

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成27年12月3日(2015.12.3)

【公表番号】特表2014-530940(P2014-530940A)  
 【公表日】平成26年11月20日(2014.11.20)  
 【年通号数】公開・登録公報2014-064  
 【出願番号】特願2014-537332(P2014-537332)  
 【国際特許分類】

C 0 8 G 61/12 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 61/12

【手続補正書】

【提出日】平成27年10月14日(2015.10.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の有機酸化剤の存在下で少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程を含み、  
かつ任意で

有機金属クエンチ剤、金属クエンチ剤、または有機クエンチ剤によって反応をクエンチする工程をさらに含み、

かつ任意で、

少なくとも1種の還元剤によって反応生成物を脱ドーピングする工程をさらに含む、方法。

【請求項2】

複素環が、少なくとも1つのヘテロ原子を含む五員環であり、かつ該ヘテロ原子がSまたはNである、請求項1記載の方法。

【請求項3】

第1モノマーが置換チオフエンである、請求項1記載の方法。

【請求項4】

有機酸化剤が、置換されていてよいキノン基を含む、請求項1記載の方法。

【請求項5】

重合が、ルイス酸またはブレンステッド酸も存在する状態で行われる、請求項1記載の方法。

【請求項6】

請求項1記載の方法によって製造された共役ポリマーを含む、組成物。

【請求項7】

以下の工程を含む、方法：

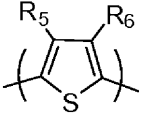
(i) 少なくとも1種の第1モノマーと、少なくとも1種の有機酸化剤と、少なくとも1種のルイス酸またはブレンステッド酸とを含む反応混合物を提供する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程、

(ii) モノマーを重合して、共役ポリマーを形成する工程、

- ( i i i ) クエンチ剤によって反応をクエンチする工程、および  
 ( i v ) 共役ポリマーを脱ドーピングする工程。

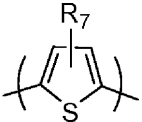
【請求項 8】

( i )  $R_5$  および  $R_6$  が、各々独立して、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルコキシ、アルキレンオキシド、もしくはポリエーテルであるか、または一緒になって環を形成している



によって表される、少なくとも 1 種の第 1 繰り返し単位と；

( i i )  $R_7$  が、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル、アルコキシ、アルキレンオキシド、またはポリエーテルである



によって表される、少なくとも 1 種の第 2 繰り返し単位とを含む、共役コポリマー。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

少なくとも1つの態様についての少なくとも1つの追加の利点は、例えば、有機酸化剤の選択、ルイス酸の選択、酸化剤の添加速度、および濃度によって、非対称モノマーについてレジオレギュラリティーを制御することができることである。少なくともいくつかの態様についての追加の利点としては、追加の有機金属試薬および/または金属系触媒、例えば、それぞれ、グリニャール試薬もしくは有機リチウム試薬およびNi(0)またはPd(0)を必要とする、ポリマーのいかなる脱ハロゲン化工程もないことが挙げられる。ハロゲンおよび/または金属の存在が有機電子デバイスの耐用年数を短縮し得ることは、当技術分野において公知である。従って、重合の間のこれらの試薬の使用を減らすおよび/または回避することによって、(1)合成工程の数および労力を減らす、および/または(2)製造プロセスを促進および改善することができる。

[本発明1001]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1種の有機酸化剤の存在下で少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程。

[本発明1002]

第1モノマーが、置換されていてもよい1つの複素環からなる、本発明1001の方法。

[本発明1003]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも2つの複素環を含む、本発明1001の方法。

[本発明1004]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも3つの複素環を含む、本発明1001の方法。

[本発明1005]

第1モノマーが、置換されていてもよい縮合された少なくとも2つの複素環を含む、本発明1001の方法。

[本発明1006]

第1モノマーが、置換されていてもよい縮合された少なくとも3つの複素環を含む、本発明1001の方法。

[本発明1007]

ヘテロ原子がO、S、Se、N、またはSiである、本発明1001の方法。

[本発明1008]

ヘテロ原子がO、S、またはNである、本発明1001の方法。

[本発明1009]

