

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4056044号
(P4056044)

(45) 発行日 平成20年3月5日 (2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日 (2007.12.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 61/12 (2006.01)

C O 8 G 61/12

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18 C E Z

C O 8 L 65/00 (2006.01)

C O 8 L 65/00

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-180375 (P2002-180375)
 (22) 出願日 平成14年6月20日 (2002.6.20)
 (65) 公開番号 特開2004-18831 (P2004-18831A)
 (43) 公開日 平成16年1月22日 (2004.1.22)
 審査請求日 平成17年3月2日 (2005.3.2)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100105681
 弁理士 武井 秀彦
 (72) 発明者 勾坂 俊也
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 佐々木 正臣
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 鳥居 昌史
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

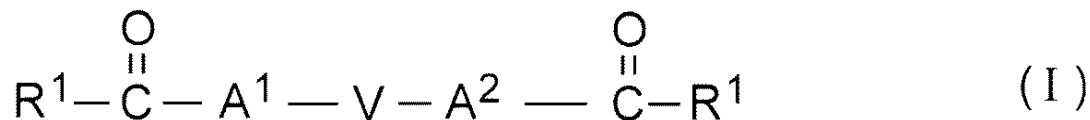
(54) 【発明の名称】 重合体の製造方法および薄膜成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

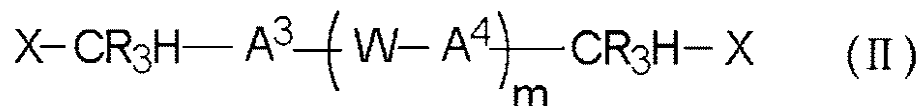
下記一般式 (I) で表わされるカルボニル化合物

【化1】



【一般式 (I) 中、 A^1 、 A^2 はそれぞれ置換または無置換の単環または多環式のアリレン基またはヘテロアリレン基を表わす。 R^1 は水素、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表わす。 V は $-N R^2-$ (R^2 は置換または無置換の単環または多環式のアリール基、もしくは置換または無置換の単環または多環式のヘテロアリール基を表わす) を表わす】及び、下記一般式 (II) で表わされるリン化合物

【化2】



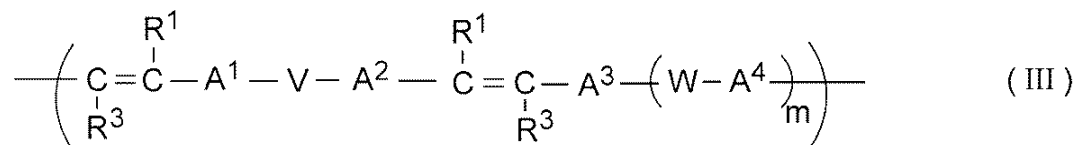
【一般式 (II) 中、 A^3 、 A^4 はそれぞれ置換または無置換の単環または多環式のアリ

10

20

レン基またはヘテロアリレン基を表わす。R³は水素、置換または無置換のアルキルまたはアリールまたはヘテロアリール基を表わす。Wは-O-、-S-、-NR⁴-（R⁴は置換または無置換の単環または多環式のアリール基、もしくは置換または無置換の単環または多環式のヘテロアリール基を表わす。mは0又は1を表わす。XはPO(OR⁵)₂（R⁵は低級アルキル基）を表わす]を、塩基の存在下に反応させ、炭素-炭素二重結合を含有する下記一般式(III)

【化3】



10

の繰り返し単位をもつ重合体を製造する方法であって、用いる塩基が均一に溶解された溶液であることを特徴とする一般式(III)で表わされる重合体の製造方法。

【請求項2】

前記塩基が金属アルコキシドであることを特徴とする、請求項1に記載の重合体の製造方法。

【請求項3】

前記塩基がアルカリ金属ブトキシドであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の重合体の製造方法。

