. 6. 28)
 (31) 優先権主張番号 05112480.8
 (32) 優先日 平成17年12月20日 (2005. 12. 20)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

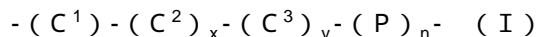
(71) 出願人 590000248
 コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ
 オランダ国 5621 ベーアー アイン
 ドーフェン フルーネヴァウツウェッハ
 1
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子カルバゾール化合物

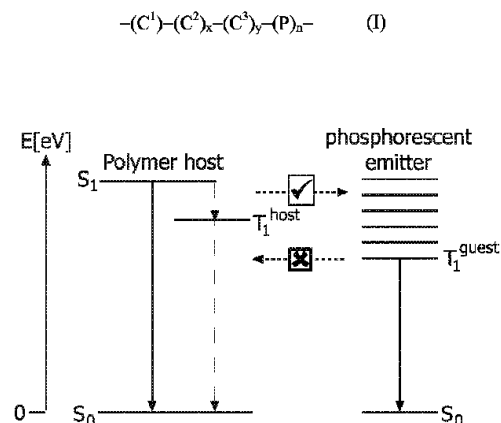
(57) 【要約】

化学式 (I) のモノマーユニットを有する高分子カルバゾール化合物が開示され、



式中、x および y は 0 または 1 であり、n は以上 0 または 0 よりも大きい整数であり、P はフェニル基を示し、C¹、C² および C³ はカルバゾール基を示す。ビフェニル構造上で三重項波動関数が局在化する。二つのカルバゾールユニットが結合しているポリマー骨格中にねじれを導入することで、三重項エネルギーは増加する。置換基、例えばメトキシまたは 3、7 - ジメチルオクチルオキシ、によってねじれが導入された。高分子カルバゾール化合物は半導体材料として使用してもよい。半導体材料はルミネセント発光材に対するホストマトリックスとして使用してもよい。

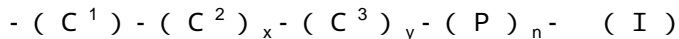
【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) のモノマーユニットを有する高分子カルバゾール化合物。



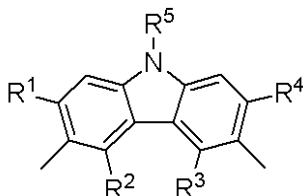
(式中、

x および y は 0 または 1 であり、

n は 0 または 0 よりも大きい整数であり、

C¹ は次式 (I I) の化合物であり、

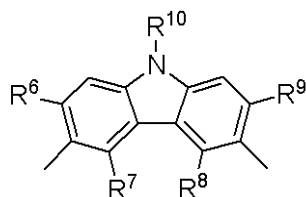
【化 1】



(I I)

C² は次式 (I I I) の化合物であり、

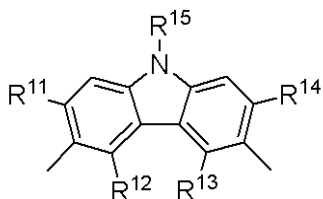
【化 2】



(I I I)

C³ は次式 (I V) の化合物であり、

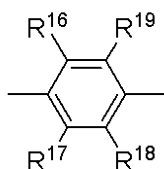
【化 3】



(I V)

P は次式 (V) の化合物であり、

【化 4】



(V)

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸ および R¹⁹ は H または -OR⁴¹、-OR⁴²、-SR⁴¹、-SR⁴²、-NR⁴¹R⁴⁵、および -NR⁴²R⁴⁵ から成るグループから選択された一つの置換基でもよく、

R⁵、R¹⁰、および R¹⁵ はそれぞれの出現毎に同一または異り、R⁴¹ または R⁴² から選択されてもよく、

R⁴¹ は炭素数 10 ~ 20 の環式または非環式で直鎖または分岐アルキルであり、-O-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-S-、第二級窒素、第三級窒素、第四級窒素

10

20

30

40

50

、 $-C R^{45} = C R^{46} -$ 、 $-C - C -$ 、 $-C(=O) -$ 、 $-C(=O) N R^{45} -$ 、 $-N R^{45} C(=O) -$ 、 $-S(=O) -$ 、 $-S(=O)_2 -$ 、または $-X^6 -$ で一回以上分断されていてもよく、および/または一回以上 R^{42} 、 R^{57} 、または R^{58} で置換されたものであってもよく、

R^{42} は炭素数5～30のアリールであり、一つ以上の芳香族炭素原子はN、OまたはSで置換されていてもよく、一つ以上の芳香族炭素原子は R^{41} 、 R^{57} 、または R^{58} 基を有していてもよく、

R^{57} は、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CSN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-PO_2$ 、 $-PH_2$ 、 $-SH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、または $-I$ であり、

R^{58} は、 $-C(=O) R^{45}$ 、 $-C(=O) O R^{45}$ 、 $-C(=O) N R^{45} R^{46}$ 、 $-N H R^{45}$ 、 $-N R^{45} R^{46}$ 、 $-N^{(+)} R^{45} R^{46} R^{47}$ 、 $-NC(=O) R^{45}$ 、 $-OR^{45}$ 、 $-OC(=O) R^{45}$ 、 $-SR^{45}$ 、 $-S(=O) R^{45}$ 、または $-S(=O)_2 R^{45}$ であり、

R^{45} 、 R^{46} 、および R^{47} はそれぞれの出現毎に同一または異なる、H、 R^{41} 、または R^{42} であり、

X^6 は炭素数4～30のアリーレンであり、一つ以上の芳香族炭素原子はN、OまたはSで置換されていてもよく、一つ以上の芳香族炭素原子は R^{41} 、 R^{57} 、または R^{58} 基を有していてもよく、

xが0であり、yが0であり、およびnが1以上である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^{16}, \text{および} R^{17}]$ および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}, R^{18}, \text{および} R^{19}]$ は一つの前記置換基であり、

xが0であり、yが1であり、およびnが0である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^{11}, \text{および} R^{12}]$ は一つの前記置換基であり、

xが0であり、yが1であり、およびnが1である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^{11}, \text{および} R^{12}]$ および少なくとも一つの $[R^{13}, R^{14}, R^{16}, \text{および} R^{17}]$ および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}, R^{18}, \text{および} R^{19}]$ は一つの前記置換基であり、

xが1であり、yが0であり、およびnが0である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^6, \text{および} R^7]$ は一つの前記置換基であり、

xが1であり、yが0であり、およびnが1以上である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^6, \text{および} R^7]$ および少なくとも一つの $[R^8, R^9, R^{16}, \text{および} R^{17}]$ および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}, R^{18}, \text{および} R^{19}]$ は一つの前記置換基であり、

xが1であり、yが1であり、およびnが0である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^6, \text{および} R^7]$ および少なくとも一つの $[R^8, R^9, R^{11}, \text{および} R^{12}]$ は一つの前記置換基あり、

xが1であり、yが1であり、およびnが1である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^6, \text{および} R^7]$ および少なくとも一つの $[R^8, R^9, R^{11}, \text{および} R^{12}]$ および少なくとも一つの $[R^{13}, R^{14}, R^{16}, \text{および} R^{17}]$ および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}, R^{18}, \text{および} R^{19}]$ は一つの前記置換基である。)

【請求項2】

請求項1に記載の高分子カルバゾール化合物であって、式中、

xが0であり、yが0であり、およびnが1である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}]$ は一つの前記置換基であり、

xが0であり、yが1であり、およびnが0である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^{11}, R^{12}]$ は一つの前記置換基であり、

xが0であり、yが1であり、およびnが1である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^{11}, R^{12}]$ 、および少な

10

20

30

40

50

くとも一つの $[R^{13}, R^{14}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}]$ は一つの前記置換基であり、

x が 1 であり、y が 0 であり、および n が 0 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^6, R^7]$ は一つの前記置換基であり、

x が 1 であり、y が 0 であり、および n = 1 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^6, R^7]$ 、および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{18}, R^{19}]$ は一つの前記置換基であり、

x が 1 であり、y が 1 であり、および n が 0 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^{11}, R^{12}]$ 、および少なくとも一つの $[R^6, R^7, R^8, R^9]$ は一つの前記置換基であり、

x が 1 であり、y が 1 であり、および n = 1 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^6, R^7]$ 、および少なくとも一つの $[R^8, R^9]$ 、および少なくとも一つの $[R^{11}, R^{12}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{13}, R^{14}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}]$ は一つの前記置換基である化合物。

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載の高分子カルバゾール化合物であって、

式中、x は 1 であり、y は 0 であり、n は 1 であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{17} および R^{19} のそれぞれは H であり、 R^4 、 R^6 、 R^{16} および R^{18} のそれぞれは $-OR^{41}$ であり、 R^5 および R^{10} のそれぞれは R^{41} である化合物。

20

【請求項 4】

請求項 1 に記載の高分子カルバゾール化合物であって、

式中、x は 1 であり、y は 1 であり、n は 0 であり、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} のそれぞれは H であり、 R^1 、 R^4 、 R^9 、 R^{11} のそれぞれは $-OR^{41}$ であり、 R^5 、 R^{10} および R^{15} のそれぞれは R^{41} である化合物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の高分子カルバゾール化合物であって、

式中、x は 1 であり、y は 1 であり、n は 0 であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} のそれぞれは H であり、 R^4 、 R^6 、 R^{11} 、および R^{14} のそれぞれは $-OR^{41}$ であり、 R^5 、 R^{10} および R^{15} のそれぞれは R^{41} である化合物。

30

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載の高分子カルバゾール化合物であって、

式中、 $-OR^{41}$ はメトキシ ($-OCH_3$ 、MeO) である化合物。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載の高分子カルバゾール化合物であって、

式中、 $-OR^{41}$ は化学式 $-OC_{10}H_{21}$ の直鎖または分岐アルコキシ鎖である化合物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の高分子カルバゾール化合物であって、

式中、前記化学式 $-OC_{10}H_{21}$ の直鎖または分岐アルコキシ鎖は 3、7 - ジメチルオクチルオキシである化合物。

40

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 の何れか一項に記載の高分子カルバゾールであって、

式中、 R^{41} は化学式 $-C_{10}H_{21}$ の直鎖または分岐アルキル鎖である化合物。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の高分子カルバゾール化合物であって、

式中、前記化学式 $-C_{10}H_{21}$ の直鎖または分岐アルキル鎖は 3、7 - ジメチルオクチルである化合物。

【請求項 11】

50

請求項 1 乃至 10 の何れか一項に記載の高分子カルバゾール化合物を有する半導体材料。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の半導体材料を有するエレクトロルミネッセントデバイス。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のエレクトロルミネッセントデバイスであって、
前記半導体材料はルミネッセント発光材と組み合わせる。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 10 の何れか一項に記載の高分子カルバゾール化合物の合成方法。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 10 の何れか一項に記載の高分子カルバゾール化合物の半導体材料としての使用。

【請求項 16】

請求項 1 乃至 10 の何れか一項に記載の高分子カルバゾール化合物のルミネッセント発光材に対するホストマトリックスとしての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子カルバゾール化合物、この種の高分子カルバゾール化合物を有する半導体材料、およびこの種の半導体材料を有するエレクトロルミネッセントデバイスに関する。この半導体材料はルミネッセント発光材と組み合わせてもよい。

【0002】

本発明は、半導体材料としてのこの種の化合物の使用ばかりではなく、この種の高分子カルバゾール化合物を生成するプロセスにも関する。半導体材料はルミネッセント発光材に対するホストマトリックスとして使用してもよい。

【背景技術】

【0003】

有機発光ダイオード（OLED）では、電流から光への変換効率は、電子および正孔の再結合効率、および発光化合物の発光量子効率に依存する。最先端技術のデバイスでは、再結合効率は一に近く、すなわち注入された電荷キャリアのほとんど全てがデバイス中で再結合する。この種の再結合で生じた励起状態は一重項状態または三重項状態の何れかになり得る。一重項および三重項という用語は電荷キャリアのスピンモーメントが相互に向き合う配向を示す。