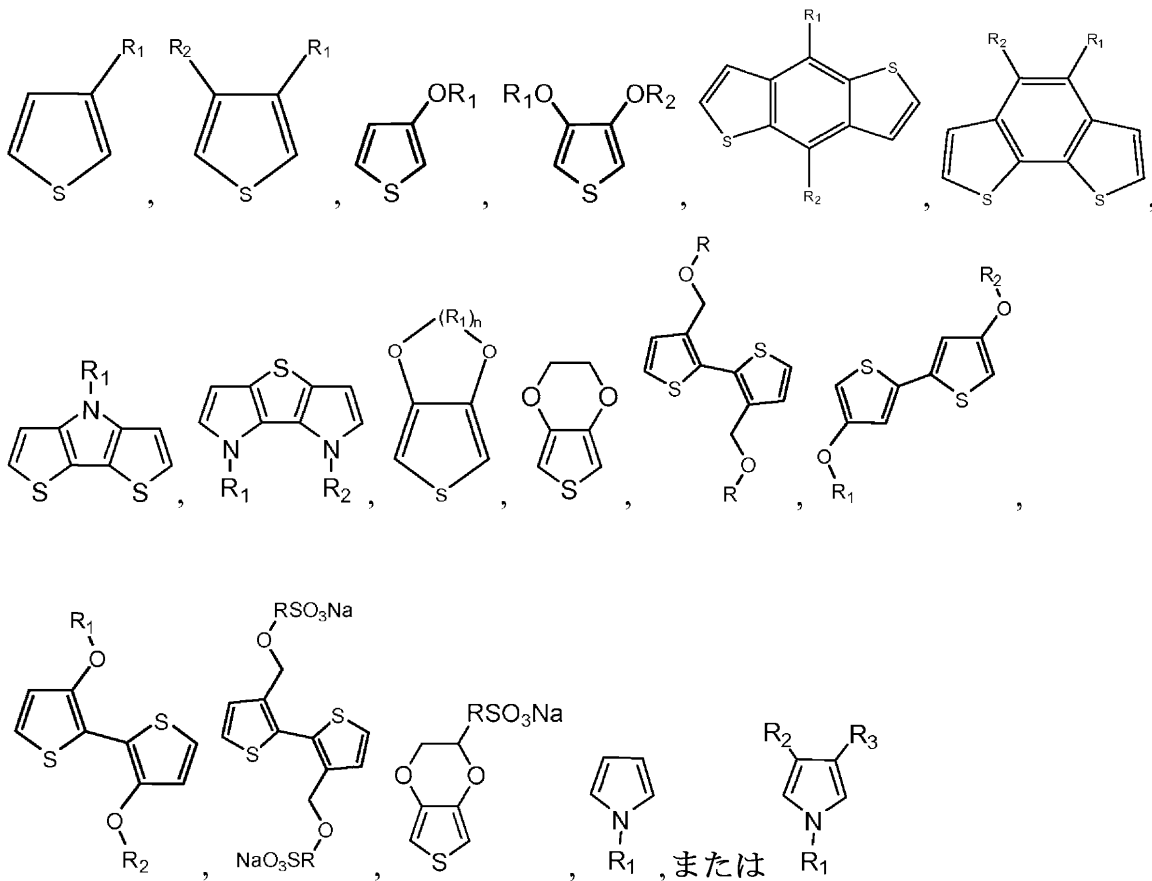
複素環が、少なくとも1つのヘテロ原子を含む五員環であり、かつ該ヘテロ原子がSまたはNである、本発明1001の方法。

[本発明1010]

複素環が、少なくとも1つのヘテロ原子を含む六員環であり、かつ該ヘテロ原子がSまたはNである、本発明1001の方法。

[本発明1011]

