



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103120019 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201180045184. 8

H05B 33/02(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2010-163676 2010. 07. 21 JP

JP 特开 2010-103040 A, 2010. 05. 06, 说明书第 [0124] 段、[0170]-[0208] 段, 附图 6、7.

CN 1363201 A, 2002. 08. 07, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 20

WO 0105194 A1, 2001. 01. 18, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/066494 2011. 07. 20

JP 特开 2007-149589 A, 2007. 06. 14, 全文.

WO 2009110642 A1, 2009. 09. 11, 说明书第 1

页第 22 行 - 第 5 页第 11 行、第 62 页第 1 行 - 第 70 页第 12 行.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/011511 JA 2012. 01. 26

JP 特开 2009-123690 A, 2009. 06. 04, 全文.

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

审查员 刘艳

(72) 发明人 美马祥司

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 龚敏

(51) Int. Cl.

H05B 33/10(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

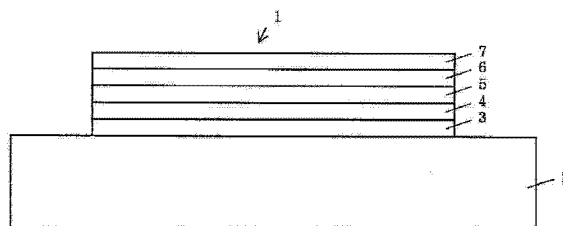
权利要求书3页 说明书108页 附图1页

(54) 发明名称

有机 EL 元件的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于, 在从阴极开始依次形成有机 EL 元件的各结构要素的方法中, 提供通过辊对辊法简便制造有机 EL 元件的制造方法。优选实施方式的有机 EL 元件的制造方法为通过辊对辊法, 在支撑基板上依次层叠阴极、电子注入层、发光层及阳极来制造有机 EL 元件的制造方法, 其包括在形成了阴极的支撑基板中的阴极上, 通过涂布含有离子性聚合物的墨液进行成膜来形成电子注入层的工序, 在电子注入层上形成发光层的工序, 以及在发光层上形成阳极的工序。



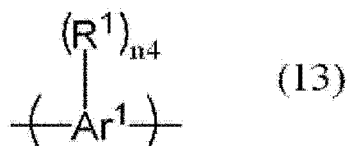
1. 一种有机 EL 元件的制造方法,其是通过辊对辊法,在支撑基板上依次层叠阴极、电子注入层、发光层及阳极,制造有机 EL 元件的有机 EL 元件的制造方法,其中,包括:

在形成了阴极的支撑基板的阴极上,涂布含有离子性聚合物的墨液进行成膜,从而形成电子注入层的工序,

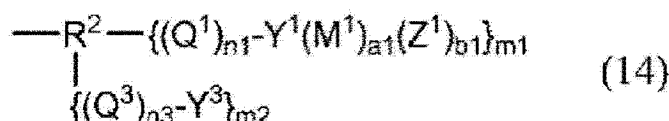
在电子注入层上形成发光层的工序,

在发光层上形成阳极的工序,

所述离子性聚合物包含选自式 (13) 所示的结构单元、式 (15) 所示的结构单元、式 (17) 所示的结构单元及式 (20) 所示的结构单元中的 1 种以上的结构单元,



式 (13) 中, R^1 表示包括式 (14) 所示基团的 1 价基团, Ar^1 表示具有 R^1 以外的取代基或不具有 R^1 以外的取代基的 $(2+n4)$ 价的芳香族基, $n4$ 表示 1 以上的整数, R^1 为多个的情况下,它们可以相同也可以不同,

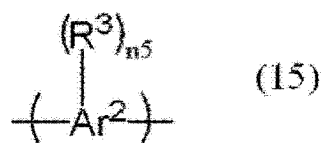


式 (14) 中, R^2 表示 $(1+m1+m2)$ 价的有机基, Q^1 表示 2 价的有机基, Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3$, M^1 表示金属阳离子或者具有取代基或不具有取代基的铵阳离子, Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- , $n1$ 表示 0 以上的整数, $a1$ 表示 1 以上的整数, $b1$ 表示 0 以上的整数,其中以使 $-(Q^1)_{n1}-Y^1(M^1)_{a1}(Z^1)_{b1}$ 所示基团的电荷为 0 的方式来选择 $a1$ 及 $b1$, R^a 表示具有取代基或者不具有取代基的碳原子数 1~30 的烷基,或者具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6~50 的芳基, Q^1 、 M^1 及 Z^1 分别为多个的情况下,它们可以相同也可以不同, Q^3 表示 2 价的有机基, Y^3 表示式 (4)、(5)、(6) 以及 (11) 中任一项所示的基团, $n3$ 表示 0 以上的整数, $m1$ 及 $m2$ 分别独立地表示 1 以上的整数, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 分别为多个的情况下,它们可以相同也可以不同,

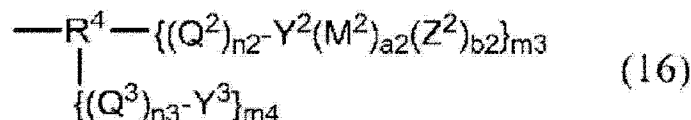


式 (4)、(5)、(6) 以及 (11) 中, R^1 表示具有取代基或不具有取代基的 2 价烃基, R^2 表示氢原子、具有取代基或不具有取代基的 1 价的烃基、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NR^c_2$ 、 $-CN$ 或 $-C(=O)NR^c_2$, $R^{1'}$ 表示具有取代基或不具有取代基的 3 价的烃基,式 (4) 的 $a3$ 表示 3~10 的整数,式 (5) 的 $a3$ 表示 1 以上的整数,式 (6) 的 $a4$ 表示 3~20 的整数,式 (11) 的 $a4$ 表示 3~20 的整数, R^c 表示具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1~30 的烷基,或者具

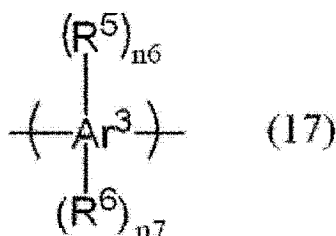
有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, R' 及 R'' 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同,



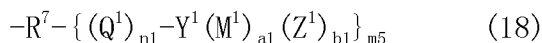
式 (15) 中, R³ 表示包括式 (16) 所示基团的 1 价基团, Ar² 表示具有 R³ 以外的取代基或不具有 R³ 以外的取代基的 (2+n5) 价的芳香族基, n5 表示 1 以上的整数, R³ 为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同,



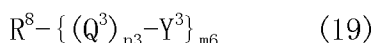
式 (16) 中, R⁴ 表示 (1+m3+m4) 价的有机基, Q² 表示 2 价的有机基, Y² 表示碳正离子、铵阳离子、膦酰阳离子或磺酰阳离子或碘鎓阳离子, M² 表示 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、R^bSO₃⁻、R^bCOO⁻、ClO⁻、ClO₂⁻、ClO₃⁻、ClO₄⁻、SCN⁻、CN⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HSO₄⁻、PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻、BF₄⁻ 或 PF₆⁻, Z² 表示金属阳离子, 或者具有取代基或不具有取代基的铵阳离子, n2 表示 0 以上的整数, a2 表示 1 以上的整数, b2 表示 0 以上的整数, 其中以使 -(Q²)_{n2}-Y²(M²)_{a2}(Z²)_{b2} 所示基团的电荷成为 0 的方式来选择 a2 及 b2, R^b 表示具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, 或者具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, 在 Q²、M² 及 Z² 分别具有多个的情况下, 可以相同也可以不同, Q³、Y³ 及 n3 表示与上述相同的含义, m3 及 m4 分别独立地表示 1 以上的整数, Q²、Q³、Y²、M²、Z²、Y³、n2、a2、b2 及 n3 分别具有多个的情况下, 可以相同也可以不同,



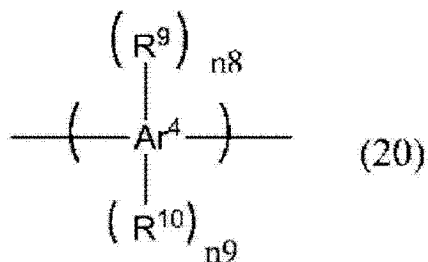
式 (17) 中, R⁵ 表示包括式 (18) 所示基团的 1 价基团, R⁶ 表示包括式 (19) 所示基团的 1 价基团, Ar³ 表示具有除 R⁵ 及 R⁶ 以外的取代基或不具有除 R⁵ 及 R⁶ 以外的取代基的 (2+n6+n7) 价的芳香族基, n6 及 n7 分别独立地表示 1 以上的整数, R⁵ 及 R⁶ 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同,



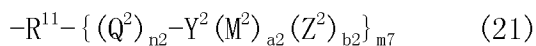
式 (18) 中, R⁷ 表示直接结合或 (1+m5) 价的有机基, Q¹、Y¹、M¹、Z¹、n1、a1 及 b1 表示与上述相同的含义, m5 表示 1 以上的整数, Q¹、Y¹、M¹、Z¹、n1、a1 及 b1 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同,



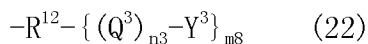
式 (19) 中, R⁸ 表示单键或 (1+m6) 价的有机基, Y³ 及 n3 表示与上述相同的含义, m6 表示 1 以上的整数, 其中, R⁸ 为单键时, m6 表示 1, Q³、Y³ 及 n3 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同,



式 (20) 中, R^9 表示包括式 (21) 所示基团的 1 价基团, R^{10} 表示包括式 (22) 所示基团的 1 价基团, Ar^4 表示具有除 R^9 及 R^{10} 以外的取代基或不具有除 R^9 及 R^{10} 以外的取代基的 $(2+n8+n9)$ 价的芳香族基, $n8$ 及 $n9$ 分别独立地表示 1 以上的整数, R^9 及 R^{10} 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同,



式 (21) 中, R^{11} 表示单键或 $(1+m7)$ 价的有机基, Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 及 $b2$ 表示与上述相同的含义, $m7$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^{11} 为单键时, $m7$ 表示 1, Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 及 $b2$ 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同,



式 (22) 中, R^{12} 表示单键或 $(1+m8)$ 价的有机基, Y^3 及 $n3$ 表示与上述相同的含义, $m8$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^{12} 为单键时, $m8$ 表示 1, Q^3 、 Y^3 及 $n3$ 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 支撑基板由金属薄板形成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 在形成电子注入层的工序中, 在常压气氛下涂布所述墨液。

有机 EL 元件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机 EL 元件的制造方法。

背景技术

[0002] 发光元件有其结构、发光原理等不同的各种发光元件。作为其中之一,现在正在进行有机 EL (ElectroLuminescence) 元件的实用化。

[0003] 有机 EL 元件是层叠阳极、由有机物形成的发光层和阴极而构成的。如对该有机 EL 元件施加电压,则在从阳极注入空穴的同时,从阴极注入电子。因此。从各电极注入的空穴和电子在发光层结合,从而产生发光。

[0004] 仅由阳极、发光层和阴极构成的有机 EL 元件中,难以得到所期望的发光特性,因此,通常在阳极与阴极之间设置除发光层以外的规定的层。例如,在阳极与发光层之间设置空穴注入层,在发光层与阴极之间设置电子注入层。即,作为有机 EL 元件的结构之一,考虑了由阳极、空穴注入层、发光层、电子注入层和阴极构成的结构。空穴注入层使来自阳极的空穴注入变得容易,因此被设置,另外电子注入层使来自阴极的电子注入变得容易,因此被设置。

[0005] 有机 EL 元件通过在支撑基板上依次层叠各结构要素而形成。作为其层叠的顺序,考虑有 (1) 从阳极开始依次层叠各结构要素的层叠顺序 (顺层叠),以及 (2) 从阴极开始依次层叠各层叠要素的层叠顺序 (逆层叠)。在以往的技术中,通过辊对辊法,以顺层叠制造有机 EL 元件 (例如,参考专利文献 1)。

[0006] 【以往技术文献】

[0007] 【专利文献】

[0008] 【专利文献 1】日本专利特开 2007-149589 号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 然而,如将上述以往技术直接应用到利用逆层叠的有机 EL 元件的制造方法中,则会发生如下的问题。

[0011] 一般而言,电子注入层由在大气中不稳定的电子注入材料构成。例如,电子注入层由 Ba、BaO 和 NaF 等构成,通常在真空气氛中形成。在顺层叠中在电子注入层上设置了阴极,然而为了抑制在阴极的形成时的电子注入层的劣化,阴极的形成也通常在真空气氛中进行。这样,电子注入层在其形成后没有被暴露于大气,而是被阴极覆盖。

[0012] 相对于该顺层叠的结构有机 EL 元件,将其层叠顺序逆置,将各结构要素从阴极顺次层叠时,依次形成阴极、电子注入层之后,在电子注入层上形成发光层。通过涂布法形成该发光层时,电子注入层被暴露于大气中,此时电子注入层有时发生劣化。

[0013] 为了避免电子注入层的劣化,需要在真空气氛中形成发光层,然而在真空气氛中墨液沸腾,因此在发光层的形成中不能采用涂布法。因此,不仅发光层的形成方法被限于蒸

镀法等,而且发光材料也限于适用于蒸镀法等。另外,在辊对辊法中,在于真空气氛下形成发光层时,需要将包括将可挠性膜卷绕的装置在内的装置整体保持在真空气氛中,因此存在装置大型化的问题。

[0014] 因此,本发明的目的在于,在从阴极开始依次形成有机 EL 元件的各结构要素的方法中,提供通过辊对辊法可以简便制造有机 EL 元件的有机 EL 元件的制造方法。

[0015] 解决课题的方法

[0016] 本发明涉及如下的方法,其是通过辊对辊法,在支撑基板上依次层叠阴极、电子注入层、发光层及阳极而制造有机 EL 元件的有机 EL 元件的制造方法,包括:在形成有阴极的支撑基板中的阴极上,涂布含有离子性聚合物的墨液进行成膜,从而形成电子注入层的工序;在电子注入层上形成发光层的工序;以及在发光层上形成阳极的工序。

[0017] 另外,本发明涉及支撑基板由金属薄板构成的有机 EL 元件的制造方法。

[0018] 另外,本发明涉及在形成电子注入层的工序中,在常压气氛下进行所述涂布的有机 EL 元件的制造方法。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,通过使用在常压左右的气氛中比较稳定的新型电子注入材料,从阴极依次形成有机 EL 元件的各结构要素的方法中,通过辊对辊法可以简便地形成有机 EL 元件。

附图说明

[0021] 图 1 是示意性地示出有机 EL 元件的剖面图。

[0022] 图 2 是示意性地示出有机 EL 元件的制造方法的图。

具体实施方式

[0023] 以下,说明本发明的优选实施方式。

[0024] 本实施方式的有机 EL 元件的制造方法是通过辊对辊法,在支撑基板上制作有机 EL 元件的有机 EL 元件的制造方法,其包括:在形成有阴极的支撑基板上,涂布含有离子性聚合物的墨液进行成膜,由此形成电子注入层的工序;在电子注入层上形成发光层的工序;以及,在发光层上形成阳极的工序。

[0025] 有机 EL 元件例如能够使用于照明装置的光源、显示装置的背光灯。以下,参照图 1 说明本实施方式的有机 EL 元件。图 1 是示意性地示出本实施方式的有机 EL 元件的剖面图。

[0026] 本实施方式的有机 EL 元件在支撑基板上至少依次层叠阴极、电子注入层、发光层、以及阳极而构成。另外,有机 EL 元件中,在阳极和阴极之间,除了发光层以及电子注入层外,还可以根据必要设置规定的层。例如,在阳极和阴极之间,还可以设置空穴注入层、空穴输送层以及电子输送层等。图 1 作为一个例子示出依次层叠支撑基板 2、阴极 3、电子注入层 4、发光层 5、空穴注入层 6、以及阳极 7 而构成的有机 EL 元件 1。

[0027] 有机 EL 元件通过依次层叠各结构要素而形成。在本实施方式中,电子注入层通过涂布含有离子性聚合物的墨液进行成膜而形成。

[0028] 如在后述的实验例中所示,根据本实施方式的方法,从阴极按照顺序依次层叠有

机 EL 元件的各结构要素而制作的有机 EL 元件能够发光。该有机 EL 元件通过涂布含有离子性聚合物的墨液进行成膜来形成电子注入层,再通过涂布法形成发光层、空穴输送层、空穴注入层来形成。因此,电子注入层在其形成后暂时暴露于大气中。即,根据本实施方式的方法,在具有逆层叠的结构有机 EL 元件中,通过涂布含有离子性聚合物的墨液进行成膜而形成的电子注入层即使暴露于大气中,也能够维持作为电子注入层的功能。

[0029] 以下,参照图 2,说明通过辊对辊法(以下,有时称为 R2R 法)制造有机 EL 元件的方法。在 R2R 法中,配置至少一对卷芯 11、12。在一对卷芯 11、12 中,分别卷绕有带状的可挠性膜。可挠性膜从一个卷芯 11 向另一个卷芯 12 的换卷通过从一个卷芯 11 送出的可挠性膜被另一个卷芯 12 卷绕来进行。该可挠性膜换卷时,分别层叠有机 EL 元件的各结构要素。

[0030] 在本实施方式中,首先,准备在表面预先形成有阴极的支撑基板。然后,作为一个卷芯 11,使用卷绕有在该表面预先形成有阴极支撑基板的卷芯。

[0031] 从一个卷芯 11 送出的支撑基板向另一个卷芯 12 在水平方向上移动(在图 2 中,支撑基板向右方移动。)

[0032] 在支撑基板的移动中,在阴极上涂布含有成为电子注入层的材料的墨液进行成膜,形成电子注入层。从涂布装置 13 供给包含成为电子注入层的材料的墨液。

[0033] 一旦形成电子注入层,接下来,在电子注入层上涂布包含成为发光层的材料的墨液进行成膜,形成发光层。从涂布装置 14 供给包含成为发光层的材料的墨液。

[0034] 一旦形成发光层,接下来,在发光层上涂布包含成为空穴注入层的材料的墨液进行成膜,形成空穴注入层。从涂布装置 15 供给包含成为空穴注入层的材料的墨液。

[0035] 一旦形成空穴注入层,接下来,在空穴注入层上涂布包含成为阳极的材料的墨液进行成膜,形成阳极。从涂布装置 16 供给包含成为阳极的材料的墨液。

[0036] 通过以上工序,形成有机 EL 元件。

[0037] 一旦形成阳极,接下来支撑基板被另一个卷芯 12 卷绕。

[0038] 以上的工序可以在大气中进行。例如,可以在洁净室通过 R2R 法制造有机 EL 元件。另外,根据需要,也可以在非活性气氛中进行上述工序。这样不需要导入真空气氛,就可以通过 R2R 法形成有机 EL 元件,因此可简便地形成有机 EL 元件。

[0039] 作为上述涂布装置 13、14、15、16,可列举如棒涂装置、毛细管涂布装置、狭缝涂布装置、喷墨装置、喷涂装置、喷嘴涂布装置以及印刷装置等。本实施方式中使用多个涂布装置 13、14、15、16,它们可以全部是相同种类的装置,或者也可以根据墨液的种类个别使用最适的涂布装置。

[0040] 图 2 中显示了从支撑基板的竖直方向的上方,向支撑基板上涂布墨液进行成膜的方式,作为其他实施方式,也可以从支撑基板竖直方向的下方,向支撑基板上涂布墨液进行成膜。

[0041] 图 2 中显示了在水平方向(图 2 中为左右方向)传送支撑基板的方式,也可以在竖直方向、或从水平方向向竖直方向倾斜的方向传送支撑基板。

[0042] 图 2 中仅显示了涂布装置 13、14、15、16,根据需要可以进一步设置清扫装置、干燥装置、除电装置等。

[0043] 清扫装置在最开始向从一个卷芯 11 送出的支撑基板涂布墨液之前的工序中,进

行支撑基板的清扫,例如将支撑基板的表面(即阴极表面)改性。清扫装置可以通过例如低压水银灯、准分子灯以及等离子体清洗装置等来实现。能够使用例如以 5mm ~ 15mm 左右间隔配置的波长 184.2nm 的低压水银灯,通过将照射强度 5 ~ 20mW/cm²的光照射到支撑基板来进行清扫。另外,在等离子体清洗装置中,能够优选使用例如大气压等离子体,利用含有 1 ~ 5 体积%氧的氩气,以频率 100kHz ~ 150MHz、电压 10V ~ 10kV、照射距离 5 ~ 20mm 的条件进行清扫。

[0044] 在通过各涂布装置 13、14、15、16、17 来分别涂布墨液之前,优选对支撑基板实施除电处理。这样通过除电处理,可以防止污渍附着、绝缘破坏等。因此,除电装置在涂布墨液之前的工序或在涂布墨液之后的工序中,配置在进行支撑基板的除电处理的位置。除电装置例如通过在空气中生成离子的除电器来实现。通过除电装置而生成的空气中的离子被拽至带电体来补充相反极性的电荷。由此可以中和静电。

[0045] 对于进行涂布而成膜的墨液,根据需要可通过干燥装置进行干燥。该干燥装置在涂布墨液之后的工序中被配置于实施干燥处理的位置。作为干燥装置,例如举出加热装置、光照射装置。与涂布墨液的工序相比,干燥工序一般需要长时间,容易成为规定层劣化的要因。为了抑制干燥工序中的规定的层的劣化,干燥也可以在氮气气氛、氩气气氛等非活性气体气氛中进行。另外,在墨液使用通过施加能量而聚合的材料的情况下,能够通过使用加热装置、光照射装置施加能量来得到构成薄膜的材料的至少一部分聚合了的薄膜。

[0046] 在各涂布装置 13、14、15、16 之间,也可以设置调整支撑基板的移动速度的速度调整单元。通过设置该速度调整单元,能够吸收各涂布装置 13、14、15、16 的涂布速度的差异。速度调整单元通过所谓的蓄能器来实现。

[0047] 在本实施方式中,说明了通过涂布法形成阳极的方法,但是也可以通过转印成为该阳极的导电性薄膜的方法来形成阳极。即,除了对包含成为阳极的材料的墨液进行涂布而成膜的涂布装置 16(参照图 2),也可以配置所谓的层叠装置,通过层叠法转印成为阳极的导电性薄膜来形成阳极。

[0048] 另外,也可以在真空气氛中形成阳极。在该情况下,例如在形成空穴注入层之后,不在该空穴注入层上形成阳极,而是暂时向另一个卷芯 12 卷绕支撑基板,之后,在真空气氛中形成阳极即可。例如,也可以将形成了空穴注入层的支撑基板切断为规定的大小,将该切断的支撑基板搬入到真空装置而形成阳极。另外,也可以将例如 R2R 法分为 2 次进行,在第一次的 R2R 法中在大气中直到形成空穴注入层,在第二次的 R2R 法中,将包含卷绕支撑基板的卷芯的 R2R 装置整体保持于真空气氛的状态下,在真空气氛中形成阳极。