【0004】

室温における大多数の有機材料では、小分子および高分子の両方において、最低励起一重項状態からのみ光を放出する。このプロセスは蛍光と呼ばれている。ほんのわずかの分子が最低励起三重項状態から光を放出する。このプロセスはリン光と呼ばれている。従って、従来の OLED では、発光は励起分子の蛍光による。

【0005】

量子スピン状態によれば、電子および正孔の再結合の 25% は一重項励起状態を形成することになり、一方 75% は三重項励起状態を形成する。従って、従来の OLED では内部量子効率は 25% に制限される。これは従来の OLED デバイスに加えられる電力の 75% は光を発生するためには使用されないことを意味する。これは、特に自動車用途で考えてみると、容認できないほど高率でエネルギーが無駄になっている。

【0006】

OLED で形成されるすべての励起状態を光の生成のために使用する明快な方法は、発光層でリン光放出材（三重項発光材またはリン光性金属錯体とも名付けられている）を導入することである（Baldon、M. A. による Nature 1998、395、151）。これらの放出材では、発光層で形成される三重項および一重項励起の両方を利用するので、すべての励起状態を発光のために使用する。結果として、デバイス効率は著しく向上す

10

20

30

40

50

る。

【0007】

リン光放出材に使用可能な化合物の種類は重金属錯体である。重金属原子が存在すると、この種の錯体の励起状態は一重項 - 三重項特性が混合したものとなる（いわゆる重原子効果によって）。原理上は、この種の重金属錯体のどの励起状態も光を放出する可能性がある（もちろん、励起状態から無放射減衰する可能性は常にあるので全ての励起状態が光を放出するわけではない）。励起状態は（電子と正孔が順にトラッピングして）重金属錯体上に直接形成されてもよいし、ホストの励起状態からエネルギー遷移を経由して形成されてもよい。ホストの一重項および三重項励起状態の両方から（双極子 双極子相互作用または交換相互作用経由で）重金属錯体へのエネルギー遷移が可能である。

10

【0008】

リン光放出材は通常ホスト化合物中に分散される。ホスト化合物（小分子または高分子のいずれかからなる）はリン光放出材の固体マトリックスとしての役目を果たす。ホスト化合物は、通常、電荷キャリアを輸送する働きを可能とする（半）導体材料である。

【0009】

小分子に基づく高効率OLED（smOLED）は、ホスト材料に分散したリン光放出材を利用し、ホストおよびリン光放出材の組み合わせは蒸着で多層構造中の一層に適用される。このような系はsmOLEDでは周知であるが、（共役）ポリマーに基づくOLED（PLED）ではあまり知られていない。

【0010】

PLEDにおけるリン光放出材を広く利用することを妨げる主な問題は、好適なホストポリマーがあまりないということであり、特に高エネルギーリン光放出材（すなわち緑色および青色）に好適なホストポリマーがないということである。

20

【0011】

リン光放出材に対するホスト化合物では、ホストの三重項エネルギーがリン光放出材の三重項エネルギーよりも高くなければならないという重要な条件を満たさなければならない。リン光放出材から効率的なリン光を提供するためには、ホストの最低励起三重項状態がリン光放出材の最低放出状態よりもエネルギーが高くなければならない（図1参照）。エネルギーは系の最低励起状態上に常に存在する（遷移する）ものであることからこの要件が生じる。リン光放出材での発光が求められるので、最低励起状態はホスト化合物ではなくリン光放出材になければならない。

30

【0012】

図1では、一重項基底状態を S_0 で示す。すべての励起状態準位のエネルギーは、基底状態のエネルギーに対する相対値で示されている。ポリマーホストに対しては、最低励起一重項（ S_1 ）および三重項（ T_1^{host} ）準位のみを示す。リン光放出材に対しては、多くの異なる種類の励起三重項準位を示し、最低励起三重項準位は T_1^{guest} で示す。実線矢印は放射過程を示し、一方破線矢印は非放射過程を示す。水平破線矢印はエネルギー遷移過程を示す。この特別な状態では、励起状態エネルギーはポリマーからリン光放出材へ遷移可能である、しかし逆の場合も同じではない。リン光放出材の最低励起状態のエネルギーが、ホストポリマーの最低励起状態のエネルギーよりも低ければ、リン光放出材はホストポリマーからの一重項および三重項励起子の両方を利用することが可能となるので、有機発光ダイオードの効率は100%に高まる。

40

【0013】

ポリマーOLEDに対するホスト材料としてのカルバゾールに基づく化合物は公知である（特許文献1）。これらのカルバゾール誘導体の最低励起三重項状態のエネルギーは、赤色または緑色リン光放出材に対応するには十分高い。この種のカルバゾールベース（コ）ポリマーに由来する化合物では最大2.6 eVまでの三重項エネルギーを有している。多くの用途のためには明らかに青色が必要である。そのためには、エネルギーが2.6 eVよりも高い三重項を有するホストポリマーが必要である。青色リン光放出材のホストとなるためには、ホストポリマーの三重項エネルギーは少なくとも2.725 eVでなけれ

50

ばならない。このことが、ホストの適用範囲を 455 nm (2 . 7 2 5 e V) 青色光を放出するリン光放出材に広げる。

【 0 0 1 4 】

このように、高エネルギー（すなわち青色）リン光放出材用の新しいホストポリマー材料に対する継続した要求が存在する。

【 0 0 1 5 】

【特許文献 1】国際公開第 2 0 0 4 / 0 5 5 1 2 9 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、高エネルギーリン光放出材用の改良されたホストポリマー材料を必要とする要求を満たすことである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

この目的は化学式 (I) のモノマーユニットを有する高分子カルバゾール化合物によって達成される。

【 0 0 1 8 】

$-(C^1)-(C^2)_x-(C^3)_y-(P)_n-$ (I)

式中、

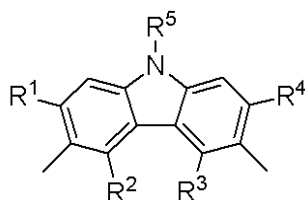
x および y は 0 または 1 であり、

n は 0 または 0 よりも大きい整数であり、

C¹ は次式 (I I) の化合物であり

【 0 0 1 9 】

【化 1】

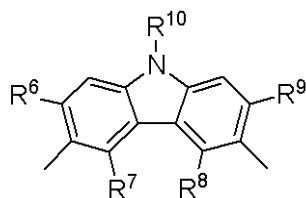


(I I)

C² は次式 (I I I) の化合物であり、

【 0 0 2 0 】

【化 2】

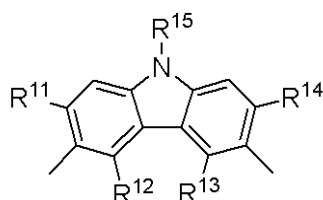


(I I I)

C³ は次式 (I V) の化合物であり、

【 0 0 2 1 】

【化 3】



10

20

30

40

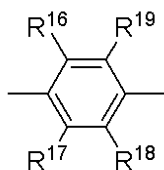
50

(IV)

Pは次式(V)の化合物であり、

【0022】

【化4】



(V)

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} はHまたは $-OR^{41}$ 、 $-OR^{42}$ 、 $-SR^{41}$ 、 $-SR^{42}$ 、 $-NR^{41}R^{45}$ 、および $-NR^{42}R^{45}$ から成るグループから選択された置換基でもよい。

R^5 、 R^{10} 、および R^{15} はそれぞれの出現毎に同一または異り、 R^{41} または R^{42} から選択されてもよく、

R^{41} は炭素数1～20の環式または非環式で直鎖または分岐アルキルであり、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-S-$ 、第二級窒素、第三級窒素、第四級窒素、 $-CR^{45}=CR^{46}-$ 、 $-CC-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)NR^{45}-$ 、 $-NR^{45}C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、または $-X^6-$ で一回以上分断されていてもよく、および/または一回以上 R^{42} 、 R^{57} 、または R^{58} で置換されたものであってもよく、

R^{42} は炭素数5～30のアリールであり、一つ以上の芳香族炭素原子はN、OまたはSで置換されていてもよく、一つ以上の芳香族炭素原子は R^{41} 、 R^{57} 、または R^{58} 基を有していてもよく、

R^{57} は、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CSN$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OH$ 、 $-F$ 、 $-PO_2$ 、 $-PH_2$ 、 $-SH$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、または $-I$ であり、

R^{58} は、 $-C(=O)R^{45}$ 、 $-C(=O)OR^{45}$ 、 $-C(=O)NR^{45}R^{46}$ 、 $-NHR^{45}$ 、 $-NR^{45}R^{46}$ 、 $-N^{(+)}R^{45}R^{46}R^{47}$ 、 $-NC(=O)R^{45}$ 、 $-OR^{45}$ 、 $-OC(=O)R^{45}$ 、 $-SR^{45}$ 、 $-S(=O)R^{45}$ 、または $-S(=O)_2R^{45}$ であり、

R^{45} 、 R^{46} 、および R^{47} はそれぞれの出現毎に同一または異なる、H、 R^{41} 、または R^{42} であり、

X^6 は炭素数4～30のアリーレンであり、一つ以上の芳香族炭素原子はN、OまたはSで置換されていてもよく、一つ以上の芳香族炭素原子は R^{41} 、 R^{57} 、または R^{58} 基を有していてもよく、

xが0であり、yが0であり、およびnが1以上である場合には、

少なくとも一つの $[R^3$ 、 R^4 、 R^{16} 、および $R^{17}]$ および少なくとも一つの $[R^{16}$ 、 R^{17} 、 R^{18} 、および $R^{19}]$ は一つの前記置換基であり、

xが0であり、yが1であり、およびnが0である場合には、

少なくとも一つの $[R^3$ 、 R^4 、 R^{11} 、および $R^{12}]$ は一つの前記置換基であり、

xが0であり、yが1であり、およびnが1以上である場合には、

少なくとも一つの $[R^3$ 、 R^4 、 R^{11} 、および $R^{12}]$ および少なくとも一つの $[R^{13}$ 、 R^{14} 、 R^{16} 、および $R^{17}]$ および少なくとも一つの $[R^{16}$ 、 R^{17} 、 R^{18} 、および $R^{19}]$ は一つの前記置換基であり、

xが1であり、yが0であり、およびnが0である場合には、

少なくとも一つの $[R^3$ 、 R^4 、 R^6 、および $R^7]$ は一つの前記置換基であり、

xが1であり、yが0であり、およびnが1以上である場合には、

少なくとも一つの $[R^3$ 、 R^4 、 R^6 、および $R^7]$ および少なくとも一つの $[R^8$ 、 R^9 、 R^{16} 、および $R^{17}]$ および少なくとも一つの $[R^{16}$ 、 R^{17} 、 R^{18} 、および $R^{19}]$ は一つの前記置換基であり、

10

20

30

40

50

x が 1 であり、y が 1 であり、および n が 0 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^6, \text{および } R^7]$ および少なくとも一つの $[R^8, R^9, R^{11}, \text{および } R^{12}]$ は一つの前記置換基あり、

x が 1 であり、y が 1 であり、および n = 1 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4, R^6, \text{および } R^7]$ および少なくとも一つの $[R^8, R^9, R^{11}, \text{および } R^{12}]$ および少なくとも一つの $[R^{13}, R^{14}, R^{16}, \text{および } R^{17}]$ および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}, R^{18}, \text{および } R^{19}]$ は一つの前記置換基である。

特に、

x が 0 であり、y が 0 であり、および n = 1 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}]$ は一つの前記置換基であり、

x が 0 であり、y が 1 であり、および n が 0 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^{11}, R^{12}]$ は一つの前記置換基であり、

x が 0 であり、y が 1 であり、および n = 1 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^{11}, R^{12}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{13}, R^{14}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}]$ は一つの前記置換基であり、

x が 1 であり、y が 0 であり、および n が 0 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^6, R^7]$ は一つの前記置換基であり、

x が 1 であり、y が 0 であり、および n = 1 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^6, R^7]$ 、および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{18}, R^{19}]$ は一つの前記置換基であり、

x が 1 であり、y が 1 であり、および n が 0 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^{11}, R^{12}]$ 、および少なくとも一つの $[R^6, R^7, R^8, R^9]$ は一つの前記置換基であり、

x が 1 であり、y が 1 であり、および n = 1 である場合には、

少なくとも一つの $[R^3, R^4]$ 、および少なくとも一つの $[R^6, R^7]$ 、および少なくとも一つの $[R^8, R^9]$ 、および少なくとも一つの $[R^{11}, R^{12}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{13}, R^{14}]$ 、および少なくとも一つの $[R^{16}, R^{17}]$ は一つの前記置換基である。

