

(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2014-511420  
(P2014-511420A)

(43) 公表日 平成26年5月15日(2014.5.15)

(51) Int.Cl.

C08G 61/12 (2006.01)  
C09D 11/00 (2014.01)

F 1

C08G 61/12  
C09D 11/00

テーマコード(参考)

4 J 0 3 2  
4 J 0 3 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2013-556715 (P2013-556715)  
 (86) (22) 出願日 平成24年2月21日 (2012.2.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年10月28日 (2013.10.28)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/025856  
 (87) 國際公開番号 WO2012/118635  
 (87) 國際公開日 平成24年9月7日 (2012.9.7)  
 (31) 優先権主張番号 61/447,524  
 (32) 優先日 平成23年2月28日 (2011.2.28)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 397068274  
 コーニング インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 31 コーニング リヴァーフロント ブ  
 ラザ 1  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 ハア, ミンチエン  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 45 ホースヘッズ ロイヤル クレスト  
 ロード 19

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】分子量を制御するための混合溶媒

## (57) 【要約】

ポリマーを製造する方法であって、十分な時間に亘り十分な温度で加熱して、少なくとも1種類の重合性モノマーと、少なくとも第1の液体およびポリマーに関して第1の液体よりも弱い第2の液体からなる混合溶媒とを含む均一混合物を重合させて、ここに開示されるように、加熱中に均一混合物からポリマー生成物が沈殿する工程を有してなる方法がここに開示されている。ここに定義されるように、結果として得られた狭い多分散性ポリマーにより調製される半導体物品および印刷用インクも開示されている。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリマーを製造する方法であって、

十分な時間に亘り十分な温度で加熱して、少なくとも1種類の重合性モノマーと、少なくとも第1の液体および前記ポリマーに関して前記第1の液体よりも弱い第2の液体からなる混合溶媒とを含む均一混合物を重合させて、加熱中に該均一混合物からポリマー生成物が沈殿する工程、

を有してなる方法。

**【請求項 2】**

前記少なくとも1種類の重合性モノマーが、ジハロゲン置換縮合チオフェンコア化合物およびニスズ置換非縮合チオフェン含有化合物の混合物を含む、請求項1記載の方法。 10

**【請求項 3】**

前記少なくとも1種類の重合性モノマーが、4つの縮合環を有する置換または非置換縮合チオフェンおよび2から約4つの隣接した置換または非置換チオフェン部分を有するオリゴチオフェンからなる少なくとも2種類の異なるモノマーを含む、請求項1記載の方法。 20

**【請求項 4】**

前記ポリマー生成物が、約1.1から約2の多分散性を有する、請求項1記載の方法。

**【請求項 5】**

請求項1記載の方法により調製されたポリマーを含むポリマーインク配合物。 20

**【発明の詳細な説明】****【優先権の主張】****【0001】**

本出願は、その内容が依拠され、ここに全て引用される、2011年2月28日に出願された米国仮特許出願第61/447524号の米国法典第35編第119条の下での優先権の恩恵を主張するものである。

**【技術分野】****【0002】**

本開示は、広く、半導体ポリマーを含むポリマーを製造する方法に関する。 30

**【背景技術】****【0003】**

追加の背景については、同一出願人による、「FUSED THIOPHENES, METHODS FOR MAKING FUSED THIOPHENES, AND USES THEREOF」と題するHe, M.等の特許文献1; 2010年5月17日に出願された、「METHOD OF MAKING AN ORGANIC SEMICONDUCTOR DEVICE」と題するHe, M.等の特許文献2; および2010年5月27日に出願された、「POLYMERIC FUSED THIOPHENE SEMICONDUCTOR FORMULATION」と題するHe, M.等の特許文献3を参照のこと。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】米国特許第7705108号明細書 40

【特許文献2】米国特許出願第12/781291号明細書

【特許文献3】米国仮特許出願第61/649079号明細書

**【発明の概要】****【課題を解決するための手段】****【0005】**

本開示は、半導体ポリマーを含む、狭い多分散性を有するポリマーを製造するための溶媒媒介方法を提供する。

**【発明を実施するための形態】****【0006】**

50

### 定義

ここに用いたように、「沈殿重合」または類似の用語は、形成されているポリマーが、自信のモノマー中または特定のモノマーと溶媒の組合せ中で次第により不溶性になり、それが形成された直後の、例えば、時間、温度、および溶解度により決定される時点で、溶液から沈殿する重合反応を称する。沈殿重合は、連続相中で均一系として最初に始まる不均一重合プロセスであり、ここでは、モノマー、およびコモノマーなどの共反応体、化学試薬、または触媒や開始剤などの類似の成分は、完全に可溶性であるが、重合が開始された際に、形成されたポリマーが、ポリマー鎖の成長が続くに連れて、より一層不溶性となり、溶液から沈殿する。従来の沈殿重合において、沈殿後、重合は、モノマーと開始剤のポリマー粒子への吸着によって進行し得る（例えば、G. Odian in *Principles of Polymerization*, 3rd ed., John Wiley and Sons, 1991, pp 302, およびVan Aert等, *Controlled molecular weight by the precipitation polymerization of 2,6-dimethylphenol*, *J. Macromolecular Sci. Pure and Applied Chemistry*, (1995), A32(3), 515-23. を参照のこと）。本発明の沈殿重合方法において、重合は、溶液中に残留するモノマーについても、継続できる。しかしながら、重合は、溶液から沈殿したポリマーについて、事実上、遅延されるか、または完全に停止される。したがって、本開示において沈殿したポリマーの分子量特性は、比較的不变であり、比較的一定であり、一貫した狭い多分散性を達成し、維持できる。理論により拘束することを望むものではないが、ポリマー生成物は、分子量が増加するにつれて、混合溶媒中の溶解度が減少する。所定の溶媒系について、ポリマーは、その溶解度が、ポリマーが実質的に完全に沈殿するほど不十分となる分子量範囲を有する。固体状態にある間、継続した鎖の成長速度は、停止するか、または完全に溶媒和されている種の成長速度に対して劇的に減少する。これには、より小さい（まだ溶媒和されている）鎖が、分子量において、既に沈殿したより大きい対応する鎖に追いつくことのできる効果がある。このことは、転じて、全体としてポリマーバッチについてより狭い多分散性をたらす。このより狭い多分散性には、薄膜素子においてより良好な充填結果をもたらせそうであるという追加の利点がある。より規則正しい充填により、欠陥部位がより少くなり、これにより、転じて、電子および正孔の捕獲密度がより小さくなる。その結果、そのような薄膜素子はより効率的に機能できる。

### 【0007】

「液体」、「液体成分」、「溶媒」、「混合溶媒」および類似の用語は、開示された方法に使用するために選択でき、例えば、特定の強い溶媒(strong solvents)、中間強度の溶媒、弱い溶媒(weak solvents)、非溶媒、およびそれらの混合物、またはそれらの同等物を含む、開示の有機流体の1種類以上およびその混合物を称する。

### 【0008】

「強い溶媒」、「第1の溶媒」および類似の用語は、溶解の程度が、強い溶媒中のポリマー生成物の溶解度により特徴付けられる、ポリマー生成物に関して比較的良好な溶媒から優れた溶媒を称する。

### 【0009】

「弱い溶媒」、「第2の溶媒」および類似の用語は、溶解の程度または溶解の欠如が、溶媒中のポリマー生成物の比較的低い溶解度または不溶解度により特徴付けられる、ポリマー生成物に関して比較的不十分な溶媒または非溶媒を称する。

### 【0010】

「FTx」または類似の省略形は、縮合チオフェン化合物、その重合性モノマー、およびそれらのポリマーを称し、式中、xは、縮合チオフェン環または1つのコア単位に縮合される環単位の数を表す整数であり、例えば、FT2はコア単位に2つの縮合環を有し、FT3はコア単位に3つの縮合環を有し、FT4はコア単位に4つの縮合環を有し、FT5はコア単位に5つの縮合環を有し、およびコア単位でより大きい数字の表記も同様である。

### 【0011】

「炭化水素」、「ヒドロカルビル」、「ヒドロカルビレン」、「ヒドロキルビルオキシ

10

20

30

40

50

」および類似の用語は、一般に、-R部分などの一価部分、または二価の-R-部分を称し、その例としては、アルキル炭化水素、芳香族すなわちアリール炭化水素、アルキル置換アリール炭化水素、アルコキシ置換アリール炭化水素、ヘテロアルキル炭化水素、ヘテロ芳香族またはヘテロアリール炭化水素、アルキル置換ヘテロアリール炭化水素、アルコキシ置換ヘテロアリール炭化水素、および類似の炭化水素部分、並びにここに示したようなものが挙げられる。