[0049] 在本实施方式的通过逆层叠构成的有机 EL 元件可以是底部发射型的元件,也可以是顶部发射型的元件,另外也可以双面发光型的元件。这里,底部发射型的元件是指从发光层放射的光依次透过阴极、支撑基板而向外界射出的类型的有机 EL 元件。另外,顶部发射型的有机 EL 元件是指从发光层放射的光透过阳极而向外界射出的类型的有机 EL 元件。另外,双面发光型的元件是指从发光层放射的光依次透过阴极、支撑基板而向外界射出,并且从发光层放射的光透过阳极而向外界射出的类型的有机 EL 元件。

[0050] 如以往的技术那样,在顺层叠的有机 EL 元件中,构成发光效率高的顶部发射型的有机 EL 元件在技术上是困难的。在顺层叠的顶部发射型的有机 EL 元件中,需要使阴极透明。在导电性薄膜中,作为光透过率高、透明电极而一般使用的 ITO 薄膜是适用于阳极的电

极,一般作为阳极使用。但是,将 ITO 薄膜作为阴极使用的情况下,由于电力效率不那么高,所以作为阴极并不多用。与金属薄膜相比较,ITO 薄膜的功函数比较高,所以从该 ITO 薄膜注入电子时的壁垒变高,为了从 ITO 薄膜注入电子必然需要施加高电压。

[0051] 因此,透明的阴极使用将 Al、Au、Ag 等薄膜化而透明了的导电性薄膜。考虑电极的电阻时,无法将 Al、Au、Ag 等过度地变薄,所以将 Al、Au、Ag 等薄膜化了的电极与 ITO 薄膜相比透明性低。这样的透明性低的电极的使用成为阻碍发光效率提高的要因。

[0052] 对此,根据本实施方式,能够通过逆层叠形成顶部发射型的元件,所以能够使阳极透明。因此,作为这样的阳极,在导电性薄膜之中,能够使用光透过率高的 ITO 薄膜等。由此,能够构成发光效率高的顶部发射型的有机 EL 元件。

[0053] 另外,在支撑基板上形成顶部发射型的有机 EL 元件的方式中,支撑基板优选由金属薄板构成。如后述那样,在顶部发射型的有机 EL 元件中,能够在支撑基板中使用不透明的基板。在该情况下,从放热性的观点考虑,优选在支撑基板中使用热传导率高的基板,作为这样的支撑基板,优选使用金属薄板。作为这样的金属薄板,能够使用由 Al、Cu、Fe、含有这些金属中的一种以上的合金等构成的薄板。

[0054] 如上述那样,以往在顺层叠中,难以构成发光效率高的顶部发射型的有机 EL 元件,但是通过将其设为逆层叠,能够实现发光效率高的顶部发射型的元件,进而通过使用金属薄板作为该支撑基板,能够提高散热效果。

[0055] 接下来,详细说明有机 EL 元件的层结构以及各层的构成材料。

[0056] 如上所述,有机 EL 元件可以采取各种层结构。有机 EL 元件包含一对电极、和在这些电极之间设置的多个有机层而构成。在本实施方式中,作为多个有机层,至少具有电子注入层和 1 层的发光层。另外,有机 EL 元件除了有机层以外,还可以包含含有无机物和有机物的层、仅由无机物构成的层等。构成有机层的有机物可以是低分子化合物,也可以是高分子化合物,另外也可以是低分子化合物和高分子化合物的混合物。有机层优选包含高分子化合物,优选包含聚苯乙烯换算的数均分子量为 $10^3 \sim 10^8$ 的高分子化合物。

[0057] 作为在阴极和发光层之间设置的层,能够举出电子注入层、电子输送层、空穴阻挡层等。在阴极和发光层之间设置了电子注入层和电子输送层这两个层的情况下,接近阴极的层成为电子注入层,接近发光层的层成为电子输送层。作为在阳极和发光层之间设置的层,能够举出空穴注入层、空穴输送层、电子阻挡层等。在设置了空穴注入层和空穴输送层这两个层的情况下,接近阳极的层成为空穴注入层,接近发光层的层成为空穴输送层。

[0058] 以下示出能够适用于本发明的有机 EL 元件的有机 EL 元件的层结构的一个例子。这些之中,(b) 相当于在图 1 示出的有机 EL 元件。

[0059] (a) 支撑基板 / 阴极 / 电子注入层 / 发光层 / 阳极

[0060] (b) 支撑基板 / 阴极 / 电子注入层 / 发光层 / 空穴注入层 / 阳极

[0061] (c) 支撑基板 / 阴极 / 电子注入层 / 发光层 / 空穴输送层 / 空穴注入层 / 阳极

[0062] (d) 支撑基板 / 阴极 / 电子注入层 / 电子输送层 / 发光层 / 阳极

[0063] (e) 支撑基板 / 阴极 / 电子注入层 / 电子输送层 / 发光层 / 空穴注入层 / 阳极

[0064] (f) 支撑基板 / 阴极 / 电子注入层 / 电子输送层 / 发光层 / 空穴输送层 / 空穴注入层 / 阳极

[0065] (这里,标号“/”表示夹着标号“/”的各层相邻接而层叠。)

[0066] < 支撑基板 >

[0067] 对于支撑基板,使用表现光透过性的基板,或者表现不透光性的基板。另外,在所谓的底部发射型的有机 EL 元件的情况下,支撑基板使用表现光透过性的基板。另外,在所谓的顶部发射型的有机 EL 元件的情况下,支撑基板,并不限于表现光透过性的基板,还能够使用表现不透光性的基板。

[0068] 作为支撑基板,能够使用表现可挠性的基板。作为支撑基板,使用玻璃板、金属板、塑料、高分子膜以及层叠了这些的部件等。另外,对于玻璃板以及金属板,通过将其厚变薄,还能够作为表现可挠性的基板使用。

[0069] < 阳极 >

[0070] 在顶部发射型的有机 EL 元件的情况下,对于阳极,使用表现光透过性的电极。作为表现光透过性的电极,能够使用电传导度高的金属氧化物、金属硫化物以及金属等的薄膜,由导电性树脂构成的薄膜、或者由树脂和导电性填充物构成的薄膜,优选使用光透过率高的薄膜。例如使用由氧化铟、氧化锌、氧化锡、铟锡氧化物 (ITO)、铟锌氧化物 (IZO)、金、铂、银、以及铜等形成的薄膜。在这些当中,优选使用由 ITO、IZO 或者氧化锡形成的薄膜。作为阳极的制作方法,能够举出真空蒸镀法、溅射法、离子电镀法、金属镀敷法等。另外,作为阳极,也能够使用聚苯胺或者其衍生物、聚噻吩或者其衍生物等有机的透明导电膜。

[0071] 作为导电性树脂,能够举出 3,4- 聚乙炔二氧噻吩聚苯乙烯磺酸。另外,在阳极通过由树脂和导电性填充物构成的薄膜而形成的情况下,对于树脂能够使用导电性树脂。作为导电性填充物,能够使用金属微粒子、导电性线等。作为导电性填充物,能够使用 Au、Ag、Al 等。能够通过将导电性填充物以及树脂分散到分散介质而得到的墨液涂布成膜来形成阳极。也能够根据需要对阳极进行加热烧成。

[0072] 另外,在底部发射型的有机 EL 元件的情况下,对于阳极,还能够使用反射光的材料,作为这样的材料,优选功函数 3.0eV 以上的金属、金属氧化物、金属硫化物。

[0073] 能够考虑光的透过性以及电阻等来适当选择阳极的膜厚。例如为 10nm ~ 10 μm,优选为 20nm ~ 1 μm,更优选为 50nm ~ 500nm。

[0074] < 空穴注入层 >

[0075] 作为构成空穴注入层的空穴注入材料,能够举出氧化钒、氧化钼、氧化钨、以及氧化铝等氧化物,苯胺系、星爆型胺系、酞菁系、非晶碳、聚苯胺以及聚噻吩衍生物等。

[0076] 作为空穴注入层的形成方法,例如能够举出使用包含空穴注入材料的溶液进行成膜的方法。作为使用了该溶液的成膜中使用的溶液的溶剂,只要是使空穴注入材料溶解的溶剂就没有特别的限定。可列举如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等氯系溶剂,四氢呋喃等醚系溶剂,甲苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂,丙酮、甲基乙基酮等酮系溶剂,乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等酯系溶剂、以及水。

[0077] 空穴注入层的膜厚,可以考虑电特性、成膜的容易性等来适当设定,例如为 1nm ~ 1 μm,优选为 2nm ~ 500nm,更优选为 5nm ~ 200nm。

[0078] < 空穴输送层 >

[0079] 作为构成空穴输送层的空穴输送材料,可列举如聚乙烯吡咯或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在侧链或主链具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、吡唑啉衍生物、芳基胺衍生物、芪衍生物、三苯基二胺衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、多芳基胺或其衍

生物、聚吡咯或其衍生物、聚(p-苯乙炔)或其衍生物、或者聚(2,5-噻吩乙炔)或其衍生物等。

[0080] 其中,作为空穴输送材料,优选聚乙烯咔唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在侧链或主链具有芳香族胺化合物基的聚硅氧烷衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、多芳基胺或其衍生物、聚(p-苯乙炔)或其衍生物、或者聚(2,5-噻吩乙炔)或其衍生物等高分子空穴输送材料,更优选为聚乙烯咔唑或其衍生物、聚硅烷或其衍生物、在侧链或主链具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物。对于低分子的空穴输送材料的情况下,优选使其分散到高分子粘合剂中来使用。

[0081] 作为空穴输送层的形成方法,没有特别限定,可列举如通过利用了溶液的成膜的方法。

[0082] 作为利用了溶液的成膜中使用的溶液的溶剂,只要为使空穴输送材料溶解的溶剂就没有特别限定,可以使用作为从溶液将空穴注入层成膜时使用的溶液的溶剂而例示的溶剂。

[0083] 作为在空穴输送材料中混合的高分子粘合剂,优选不极度损害电荷输送的粘合剂,另外优选使用对可见光的吸收弱的粘合剂,例如聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯化乙烯、聚硅氧烷等。

[0084] 对于空穴输送层的膜厚而言,考虑电特性、成膜的容易性来适当设定。例如为 $1\text{nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$,优选为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$,更优选为 $5\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。

[0085] <发光层>

[0086] 发光层主要包含发出荧光及/或磷光的有机物,或者包含这些有机物和辅助其的掺杂剂。掺杂剂是为了例如提高发光效率、改变发光波长而添加的。另外,有机物可以是低分子化合物也可以是高分子化合物,发光层优选含有聚苯乙烯换算的数均分子量为 $10^3 \sim 10^8$ 的高分子化合物。作为构成发光层的发光材料,可列举如以下的色素系材料、金属络合物系材料、高分子系材料、掺杂剂材料。

[0087] (色素系材料)

[0088] 作为色素系材料,可列举如环戊胺衍生物、四苯基丁二烯衍生物化合物、三苯胺衍生物、噻二唑衍生物、吡唑喹啉衍生物、联苯乙烯苯衍生物、联苯乙烯亚芳基衍生物、吡咯衍生物、噻吩环化合物、吡啶环化合物、紫环酮衍生物、茈衍生物、低聚噻吩衍生物、噻二唑二聚物、吡唑啉二聚物、喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物等。

[0089] (金属络合物系材料)

[0090] 作为金属络合物系材料,可列举如下的金属络合物:在中心金属具有 Tb、Eu、Dy 等稀土类金属,或者 Al、Zn、Be、Ir、Pt 等,在配体具有噻二唑、噻二唑、苯基吡啶、苯基苯并咪唑、喹啉结构的金属络合物。可列举如铱络合物、铂络合物等具有来自三重激发状态的发光的金属络合物,喹啉铝络合物,苯并喹啉铍络合物,苯并噻唑锌络合物,苯并噻唑锌络合物,偶氮甲基锌络合物,卟啉锌络合物,菲咯啉钼络合物等。

[0091] (高分子系材料)

[0092] 作为高分子系材料,可列举如聚对苯乙烯衍生物、聚噻吩衍生物、聚对苯衍生物、聚硅烷衍生物、聚乙炔衍生物、聚茈衍生物、聚乙烯咔唑衍生物、将上述色素系材料、金属络合物系发光材料高分子化后的材料。

[0093] 上述发光性材料中,作为发出青色光的材料,可列举如联苯乙烯亚芳基衍生物、噁二唑衍生物、以及它们的聚合物、聚乙烯吡唑衍生物、聚对苯衍生物、聚茚衍生物等。其中,优选高分子材料的聚乙烯吡唑衍生物、聚对苯衍生物、聚茚衍生物等。

[0094] 另外,作为发出绿色光的材料,可列举如喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、以及它们的聚合物、聚对苯乙烯衍生物、聚茚衍生物等。其中,优选高分子材料的聚对苯乙烯衍生物、聚茚衍生物等。

[0095] 另外,作为发出红色光的材料,可列举如香豆素衍生物、噻吩环化合物、以及它们的聚合物、聚对苯乙烯衍生物、聚噻吩衍生物、聚茚衍生物等。其中,优选高分子材料的聚对苯乙烯衍生物、聚噻吩衍生物、聚茚衍生物等。

[0096] (掺杂剂材料)

[0097] 作为掺杂剂材料,可列举如茈萘衍生物、香豆素衍生物、红荧烯衍生物、喹吖啶酮衍生物、方鎏衍生物、卟啉衍生物、苯乙烯系色素、丁省衍生物、吡唑啉酮衍生物、十环烯、吩噻酮(phenoxazone)等。另外,这样的发光层的厚度优选约 2nm ~ 200nm。

[0098] 作为发光材料的成膜方法,可列举如印刷法、喷墨印刷法、喷嘴涂布法等。例如如上所述通过喷嘴涂布法将多种墨液分开涂布。

[0099] <电子输送层>

[0100] 作为构成电子输送层的电子输送材料,可以使用公知的材料,可列举如噁二唑衍生物、蒽醌二甲烷(anthraquinodimethane)或其衍生物、苯醌或其衍生物、萘醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷或其衍生物、茚酮衍生物、二苯基二氰基乙烯或其衍生物、二苯基醌衍生物、或者 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹喔啉或其衍生物、聚茚或其衍生物等。

[0101] 其中,作为电子输送材料,优选噁二唑衍生物、苯醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、或者 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物、聚喹啉或其衍生物、聚喹喔啉或其衍生物、聚茚或其衍生物,更优选 2-(4-联苯基)-5-(4-*t*-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、苯醌、蒽醌、三(8-喹啉合)铝、聚喹啉。

[0102] 作为电子输送层的成膜法可列举使用溶液的成膜。

[0103] 对于电子输送层的膜厚而言,考虑电特性、成膜的容易性等来适当设定。例如为 1nm ~ 1 μm,优选为 2nm ~ 500nm,更优选为 5nm ~ 200nm。

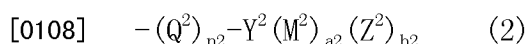
[0104] <电子注入层>

[0105] 电子注入层含有离子性聚合物。作为构成电子注入层的离子性聚合物,可列举如具有如下结构单元的聚合物,所述结构单元含有选自式(1)所示基团及式(2)所示基团的 1 种以上的基团。作为离子性聚合物的一个实施方式,可列举如下的聚合物:在全部结构单元中,具有 15 ~ 100 摩尔%的含有选自式(1)所示基团及式(2)所示基团的 1 种以上的基团的结构单元。这些基团可以直接结合到构成离子性聚合物的主链,也可以结合到与主链结合的取代基上。

[0106] $-(Q^1)_{n1}-Y^1(M^1)_{a1}(Z^1)_{b1}$ (1)

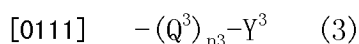
[0107] (式(1)中, Q^1 表示 2 价的有机基, Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3$, M^1 表示金属阳离子或者具有取代基或不具有取代基的铵阳离子, Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、

BF_4^- 或 PF_6^- , n_1 表示 0 以上的整数, a_1 表示 1 以上的整数, b_1 表示 0 以上的整数。以式 (1) 所示基团的电荷为 0 的方式来选择 a_1 及 b_1 , R^a 表示具有取代基或者不具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, 或者具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, Q^1 、 M^1 及 Z^1 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同。)

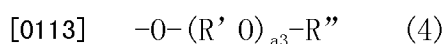


[0109] (式 (2) 中, Q^2 表示 2 价的有机基, Y^2 表示碳正离子、铵阳离子、膦酰阳离子 (phosphonyl cation) 或磺酰阳离子 (sulfonyl cation) 或碘鎓阳离子, M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $R^b\text{SO}_3^-$ 、 $R^b\text{COO}^-$ 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- , Z^2 表示金属阳离子, 或者具有取代基或不具有取代基的铵阳离子, n_2 表示 0 以上的整数, a_2 表示 1 以上的整数, b_2 表示 0 以上的整数。以使式 (2) 所示基团的电荷成为 0 的方式来选择 a_2 及 b_2 , R^b 表示具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, 或者具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, 在 Q^2 、 M^2 及 Z^2 分别具有多个的情况下, 可以相同也可以不同。)

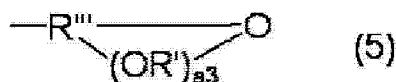
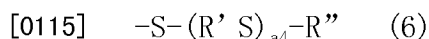
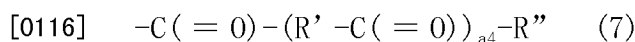
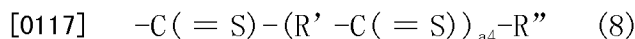
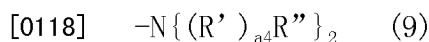
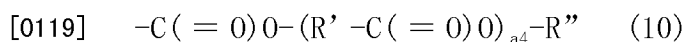
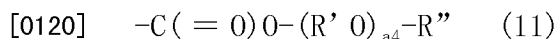
[0110] 作为本实施方式中使用的离子性聚合物的一个实施方式, 可以列举还具有式 (3) 所示基团的聚合物。离子性聚合物具有式 (3) 所示基团的情况下, 式 (3) 所示基团可以包含于离子性聚合物的结构单元中, 也可以包含于与含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团中的一种以上基团的结构单元相同的结构单元内, 也可以包含于与其不同的其他的结构单元内。再者, 作为离子性聚合物的一个实施方式, 可列举如在全部结构单元中, 具有 15 ~ 100 摩尔% 的如下结构单元的聚合物, 该结构单元含有选自式 (1) 所示基团、式 (2) 所示基团及式 (3) 所示基团中的至少 1 种。



[0112] (式 (3) 中, Q^3 表示 2 价的有机基, Y^3 表示 $-\text{CN}$ 或式 (4) ~ (12) 中任一项所示的基团, n_3 表示 0 以上的整数。)



[0114]



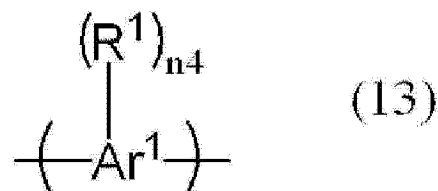
[0122] (式 (4) ~ (12) 中, R' 表示具有取代基或不具有取代基的 2 价烃基, R'' 表示氢原子、具有取代基或不具有取代基的 1 价的烃基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NR}^c_2$ 、 $-\text{CN}$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^c_2$, R''' 表示具有取代基或不具有取代基的 3 价的烃基, a_3 表示 1 以上的整数, a_4 表示 0 以上的整数, R^c 表示具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基, 或者具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, R' 、 R'' 及 R''' 分别为多个的情况下, 它们

可以相同也可以不同。)

[0123] 离子性聚合物优选在全部结构单元中,含有 15 ~ 100 摩尔%的选自式 (13) 所示的结构单元、式 (15) 所示的结构单元、式 (17) 所示的结构单元及式 (20) 所示的结构单元中的 1 种以上的结构单元。

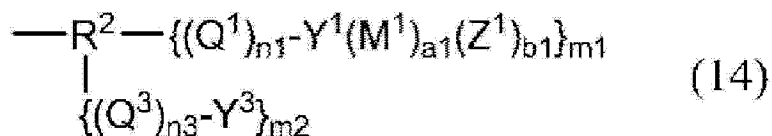
[0124] 式 (13) 所示的结构单元是含有上式 (1) 所示基团及上式 (3) 所示基团的结构单元。

[0125]



[0126] (式 (13) 中, R^1 表示包括式 (14) 所示基团的 1 价基团, Ar^1 表示具有 R^1 以外的取代基或不具有取代基的 $(2+n4)$ 价的芳香族基, $n4$ 表示 1 以上的整数。 R^1 为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同。

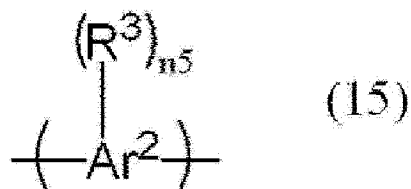
[0127]



[0128] 式 (14) 中, R^2 表示 $(1+m1+m2)$ 价的有机基, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 表示与上述相同的含义, $m1$ 及 $m2$ 分别独立地表示 1 以上的整数, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同。)

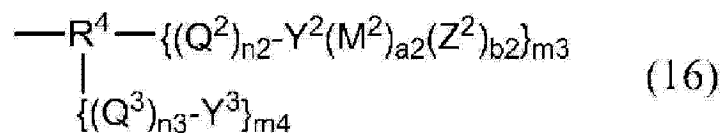
[0129] 式 (15) 所示的结构单元为含有上式 (2) 所示基团及上式 (3) 所示基团的结构单元。

[0130]



[0131] (式 (15) 中, R^3 表示包括式 (16) 所示基团的 1 价基团, Ar^2 表示具有 R^3 以外的取代基或不具有取代基的 $(2+n5)$ 价的芳香族基, $n5$ 表示 1 以上的整数。 R^3 为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同。

[0132]

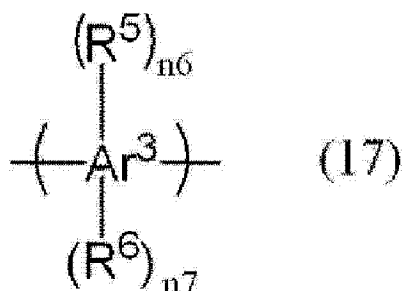


[0133] (式 (16) 中, R^4 表示 $(1+m3+m4)$ 价的有机基, Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及 $n3$ 表示与上述相同的含义, $m3$ 及 $m4$ 分别独立地表示 1 以上的整数。 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及 $n3$ 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同。)

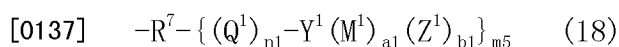
[0134] 式 (17) 所示的结构单元表示含有上式 (1) 所示基团及上式 (3) 所示基团的结构

单元。

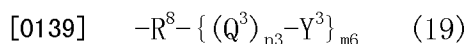
[0135]