【0023】

これらの特別な位置に置換基を導入することで、二つのユニット（カルバゾールまたはフェニルのどちらか）が結合している場所にあるポリマー骨格内にねじれが発生した。このため、三重項波動関数が局在化し、三重項エネルギーが大きくなった。これにより、これらの化合物は、高エネルギー（すなわち、青色）リン光放出材用のホストポリマー材料として機能するのに優れる。

【0024】

本発明による好ましい高分子カルバゾール化合物では、x は 1 であり；y は 0 であり；n は 1 であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{17} 、および R^{19} のそれぞれは H であり、 R^4 、 R^6 、 R^{16} および R^{18} のそれぞれは $-OR^{41}$ 、であり、 R^5 および R^{10} のそれぞれは R^{41} である（NK 938 に相当する、下記参照）。

【0025】

本発明による他の好ましい高分子カルバゾール化合物では、x は 1 であり；y は 1 であり；n は 0 であり； R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} のそれぞれは H であり、； R^1 、 R^4 、 R^9 、 R^{11} 、のそれぞれは $-OR^{41}$ であり、 R^5 、 R^{10} および R^{15} のそれぞれは R^{41} である（NK 921 に相当する、下記参照）。

【0026】

10

20

30

40

50

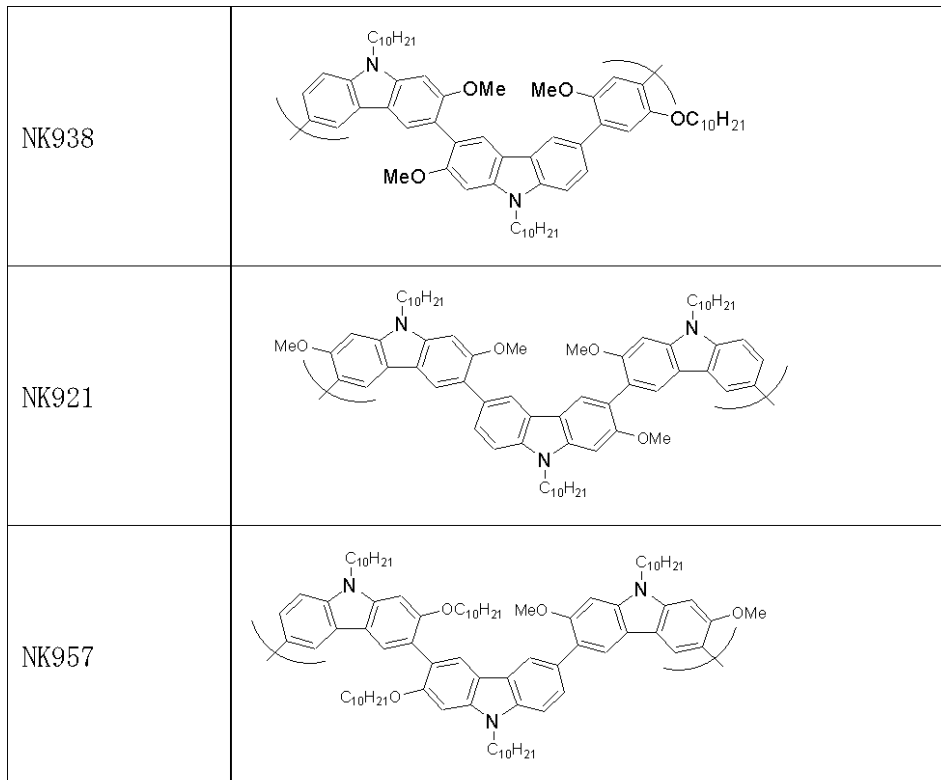
本発明による他の好ましい高分子カルバゾール化合物では、 x は 1 であり； y は 1 であり； n は 0 であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、のそれぞれは H であり、； R^4 、 R^6 、 R^{11} 、および R^{14} のそれぞれは $-OR^{41}$ 、であり、 R^5 、 R^{10} および R^{15} のそれぞれは R^{41} である（NK 9 5 7 に相当する、下記参照）。

$-OR^{41}$ は、例えばメトキシ（ $-OCH_3$ 、 MeO ）または化学式 $-OC_{10}H_{21}$ の直鎖または分岐のアルコキシ鎖（例を挙げると 3、7 - ジメチルオクチルオキシ）であってもよい。 R^{41} は、例えば化学式 $-C_{10}H_{21}$ の直鎖または分岐のアルキル鎖（例を挙げると 3、7 - ジメチルオクチル）であってもよい。

【0027】

本発明の好ましい高分子カルバゾール化合物は、下記の化学式 NK 9 3 8、NK 9 2 1 および NK 9 5 7 のモノマーユニットを有する。

【化 5】



10

20

30

【0028】

本発明は、上で定義した高分子カルバゾール化合物を含む半導体材料ばかりではなく、この種の半導体材料を含むエレクトロルミネッセントデバイスにも関する。半導体材料はルミネッセント発光材と組み合わせてもよい。

【0029】

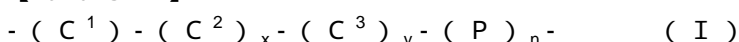
更に、本発明は、上で定義した高分子カルバゾール化合物の合成方法、およびこの種の高分子カルバゾール化合物を半導体材料として使用することに関する。特に、上述した高分子カルバゾール化合物は、ルミネッセント発光材のためのホストマトリックスとして使用するには好適である。

40

【0030】

本発明につながる研究において、発明者達はとても予想外な青色リン光放出材のホストに好適なカルバゾールポリマーの新しいグループを発見した。このカルバゾールポリマーは化学式（I）のモノマーユニットを有する。

【0031】



式中、 x および y は 0 または 1 であり、 n は 0 以上の整数である。 P はフェニル基を示し

50

、 C^1 、 C^2 および C^3 はカルバゾールユニットを示す。二つのカルバゾールユニットが結合している場所であるポリマー骨格中にねじれを導入することでビフェニル構造における三重項波動関数は局在化し、それによって三重項エネルギーは増加した。置換基（例えばメトキシまたは3、7-ジメチルオクチルオキシ）によってねじれが導入された。高分子カルバゾール化合物は半導体材料として使用してもよい。半導体材料はルミネッセント発光材に対するホストマトリックスとして使用してもよい。

【0032】

上述したように、ホストポリマーがリン光消光剤として働かないために、ポリマーには、三重項エネルギーがリン光放出材のエネルギーよりも大きいことが要求される。赤色リン光放出材に対しては、この条件はすでに達成されているが、緑色および特に青色リン光放出材にとってはこの条件を達成することがとても難しい。それ故に、本発明の重要な点は、大きな三重項エネルギーギャップと好適な電荷輸送準位とを組み合わせることのできるポリマーを提供することである。

10

【0033】

ホスト化合物の三重項エネルギーの増加を可能にするには、カルバゾールポリマーの基本構成要素に三重項波動関数を局在化させることに注目しなければならない。通常、三重項波動関数を非局在化させるほど、三重項エネルギーは小さくなる。従って、戦略としてはカルバゾールポリマー基本構成要素の小さな部分に三重項波動関数を局在化させることになる。

【0034】

20

ポリフェニル分子に注目することで問題に対する見識を得る事が可能になる。ポリフェニル分子では、フェニル基の数が増加すると三重項エネルギーが小さくなる。ベンゼンからビフェニルまたはp-テルフェニルまでは、三重項エネルギーは、3.65 eVから2.84 eVまたは2.55 eVまでそれぞれ小さくなる。しかしながら、ビフェニルからm-テルフェニルまでは、三重項エネルギーほとんど変化しない（ビフェニルでは2.84 eVであり、m-テルフェニルでは2.81 eVである。）（Birks, J. B. 芳香族化合物の光物理学; John Wiley & Sons: New York, 1970）。

【発明の効果】

【0035】

従って、これらの化合物は高エネルギー（すなわち青色）リン光放出材用のホストポリマー材料として素晴らしい機能を有する。

30


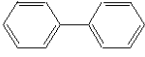
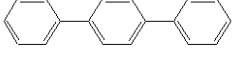
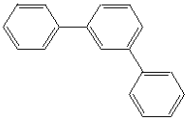
【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

表 1

様々なポリフェニル分子の三重項エネルギー (T_1)

【表 1】

名称	構造	T_1 [eV]
ベンゼン		3.65
ビフェニル		2.84
p-テルフェニル		2.55
m-テルフェニル		2.81

10

【0037】

20

これは、ポリ(p-フェニル)分子では共役系は最長分子軸に沿って非局在化し、m-ポリフェニル分子では全てのビフェニル構造の構成で三重項状態が局在化するというを示したポリフェニル分子に関する研究と一致した(Higuchi、J.らJ. Phys. Chem. A 2001、105、6084；およびHiguchi、J.らJ. Phys. Chem. A 2002、106、8609)。

【0038】

この点において、フルオレンおよびカルバゾールの三重項エネルギー(それぞれ2.95 eVおよび3.05 eVである)はビフェニルの三重項エネルギーよりも大きいことを示しているのは興味深い。しかしながら、上述したカルバゾール誘導体を基本構成要素とする[3、3']-ピカルバゾリルでは、三重項エネルギー(2.75 eV)がビフェニルの三重項エネルギー値の近くまで減少した(表2参照)。

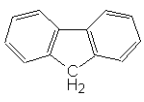
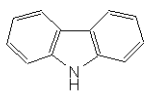
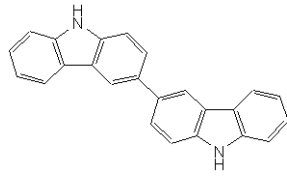
30

【0039】

表 2

フルオレン、カルバゾール、および[3、3']-ピカルバゾリルの三重項エネルギー(T_1)

【表 2】

名称	構造	T ₁ [eV]
フルオレン		2.95
カルバゾール		3.05
[3、3'] - ビカルバゾリル		2.75

10

【0040】

これは [3、3'] - ビカルバゾリルの三重項励起子はカルバゾールの三重項励起子よりも非局在化しているということだけではなく、三重項励起子の大部分は二つのカルバゾールユニット間で共有されているビフェニル構造上で非局在化していることを示している。このことは、三重項エネルギーがモノマーから二量体になると変化するが、二量体から三量体になる場合は一定の値を保つことから説明される (Brunner、K.ら J. Am. Chem. Soc. 2004、126、6035；および vAndijken、A.ら J. Am. Chem. Soc. 2004、126、7718)。

20

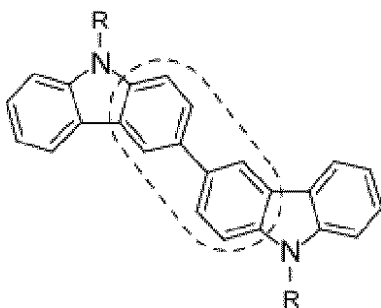
【0041】

カルバゾール誘導体である [3、3'] - ビカルバゾリルの基本構成要素の化学構造を以下に示す。三重項波動関数が局在化しているおよその場所を波線で示す。

【0042】

30

【化 6】



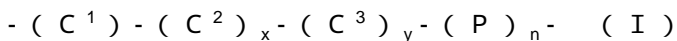
【0043】

40

三重項エネルギーを増加させるためには、ビフェニル構造上の三重項波動関数を局在化させなければならない。本発明によれば、これは、二つのカルバゾールユニットが結合しているポリマー骨格中にねじれ (twists) を導入することで実現される。