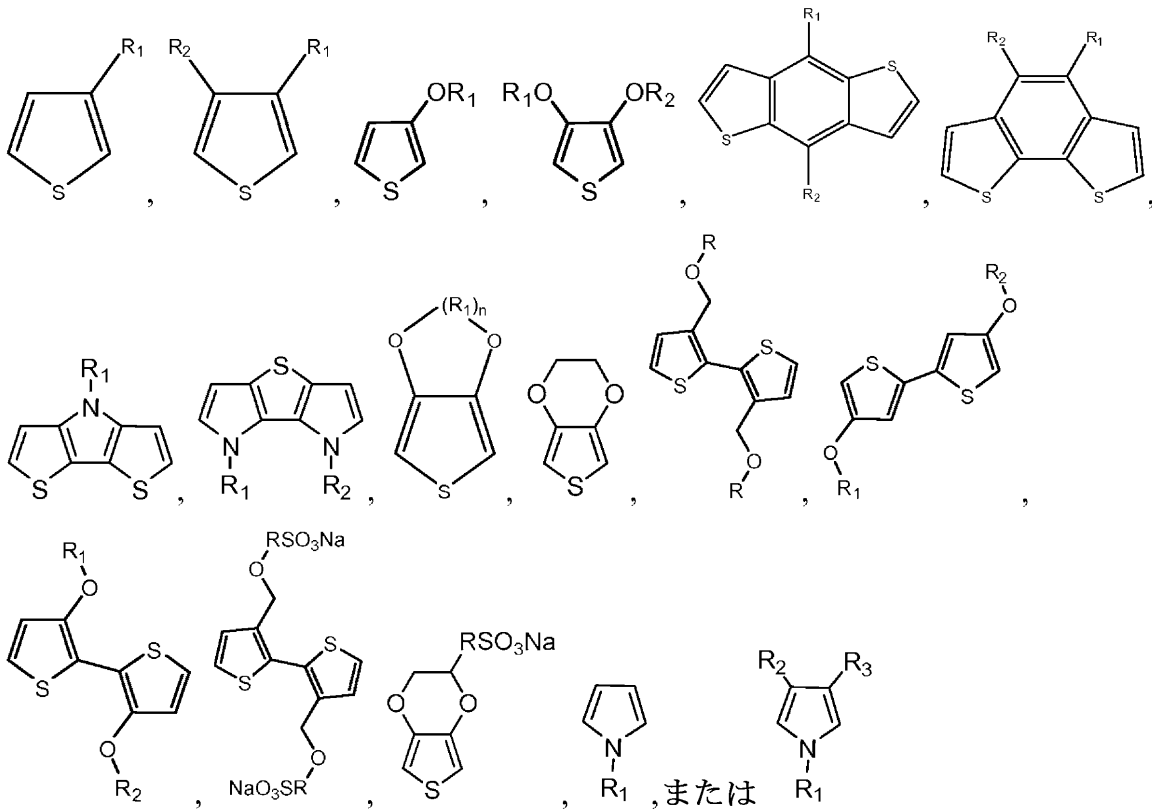
第1モノマーが、



によって表され、式中、R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、およびR<sub>3</sub>が各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1001の方法。

[本発明1012]

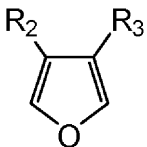
第1モノマーが、



によって表され、式中、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ が、各々独立して、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル、アルコキシ、エーテル、もしくはポリエーテルであるか、または一緒になって、環状のアルキル、アルコキシ、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1001の方法。

[本発明1013]

第1モノマーが、



によって表され、式中、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ が各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1001の方法。

[本発明1014]

第1モノマーが置換チオフエンである、本発明1001の方法。

[本発明1015]

第1モノマーが3-置換チオフエンである、本発明1001の方法。

[本発明1016]

第1モノマーが3,4-置換チオフエンである、本発明1001の方法。

[本発明1017]