[0136] (式(17)中, R^5 表示包括式(18)所示基团的1价基团, R^6 表示包括式(19)所示基团的1价基团, Ar^3 表示具有除 R^5 及 R^6 以外的取代基或不具有取代基的 $(2+n6+n7)$ 价的芳香族基, $n6$ 及 $n7$ 分别独立地表示1以上的整数, R^5 及 R^6 分别为多个的情况下,它们可以相同也可以不同。



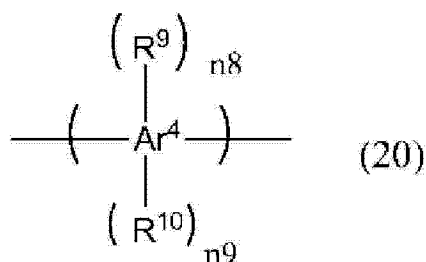
[0138] 式(18)中, R^7 表示直接结合或 $(1+m5)$ 价的有机基, Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 及 $b1$ 表示与上述相同的含义, $m5$ 表示1以上的整数。 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 及 $b1$ 分别为多个的情况下,它们可以相同也可以不同。



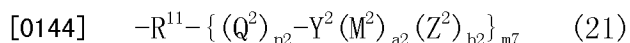
[0140] 式(19)中, R^8 表示单键或 $(1+m6)$ 价的有机基, Y^3 及 $n3$ 表示与上述相同的含义, $m6$ 表示1以上的整数。 R^8 为单键时, $m6$ 表示1, Q^3 、 Y^3 及 $n3$ 分别为多个的情况下,它们可以相同也可以不同。)

[0141] 式(20)所示的结构单元为包括上式(2)所示基团及上式(3)所示基团的结构单元。

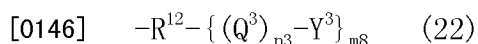
[0142]



[0143] (式(20)中, R^9 表示包括式(21)所示基团的1价基团, R^{10} 表示包括式(22)所示基团的1价基团, Ar^4 表示具有除 R^9 及 R^{10} 以外的取代基或不具有取代基的 $(2+n8+n9)$ 价的芳香族基, $n8$ 及 $n9$ 分别独立地表示1以上的整数。 R^9 及 R^{10} 分别为多个的情况下,它们可以相同也可以不同。



[0145] 式(21)中, R^{11} 表示单键或 $(1+m7)$ 价的有机基, Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 及 $b2$ 表示与上述相同的含义, $m7$ 表示1以上的整数。 R^{11} 为单键时, $m7$ 表示1, Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 及 $b2$ 分别为多个的情况下,它们可以相同也可以不同。



[0147] 式(22)中, R^{12} 表示单键或 $(1+m8)$ 价的有机基, Y^3 及 $n3$ 表示与上述相同的含义,

m8 表示 1 以上的整数。 R^{12} 为单键时, m8 表示 1, Q^3 、 Y^3 及 $n3$ 分别为多个的情况下, 它们可以相同也可以不同。)

[0148] 离子性聚合物中的结构单元可以含有 2 种以上的式 (1) 所示基团, 也可以含有 2 种以上的式 (2) 所示基团, 也可以含有 2 种以上的式 (3) 所示基团。以下, 对式 (1) ~ (3) 所示基团进行更详细的说明。

[0149] - 式 (1) 所示基团 -

[0150] 式 (1) 中, 作为 Q^1 所示的 2 价有机基团, 可以举出例如亚甲基、亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,9-亚壬基、1,12-亚十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的 2 价饱和烃基; 亚乙烯基、亚丙烯基、3-亚丁烯基、2-亚丁烯基、2-亚戊烯基、2-亚己烯基、2-亚壬烯基、2-亚十二碳烯基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 2 ~ 50 的亚烯基; 亚乙炔基等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 2 ~ 50 的 2 价不饱和和烃基; 亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环壬基、亚环十二烷基、亚降冰片基 (norbornylene)、亚金刚烷基 (adamantylene) 及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 3 ~ 50 的 2 价环状饱和烃基; 1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基、2,6-亚萘基、联苯基 -4,4'-二基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的亚芳基; 亚甲氧基、亚乙氧基、亚丙氧基、亚丁氧基、亚戊氧基、亚己氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚烷氧基; 具有含碳原子的取代基的亚氨基; 具有含碳原子的取代基的亚甲基硅基。从作为离子性聚合物的原料的单体 (以下称为“原料单体”。) 的合成容易度的观点出发, 优选为 2 价的饱和烃基、亚芳基或亚烷氧基。

[0151] 作为这些基团具有的取代基, 可以举出例如烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫基、芳基烯基、芳基炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤素原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酸亚胺基、1 价杂环基、羟基、羧基、取代羧基、氰基及硝基。所述取代基存在多个时, 他们相互可以相同或不同。这些取代基中, 氨基、甲硅烷基、卤素原子、羟基及硝基以外的取代基含有碳原子。

[0152] 以下, 对取代基进行详细说明。予以说明, 本说明书中, “ $C_m \sim C_n$ ” (m 及 n 为满足 $m < n$ 的正整数) 的用语表示在与该用语同时记载的有机基团的碳原子数为 $m \sim n$ 。例如: 如果为 $C_m \sim C_n$ 烷基, 则表示烷基的碳原子数为 $m \sim n$, 如果为 $C_m \sim C_n$ 烷基芳基, 则表示烷基的碳原子数为 $m \sim n$, 如果为芳基 - $C_m \sim C_n$ 烷基, 则表示烷基的碳原子数为 $m \sim n$ 。

[0153] 烷基可以为直链状也可以为支链状, 也可以为环烷基。烷基的碳原子数通常为 1 ~ 20, 优选为 1 ~ 10。作为烷基, 可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基及十二烷基。

[0154] 所述烷基中的氢原子可以被氟原子取代。作为所述氟原子取代烷基, 可以举出例如三氟甲基、五氟乙基、全氟丁基、全氟己基及全氟辛基。予以说明, 作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, 可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基及十二烷基。

[0155] 烷氧基可以为直链状也可以为支链状,也可以为环烷氧基,也可以具有取代基。烷氧基的碳原子数通常为 1~20,优选为 1~10。作为烷氧基,可以举出例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基及十二烷氧基。

[0156] 所述烷氧基中的氢原子可以被氟原子取代。作为所述氟原子取代烷氧基,可以举出例如三氟甲氧基、五氟乙氧基、全氟丁氧基、全氟己氧基及全氟辛氧基等。另外,该烷氧基也包括甲氧基甲基氧基、2-甲氧基乙基氧基。予以说明,作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基,可以举出例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、3,7-二甲基辛氧基及十二烷氧基。

[0157] 烷硫基可以为直链状也可以为支链状,可以为环烷硫基,可以具有取代基。烷硫基的碳原子数通常为 1~20,优选为 1~10。作为烷硫基,可以举出例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、己硫基、环己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基及十二烷硫基等。

[0158] 所述烷硫基中的氢原子可以被氟原子取代。作为所述氟原子取代烷硫基,可以举出例如三氟甲硫基等。

[0159] 芳基为从芳香烃中除去 1 个与构成芳香环的碳原子键合的氢原子后剩余的原子团。芳基中包括具有苯环的基团、具有稠环的基团、2 个以上独立的苯环或稠环隔着单键或 2 价有机基团(例如亚乙烯基等亚烯基)键合而成的基团。芳基的碳原子数通常为 6~60,优选为 7~48。作为芳基,可以举出例如苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基及 9-蒎基等。

[0160] 所述芳基中的氢原子可以被氟原子取代。作为所述氟原子取代芳基,可以举出例如五氟苯基等。芳基中,优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基、或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基。

[0161] 所述芳基中,作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基,可以举出例如甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、异丙氧基苯基、丁氧基苯基、异丁氧基苯基、仲丁氧基苯基、叔丁氧基苯基、戊氧基苯基、己氧基苯基、环己氧基苯基、庚氧基苯基、辛氧基苯基、2-乙基己氧基苯基、壬氧基苯基、癸氧基苯基、3,7-二甲基辛氧基苯基及十二烷氧基苯基等。

[0162] 所述芳基中,作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基,可以举出例如甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、丙基苯基、~~菜~~基、甲基乙基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、异丁基苯基、叔丁基苯基、戊基苯基、异戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基及十二烷基苯基等。

[0163] 芳氧基的碳原子数通常为 6~60,优选为 7~48。作为芳氧基,可以举出例如苯氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯氧基、1-萘基氧基、2-萘基氧基、五氟苯基氧基等。芳氧基中,优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯氧基或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯氧基。

[0164] 所述芳氧基中,作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯氧基,可以举出例如甲氧基苯氧基、乙氧基苯氧基、丙氧基苯氧基、异丙氧基苯氧基、丁氧基苯氧基、异丁氧基苯氧基、仲丁氧基苯氧基、叔丁氧基苯氧基、戊氧基苯氧基、己氧基苯氧基、环己氧基苯氧基、庚氧基苯氧基、辛氧基苯氧基、2-乙基己氧基苯氧基、壬氧基苯氧基、癸氧基苯氧基、3,7-二甲基辛氧基苯氧基、十二烷氧基苯氧基等。

[0165] 所述芳氧基中,作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯氧基,可以举出例如甲基苯氧基、乙基苯氧基、

二甲基苯氧基、丙基苯氧基、1,3,5-三甲基苯氧基、甲基乙基苯氧基、异丙基苯氧基、丁基苯氧基、异丁基苯氧基、仲丁基苯氧基、叔丁基苯氧基、戊基苯氧基、异戊基苯氧基、己基苯氧基、庚基苯氧基、辛基苯氧基、壬基苯氧基、癸基苯氧基、十二烷基苯氧基等。

[0166] 芳硫基为例如在上述的芳基上结合了硫元素而成的基团。芳硫基在芳基的芳香环上可以具有取代基。芳硫基的碳原子数通常为 6 ~ 60, 优选为 6 ~ 30。作为芳硫基, 可以举出例如苯基硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基硫基、1-萘基硫基、2-萘基硫基、五氟苯基硫基等。

[0167] 芳基烷基为例如在上述的芳基上结合了上述的烷基而成的基团。芳基烷基可以具有取代基。芳基烷基的碳原子数优选为 7 ~ 60, 更优选为 7 ~ 30。作为芳基烷基, 可以举出例如苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基等。

[0168] 芳基烷氧基为例如在上述的芳基上结合了上述的烷氧基而成的基团。芳基烷氧基可以具有取代基。芳基烷氧基的碳原子数优选为 7 ~ 60, 更优选为 7 ~ 30。作为芳基烷氧基, 可以举出例如苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基等。

[0169] 芳基烷硫基为例如在上述的芳基上结合了上述的烷硫基而成的基团。芳基烷硫基可以具有取代基。芳基烷硫基的碳原子数优选为 7 ~ 60, 更优选为 7 ~ 30。作为芳基烷硫基, 可以举出例如苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基等。

[0170] 芳基烯基为例如在上述的芳基上结合了烯基而成的基团。芳基烯基的碳原子数通常为 8 ~ 60, 优选为 8 ~ 30。作为芳基烯基, 可以举出例如苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、1-萘基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、2-萘基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基等, 优选 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基。予以说明, 作为 $C_2 \sim C_{12}$ 烯基, 可以举出例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、及 1-辛烯基。

[0171] 芳基炔基为例如在上述的芳基上结合了炔基而成的基团。芳基炔基的碳原子数优选为 8 ~ 60, 更优选为 8 ~ 30。作为芳基炔基, 可以举出例如苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、1-萘基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、2-萘基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基等, 优选为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基。予以说明, 作为 $C_2 \sim C_{12}$ 炔基, 可以举出例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、1-己炔基、2-己炔基、1-辛炔基。

[0172] 作为取代氨基, 优选氨基中的至少 1 个氢原子被选自烷基、芳基、芳基烷基及 1 价杂环基中的 1 个或 2 个基团取代后的氨基。该烷基、芳基、芳基烷基或 1 价杂环基还可以具有取代基。取代氨基的碳原子数在不包括烷基、芳基、芳基烷基或 1 价杂环基可以具有的取代基的碳原子数的情况下优选为 1 ~ 60, 更优选为 2 ~ 48。

[0173] 作为取代氨基, 可以举出例如甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基、二丙基氨基、异丙基氨基、二异丙基氨基、丁基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、戊基氨基、己基氨基、环己基氨基、庚基氨基、辛基氨基、2-乙基己基氨基、壬基氨基、癸基氨基、3,7-二甲基辛基氨基、十二烷基氨基、环戊基氨基、二环戊基氨基、环己基氨基、

二环己基氨基、二(三氟甲基)氨基、苯基氨基、二苯基氨基、(C₁~C₁₂烷氧基苯基)氨基、二(C₁~C₁₂烷氧基苯基)氨基、二(C₁~C₁₂烷基苯基)氨基、1-萘基氨基、2-萘基氨基、五氟苯基氨基、吡啶基氨基、哒嗪基氨基、嘧啶基氨基、吡嗪基氨基、三嗪基氨基、(苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、(C₁~C₁₂烷氧基苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、(C₁~C₁₂烷基苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、二(C₁~C₁₂烷氧基苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、二(C₁~C₁₂烷基苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、1-萘基-C₁~C₁₂烷基氨基、2-萘基-C₁~C₁₂烷基氨基等。

[0174] 作为取代甲硅烷基,优选甲硅烷基中的至少1个氢原子被选自烷基、芳基、芳基烷基及1价杂环基中的1~3个基团取代后的甲硅烷基。烷基、芳基、芳基烷基或1价杂环基还可具有取代基。取代甲硅烷基的碳原子数在不包括烷基、芳基、芳基烷基或1价杂环基可以具有的取代基的碳原子数的情况下,通常为1~60,优选为3~48。

[0175] 作为取代甲硅烷基,可以举出例如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、异丙基二甲基甲硅烷基、异丙基二乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基、庚基二甲基甲硅烷基、辛基二甲基甲硅烷基、2-乙基己基二甲基甲硅烷基、壬基二甲基甲硅烷基、癸基二甲基甲硅烷基、3,7-二甲基辛基二甲基甲硅烷基、十二烷基二甲基甲硅烷基、(苯基-C₁~C₁₂烷基)甲硅烷基、(C₁~C₁₂烷氧基苯基-C₁~C₁₂烷基)甲硅烷基、(C₁~C₁₂烷基苯基-C₁~C₁₂烷基)甲硅烷基、(1-萘基-C₁~C₁₂烷基)甲硅烷基、(2-萘基-C₁~C₁₂烷基)甲硅烷基、(苯基-C₁~C₁₂烷基)二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三(对二甲苯基)甲硅烷基、三苄基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基等。

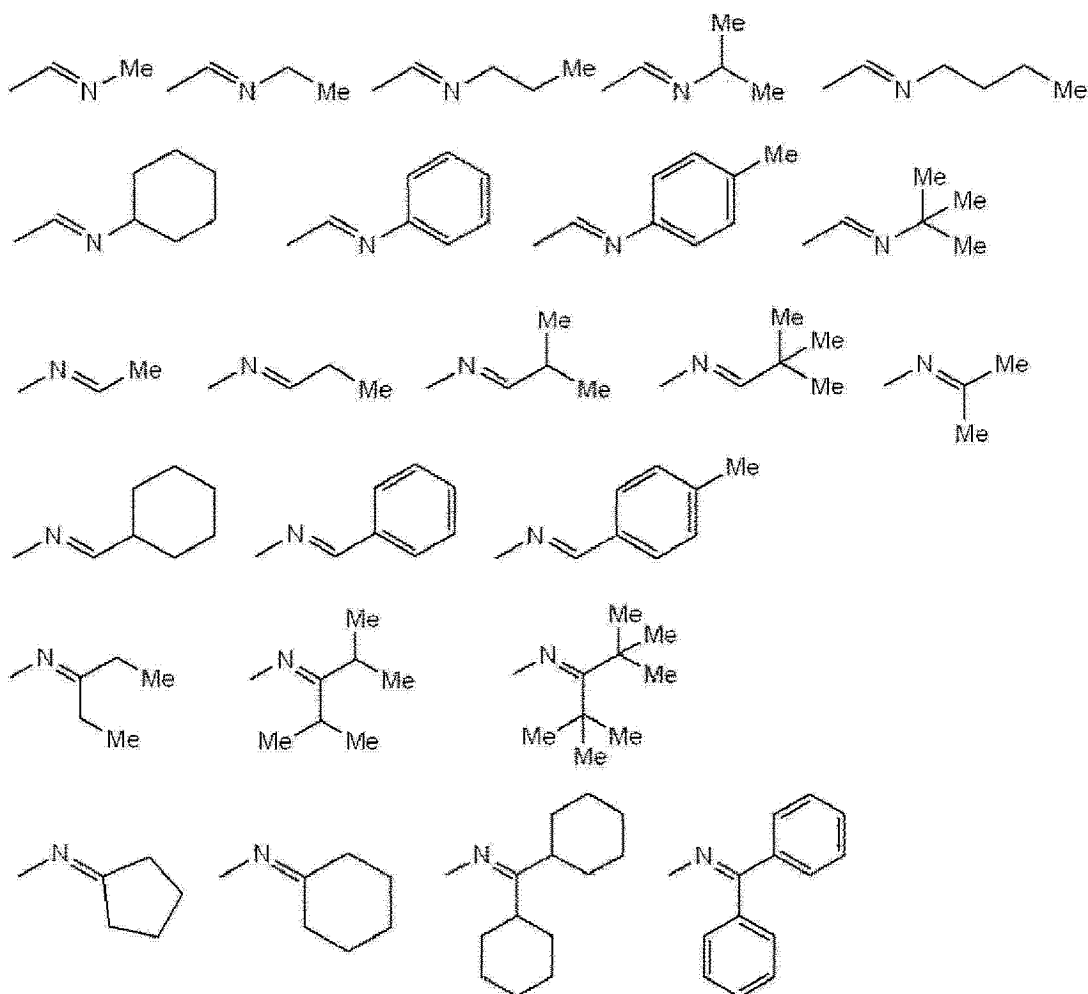
[0176] 作为卤素原子,可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0177] 酰基的碳原子数优选为2~20,更优选为2~18。作为酰基,可以举出例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、苯甲酰基、三氟乙酰基、五氟苯甲酰基等。

[0178] 酰氧基的碳原子数优选为2~20,优选2~18。作为酰氧基,可以举出例如乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、异丁酰氧基、新戊酰氧基、苯甲酰氧基、三氟乙酰氧基、五氟苯甲酰氧基等。

[0179] 亚胺残基是指从具有式:H-N=C<及式:-N=CH-中的至少一方所示的结构亚胺化合物中除去该结构中的1个氢原子后得到的残基。作为此类亚胺化合物,可以举出例如醛亚胺、酮亚胺、及醛亚胺中的氮原子上结合的氢原子被烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、芳基炔基等基团取代后的化合物。亚胺残基的碳原子数优选为2~20,更优选为2~18。作为亚胺残基,可以举出例如通式:-CR^β=N-R^γ或通式:-N=C(R^γ)₂所示的基团(式中,R^β表示氢原子、烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基或芳基炔基,R^γ独立地表示烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基或芳基炔基。存在2个R^γ时,2个R^γ可以相互键合形成2价基团例如亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等可以形成环的碳原子数2~18的亚烷基)。作为亚胺残基,可以举出例如以下的基团。

[0180]

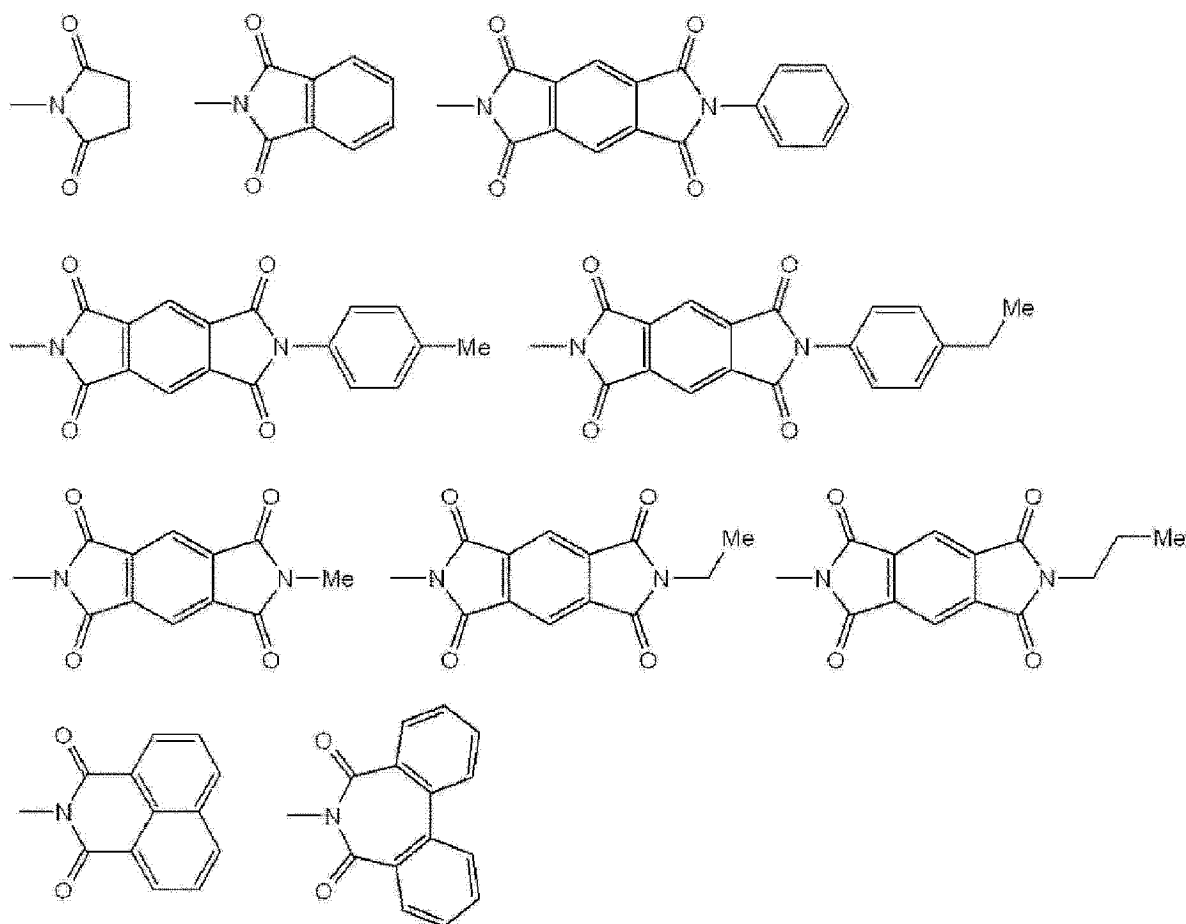


[0181] (式中, Me 表示甲基, 以下相同。)

[0182] 酰胺基的碳原子数优选为 1 ~ 20, 优选为 2 ~ 18。作为酰胺基, 可以举出例如甲酰胺基、乙酰胺基、丙酰胺基、丁酰胺基、苯甲酰胺基、三氟乙酰胺基、五氟苯甲酰胺基、二甲酰胺基、二乙酰胺基、二丙酰胺基、二丁酰胺基、二苯甲酰胺基、双三氟乙酰胺基、双五氟苯甲酰胺基等。

