

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

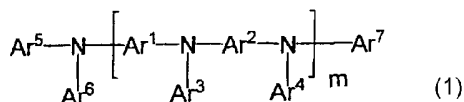
(10) 国際公開番号
WO 2004/014985 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 73/02, H05B 33/14, 33/22 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010074 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 孝生 (SUZUKI, Takao) [JP/JP]; 〒746-0082 山口県 周南市 大字下上 8 3 1-1 Yamaguchi (JP). 西山 正一 (NISHIYAMA, Masakazu) [JP/JP]; 〒746-0011 山口県 周南市 土井 2-1 5-4-3 0 3 Yamaguchi (JP). 江口 久雄 (EGUCHI, Hisao) [JP/JP]; 〒746-0052 山口県 周南市 中畷町 1 番 2 7 号 Yamaguchi (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-233007 2002 年 8 月 9 日 (09.08.2002) JP
特願2003-029977 2003 年 2 月 6 日 (06.02.2003) JP
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区 神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒746-8501 山口県 周南市 開成町 4 5 6 0 番地 Yamaguchi (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

/ 続葉有 /

(54) Title: NOVEL TRIARYLAMINE POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規トリアリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途



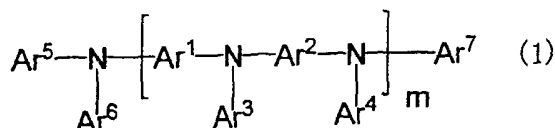
group, provided that Ar¹ and Ar² are the same or different and Ar³ and Ar⁴ are the same or different; and m is an integer of 1 or larger).

(57) Abstract: A novel triarylamine polymer which is excellent in solubility and film-forming properties and has improved thermal stability; a process for easily producing the polymer; and an electronic element comprising the polymer. The triarylamine polymer is represented by the following general formula (1) (wherein Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶, and Ar⁷ each independently represents an (un)substituted C₆₋₆₀ aromatic

(57) 要約:

本発明の目的は溶解性及び成膜性に優れ、かつ耐熱安定性を向上させた新規トリアリールアミンポリマーとその簡便な製造方法、及びそれを用いた電子素子を提供することにある。

下記一般式 (1) (式中、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶及びAr⁷は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数 6 ~ 60 の芳香族基を表し、Ar¹とAr²とは同一又は異なり、Ar³とAr⁴とは同一又は異なる。mは 1 以上の整数である。) で表わされるトリアリールアミンポリマー、その製造方法、及びそれを用いた電子素子を提供する。





ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

新規トリアリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途

技術分野

本発明は新規なトリアリールアミンポリマーとその製造方法、及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関する。

背景技術

有機EL素子の材料は、発光層を主体に、正孔又は電子を輸送するキャリア輸送層、陰極及び陽極の2つの電極、その他の材料に分けられる。

有機EL素子の材料としては、前記発光層やキャリア輸送層に種々の低分子系材料や高分子系材料が用いられており、特に低分子系材料においては数多くの材料が提案されている。

一方、高分子系材料においても、例えば、ポリ（p-フェニレンビニレン）や、ポリアルキルチオフェン等の導電性 π 共役ポリマーが知られており（例えば、特許文献1参照）、また近年、トリアリールアミンを含むポリマーが報告されている（例えば、特許文献2～6参照）。

そして本発明者らも、主鎖にトリアリールアミンを含む新規トリアリールアミンポリマーの効率的合成法を開発し、既に特許出願している（例えば、特開平3-273087号、特開平08-054833号、特開平08-259935号、特開平11-035687号、特開平11-292829号、特開平13-098023号、特開平11-021349号、特開平11-080346号、特開平11-080347号、特開平11-080348号、特開平11-080349号参照）。

しかしながら、上記ポリマーを有機EL材料として用いるためには、末端部位の熱的安定性が低く、寿命の問題などから必ずしも満足のいくものではなかった。

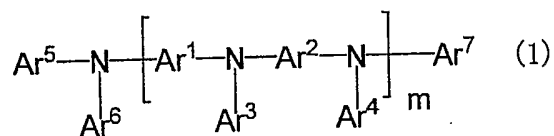
本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は溶解性及び成膜性に優れ、かつ耐熱安定性を向上させた新規トリアリールアミンポリマーとその簡便な製造方法、及びそれを用いた有機EL素子を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明のトリ

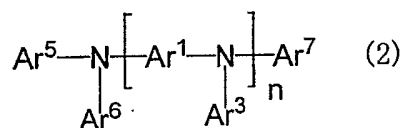
アリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式（１）



（式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数６～６０の芳香族基を表し、 Ar^1 と Ar^2 とは同一又は異なり、 Ar^3 と Ar^4 とは同一又は異なる。 m は１以上の整数である。）で表わされる新規トリアリールアミンポリマー、その製造方法及びその用途にある。

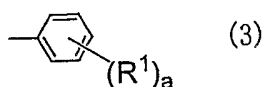
上記一般式（１）においては、置換基 Ar^3 と Ar^4 が同一である事が好ましい。さらに Ar^1 と Ar^2 が同一の場合、下記一般式（２）



（式中、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数６～６０の芳香族基を表す。 n は２以上の整数である。）で表す事が出来る。

また、上記一般式（２）において、 Ar^5 と Ar^7 が同一であり、かつ Ar^3 と Ar^6 が同一であることが好ましい。

上記一般式（１）及び一般式（２）で示される化合物において、置換基 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 は、無置換または置換基を有する炭素数６～６０の芳香族基を表す。好ましくは炭素数６～３０の芳香族基である。芳香族基としては、例えば、無置換の若しくは置換基を有するフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスリル基、ビフェニル基、ターフェニル基又はフルオレニル基等が挙げられるが、下記一般式（３）に示す構造が好ましい。



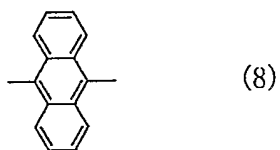
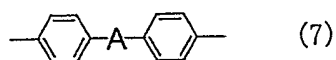
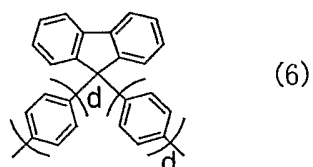
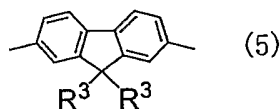
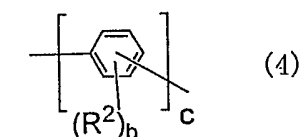
(式中、 R^1 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基であり、 R^1 は他の置換基と縮合環を形成しても良い。 a は0～5の整数である。)

上記一般式(3)において、置換基 R^1 としては、上記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、具体的には、水素原子の他、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、 n -オクチル基、 $tert$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、トリフルオロメチル基等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等)、アルケニル基(エテニル基、2-プロペニル基、1-メチルエテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-2-プロペニル基、4-ペンテニル基等)、アリール基(フェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、2-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,6-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、3-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、4-(トリフルオロメトキシ)フェニル基、3,4-(メチレンジオキシ)フェニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、4-ターフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルナフチル基、4-メチルナフチル基、9-アントラセニル基、9,9-二置換-2-フルオレニル基等)、アリールアミノ基(ジフェニルアミノ基、ジ- p -トリルアミノ基、 N -フェニル-1-ナフチルアミノ基、

N-フェニル-2-ナフチルアミノ基等)及びヘテロアリール基(2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基等)を挙げることができる。より好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリールアミノ基のいずれかである。