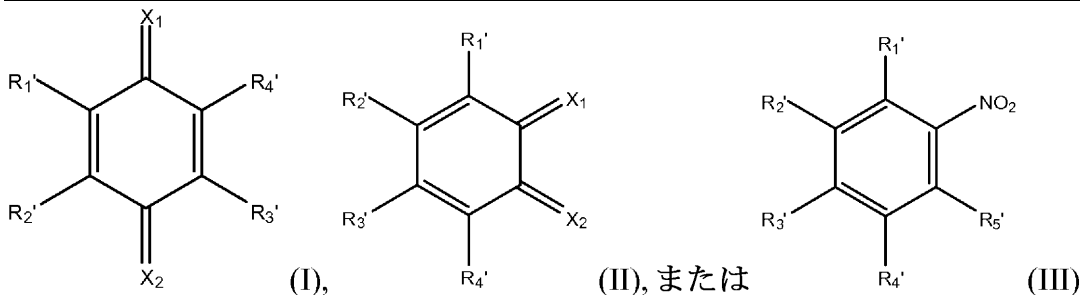
第1モノマーが、置換されていてもよい第1チオフエン単位と置換されていてもよい第2チオフエン単位とを含むダイマーとなっている、本発明1001の方法。

[本発明1018]

第1モノマーがいかなるハロゲン置換基も含まない、本発明1001の方法。

[本発明1019]

第1モノマーが、複素環に直接結合されたいかなる重合性ハロゲン基も含まない、本発明1001の方法。

[本発明1020]第1モノマーが少なくとも1つのスルホネート置換基を含む、本発明1001の方法。[本発明1021]第1モノマーが少なくとも1つのフッ素化された置換基を含む、本発明1001の方法。[本発明1022]第1モノマーが少なくとも1つのポリエーテル置換基を含む、本発明1001の方法。[本発明1023]第1モノマーが少なくとも1つのアルコキシ置換基を含む、本発明1001の方法。[本発明1024]有機酸化剤が、置換されていてもよいキノン基を含む、本発明1001の方法。[本発明1025]有機酸化剤が、置換されていてもよいキノンイミン基または置換されていてもよいキノンジイミン基を含む、本発明1001の方法。[本発明1026]有機酸化剤が、置換されていてもよいニトロアレン基を含む、本発明1001の方法。[本発明1027]有機酸化剤が、式(I)、(II)、または(III)によって表される、本発明1001の方法：

式中、 $X_1$  および  $X_2$  が各々独立してOまたはN- $R_6'$ であり、かつ式中、 $R_1'$ 、 $R_2'$ 、 $R_3'$ 、 $R_4'$ 、 $R_5'$ 、および $R_6'$ が各々独立して、水素であるか、ハロゲンであるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルチオ、エステル、ケトン、カルボン酸、カルボン酸エステル、ニトロ、スルホン酸、スルホン酸エステル、スルホン酸アミド、もしくはシアノ基である。

[本発明1028]有機酸化剤が2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)である、本発明1001の方法。[本発明1029]重合が、ルイス酸またはブレンステッド酸も存在する状態で行われる、本発明1001の方法。[本発明1030]ルイス酸が $BF_3$ を含む、本発明1001の方法。[本発明1031]ルイス酸が少なくとも1種の $BF_3$ エーテラートを含む、本発明1001の方法。[本発明1032]重合が、 $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ を用いて行われる、本発明1001の方法。[本発明1033]重合が、少なくとも1種の溶媒の存在下で行われる、本発明1001の方法。[本発明1034]重合が、いかなる溶媒も実質的に存在しない状態で行われる、本発明1001の方法。[本発明1035]反応混合物が、第1モノマーとは異なる第2モノマーをさらに含む、本発明1001の方法。[本発明1036]反応混合物が、第1モノマーとは異なる第2モノマーをさらに含み、該第1モノマーが3,4

-二置換チオフェンであり、かつ該第2モノマーが3-置換チオフェンである、本発明1001の方法。

[本発明1037]

有機金属クエンチ剤、金属クエンチ剤、または有機クエンチ剤によって反応をクエンチする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1038]

少なくとも1種のメタロセンによって反応をクエンチする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1039]

亜鉛によって反応をクエンチする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1040]

少なくとも1種の還元剤によって共役ポリマーを脱ドーピングする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1041]

ヒドラジンによって共役ポリマーを脱ドーピングする工程をさらに含む、本発明1001の方法。

[本発明1042]

重合が、いかなる金属系酸化剤または金属系触媒も実質的に用いずに行われる、本発明1001の方法。

[本発明1043]