[0183] 酸亚胺基为从酸亚胺中除去与其氮原子结合的氢原子后得到的残基, 碳原子数优选为 4 ~ 20, 更优选为 4 ~ 18。作为酸亚胺基, 可以举出例如以下的基团。

[0184]



[0185] 1价杂环基是指从杂环式化合物中除去1个氢原子后剩余的原子团。在此,杂环式化合物是指在具有环式结构的有机化合物中,构成环的元素不仅包括碳原子还包括氧原子、硫原子、氮原子、磷原子、硼原子、硅原子、硒原子、碲原子、砷原子等杂原子的有机化合物。1价杂环基可以具有取代基。1价杂环基的碳原子数优选为3~60,更优选为3~20。予以说明,1价杂环基的碳原子数中不包含取代基的碳原子数。

[0186] 作为该1价杂环基,可以举出例如噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩基、吡咯基、呋喃基、吡啶基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基、异喹啉基。其中,优选噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩基、吡啶基及 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶基。予以说明,作为1价杂环基,优选1价芳香族杂环基。

[0187] 取代羧基是指羧基中的氢原子被烷基、芳基、芳基烷基或1价杂环基取代后的基团,即式: $-C(=O)OR^*$ (式中, R^* 为烷基、芳基、芳基烷基或1价杂环基)所示的基团。取代羧基的碳原子数优选为2~60,优选为2~48。烷基、芳基、芳基烷基或1价杂环基还可以具有取代基。予以说明,上述碳原子数中不包含烷基、芳基、芳基烷基或1价杂环基具有的取代基的碳原子数。

[0188] 作为取代羧基,可以举出例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基、异丁氧基羰基、仲丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、戊氧基羰基、己氧基羰基、环己氧基羰基、庚氧基羰基、辛氧基羰基、2-乙基己氧基羰基、壬氧基羰基、癸氧基羰基、3,7-二甲基辛氧基羰基、十二烷氧基羰基、三氟甲氧基羰基、五氟乙氧基羰基、全氟丁氧基羰基、全氟己氧基羰基、全氟辛氧基羰基、苯氧基羰基、萘氧基羰基、吡啶基氧基羰基等。

[0189] 式(1)中, Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 $-B(R^a)_3$ 等1价基团,作为 Y^1 ,从离

子性聚合物的酸性度的观点出发,优选为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$,更优选为 $-\text{CO}_2^-$ 。从离子性聚合物的稳定性的观点出发,优选为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 或 $-\text{PO}_3^-$ 。

[0190] 式(1)中, M^1 表示金属阳离子或者具有取代基或不具有取代基的铵阳离子。作为金属阳离子,优选为1价、2价或3价的离子,可以举出例如Li、Na、K、Cs、Be、Mg、Ca、Ba、Ag、Al、Bi、Cu、Fe、Ga、Mn、Pb、Sn、Ti、V、W、Y、Yb、Zn、Zr等离子,其中,优选为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。另外,作为铵离子可以具有的取代基,可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数1~10的烷基。

[0191] 式(1)中, Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- 。

[0192] 式(1)中, n_1 表示0以上的整数。从原料单体的合成的观点出发, n_1 优选为0至8的整数,更优选为0至2的整数。

[0193] 式(1)中, a_1 表示1以上的整数, b_1 表示0以上的整数。

[0194] a_1 及 b_1 以式(1)所示的基团的电荷为0的方式进行选择。例如, Y^1 为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$, M^1 为1价的金属阳离子或者具有取代基或不具有取代基的铵阳离子, Z^1 为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- 时,以满足 $a_1 = b_1 + 1$ 的方式进行选择 a_1 及 b_1 的值。另外, Y^1 为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$, M^1 为2价的金属阳离子, Z^1 为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- 时,以满足 $b_1 = 2 \times a_1 - 1$ 的方式选择 a_1 及 b_1 的值。

[0195] Y^1 为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$, M^1 为3价的金属阳离子, Z^1 为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- 时,以满足 $b_1 = 3 \times a_1 - 1$ 的方式选择 a_1 及 b_1 的值。 Y^1 为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 或 $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$, M^1 为1价的金属阳离子或者具有取代基或不具有取代基的铵阳离子, Z^1 为 SO_4^{2-} 或 HPO_4^{2-} 时,以满足 $a_1 = 2 \times b_1 + 1$ 的方式选择 a_1 与 b_1 的值。满足 a_1 与 b_1 的关系的上述任一数学式中, a_1 优选为1至5的整数,更优选为1或2。

[0196] R^a 表示具有取代基或不具有取代基的碳原子数1~30的烷基或具有取代基或不具有取代基的碳原子数6~50的芳基。作为这些基团可以具有的取代基,可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基相同的取代基。取代基存在多个时,他们可以相同或不同。

[0197] 作为 R^a ,可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基等碳原子数1~20的烷基;苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基等碳原子数6~30的芳基等。

[0198] 作为所述式(1)所示的基团,可以举出例如以下的基团。

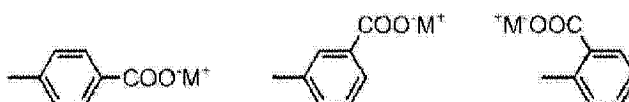
[0199] $-\text{COO}^-\text{M}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{M}^+-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-\text{M}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{COO}^-\text{M}^+-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-\text{M}^+$

[0200] $-(\text{CH}_2)_5-\text{COO}^-\text{M}^+-(\text{CH}_2)_6-\text{COO}^-\text{M}^+-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}^-\text{M}^+-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}^-\text{M}^+$

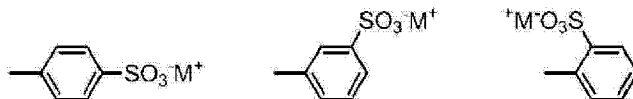
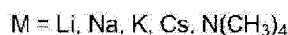
[0201] $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{COO}^-\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{COO}^-\text{M}^+$

[0202] $-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{COO}^-\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{COO}^-\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{COO}^-\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{COO}^-\text{M}^+$

[0203]



- [0204] $-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{(CH}_2\text{)}_4-\text{SO}_3\text{M}^+$
 [0205] $-(\text{CH}_2)_5-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{(CH}_2\text{)}_6-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{(CH}_2\text{)}_7-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{(CH}_2\text{)}_8-\text{SO}_3\text{M}^+$
 [0206] $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{M}^+$
 [0207] $-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{SO}_3\text{M}^+-\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{SO}_3\text{M}^+$
 [0208]



[0209] - 式 (2) 所示基团 -

[0210] 式 (2) 中, 作为 Q^2 所示的 2 价有机基团, 可以举出与上述 Q^1 所示的 2 价有机基团中例示的基团同样的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选 2 价饱和烃基、亚芳基、亚烷氧基。

[0211] 作为所述 Q^2 所示的 2 价有机基团的例子而列举的基团可以具有取代基。作为该取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基相同的取代基。取代基存在多个时, 他们可以相同或不同。

[0212] 式 (2) 中, Y^2 表示碳正离子、铵阳离子、磷酰阳离子、铕阳离子或碘鎓阳离子。

[0213] 作为碳正离子, 可以举出例如

[0214] $-\text{C}^+\text{R}_2$

[0215] (式中, R 可以相互相同或不同, 表示烷基或芳基) 所示的基团。

[0216] 作为铵阳离子, 可以举出例如

[0217] $-\text{N}^+\text{R}_3$

[0218] (式中, R 可以相互相同或不同, 表示烷基或芳基) 所示的基团。

[0219] 作为磷酰阳离子, 可以举出例如

[0220] $-\text{P}^+\text{R}_3$

[0221] (式中, R 可以相互相同或不同, 表示烷基或芳基) 所示的基团。

[0222] 作为磺酰阳离子, 可以举出例如

[0223] $-\text{S}^+\text{R}_2$

[0224] (式中, R 可以相互相同或不同, 表示烷基或芳基) 所示的基团。

[0225] 作为碘鎓阳离子, 可以举出例如

[0226] $-\text{I}^+\text{R}_2$

[0227] (式中, R 可以相互相同或不同, 表示烷基或芳基) 所示的基团。

[0228] 式 (2) 中, Y^2 从原料单体的合成容易度以及原料单体及离子性聚合物相对于空气、湿气或热的稳定性的观点出发, 优选为碳正离子、铵阳离子、磷酰阳离子、磺酰阳离子, 更优选为铵阳离子。

[0229] 式 (2) 中, Z^2 表示金属阳离子或者具有取代基或不具有取代基的铵阳离子。作为金属阳离子, 优选 1 价、2 价或 3 价的离子, 可以举出例如 Li、Na、K、Cs、Be、Mg、Ca、Ba、Ag、Al、Bi、Cu、Fe、Ga、Mn、Pb、Sn、Ti、V、W、Y、Yb、Zn、Zr 等离子。另外, 作为铵阳离子可以具有的取代基, 可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数 1 ~

10 的烷基。

[0230] 式 (2) 中, M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- 。

[0231] 式 (2) 中, n_2 表示 0 以上的整数, 优选 0 至 6 的整数, 更优选为 0 至 2 的整数。

[0232] 式 (2) 中, a_2 表示 1 以上的整数, b_2 表示 0 以上的整数。

[0233] a_2 及 b_2 以式 (2) 所示的基团的电荷为 0 的方式进行选择。例如: M^2 为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- 时, 若 Z^2 为 1 价的金属离子或者具有取代基或不具有取代基的铵离子, 则以满足 $a_2 = b_2 + 1$ 的方式选择 a_2 及 b_2 的值, 若 Z^2 为 2 价的金属离子, 则以满足 $a_2 = 2 \times b_2 + 1$ 的方式选择 a_2 及 b_2 的值, 若 Z^2 为 3 价的金属离子, 则以满足 $a_2 = 3 \times b_2 + 1$ 的方式选择 a_2 及 b_2 的值。

[0234] M^2 为 SO_4^{2-} 或 HPO_4^{2-} 时, 若 Z^2 为 1 价的金属离子或者具有取代基或不具有取代基的铵离子, 则以满足 $b_2 = 2 \times a_2 - 1$ 的方式选择 a_2 及 b_2 的值, 若 Z^2 为 3 价的金属离子, 则以满足 $2 \times a_2 = 3 \times b_2 + 1$ 的关系的方式选择 a_2 及 b_2 的值。在表示 a_2 与 b_2 之间的关系的任一数学式中, a_2 均优选 1 至 3 的整数, 更优选 1 或 2。

[0235] 式 (2) 中, R^b 表示具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或者具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基。作为这些基团可以具有的取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0236] 作为 R^b , 可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基; 苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基等碳原子数 6 ~ 30 的芳基。

[0237] 作为所述式 (2) 所示的基团, 可以举出例如以下的基团。

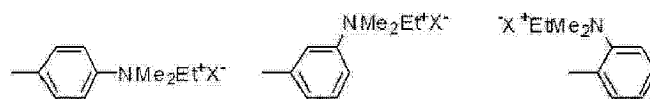
[0238] $-NMe_2Et^+X^- - CH_2 - NMe_2Et^+X^- - (CH_2)_2 - NMe_2Et^+X^- - (CH_2)_3 - NMe_2Et^+X^- - (CH_2)_4 - NMe_2Et^+X^-$

[0239] $-(CH_2)_5 - NMe_2Et^+X^- - (CH_2)_6 - NMe_2Et^+X^- - (CH_2)_7 - NMe_2Et^+X^- - (CH_2)_8 - NMe_2Et^+X^-$

[0240] $-O - CH_2 - NMe_2Et^+X^- - O - (CH_2)_2 - NMe_2Et^+X^- - O - (CH_2)_3 - NMe_2Et^+X^- - O - (CH_2)_4 - NMe_2Et^+X^-$

[0241] $-O - (CH_2)_5 - NMe_2Et^+X^- - O - (CH_2)_6 - NMe_2Et^+X^- - O - (CH_2)_7 - NMe_2Et^+X^- - O - (CH_2)_8 - NMe_2Et^+X^-$

[0242]



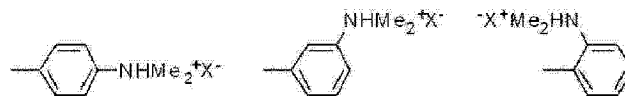
[0243] $-NHMe_2^+X^- - CH_2 - NHMe_2^+X^- - (CH_2)_2 - NHMe_2^+X^- - (CH_2)_3 - NHMe_2^+X^- - (CH_2)_4 - NHMe_2^+X^-$

[0244] $-(CH_2)_5 - NHMe_2^+X^- - (CH_2)_6 - NHMe_2^+X^- - (CH_2)_7 - NHMe_2^+X^- - (CH_2)_8 - NHMe_2^+X^-$

[0245] $-O - CH_2 - NHMe_2^+X^- - O - (CH_2)_2 - NHMe_2^+X^- - O - (CH_2)_3 - NHMe_2^+X^- - O - (CH_2)_4 - NHMe_2^+X^-$

[0246] $-O - (CH_2)_5 - NEt_3^+X^- - O - (CH_2)_6 - NEt_3^+X^- - O - (CH_2)_7 - NHMe_2^+X^- - O - (CH_2)_8 - NHMe_2^+X^-$

[0247]



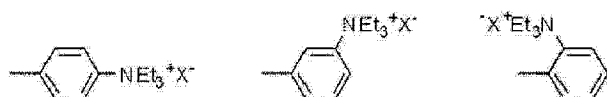
[0248] $-NEt_3^+X^- - CH_2 - NEt_3^+X^- - (CH_2)_2 - NEt_3^+X^- - (CH_2)_3 - NEt_3^+X^- - (CH_2)_4 - NEt_3^+X^-$

[0249] $-(CH_2)_5 - NEt_3^+X^- - (CH_2)_6 - NEt_3^+X^- - (CH_2)_7 - NEt_3^+X^- - (CH_2)_8 - NEt_3^+X^-$

[0250] $-O - CH_2 - NEt_3^+X^- - O - (CH_2)_2 - NEt_3^+X^- - O - (CH_2)_3 - NEt_3^+X^- - O - (CH_2)_4 - NEt_3^+X^-$

[0251] $-O-(CH_2)_5-NEt_3^+X^- -O-(CH_2)_6-NEt_3^+X^- -O-(CH_2)_7-NEt_3^+X^- -O-(CH_2)_8-NEt_3^+X^-$

[0252]



Me = CH₃

Et = CH₂CH₃

X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CH₃COO, CF₃SO₃

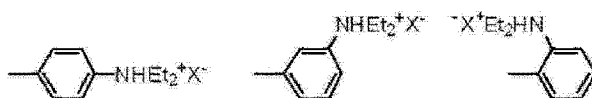
[0253] $-NHEt_2^+X^- -CH_2-NHEt_2^+X^- - (CH_2)_2-NHEt_2^+X^- - (CH_2)_3-NHEt_2^+X^- - (CH_2)_4-NHEt_2^+X^-$

[0254] $-(CH_2)_5-NHEt_2^+X^- - (CH_2)_6-NHEt_2^+X^- - (CH_2)_7-NHEt_2^+X^- - (CH_2)_8-NHEt_2^+X^-$

[0255] $-O-CH_2-NHEt_2^+X^- -O-(CH_2)_2-NHEt_2^+X^- -O-(CH_2)_3-NHEt_2^+X^- -O-(CH_2)_4-NHEt_2^+X^-$

[0256] $-O-(CH_2)_5-NHEt_2^+X^- -O-(CH_2)_6-NHEt_2^+X^- -O-(CH_2)_7-NHEt_2^+X^- -O-(CH_2)_8-NHEt_2^+X^-$

[0257]



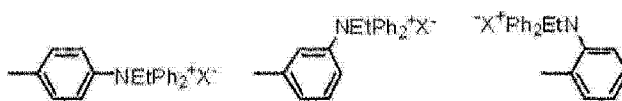
[0258] $-NEtPh_2^+X^- -CH_2-NEtPh_2^+X^- - (CH_2)_2-NEtPh_2^+X^- - (CH_2)_3-NEtPh_2^+X^- - (CH_2)_4-NEtPh_2^+X^-$

[0259] $-(CH_2)_5-NEtPh_2^+X^- - (CH_2)_6-NEtPh_2^+X^- - (CH_2)_7-NEtPh_2^+X^- - (CH_2)_8-NEtPh_2^+X^-$

[0260] $-O-CH_2-NEtPh_2^+X^- -O-(CH_2)_2-NEtPh_2^+X^- -O-(CH_2)_3-NEtPh_2^+X^- -O-(CH_2)_4-NEtPh_2^+X^-$

[0261] $-O-(CH_2)_5-NEtPh_2^+X^- -O-(CH_2)_6-NEtPh_2^+X^- -O-(CH_2)_7-NEtPh_2^+X^- -O-(CH_2)_8-NEtPh_2^+X^-$

[0262]



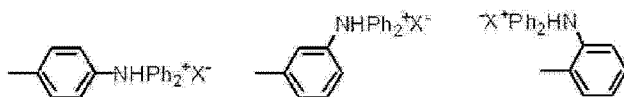
[0263] $-NHPh_2^+X^- -CH_2NHPh_2^+X^- - (CH_2)_2-NHPh_2^+X^- - (CH_2)_3-NHPh_2^+X^- - (CH_2)_4-NHPh_2^+X^-$

[0264] $-(CH_2)_5-NHPh_2^+X^- - (CH_2)_6-NHPh_2^+X^- - (CH_2)_7-NHPh_2^+X^- - (CH_2)_8-NHPh_2^+X^-$

[0265] $-O-OH_2-NHPh_2^+X^- -O-(CH_2)_2-NHPh_2^+X^- -O-(CH_2)_3-NHPh_2^+X^- -O-(CH_2)_4-NHPh_2^+X^-$

[0266] $-O-(CH_2)_5-NHPh_2^+X^- -O-(CH_2)_6-NHPh_2^+X^- -O-(CH_2)_7-NHPh_2^+X^- -O-(CH_2)_8-NHPh_2^+X^-$

[0267]



Et = CH₂CH₃

Ph = C₆H₅

X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CH₃COO, CF₃SO₃

[0268] - 式 (3) 所示基团 -

[0269] 式 (3) 中, 作为 Q³ 所示的 2 价有机基团, 可以举出与上述 Q¹ 所示的 2 价有机基团中例示的基团同样的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选 2 价的饱和烃基、亚芳基、亚烷氧基。

[0270] 作为所述 Q³ 所示的 2 价有机基团的例子而列举的基团可以具有取代基。作为该取代基, 可以举出与上述 Q¹ 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0271] 所述 Q³ 所示的 2 价有机基团优选为 $-(CH_2)_n-$ 所示的基团。

[0272] 式 (3) 中, n₃ 表示 0 以上的整数。优选 0 至 20 的整数, 更优选为 0 至 8 的整数。

[0273] 式 (3) 中, Y^3 表示 -CN 或式 (4) ~ (12) 中任一式所示的基团。

[0274] 式 (4) ~ (12) 中, 作为 R' 所示的 2 价烃基, 可以举出例如亚甲基、亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,9-亚壬基、1,12-亚十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的 2 价饱和烃基; 亚乙烯基、亚丙烯基、3-亚丁烯基、2-亚丁烯基、2-亚戊烯基、2-亚己烯基、2-亚壬烯基、2-亚十二碳烯基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 2 ~ 50 的亚烯基, 以及包括亚乙炔基的具有取代基或不具有取代基的碳原子数 2 ~ 50 的 2 价不饱和烃基; 亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环壬基、亚环十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 3 ~ 50 的 2 价环状饱和烃基; 1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基、2,6-亚萘基、亚联苯基-4,4'-二基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的亚芳基; 亚甲氧基、亚乙氧基、亚丙氧基、亚丁氧基、亚戊氧基、亚己氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚烷氧基等。

[0275] 作为这些基团中的取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0276] 式 (4) ~ (12) 中, 作为 R'' 所示的 1 价烃基, 可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基; 苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基等。从离子性聚合物的溶解性的观点出发, 优选甲基、乙基、苯基、1-萘基、2-萘基。

[0277] 作为所述取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0278] 式 (5) 中, 作为 R''' 所示的 3 价烃基, 可以举出例如次甲基 (methanetriyl)、次乙基 (ethanetriyl)、1,2,3-次丙基 (propanetriyl)、1,2,4-次丁基 (butanetriyl)、1,2,5-次戊基 (ethanetriyl)、1,3,5-次戊基 (pentanetriyl)、1,2,6-次己基 (hexanetriyl)、1,3,6-次己基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的次烷基; 1,2,3-苯三基、1,2,4-苯三基、1,3,5-苯三基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳三基等。从离子性聚合物的溶解性的观点出发, 优选次甲基、次乙基、1,2,4-苯三基、1,3,5-苯三基。

[0279] 作为这些基团中的取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0280] 式 (4) ~ (12) 中, 作为 R^c , 从离子性聚合物的溶解性的观点出发, 优选甲基、乙基、苯基、1-萘基、2-萘基。

[0281] 式 (4) 及式 (5) 中, a_3 表示 1 以上的整数, 优选 3 ~ 10 的整数。式 (6) ~ (12) 中, a_4 表示 0 以上的整数。式 (6) 中, a_4 优选 0 ~ 30 的整数, 更优选 3 ~ 20 的整数。式

(7) ~ (10) 中, a_4 优选 0 ~ 10 的整数, 更优选 0 ~ 5 的整数。式 (11) 中, a_4 优选 0 ~ 20 的整数, 更优选 3 ~ 20 的整数。式 (12) 中, a_4 优选 0 ~ 20 的整数, 更优选 0 ~ 10 的整数。

[0282] 作为 Y^3 , 从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选 -CN、式 (4) 所示的基团、式 (6) 所示的基团、式 (10) 所示的基团、或式 (11) 所示的基团, 更优选式 (4) 所示的基团、式 (6) 所示的基团、或式 (11) 所示的基团, 特别优选以下的基团。

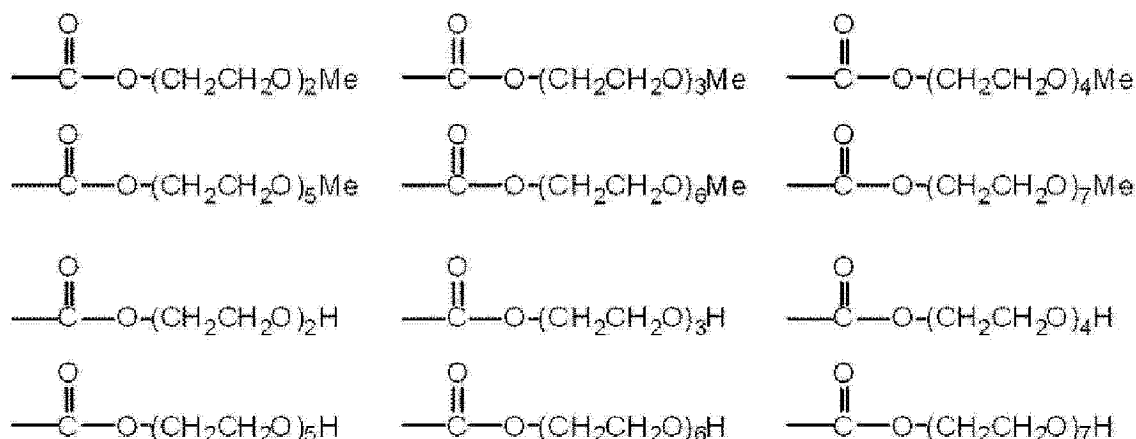
[0283] $\text{---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Me---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Me}$