#### 【0012】

「アルキル」は、直鎖アルキル、分岐アルキル、およびシクロアルキルを含む。「置換アルキル」または「必要に応じて置換されたアルキル」はアルキル置換基を称し、その例としては、例えば、ヒドロキシル(-OH)、ハロゲン、アミノ(-NH<sub>2</sub>または-NR<sub>2</sub>)、ニトロ(-NO<sub>2</sub>)、アシル(-C(=O)R)、アルキルスルホニル(-S(=O)<sub>2</sub>R)、アルコキシ(-OR)、(C<sub>3-10</sub>)シクロアルキル、および類似の置換基から選択される1から4の随意的な置換基を有する、直鎖アルキル、分岐アルキル、またはシクロアルキルが挙げられ、式中、Rは、1から約10の炭素原子を有する一価アルキルまたは二価アルキレンなどの、ヒドロカルビル、アリール、Hett、または類似の部分である。例えば、ヒドロキシ置換アルキルは、式-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-の2-ヒドロキシ置換プロピレンであって差し支えなく、アルコキシ置換アルキルは、式-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>の2-メトキシ置換エチルであって差し支えなく、アミノ置換アルキルは、式-CH(NR<sub>2</sub>)-CH<sub>3</sub>の1-ジアルキルアミノ置換エチルであって差し支えなく、オリゴ-(オキシアルキレン)、ポリ-(オキシアルキレン)、またはポリ-(アルキレンオキシド)置換アルキルは、例えば、部分式-(R-O)<sub>x</sub>-、ここで、xは、例えば、1から約50、1から約20であり得、式-(CR<sub>5</sub>-CHR<sub>5</sub>-O)<sub>x</sub>-、ここで、R<sub>5</sub>は水素またはアルキルなどの置換または非置換(C<sub>1-8</sub>)ヒドロカルビルであり、xは1から約50の整数である、などの類似の置換オキシアルキレン置換基であって差し支えない。

#### 【0013】

「アリール」は、少なくとも1つの環が芳香族である、約9から12の環原子を有するオルト縮合二環炭素環式ラジカル、もしくは一価または二価のフェニルラジカルを含む。アリール(Ar)は、1から5の置換基、例えば、アルキル、アルコキシ、ハロ、および類似の置換基を有するフェニルラジカルなどの置換アリールを含み得る。

#### 【0014】

「Hett」は、その環が必要に応じてベンゼン環に縮合している、オキシ、チオ、スルフィニル、スルホニル、セレン、テルル、および窒素からなる群より選択される1、2、3、または4のヘテロ原子を有する4員、5員、6員、または7員飽和または不飽和複素環を含む。Hettは「ヘテロアリール」も含み、これは、各々が、非ペルオキシドオキシ、チオ、およびN(X)(式中、Xは、存在しないか、またはH、O、(C<sub>1-4</sub>)アルキル、フェニル、またはベンジルである)からなる群より選択される1、2、3、または4のヘテロ原子および炭素からなる5または6の環原子を含有する単環式芳香族環の1つの環原子を通じて結合したラジカルと、それに由来する約8から10の環原子のオルト縮合二環式複素環のラジカル、特に、ベンゾ誘導体またはプロピレン、トリメチレン、テトラメチレンジラジカルをそこに縮合させることによって誘導されたものとを包含する。

#### 【0015】

実施の形態において、ハロまたはハロゲン化物は、フルオロ、クロロ、ブロモ、またはヨードを含む。アルキル、アルコキシなどは、直鎖基と分岐基の両方を含む；しかし、「プロピル」などの個別のラジカルへの言及は、直鎖ラジカルのみを包含し、「イソプロピル」などの分岐鎖異性体は、具体的に言及される。

#### 【0016】

様々な炭化水素含有(すなわち、ヒドロカルビル)部分の炭素原子の含量は、代わりに、その部分の炭素原子の下限と上限を示す識別文字により示すことができる、すなわち、識別文字C<sub>i-j</sub>は、整数「i」から整数「j」の炭素原子(含む)の部分を示す。それゆ

10

20

30

40

50

え、例えば、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>)アルキルまたはC<sub>1-8</sub>アルキルは、1から8の炭素原子(含む)のアルキルを称し、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>)アルコキシまたはC<sub>1-8</sub>アルコキシなどのヒドロカルビルオキシは、1から8の炭素原子(含む)のアルキルを有するアルコキシラジカル(-OR)を称する。

## 【0017】

具体的に、C<sub>1-8</sub>アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、3-ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、またはオクチルであって差し支えなく；(C<sub>3-12</sub>)シクロアルキルは、二環式、三環式、または多環式の置換基、および類似の置換基を含む、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルであって差し支えない。同様に、C<sub>9-40</sub>アルキルなどのより高級なアルキルは、特定のアルキル基の範囲に含まれる。

10

## 【0018】

特定の「ヒドロカルビル」は、例えば、全ての中間の鎖長と値を含む、(C<sub>1-10</sub>)ヒドロカルビル、および全ての中間の値と環サイズを含む、(C<sub>3-12</sub>)シクロヒドロカルビルであって差し支えない。

## 【0019】

C<sub>1-8</sub>アルコキシは、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、ペントキシ、3-ペントキシ、ヘキシルオキシ、1-メチルヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、および類似の置換基であって差し支えない。

20

## 【0020】

-C(=O)(C<sub>3-7</sub>)アルキルまたは-(C<sub>3-7</sub>)アルカノイルは、例えば、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ペンタノイル、4-メチルペンタノイル、ヘキサノイル、またはヘプタノイルであって差し支えない。アリール(Ar)は、例えば、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、フルオレニル、テトラヒドロナフチル、またはインダニルであって差し支えない。Hetは、例えば、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル、チオモルホリニル、またはヘテロアリールであって差し支えない。ヘテロアリールは、例えば、フリル、イミダゾリル、トリアゾリル、トリアジニル、オキサゾイル、イソキサゾイル、チアゾリル、イソチアゾリル、ピラゾリル、ピロリル、ピラジニル、テトラゾリル、ピリジル(またはそのN-オキシド)、チエニル、ピリミジニル(またはそのN-オキシド)、インドリル、イソキノリル(またはそのN-オキシド)またはキノリル(またはそのN-オキシド)であって差し支えない。

30

## 【0021】

ここに開示され示されたような、様々な出発材料または中間体からの、本開示の化合物、オリゴマー、ポリマー、複合体、または類似の生成物の形成および修飾に適した他の条件も利用できる。例えば、Feiser and Feiser, "Reagents for Organic Synthesis", Vol. 1, et seq., 1967; March, J. "Advanced Organic Chemistry," John Wiley & Sons, 4th ed. 1992; House, H. O., "Modem Synthetic Reactions," 2nd ed., W. A. Benjamin, New York, 1972; および Larock, R. C., "Comprehensive Organic Transformations," 2nd ed., 1999, Wiley-VCH Publishers, New Yorkを参照のこと。ここに記載された調製方法に利用される出発材料は、例えば、市販されているか、科学文献に報告されているか、または当該技術分野で公知の手法を使用して、容易に入手できる出発材料から調製できる。必要に応じて、上述した調製手法または代わりの調製手法の全てまたはその一部で、保護基を使用することが望ましいであろう。そのような保護基およびそれら導入方法と除去方法が当該技術分野で公知である。Greene, T. W.; Wutz, P. G. M. "Protecting Groups In Organic Synthesis," 2nd ed., 1991, New York, John Wiley & Sons, Incを参照のこと。

40

## 【0022】

「モノマー」、「モノマー類」、「mer」、「ポリマー源」または類似の用語は、目

50

標のポリマーの同種（ホモポリマー）または異種（例えば、コポリマー、ターポリマー、および類似のヘテロポリマー）鎖を形成するために、類似のまたは異なる構造の1種類以上の他のモノマーと共有結合できる（または既にされている）化合物を称する。ここに開示され示された、もしくは引用により含まれる適切なモノマーの例としては、約50から約200ダルトンなどの低分子量重合性化合物、および約200から約10,000ダルトンなどのより高分子量の化合物が挙げられる。重合性化合物の例としては、二ハロゲン化アリール化合物、二ハロゲン化ヘテロアリール化合物、ジメタル化(di-matalated)アリール化合物、ジメタル化ヘテロアリール化合物、不飽和オリゴマー化合物、不飽和高分子化合物、および類似のmer、およびその塩、またはそれらの組合せが挙げられる。

## 【0023】

10

「含む」または類似の用語は、以下に限られないが、包含する、すなわち、包括的であって排他的ではないことを意味する。

## 【0024】

実施の形態における「から実質的になる」は、例えば、本発明の出発組成物、中間体組成物、または最終組成物、並びに物品、デバイス、または任意の装置を称し、請求項に列挙された成分または工程に加え、特定の反応体、特定の添加剤または成分、特定の作用物質、特定の表面改質剤または条件、もしくは類似の構造、材料、または選択されたプロセス変数などの本開示の組成物、物品、装置、または製造方法および使用方法の基本的性質と新規の性質に実質的に影響しない他の成分または工程を含み得る。本開示の成分または工程の基本的性質に実質的に影響するであろう項目または本開示に望ましくない特徴をえるであろう項目の例としては、混合溶媒中の出発材料の1種類以上の不溶性または非常に低い溶解度、加熱された混合溶媒中のポリマー生成物の中くらいから高い溶解度、出発化合物、ポリマー、または結果として被覆された半導体物品またはデバイスの過剰に高い温度への不要な曝露、および類似の不利な工程が挙げられる。