【0044】

本発明による高分子カルバゾール化合物は化学式 (I) のモノマーユニットを備える。



式中、

x および y は 0 または 1 であり、

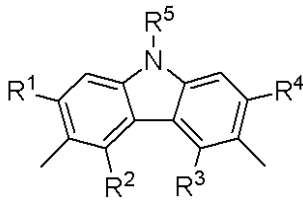
n は 0 または 0 よりも大きい整数であり、

C¹ は次式 (II) の化合物であり、

50

【 0 0 4 5 】

【 化 7 】



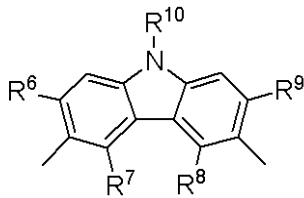
(I I)

C²は次式(I I I)の化合物であり、

10

【 0 0 4 6 】

【 化 8 】



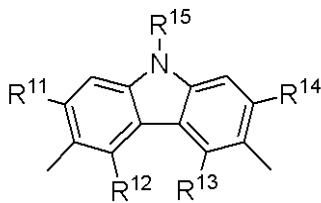
(I I I)

C³は次式(I V)の化合物であり、

20

【 0 0 4 7 】

【 化 9 】



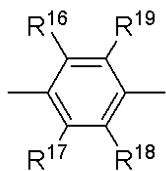
(I V)

Pは次式(V)の化合物であり、

30

【 0 0 4 8 】

【 化 1 0 】



(V)

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸ および R¹⁹はHまたはねじれ誘導置換基でもよい。

40

【 0 0 4 9 】

どのような置換の組み合わせでも本発明の範囲内の所望の三重項エネルギー増加につながる事が分かる。

【 0 0 5 0 】

本発明によって示唆されたようにカルバゾール骨格上に置換基を導入すると、隣接した二つのカルバゾール骨格間に、立体的な障害のために、ねじれが誘発される。このねじれの結果、共役量、つまり三重項励起状態の非局在化量、が減少する。これによってポリマーの三重項エネルギーが増加することにつながる(つまり、ポリマーの三重項エネルギーがカルバゾール骨格単一の三重項エネルギーに近づく)。

50

【 0 0 5 1 】

ポリマーLEDでは、ポリマーのイオン化ポテンシャルは、好ましくは陽極の仕事関数よりも小さくなるべきである。この状態で、デバイスが順バイアスされている場合には、正孔が陽極からポリマーに注入する際の障壁がないことになる。エネルギー準位スキームを構築する場合に、この条件はポリマーのHOMO準位は好ましくは陽極のフェルミ準位よりも大きいエネルギー準位であるべきだということを意味する（このエネルギー準位は通常真空準位である0に対してマイナスの値で表現される）。

【 0 0 5 2 】

カルバゾールをベースにするポリマーの三重項エネルギーを増加させるために置換基を用いた場合に、その同じポリマーのHOMO準位を、陽極から正孔がこれ以上注入されることが不可能なほど、シフトさせることにはならない。一方、このことは必ずしも、置換基を用いることがHOMO準位に全く影響を与えるべきではないということを意味していない。ここで重要な点は、陽極のフェルミ準位（仕事関数）とポリマーのHOMO準位（イオン化ポテンシャル）とのエネルギー差である。

10

【 0 0 5 3 】

本発明につながる研究において、発明者達は、他の置換基、例えばアルキル基の場合には、HOMO準位をかなり負の値にシフトさせるのだが、驚いたことにある置換基はHOMO準位の位置に影響を及ぼさないことを見出した。特に、次の基は、本発明によるねじれ誘導置換基として使用可能である：

-OR⁴¹、-OR⁴²、-SR⁴¹、-SR⁴²、-NR⁴¹R⁴⁵、または-NR⁴²R⁴⁵

20

R⁴¹は炭素数1～20の環式または非環式で直鎖または分岐アルキルであり、-O-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-S-、第二級窒素、第三級窒素、第四級窒素、-CR⁴⁵=CR⁴⁶-、-C-C-、-C(=O)-、-C(=O)NR⁴⁵-、-NR⁴⁵C(=O)-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、または-X⁶-で一回以上分断されていてもよく、および/または一回以上R⁴²、R⁵⁷、またはR⁵⁸で置換されていてもよく、

R⁴²は炭素数5～30のアリールであり、この中で、一つ以上の芳香族炭素原子はN、OまたはSで置換されていてもよく、一つ以上の芳香族炭素原子はR⁴¹、R⁵⁷、またはR⁵⁸基を有していてもよく、

R⁵⁷は-CN、-CF₃、-CSN、-NH₂、-NO₂、-NCO、-NCS、-OH、-F、-PO₂、-PH₂、-SH、-Cl、-Br、または-Iであり、

30

R⁵⁸は-C(=O)R⁴⁵、-C(=O)OR⁴⁵、-C(=O)NR⁴⁵R⁴⁶、-NHR⁴⁵、-NR⁴⁵R⁴⁶、-N⁽⁺⁾R⁴⁵R⁴⁶R⁴⁷、-NC(=O)R⁴⁵-、-OR⁴⁵、-OC(=O)R⁴⁵、-SR⁴⁵、-S(=O)R⁴⁵、または-S(=O)₂R⁴⁵であり、

R⁴⁵、R⁴⁶、およびR⁴⁷はそれぞれの出現毎に同一または異なる、H、R⁴¹、またはR⁴²であり、

X⁶は炭素数4～30のアリーレンであり、この中で、一つ以上の芳香族炭素原子はN、OまたはSで置換されていてもよく、一つ以上の芳香族炭素原子はR⁴¹、R⁵⁷、またはR⁵⁸基を有していてもよい。

【 0 0 5 4 】

-OR⁴¹基、すなわちアルコキシ基、特にメトキシおよび/または3、7-ジメチルオクチルオキシは、好ましいねじれ誘導置換基である。

40

【 0 0 5 5 】

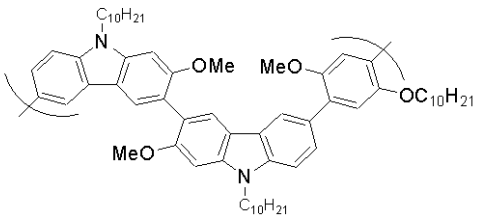
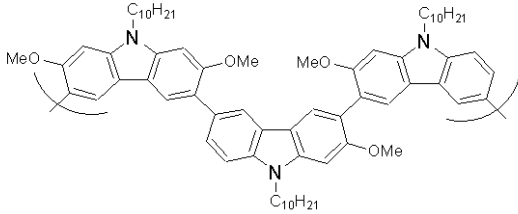
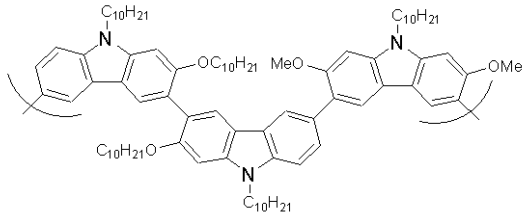
化学式C¹、C²およびC³では、R⁵、R¹⁰、およびR¹⁵はそれぞれの出現毎に同一であっても異なってもよく、上で定義されたR⁴¹およびR⁴²から選択されてもよい。

【 0 0 5 6 】

本発明の好ましい高分子カルバゾール化合物は次の化学式NK938、NK921およびNK957のモノマーユニットを備える。

【 0 0 5 7 】

【化 1 1】

NK938	
NK921	
NK957	

10

20

【0058】

特許請求の範囲および明細書全体から明らかなように、モノマー（Ⅰ）中に共役があつてはならないし、モノマー（Ⅰ）とモノマー（Ⅰ）に隣り合うポリマー鎖中のモノマーとの間にも共役があつてはならない。

【0059】

本発明で開示された実施例では化学式（Ⅰ）のモノマーだけを含むポリマーを開示しているが、本発明による高分子カルバゾール化合物は他のモノマーを含むことが可能だといふことが理解される。この種の他のモノマーが共役化合物そのものである場合には、これらのモノマーおよびモノマー（Ⅰ）間の共役は、それらの間にねじれを導入することで、中断されるべきである。実際、これらの他の共役モノマーはフェニル環を介してモノマー（Ⅰ）へ結合されるだろう。このフェニル環は、どのような共役化合物の一部であってもよい。この場合、モノマー（Ⅰ）（一端は R^1 または R^2 であり、他端は、 x 、 y 、および n に依存して、 R^3 または R^4 、 R^8 または R^9 、 R^{13} または R^{14} 、 R^{18} または R^{19} である）のそれぞれの末端における少なくとも一つの置換基は、ねじれ誘導置換基でなければならない。

30

【0060】

本発明による高分子カルバゾール化合物は、ルミネッセント発光材、すなわちリン光放出材および蛍光放出材の両方におけるホスト材料として使用することに非常に適している。特に、リン光放出材用のホスト材料として使用することに適している。

40

【0061】

本発明は、有機エレクトロルミネッセント材料に基づくどのような用途でも実施可能であり、特に照明用途（例えば広域の照明設備）に適用できる。

【実施例】

【0062】

以下の実施例 1 および 2 では、ポリマー骨格中に所望のねじれを招く二つの具体的な方法が記載されている。これらの実施例で紹介される具体的なねじれ誘導置換基、すなわちメトキシおよび 3、7 - ジメチルオクチルオキシは、上で定義した他のどのようなねじれ

50

誘導側置換基でも置換可能であろうことが理解される。特に、他のどのようなねじれ誘導アルコキシ基を使用してもよい。さらに、ねじれ誘導置換基の数および位置は実施例で示されるものに限定されない。

【 0 0 6 3 】

実施例 1

ねじれ誘導置換基

カルバゾールユニットが [3 , 3 '] 位置を介して結合されている同一のカルバゾールを主成分とした骨格を持つ二つのポリマー NK 3 5 1 と NK 9 2 1 を比較した図で原理を示す。これら二つのポリマーで唯一異なるのは、NK 9 2 1 では [2 , 2 '] 位置の幾つかでメトキシユニット (O M e) を有することである。これらの基では、二つのカルバゾールユニットがお互いの波動関数の重なりが減少するようにねじれる。

10

【 0 0 6 4 】

このねじれの結果、三重項エネルギーは NK 3 5 1 における 2 . 5 6 e V から NK 9 2 1 における 2 . 7 3 e V へ増加する (表 3 参照) 。これらの値は下限値であるように見え、77 K (ケルビン) の固体フィルムに記録した。さらに、半波酸化電位は、ポリマー骨格中にこの特別なひねりを導入した結果、ほとんど増加しなかった。これは、電荷を注入するために使用される H O M O 準位がシフトすることなく三重項エネルギーが増加したことを示す。全ての酸化は可逆である。

【 0 0 6 5 】

図 2 は、77 K (ケルビン) におけるポリマー NK 9 2 1 (波線) および NK 3 5 1 (実線) のリン光スペクトルを示す。最低励起三重項準位の位置を波線で示す。

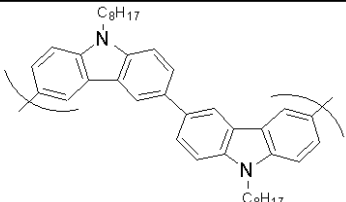
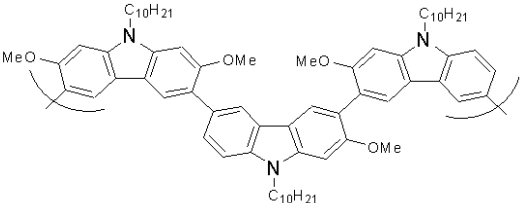
20

【 0 0 6 6 】

表 3

化学構造、三重項エネルギー (T_1) 、および NK 3 5 1 および NK 9 2 1 の半波酸化電位 ($E^{\text{ox}}_{1/2}$)