[0284] $\text{---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{Me---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{Me---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{Me}$

[0285] $\text{---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$

[0286] $\text{---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H---O---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$

[0287]



[0288] - 离子性聚合物中的结构单元 -

[0289] 本实施方式的离子性聚合物优选具有选自所述式 (13) 所示的结构单元、所述式 (15) 所示的结构单元、所述式 (17) 所示的结构单元、及所述式 (20) 所示的结构单元中的 1 种以上的结构单元。更优选离子性聚合物在全结构单元中具有 15 ~ 100mol% 的上述结构单元。

[0290] (式 (13) 所示的结构单元)

[0291] 式 (13) 中, R^1 为包含式 (14) 所示的基团的 1 价基团, Ar^1 表示具有 R^1 以外的取代基或不具有取代基的 $(2+n_4)$ 价的芳香族基, n_4 表示 1 以上的整数。

[0292] 式 (14) 所示的基团可以直接键合于 Ar^1 上, 也可隔着规定的基团键合于 Ar^1 上。作为该规定的基团, 可列举如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚壬基、亚十二烷基、亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环壬基、亚环十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚烷基; 亚氧甲基、亚氧乙基、亚氧丙基、亚氧丁基、亚氧戊基、亚氧己基、亚氧壬基、亚氧十二烷基、亚环丙氧基、亚环丁氧基、亚环戊氧基、亚环己氧基、亚环壬氧基、亚环癸氧基、亚降冰片氧基、亚金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚氧烷基; 具有取代基或不具有取代基的亚氨基; 具有取代基或不具有取代基的亚甲硅基; 具有取代基或不具有取代基的亚乙烯基; 亚乙炔基; 具有取代基或不具有取代基的次甲基; 氧原子、氮原子、硫原子等杂原子等。

[0293] Ar^1 可以具有 R^1 以外的取代基。作为该取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中

例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0294] 作为所述 Ar^1 所具有的 R^1 以外的取代基,从原料单体的合成容易度的观点出发,优选烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、羧基或取代羧基。

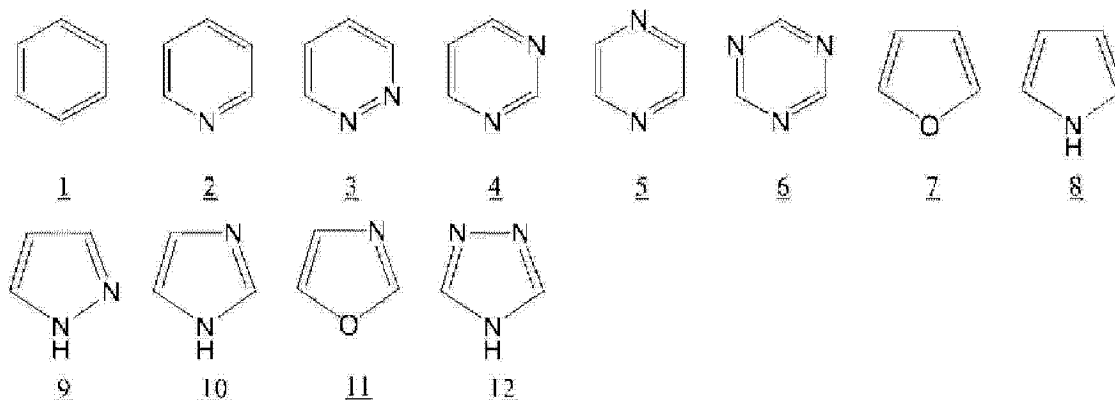
[0295] 式 (13) 中, n_4 表示 1 以上的整数。 n_4 优选为 1 至 4 的整数,更优选为 1 至 3 的整数。

[0296] 作为式 (13) 中的 Ar^1 所示的 $(2+n_4)$ 价的芳香族基,可以举出例如 $(2+n_4)$ 价的芳香族烃基、 $(2+n_4)$ 价的芳香族杂环基。其中,优选仅仅由碳原子构成、或由碳原子和选自氢原子、氮原子及氧原子中的 1 个以上的原子构成的 $(2+n_4)$ 价的芳香族基。

[0297] 作为 $(2+n_4)$ 价的芳香族基,可以举出例如从苯环、吡啶环、1,2-二噻环、1,3-二噻环、1,4-二噻环、1,3,5-三噻环、呋喃环、吡咯环、咪唑环、噁唑环、氮杂二唑 (azadiazole) 环等单环式芳香环中除去了 $(2+n_4)$ 个氢原子后的 $(2+n_4)$ 价的基团;从稠合了选自单环式芳香环中的二个以上环而成的稠合多环式芳香环中除去了 $(2+n_4)$ 个氢原子后的 $(2+n_4)$ 价的基团;从用单键、亚乙烯基或亚乙炔基连结了选自单环式芳香环及稠合多环式芳香环中的二个以上芳香环而成的芳香环集合中除去了 $(2+n_4)$ 个氢原子后而成的 $(2+n_4)$ 价的基团;从由亚甲基、亚乙基、羰基等 2 价的基团桥连了稠合多环式芳香环或芳香环集合的相邻接的 2 个芳香环而成的具有桥连结构的桥连多环式芳香环中除去了 $(2+n_4)$ 个氢原子后的 $(2+n_4)$ 价的基团等。

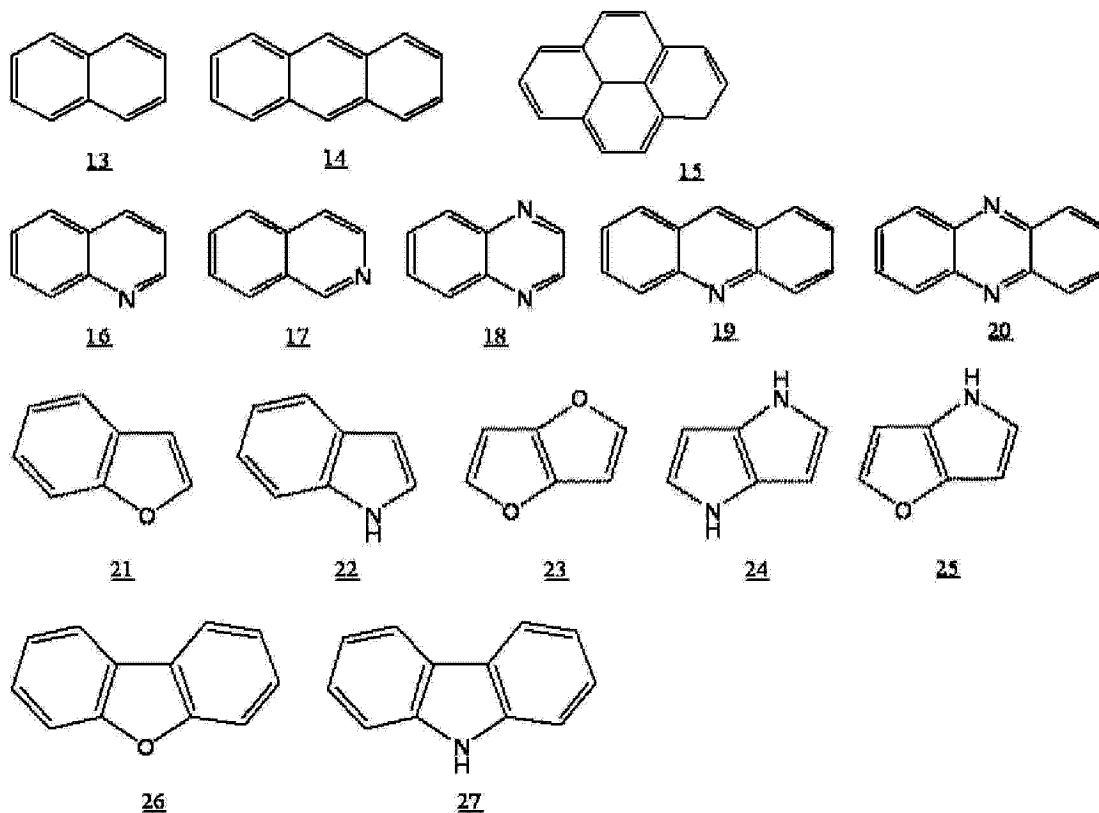
[0298] 作为单环式芳香环,可以举出例如以下的环。

[0299]



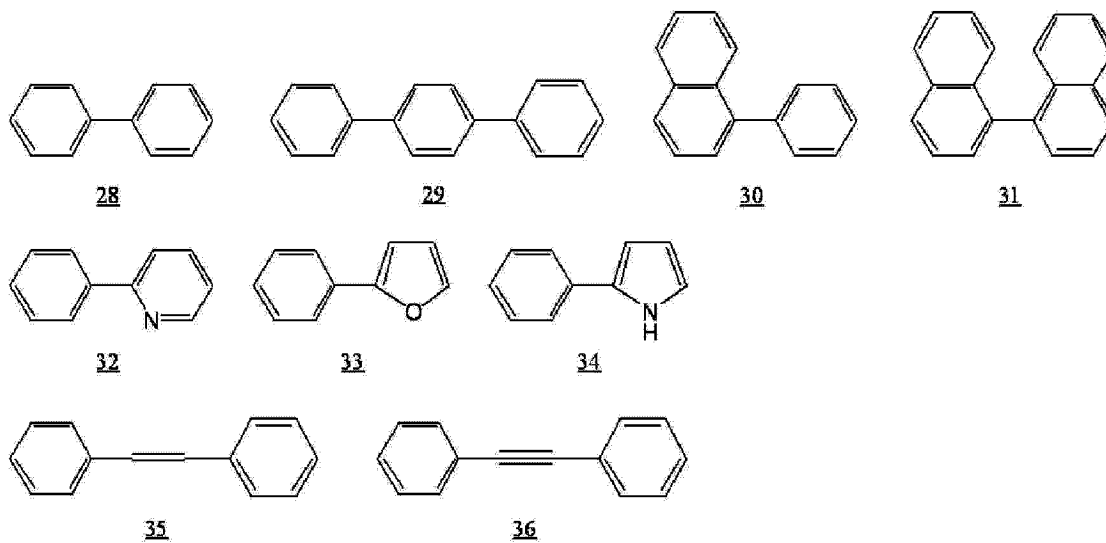
[0300] 作为稠合多环式芳香环,可以举出例如以下的环。

[0301]



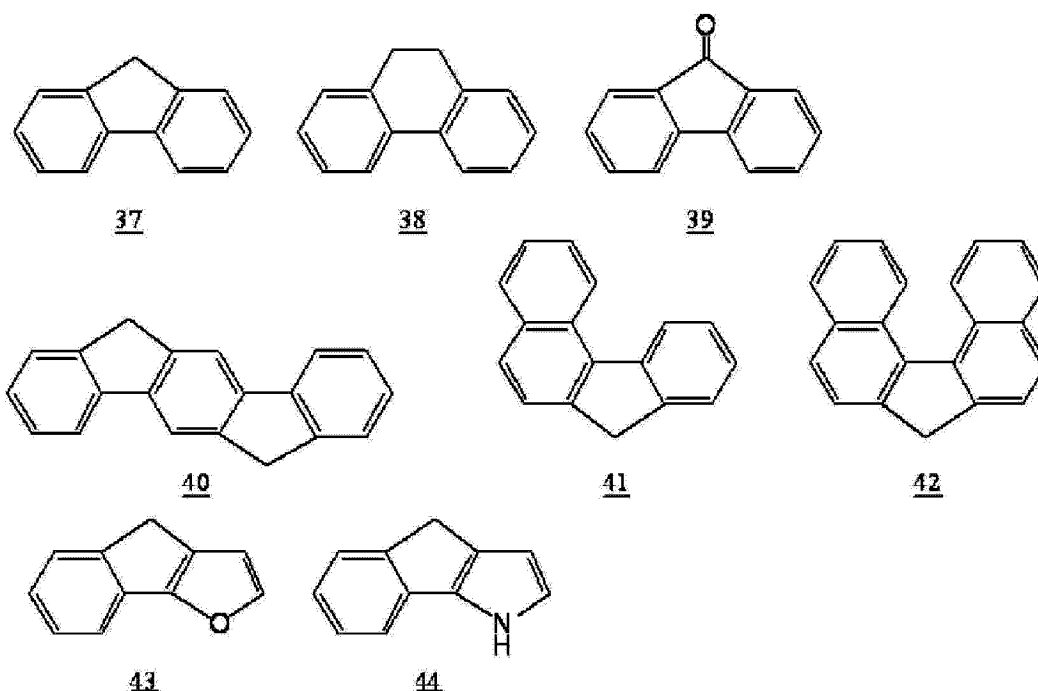
[0302] 作为芳香环集合,可以举出例如以下的环。

[0303]



[0304] 作为桥连多环式芳香环,可以举出例如以下的环。

[0305]



[0306] 作为所述 $(2+n_4)$ 价的芳香族基,从原料单体的合成容易度的观点出发,优选从式 1 ~ 14、26 ~ 29、37 ~ 39 或 41 所示的环中除去了 $(2+n_4)$ 个氢原子后的基团,更优选从式 1 ~ 6、8、13、26、27、37 或 41 所示的环中除去了 $(2+n_4)$ 个氢原子后的基团,再更优选从式 1、37 或 41 所示的环中除去了 $(2+n_4)$ 个氢原子后的基团。

[0307] 式 (14) 中,作为 R^2 所示的 $(1+m_1+m_2)$ 价的有机基团,可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 (m_1+m_2) 个氢原子后的基团;从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 (m_1+m_2) 个氢原子后的基团;从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 (m_1+m_2) 个氢原子后的基团;从具有含碳原子的取代基的氨基中除去了 (m_1+m_2) 个氢原子后的基团;从具有含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 (m_1+m_2) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发,优选从烷基中除去了 (m_1+m_2) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m_1+m_2) 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 (m_1+m_2) 个氢原子后的基团。

[0308] 作为这些基团中的取代基,可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0309] (式 (15) 所示的结构单元)

[0310] 式 (15) 中, R^3 为包含式 (16) 所示的基团的 1 价基团, Ar^2 表示具有 R^3 以外的取代基或不具有取代基的 $(2+n_5)$ 价的芳香族基, n_5 表示 1 以上的整数。

[0311] 式 (16) 所示的基团可以直接键合于 Ar^2 , 也可以隔着规定的基团键合于 Ar^2 , 作为所述规定的基团,可列举如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚壬基、亚

十二烷基、亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环壬基、亚环十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1~50 的亚烷基；亚氧甲基、亚氧乙基、亚氧丙基、亚氧丁基、亚氧戊基、亚氧己基、亚氧壬基、亚氧十二烷基、亚环丙氧基、亚环丁氧基、亚环戊氧基、亚环己氧基、亚环壬氧基、亚环癸氧基、亚降冰片氧基、亚金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1~50 的亚氧烷基；具有取代基或不具有取代基的亚氨基；具有取代基或不具有取代基的亚甲硅基；具有取代基或不具有取代基的亚乙烯基；亚乙炔基；具有取代基或不具有取代基的次甲基；氧原子、氮原子、硫原子等杂原子等。

[0312] 所述 Ar^2 可以具有 R^3 以外的取代基。作为该取代基，可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时，它们可以相同或不同。

[0313] 作为所述 Ar^2 所具有的 R^3 以外的取代基，从原料单体的合成容易度的观点出发，优选烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、羧基或取代羧基。

[0314] 式 (15) 中， n_5 表示 1 以上的整数，优选为 1 至 4 的整数，更优选为 1 至 3 的整数。

[0315] 作为式 (15) 中的 Ar^2 所示的 $(2+n_5)$ 价的芳香族基，可以举出例如 $(2+n_5)$ 价的芳香族烃基、 $(2+n_5)$ 价的芳香族杂环基。其中，优选仅仅由碳原子构成、或由碳原子和选自氢原子、氮原子及氧原子中的 1 个以上的原子构成的 $(2+n_5)$ 价的芳香族基。

[0316] 作为 $(2+n_5)$ 价的芳香族基，可以举出例如从苯环、吡啶环、1,2-二噻环、1,3-二噻环、1,4-二噻环、1,3,5-三噻环、呋喃环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁唑环、氮杂二唑环等单环式芳香环中除去了 $(2+n_5)$ 个氢原子后的 $(2+n_5)$ 价的基团；从稠合了选自所述单环式芳香环中的二个以上的环而成的稠合多环式芳香环中除去了 $(2+n_5)$ 个氢原子后的 $(2+n_5)$ 价的基团；从用单键、亚乙烯基或亚乙炔基连结了选自单环式芳香环及该稠合多环式芳香环中的二个以上的芳香环而成的芳香环集合中除去了 $(2+n_5)$ 个氢原子后的 $(2+n_5)$ 价的基团；用亚甲基、亚乙基、羰基等 2 价基团桥连了稠合多环式芳香环或芳香环集合中的相邻的 2 个芳香环而成的具有桥连结构的桥连多环式芳香环中除去了 $(2+n_5)$ 个氢原子后的 $(2+n_5)$ 价的基团等。

[0317] 作为单环式芳香环，可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 1~12 所示的环。

[0318] 作为稠合多环式芳香环，可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 13~27 所示的环。

[0319] 作为芳香环集合，可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 28~36 所示的环。

[0320] 作为桥连多环式芳香环，可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 37~44 所示的环。

[0321] 作为所述 $(2+n_5)$ 价的芳香族基，从原料单体的合成容易度的观点出发，优选从式 1~14、26~29、37~39 或 41 所示的环中除去 $(2+n_5)$ 个氢原子后的基团，更优选从式 1~6、8、13、26、27、37 或 41 所示的环中除去了 $(2+n_5)$ 个氢原子后的基团，进一步优选从式 1、37 或 41 所示的环中除去了 $(2+n_5)$ 个氢原子后的基团。

[0322] 式 (16) 中， m_3 及 m_4 分别独立地表示 1 以上的整数。

[0323] 式 (16) 中, 作为 R^4 所示的 $(1+m_3+m_4)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基中除去了 (m_3+m_4) 个氢原子后的基团; 从苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒎基、2- 蒎基、9- 蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 $6 \sim 30$ 的芳基中除去了 (m_3+m_4) 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的烷氧基中除去了 (m_3+m_4) 个氢原子后的基团; 从具有含碳原子的取代基的氨基中除去了 (m_3+m_4) 个氢原子后的基团; 从具有含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 (m_3+m_4) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 (m_3+m_4) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m_3+m_4) 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 (m_3+m_4) 个氢原子后的基团。

[0324] 作为这些基团中的取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0325] (式 (17) 所示的结构单元)

[0326] 式 (17) 中, R^5 为包含式 (18) 所示的基团的 1 价基团, R^6 为包含式 (19) 所示的基团的 1 价基团, Ar^3 表示具有 R^5 及 R^6 以外的取代基或不具有取代基的 $(2+n_6+n_7)$ 价芳香族基, n_6 及 n_7 分别独立地表示 1 以上的整数。

[0327] 式 (18) 所示的基团及式 (19) 所示的基团可以直接键合于 Ar^3 , 也可以隔着规定的基团键合于 Ar^3 , 作为该规定的基团, 可列举如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚壬基、亚十二烷基、亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环壬基、亚环十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的亚烷基; 亚氧甲基、亚氧乙基、亚氧丙基、亚氧丁基、亚氧戊基、亚氧己基、亚氧壬基、亚氧十二烷基、亚环丙氧基、亚环丁氧基、亚环戊氧基、亚环己氧基、亚环壬氧基、亚环癸氧基、亚降冰片氧基、亚金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的亚氧烷基; 具有取代基或不具有取代基的亚氨基; 具有取代基或不具有取代基的亚甲硅基; 具有取代基或不具有取代基的亚乙烯基; 亚乙炔基; 具有取代基或不具有取代基的次甲基; 氧原子、氮原子、硫原子等杂原子等。

[0328] Ar^3 可以具有 R^5 及 R^6 以外的取代基。作为该取代基, 可以举出与上述的 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0329] 作为 Ar^3 所具有的 R^5 及 R^6 以外的取代基, 从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、羧基或取代羧基。

[0330] 式 (17) 中, n_6 表示 1 以上的整数, 优选 $1 \sim 4$ 的整数, 更优选 $1 \sim 3$ 的整数。

[0331] 式 (17) 中, n_7 表示 1 以上的整数, 优选 $1 \sim 4$ 的整数, 更优选 $1 \sim 3$ 的整数。

[0332] 作为式 (17) 中的 Ar^3 所示的 $(2+n_6+n_7)$ 价芳香族基, 可以举出例如 $(2+n_6+n_7)$ 价的芳香族烃基、 $(2+n_6+n_7)$ 价的芳香族杂环基。其中, 优选仅仅由碳原子构成, 或者由碳原子

和选自氢原子、氮原子及氧原子中的 1 个以上的原子构成的 $(2+n_6+n_7)$ 价的芳香族基。作为该 $(2+n_6+n_7)$ 价的芳香族基,可以举出例如从苯环、吡啶环、1,2-二噻环、1,3-二噻环、1,4-二噻环、呋喃环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁唑环等单环式芳香环中除去了 $(2+n_6+n_7)$ 个氢原子后的 $(2+n_6+n_7)$ 价的基团;从耦合了选自单环式芳香环中的二个以上的环而成的耦合多环式芳香环中除去了 $(2+n_6+n_7)$ 个氢原子后的 $(2+n_6+n_7)$ 价的基团;从用单键、亚乙烯基或亚乙炔基连结了选自单环式芳香环及耦合多环式芳香环中的二个以上的芳香环而成的芳香环集合中除去了 $(2+n_6+n_7)$ 个氢原子后的 $(2+n_6+n_7)$ 价的基团;用亚甲基、亚乙基、羰基等 2 价基团团桥连了所述耦合多环式芳香环或该芳香环集合中的相邻的 2 个芳香环而成的具有桥连结构的桥连多环式芳香环中除去了 $(2+n_6+n_7)$ 个氢原子后的 $(2+n_6+n_7)$ 价的基团等。

[0333] 作为单环式芳香环,可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 1 ~ 5、式 7 ~ 10 所示的环。

[0334] 作为耦合多环式芳香环,可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 13 ~ 27 所示的环。

[0335] 作为芳香环集合,可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 28 ~ 36 所示的环。