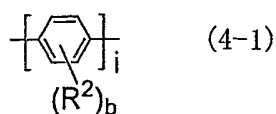
上記一般式(1)及び(2)において、置換基 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表わす。好ましくは炭素数6～30の芳香族基である。芳香族基としては、無置換の若しくは置換基を有するフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスリル基、ピフェニル基、ターフェニル基又はフルオレニル基等が好ましい。

上記一般式(1)及び(2)において、置換基 Ar^1 及び Ar^2 としては、例えば、下記一般式(4)～(8)のいずれかに示すような構造を挙げることができる。



(式中、 R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基であり、 R^2 は他の置換基と縮合環を形成しても良い。AはS、O、 SO_2 、CO、 CH_2 又は $C(CH_3)_2$ のいずれかである。bは0～4の整数、cおよびdは1～4の整数である。)

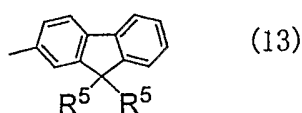
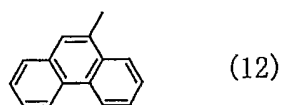
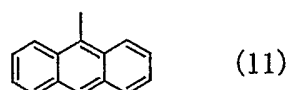
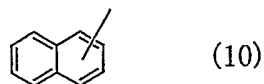
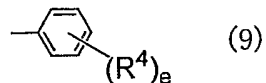
上記一般式(4)においては下記一般式(4-1)及び(4-2)の構造が更に好ましい。



(式中 i は 2 ～ 4 の整数である。)

上記一般式 (4) 及び一般式 (5) において、置換基 R^2 及び R^3 としては、上記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、具体的には、置換基 R^1 として挙げた置換基等を挙げる事ができる。

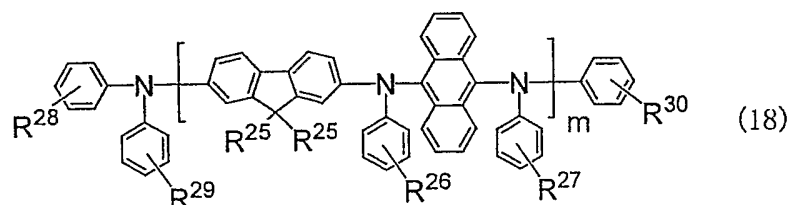
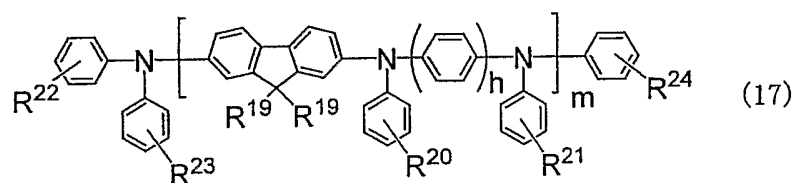
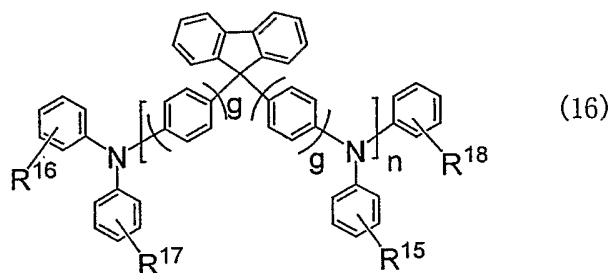
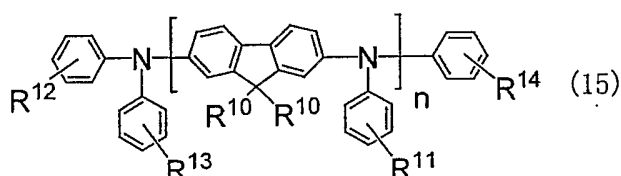
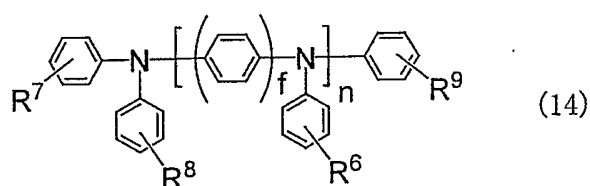
また上記一般式 (1) 及び一般式 (2) において、置換基 Ar^3 及び Ar^4 としては、例えば、下記一般式 (9) ～ (13) に示すような構造を挙げる事が出来る。



(式中、 R^4 及び R^5 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基であり、 R^4 は他の置換基と縮合環を形成しても良い。 e は 0 ～ 5 の整数である。)

上記一般式(9)及び一般式(13)において、置換基 R^4 及び R^5 としては、上記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、具体的には、置換基 R^1 として挙げた置換基等を挙げるができる。

本発明のトリアリールアミンポリマーは、上記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、下記一般式(14)～一般式(18)が特に好ましい。



(式中、 $R^6 \sim R^{30}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。 f 、 g 及び h は1～4の整数であり、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数を表す。)

上記一般式(14)～一般式(18)において、 $R^6 \sim R^{30}$ としては、上記の定義に該当すれば特に限定されるものではないが、具体的には置換基 R^1 として挙げた置換基等を挙げるができる。好ましくは水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基のいずれかである事が好ましい。

本発明のトリアリールアミンポリマーの重量平均分子量は、トリアリールアミンポリマーと称されるものであれば特に限定されるものではないが、ポリスチレン換算で500～500,000の範囲であり、より好ましくはポリスチレン換算で1,000～100,000の範囲である。

図面の簡単な説明

図1は、一般式(23)で表されるトリアリールアミンポリマーの赤外分光分析の測定結果を示す。

図2は、一般式(24)で表されるトリアリールアミンポリマーの赤外分光分析の測定結果を示す。

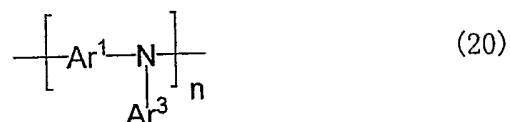
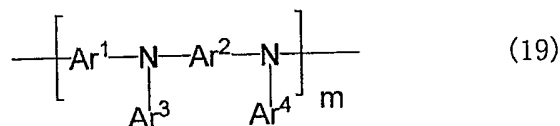
図3は、一般式(25)で表されるトリアリールアミンポリマーの赤外分光分析の測定結果を示す。

図4は、一般式(26)で表されるトリアリールアミンポリマーの赤外分光分析の測定結果を示す。

発明を実施するための最良の形態

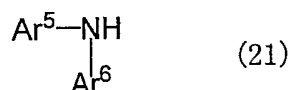
次に本発明のトリアリールアミンポリマーの製造方法について説明する。

本発明の上記一般式(1)及び一般式(2)で示されるトリアリールアミンポリマーは、下記一般式(19)又は一般式(20)



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表す。 m は1以上の整数、 n は2以上の整数である。)で表される繰り返し構造単位を有するトリアリールアミンポリマーに

対し、トリアルキルホスフィン及び／又はアリールホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒並びに塩基の存在下で、下記一般式(21)

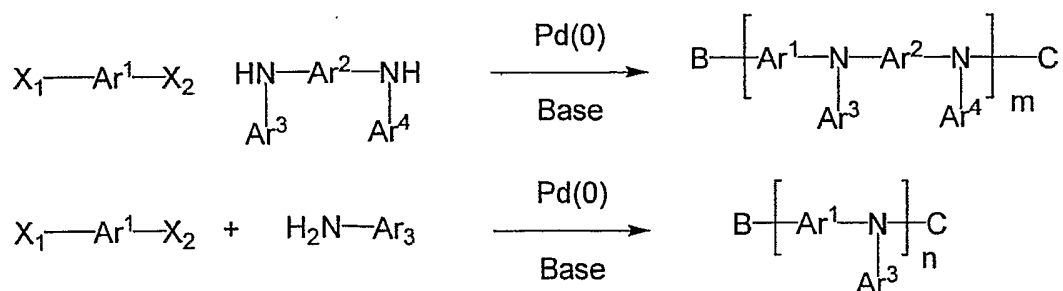


(式中、 Ar^5 及び Ar^6 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表す。)で表されるアリールアミン及び／又は下記一般式(22)