【 表 3 】

コード	構造	T_1 [eV]	$E^{\text{ox}}_{1/2}$ [V]
NK351		2.56	0.55
NK921		2.73	0.65

30

40

【 0 0 6 7 】

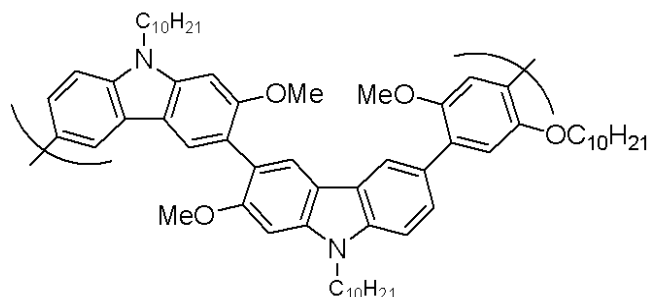
実施例 2

主鎖に取り込まれたねじれ誘導分子

カルバゾール主鎖は主鎖にねじれを誘導する分子を取り込むことでもねじられ得る。この原理を以下に図示する。

【 0 0 6 8 】

【化 1 2】



10

NK 938 の化学構造

【0069】

アルコキシ置換フェニルを二つ連続した[3, 3']-ピカルバゾリルユニット間に挿入する。この取り組みは三重項エネルギーに関してはこれまでの取り組みと同一の結果になるが、生成に関してはある程度有利になる。重合前にカルバゾール主鎖ポリマーのモノマーである[3, 3']-ピカルバゾリルを生成する。これらのモノマーはでされたアルコキシ置換フェニル基を介して結合しており、これを合成するのは[3, 3']-ピカルバゾリルを直接結合するよりも容易である。

【0070】

結果

20

三重項エネルギーが増加すると、青色デバイスのエレクトロルミネッセンス効率で直ちに確認できる。このデバイスは青色リン光放出材 ADS 065 BE (American Dye Source, Inc.) が質量比 20% で分散されたホストポリマー（ここに記載されているカルバゾールポリマーおよび特許文献 1 に記載された“ねじれ”ではないポリマー）を含む。この層は ITO/PEDOT:PSS 陽極と ATPBI/LiF/Al 陰極とで挟まれている。ねじれのないホストポリマーに比べてポリマー骨格のねじれを導入する第一または第二の方法では、光放出開始電圧を増加させることなく、4 から 8 倍効率が増加した（図 4）。

【0071】

図 3 は青色リン光放出材 ADS 065 BE (American Dye Source, Inc.) が質量比 20% で分散された NK 957 の正規化されたエレクトロルミネッセンススペクトラムを示す。このデバイスの構造は ITO/PEDOT:PSS (200 nm)/NK 957+ADS 065 BE (80 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (5 nm)/Al (100 nm) である。

30

【0072】

実験

半波酸化電位は、サイクリック・ボルタンメトリー (CV) 測定で決定した。CV 測定は、支持電解質として 1 M (モル) ヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウムを含むジクロロメタン中で記録した。作用電極として白金円板 (0.2 cm²)、対電極として白金板 (0.5 cm²)、および Fc (フェロセン)/Fc⁺ 対で較正した飽和 Ag/AgCl 電極を参照電極として使用した。三重項準位はリン光測定で決定された。放出スペクトルは 77 K (ケルビン) にて Edinburgh 900 分光蛍光光度計で記録した。蛍光からリン光を区別するためにゲートの有無でスペクトルを記録した。ゲート遅延はゲート幅 9 ms で 500 μs である。リン光スペクトラム中の最高エネルギーピークは S₀ → T₁ 遷移で得られた。ねじれ骨格を有するいくつかのカルバゾールベースホストポリマーを表 4 にまとめた。

40

【0073】

表 4

ねじれ骨格を有するカルバゾールベースのいくつかのホストポリマーの概要

【表 4】

コード	構造
NK938	
NK921	
NK957	

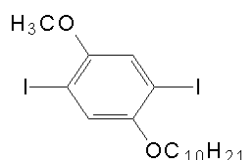
10

20

【 0 0 7 4 】

合成手順

【化 1 3】



30

【 0 0 7 5 】

【参考実施例 1】2, 5 - ジヨード - 4 - (3 , 7 - ジメチルオクチルオキシ) アニソール

25.0 g (95 mmol) の 4 - (3 , 7 - ジメチルオクチルオキシ) アニソール、28 g (111 mmol) のヨウ素並びに 8.2 g (38 mmol) の KIO_3 を含む 500 ml の酢酸、40 ml の水および 10 ml の濃 H_2SO_4 の混合物をアルゴンで充満させ、還流温度で 16 時間加熱させた。混合物を室温まで冷却させた。水 / ジエチルエーテルおよび飽和 Na_2CO_3 (水溶液) / ジエチルエーテルを別々に使用して生成物を抽出した。有機層を乾燥させ (MgSO_4) 、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ (SiO_2 、ヘキサン / ジクロロメタン、90 / 10、体積 / 体積) 後に、34 g (70 %) の生成物が得られた。

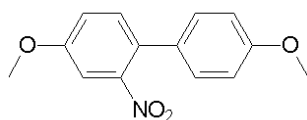
40

【 0 0 7 6 】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 7.23 (s, 1 H)、7.22 (s, 1 H)、4.0 (t、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、2 H)、3.83 (s, 3 H)、1.93 - 1.15 (m、10 H)、0.98 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、3 H)、0.90 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、6 H)。
 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 153、153、123、121、86、85、69、57、39、37、36、30、28、25、23、23、20。

【 0 0 7 7 】

【化 14】



【0078】

[参考実施例2] 4,4'-ジメトキシ-2-ニトロ-1,1'-ビフェニル

14.9 g (64 mmol) の4-ブロモ-3-ニトロアニソール、18 g (77 mmol) の4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロリル)アニソール、70 ml のトルエンおよび70 ml の2 M 炭酸カリウム(水溶液)の混合物を含むフラスコを3回排気し、アルゴンを充填させ、その後2 mol %のPd(PPh₃)₄を加えた。排気とアルゴンの充填をもう一度繰り返し、環流温度で60時間その混合物を攪拌した。混合物を室温まで冷却させ、有機層を分離し、乾燥させ(MgSO₄)、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ(SiO₂、ヘキサン/ジクロロメタン、50/50、体積/体積)後に、12.0 g (72%)の生成物が得られた。

10

【0079】

¹H NMR (CDCl₃): 7.33 (s, J = 1.5 Hz, 1H)、7.32 (d, J = 8 Hz, 1H)、7.20 (d, J = 8 Hz, 2H)、7.12 (dd, J = 1.5 Hz, J = 8 Hz, 1H)、6.93 (d, J = 8 Hz, 2H)、3.88 (s, 3H)、3.83 (s, 3H)。

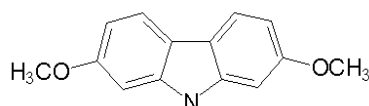
20

¹³C NMR (CDCl₃): 159、159、149、132、129、129、128、119、114、109、56、55。

mp: 138。

【0080】

【化 15】



【0081】

30

[参考実施例3] 2,7-ジメトキシカルバゾール

10 g (38.6 mmol) の4,4'-ジメトキシ-2-ニトロ-1,1'-ビフェニルを35 ml の亜リン酸トリエチル中で16時間還流させる。混合物を室温まで冷却させ、そこに生成物を沈殿させる。濾過すると6.5 g (74%)の白色固体が得られた。

【0082】

¹H NMR (DMSO-d₆): 11.00 (s, 1H)、7.85 (d, J = 8 Hz, 2H)、6.94 (d, J = 1.5 Hz, 2H)、6.74 (dd, J = 1.5 Hz, J = 8 Hz, 2H)、3.82 (s, 6H)。

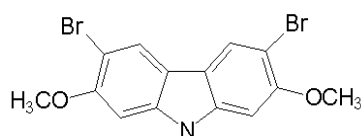
¹³C NMR (DMSO-d₆): 157、141、119、116、107、94、55。

40

mp: 285。

【0083】

【化 16】



【0084】

[参考実施例4] 3,6-ジブロモ-2,7-ジメトキシカルバゾール

アルミニウム箔で覆ったフラスコで、1.48 g (6.5 mmol) 2,7-ジメトキシ

50

シカルバゾールを 60 ml のテトラヒドロフラン中で攪拌した溶液を 0℃まで冷却させた。2.3 g (13 mmol) の N - プロモスクシンイミドを少しずつ添加した。混合物を室温で一晩放置させた。THF を蒸発させ、生成物を更に精製することなく使用した。

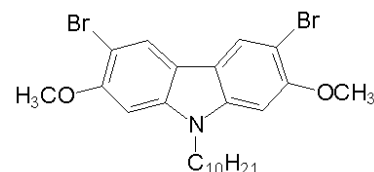
【0085】

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) : 11.30 (s, 1H)、8.30 (s, 2H)、7.13 (s, 2H)、3.90 (s, 6H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6) : 153、140、123、116、102、94、56。

【0086】

【化17】



10

【0087】

[参考実施例5] 3,6-ジブロモ-9-(3,7-ジメチルオクチル)-2,7-ジメトキシカルバゾール

2.5 g (6.5 mmol) の 3,6-ジブロモ-2,7-ジメトキシカルバゾールおよび 40 mg のベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを 10 ml のトルエン中で攪拌した溶液を滴下で 3.8 g の 50 質量% NaOH (水溶液) に添加した。それから 1.7 g (7.7 mmol) の 3,7-ジメチルオクチルプロマイドを滴下で添加した。全て添加した後に、反応混合物を 6 時間還流加熱させた。有機層を分離し、飽和 Na_2CO_3 (水溶液) で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ (SiO_2 、ヘキサン/ジクロロメタン/ Et_3N 、80/20/1、体積/体積/体積) 後に、結晶化させ (ジクロロメタン/エタノール)、2.1 g (61%) の白色固体が得られた。

20

【0088】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 8.10 (s, 2H)、6.84 (s, 2H)、4.26 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 2H)、4.03 (s, 6H)、1.98 - 1.150 (m, 10H)、1.07 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 3H)、0.88 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 6H)。

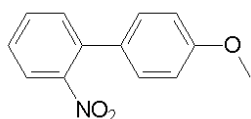
30

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 154、140、124、117、103、92、56、41、39、37、35、31、28、25、23、23、20。

mp : 113℃。

【0089】

【化18】



40

【0090】

[参考実施例6] 4'-メトキシ-2-ニトロ-1,1'-ビフェニル

10.7 g (53 mmol) の 1-ブロモ-2-ニトロベンゼン、14.9 g (64 mmol) の 4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロリル) アニソール、70 ml のトルエンおよび 70 ml の 2 M 炭酸カリウム (水溶液) の混合物を含むフラスコを 3 回排気し、アルゴンを充填させ、その後 2 mol% の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を添加した。排気とアルゴンの充填をもう一度繰り返し、環流温度で 48 時間その混合物を攪拌した。混合物を室温まで冷却させ、有機層を分離し、乾燥させ (MgSO_4)、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ (SiO_2 、ヘキサン/ジクロロメタン、60/40、体積/体積) 後に、8.5 g (70%) の生成物が得られた。

50

【0091】

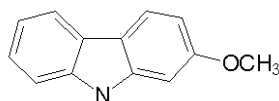
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 7.84 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.62 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.48 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.46 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.29 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、7.00 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、3.82 (s, 3H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 159、136、132、132、129、129、128、124、114、55。

【0092】

【化19】

10



【0093】

[参考実施例7] 2-メトキシカルバゾール

8.36 g (36.7 mmol) の4'-メトキシ-2-ニトロ-1,1'-ビフェニルを40 ml の亜リン酸トリエチル中で6時間還流した。混合物を室温まで冷却させ、そこに生成物を沈殿させる。濾過すると6.67 g (93%) の白色固体が得られる。

【0094】

20

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : 11.10 (s, 1H)、8.00 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.8 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.44 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.30 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.12 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、6.98 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H)、6.78 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、3.83 (s, 3H)。

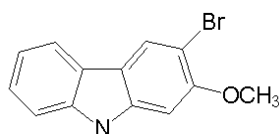
$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : 158、141、140、124、123、121、119、118、116、111、108、94、55。

mp : 239 。

【0095】

30

【化20】



【0096】

[参考実施例8] 3-ブロモ-2-メトキシカルバゾール

アルミニウム箔で覆ったフラスコで、6.62 g (33.6 mmol) の2-メトキシカルバゾールを150 ml のテトラヒドロフラン中で攪拌した溶液を0 まで冷却させた。5.38 g (30.2 mmol) のN-ブロモスクシンイミドを少しずつ添加した。混合物を室温で一晩放置させた。THFを蒸発させ、生成物を更に精製することなく使用した。