[0336] 作为桥连多环式芳香环,可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 37 ~ 44 所示的环。

[0337] 作为所述 $(2+n_6+n_7)$ 价的芳香族基,从原料单体的合成容易度的观点出发,优选从式 1 ~ 5、7 ~ 10、13、14、26 ~ 29、37 ~ 39 或 41 所示的环中除去了 $(2+n_6+n_7)$ 个氢原子后的基团,更优选从式 1、37 或 41 所示的环中除去了 $(2+n_6+n_7)$ 个氢原子后的基团,进一步优选从式 1、38 或 42 所示的环中除去了 $(2+n_6+n_7)$ 个氢原子后的基团。

[0338] 式 (18) 中, R^7 表示单键或 $(1+m_5)$ 价的有机基团,优选 $(1+m_5)$ 价的有机基团。

[0339] 式 (18) 中,作为 R^7 所示的 $(1+m_5)$ 价的有机基团,可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 m_5 个氢原子后的基团;从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 m_5 个氢原子后的基团;从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 m_5 个氢原子后的基团;从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 m_5 个氢原子后的基团;及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 m_5 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发,优选从烷基中除去了 m_5 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 m_5 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 m_5 个氢原子后的基团。

[0340] 作为这些基团中的取代基,可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0341] 式 (18) 中, m_5 表示 1 以上的整数,其中, R^7 为单键时, m_5 表示 1。

[0342] 式 (19) 中, R^8 表示单键或 $(1+m6)$ 价的有机基团, 优选 $(1+m6)$ 价的有机基团。

[0343] 式 (19) 中, 作为 R^8 所示的 $(1+m6)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 $m6$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒎基、2- 蒎基、9- 蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被 取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 $m6$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 $m6$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $m6$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $m6$ 个氢原子后的基团, 从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 $m6$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $m6$ 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 $m6$ 个氢原子后的基团。

[0344] 作为这些基团中的取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0345] 式 (19) 中, $m6$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^8 为单键时, $m6$ 表示 1。

[0346] (式 (20) 所示的结构单元)

[0347] 式 (20) 中, R^9 为包含式 (21) 所示的基团的 1 价基团, R^{10} 为包含式 (22) 所示的基团的 1 价基团, Ar^4 表示具有 R^9 及 R^{10} 以外的取代基或不具有取代基的 $(2+n8+n9)$ 价的芳香族基, $n8$ 及 $n9$ 分别独立地表示 1 以上的整数。

[0348] 式 (21) 所示的基团及式 (22) 所示的基团可直接键合于 Ar^4 , 或者隔着规定的基团键合 Ar^4 , 所述规定的基团可列举如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚壬基、亚十二烷基、亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基、亚环壬基、亚环十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚烷基; 亚氧甲基、亚氧乙基、亚氧丙基、亚氧丁基、亚氧戊基、亚氧己基、亚氧壬基、亚氧十二烷基、亚环丙氧基、亚环丁氧基、亚环戊氧基、亚环己氧基、亚环壬氧基、亚环癸氧基、亚降冰片氧基、亚金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚氧烷基; 具有取代基或不具有取代基的亚氨基; 具有取代基或不具有取代基的亚甲硅基; 具有取代基或不具有取代基的亚乙烯基; 亚乙炔基; 具有取代基的或不具有取代基的次甲基; 氧原子、氮原子、硫原子等杂原子等。

[0349] Ar^4 可以具有 R^9 及 R^{10} 以外的取代基。作为该取代基, 可以举出与上述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0350] 作为 Ar^4 所具有的 R^9 及 R^{10} 以外的取代基, 从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、羧基或取代羧基。

[0351] 式 (20) 中, $n8$ 表示 1 以上的整数, 优选 1 ~ 4 的整数, 更优选 1 ~ 3 的整数。

[0352] 式 (20) 中, $n9$ 表示 1 以上的整数, 优选 1 ~ 4 的整数, 更优选 1 ~ 3 的整数。

[0353] 作为式 (20) 中的 Ar^4 所示的 $(2+n8+n9)$ 价的芳香族基, 可以举出例如 $(2+n8+n9)$

价的芳香族烃基、 $(2+n8+n9)$ 价的芳香族杂环基。其中, 优选仅仅由碳原子构成的, 或者由碳原子和选自氢原子、氮原子及氧原子中的 1 个以上原子构成的 $(2+n8+n9)$ 价的芳香族基。

[0354] 作为 $(2+n8+n9)$ 价的芳香族基, 可以举出例如从苯环、吡啶环、1,2-二噻环、1,3-二噻环、1,4-二噻环、呋喃环、吡咯环、吡啶环、咪唑环等的单环式芳香环中除去了 $(2+n8+n9)$ 个氢原子后的 $(2+n8+n9)$ 价的基团; 从稠合了选自单环式芳香环中的二个以上的环而成的稠合多环式芳香环中除去了 $(2+n8+n9)$ 个氢原子后的 $(2+n8+n9)$ 价的基团; 从用单键、亚乙烯基或亚乙炔基连结了选自单环式芳香环及稠合多环式芳香环中的二个以上的芳香环而成的芳香环集合中除去了 $(2+n8+n9)$ 个氢原子后的 $(2+n8+n9)$ 价的基团; 用亚甲基、亚乙基、羰基等 2 价基团桥连了稠合多环式芳香环或该芳香环集合中的相邻的 2 个芳香环而成的具有桥连结构的桥连多环式芳香环中除去了 $(2+n8+n9)$ 个氢原子后的 $(2+n8+n9)$ 价的基团。

[0355] 作为单环式芳香环, 可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 1 ~ 5、式 7 ~ 10 所示的环。

[0356] 作为稠合多环式芳香环, 可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 13 ~ 27 所示的环。

[0357] 作为芳香环集合, 可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 28 ~ 36 所示的环。

[0358] 作为桥连多环式芳香环, 可以举出例如与式 (13) 所示的结构单元相关的说明中例示的式 37 ~ 44 所示的环。

[0359] 作为所述 $(2+n8+n9)$ 价的芳香族基, 从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从式 1 ~ 5、7 ~ 10、13、14、26 ~ 29、37 ~ 39 或 41 所示的环中除去了 $(2+n8+n9)$ 个氢原子后的基团, 更优选从式 1 ~ 6、8、14、27、28、38 或 42 所示的环中除去了 $(2+n8+n9)$ 个氢原子后的基团, 进一步优选从式 1、37 或 41 所示的环中除去了 $(2+n8+n9)$ 个氢原子后的基团。

[0360] 式 (21) 中, R^{11} 表示单键或 $(1+m7)$ 价的有机基团, 优选 $(1+m7)$ 价的有机基团。

[0361] 式 (21) 中, 作为 R^{11} 所示的 $(1+m7)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 $m7$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 $m7$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 $m7$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $m7$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $m7$ 个氢原子后的基团, 从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 $m7$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $m7$ 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 $m7$ 个氢原子后的基团。

[0362] 作为这些基团中的取代基, 可以举出与所述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0363] 式 (21) 中, m_7 表示 1 以上的整数, 其中, R^{11} 为单键时, m_7 表示 1。

[0364] 式 (22) 中, R^{12} 表示单键或 $(1+m_8)$ 价的有机基团, 优选 $(1+m_8)$ 价的有机基团。

[0365] 式 (22) 中, 作为 R^{12} 所示的 $(1+m_8)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 m_8 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 m_8 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 m_8 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 m_8 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 m_8 个氢原子后的基团, 从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 m_8 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 m_8 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 m_8 个氢原子后的基团。

[0366] 作为所述取代基, 可以举出与所述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。所述取代基存在多个时, 它们可以相同或不同。

[0367] 式 (22) 中, m_8 表示 1 以上的整数, 其中, R^{12} 为单键时, m_8 表示 1。

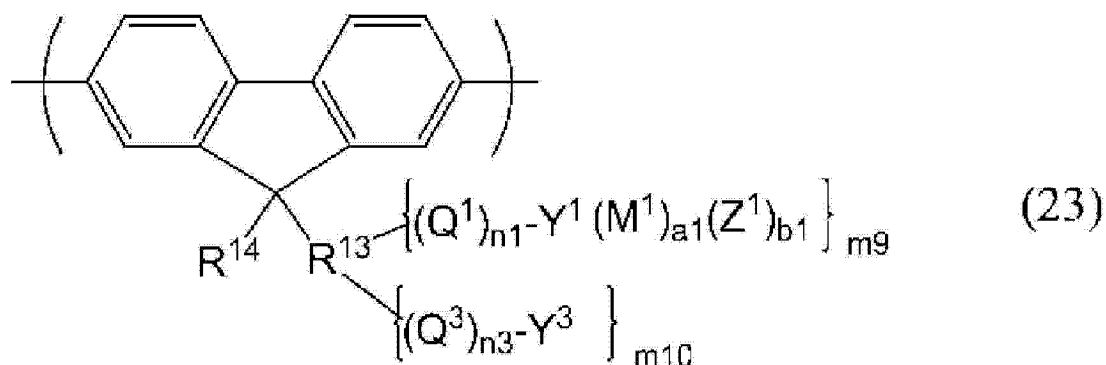
[0368] 以下对上述各结构单元的示例进行说明。

[0369] (式 (13) 所示的结构单元的示例)

[0370] 作为式 (13) 所示的结构单元, 从得到的离子性聚合物的电子输送性的观点出发, 优选式 (23) 所示的结构单元、式 (24) 所示的结构单元, 更优选式 (24) 所示的结构单元。

[0371] 首先, 对式 (23) 所示的结构单元进行说明。

[0372]



[0373] (式 (23) 中, R^{13} 表示 $(1+m_9+m_{10})$ 价的有机基团, R^{14} 表示 1 价的有机基团, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及 n_3 表示与上述相同的含义, m_9 及 m_{10} 分别独立地表示 1 以上的整数。 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及 n_3 分别存在多个时, 他们可以相同也可以不同。)

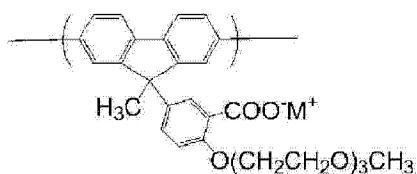
[0374] 式 (23) 中, 作为 R^{13} 所示的 $(1+m_9+m_{10})$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具

有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 (m9+m10) 个氢原子后的基团 ; 从苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒎基、2- 蒎基、9- 蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 (m9+m10) 个氢原子后的基团 ; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 (m9+m10) 个氢原子后的基团 ; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 (m9+m10) 个氢原子后的基团 ; 从具有包含碳原子的取代基 的甲硅烷基中除去了 (m9+m10) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 (m9+m10) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m9+m10) 个氢原子后的基团、从烷氧基除去了 (m9+m10) 个氢原子后的基团。

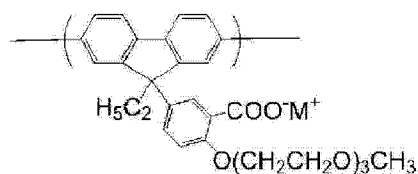
[0375] 式 (23) 中, 作为 R^{14} 所示的 1 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 1 个氢原子后的基团 ; 从苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒎基、2- 蒎基、9- 蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 1 个氢原子后的基团 ; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 1 个氢原子后的基团 ; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 1 个氢原子后的基团 ; 具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 1 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 1 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 1 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 1 个氢原子后的基团。

[0376] 作为式 (23) 所示的结构单元, 可以举出以下的结构单元。

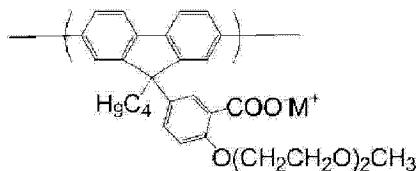
[0377]



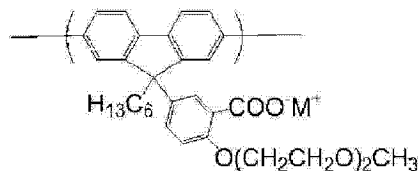
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



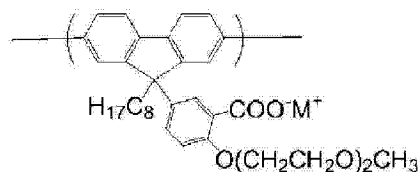
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



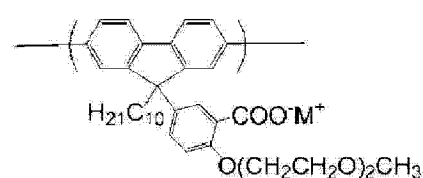
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



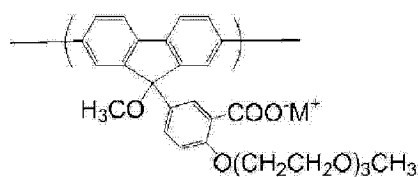
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



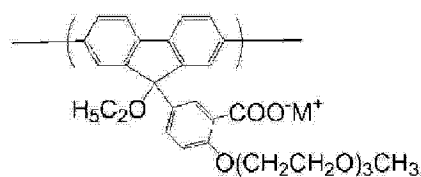
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



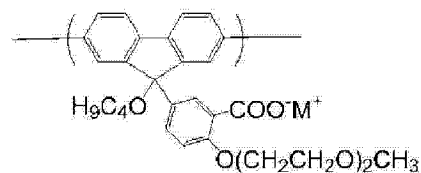
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



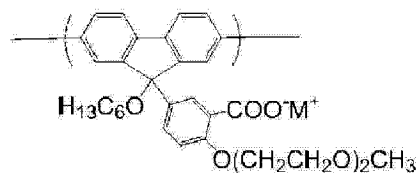
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



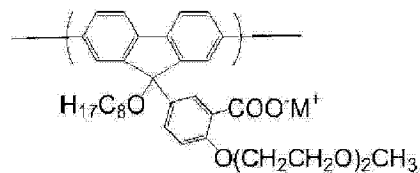
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



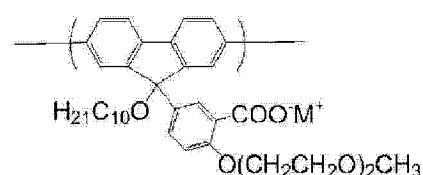
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



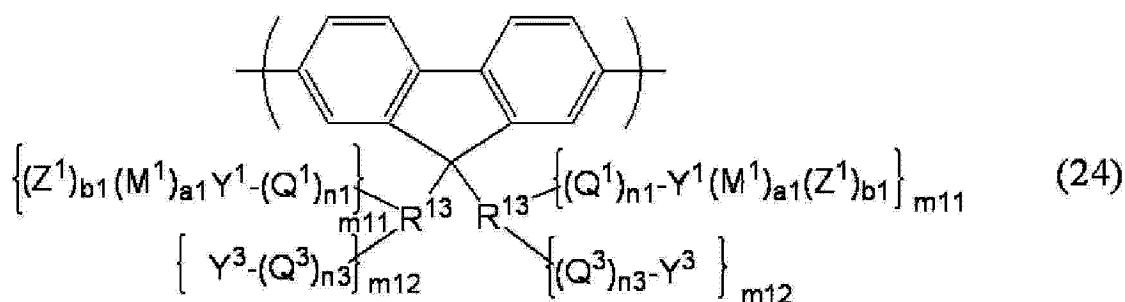
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$

[0378] 接着对式 (24) 所示的结构单元进行说明。

[0379]

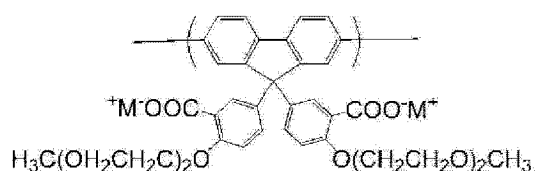


[0380] (式(24)中, R^{13} 表示 $(1+m11+m12)$ 价的有机基团, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 表示与上述相同的含义, $m11$ 及 $m12$ 分别独立地表示 1 以上的整数, R^{13} 、 $m11$ 、 $m12$ 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 分别存在多个时, 他们可以相同也可以不同。)

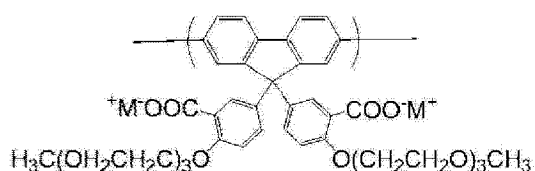
[0381] 式(24)中, 作为 R^{13} 所示的 $(1+m11+m12)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 $(m11+m12)$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 $(m11+m12)$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 $(m11+m12)$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $(m11+m12)$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $(m11+m12)$ 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 $(m11+m12)$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $(m11+m12)$ 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 $(m11+m12)$ 个氢原子后的基团。

[0382] 作为式(24)所示的结构单元, 可以举出以下的结构单元。

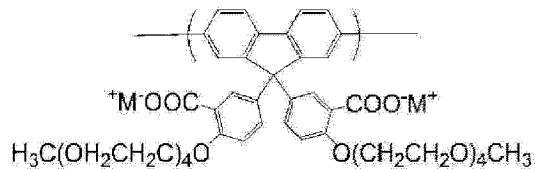
[0383]



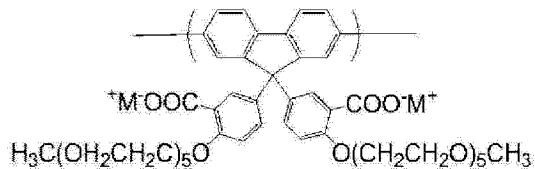
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



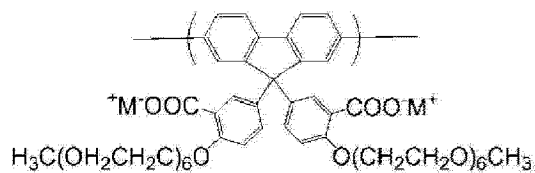
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



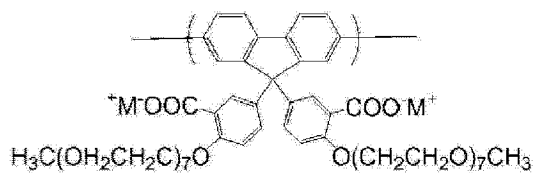
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



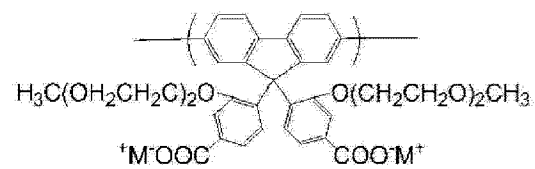
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



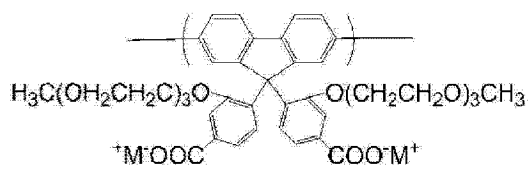
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



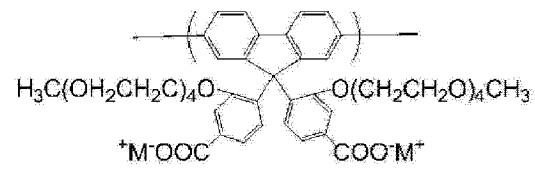
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



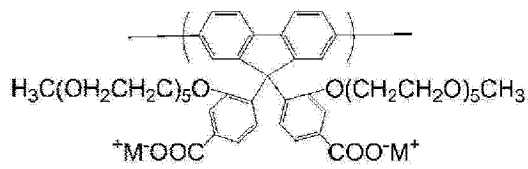
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



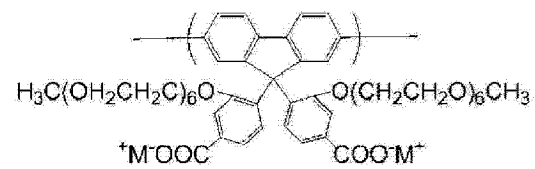
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



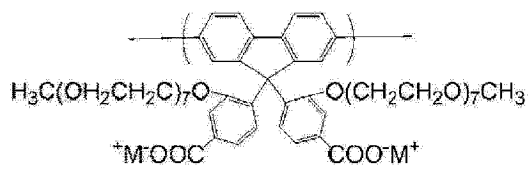
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$

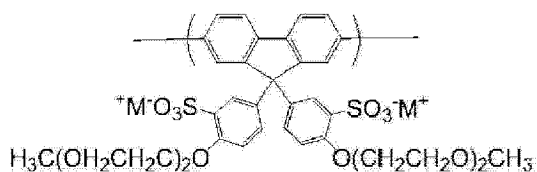


$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$

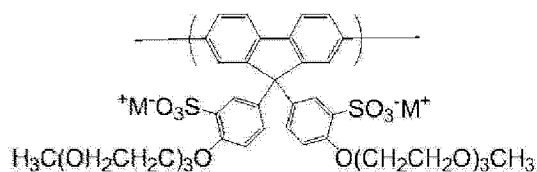


$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$

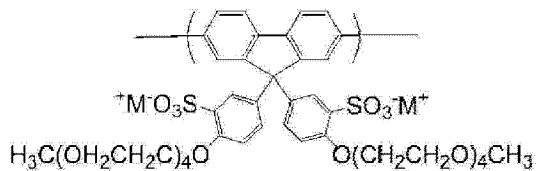
[0384]



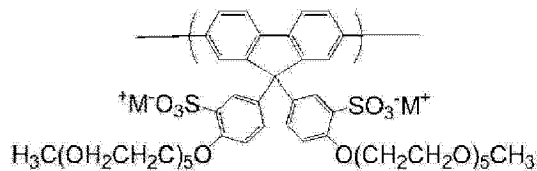
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



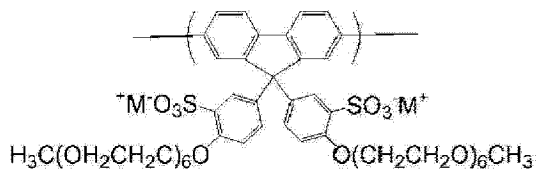
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



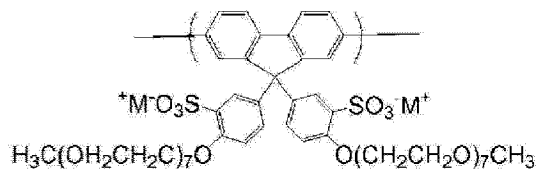
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



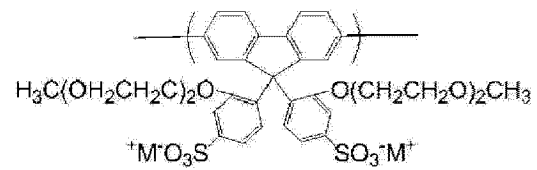
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



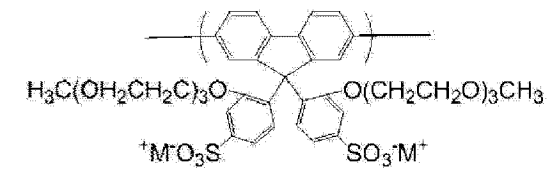
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