20

## 【0025】

ここに使用されるような単数形は、別記しない限り、少なくとも1つ、すなわち1つ以上を意味する。

## 【0026】

30

当業者に周知の省略形を使用してもよい（例えば、時間には「h」または「hr」、グラムには「g」または「gr」、ミリリットルには「mL」、室温には「rt」、ナノメートルには「nm」、沸点には「bp」などの省略形）。

## 【0027】

構成要素、成分、添加剤、および類似の態様について開示された特定の値と好ましい値、およびその範囲は、説明のためだけであり；それらは、他の定義された値または定義された範囲内の他の値を排除しない。本開示の配合、組成物、デバイス、装置、および方法は、ここに記載された中間の値および範囲を含む、任意の値、またはその値、特定の値、より特定の値、および好ましい値の任意の組合せを含み得る。

## 【0028】

40

本開示のモノマーまたはポリマーなどの、高度に共役した有機材料は、導電材料として、二光子混合材料として、有機半導体として、および非線形光学(NLO)材料として、例えば、電界効果トランジスタ(FET)、薄膜トランジスタ(FTT)、有機発光ダイオード(OLED)、電気光学(EO)用途を含む様々な用途に使用するために開発されている。高度に共役した有機材料は、例えば、RFIDタグなどの装置、フラットパネルディスプレイに使用されるようなエレクトロルミネセント素子、光起電装置、センサ、および類似の装置、またはそれらの組合せにおいて、使用することもできる。

## 【0029】

50

最終的なポリマーの重要な性質が分子量に依存する場合、合成中に成長しているポリマーの分子量を制御することが望ましい。合成後の制御は、難題であり、無駄であり、時間の浪費であり、費用がかかり得る。重合溶液からの沈殿により成長しているポリマーの分子量を制御することは、狭い分子量分布を生じるための有用な技法であり得る。

## 【0030】

実施の形態において、本開示は、重合反応媒質に混合溶媒を使用する工程であって、溶媒の少なくとも1つが、目的のポリマー生成物の良好なすなわち強い溶媒であり、少なくとも1つの溶媒が、目的のポリマー生成物の不十分なすなわち弱い溶媒である工程を有してなる、ポリマーを製造する方法を提供する。強い溶媒と弱い溶媒の混合物により、混合溶媒の成分および成分の比率を変化させることで、ポリマーの分子量を制御することができる。

## 【0031】

実施の形態において、本開示は、少なくとも1種類の縮合チオフェン(FT)モノマーからなるポリマーを調製する方法の使用も提供する。

10

## 【0032】

実施の形態において、本開示は、重合反応が行われる温度、または共沸する溶媒系のある状況下で、類似の蒸気圧の溶媒の使用を提供し、よって、反応温度での液相において、一定またはほぼ一定の溶媒比が得られる。その上、溶媒比は、室温での溶媒比と同程度または同一であり得る。

## 【0033】

実施の形態において、本開示は、混合溶媒系を使用して、縮合チオフェンのモノマーを含むポリマーを調製する方法を提供する。実施の形態において、開示された方法では、例えば、溶媒は、単一の最良で純粋な溶媒により達成できる分子量までの、達成可能な境界範囲内の任意の所望の分子量を有するポリマー生成物を提供するのに必要な任意の比率で組み合わせることができる。ポリマーの分子量を小さい値に制限することによって、作業溶媒中のポリマー生成物の溶解度が増加する。この溶解度が向上した結果には、以下の必然的な利点がある：

20

より大きい濃度範囲のポリマー溶液が得られる。

ポリマー溶液は、より長い貯蔵寿命を有し得る(例えば、貯蔵中に沈殿する傾向が少ない)。

ポリマー溶液は、処理がより容易にできる。

凝集および過剰な凝集により生じる関連欠陥がなくなるか、低減される。

以前に利用できたよりも溶解度および加工可能性が大きいことを必要とする用途が今では利用できる。

30

## 【0034】

実施の形態において、本開示は、薄膜トランジスタ(TFT)およびOFEETなどの電子装置の調製に適した、コーニング社(Corning)のFT4および類似のポリマーなどの、狭い多分散特性を有する高度に共役したポリマーを製造する方法を提供する。

## 【0035】

実施の形態において、本開示は、半導体インクのための、配合すべき、または配合物の一部としての、上述したポリマー化合物の使用にも関する。これらのインクは、例えば、半導体デバイスの製造における半導体層を形成するための半導体配合物の、ドロップ・キャスティング(drop-casting)、回転成形、スピンドル法、スロットダイ、および類似の堆積方法に使用できる。これらのインクは、薄膜トランジスタ(TFT)素子などの半導体素子の製造における半導体層の、インクジェット印刷、グラビア印刷、および類似の印刷方法を含む様々な方法によって、印刷に使用してもよい。

40

## 【0036】

性質が制御されたポリマーを製造する溶媒に基づく方法または溶媒が媒介する方法が記載されてきた。例えば、米国特許第4076921号明細書(グリコールアクリレートポリマーおよびコポリマー)、同第7060781号明細書(2,6-ジメチルフェノール組成物)、同第6001466号明細書(架橋樹脂の陽イオン性微細粒子を含む被覆組成物)、同第6881803号明細書(アルキルビニルエーテルおよび無水マレイン酸のコポリマーを製造する方法)、および同第7282554号明細書(低分子量ポリエチレンエーテル)を参照のこと。しかしながら、上述した文献のいずれにも、縮合チオフェン系

50

ポリマーなどの金属カップリング重合による、狭い多分散特性を有する、半導体ポリマーなどのポリマーを調製するための方法は述べられていない。

【0037】

実施の形態において、本開示は、開示された重合方法により調製される半導体物品および結果として得られた半導体ポリマーを提供する。

【0038】

実施の形態において、本開示は、開示されたプロセスにより調製されたポリマーを含むインク配合物を提供する。

【0039】

特定の実施例において、本開示による狭い多分散性を有する有機半導体材料を製造する方法は、FT2からFT5のコアを有するものなどの縮合チオフェン、および隨意的な1種類以上の非縮合アリールまたはヘテロアリールコモノマーを含む、ポリマーまたはコポリマー、およびそれらの混合物を含み得る。 10

【0040】

実施の形態において、本開示は、ポリマーを製造する方法において、

十分な時間に亘り十分な温度で加熱して、少なくとも1種類の重合性モノマーと、少なくとも第1の液体およびポリマー生成物に関して第1の液体よりも弱い第2の液体からなる混合溶媒とを含む均一混合物を重合させる工程であって、この加熱中に均一混合物からポリマー生成物が沈殿する工程、

を有してなる方法を提供する。 20

【0041】

実施の形態において、均一混合物は、少なくとも2種類の液体を含むことができ、周囲温度または室温で、1つの第1の液体は、ポリマー生成物の少なくとも強い溶媒であり、1つの第2の液体は、ポリマー生成物の少なくとも弱い溶媒または非溶媒である。少なくとも1種類の可溶性の重合性モノマーおよび結果として得られる不溶性ポリマーの両方も、混合溶媒中において熱安定性である。

【0042】

実施の形態において、加熱は、例えば、少なくとも1種類のモノマーの段階的な均一系金属触媒により促進されるカップリング重合であり得る。

【0043】

実施の形態において、少なくとも1種類のモノマーは、例えば、有機金属化合物と有機ハロゲン化物化合物の混合物であり得る。 30

【0044】

実施の形態において、少なくとも1種類の重合性モノマーは、例えば、ジハロゲン置換縮合チオフェンコア化合物およびニスズ置換非縮合チオフェン含有化合物の混合物を有し得る。実施の形態において、少なくとも1種類のモノマーは、例えば、二ハロゲン化アリール化合物、二ハロゲン化ヘテロアリール化合物、ジメタル化アリール化合物、ジメタル化ヘテロアリール化合物、その塩、またはそれらの組合せから選択して差し支えない。

【0045】

実施の形態において、ポリマー生成物は、例えば、約25で約0.001から約1質量%の第1の溶媒中の溶解度を有し得、ポリマー生成物は、約25で約0.001質量%未満の第2の溶媒中の溶解度を有し得る。 40

【0046】

実施の形態において、第1の溶媒および第2の溶媒は、例えば、蒸気圧がほぼ一致し得る。

【0047】

実施の形態において、加熱工程は、例えば、中間の値と範囲を含む、約80から約120、約90から約115、約95から約110で行って差し支えない。

【0048】

実施の形態において、モノマーは、例えば、少なくとも1種類の置換または非置換FT

10

20

30

40

50

2、FT3、FT4、FT5、FT6、またはそれらの混合物を含む、ジハロゲン置換されたコア化合物であり得、ニスズ置換化合物は、例えば、少なくとも1種類の置換または非置換の、チオフェン、ジチオフェン、トリチオフェン、テトラチオフェン、またはそれらの混合物であり得る。実施の形態において、加熱工程は、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>などの適切な触媒、開始剤、またはそれらの組合せの存在下で行って差し支えない。