(式中、 Ar^7 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表し、Xはハロゲン原子を表す。)で表されるアリールハライドを反応させることにより、簡便かつ効率的に製造することが出来る。

本発明における上記一般式(19)及び一般式(20)で表されるトリアリーラミンポリマーの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、前述特許文献7の方法、すなわち下記反応式で示されるように種々のアリーレンジハライドとアリールアミン又はアリーレンジアミンをトリアルキルホスフィン及び／又はアリールホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒並びに塩基の存在下に重合させることによって合成できる。



(反応式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は各々独立して炭素数6～60の芳香族基であり、 X^1 及び X^2 はハロゲン原子である。ポリマー末端B及びCは水素原子又はハロゲン原子を表す。mは1以上の整数、nは2以上の整数である。)

上記反応式中で表されるアリールアミンとしては、特に限定されるものではないが、具体的にはアニリン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、4-プロピルアニリン、4-n-ブチルアニリン、4-t-ブチルアニリン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-フェネチジン、m-フェネチジン、p-フェネチジン、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノフェナンスレン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル等を例示することができる。

上記反応式中で表されるアリーレンジアミンとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、N, N'-ジフェニルフェニレンジアミン、N, N'-ジ(2-メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3-メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2-メチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3-メチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(4-メチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2-ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3-ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2, 6-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3, 6-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2, 3-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3, 4-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2, 4-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3, 5-ジメチルフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3-トリフルオロメトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(4-トリフルオロメトキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3-ビフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(4-ビフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(1-ナフチル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2-ナフチル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(3, 4-メチレンジオキシフェニル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2-メチルナフチル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(4-メチルナフチル)フェニレンジアミン、N, N'-ジ(2-フルオレ

ニル) フェニレンジアミン、N, N' - ジフェニルベンジジン、N, N' - ジ (2 - メトキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3 - メトキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (4 - メトキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (2 - メチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3 - メチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (4 - メチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (2 - ヒドロキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3 - ヒドロキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (4 - ヒドロキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (2 - トリフルオロメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3 - トリフルオロメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (4 - トリフルオロメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (2, 6 - ジメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3, 6 - ジメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (2, 3 - ジメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3, 4 - ジメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (2, 4 - ジメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3, 5 - ジメチルフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3 - トリフルオロメトキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (4 - トリフルオロメトキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (3 - ビフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (4 - ビフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (1 - ナフチル) ベンジジン、N, N' - ジ (2 - ナフチル) ベンジジン、N, N' - ジ (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) ベンジジン、N, N' - ジ (2 - メチルナフチル) ベンジジン、N, N' - ジ (4 - メチルナフチル) ベンジジン、N, N' - ジ (2 - フルオレニル) ベンジジン、N, N' - ジフェニル - 9, 10 - アントラセンジアミン等を例示することができる。

上記反応式中のアリーレンジアミンにおいては、非対称構造のアリーレンジアミンを用いたアリーレンジハライドとの反応の場合、繰返し構造が規則正しく配列しないことがあり得る。

上記反応式中で表されるアリーレンジハライドとしては、特に限定されるものではないが、具体的には無置換又は置換基を有するジブロモアリール類 (1, 4 - ジブロモベンゼン、1, 2 - ジブロモベンゼン、1, 3 - ジブロモベンゼン、2, 5 - ジブロモトルエン、3, 5 - ジブロモトルエン、1, 4 - ジブロモ - 2, 5 - ジメチルベンゼン、1, 3 - ジブロモ - 5 - (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、4, 4' - ジブロモビフェニル、9, 10 - ジブロモアントラセン、N - メチル - 3, 6 - ジブロモカルバゾール、N - エチル - 3, 6 - ジブロモカルバゾール、N - プロピル - 3, 6 - ジブロモカルバゾール、N - ブチル - 3, 6 -

ジブロモカルバゾール、2, 7-ジブロモフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジメチルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジイソプロピルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジ-n-ブチルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジ-t-ブチルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジ-sec-ブチルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジ-n-ヘキシルフルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン等)；無置換又は置換基を有するジクロロアリール類（1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、1, 4-ジクロロ-2, 5-ジメチルベンゼン、1, 3-ジクロロ-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、4, 4'-ジクロロビフェニル、9, 10-ジクロロアントラセン、N-メチル-3, 6-ジクロロカルバゾール、N-エチル-3, 6-ジクロロカルバゾール、N-プロピル-3, 6-ジクロロカルバゾール、N-ブチル-3, 6-ジクロロカルバゾール、2, 7-ジクロロフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジメチルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジエチルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジイソプロピルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジ-n-ブチルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジ-t-ブチルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジ-sec-ブチルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジ-n-ヘキシルフルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン等)；無置換又は置換基を有するジヨードアリール類（1, 4-ジヨードベンゼン、1, 2-ジヨードベンゼン、1, 3-ジヨードベンゼン、2, 5-ジヨードトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、1, 4-ジヨード-2, 5-ジメチルベンゼン、1, 3-ジヨード-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、4, 4'-ジヨードビフェニル、9, 10-ジヨードアントラセン、N-メチル-3, 6-ジヨードカルバゾール、N-エチル-3, 6-ジヨードカルバゾール、N-プロピル-3, 6-ジヨードカルバゾール、N-ブチル-3, 6-ジヨードカルバゾール、2, 7-ジヨードフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジメチルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジエチルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジイソプロピルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジ-n-ブチルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジ-t-ブチルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジ-sec-ブチルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9-ジ-n-ヘキシルフルオレン、2, 7-ジヨード-9, 9

ー ジー n ー オクチルーフルオレン等)等を例示することができる。

触媒成分として使用するパラジウム化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、4価のパラジウム化合物類(ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等)、2価パラジウム化合物類(塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、ジクロロ(シクロオクター1,5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等)、及び、0価パラジウム化合物類(トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等)を挙げることができる。

パラジウム化合物の使用量は特に限定されるものではないが、例えば、原料のアリーレンジハライドのハロゲン原子1モルに対し、パラジウム換算で通常0.00001~20モル%の範囲であり、高価なパラジウム化合物を使用することから、原料のアリーレンジハライドのハロゲン原子1モルに対し、パラジウム換算で好ましくは通常0.001~5モル%の範囲である。

本発明の方法において、触媒成分として使用するトリアルキルホスフィン類としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリーn-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリーsec-ブチルホスフィン、トリーtert-ブチルホスフィン等が挙げられる。これらのうち触媒として特に高い反応活性を有することから、トリターシャリーブチルホスフィンを使用することが好ましい。

また本発明の方法において、触媒成分として使用するアリールホスフィン類としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(m-トリル)ホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(BINAP)、トリメシチルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパン、ジフェニルホスフィノフェロセン等が挙げられる。

トリアルキルホスフィン及び／又はアリールホスフィンの使用量は、特に限定されるものではないが、パラジウム化合物 1 モルに対して通常 0.01～10000 倍モルの範囲で使用すればよく、高価なトリアルキルホスフィン及び／又はアリールホスフィンを使用することから、パラジウム化合物 1 モルに対して好ましくは 0.1～10 倍モルの範囲である。