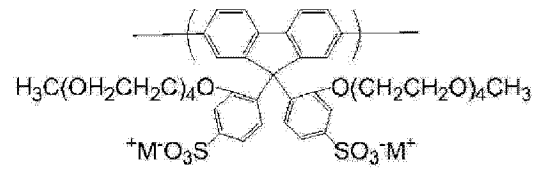
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



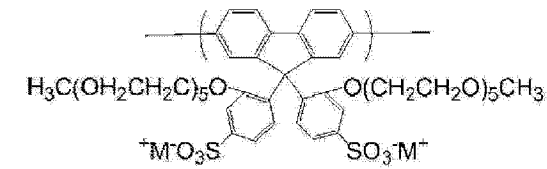
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



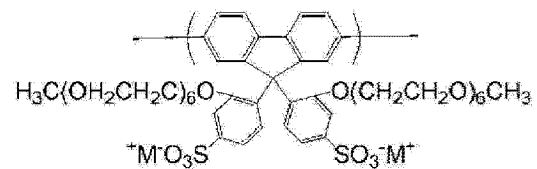
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



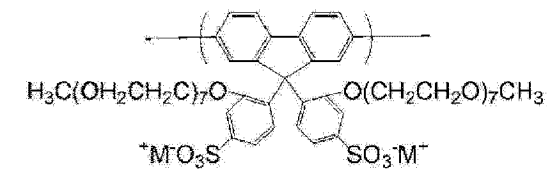
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$

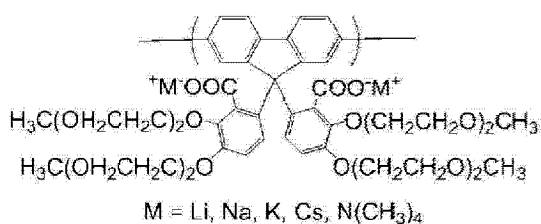
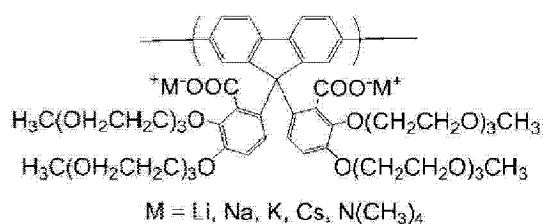
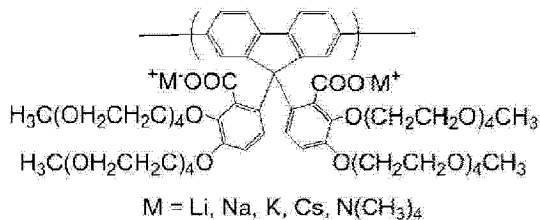
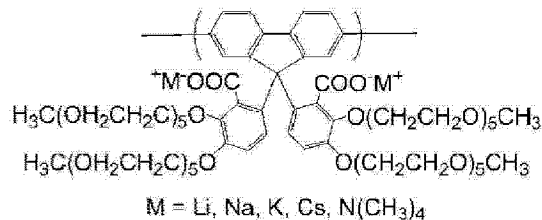
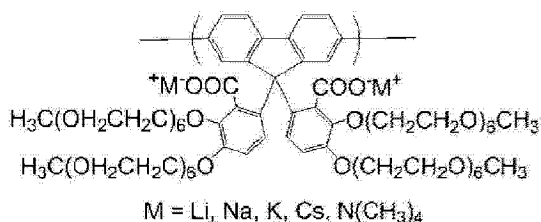
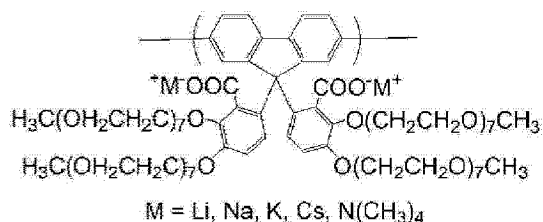
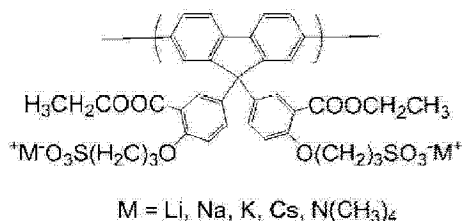
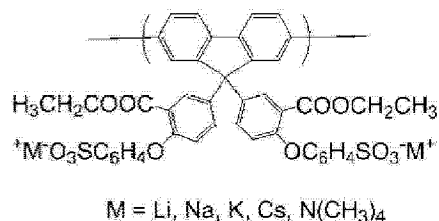
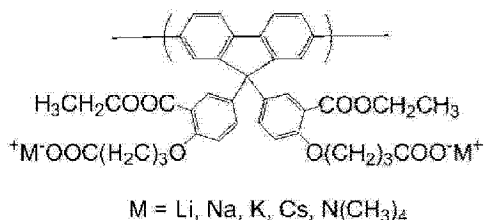
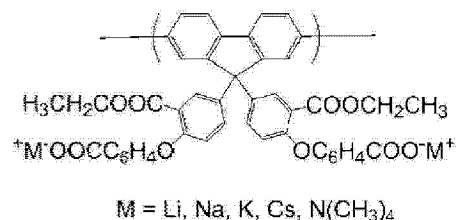


$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$



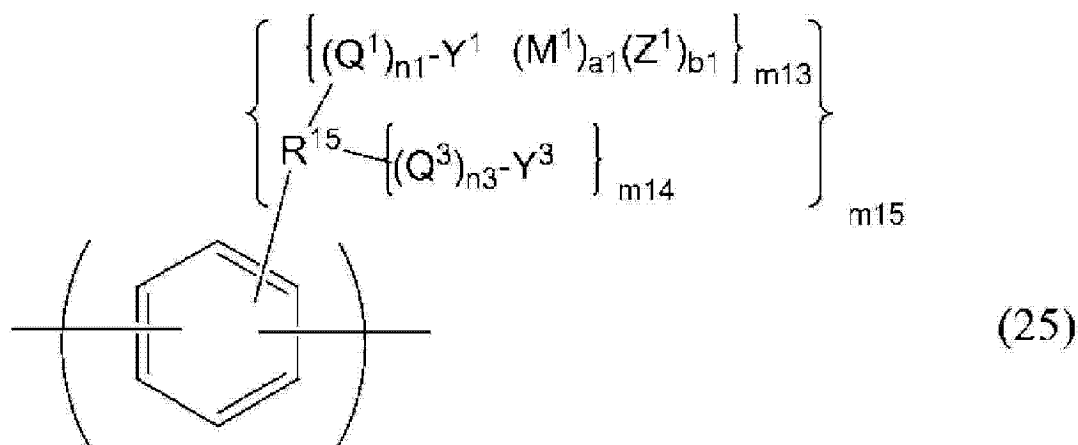
$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{N}(\text{CH}_3)_4$

[0385]



[0387] 作为式 (13) 所示的结构单元, 从得到的离子性聚合物的耐久性的观点出发, 优选式 (25) 所示的结构单元。

[0388]

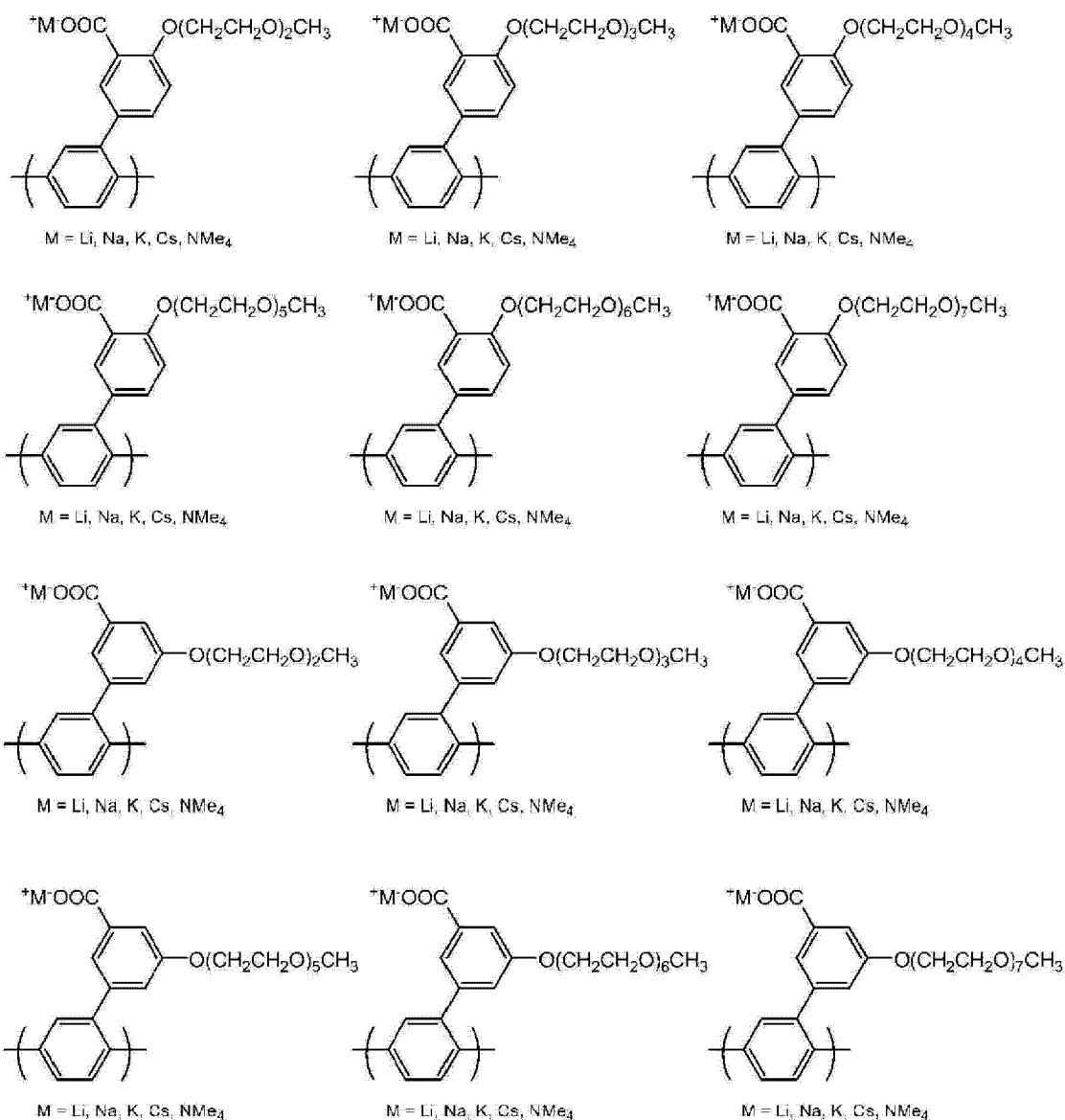


[0389] (式(25)中, R^{15} 表示 $(1+m_{13}+m_{14})$ 价的有机基团, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及 n_3 表示与上述相同的含义, m_{13} 、 m_{14} 及 m_{15} 分别独立地表示 1 以上的整数, R^{15} 、 m_{13} 、 m_{14} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 n_1 、 a_1 、 b_1 及 n_3 分别存在多个时, 他们可以相同或不同。)

[0390] 式(25)中, 作为 R^{15} 所示的 $(1+m_{13}+m_{14})$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 $(m_{13}+m_{14})$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 $(m_{13}+m_{14})$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 $(m_{13}+m_{14})$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $(m_{13}+m_{14})$ 个氢原子后的基团; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $(m_{13}+m_{14})$ 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 $(m_{13}+m_{14})$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $(m_{13}+m_{14})$ 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 $(m_{13}+m_{14})$ 个氢原子后的基团。

[0391] 作为式(25)所示的结构单元, 可以举出以下的结构单元。

[0392]

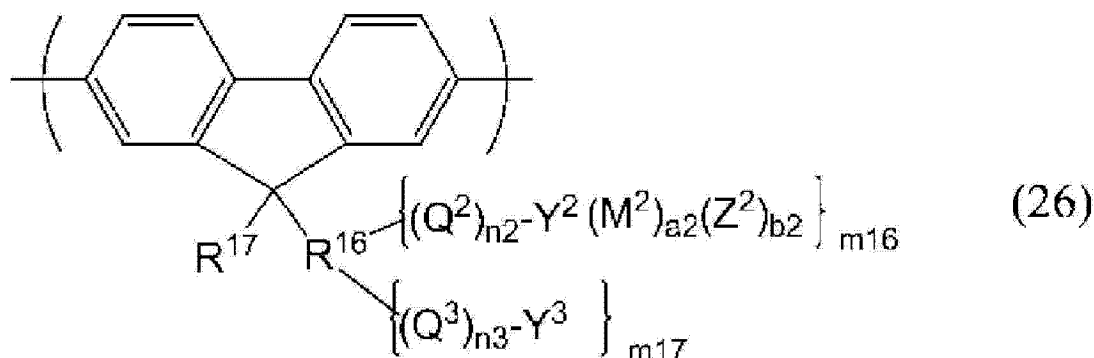


[0393] (式 (15) 所示的结构单元的例)

[0394] 作为式 (15) 所示的结构单元,从得到的离子性聚合物的电子输送性的观点出发,优选为式 (26) 所示的结构单元、式 (27) 所示的结构单元,更优选为式 (27) 所示的结构单元。

[0395] 首先,对式 (26) 所示的结构单元进行说明。

[0396]



[0397] (式 (26) 中, R^{16} 表示 $(1+m_{16}+m_{17})$ 价的有机基团, R^{17} 表示 1 价的有机基团, Q^2 、 Q^3 、

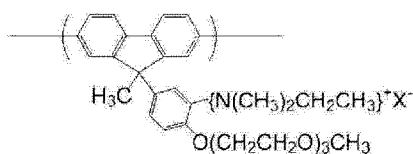
Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及 $n3$ 表示与上述相同的含义， $m16$ 及 $m17$ 分别独立地表示 1 以上的整数， Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 及 $n3$ 存在多个时，他们可以相同或不同。）

[0398] 式 (26) 中，作为 R^{16} 所示的 $(1+m16+m17)$ 价的有机基团，可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 $(m16+m17)$ 个氢原子后的基团；从苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒎基、2- 蒎基、9- 蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 $(m16+m17)$ 个氢原子后的基团；从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 $(m16+m17)$ 个氢原子后的基团；从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $(m16+m17)$ 个氢原子后的基团；从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $(m16+m17)$ 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发，优选从烷基中除去了 $(m16+m17)$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $(m16+m17)$ 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 $(m16+m17)$ 个氢原子后的基团。

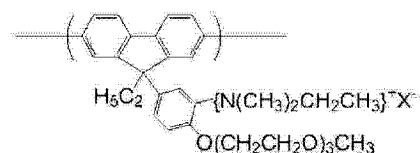
[0399] 式 (26) 中，作为 R^{17} 所示的 1 价的有机基团，可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 1 个氢原子后的基团；从苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒎基、2- 蒎基、9- 蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 1 个氢原子后的基团；从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 1 个氢原子后的基团；从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 1 个氢原子后的基团；及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 1 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发，优选从烷基中除去了 1 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 1 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 1 个氢原子后的基团。

[0400] 作为式 (26) 所示的结构单元，可以举出例如以下的结构单元。

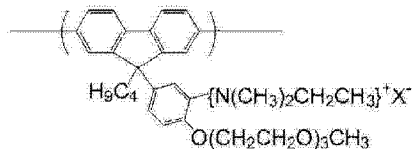
[0401]



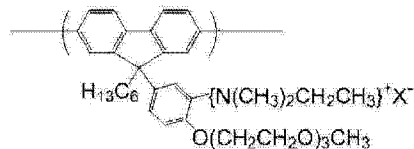
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



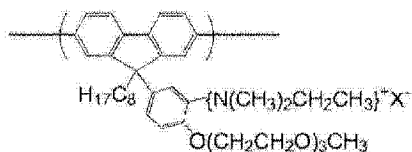
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



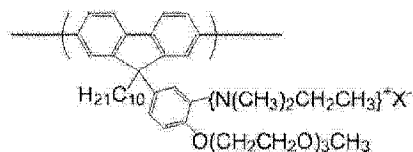
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



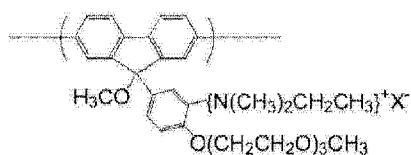
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



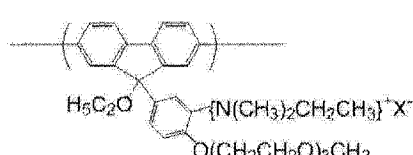
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



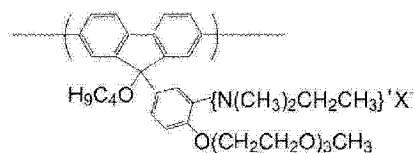
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



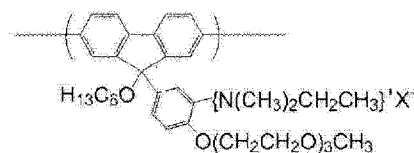
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



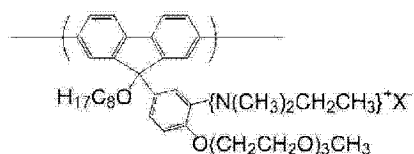
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



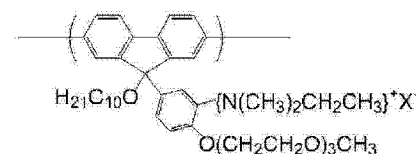
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



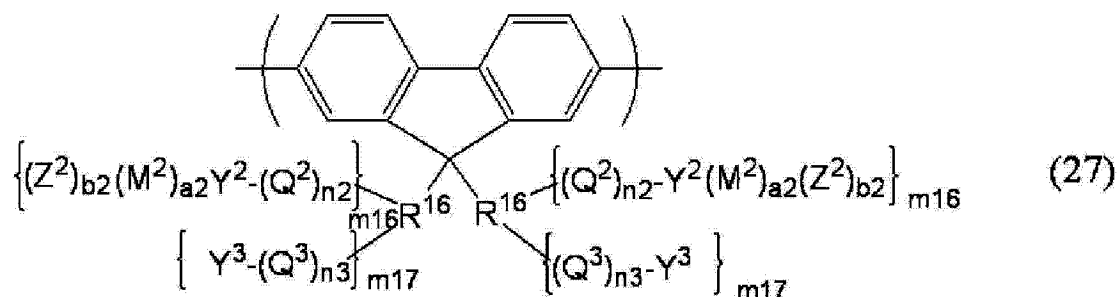
X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO



X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

[0402] 接着,对式(27)所示的结构单元进行说明。

[0403]



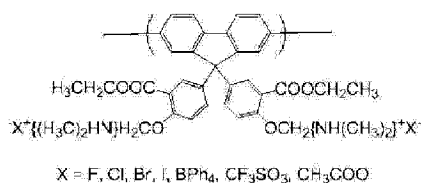
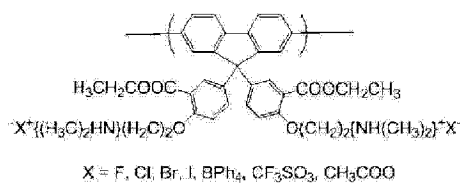
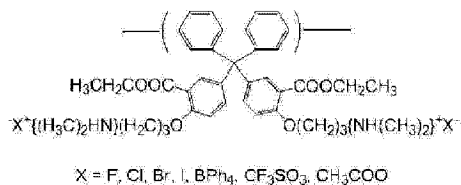
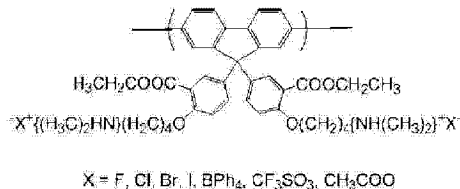
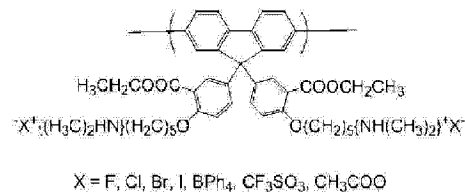
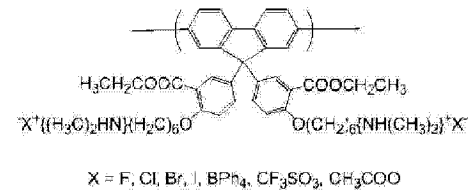
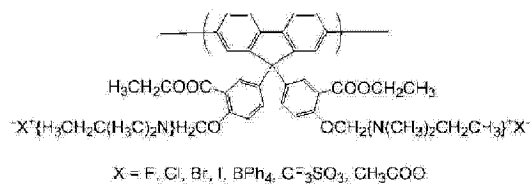
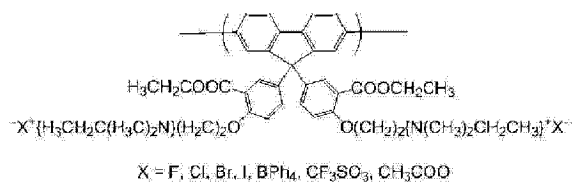
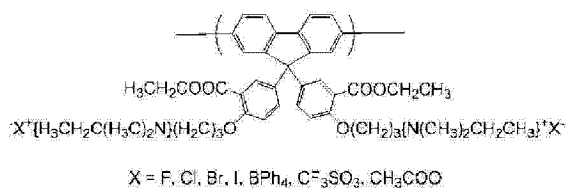
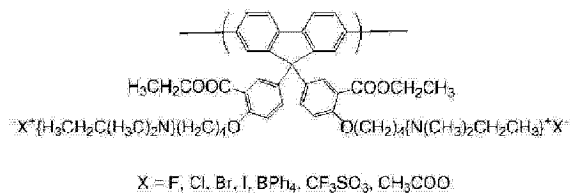
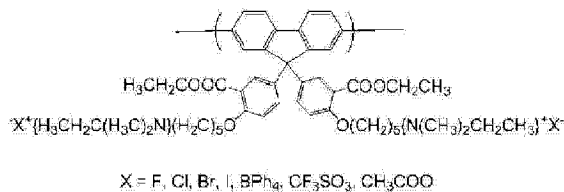
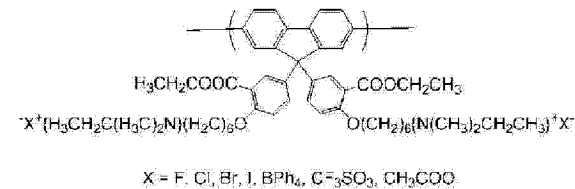
[0404] (式 (27) 中, R^{16} 表示 $(1+m_{16}+m_{17})$ 价的有机基团, Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及 n_3 表示与上述相同的含义, m_{16} 及 m_{17} 分别独立地表示 1 以上的整数, R^{16} 、 m_{16} 、 m_{17} 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及 n_3 分别存在多个时, 他们可以相同或不同。)