#### 【0049】

実施の形態において、ポリマー生成物は、例えば、第1の溶媒1mL当たり約1mg超から約10mgの約20%での溶解度を有し得、ポリマー生成物は、例えば、第2の溶媒1mL中の、約0から約1mg未満の溶解度を有し得る。

#### 【0050】

実施の形態において、第1の溶媒は、例えば、約100から約250%の沸点を有する化合物であり得、第2の溶媒は、例えば、約100から約250%の沸点を有する化合物であり得、両方の溶媒は大気圧にある。強い第1の溶媒および弱い第2の溶媒は、例えば、1気圧(約101kPa)で約0から約20%未満の、1気圧(約101kPa)で約0から約10%未満の沸点差、および中間の値と範囲を含む同様の差を有し得る。

#### 【0051】

実施の形態において、第1の溶媒は、例えば、5から12の炭素原子を有する芳香族またはヘテロ芳香族化合物であり得、第2の溶媒は、5から12の炭素原子を有するアルキルエステルであり得る。第1の溶媒は、例えば、ベンゼン、トルエン、混合キシレン、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、テトラリン、デカリン、および類似の溶媒の内の少なくとも1種類、またはそれらの混合物であり得、第2の溶媒は、例えば、酢酸(C<sub>1-10</sub>)アルキル、プロピオン酸(C<sub>1-10</sub>)アルキル、酪酸(C<sub>1-10</sub>)アルキル、ラクトン、例えば、バレロラクトンなどの4から10の環炭素原子を有する環状エステル、およびそれらの混合物の内の少なくとも1つであり得る。実施の形態において、強い第1の溶媒はトルエンであって差し支えなく、弱い第2の溶媒は酢酸ブチルであって差し支えない。

#### 【0052】

実施の形態において、中間の値および範囲を含む、例えば、約1:2から約2:1、約1:4から約9:1、約1:1から約8:1、および類似の比率の第1の溶媒対第2の溶媒の体積比で存在する、強い第1の溶媒は、例えば、トルエンであり得、弱い第2の溶媒は、例えば、酢酸ブチルであり得る。

#### 【0053】

実施の形態において、少なくとも1種類の重合性モノマーは、例えば、2から約7の縮合環、チオフェン、オリゴチオフェン、またはそれらの組合せを有する縮合チオフェンからなる置換または非置換コアであり得る。少なくとも1種類の重合性モノマーは、たとえば、4つの縮合環を有する縮合チオフェンであり得る。

#### 【0054】

実施の形態において、少なくとも1種類の重合性モノマーは、2種類、3種類、4種類以上の異なるモノマーなどの少なくとも2種類の異なるモノマーを含む。

#### 【0055】

実施の形態において、2種類の異なるモノマーは、例えば、4つの縮合環を有する置換または非置換縮合チオフェンおよび2から約4つの隣接した置換または非置換チオフェン部分を有するオリゴチオフェンであり得る。実施の形態において、前記モノマーは、例えば、フェノール、フェニレンエーテル、塩化ビニル、アクリル酸グリコール、アルキルビニルエーテル、または無水マレイン酸ではない。

#### 【0056】

実施の形態において、少なくとも1種類のモノマーの均一混合物を加熱する工程は、例えば、

モノマー対混合溶媒の一定の体積比、

同じまたは同様の蒸気圧を有する第1の溶媒と第2の溶媒、

第1の溶媒と第2の溶媒は、共沸混合物を形成する、

10

20

30

40

50

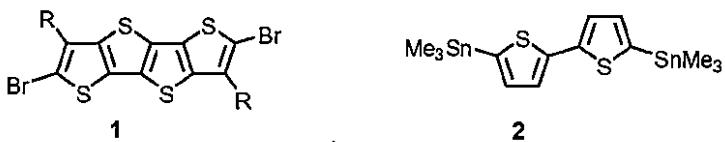
またはそれらの組合せ、  
を含み得る。

## 【0057】

実施の形態において、少なくとも1種類のモノマーは、例えば、

式1, 2:

## 【化1】



10

## 【0058】

の化合物、またはその塩、およびその混合物であり得る。

## 【0059】

実施の形態において、ポリマー生成物は、例えば、中間の値および範囲を含む、約1.1から約2、約1.2から約1.8、約1.3から約1.7、約1.4から約1.6、および類似の多分散性などの約2未満の多分散性を有し得る。

## 【0060】

実施の形態において、前記方法は、例えば、触媒、開始剤、またはそれらの混合物をさらに含み得る。

20

## 【0061】

実施の形態において、本開示は、開示された重合プロセスにより調製されるポリマーを含むポリマーアイントン配合物を提供する。調製されたポリマーは、100%トルエンなどの単一溶媒中で調製されたポリマーを有するポリマーアイントン配合物よりも一層熱安定性であるインク配合物であり得る。

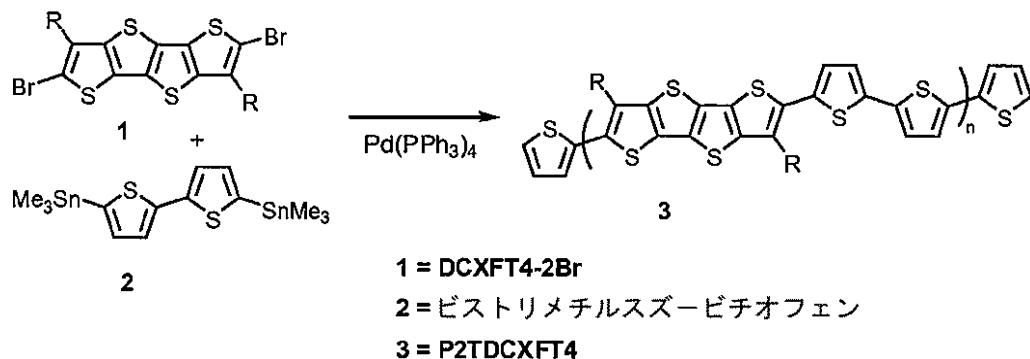
## 【0062】

縮合チオフェンとビチオフェンが交互になったコポリマーの調製が、例えば、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)と共にトルエン中で化合物1および2(スキーム1)を混合し、16時間に亘り110°Cで窒素雰囲気下において加熱することによって以前に行われてきた(2010年11月23日に発行された、同一出願人の米国特許第7838623号明細書を参照のこと)。一価チオフェンなどのキャッピング剤を必要に応じて加えて差し支えなく、反応は、臭化物、スズ種、または金属錯体などのより反応性である末端基の代わりに、比較的不活性なチオフェン末端へといくつかの末端基を転化するのに当量のキャッピング剤で、3時間に亘り継続した。しかしながら、キャッピング剤は、全ての末端基を転化するのに完全には効率的ではない。酸洗いにより、残留するスズ種を除去できるが、臭化物種は残留し得る。次いで、その混合物を、メタノールとアセトニトリルの1:1の混合物中に注ぎ入れた。ポリマーは、メタノールとアセトニトリルの溶媒系中で分散体として完全に沈殿し、約16時間に亘り攪拌された。ポリマー生成物を濾過により除き、メタノール中の濃HClの5%(水)溶液中に再び懸濁させ、4時間に亘り約35から50°Cなどのように、穏やかに加熱しながら、攪拌した。次いで、再び、ポリマーを濾過し、残留物をソックスレー・シンブル内に入れた。最初は、24時間に亘りアセトニトリルで、二回目には24時間に亘りヘキサンで、二重のソックスレー抽出によって、不純物と低分子量のポリマー種の抽出を行った。次いで、新たに洗浄したポリマーを乾燥させ、使用できるようにした。

30

40

## 【化2】



スキーム 1: P2TDCXFT4 を形成するための重合反応

## 【0063】

実施の形態において、本開示は、スキーム 1 のポリマー合成を行うための様々な改善された条件であって、より低い分子量の目的とする値を得るために、分子量を制御できる条件を提供する。重合は、例えば、純粋なトルエン中で行うことができ、その場合、ポリマー生成物は、条件およびパラメータに応じて、一旦、例えば、中間の値および範囲を含む、約 5,000 から約 50,000、約 10,000 から約 25,000、および約 15,000 から約 18,000 の特定の分子量を達成したら、溶液から沈殿する。このことは、分子量が成長するにつれて減少するポリマーの溶解度により生じる。より高い分子量は、ジクロロベンゼンなどのさらにより強い溶媒を使用することによって得られるであろう。反応体および試薬の両方は、重合反応温度で可溶性であることが好ましい。