重合が、ブレンステッド酸を用いずに行われる、本発明1001の方法。

[本発明1044]

重合が、いかなるプロトン供給源も実質的に存在しない状態で行われる、本発明1001の方法。

[本発明1045]

本発明1001の方法によって製造された共役ポリマーを含む、組成物。

[本発明1046]

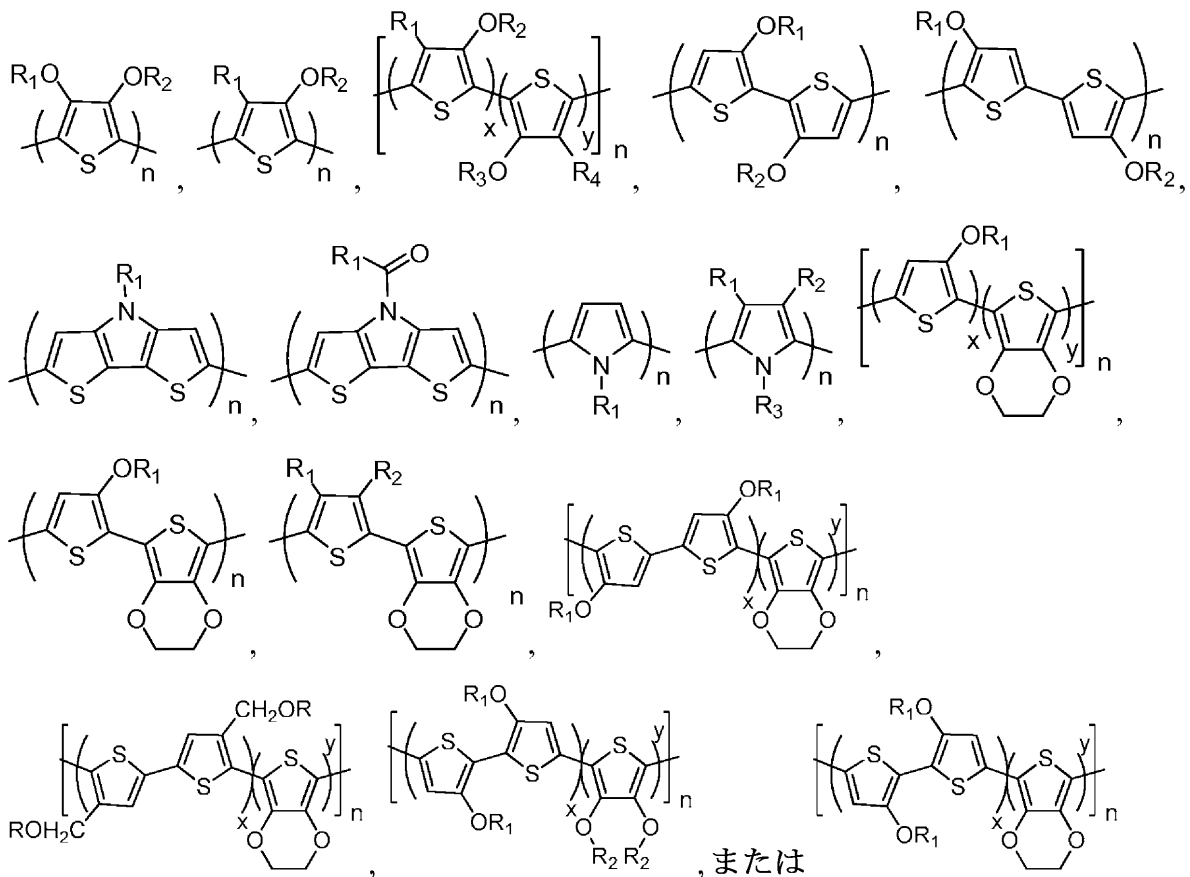
共役ポリマーが少なくとも10,000のMwまたは少なくとも5,000のMnを有する、本発明1045の組成物。

[本発明1047]

共役ポリマーが繰り返し単位を3つ以上含む、本発明1045の組成物。

[本発明1048]