20

【請求項4】

前記塩基がカリウムブトキシドであることを特徴とする、請求項1乃至3の何れかに記載の重合体の製造方法。

【請求項5】

前記塩基が均一に溶解した溶液の溶媒がエーテル系溶媒であることを特徴とする、請求項1乃至4の何れかに記載の重合体の製造方法。

【請求項6】

前記塩基が均一に溶解した溶液の溶媒がテトラヒドロフランであることを特徴とする、請求項1乃至5の何れかに記載の重合体の製造方法。

【請求項7】

重合体の末端を封止するための封止剤を、反応途中または反応後に添加することを特徴とする、請求項1乃至6の何れかに記載の重合体の製造方法。

30

【請求項8】

請求項1乃至7の何れかに記載の重合体の製造方法により製造した重合体の薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はビニレン連結基を含有する重合体の製造法に関するものである。特に、本発明は重合度が高く、狭い分子量分布の重合体を簡便に得る方法に関する。こうして得られる重合体は有機エレクトロニクス用素材として極めて有用である。

40

【0002】

【従来の技術】

カルボニル化合物及び、ホスホニウム塩又はホスホネートから、炭素-炭素二重結合を形成する方法はWittig反応、あるいはWittig-Horner反応として知られ、有機合成上非常に価値が高く、これらの反応は反応条件等詳細に研究され文献に数多く報告されている。

また、これらの反応を多官能性化合物、例えばジカルボニル化合物及び、ジホスホニウム塩又はジホスホネートを用いて行なった場合、炭素-炭素二重結合を連結ユニットとした重合体を得られる。

【0003】

50

ところで近年、有機エレクトロルミネッセンス材料、有機導電性材料、及び有機半導体材料等の有機電子材料の発展が目覚ましく、関連する高分子材料としてアリ π レンビニレン骨格を有する高分子材料が注目されている。ポリアリ π レンビニレン系材料の合成法としては各種の方法が公知であり、前述のWittig法あるいはWittig-Horner法もその一つとして挙げられる。しかしながら、これまで本法により得られた重合体は、通常、重合度が低く分子量数千程度のオリゴマーレベルであり、フィルム、シート、成型品、あるいは塗膜等に使用したときに強度、靱性、耐久性等に優れる高分子材料の製造方法としてはあまり有効とはいえず難しかった。例えば特開平9-45478号公報に記載のWittig法により製造されたアリ π レンビニレンは、重量平均分子量2200~4000程度、特開平9-104732号公報に記載のWittig法により製造されたアリ π レンビニレンは重量平均分子量7200、特開平10-310635号公報に記載のWittig-Horner法により製造されたアリ π レンビニレンは、重量平均分子量3200~5600程度、Synthetic Metals, vol.119, pp.151152, 2001. 記載のWittig-Horner法により製造されたアリ π レンビニレンの多くは重合度10以下であり、効率的に炭素-炭素二重結合を形成する重合体の製造方法の開発が望まれていた。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

Wittig-Horner法によりアリ π レンビニレン骨格を合成する方法は重合度が低く、フィルム、シート、成型品、あるいは塗膜等に使用したときに強度、靱性、耐久性等に優れる高分子材料を得るには適していなかった。したがって、本発明の目的は、カルボニル化合物及び、ホスホネートから、炭素-炭素二重結合を含有する高分子量を製造する方法を提供すること、特に加熱等の温度制御が不要であり、重合操作が簡便で、反応効率が高く、得られる重合体が狭い分子量分布に好ましく制御され、再現性のよい分子量、安定な薄膜成性能をもつ高い分子量を有し、この方法を工業的にスケールアップする等製造規模を変更しても、安定した品質の重合体を再現性良く得ることができる重合体の製造方法を提供することである。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、重合末端の各反応性等の特性、物性、重合開始塩基、その塩基性度、プロトン引き抜き過程等に注目し、鋭意検討を行なった結果、重合系内に添加される重合開始塩基が、顆粒状固体、パウダー状固体、懸濁溶液等のパーティクル状態としてモノマーと接触すると、接触と同時に塩基粒子表面で重合が進行してしまうために重合系内の不均一化を招き、重合反応の非効率化、得られる重合体の分子量分布のブロード化、平均分子量の低下、未反応モノマーの増加、収率の低下となることが明らかとなった。