## 【0064】

実施の形態において、本開示は、ポリマーを製造する方法において、1つが、目標とするポリマー生成物の強い（例えば、良好から優れた）溶媒であり得、もう1つが、目標とするポリマー生成物の弱い（例えば、不十分から非）溶媒であり得る、2種類以上の液体を含む混和性混合溶媒を選択する工程を有してなる方法を提供する。この混合溶媒は、例えば、制御されたポリマー沈殿事象を達成するために、本開示にしたがって選択できる。混合溶媒を使用したポリマーの沈殿点の意図的な調節により、トルエンのみで行われる従来の合成手法に対して、目的のポリマー分子量分布の分子量の上限を制御または制限するための手段を提供する。酢酸ブチルなどの、ポリマーの弱い溶媒または非溶媒を異なる割合で導入すると、沈殿点をより低くでき、より低い分子量特性を有するポリマー生成物が提供される。実施の形態において、酢酸ブチルは、トルエンに匹敵する沸点を有し、ポリマーの弱い溶媒であるので、不十分な溶媒として選択した。実施の形態において、重合反応は、混合溶媒の沸点で、またはその近くで行えることが好ましい。混合溶媒の沸点は、溶媒の蒸気圧に対する妥当な指針として使用できる。溶媒の蒸気圧は、沸点で 1 気圧 (101 kPa) であり、液体の大気圧での沸点（または標準沸点）は、蒸気圧が大気圧と等しくなる温度である。それゆえ、加熱の際に、溶媒の比率は、出発混合比と同様のままであり、例えば、アセトンなどの、トルエンの沸騰の特徴とは非常に異なる沸騰の特徴を有する異なる不十分な溶媒が選択された場合になるであろうようには、反応の過程に亘り著しくは変化しない。しかしながら、基本的に、ポリマーの強い溶媒と弱い溶媒または非溶媒の任意の系を使用して差し支えないが、制御の程度は、各溶媒中のポリマーの溶解度、および溶媒自体の間の相溶性の関係に依存して様々となる。

## 【0065】

理論により制限することを望むものではないが、ポリマーの性質およびポリマー合成の分子量をさらに制御するために、三成分またはさらにより複雑な溶媒系を選択しても差し支えない。

## 【0066】

混合溶媒を使用して、形態 P2TDC17FT4 の一連のポリマーを調製した。詳しく

は、様々な体積比（例えば、100:0、80:20、60:40、40:60）のトルエンと酢酸ブチルを使用して、一連のポリマーを調製した。下記の表1は、粘度計を使用して160で1,2,4-トリクロロベンゼン中で測定し、ポリスチレン基準に対して計算した、これらのポリマーのGPCからの分子量データを示している。これらのポリマーは、ポリスチレンなどの校正に使用した基準に対して比較したGPCカラム中で異なって挙動するので、表1に与えられた分子量の絶対値は、信頼すべきではない。しかしながら、異なる溶媒系を使用して製造したP2TDC17FT4のバッチなどの、同じ繰り返し単位のポリマーの間で、またはポリマーの中で、相対値を比較してもよい。

## 【表1】

10

表1.

## 様々な強い溶媒：弱い溶媒の混合物中で合成されたポリマーのGPCデータ

| P2TDC17FT4 ポリマー<br>調製のための溶媒系       | Mw    | Mn    | PDI<br>(Mn/Mw) |
|------------------------------------|-------|-------|----------------|
| 100:0 v:v<br>トルエン：酢酸ブチル<br>(積極的制御) | 18500 | 10500 | 1.7            |
| 80:20 v:v<br>トルエン：酢酸ブチル            | 16300 | 9600  | 1.7            |
| 60:40 v:v<br>トルエン：酢酸ブチル            | 13500 | 8600  | 1.6            |
| 40:60 v:v<br>トルエン：酢酸ブチル            | 5300  | 3600  | 1.5            |

20

## 【0067】

30

異なって製造されたサンプルの性能を比較するために、この一連のP2TDC17FT4ポリマーを使用した。ポリマーの性能を評価するために使用した判断基準には、以下のものがあった：

インク配合物としてのポリマー溶液の溶解度、および

印刷されたインクから製造されたデバイスの半導体性能（移動度および閾値電圧）。

## 【0068】

40

溶媒として、テトラリン、o-キシレン、m-キシレンおよびp-キシレンの各々を使用してポリマー溶液からなるインク配合物を調製することによって、ポリマーアイント性能を評価した。ポリマーインク溶液の濃度は3mg/mLであった。全ての溶液を2時間に亘り約130℃に加熱して、ポリマーを完全に溶解させ、次いで、周囲温度まで冷却した。次いで、各ポリマーインク溶液の2mLを、清浄な0.45マイクロメートルのフィルタに通して濾過した。表2には、それらを周囲温度（例えば、約20から約25℃）で1週間に亘りエージングした（すなわち、静置した）後のポリマーインク溶液の観察結果が列挙されている。

## 【表2】

表2. 1週間エーティングしたポリマーインクの観察結果

| P2TDC17FT4<br>ポリマー調製の<br>ための溶媒系     | テトラリンインク<br>溶媒 | o-キシレンインク溶媒   | m-キシレンインク溶<br>媒 | p-キシレンインク溶<br>媒 |
|-------------------------------------|----------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 100:0 v:v<br>トルエン: 酢酸ブチル<br>(積極的制御) | 暗赤色の<br>粒子が沈殿  | 暗赤色の粒子<br>が沈殿 | 暗赤色の粒子<br>が沈殿   | 暗赤色の<br>粒子が沈殿   |
| 80:20 v:v<br>トルエン: 酢酸ブチル            | 暗赤色の<br>粒子が沈殿  | 黒紫色の<br>半透明   | 黒紫色の<br>半透明     | 黒紫色の<br>半透明     |
| 60:40 v:v<br>トルエン: 酢酸ブチル            | 暗赤色の<br>半透明    | 紫色の半透明        | 紫色の半透明          | 紫色の<br>半透明      |
| 40:60 v:v<br>トルエン: 酢酸ブチル            | オレンジ色の<br>半透明  | オレンジ色の<br>半透明 | オレンジ色の<br>半透明   | オレンジ色の<br>半透明   |

10

20

30

## 【0069】

3種類のキシレンの全てが、トルエンと比べて、ポリマーを溶解させるための優れた溶媒であったことを示したのに加え、この実験は、試験した合成溶媒系の中で、混合溶媒中に合成されたポリマーから製造されたポリマーインクは全て、100%のトルエン中で合成されたポリマーから製造されたものよりも熱安定性であったことも示した。HMDS処理SiO<sub>2</sub>/Si基体上の回転成形によりこれらのポリマー溶液から製造されたフィルムも試験した。この実験からの観察結果が表3にまとめられている。

## 【表3】

表3. 回転成形ポリマーフィルムの観察結果

| P2TDC17FT4<br>ポリマー調製の<br>ための溶媒系 | ポリマーフィルム形成溶媒<br>としてのテトラン     | ポリマーフィルム形成<br>溶媒としての o-<br>キシレン | ポリマーフィルム形成<br>溶媒としての m-キシレン | ポリマーフィルム形<br>成溶媒とし<br>ての p-キシレン |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 100:0 v:v<br>トルエン: �酢酸ブチル       | 著しく凝集した<br>粒子が観察された          | 均一フィルム;<br>粒子がいくらか<br>観察された     | 試験せず                        | 試験せず                            |
| 80:20 v:v<br>トルエン: �酢酸ブチル       | 著しく凝集した<br>粒子が観察された          | 均一フィルム;<br>粒子は観察され<br>ず         | 均一フィルム;<br>粒子がいくらか<br>観察された | 均一フィルム;<br>粒子は観察され<br>ず         |
| 60:40 v:v<br>トルエン: �酢酸ブチル       | 均一フィルム; 粒子が<br>いくらか観察され<br>た | 均一フィルム;<br>粒子は観察され<br>ず         | 試験せず                        | 試験せず                            |
| 40:60 v:v<br>トルエン: �酢酸ブチル       | 均一フィルム; 粒子は<br>観察されず         | 均一フィルム;<br>粒子は観察され<br>ず         | 試験せず                        | 試験せず                            |

10

20

30

## 【0070】

ドレイン電極として金源の真空蒸着により、誘電体層としての 300 nm のシリカと共にゲート接地としてシリコンを使用して、上述したフィルム上に薄膜トランジスタ ( TFT ) としても知られている有機電界効果トランジスタ ( OFET ) を製造した。40 個のデバイスを各フィルムから測定した。表4には、各 40 個のデバイスセットについての平均デバイス性能の結果がまとめられている。