触媒の添加方法としては、特に限定されるものではなく、反応系にそれぞれ触媒成分として単独に加えても良いし、予めこれら触媒成分よりなる錯体の形に調製して添加してもよい。

塩基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ナトリウム、カリウムの炭酸塩、アルカリ金属アルコキシド等の無機塩基又は 3 級アミン等の有機塩基が挙げられる。これらのうち、好ましくはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシドであり、それらは反応系にそのまま加えても、また、アルカリ金属、水素化アルカリ金属又は水酸化アルカリ金属とアルコールとからその場で調製して反応系に供してもよい。より好ましくはリチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の 3 級アルコキシドを反応系にそのまま加える。

塩基の使用量は、特に限定されるものではないが、反応系に添加するアリールハライドのハロゲン原子 1 モルに対して好ましくは 0.5 倍モル以上であり、反応終了後の後処理操作を考慮すれば、アリールハライドのハロゲン原子 1 モルに対して特に好ましくは 1～5 倍モルの範囲である。

このようにして得られたポリマーは、原料やその仕込み比等の条件により異なるものの、主に上記反応式に示す原料由来のハロゲン、二級アミン末端部位が存在する。このポリマーを例えば有機 EL 素子の正孔注入材料として用いる場合、熱的安定性や残存ハロゲンの問題があるため、寿命の観点から長期的な使用に対して困難である。そこで、一般式(21)で表されるアリールアミン及び／又は一般式(22)で表されるアリールハライドを更に反応させることにより、安定性を向上させたポリマーが合成される。

本発明の方法で使用される上記一般式(21)で表されるアリールアミンとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、ジフェニルアミン、ジ-p-トリルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン等を例示することができる。

本発明の方法で使用される上記一般式(22)で表されるアリールハライドとしては、特に限定されるものではないが、具体的には無置換又は置換基を有するブロモベンゼン類(ブロモベンゼン、2-ブロモトルエン、3-ブロモトルエン、4-ブロモトルエン、2-ブロモ-m-キシレン、2-ブロモ-p-キシレン、3-ブロモ-o-キシレン、4-ブロモ-o-キシレン、4-ブロモ-m-キシレン、5-ブロモ-m-キシレン、1-ブロモ-2-エチルベンゼン、1-ブロモ-4-エチルベンゼン、1-ブロモ-4-プロピルベンゼン、1-ブロモ-4-n-ブチルベンゼン、1-ブロモ-4-t-ブチルベンゼン、1-ブロモ-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-ブロモアニソール、3-ブロモアニソール、4-ブロモアニソール、1-ブロモナフタレン、2-ブロモナフタレン、2-ブロモビフェニル、3-ブロモビフェニル、4-ブロモビフェニル、9-ブロモアントラセン、9-ブロモフェナンスレン、N-メチル-3-ブロモカルバゾール、N-エチル-3-ブロモカルバゾール、N-プロピル-3-ブロモカルバゾール、N-ブチル-3-ブロモカルバゾール、2-ブロモフルオレン、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン、2-ブロモ-9,9-ジエチルフルオレン、2-ブロモ-9,9-ジイソプロピルフルオレン、2-ブロモ-9,9-ジ-n-ブチルフルオレン、2-ブロモ-9,9-ジ-t-ブチルフルオレン、2-ブロモ-9,9-ジ-sec-ブチルフルオレン、2-ブロモ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン、2-ブロモ-9,9-ジ-n-オクチルフルオレン等)、無置換又は置換基を有するクロロベンゼン類(クロロベンゼン、2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエン、2-クロロ-m-キシレン、2-クロロ-p-キシレン、3-クロロ-o-キシレン、4-クロロ-o-キシレン、4-クロロ-m-キシレン、5-クロロ-m-キシレン、1-クロロ-2-エチルベンゼン、1-クロロ-4-エチルベンゼン、1-クロロ-4-プロピルベンゼン、1-クロロ-4-n-ブチルベンゼン、1-クロロ-4-t-ブチルベンゼン、1-クロロ-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-クロロアニソール、3-クロロアニソール、4-クロロアニソール、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、2-クロロビフェニル、3-クロロビフェニル、4-クロロビフェニル、9-クロロアントラセン、9-クロロフェナンスレン、N-メチル-3-クロロカルバゾール、N-エチル-3-クロロカルバゾール、N-プロピル-3-クロロカルバゾール、N-ブチル-3-クロロカルバゾール、2-クロロフルオレン、2-クロロ-9,9-ジメチルフルオレン、2-クロロ-9,9-ジエチルフルオレン、2-クロロ-9,

9-ジイソプロピルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジ-n-ブチルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジ-t-ブチルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジ-sec-ブチルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジ-n-ヘキシルフルオレン、2-クロロ-9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン等)、及び、無置換又は置換基を有するヨードベンゼン類(ヨードベンゼン、2-ヨードトルエン、3-ヨードトルエン、4-ヨードトルエン、2-ヨード-m-キシレン、2-ヨード-p-キシレン、3-ヨード-o-キシレン、4-ヨード-o-キシレン、4-ヨード-m-キシレン、5-ヨード-m-キシレン、1-ヨード-2-エチルベンゼン、1-ヨード-4-エチルベンゼン、1-ヨード-4-プロピルベンゼン、1-ヨード-4-n-ブチルベンゼン、1-ヨード-4-t-ブチルベンゼン、1-ヨード-5-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-ヨードアニソール、3-ヨードアニソール、4-ヨードアニソール、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、2-ヨードビフェニル、3-ヨードビフェニル、4-ヨードビフェニル、9-ヨードアントラセン、9-ヨードフェナンスレン、N-メチル-3-ヨードカルバゾール、N-エチル-3-ヨードカルバゾール、N-プロピル-3-ヨードカルバゾール、N-ブチル-3-ヨードカルバゾール、2-ヨードフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジエチルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジイソプロピルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジ-n-ブチルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジ-t-ブチルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジ-sec-ブチルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジ-n-ヘキシルフルオレン、2-ヨード-9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン等)を例示することができる。

本発明の方法において、上記一般式(21)で表されるアリールアミン及び／又は一般式(22)で表されるアリールハライドを、上記一般式(19)又は一般式(20)で表されるトリアリールアミンポリマーを製造してから加えて反応させても良いし、トリアリールアミンポリマーを製造する過程の途中で反応器内へ直接加えて反応させても良い。好ましくは、トリアリールアミンポリマーの製造時、一定時間後反応器内へ更に逐次添加することにより反応させる。

本発明の方法において、上記一般式(21)で表されるアリールアミン及び／又は一般式(22)で表されるアリールハライドの添加量は、反応に用いるトリアリールアミンポリマーの分子量や重合反応条件により一定ではないため特に限定されるものではないが、重合反応時に直接加える場合は原料のアリーレンジハライド1モルに対して0.01~0.8倍モルの割合で添加することが好まし

く、更に好ましくは0.1～0.5倍モルの割合で添加する。

本発明の上記一般式(21)で表されるアリールアミン及び／又は一般式(22)で表されるアリールハライドと上記一般式(19)又は一般式(20)で表されるトリアリールアミンポリマーとの反応においては、上記一般式(19)又は一般式(20)で表されるトリアリールアミンポリマーの重合で用いたものと同様のトリアルキルホスフィン及び／又はアリールホスフィンとパラジウム化合物とからなる触媒並びに塩基の存在下で反応を進行させる。

本発明の方法において、触媒として用いるパラジウム化合物、トリアルキルホスフィン及び／又はアリールホスフィン並びに塩基の使用量は反応に用いるトリアリールアミンポリマーの分子量により一定ではないため特に限定されるものではないが、例えば、重合反応時にアリールアミン及び／又はアリールハライドを直接加える場合においてはパラジウム化合物を添加する必要はなく簡略化が可能である。