30

【0006】

そこで、重合開始塩基が均一に溶解した溶液を用いて重合を行なうと反応系内が良好に均一なまま、加熱操作を特に必要とすることなく穏やかな条件においても重合が円滑に進行し、得られる重合体は狭い分子量分布に好ましく制御され、重合度の制御が可能であり、再現性のよい分子量、安定な薄膜形成能を有する高分子量重合体が容易に得られ、安定した品質の重合体を再現性良く得ることができ、工業的にスケールアップする等製造規模を変更しても、安定した品質の重合体を再現性良く得ることができることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

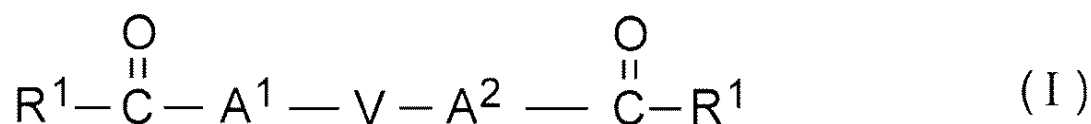
40

【0007】

すなわち、上記課題は、本発明の(1)「下記一般式(I)で表わされるカルボニル化合物

【0008】

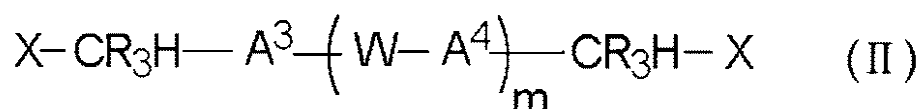
【化4】



〔一般式 (I) 中、 A^1 、 A^2 はそれぞれ置換または無置換の単環または多環式のアリール基またはヘテロアリール基を表わす。 R^1 は水素、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基を表わす。 V は $-NR^2-$ (R^2 は置換または無置換の単環または多環式のアリール基、もしくは置換または無置換の単環または多環式のヘテロアリール基を表わす) を表わす〕及び、下記一般式 (II) で表わされるリン化合物

【0009】

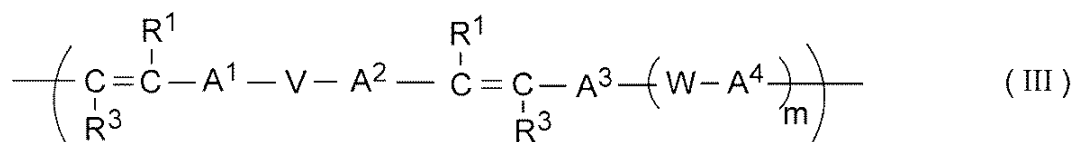
【化5】



〔一般式 (II) 中、 A^3 、 A^4 はそれぞれ置換または無置換の単環または多環式のアリール基またはヘテロアリール基を表わす。 R^3 は水素、置換または無置換のアルキルまたはアリールまたはヘテロアリール基を表わす。 W は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ (R^4 は置換または無置換の単環または多環式のアリール基、もしくは置換または無置換の単環または多環式のヘテロアリール基を表わす。 m は 0 又は 1 を表わす。 X は $PO(OR^5)_2$ (R^5 は低級アルキル基) を表わす〕を、塩基の存在下に反応させ、炭素-炭素二重結合を含有する下記一般式 (III)

【0010】

【化6】



の繰り返し単位をもつ重合体を製造する方法であって、用いる塩基が均一に溶解された溶液であることを特徴とする一般式 (III) で表わされる重合体の製造方法」、(2)「前記塩基が金属アルコキシドであることを特徴とする、前記第(1)項に記載の重合体の製造方法」、(3)「前記塩基がアルカリ金属ブトキシドであることを特徴とする、前記第(1)項又は第(2)項に記載の重合体の製造方法」、(4)「前記塩基がカリウムブトキシドであることを特徴とする、前記第(1)項乃至第(3)項の何れかに記載の重合体の製造方法」、(5)「前記塩基が均一に溶解した溶液の溶媒がエーテル系溶媒であることを特徴とする、前記第(1)項乃至第(4)項の何れかに記載の重合体の製造方法」、(6)「前記塩基が均一に溶解した溶液の溶媒がテトラヒドロフランであることを特徴とする、前記第(1)項乃至第(5)項の何れかに記載の重合体の製造方法」、(7)「重合体の末端を封止するための封止剤を、反応途中または反応後に添加することを特徴とする、前記第(1)項乃至第(6)項の何れかに記載の重合体の製造方法」によって解決される。