【表4】

表4. 回転成形ポリマーフィルムからの平均デバイス性能

| P2TDC17FT4<br>ポリマー調製<br>のための溶媒<br>系 | インク溶<br>媒 | $\mu_{max1}$<br>(cm <sup>2</sup> /Vs) | $\mu_{min2}$<br>(cm <sup>2</sup> /Vs) | $\mu_{ave3}$<br>(cm <sup>2</sup> /Vs) | $\sigma \mu_{ave4}$<br>(cm <sup>2</sup> /Vs) | Log(On/Off)5 | Vt6<br>(V) |
|-------------------------------------|-----------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------|------------|
| 100:0 v:v<br>トルエン: 酢酸<br>ブチル        | テトラリン     | 0.085                                 | 0.065                                 | 0.081                                 | 0.0053                                       | 5-6          | -8         |
|                                     | o-キシレン    | 0.073                                 | 0.065                                 | 0.072                                 | 0.003  | 5-6          | -7         |
| 80:20<br>トルエン: 酢酸<br>ブチル            | テトラリン     | 0.041                                 | 0.025                                 | 0.035                                 | 0.001  | 5-6          | -8         |
|                                     | o-キシレン    | 0.043                                 | 0.03                                  | 0.037                                 | 0.002  | 5-6          | -4         |
|                                     | m-キシレン    | 0.051                                 | 0.032                                 | 0.041                                 | 0.003  | 5-6          | -3         |
|                                     | p-キシレン    | 0.034                                 | 0.021                                 | 0.025                                 | 0.001  | 5-6          | -5         |
| 60:40<br>トルエン: 酢酸<br>ブチル            | テトラリン     | 0.023                                 | 0.013                                 | 0.017                                 | 0.00085                                      | 4-5          | -13        |
|                                     | o-キシレン    | 0.025                                 | 0.015                                 | 0.02                                  | 0.0005                                       | 4-5          | -7         |
| 60:40<br>トルエン: 酢酸<br>ブチル            | テトラリン     | 0.023                                 | 0.013                                 | 0.017                                 | 0.00085                                      | 4-5          | -13        |
|                                     | o-キシレン    | 0.025                                 | 0.015                                 | 0.02                                  | 0.0005                                       | 4-5          | -7         |

1.  $\mu_{max}$  は 1 つのデバイスについて測定した最大移動度,
2.  $\mu_{min}$  は 1 つのデバイスについて測定した最小移動度,
3.  $\mu_{ave}$  は 40 のデバイスについて測定した平均移動度,
4.  $\sigma \mu_{ave}$  は  $\mu_{ave}$  測定値の標準偏差,
5. Log(On/Off) は オン電流対オフ電流の比の  $\log_{10} \log(I_{on}/I_{off})$ ,
6. Vt は 40 のデバイスについて平均をとった閾値電圧.

10

20

30

40

## 【0071】

その結果は、80:20のトルエンと酢酸ブチルの混合物である溶媒の組合せから合成されたポリマーから製造されたデバイスは、100%のトルエン中で合成されたポリマーから製造されたデバイスと比べて、わずかに低い平均移動度を有したが、溶解度、インクの加工性、および貯蔵寿命がずっと良好であったことを示している。この移動度は、低いけれども、多くの用途にとって、まだ許容レベルである。60:40のトルエン：酢酸ブチル(v/v)中で製造されたポリマーからの移動度は、わずかに不十分なだけであった。40:60のトルエン：酢酸ブチル(v/v)中で製造されたポリマーからの移動度は、概して、さらに低く、あまり有用ではなかった。

## 【0072】

ポリマーに関して強い溶媒と弱い溶媒を有する混合溶媒により合成されたポリマーから製造されたポリマーインク配合物の貯蔵寿命と加工性における改善が、改善された加工性を与え、移動度の現象は、小さく、現在許容される。

## 【0073】

代わりの強い溶媒と弱い溶媒および沸点が、それぞれ、表5および表6に列挙されている。

【表5】

表5. 強い溶媒

| 名称           | 沸点(°C)  |
|--------------|---------|
| トルエン         | 110-111 |
| シクロベンゼン      | 132     |
| p-キシレン       | 138     |
| m-キシレン       | 138-139 |
| o-キシレン       | 143-145 |
| 1,2-ジクロロベンゼン | 178-180 |
| デカリ          | 189-191 |
| テトラリ         | 207     |
| ビシクロヘキシル     | 227     |

10

20

30

40

【表6-1】

表6. 弱い溶媒

| エステル(酢酸エステル)                                 |         |
|--|---------|
| 名称   | 沸点(°C)  |
| 酢酸プロピル                                       | 102     |
| 酢酸ブチル  | 124-126 |
| 酢酸ペンチル                                       | 142-149 |
| 酢酸ヘキシル                                       | 168-170 |
| ポリマーは、高温、例えば、150°Cより高い温度でより高級な酢酸エステル中に可溶性である |         |

【表 6 - 2】

| ケトン                   |                                 |
|-----------------------|---------------------------------|
| 名称                    | 沸点 (°C)                         |
| 2-メチル-3-ペンタノン         | 113                             |
| 4-メチル-2-ペンタノン         | 117-118                         |
| 2-メチル-2-ペンタノン         | 118                             |
| 3-ヘキサノン               | 123                             |
| 2, 4-Dimethyl-3-ペンタノン | 124                             |
| 2-ヘキサノン               | 127                             |
| 2-メチル-3-ヘキサノン         | 131-132                         |
| 5-メチル-2-ヘキサノン         | 145                             |
| 4-ヘプタノン               | 145                             |
| 3-ヘプタノン               | 146-149                         |
| 2-ヘプタノン               | 149-150                         |
| 5-メチル-3-ヘプタノン         | 157-162                         |
| 2-メチル-3-ヘプタノン         | 158-160                         |
| 2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン     | 165-170                         |
| 3-オクタノン               | 167-168                         |
| 2-オクタノン               | 173                             |
| 5-ノナノン                | 186-187                         |
| 3-ノナノン                | 187-188                         |
| 2-ノナノン                | 193 (192<br>@743 mm<br>Hg から計算) |
| 3-デカノン                | 204-205                         |
| 2-デカノン                | 211                             |

10

20

30

【表 6 - 3】

| アルコール                    |                              |
|--------------------------|------------------------------|
| 名称                       | 沸点 (°C)                      |
| 3-ペンタノール                 | 115                          |
| 1-ブタノール                  | 116-118                      |
| 2-ペンタノール                 | 118                          |
| 2-メチル-2-ペンタノール           | 120-122                      |
| 3-メチル-3-ペンタノール           | 123                          |
| 2-メチル-3-ペンタノール           | 128                          |
| 3-メチル-2-ペンタノール           | 131-134                      |
| 4-メチル-2-ペンタノール           | 132                          |
| 3-ヘキサノール                 | 134-135                      |
| 1-ペンタノール                 | 136                          |
| 2-ヘキサノール                 | 136                          |
| 2-メチル-2-ヘキサノール           | 141-142                      |
| 2-メチル-3-ヘキサノール           | 141-143                      |
| 2-メチル-1-ペンタノール           | 148                          |
| 3-メチル-1-ペンタノール           | 151-152                      |
| 1-ヘキサノール                 | 156                          |
| 2-ヘプタノール                 | 160-162                      |
| 4-メチル-1-ペンタノール           | 160-165                      |
| 5-メチル-1-ヘキサノール           | 167-168                      |
| 6-メチル-2-ヘプタノール           | 171-172                      |
| 3-ヘプタノール                 | 172 (66 @<br>20mmHg<br>から計算) |
| 3-エチル-2, 2-ジメチル-3-ペンタノール | 174                          |
| 3-オクタノール                 | 174-176                      |
| 4-オクタノール                 | 174-176                      |
| 1-ヘプタノール                 | 176                          |
| 2-オクタノール                 | 179-180                      |
| 2-エチル-1-ヘキサノール           | 183-186                      |
| 2-ノナノール                  | 193-194                      |
| 5-ノナノール                  | 195                          |
| 1-オクタノール                 | 196                          |
| 1-ノナノール                  | 215                          |

実施の形態において、開示されたプロセスは、例えば、同じモノマー中、またはそれぞれのコモノマーにおいて別々の、金属含有モノマーおよびハロゲン含有モノマーなどの、他のモノマーまたはモノマーの組合せに適用することができる。実施の形態において、開示されたプロセスは、目的のポリマーの分子量特性を制御するため、または変えるために、使用できる。実施の形態において、総溶媒体積に対するモノマーの比率は、例えば、混合溶媒の約300mLから約500mLに対して全モノマーの約10ミリモルから約20ミリモル、および類似の比率などの、一定に維持することができる。実施の形態において、弱い第2の溶媒に対する強い第1の溶媒の比率は、目的のポリマーの分子量および多分散特性の所望の変化またはシフトを達成するために、変えてもすなわちシフトさせても差し支えない。例えば、実施例1から4の表1の要約に示されるように、強い溶媒の量を減少させ、弱い第2の溶媒の量を増加させると（すなわち、強い溶媒と弱い溶媒の組合せの比率を減少させると）、M<sub>n</sub>およびM<sub>w</sub>の両方をおおよそ比例して減少させる傾向にあり、これにより、PDIがわずかであるが有意に減少した。