本発明のトリアリールアミンポリマーの製造は、通常は不活性溶媒の存在下で実施することが好ましい。使用する溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を挙げることが出来る。これらのうち、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

本発明のトリアリールアミンポリマーの製造は、好ましくは常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施するが、たとえ加圧条件であっても実施することが可能である。

本発明の方法において反応温度は、トリアリールアミンを製造することが可能な反応温度であれば特に限定されるものではないが、通常20～300℃、好ましくは50～200℃、より好ましくは100～150℃の範囲で実施する。

本発明の方法において反応時間は、製造するトリアリールアミンポリマーにより一定ではないため特に限定されるものではないが、多くの場合、数分～72時間の範囲から選択すれば良い。好ましくは24時間未満である。

本発明のトリアリールアミンポリマーは、電界効果トランジスタ、光機能素子、色素増感太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス素子等の電子素子における導電性高分子材料として使用される。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子の

正孔輸送材料、発光材料及びバッファ材料として極めて有用である。

本発明の有機EL素子は、前記高分子材料を含有する有機層を備えていれば、素子構造は特に限定されない。本発明のトリアリールアミンポリマーは、溶解性に優れることから、例えば、これら材料の溶液、混合液又は熔融液を使用して、スピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の従来公知の塗布法によって、前記素子を簡便に作成できる。また、インクジェット法、ラングミュアープロジェット法等によっても容易に作成することができる。

実施例

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

冷却管、温度計を装着した 100 ml 四つ口丸底フラスコに、室温下 4, 4'-ジヨードビフェニル 4.06 g (10 mmol)、4-n-ブチルアニリン 1.64 g (11 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.31 g (24 mmol; 臭素原子に対して 1.2 当量) 及び o-キシレン 40 ml を仕込んだ。この混合液に予め窒素雰囲気下で調製したトリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体 22.9 mg (0.025 mmol; 臭素原子に対して 0.25 mol%) 及びトリターシャリーブチルホスフィン 0.22 ml (パラジウム原子に対して 4 当量) の o-キシレン (5 ml) 溶液を添加した。その後窒素雰囲気下、温度を 120℃まで昇温し、120℃で加熱攪拌しながら 3 Hr 熟成した。3 Hr 後ブロモベンゼンを 0.32 g (2 mmol) を添加し、更に 3 Hr 反応を行った。反応終了後この反応混合物を約 80℃まで冷却した後、90%アセトン水溶液 (200 ml) の攪拌溶液へゆっくり加えた。ろ過により固体をろ別回収し、アセトン、水、アセトンの順番で洗浄した後、減圧乾燥し淡黄色粉体を得た (96%)。

得られた粉体を元素分析および赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (23) で表されるトリアリールアミンポリマーである事が確認された。元素分析および赤外分光分析の測定結果をそれぞれ表 1 および図 1 に示す。また得られたポリマーを THF 系 GPC (東ソー製: HLC-8220; カラム: G4000H_{XL}-G3000H_{XL}-G2000H_{XL}-G2000H_{XL} (いずれも東ソー製)) にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量 9,700 及び数平均分子量 5,800 (分散度 1.7) であった。ガラス転移温度は 17

1℃を示した。

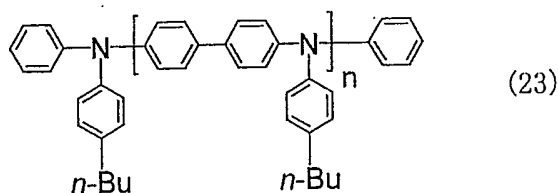


表 1

	C	H	N
測定値 (wt %)	87.9	6.9	4.2
理論値 (wt %)	88.2	7.1	4.7

比較例 1

冷却管、温度計を装着した100ml四つ口丸底フラスコに、室温下4,4'-ジヨードビフェニル4.06g(10mmol)、4-n-ブチルアニリン1.64g(11mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド2.31g(24mmol;臭素原子に対して1.2当量)及びo-キシレン40mlを仕込んだ。この混合液に予め窒素雰囲気下で調製したトリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体22.9mg(0.025mmol;臭素原子に対して0.25mol%)及びトリターシャリーブチルホスフィン0.22ml(パラジウム原子に対して4当量)のo-キシレン(5ml)溶液を添加した。その後窒素雰囲気下、温度を120℃まで昇温し、120℃で加熱攪拌しながら3hr反応を行った。反応終了後この反応混合物を約80℃まで冷却し、90%アセトン水溶液(200ml)の攪拌溶液へゆっくり加えた。ろ過により固体をろ別回収し、アセトン、水、アセトンの順番で洗浄した後、減圧乾燥し淡黄色粉体を得た(96%)。得られた粉体を元素分析および赤外分光分析により測定したところ、下記一般式(24)で表されるトリアリールアミンポリマーである事が確認された。元素分析および赤外分光分析の測定結果をそれぞれ表2および図2に示す。また得られたポリマーをTHF系GPC(東ソー製:HL C-8220)にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量9,800及び数平均分子量5,800(分散度1.7)であった。ガラス転移温度は166℃を示した。

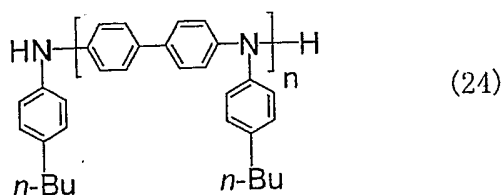
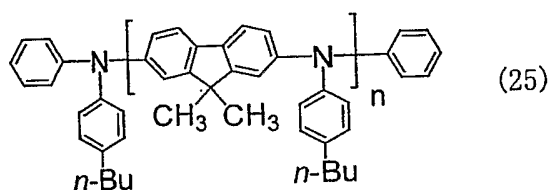


表 2

	C	H	N
測定値 (wt %)	87.7	7.1	4.7
理論値 (wt %)	88.2	7.1	4.7

実施例 2

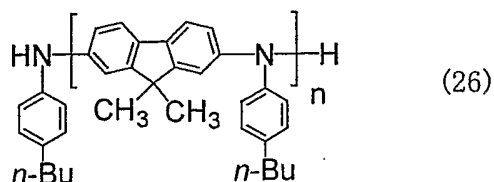
実施例 1 において、4, 4'-ジヨードビフェニル 4.06 g (10 mmol) の代わりに、2, 7-ジブromo-9, 9'-ジメチルフルオレン 3.52 g (10 mmol) にする以外は、実施例 1 に記載した方法に従い実施し、黄色粉体を得た。得られた粉体を赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (25) で表されるトリアリールアミンポリマーである事が確認された。赤外分光分析の測定結果を図 3 に示す。また得られたポリマーを THF 系 GPC (東ソー製: HLC-8220) にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量 9,800 及び数平均分子量 6,000 (分散度 1.6) であった。ガラス転移温度は 188℃を示した。



比較例 2

比較例 1 において、4, 4'-ジヨードビフェニル 4.06 g (10 mmol) の代わりに、2, 7-ジブromo-9, 9'-ジメチルフルオレン 3.52 g (10 mmol) にする以外は、比較例 1 に記載した方法に従い実施し、黄色粉体を得た。得られた粉体を元素分析および赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (26) で表されるトリアリールアミンポリマーである事が確認された。赤外分光分析の測定結果を図 4 に示す。また得られたポリマーを THF 系 GPC (東ソー製: HLC-8220) にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量 10,200 及び数平均分子量 6,200 (分散度 1.6) であった。