40

【0097】

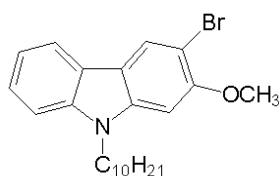
$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : 11.30 (s, 1H)、8.34 (s, 1H)、8.04 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.46 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.33 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.14 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.14 (s, 1H)、3.93 (s, 3H)。

$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : 153、140、139、124、124、122、120、119、116、110、101、95、56。

50

【 0 0 9 8 】

【 化 2 1 】



【 0 0 9 9 】

[参考実施例 9] 3 - ブロモ - 9 - (3 , 7 - ジメチルオクチル) - 2 - メトキシカルバゾール

7 . 1 6 g (2 6 m m o l) の 3 - ブロモ - 2 - メトキシカルバゾールおよび 0 . 1 7 g のベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを 2 5 m l のトルエン中で攪拌した溶液を滴下で 1 5 g の 5 0 質量 % N a O H (水溶液) へ添加した。それから 6 . 9 g (3 1 m m o l) の 3 , 7 - ジメチルオクチルブロマイドを滴下で添加した。完全に添加した後に、反応混合物を 1 6 時間還流加熱させた。有機層を分離し、水で洗浄し、M g S O ₄ で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ (S i O ₂ 、ヘキサン / ジクロロメタン、8 0 / 2 0 、体積 / 体積) 後に、9 . 3 g (7 6 %) の生成物が得られた。

【 0 1 0 0 】

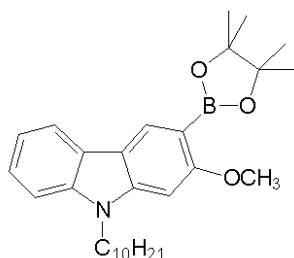
¹ H N M R (C D C l ₃) : 8 . 2 4 (s 、 1 H) 、 8 . 0 0 (d d 、 J = 1 . 5 H z 、 J = 8 H z 、 1 H) 、 7 . 4 2 (d t 、 J = 1 . 5 H z 、 J = 8 H z 、 1 H) 、 7 . 3 8 (d d 、 J = 1 . 5 H z 、 J = 8 H z 、 1 H) 、 7 . 2 4 (d t 、 J = 1 . 5 H z 、 J = 8 H z 、 1 H) 、 6 . 8 8 (s 、 1 H) 、 4 . 2 7 (t 、 J = 8 H z 、 2 H) 、 4 . 0 3 (s 、 3 H) 、 1 . 9 8 - 1 . 1 0 (m 、 1 0 H) 、 1 . 0 5 (d 、 J = 6 . 5 H z 、 3 H) 、 0 . 8 8 (d 、 J = 6 . 5 H z 、 6 H) 。

¹³ C N M R (C D C l ₃) : 1 5 4 、 1 4 0 、 1 4 0 、 1 2 5 、 1 2 5 、 1 2 2 、 1 2 0 、 1 1 9 、 1 1 8 、 1 0 9 、 1 0 3 、 9 2 、 5 6 、 4 1 、 3 9 、 3 7 、 3 5 、 3 1 、 2 5 、 2 3 、 2 3 、 2 0 。

m p : 5 5 。

【 0 1 0 1 】

【 化 2 2 】



【 0 1 0 2 】

[参考実施例 1 0] 9 - (3 , 7 - ジメチルオクチル) - 2 - メトキシ - 3 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロリル) カルバゾール

7 5 m l のテトラヒドロフラン中に 5 . 6 g (1 3 m m o l) の 3 - ブロモ - 9 - (3 , 7 - ジメチルオクチル) - 2 - メトキシカルバゾールを溶解した溶液を - 7 8 まで冷却させた。7 m l (1 8 m m o l) の 2 . 5 M n - ブチルリチウムを滴下で添加した。1 時間後、3 . 4 m l (1 6 m m o l) の 2 - イソプロポキシ - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランを滴下で添加した。反応混合物を室温で一晩放置させた。T H F を蒸発させ、ジエチルエーテルおよび水で抽出して生成物を精製した。有機層を乾燥させ (M g S O ₄) 、ろ過し、濃縮した。5 . 9 g (9 5 %) の生成物を更に精製することなく使用した。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

50

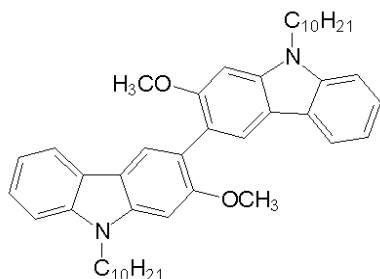
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 8.46 (s, 1H)、8.06 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.38 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.37 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.24 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、6.80 (s, 1H)、4.27 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、3.95 (s, 3H)、1.95 - 1.10 (m, 10H)、1.40 (s, 12H)、1.05 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H)、0.88 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 164、144、140、130、124、123、120、119、116、108、91、83、56、41、39、37、35、31、31、28、25、24、22、22、20、14。

【0104】

10

【化23】



【0105】

20

[参考実施例11] 9, 9'-ビス(3, 7-ジメチルオクチル)-2, 2'-ジメトキシ-3, 3'-ビカルバゾリル

2.7 g (6.5 mmol) の 3-ブロモ-9-(3, 7-ジメチルオクチル)-2-メトキシカルバゾール、3.0 g (6.5 mmol) の 9-(3, 7-ジメチルオクチル)-2-メトキシ-3-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロリル)カルバゾール、10 ml のトルエンおよび 10 ml の 2 M 炭酸カリウム (水溶液) の混合物を含むフラスコを 3 回排気し、アルゴンを充填させ、その後 2 mol % の Pd (PPh₃)₄ を添加した。排気とアルゴンの充填をもう一度繰り返し、還流温度で 20 時間その混合物を攪拌した。混合物を室温まで冷却させ、有機層を分離し、乾燥させ (MgSO₄)、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ (SiO₂、ヘキサン/ジクロロメタン、70/30、体積/体積) および結晶化 (エタノール) 後に、1.9 g (44 %) の生成物が得られた。

30

【0106】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 8.05 (s, 2H)、8.03 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、7.43 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、7.42 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、7.23 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、6.95 (s, 2H)、4.37 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 4H)、3.95 (s, 6H)、2.03 - 1.15 (m, 20H)、1.07 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H)、0.88 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 12H)。

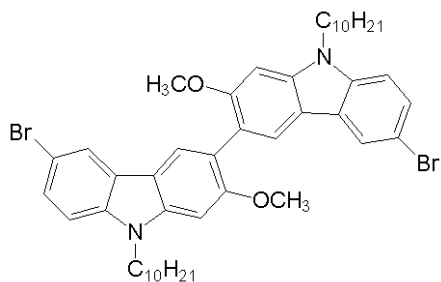
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 157、141、140、124、123、121、120、119、116、108、91、56、41、39、37、36、31、28、25、23、23、20。

40

mp : 139 。

【0107】

【化 2 4】



【 0 1 0 8】

10

[参考実施例 1 2] 6 , 6 ' - ジブロモ - 9 , 9 ' - ビス (3 , 7 - ジメチルオクチル) - 2 , 2 ' - ジメトキシ - 3 , 3 ' - ビカルバゾリル

アルミニウム箔で覆ったフラスコで、0.5 g (0.74 mmol) の 9 , 9 ' - ビス (3 , 7 - ジメチルオクチル) - 2 , 2 ' - ジメトキシ - 3 , 3 ' - ビカルバゾリルを 5 ml のテトラヒドロフラン中で攪拌した溶液を 0℃ まで冷却させた。0.25 g (1.4 mmol) の N - プロモスクシンイミドを少しずつ添加した。混合物を室温で一晩放置させた。THFを蒸発させた。ジクロロメタンおよび飽和 Na₂CO₃ (水溶液) で抽出後、0.57 g (98%) の生成物が得られた。これを更に精製することなく使用した。

【 0 1 0 9】

20

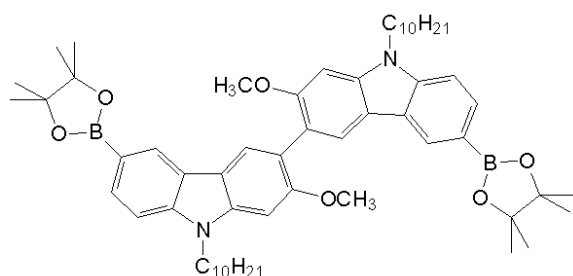
¹H NMR (CDCl₃) : 8.10 (d、J = 1.5 Hz、2 H)、7.96 (s、2 H)、7.49 (dd、J = 1.5 Hz、J = 8 Hz、2 H)、7.25 (d、J = 8 Hz、2 H)、6.94 (s、2 H)、4.30 (t、J = 8 Hz、4 H)、3.95 (s、6 H)、2.00 - 1.15 (m、20 H)、1.10 (d、J = 6.5 Hz、6 H)、0.88 (d、J = 6.5 Hz、12 H)。

¹³C NMR (CDCl₃) : 158、141、139、127、125、123、122、121、115、112、110、91、56、41、39、37、35、31、28、25、23、20。

【 0 1 1 0】

【化 2 5】

30



【 0 1 1 1】

40

[参考実施例 1 3] 6 , 6 ' - ビス (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロリル) - 9 , 9 ' - ビス (3 , 7 - ジメチルオクチル) - 2 , 2 ' - ジメトキシ - 3 , 3 ' - ビカルバゾリル

40 ml のテトラヒドロフラン中に 5.62 g (6.8 mmol) の 6 , 6 ' - ジブロモ - 9 , 9 ' - ビス (3 , 7 - ジメチルオクチル) - 2 , 2 ' - ジメトキシ - 3 , 3 ' - ビカルバゾリルを溶解した溶液を - 78℃ まで冷却させた。6.2 ml (15.5 mmol) の 2.5 M n - ブチルリチウムを滴下で添加した。1時間後、3.0 ml (15 mmol) の 2 - イソプロポキシ - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランを滴下で添加した。反応混合物を室温で一晩放置させた。THFを蒸発させ、ジエチルエーテルおよび水で抽出して生成物を精製した。有機層を乾燥させ (MgSO₄)、ろ過し、濃縮した。ジクロロメタン / エタノールからいくらか結晶化させ、3.8 g (61%) の白色固体の生成物が得られた。

50

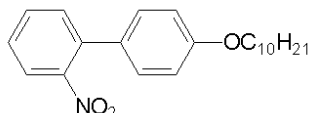
【0112】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 8.54 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H)、8.10 (s, 2H)、7.88 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、7.38 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、6.97 (s, 2H)、4.32 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 4H)、3.94 (s, 6H)、2.02 - 1.00 (m, 20H)、1.38 (s, 24H)、1.10 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H)、0.88 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 12H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 157、143、141、131、127、124、123、121、116、108、91、83、56、41、39、37、36、31、28、25、25、23、20。

【0113】

【化26】



【0114】

[参考実施例14] 4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-2-ニトロ-1,1'-ビフェニル

11.2 g (55 mmol) の 1-ブロモ-2-ニトロベンゼン、23.9 g (66 mmol) の 1-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロリル)ベンゼン、60 ml のトルエンおよび 60 ml の 2 M 炭酸カリウム (水溶液) の混合物を含むフラスコを 3 回排気し、アルゴンを充填させ、その後 2 mol % の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を添加した。排気とアルゴンの充填をもう一度繰り返し、環流温度で 60 時間その混合物を攪拌した。混合物を室温まで冷却させ、水を添加した。有機層を分離し、乾燥させ (MgSO_4)、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ (SiO_2 、ヘキサン/ジクロロメタン、80/20、体積/体積) 後に、12.9 g (66%) の生成物が得られた。