10

#### 【実施例】

##### 【0075】

実施例が、本開示の方法および本開示の物品をどのように製造するかをさらに示す。

##### 【0076】

#### ポリマー合成のための一般手法（予言的）

ホットプレートの熱電対にセプタムを取り付け、油浴を125℃に予熱する。マグネットスターラーを備えた1Lの三口の丸底フラスコに、ジブロモ縮合チオフェン化合物（例えば、2,6-ジブロモ-3,7-ジヘプタデシルチエノ[3,2-b]チエノ[2',3':4,5]チエノ[2,3-d]チオフェン、DC17FT4-2Brモノマー）（10g、11.3ミリモル）、ニスズビチオフェンコモノマー（例えば、5,5'-ビス（トリメチルスタニル）-2,2'-ビフェニル）（5.54g、11.3ミリモル）、トルエン（240mL）、および酢酸ブチル（60mL）（4:1=v:v）を加える。このフラスコの各口に、冷却管と2つのセプタムを取り付ける。冷却器の上端を窒素マニホールドに接続し、攪拌を開始する。1つのセプタムに通した針を通じて、5分間に亘り混合物を窒素でバブリングする。窒素のバブリングを維持しつつ、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（0）（650mg、0.562ミリモル）を加えるのに十分に長い間、1つのセプタムを取り外し、次いで、閉じる。この反応混合物に熱電対を浸漬する。窒素のバブリングをさらに5分間継続し、次いで、針を取り外す。次いで、フラスコを、予熱した油浴中に浸漬し、16時間に亘り110℃で反応混合物の温度を調節するように、熱電対を備えたホットプレートを設定する。110℃で攪拌を継続しながら、2-トリブチルスズチオフェン（420mg、1.13ミリモル）（キャッピング剤）を注射器に計り取り、セプタムの内の1つを通じて加える。3時間後、2-ブロモチオフェン（230mg、1.98ミリモル）をさらに注射器に計り取り、セプタムの内の1つを通じて加える。さらに3時間後、反応混合物を油浴から取り出し、メタノール（1L）およびアセチルアセトン（1L）の攪拌混合物中に注ぎ入れる。新たに形成された懸濁液を室温で16時間に亘り攪拌する。この溶液からポリマーを濾過し、次いで、メタノール（500mL）中に再び懸濁させる。この懸濁液を攪拌しながら、塩化水素酸（35%水溶液、20mL）を加える。攪拌している懸濁液を3時間に亘り約40℃に加熱する。この懸濁液からポリマーを濾過し、次いで、メタノール（100mL）で洗浄する。次いで、この粗製ポリマーをソックスレー・シンブルに入れ、抽出溶媒としてアセトンを使用して、24時間に亘りソックスレー抽出を行う。次いで、溶媒をヘキサンと交換し、24時間に亘りソックスレー抽出を行う。次いで、ソックスレー本体からソックスレー・シンブルを取り外し、充填と流出を繰り返すことにより（シンブルの容積4つ分）アセトンでフラッシングした。ポリマーをシンブルから除去し、真空下で乾燥させて、赤色固体として一般的な生成物を得る。

20

##### 【0077】

一般に、抽出プロセスは、分子量がより小さいポリマー材料を除去することによって、

30

40

50

見掛け分子量をわずかに上昇させ、見掛け多分散性（PDI）をわずかに減少させる。

【0078】

典型的に黄色の、均一出発混合物は、ポリマー反応が進行するにつれて、濃い赤紫色になる。反応混合物が、精密検査中に0.2マイクロメートルのフィルタを通過できるポリマー粒子の凝集塊を含有するであろうという証拠がいくつがある。

【0079】

実施例1

80:20の強い溶媒：弱い溶媒の比を有するポリマー合成

一般手法にしたがって、80:20の強い溶媒：弱い溶媒の比で1バッチのポリマーを合成したが、以下の変更があった：使用した正確な量は、D C 1 7 F T 4 - 2 B r (9.00 g、10.15ミリモル)、ニスズ-ビチオフェン(4.99 g、10.15ミリモル)、トルエン(216 mL)、酢酸ブチル(54 mL)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(585 mg、5.06ミリモル)、2-トリブチルスズチオフェン(378 mg、1.02ミリモル)、2-プロモチオフェン(213 mg、1.27ミリモル)であった。このプロセスにおいて、精密検査用溶媒対ポリマーの比率は、一般手法とは異なった。反応混合物をメタノール(1800 mL)およびアセチルアセトン(1800 mL)中に注ぎ入れた。酸洗い工程は、メタノール(1300 mL)および塩化水素酸(35%水溶液、54 mL)を使用して行った。このプロセスにより、88.4%(組み合わせた出発モノマーに基づく)の単離収率で、8.0 gのポリマー(P 2 T D C 1 7 F T 4)を得た。

10

20

30

【0080】

実施例2

90:10の強い溶媒：弱い溶媒の比を有するポリマー合成

一般手法にしたがって、90:10の強い溶媒：弱い溶媒の比で1バッチのポリマーを合成したが、以下の変更があった：使用した正確な量は、D C 1 7 F T 4 - 2 B r (1.00 g、1.13ミリモル)、ニスズ-ビチオフェン(554 mg、1.13ミリモル)、トルエン(27 mL)、酢酸ブチル(3 mL)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(65 mg、0.562ミリモル)、2-トリブチルスズチオフェン(42 mg、0.113ミリモル)、2-プロモチオフェン(24 mg、0.143ミリモル)であった。反応混合物をメタノール(200 mL)およびアセチルアセトン(200 mL)中に注ぎ入れた。酸洗い工程は、メタノール(150 mL)および塩化水素酸(35%水溶液、6 mL)を使用して行った。このプロセスにより、91.5%(組み合わせた出発モノマーに基づく)の単離収率で、920 mgのポリマー(P 2 T D C 1 7 F T 4)を得た。

30

【0081】

実施例3

60:40の強い溶媒：弱い溶媒の比を有するポリマー合成

一般手法にしたがって、60:40の強い溶媒：弱い溶媒の比で1バッチのポリマーを合成したが、以下の変更があった：使用した正確な量は、D C 1 7 F T 4 - 2 B r (1.00 g、1.13ミリモル)、ニスズ-ビチオフェン(554 mg、1.13ミリモル)、トルエン(18 mL)、酢酸ブチル(12 mL)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(65 mg、0.562ミリモル)、2-トリブチルスズチオフェン(42 mg、0.113ミリモル)、2-プロモチオフェン(24 mg、0.143ミリモル)であった。反応混合物をメタノール(200 mL)およびアセチルアセトン(200 mL)中に注ぎ入れた。酸洗い工程は、メタノール(150 mL)および塩化水素酸(35%水溶液、6 mL)を使用して行った。このプロセスにより、85.5%(組み合わせた出発モノマーに基づく)の単離収率で、860 mgのポリマー(P 2 T D C 1 7 F T 4)を得た。

40

【0082】

実施例4

50

#### 40 : 60 の強い溶媒 : 弱い溶媒の比を有するポリマー合成

一般手法にしたがって、40 : 60 の強い溶媒 : 弱い溶媒の比で1バッチのポリマーを合成したが、以下の変更があった：使用した正確な量は、D C 1 7 F T 4 - 2 B r (1.00 g、1.13ミリモル)、ニスズ-ビチオフェン(554 mg、1.13ミリモル)、トルエン(12 mL)、酢酸ブチル(18 mL)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(65 mg、0.562ミリモル)、2-トリプチルスズチオフェン(42 mg、0.113ミリモル)、2-プロモチオフェン(24 mg、0.143ミリモル)であった。反応混合物をメタノール(200 mL)およびアセチルアセトン(200 mL)中に注ぎ入れた。酸洗い工程は、メタノール(150 mL)および塩化水素酸(35%水溶液、6 mL)を使用して行った。このポリマーは高温のヘキサン中に可溶性であるので、ヘキサンによるソックスレー抽出は行わなかった。アセトンによる24時間の抽出後、ポリマーをソックスレーから取り出し、さらに精密検査を行わずに、真空下で乾燥させた。このプロセスにより、81.5%(組み合わせた出発モノマーに基づく)の単離収率で、820 mgのポリマー(P 2 T D C 1 7 F T 4)を得た。

10

#### 【0083】

##### 比較例5

#### 100 : 0 の強い溶媒 : 弱い溶媒の比(100%のトルエン)を有するポリマー合成

一般手法にしたがって、100 : 0 の強い溶媒 : 弱い溶媒の比で1バッチのポリマーを合成したが、以下の変更があった：使用したトルエンの正確な量は300 mLであった。

20

#### 【0084】

このプロセスにより、95.6%(組み合わせた出発モノマーに基づく)の単離収率で、9.6 gのポリマー(P 2 T D C 1 7 F T 4)を得た。

#### 【0085】

##### 比較例6

#### 100 : 0 の強い溶媒 : 弱い溶媒の比(100%のクロロベンゼン)を有するポリマー合成

一般手法にしたがって、100 : 0 の強い溶媒 : 弱い溶媒の比で1バッチのポリマーを合成したが、以下の変更があった：使用した正確な量は、D C 1 7 F T 4 - 2 B r (1.00 g、1.13ミリモル)、ニスズ-ビチオフェン(554 mg、1.13ミリモル)、クロロベンゼン(30 mL)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(65 mg、0.562ミリモル)、2-トリプチルスズチオフェン(42 mg、0.113ミリモル)、2-プロモチオフェン(24 mg、0.143ミリモル)であった。このプロセスにおいて、内部反応温度は直接的に制御されなかった。油浴の温度は125℃に制御した。反応混合物をメタノール(200 mL)およびアセチルアセトン(200 mL)中に注ぎ入れた。酸洗い工程は、メタノール(150 mL)および塩化水素酸(35%水溶液、6 mL)を使用して行った。このプロセスにより、89.6%(組み合わせた出発モノマーに基づく)の単離収率で、900 mgのポリマー(P 2 T D C 1 7 F T 4)を得た。