ガラス転移温度は179℃を示した。

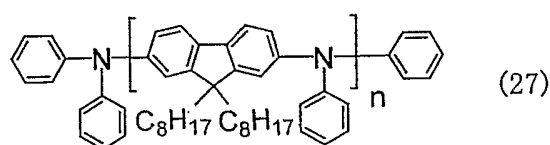


実施例 3

比較例 1 において、4-*n*-ブチルアニリンの仕込み量を1.64 g (11 mmol) から1.49 g (10 mmol) にする以外は、比較例 1 に記載した処方に従い、120℃で加熱攪拌しながら3 Hr 反応を行った。3 Hr 後プロモベンゼンを47 mg (0.3 mmol) を添加し、更に2 Hr 攪拌を行った後、ジフェニルアミン85 mg (0.5 mmol) を添加し更に2 Hr 攪拌を行った。反応終了後この反応混合物を約80℃まで冷却した後、90%アセトン水溶液(200 ml)の攪拌溶液へゆっくり加えた。ろ過により固体をろ別回収し、アセトン、水、アセトンの順番で洗浄した後、減圧乾燥し淡黄色粉体を得た(96%)。得られた粉体の赤外分光分析は、実施例 1 で得られた結果と同じであった。また得られたポリマーをTHF系GPC(東ソー製:HLC-8220)にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量65,100及び数平均分子量20,200(分散度3.2)であった。

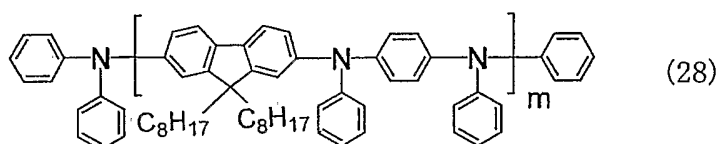
実施例 4

実施例 1 において、4,4'-ジヨードビフェニル 4.06 g (10 mmol) の代わりに2,7-ジブromo-9,9'-ジオクチルフルオレン5.5 g (10 mmol) にし、4-*n*-ブチルアニリン1.64 g (11 mmol) の代わりにアニリン1.02 g (11 mmol) にする以外は、実施例 1 に記載した方法に従い実施し、黄色粉体を得た。得られた粉体を赤外分光分析により測定したところ、下記一般式(27)で表されるトリアリールアミンポリマーである事が確認された。また得られたポリマーをTHF系GPC(東ソー製:HLC-8220)にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量9,800及び数平均分子量6,000(分散度1.6)であった。



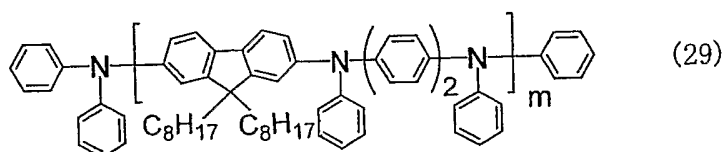
実施例 5

実施例 4 において、アニリン 1.02 g (11 mmol) の代わりに N, N'-ジフェニルフェニレンジアミン 2.66 g (10 mmol) にする以外は、実施例 3 に記載した方法に従い実施し、黄色粉体を得た。得られた粉体を赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (28) で表されるトリアリールアミンポリマーである事が確認された。また得られた粉体を GPC (東ソー製: HLC-8220) にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量 19,000 及び数平均分子量 9,200 (分散度 2.1) であった。



実施例 6

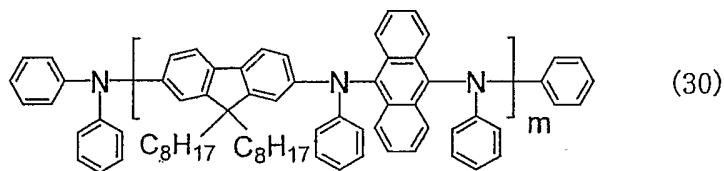
実施例 4 において、アニリン 1.02 g (11 mmol) の代わりに N, N'-ジフェニルベンジジン 3.7 g (11 mmol) にする以外は、実施例 1 に記載した方法に従い実施し、黄色粉体を得た。得られた粉体を赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (29) で表されるトリアリールアミンポリマーである事が確認された。また得られた粉体を GPC (東ソー製: HLC-8220) にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量 16,000 及び数平均分子量 7,600 (分散度 2.1) であった。



実施例 7

実施例 4 において、アニリン 1.02 g (11 mmol) の代わりに N, N'-ジフェニル-9,10-アントラセンジアミン 3.6 g (10 mmol) にする以外は、実施例 1 に記載した方法に従い実施し、橙色粉体を得た。得られた粉体を赤外分光分析により測定したところ、下記一般式 (30) で表されるトリアリールアミンポリマーである事が確認された。また得られた粉体を GPC (東ソー製: HLC-8220) にて分析した結果、ポリスチレン換算で重量平均分子

量 8, 300 及び数平均分子量 4, 300 (分散度 1.9) であった。



実施例 8 (耐熱性の比較)

実施例 1 及び比較例 1 で合成したトリアリールアミンポリマー(23)及び(24)を電気炉内で窒素気流中 230℃で加熱した。加熱後のポリマーの外観はポリマー(24)の方が変色が大きかった。これを 0.1% 溶液として色差計(日本電色製 ZE2000)により APHA を加熱前と加熱後で比較した結果を表 3 に示す。

表 3

	APHA	
	加熱前	加熱後
ポリマー (23)	230	260
ポリマー (24)	235	320

実施例 9 (素子の作製と評価)

まず ITO ガラス基板上へ実施例 1 で合成したポリマー(23)のトルエン溶液を用いてスピンコート法により 350 オングストロームの厚みで成膜した。減圧下 60℃、1 Hr 乾燥した後、続けてその上に 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPB、500 オングストローム)、アルミニウムの 8-キノリノール錯体(A1q3、500 オングストローム)、フッ化リチウム(5 オングストローム)、アルミニウム(1,000 オングストローム)の順に蒸着した。以上の様にして作成した EL 素子に電圧を印加した時の発光特性を表 4 に示す。

比較例 3 (素子の作製と評価)

実施例 9 においてポリマー(23)の代わりに比較例 1 で合成したポリマー(24)を用いた他は、実施例 9 と同様に素子を作製した。発光特性を表 4 に示す。

比較例 4 (素子の作製と評価)

実施例 9 においてポリマー(23)を ITO ガラス基板上へ成膜しない他は、

実施例 9 と同じ条件で素子を作製した。発光特性を表 4 に示す。

表 4

	発光開始電圧 [V]	発光効率 [lm/W]	電流効率 [cd/A]
実施例 9 (23)	3	2.8	2.7
比較例 3 (24)	3	2.2	2.1
比較例 4	3	0.02	0.02

以上の結果から、末端をキャップ処理したポリマーを用いた EL 素子はより低電圧駆動が可能であり、かつ耐熱性が向上している事から、長期的に使用する場合には更に大きな優位差が出る事が容易に類推される。

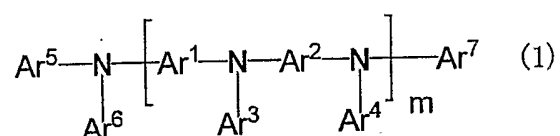
産業上の利用可能性

本発明は、3 級アリールアミノ基が末端まで連続した繰り返し構造単位を有する新規トリアリールアミンポリマー、その効率的な製造方法及びその用途を提供するものである。

本発明の新規トリアリールアミンポリマーは、溶解性に優れる他、変退色が小さく保存安定性及び耐熱性に優れることから極めて良好な成膜性と安定性を有し、用途としても有機 EL 素子の正孔輸送材料、発光材料、バッファ材料ばかりでなく、電界効果トランジスタ、光機能素子、色素増感太陽電池等の電子素子に使用される導電性高分子として極めて有用であり、本発明は工業的に極めて有意義である。