【0011】

また、上記課題は、本発明の(8)「前記第(1)項乃至第(7)項の何れかに記載の重合体の製造方法により製造した重合体の薄膜」によって解決される。

【0012】

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明の製造方法に用いられる塩基化合物は、非水系溶媒に均一に溶解していれば一般に知られている塩基性化合物が全て含まれるが、ホスホネートカルボアニオンの形成能を考

10

20

30

40

50

慮に入れると、塩基性度の点から金属アルコシド、金属ヒドリド、有機リチウム化合物等が好ましく、例えばカリウム *t*-ブトキシド、ナトリウム *t*-ブトキシド、リチウム *t*-ブトキシド、カリウム 2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウム 2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、カリウムメトキシド、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムナフチリド、リチウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド等を挙げることができる。

【0013】

塩基を溶解する溶媒としては、使用する塩基と安定な溶液を形成する溶媒を選択しなければならないが、その他の要因として塩基の溶解度が高いものがよく、また反応系で生成する高分子量体の反応溶媒に対する溶解性を損ねないものがよく、さらに生成する高分子量体が良好に溶解する溶媒がよく、用いる塩基と製造する高分子量体の特性に応じて、一般に知られているアルコール系、エーテル系、アミン系、炭化水素系溶媒等から任意に選択することができる。

【0014】

塩基とそれを均一に溶解する溶媒の組み合わせとしては、例えばナトリウムメトキシドのメタノール溶液、ナトリウムエトキシドのエタノール溶液、カリウム *t*-ブトキシドの2-プロパノール溶液、カリウム *t*-ブトキシドの2-メチル-2-プロパノール溶液、カリウム *t*-ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液、カリウム *t*-ブトキシドのジオキサン溶液、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液、メチルリチウムのエーテル溶液、リチウム *t*-ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液、リチウムジイソプロピルアミドのシクロヘキサン溶液、カリウムビストリメチルシリルアミドのトルエン溶液等をはじめとして、種々の組み合わせの溶液が挙げられ、幾つかの溶液は市販品として容易に入手することができる。温和な反応条件、取り扱いの容易さの観点から好ましくは金属アルコキシド系の溶液が用いられ、生成する重合体の溶解性、取り扱いの容易さ、反応の効率性、生成する重合体の溶解性等の観点からより好ましくは金属 *t*-ブトキシドのエーテル系が用いられ、さらに好ましくはカリウム *t*-ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液が用いられる。

【0015】

本発明では、リン化合物およびアルデヒド化合物が化学量論的に等しく存在する溶液と、その2倍モル量以上の塩基を含む前述の塩基溶液を混合させることにより重合反応は容易に進行し、狭い分子量分布に好ましく制御された高分子量の重合体を簡便に得ることができる。

通常、塩基の量はリン化合物の重合活性点に対して同量使用するだけでよいが、さらに過剰量用いても支障ない。

【0016】

上記重合反応はリン化合物およびアルデヒド化合物の溶液に塩基溶液を添加してもよく、塩基溶液にリン化合物およびアルデヒド化合物の溶液を加えてもよく、同じに反応系に加えてもよく、添加の順序に制約はない。

上記重合反応における重合時間は、用いられるモノマーの反応性、または望まれる重合体の分子量等に応じて適宜設定すればよいが、0.2時間～30時間が好適である。また、重合体の末端を封止するための封止剤を、反応途中または反応後に添加することも可能である。

上記重合反応における反応温度は特に制御する必要なく室温において良好に重合反応が進行するが、反応効率をより上げるために加熱したり、またはより温和な条件に冷却することも可能である。

上記製造方法により高分子量の重合体を得られるため、スピンコート法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法等の公知の成膜方法によってクラックのない、強度、靱性、耐久性等に優れた良好な薄膜を作製することが可能であり、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機光電変換素子、有機トランジス