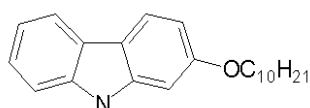
【0115】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 7.80 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.58 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.44 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.43 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.25 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、6.96 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、4.02 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、1.90 - 1.13 (m, 10H)、0.97 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H)、0.88 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 159、136、132、132、129、129、128、124、115、66、39、37、36、30、28、25、23、23、20。

【0116】

【化27】



【0117】

[参考実施例15] 2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)カルバゾール

33 ml の亜リン酸トリエチル中で 13 g (36.6 mmol) の 4'-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-2-ニトロ-1,1'-ビフェニルを 16 時間還流させる。混合物を室温まで冷却させた。亜リン酸トリエチルの蒸発後に、10.5 g (89%) の白色固体の生成物が得られた。

【0118】

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : 11.0 (s, 1H)、7.95 (d, $J = 8 \text{ Hz}$,

10

20

30

40

50

1 H)、7.92 (d、J = 8 Hz、1 H)、7.39 (d、J = 8 Hz、1 H)、7.25 (t、J = 8 Hz、1 H)、7.17 (t、J = 8 Hz、1 H)、6.93 (d、J = 1.5 Hz、1 H)、6.73 (dd、J = 1.5 Hz、J = 8 Hz、1 H)、4.02 (t、J = 8 Hz、2 H)、1.80 - 1.10 (m、10 H)、0.92 (d、J = 6.5 Hz、3 H)、0.82 (d、J = 6.5 Hz、6 H)。

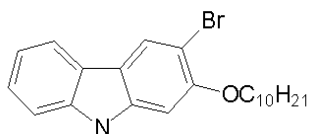
¹³C NMR (DMSO - d₆) : 158、141、140、124、123、121、119、118、116、111、108、95、66、39、37、36、29、27、24、23、23、20。

mp : 188 。

【0119】

【化28】

10



【0120】

[参考実施例16] 3 - ブロモ - 2 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) カルバゾールアルミニウム箔で覆ったフラスコで、10.5 g (32.5 mmol) の 2 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) カルバゾールを 40 ml のテトラヒドロフラン中で攪拌した溶液を 0 まで冷却させた。5.20 g (29.2 mmol) の N - ブロモスクシンイミドを少しずつ添加した。混合物を室温で一晩放置させた。THF を蒸発させ、生成物を更に精製することなく使用した。

20

【0121】

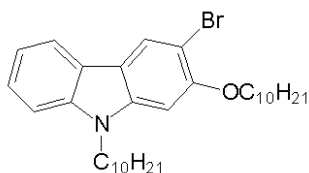
¹H NMR (DMSO - d₆) : 11.20 (s、1 H)、8.33 (s、1 H)、8.05 (dd、J = 1.5 Hz、J = 8 Hz、1 H)、7.46 (dd、J = 1.5 Hz、J = 8 Hz、1 H)、7.33 (dt、J = 1.5 Hz、J = 8 Hz、1 H)、7.14 (dt、J = 1.5 Hz、J = 8 Hz、1 H)、7.14 (s、1 H)、4.15 (t、J = 8 Hz、2 H)、1.95 - 1.10 (m、10 H)、0.98 (d、J = 6.5 Hz、3 H)、0.83 (d、J = 6.5 Hz、6 H)。

¹³C NMR (DMSO - d₆) : 153、140、140、125、122、120、119、117、111、111、102、96、67、39、37、36、29、27、24、23、23、20。

30

【0122】

【化29】



【0123】

[参考実施例17] 3 - ブロモ - 9 - (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) カルバゾール

13 g (32.3 mmol) の 3 - ブロモ - 2 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) カルバゾールおよび 0.2 g のベンジルトリエチルアンモニウムクロリドを 35 ml のトルエン中で攪拌した溶液に 20 g の 50 質量 % NaOH (水溶液) を滴下で添加した。それから 8.6 g (38.9 mmol) の 3, 7 - ジメチルオクチルブロマイドを滴下で添加した。完全に添加した後に、反応混合物を 60 時間還流加熱させた。有機層を分離し、水で洗浄し、MgSO₄ で乾燥させ、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ (SiO₂、ヘキサン / ジクロロメタン、80 / 20、体積 / 体積) 後に、10.1 g (57%) の淡黄色の油が得られた。

40

50

【0124】

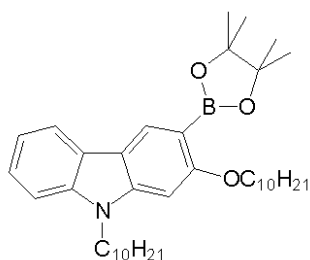
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 8.23 (s, 1H)、7.99 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.41 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.38 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.23 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、6.87 (s, 1H)、4.30 - 4.12 (m, 4H)、2.07 - 1.10 (m, 20H)、1.07 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H)、1.03 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H)、0.92 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H)、0.88 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 154、140、140、125、124、122、120、119、117、108、103、93、67、41、39、37、37、36、35、31、30、28、28、26、25、25、23、23、20。

10

【0125】

【化30】



20

【0126】

[参考実施例18] 9 - (3, 7 -) - 2 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) - 3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロリル) カルバゾール

4.81 g (9 mmol) の 3 - プロモ - 9 - (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) カルバゾールを 40 ml のテトラヒドロフラン中で溶解した溶液を - 78 °C まで冷却させた。4.6 ml (11.5 mmol) の 2.5 M n - ブチルリチウムを滴下で添加した。1 時間後に、2.2 ml (10.8 mmol) の 2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロランを滴下で添加した。反応混合物を室温で一晩放置させた。

30

【0127】

THF を蒸発させ、ジエチルエーテルおよび水で抽出して生成物を精製した。有機層を乾燥させ (MgSO_4)、ろ過し、濃縮した。3.7 g (70%) の生成物を更に精製することなく使用した。

【0128】

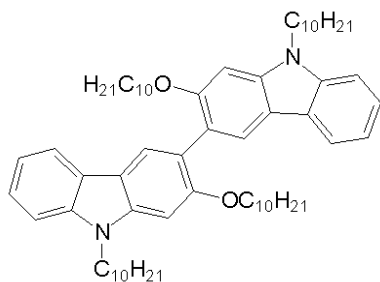
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 8.42 (s, 1H)、8.06 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.38 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.37 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、7.24 (dt, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 1H)、6.80 (s, 1H)、4.28 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、4.18 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 2H)、1.98 - 1.10 (m, 20H)、1.05 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H)、1.01 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 3H)、0.98 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H)、0.97 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6H)。

40

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 163、144、140、129、124、123、120、119、116、108、92、83、67、41、39、37、37、36、35、31、30、28、28、26、25、25、23、23、20。

【0129】

【化 3 1】



【 0 1 3 0】

10

[参考実施例 19] 9, 9' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2, 2' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) - 3, 3' - ビカルバゾリル

0.5 g (0.9 mmol) の 3 - プロモ - 9 - (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) カルバゾール、0.65 g (1.1 mmol) の 9 - (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) - 3 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロリル) カルバゾール、5 ml のトルエンおよび 5 ml の 2 M 炭酸カリウム (水溶液) の混合物を含むフラスコを 3 回排気し、アルゴンを充填させ、その後 2 mol % の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を添加した。排気とアルゴンの充填をもう一度繰り返し、105 で 48 時間その混合物を攪拌した。混合物を室温まで冷却させ、有機層を分離し、乾燥させ (MgSO_4)、ろ過し、濃縮した。コラムクロマトグラフィ (SiO_2 、ヘキサン / ジクロロメタン、80 / 20、体積 / 体積) 後に、0.55 g (65 %) の生成物が得られた。

20

【 0 1 3 1】

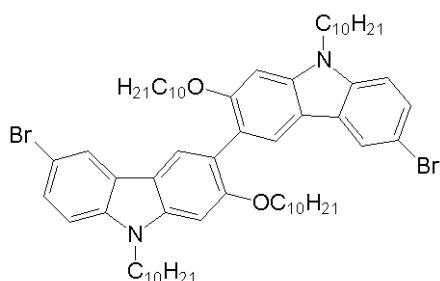
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 8.03 (s, 2 H), 7.97 (dd, $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$, 2 H), 7.41 - 7.36 (m, 4 H), 7.21 - 7.14 (m, 2 H), 6.91 (s, 2 H), 4.30 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 4 H), 4.07 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 4 H), 1.98 - 1.00 (m, 40 H), 1.10 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6 H), 0.85 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 12 H), 0.80 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 6 H), 0.78 (d, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 12 H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 157、141、140、124、123、122、119、119、116、108、92、67、41、39、39、37、37、36、36、31、30、28、28、25、23、23、23、20、20。

30

【 0 1 3 2】

【化 3 2】



40

【 0 1 3 3】

[参考実施例 20] 6, 6' - ジプロモ - 9, 9' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2, 2' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) - 3, 3' - ビカルバゾリル

アルミニウム箔で覆ったフラスコで、0.42 g (0.45 mmol) の 9, 9' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2, 2' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) - 3, 3' - ビカルバゾリルを 5 ml のテトラヒドロフラン中で攪拌させた溶液を 0 まで冷却させた。0.15 g (0.84 mmol) の N - プロモスクシンイミドを少しずつ添加した。混合物を室温で一晩放置させた。THF を蒸発させた。ジクロロメタンおよび

50

飽和 Na_2CO_3 (水溶液) で抽出後、0.37 g (75%) の生成物が得られた。

【0134】

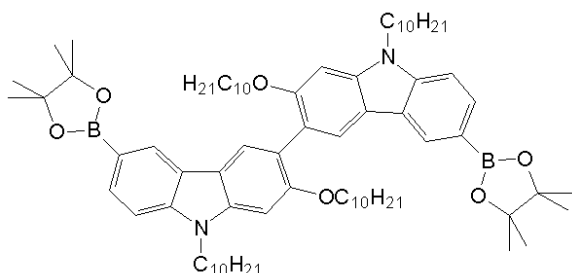
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 8.07 (d、 $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、2H)、7.98 (s、2H)、7.48 (dd、 $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$ 、2H)、7.24 (d、 $J = 8 \text{ Hz}$ 、2H)、6.91 (s、2H)、4.30 (t、 $J = 8 \text{ Hz}$ 、4H)、4.08 (t、 $J = 8 \text{ Hz}$ 、4H)、1.98 - 1.00 (m、40H)、1.10 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、12H)、0.88 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、12H)、0.78 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、12H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 157、141、139、127、125、124、122、122、115、112、110、92、67、41、39、39、37、37、36、35、31、30、28、28、25、23、23、23、20、20。

10

【0135】

【化33】



20

【0136】

[参考実施例21] 6,6'-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロリル)-9,9'-ビス(3,7-ジメチルオクチル)-2,2'-ビス(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-3,3'-ピカルバゾリル

4.45 g (4 mmol) の 6,6'-ジブromo-9,9'-ビス(3,7-ジメチルオクチル)-2,2'-ビス(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-3,3'-ピカルバゾリルを 40 ml のテトラヒドロフラン中に溶解した溶液を -78 まで冷却させた。3.8 ml (11.5 mmol) の 2.5 M n-ブチルリチウムを滴下で添加した。1 時間後に、1.9 ml (9 mmol) の 2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランを滴下で添加した。反応混合物を室温で一晩放置させた。THF を蒸発させ、ジエチルエーテルおよび水で抽出して生成物を精製した。有機層を乾燥させ (MgSO_4)、ろ過し、濃縮した。ジクロロメタン/メタノールから数回結晶化させ、2.6 g (54%) の白色固体の生成物が得られた。

30

【0137】

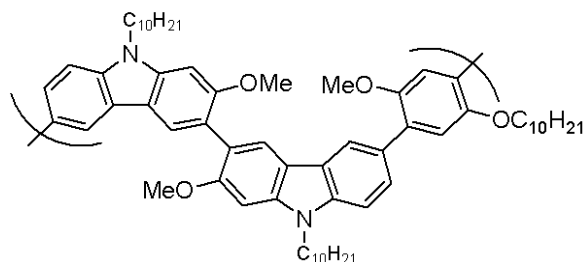
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : 8.50 (d、 $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、2H)、8.08 (s、2H)、7.84 (dd、 $J = 1.5 \text{ Hz}$ 、 $J = 8 \text{ Hz}$ 、2H)、7.36 (d、 $J = 8 \text{ Hz}$ 、2H)、6.93 (s、2H)、4.32 (t、 $J = 8 \text{ Hz}$ 、4H)、4.06 (t、 $J = 8 \text{ Hz}$ 、4H)、1.98 - 1.00 (m、40H)、1.38 (s、24H)、1.10 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、12H)、0.88 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、12H)、0.83 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、6H)、0.78 (d、 $J = 6.5 \text{ Hz}$ 、6H)。