30

#### 【0086】

G P C (ポリスチレン) M w 2 0 2 0 0 、 M n 1 6 9 0 0 、 P D I = 1 . 2

40

#### 【0087】

本開示は、様々な特定の実施の形態および技法を参照して説明してきた。しかしながら、本開示の範囲内に留まりながら、多くの改変および変更が可能であることが理解されよう。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |   | International application No<br>PCT/US2012/025856                    |           |  |                       |   |   |    |
|--|---|--|-----------|--|-----------------------|---|---|----|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>INV. C08G61/12 C09D165/00 B01J13/00<br>ADD.  |   |  |           |  |                       |   |   |    |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |           |  |                       |   |   |    |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B01J C08G C08L C09D C09K H01B 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 practicable, search terms used)<br><br>EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data  |   |  |           |  |                       |   |   |    |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;">         MINGQIAN HE ET AL: "IMPORTANCE OF C2 SYMMETRY FOR THE DEVICE PERFORMANCE OF A NEWLY SYNTHESIZED FAMILY OF FUSED-RING THIOPHENES", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 22, no. 9, 1 September 2010 (2010-09-01), pages 2770-2779, XP002664246, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/CM100524P [retrieved on 2010-03-30]<br/>         abstract<br/>         table 1<br/>         scheme 1<br/>         -----<br/>         -/-/       </td> <td style="padding: 2px; text-align: center;">20</td> </tr> </tbody> </table> |   |  | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | MINGQIAN HE ET AL: "IMPORTANCE OF C2 SYMMETRY FOR THE DEVICE PERFORMANCE OF A NEWLY SYNTHESIZED FAMILY OF FUSED-RING THIOPHENES", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 22, no. 9, 1 September 2010 (2010-09-01), pages 2770-2779, XP002664246, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/CM100524P [retrieved on 2010-03-30]<br>abstract<br>table 1<br>scheme 1<br>-----<br>-/-/ | 20 |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |           |  |                       |   |   |    |
| X  | MINGQIAN HE ET AL: "IMPORTANCE OF C2 SYMMETRY FOR THE DEVICE PERFORMANCE OF A NEWLY SYNTHESIZED FAMILY OF FUSED-RING THIOPHENES", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 22, no. 9, 1 September 2010 (2010-09-01), pages 2770-2779, XP002664246, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/CM100524P [retrieved on 2010-03-30]<br>abstract<br>table 1<br>scheme 1<br>-----<br>-/-/ | 20   |           |  |                       |   |   |    |
| <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 :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |   |  |           |  |                       |   |   |    |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>22 June 2012  |   | Date of mailing of the international search report<br><br>03/07/2012 |           |  |                       |   |   |    |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Authorized officer<br><br>Meiners, Christian                         |           |  |                       |   |   |    |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/US2012/025856 |
|---|

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.              |
|-----------|---|------------------------------------|
| X         | MINGQIAN HE ET AL: "Alkylsubstituted Thienothiophene Semiconducting Materials: Structure-Property Relationships", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC; US, vol. 131, no. 33, 1 January 2009 (2009-01-01), pages 11930-11938, XP002664245, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA903895S [retrieved on 2009-07-31]<br>abstract<br>table 1<br>scheme 1<br>----- | 20                                 |
| X         | HON HANG FONG ET AL: "Tetrathienoacene Copolymers As High Mobility, Soluble Organic Semiconductors", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 130, no. 40, 8 October 2008 (2008-10-08), pages 13202-13203, XP55005003, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja804872x<br>scheme 1<br>-----   | 20                                 |
| X         | EP 2 169 007 A1 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP [NL]) 31 March 2010 (2010-03-31)<br>A paragraphs [0017], [0024]<br>-----  | 1,5-14,<br>16,18,19<br>20          |
| X         | US 6 353 072 B1 (TOWNS ROBERT CARL [GB] ET AL) 5 March 2002 (2002-03-05)<br>A examples 9-11<br>-----  | 1-3,<br>5-10,14,<br>16,18,19<br>20 |
| X         | US 4 463 164 A (DALTON WILLIAM O [US] ET AL) 31 July 1984 (1984-07-31)<br>A column 3, line 16 - column 4, line 7;<br>examples 9,10,13<br>-----  | 1,5-10,<br>14,16,<br>18,19<br>20   |
| X         | US 2011/017956 A1 (HOU JIANHUI [US] ET AL) 27 January 2011 (2011-01-27)<br>A claim 1; example 2<br>-----  | 1-10,<br>14-19<br>20               |
| X         | DE 10 2006 061966 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 26 June 2008 (2008-06-26)<br>A abstract; examples 3,4<br>-----   | 1,2,7-9,<br>16,18,19<br>20         |
| X         | US 4 076 921 A (STOL MIROSLAV ET AL) 28 February 1978 (1978-02-28)<br>A column 2, line 31 - column 4, line 44;<br>table 1<br>-----  | 1,6-14,<br>16,18,19<br>20          |
|           |   | -/-                                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/US2012/025856 |
|---|

## 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 2005/070685 A1 (MITSUI AKIRA [JP] ET AL) 31 March 2005 (2005-03-31)   | 1,2,<br>6-14,16,<br>18,19<br>20  |
| A         | abstract<br>paragraphs [0001], [0002], [0004] -<br>[0010], [0061], [0074], [0084] -<br>[0088]; examples 1-10<br>-----  |                                  |
| X         | AERT ET AL: "Controlled molecular weight<br>by the precipitation polymerization of<br>2,6-dimethylphenol",<br>JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE , PART A<br>- PURE AND APPLIED CHEMISTRY, MARCEL<br>DEKKER INC, US,<br>vol. 32, no. 3,<br>1 January 1995 (1995-01-01), pages<br>515-523, XP009160337,<br>ISSN: 1060-1325, DOI:<br>10.1080/10601329508013680<br>cited in the application<br>the whole document<br>----- | 1,5-10,<br>14,16,<br>18,19<br>20 |
| A         |  |                                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

|                              |
|------------------------------|
| International application No |
| PCT/US2012/025856            |

| Patent document cited in search report |    | Publication date |  | Patent family member(s)   |  | Publication date   |
|--|----|------------------|--|---|--|--|
| EP 2169007                             | A1 | 31-03-2010       |  | EP 2169007 A1<br>EP 2344587 A2<br>KR 20110069000 A<br>US 2011184128 A1<br>WO 2010039470 A2  |  | 31-03-2010<br>20-07-2011<br>22-06-2011<br>28-07-2011<br>08-04-2010   |
| US 6353072                             | B1 | 05-03-2002       |  | US 6353072 B1<br>US 2002095017 A1   |  | 05-03-2002<br>18-07-2002   |
| US 4463164                             | A  | 31-07-1984       |  | BR 8400618 A<br>CA 1207945 A1<br>DE 3464926 D1<br>EP 0116442 A1<br>US 4463164 A   |  | 18-09-1984<br>15-07-1986<br>27-08-1987<br>22-08-1984<br>31-07-1984   |
| US 2011017956                          | A1 | 27-01-2011       |  | CN 102482421 A<br>EP 2456810 A1<br>US 2011017956 A1<br>WO 2011011545 A1   |  | 30-05-2012<br>30-05-2012<br>27-01-2011<br>27-01-2011   |
| DE 102006061966                        | A1 | 26-06-2008       |  | CA 2673415 A1<br>CN 101563390 A<br>DE 102006061966 A1<br>EP 2121798 A1<br>JP 2010513612 A<br>KR 20090101919 A<br>TW 200835773 A<br>US 2011105717 A1<br>WO 2008080512 A1 |  | 10-07-2008<br>21-10-2009<br>26-06-2008<br>25-11-2009<br>30-04-2010<br>29-09-2009<br>01-09-2008<br>05-05-2011<br>10-07-2008 |
| US 4076921                             | A  | 28-02-1978       |  | CS 153765 B1<br>DE 2248499 A1<br>GB 1403387 A<br>JP 1070339 C<br>JP 48085671 A<br>JP 56010325 B<br>US 4076921 A   |  | 29-03-1974<br>19-04-1973<br>28-08-1975<br>30-10-1981<br>13-11-1973<br>07-03-1981<br>28-02-1978                             |
| US 2005070685                          | A1 | 31-03-2005       |  | JP 4007828 B2<br>JP 2003261674 A<br>TW 583221 B<br>US 2005070685 A1<br>WO 03076495 A1   |  | 14-11-2007<br>19-09-2003<br>11-04-2004<br>31-03-2005<br>18-09-2003   |

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,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,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 マシューズ , ジェームズ ロバート

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト カティ レイン 21

(72)発明者 ソレンセン ,マイケル レスリー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14892-0093 ウエイヴァリー フルトン ストリート 451 ピーオー ボックス 93

Fターム(参考) 4J032 BA03 BA05 BB04 BC01 BC13

4J039 AE10 BC04 BC07 BC18 BC23 BE12 EA24