10

20

30

40

50

タ、電子写真感光体などの有機エレクトロニクス素材として好適に用いることが可能である。

【 0 0 1 7 】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これら実施例によって制限されるものではない。

各種の測定は下記の方法によった。重合体の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n) の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により行ない、UV 吸収及び示差屈折率を用いて、単分散ポリスチレンを標準としてポリスチレン換算で行なった。

【 0 0 1 8 】

(実施例 1)

100 ml 四つ口フラスコに、表 1 に記載のジアルデヒド 0.852 g (2.70 mmol) 及びジホスホネート 1.525 g (2.70 mmol) を入れ、窒素置換してテトラヒドロフラン 75 ml を加えた。この溶液にカリウム *t*-ブトキシドの 1.0 mol dm⁻³ テトラヒドロフラン溶液 6.75 ml (6.75 mmol) を滴下し室温で 19 時間攪拌した後、ベンジルホスホネート及びベンズアルデヒドを順次加え、さらに 2 時間攪拌した。酢酸およそ 1 ml を加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去し、残渣をテトラヒドロフラン 15 ml 及びメタノール 80 ml を用いて再沈澱による精製を行ない、ポリマー 1.07 g を得た。得られた重合体の分子量及び分子量分布を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 1 9 】

(実施例 2)

実施例 1 と同様の操作を行ない、ジアルデヒド 419.6 mg (1.00 mmol) 及びジホスホネート 564.6 mg (1.00 mmol) からポリマー 518.3 mg を得た。得られた重合体の分子量及び分子量分布を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 0 】

(実施例 3)

実施例 1 と同様の操作を行ない、ジアルデヒド 1.00 g (2.40 mmol) 及びジホスホネート 1.35 g (2.40 mmol) からポリマー 1.32 g を得た。得られた重合体の分子量及び分子量分布を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 1 】

(実施例 4)

実施例 1 にて製造した重合体をテトラヒドロフランに溶解し、10 重量%の溶液を調製した。この溶液を用いて、ドクターブレード法にて PET 基板上におよそ 10 μ m の膜厚の薄膜を作製した。作製した薄膜はクラックのない、強度、靱性、耐久性等に優れた良好な薄膜であった。

【 0 0 2 2 】

(実施例 5)

実施例 2 にて製造した重合体を用いて、実施例 4 と同様の操作により薄膜を作製した。作製した薄膜はクラックのない、強度、靱性、耐久性等に優れた良好な薄膜であった。

【 0 0 2 3 】

(実施例 6)

実施例 3 にて製造した重合体を用いて、実施例 4 と同様の操作により薄膜を作製した。作製した薄膜はクラックのない、強度、靱性、耐久性等に優れた良好な薄膜であった。

【 0 0 2 4 】

(比較例 1)

重合開始剤にかかわる化合物を変更した重合例である。実施例 1 のカリウム *t*-ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液の代わりに、パウダー状のカリウム *t*-ブトキシドを添加することにより反応を行なった以外は、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られた重合体

の分子量及び分子量分布を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 2 5 】

(比較例 2)

重合開始剤にかかわる化合物を変更した重合例である。実施例 1 のカリウム *t* - ブトキシドのテトラヒドロフラン溶液の代わりに、水素化ナトリウム (6 0 % i n o i l) をゆっくりと添加することにより反応を行なった以外は、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られた重合体の分子量及び分子量分布を測定した。結果を表 2 に示す。