請求の範囲

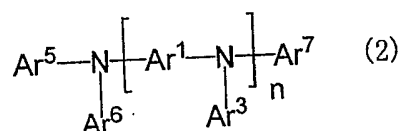
1. 下記一般式(1)で表わされることを特徴とするトリアリールアミンポリマー。



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表し、 Ar^1 と Ar^2 とは同一又は異なり、 Ar^3 と Ar^4 とは同一又は異なる。 m は1以上の整数である。)

2. 一般式(1)において、 Ar^3 と Ar^4 が同一である請求項1に記載のトリアリールアミンポリマー。

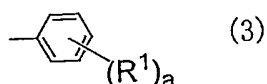
3. 請求項2において、 Ar^1 と Ar^2 が同一であり、下記一般式(2)で表わされるトリアリールアミンポリマー。



(式中、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表す。 n は2以上の整数である。)

4. 一般式(2)において、 Ar^5 と Ar^7 が同一であり、かつ Ar^3 と Ar^6 が同一である請求項3に記載のトリアリールアミンポリマー。

5. 一般式(1)及び一般式(2)において、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 が下記一般式(3)

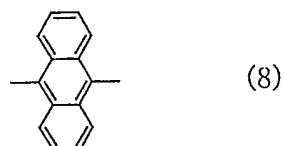
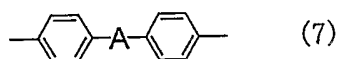
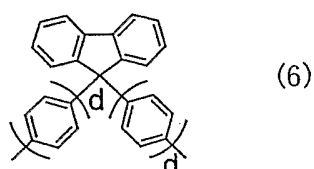
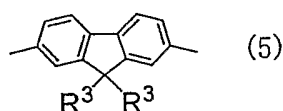
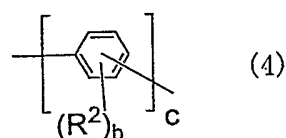


(式中、 R^1 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基であり、 R^1 は他の置換基と縮合環を形成しても良い。 a は0～5の整数である。)で表

される請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のトリアリーールアミンポリマー。

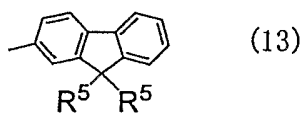
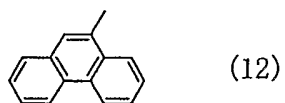
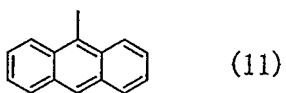
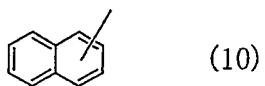
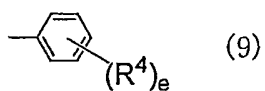
6. 一般式 (3) 中の R^1 が水素原子で表されるフェニル基である請求項 5 に記載のトリアリーールアミンポリマー。

7. 一般式 (1) 及び一般式 (2) において、 Ar^1 及び Ar^2 が下記一般式 (4) ~ (8) のいずれかである請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のトリアリーールアミンポリマー。



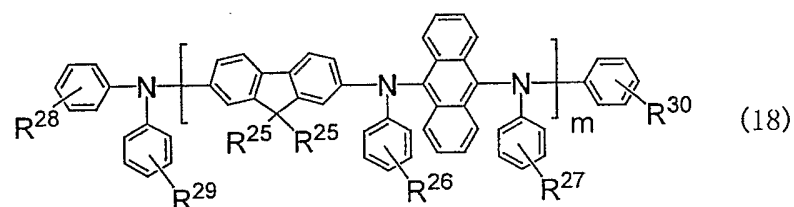
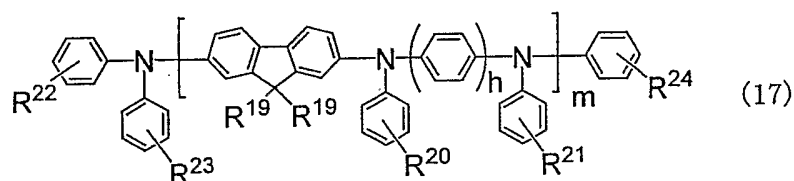
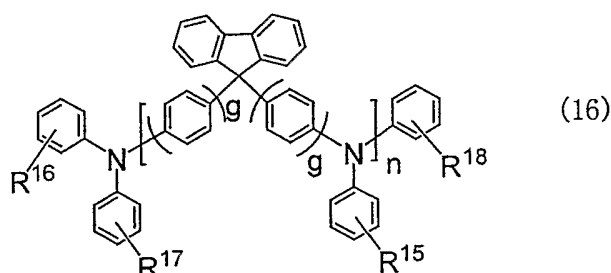
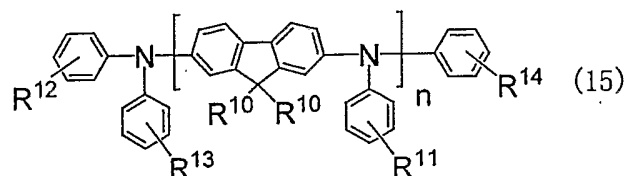
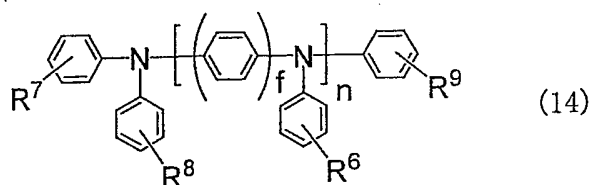
(式中、 R^2 及び R^3 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリーール基、アリーールアミノ基又はヘテロアリーール基であり、 R^2 は他の置換基と縮合環を形成しても良い。A は S, O, SO_2 , CO, CH_2 又は $C(CH_3)_2$ のいずれかである。b は 0 ~ 4 の整数、c および d は 1 ~ 4 の整数である。)

8. 一般式 (1) 及び一般式 (2) において、 Ar^3 及び Ar^4 が下記一般式 (9) ~ (13) のいずれかである請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載のトリアリーールアミンポリマー。



(式中、 R^4 及び R^5 は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基であり、 R^4 は他の置換基と縮合環を形成しても良い。 e は0～5の整数である。)

9. 一般式(1)及び一般式(2)が下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマー。



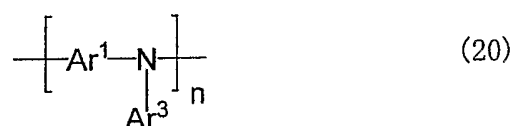
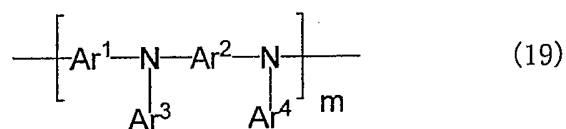
(式中、 $R^6 \sim R^{30}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アリールアミノ基又はヘテロアリール基である。 f 、 g 及び h は1～4の整数であり、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数を表す。)

10. 一般式(14)～一般式(18)において、 $R^6 \sim R^{30}$ が各々独立して水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基のいずれかである請求項9に記載のトリアリールアミンポリマー。

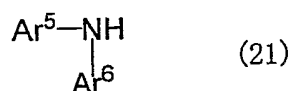
11. 重量平均分子量が、ポリスチレン換算で500～500,000の範囲である請求項1乃至請求項10のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマー。

12. 重量平均分子量が、ポリスチレン換算で1,000～100,000の範囲である請求項11に記載のトリアリールアミンポリマー。

13. 下記一般式(19)又は一般式(20)