共役ポリマーが、



によって表され、式中、 $n$ 、 $x$ 、および $y$ が各々、1またはそれ以上の整数であり、かつ式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、および $R_4$ が各々独立して、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1045の組成物。

[本発明1049]

共役ポリマーがレジオレギュラーである、本発明1045の組成物。

[本発明1050]

共役ポリマーがレジオイレギュラーである、本発明1045の組成物。

[本発明1051]

共役ポリマーが、3,4-二置換チオフエン繰り返し単位のホモポリマーである、本発明1045の組成物。

[本発明1052]

共役ポリマーが、3,4-二置換チオフエン繰り返し単位と3-置換チオフエン繰り返し単位とを含むコポリマーである、本発明1045の組成物。

[本発明1053]

脱ハロゲン化前に2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルを有する、本発明1045の組成物。

[本発明1054]

任意の金属精製工程前に1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有する、本発明1045の組成物。

[本発明1055]

有機不純物のレベルが10 ppm未満である、本発明1045の組成物。

[本発明1056]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1種の有機酸化剤の存在下で少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含み、該第1モノマーが、複素環に結合されたハロゲン

を含まず、かつ該重合が、金属酸化剤、開始剤、または触媒を用いずに行われる、工程。

[本発明1057]

モノマーがチオフェンモノマーである、本発明1056の方法。

[本発明1058]

モノマーが3-置換チオフェンモノマーまたは3,4-置換チオフェンモノマーである、本発明1056の方法。

[本発明1059]

有機酸化剤がキノンまたはキノン誘導体である、本発明1056の方法。

[本発明1060]

重合工程によって、少なくとも5,000 g/molのMnを有するポリマーが生成される、本発明1056の方法。

[本発明1061]

重合工程がルイス酸またはブレンステッド酸の存在下で行われる、本発明1056の方法。

[本発明1062]

重合工程がルイス酸の存在下で行われる、本発明1056の方法。

[本発明1063]

重合工程がルイス酸の存在下で行われ、かつ有機酸化剤がキノンまたはキノン誘導体である、本発明1056の方法。

[本発明1064]

クエンチ剤で処理する工程および脱ドーピング試薬で処理する工程をさらに含む、本発明1056の方法。

[本発明1065]

重合が、チオフェンモノマーとは異なる少なくとも1種の第2モノマーを用いて行われる、本発明1056の方法。

[本発明1066]

少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種の酸の存在下で、少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを重合する工程を含む、方法。

[本発明1067]

モノマーが少なくとも1つの複素環式チオフェン環を含む、本発明1066の方法。

[本発明1068]

酸がルイス酸またはブレンステッド酸である、本発明1066の方法。

[本発明1069]

有機酸化剤がキノンまたはキノン誘導体である、本発明1066の方法。

[本発明1070]

有機酸化剤がDDQである、本発明1066の方法。

[本発明1071]

重合によってポリマーが生成され、かつ該ポリマーが、有機酸化剤のレベルが1,000 ppm未満となるように精製される、本発明1066の方法。

[本発明1072]

重合によってポリマーが生成され、かつ該ポリマーが、有機酸化剤のレベルが10 ppm未満となるように精製される、本発明1066の方法。

[本発明1073]

重合によってポリマーが生成され、かつ該重合が亜鉛によってクエンチされる、本発明1066の方法。

[本発明1074]

重合によってポリマーが生成され、かつ該重合が亜鉛によってクエンチされ、かつ該ポリマーがメタノールで洗浄される、本発明1066の方法。

[本発明1075]

モノマーが環を含み、かつ該環に結合されたハロゲン原子を含まない、本発明1066の方法。

[本発明1076]

以下の工程を含む、方法：

(i)少なくとも1種の第1モノマーと、少なくとも1種の有機酸化剤と、少なくとも1種のルイス酸またはブレンステッド酸とを含む反応混合物を提供する工程であって、該第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つの複素環を含み、該複素環が少なくとも1つのヘテロ原子を含む、工程、

(ii)共役ポリマーを形成するためにモノマーを重合する工程、

(iii)クエンチ剤によって反応をクエンチする工程、および

(iv)共役ポリマーを脱ドーピングする工程。

[本発明1077]