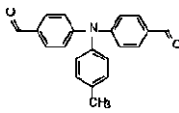
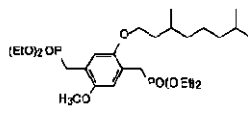
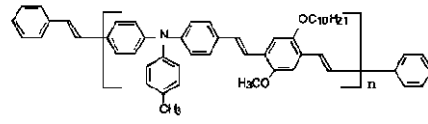
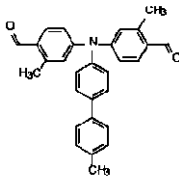
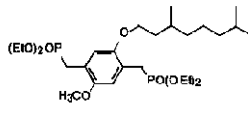
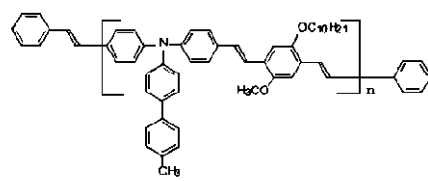
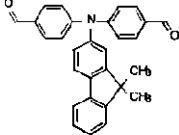
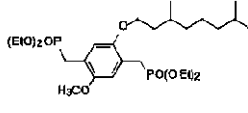
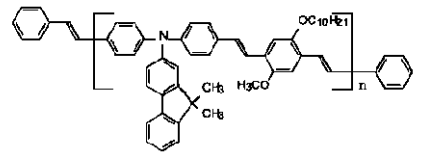
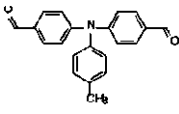
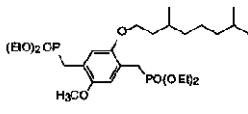
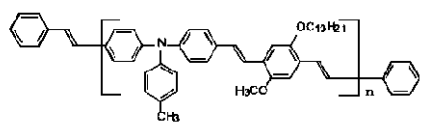
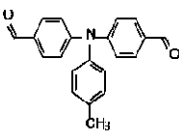
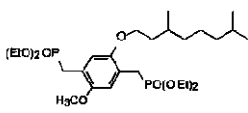
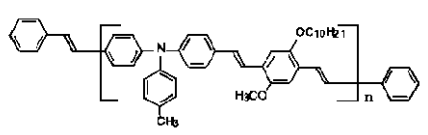
【 0 0 2 6 】

(比較例 3)

比較例 2 にて製造した重合体を用いて、実施例 4 と同様の操作により薄膜を作製した。作製した薄膜はクラックが入りやすく、非常に脆かった。

【 0 0 2 7 】

【 表 1 】

実施例及び比較例に用いた化合物			
ジアルデヒド	ジホスホネート	生成物	
実施例 1			
実施例 2			
実施例 3			
比較例 1			
比較例 2			

【 0 0 2 8 】

【 表 2 】

実施例及び比較例の結果

	収率/%	Mw	Mn	Mw/Mn	平均重合度
実施例 1	73	104,000	36,000	2.89	63
実施例 2	62	116,000	39,200	2.96	60
実施例 3	82	118,000	44,400	2.66	66
比較例 1	39	14,400	2,700	5.26	5
比較例 2	34	1,400	1,100	1.24	2

10

【 0 0 2 9 】

表 2 の結果から明らかなように、本発明の方法は全て透明で、均一型の重合形態をとり、反応効率が大きく、また安定した重合反応が起こるため、得られた重合体は、原料モノマーを変化させても分子量分布が小さく、かつ高分子量体得られるという優れた効果が見られる（比較例 2 の M_w / M_n が小さいのはほとんど重合が進行していないため）。

【 0 0 3 0 】

また、カリウム *t* - ブトキシドを粉体のまま反応系に添加した比較例 1 では、重量平均分子量は比較的大きいものの、数平均分子量は小さく、分子量分布が大きなものになっている。未重合の低分子化合物も残存したままであり、収率が大きく低下した結果となっている。さらに水素化ナトリウムを添加した比較例 2 ではほとんど反応が進行せず、また収率も低い結果となっている。

20

これらの結果から明らかなように、本発明における重合体の製造方法は著しい効果を発揮することが明確である。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明により明らかなように、本発明の重合体の製造方法は上記構成としたので、得られる重合体は分子量分布が小さいこと、高分子量であること、再現性のよい分子量を有すること、反応操作が容易であることという優れた効果を有し、本発明により得られた重合体は良好な薄膜を形成するという優れた効果を有する。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 河村 慎一
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内
(72)発明者 岡田 崇
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 2 2 6 4 6 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 3 6 4 8 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 6 4 1 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 5 6 6 7 4 (J P , A)
特開平 0 5 - 3 2 0 6 3 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08G 61/00-12