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表す。 m は1以上の整数、 n は2以上の整数である。)で表される繰り返し構造単位を有するトリアリールアミンポリマーに対し、トリアルキルホスフィン及び／又はアリールホスフィンとパラジウム化合物とからなる触媒並びに塩基の存在下で、下記一般式(21)



(式中、 Ar^5 及び Ar^6 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表す。)で表されるアリールアミン及び／又は下記一般式(22)



(式中、 Ar^7 は各々独立して無置換または置換基を有する炭素数6～60の芳香族基を表し、 X はハロゲン原子を表す。)で表されるアリールハライドを反応させることを特徴とする請求項1乃至請求項12のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

14. 一般式(19)及び一般式(20)において、ポリマー末端が水素原子及び／またはハロゲン原子である請求項13に記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

15. トリアルキルホスフィンがトリ-*tert*-ブチルホスフィンである請求

項 1 3 又は請求項 1 4 に記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

1 6 . アリールアミンがジフェニルアミンであり、アリールハライドがハロベンゼンである請求項 1 3 乃至 1 5 のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマーの製造方法。

1 7 . 請求項 1 乃至請求項 1 2 のいずれかに記載のトリアリールアミンポリマーを用いることを特徴とする電子素子。

1 8 . 電子素子が有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項 1 7 に記載の電子素子。

1 / 2

図 1

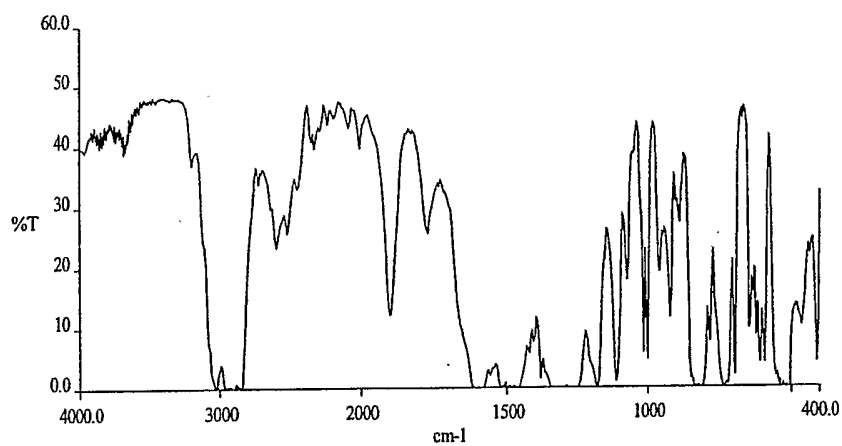
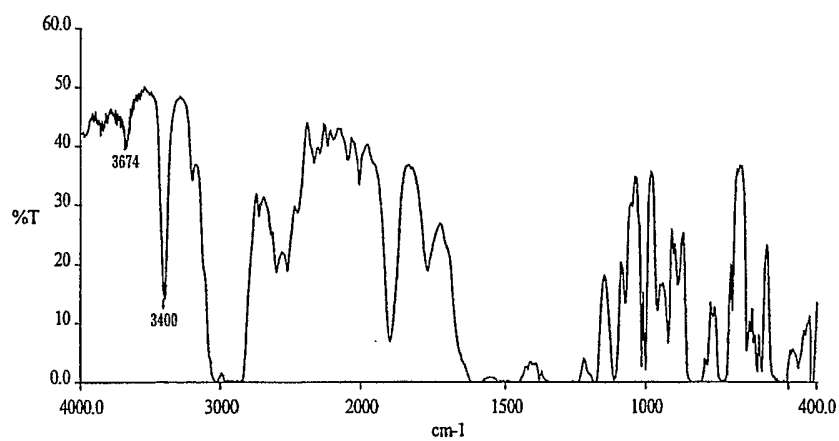


図 2



2 / 2

図 3

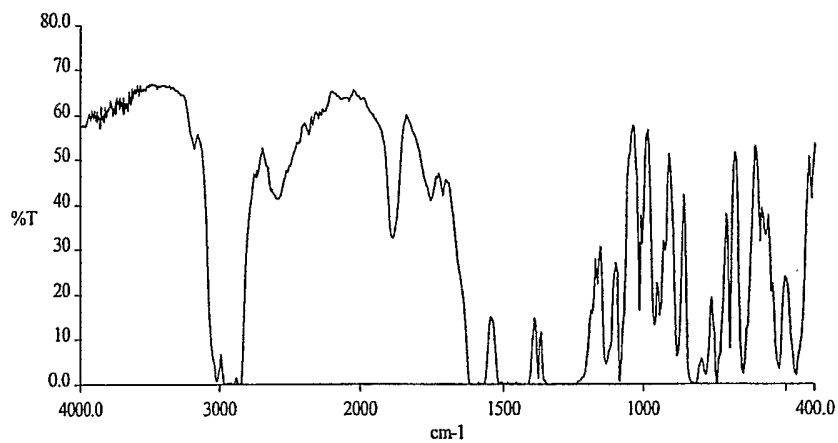
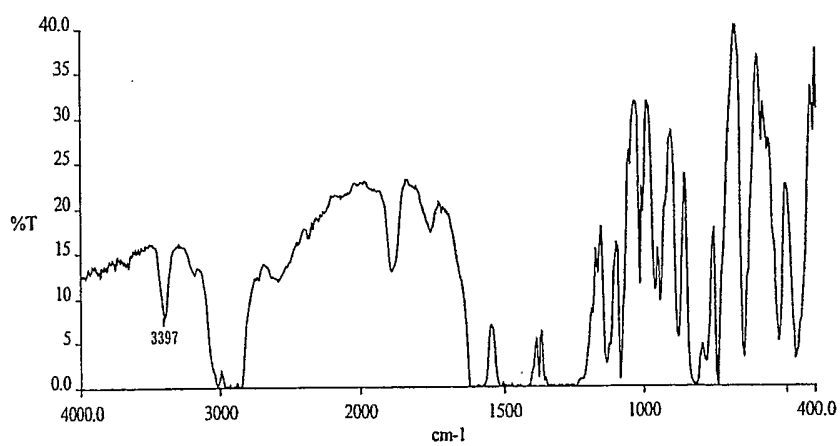


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G73/02, H05B33/14, H05B33/22

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)

Int.Cl.⁷ C08G73/00-73/26

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-100038 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims; Par. No. [0014] & EP 699654 A1 & US 5691664 A	1-6, 8, 11, 12, 17, 18 7, 9, 10, 13-16
X A	EP 372979 A2 (NIPPON OIL CO., LTD.), 13 June, 1990 (13.06.90), Claims; examples & JP 2-282264 A & US 5116708 A	1-6, 8, 11, 12, 17, 18 7, 9, 10, 13-16
A	JP 10-308280 A (Minolta Co., Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98), Full text (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2003 (05.09.03)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10074

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-21349 A (Tosoh Corp.), 26 January, 1999 (26.01.99), Full text & US 6034206 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/02, H05B33/14, H05B33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-100038 A (東洋インキ製造株式会社) 1996. 04. 16、特許請求の範囲, 【0014】	1-6, 8, 11, 12, 17, 18
A	& EP 699654 A1 & US 5691664 A	7, 9, 10, 13-16
X	EP 372979 A2 (NIPPON OIL CO., LTD.) 1990. 06. 13、Claims, Example	1-6, 8, 11, 12, 17, 18
A	& JP 2-282264 A & US 5116708 A	7, 9, 10, 13-16
A	JP 10-308280 A (ミノルタ株式会社) 1998. 11. 17、全文 (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

辰巳 雅夫



4 J 2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-21349 A (東ソー株式会社) 1999. 01. 26、全文 & US 6034206 A	1-18