クエンチ試薬が亜鉛である、本発明1076の方法。

[本発明1078]

共役ポリマーがメタノールで洗浄される、本発明1076の方法。

[本発明1079]

共役ポリマーが、少なくとも1種のアルコールと水性酸との混合物および/または還元剤と水との混合物で洗浄される、本発明1076の方法。

[本発明1080]

有機酸化剤がDDQであり、かつ精製後のDDQのレベルが1,000 ppm未満である、本発明1076の方法。

[本発明1081]

有機酸化剤がDDQであり、かつ精製後のDDQのレベルが10 ppm未満である、本発明1076の方法。

[本発明1082]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、いかなる溶媒も実質的に存在しない状態で行われる、工程。

[本発明1083]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合が、少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる、本発明1082の方法。

[本発明1084]

重合によって、2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルおよび1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有するポリマー組成物がもたらされる、本発明1082の方法。

[本発明1085]

以下の工程を含む、方法：

少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、いかなるプロトン供給源も実質的に存在しない状態で行われる、工程。

[本発明1086]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合が、少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる、本発明1085の方法。

[本発明1087]

重合によって、2,000 ppm以下のハロゲン不純物レベルおよび1,000 ppm以下の金属不純物レベルを有するポリマー組成物がもたらされる、本発明1085の方法。

[本発明1088]

以下の工程を含む、方法：

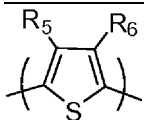
少なくとも1つの複素環を含む少なくとも1種の第1モノマーを酸化的に重合する工程であって、該重合が、金属酸化剤、金属開始剤、または金属触媒を用いずに行われ、かつ該第1モノマーが、重合前にいかなるハロゲン化工程による処理も受けていない、工程。

[本発明1089]

第1モノマーが、置換されていてもよい少なくとも1つのチオフェン環を含み、かつ重合が、少なくとも1種の有機酸化剤および少なくとも1種のルイス酸の存在下で行われる、本発明1088の方法。

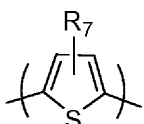
[本発明1090]

(i)R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>が、各々独立して、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルコキシ、アルキレンオキシド、もしくはポリエーテルであるか、または一緒になって環を形成している



によって表される、少なくとも1種の第1繰り返し単位と；

(ii)R<sub>7</sub>が、置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル、アルコキシ、アルキレンオキシド、またはポリエーテルである



によって表される、少なくとも1種の第2繰り返し単位とを含む、共役コポリマー。

[本発明1091]

第1繰り返し単位が、3,4-ジポリエーテル-チオフェンまたは3,4-エチレンジオキシ-チオフェンである、本発明1090のコポリマー。

[本発明1092]

第2繰り返し単位が、3-アルキル-チオフェン、3-ポリエーテル-チオフェン、または3-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)チオフェンである、本発明1090のコポリマー。

[本発明1093]

共役ポリマーが少なくとも1,000のMnを有する、本発明1045の組成物。

[本発明1094]

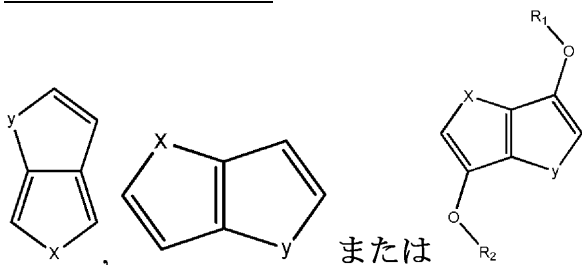
重合工程によって、少なくとも1,000 g/molのMnを有するポリマーが生成される、本発明1056の方法。

[本発明1095]

R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、およびR<sub>3</sub>がクラウンエーテルを含む、本発明1011の方法。

[本発明1096]

第1モノマーが、



によって表され、式中、xおよびyが独立してNR、O、S、またはSeによって表され、かつ式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が各々、水素であるか、または置換されていてもよい直鎖、分岐鎖、もしくは環状のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アシル、エーテル、もしくはポリエーテルである、本発明1001の方法。