40

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) : 157、143、141、131、127、124、123、122、116、108、93、83、41、39、39、37、37、36、35、31、30、28、28、25、25、23、23、23、20、20。

【0138】

【化 3 4】



【 0 1 3 9 】

10

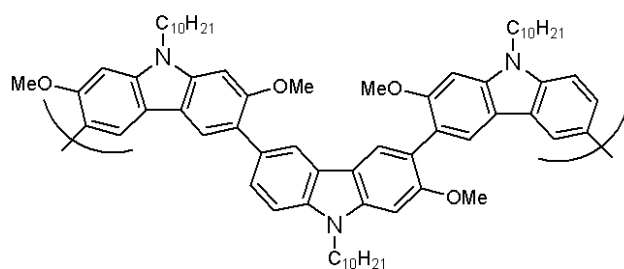
本発明によるモノマーユニットを有する高分子カルバゾール化合物：NK 9 3 8 の実施例 1

0.5 g (0.54 mmol) の 6, 6' - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロリル) - 9, 9' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2, 2' - ジメトキシ - 3, 3' - ビカルバゾリルと、0.28 g (0.54 mmol) の 2, 5 - ジヨード - 4 - (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) アニソールとの混合物を 25 ml のトルエン中で室温にて完全に溶解するまで撹拌させた。脱気し、アルゴンを充填し、2 mol % のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) を添加し、その後 1.7 ml の 20 重量 % テトラエチル水酸化アンモニウム水を添加した。混合物を 20 時間還流させた。そして、1.0 mmol の 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロリルベンゼン (末端封鎖剤) およびいくらかの未使用の触媒を添加し、その後さらに 16 時間還流させた。反応混合物を室温まで冷却させた。残留触媒を除去するために、シアン化ナトリウム水で何度か洗浄を行った。それから有機層を乾燥させ、濃縮した。テトラヒドロフランおよびメタノールをそれぞれ使用して何度か分溜と沈殿をさせてポリマーを分離した。収率 40 % で白色の繊維としてポリマーが得られた。サイズ排除クロマトグラフィでは、分子量が 18 kg/mol、多分散性が 1.8 を示した。

20

【 0 1 4 0 】

【化 3 5】



30

【 0 1 4 1 】

本発明によるモノマーユニットを有する高分子カルバゾール化合物：NK 9 2 1 の実施例 2

0.5 g (0.54 mmol) の 6, 6' - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロリル) - 9, 9' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2, 2' - ジメトキシ - 3, 3' - ビカルバゾリルと、0.28 g (0.54 mmol) の 3, 6 - ジブromo - 9 - (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2, 7 - ジメトキシカルバゾールとの混合物を 10 ml のトルエン中で室温にて完全に溶解するまで撹拌させた。脱気をし、アルゴンを充填し、2 mol % のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) を添加し、その後 1.5 ml の 20 重量 % テトラエチル水酸化アンモニウム水を添加した。混合物を 40 時間還流させた。そして 1.0 mmol の 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロリルベンゼン (末端封鎖剤) およびいくらかの未使用の触媒を添加し、その後さらに 16 時間還流させた。反応混合物を室温まで冷却させた。残留触媒を除去するために、シアン化ナトリウム水で何度か洗浄を行った。それから有機層を

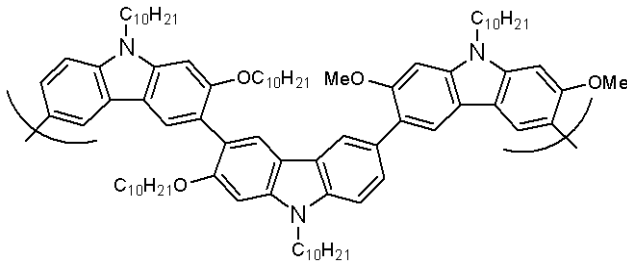
40

50

乾燥させ、濃縮した。テトラヒドロフランおよびメタノールをそれぞれ使用して何度か分溜と沈殿をさせてポリマーを分離した。白色の繊維としてポリマー 0.3 g が得られた。サイズ排除クロマトグラフィでは、分子量が 11 kg/mol、多分散性が 1.5 を示した。

【0142】

【化36】



10

【0143】

本発明によるモノマーユニットを有する高分子カルバゾール化合物：NK957の実施例3

1.0 g (0.85 mmol) の 6, 6' - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロリル) - 9, 9' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2, 2' - ビス (3, 7 - ジメチルオクチルオキシ) - 3, 3' - ビカルバゾリルと、0.45 g (0.85 mmol) の 3, 6 - ジブromo - 9 - (3, 7 - ジメチルオクチル) - 2, 7 - ジメトキシカルバゾールとの混合物を 15 ml のトルエン中で室温にて完全に溶解するまで攪拌させた。脱気し、アルゴンを充満し、2 mol % のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) を添加し、その後 2.4 ml の 20 重量 % テトラエチル水酸化アンモニウム水を添加した。混合物を 16 時間還流させた。そして、1.0 ml の 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロリルベンゼン (末端封鎖剤) およびいくつかの未使用の触媒を添加し、その後さらに 40 時間還流させた。反応混合物を室温まで冷却させた。残留触媒を除去するために、シアン化ナトリウム水で何度か洗浄を行った。それから有機層を乾燥させ、濃縮した。テトラヒドロフランおよびメタノールをそれぞれ使用して何度か分溜と沈殿をさせてポリマーを分離した。白色の繊維としてポリマー 0.68 g が得られた。サイズ排除クロマトグラフィでは、分子量が 9 kg/mol、多分散性が 1.6 を示した。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0144】

【図1】ポリマーホストおよびリン光放出材のエネルギー準位スキームを示す図である。

【図2】ポリマーNK921 (破線) およびNK351 (実線) の 77 K (ケルビン) におけるリン光スペクトルを示す図である。最低励起三重項準位の位置を破線で示す。

【図3】青色リン光放出材 (ADS065BE) を分散した本発明によるホストポリマーNK957の電ロルミネッセンススペクトラムを正規化した図を示す。

【図4】本発明によるカルバゾールホストポリマー中に青色リン光放出材を分散させた、NK921 [“ねじれた (twisted) ポリマー (方法1)” で示される]、NK938 [“ねじれたポリマー (方法2)” で示される]、および従来技術であるカルバゾールホストポリマー [“ねじれていない (non-twisted) ポリマー” で示される] の電ロルミネッセンス効率を電圧の関数としてそれぞれ示した図である。

40

【図 1】

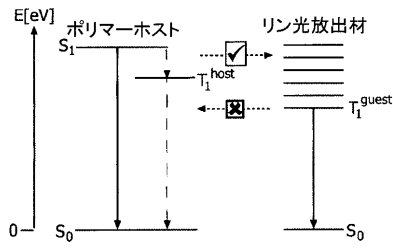


FIG. 1

【図 2】

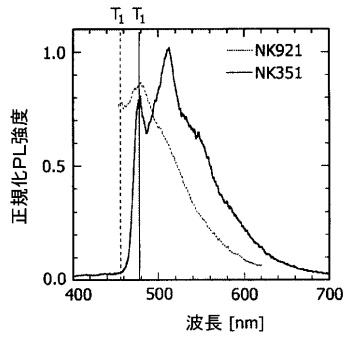


FIG. 2

【図 3】

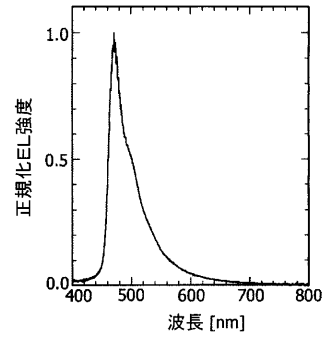


FIG. 3

【図 4】

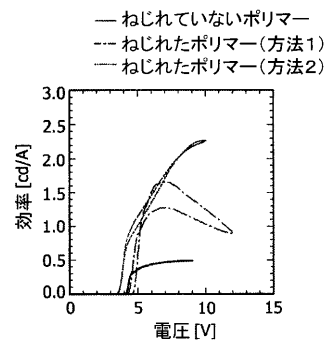


FIG. 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/054377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G61/00 C08G61/12 C08G73/00 H01L51/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/055129 A (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; BRUNNER KLEMENS [NL]; VAN DIJKEN) 1 July 2004 (2004-07-01) page 1, line 1 - page 23, line 9; claims 1-19; examples 1-12	1-16
X	GB 2 376 469 A (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 18 December 2002 (2002-12-18) page 1, line 4 - page 14, line 3; claims 1-10; examples 1-12	1-16
X	WO 2004/072205 A (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; BRUNNER KLEMENS [NL]; DE KOK-VAN) 26 August 2004 (2004-08-26) page 1, line 5 - page 21, line 2; claims 1-13; examples	1-16
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 April 2007		04/05/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/054377

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/008172 A1 (LECLERC MARIO [CA] ET AL) 9 January 2003 (2003-01-09) paragraphs [0001] - [0033]; claims 1-21; examples 1-3 -----	1-16
X	MORIN J-F ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(N-ALKYL-2,7-CARBAZOLE)S: BLUE LIGHT-EMITTING MATERIALS" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURGH, PA, US, vol. 665, 2001, pages 127-132, XP008031146 ISSN: 0272-9172 the whole document -----	1-16
P,X	WO 2006/061759 A (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; BRUNNER KLEMENS [NL]; VAN DIJKEN) 15 June 2006 (2006-06-15) page 1, line 2 - page 9, line 32; claims 1-17; examples -----	1-16
X	EP 0 180 412 A2 (CHEVRON RES [US]) 7 May 1986 (1986-05-07) page 1, line 3 - page 12, line 25; claims 1-7; examples -----	1-16
X	US 4 452 725 A (WELLINGHOFF STEPHEN T [US] ET AL) 5 June 1984 (1984-06-05) column 1, line 7 - column 7, line 15; claims 1-6; examples -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/054377

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004055129	A	01-07-2004	AU 2003303067 A1 JP 2006510231 T KR 20050085622 A US 2006051611 A1	09-07-2004 23-03-2006 29-08-2005 09-03-2006
GB 2376469	A	18-12-2002	JP 2003012777 A KR 20020094735 A US 2003008175 A1	15-01-2003 18-12-2002 09-01-2003
WO 2004072205	A	26-08-2004	CN 1748017 A EP 1594939 A2 JP 2006520409 T KR 20050100673 A US 2006073357 A1	15-03-2006 16-11-2005 07-09-2006 19-10-2005 06-04-2006
US 2003008172	A1	09-01-2003	NONE	
WO 2006061759	A	15-06-2006	NONE	
EP 0180412	A2	07-05-1986	CA 1241147 A1 DE 3585077 D1 JP 61159424 A US 4620943 A	23-08-1988 13-02-1992 19-07-1986 04-11-1986
US 4452725	A	05-06-1984	CA 1193850 A1 EP 0104059 A2 JP 59084917 A	24-09-1985 28-03-1984 16-05-1984

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/06 (2006.01) C 0 9 K 11/06 6 9 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 ファン ディーケン アルベルト

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 ブルナー クレメンス

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 ランヘフェルト フォス ベア エム ウェー

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 スホー ハルマヌス エフ エム

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 パスティアーンセン ヨランダ イェー アー エム

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 キッヘン ニコル エム エム

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

F ターム(参考) 2H068 BB48

3K107 AA01 CC04 DD53 DD60 DD67 DD68

4J032 BA12 BA15 BA25 BB01 BB03 BB06 BC03 CG03