[0405] 式 (27) 中, 作为 R^{16} 所示的 $(1+m_{16}+m_{17})$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 $(m_{16}+m_{17})$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 $(m_{16}+m_{17})$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 $(m_{16}+m_{17})$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $(m_{16}+m_{17})$ 个氢原子后的基团; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $(m_{16}+m_{17})$ 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 $(m_{16}+m_{17})$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $(m_{16}+m_{17})$ 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 $(m_{16}+m_{17})$ 个氢原子后的基团。

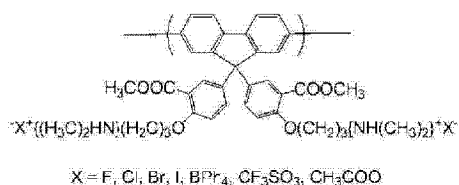
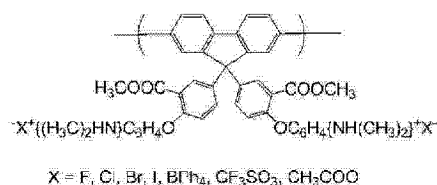
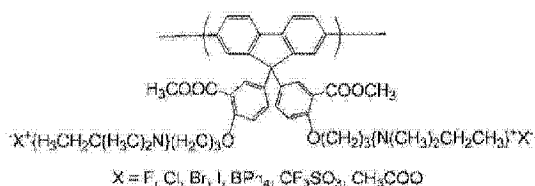
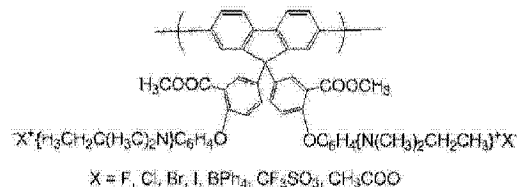
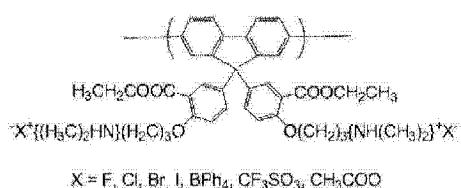
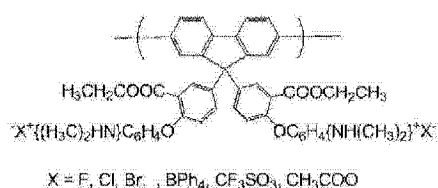
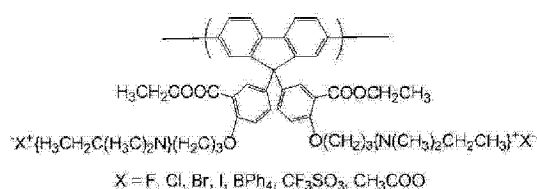
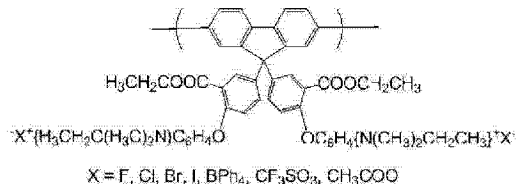
[0406] 作为式 (27) 所示的结构单元, 可以举出以下的结构单元。

[0407]



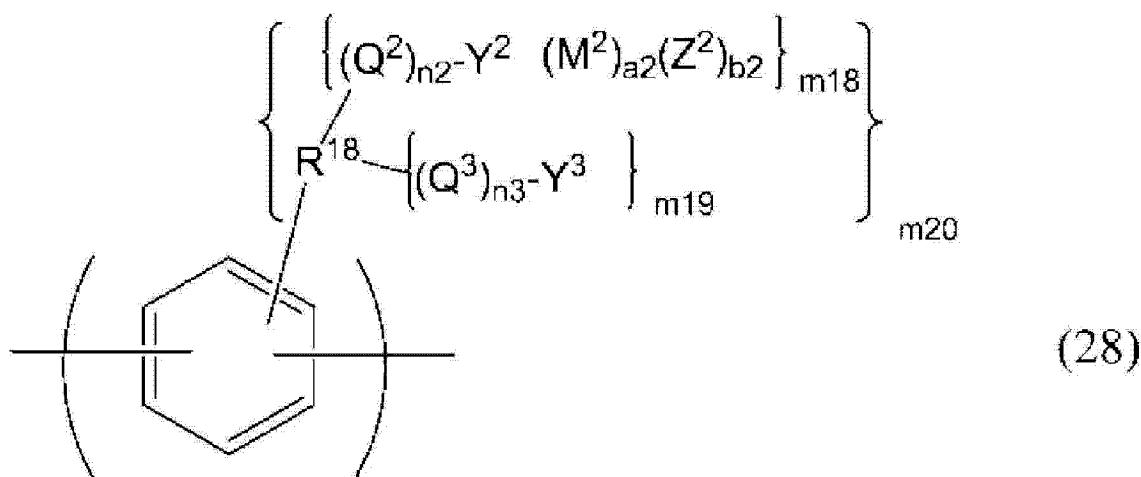


[0409]



[0410] 作为式(15)所示的结构单元,从得到的离子性聚合物的耐久性的观点出发,优选式(28)所示的结构单元。

[0411]



[0412] (式(28)中, R^{18} 表示(1+m18+m19)价的有机基团, Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、n2、a2、b2及n3表示与上述相同的含义, m18、m19及m20分别独立地表示1以上的整数, R^{18} 、m18、m19、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、n2、a2、b2及n3分别存在多个时,他们可以相同或不同。)

[0413] 式(28)中,作为R¹⁸所示的(1+m18+m19)价的有机基团,可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、及这些基团中的至少1个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数1~20的烷基中除去了(m18+m19)个氢原子后的基团;从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少1个氢原子被取代基取代后

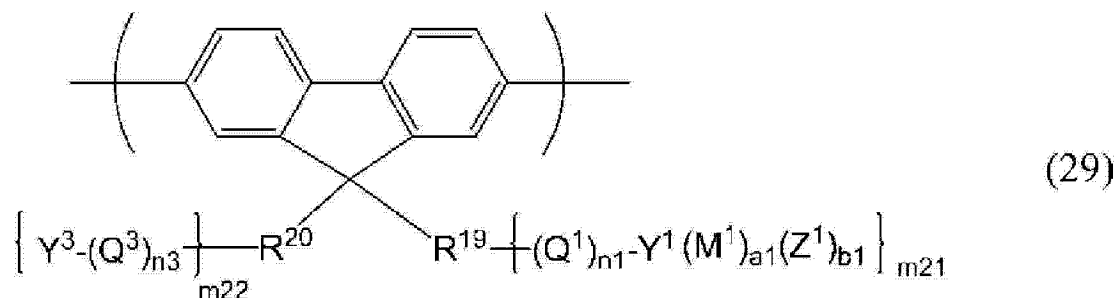
的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 (m18+m19) 个氢原子后的基团 ; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 (m18+m19) 个氢原子后的基团 ; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 (m18+m19) 个氢原子后的基团 ; 及具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 (m18+m19) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 (m18+m19) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m18+m19) 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 (m18+m19) 个氢原子后的基团。

[0414] 作为式 (28) 所示的结构单元, 可以举出以下的结构单元。

[0415]



[0418]



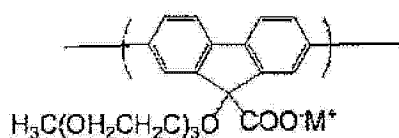
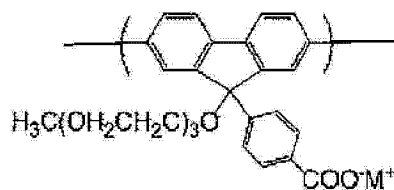
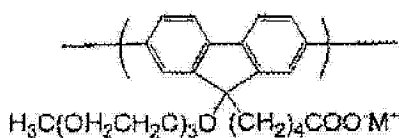
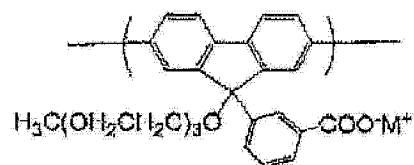
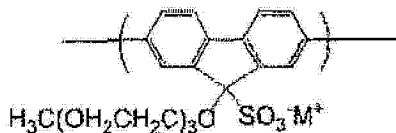
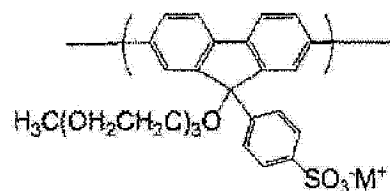
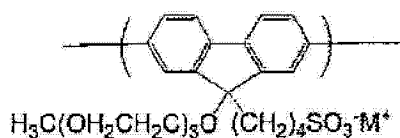
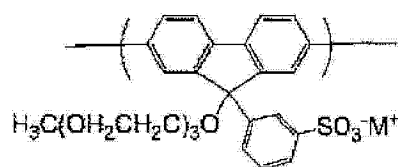
[0419] (式(29)中, R^{19} 表示单键或 $(1+m21)$ 价的有机基团, R^{20} 表示单键或 $(1+m22)$ 价的有机基团, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 表示与上述相同的含义, $m21$ 及 $m22$ 分别独立地表示 1 以上的整数, 其中, R^{19} 为单键时, $m21$ 表示 1, R^{20} 为单键时, $m22$ 表示 1, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 分别存在多个时, 他们可以相同或不同。)

[0420] 式(29)中, 作为 R^{19} 所示的 $(1+m21)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1~20 的烷基中除去了 $(m21)$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6~30 的芳基中除去了 $(m21)$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1~50 的烷氧基中除去了 $(m21)$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $(m21)$ 个氢原子后的基团; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $(m21)$ 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 $(m21)$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $(m21)$ 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 $(m21)$ 个氢原子后的基团。

[0421] 式(29)中, 作为 R^{20} 所示的 $(1+m22)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1~20 的烷基中除去了 $(m22)$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6~30 的芳基中除去了 $(m22)$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等可以具有取代基的碳原子数 1~50 的烷氧基中除去了 $(m22)$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $(m22)$ 个氢原子后的基团; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $(m22)$ 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 $(m22)$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $(m22)$ 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 $(m22)$ 个氢原子后的基团。

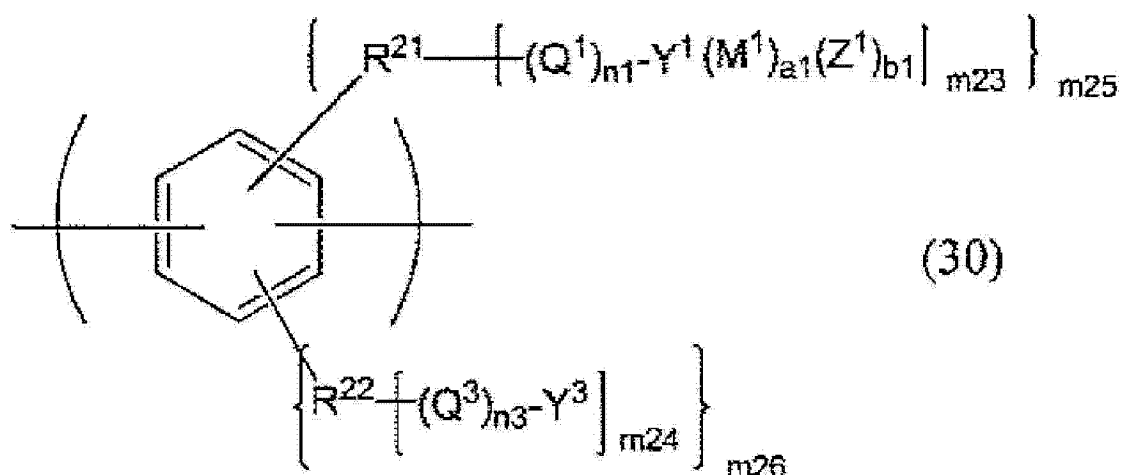
[0422] 作为式(29)所示的结构单元, 可以举出以下的结构单元。

[0423]

M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄M = Li, Na, K, Cs, N(CH₃)₄

[0424] 作为式 (17) 所示的结构单元, 从得到的离子性聚合物的耐久性的观点出发, 优选式 (30) 所示的结构单元。

[0425]



[0426] (式(30)中, R^{21} 表示单键或 $(1+m23)$ 价的有机基团, R^{22} 表示单键或 $(1+m24)$ 价的有机基团, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 表示与上述相同的含义, $m23$ 及 $m24$ 分别独立地表示 1 以上的整数, 其中, R^{21} 为单键时, $m23$ 表示 1, R^{22} 为单键时, $m24$ 表示 1, $m25$ 及 $m26$ 分别独立地表示 1 以上的整数, $m23$ 、 $m24$ 、 R^{21} 、 R^{22} 、 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 Y^3 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 及 $n3$ 分别存在多个时, 他们可以相同或不同。)

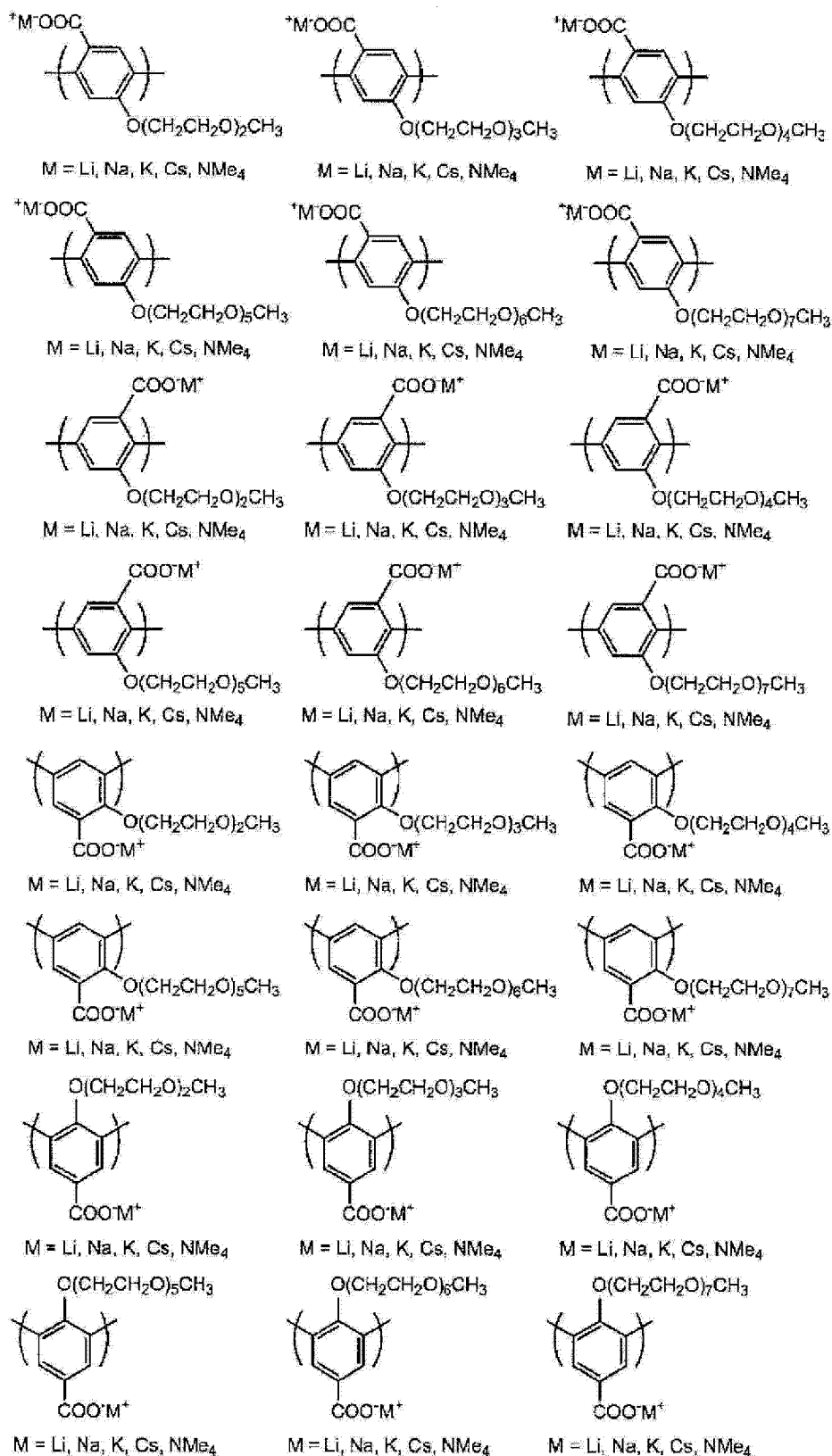
[0427] 式(30)中, 作为 R^{21} 所示的 $(1+m23)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 $(m23)$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 $(m23)$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 $(m23)$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $(m23)$ 个氢原子后的基团; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 $(m23)$ 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 $(m23)$ 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 $(m23)$ 个氢原子后的基团、或从烷氧基中除去了 $(m23)$ 个氢原子后的基团。

[0428] 式(30)中, 作为 R^{22} 所示的 $(1+m24)$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 $(m24)$ 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 $(m24)$ 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 $(m24)$ 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 $(m24)$

个氢原子后的基团；及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 (m24) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 (m24) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m24) 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 (m24) 个氢原子后的基团。

[0429] 作为式 (30) 所示的结构单元, 可以举出以下的结构单元。

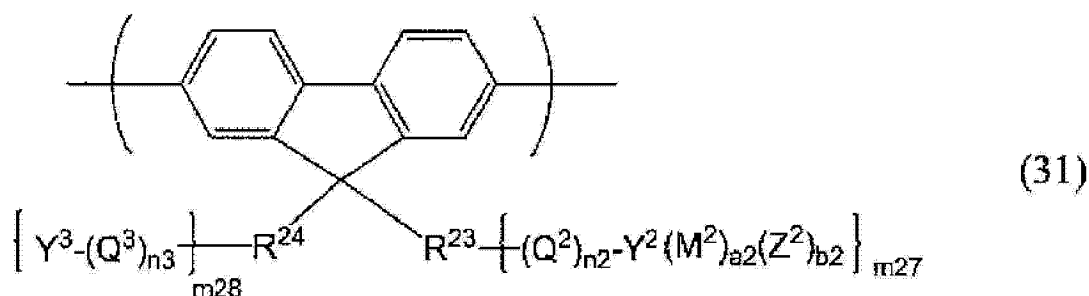
[0430]



[0431] (式(20)所示的结构单元的示例)

[0432] 作为式(20)所示的结构单元,从得到的电子输送性的观点出发,优选式(31)所示的结构单元。

[0433]



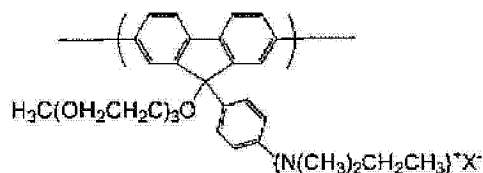
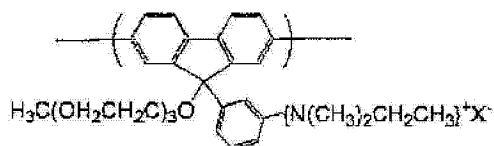
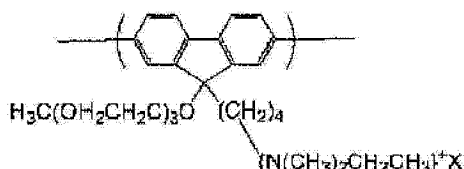
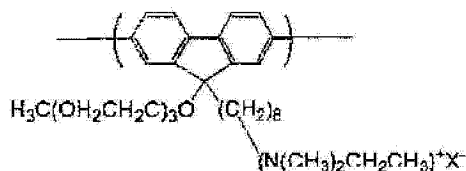
[0434] (式(31)中, R^{23} 表示单键或 $(1+m_{27})$ 价的有机基团, R^{24} 表示单键或 $(1+m_{28})$ 价的有机基团, Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及 n_3 表示与上述相同的含义, m_{27} 及 m_{28} 分别独立地表示1以上的整数, 其中, R^{23} 为单键时, m_{27} 表示1, R^{24} 为单键时, m_{28} 表示1, Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及 n_3 分别存在多个时, 他们可以相同或不同。)

[0435] 式(31)中, 作为 R^{23} 所示的 $(1+m_{27})$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、及这些基团中的至少1个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数1~20的烷基中除去了 (m_{27}) 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少1个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数6~30的芳基中除去了 (m_{27}) 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少1个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数1~50的烷氧基中除去了 (m_{27}) 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 (m_{27}) 个氢原子后的基团; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 (m_{27}) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 (m_{27}) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m_{27}) 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 (m_{27}) 个氢原子后的基团。

[0436] 式(31)中, 作为 R^{24} 所示的 $(1+m_{28})$ 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及这些基团中的至少1个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数1~20的烷基中除去了 (m_{28}) 个氢原子后的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基及这些基团中的至少1个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数6~30的芳基中除去了 (m_{28}) 个氢原子后的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少1个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数1~50的烷氧基中除去了 (m_{28}) 个氢原子后的基团; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 (m_{28}) 个氢原子后的基团; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 (m_{28}) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 (m_{28}) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m_{28}) 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 (m_{28}) 个氢原子后的基团。

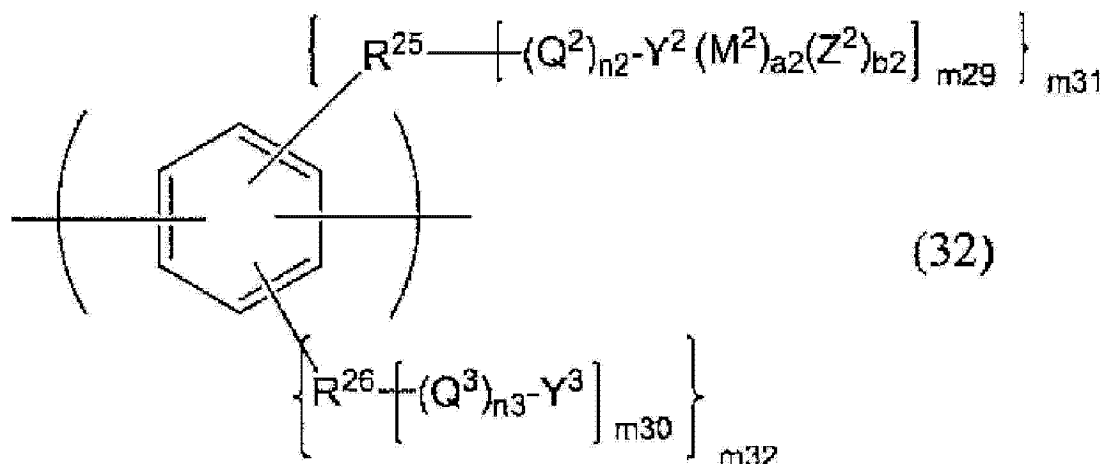
[0437] 作为式(31)所示的结构单元, 可以举出以下的结构单元。

[0438]

X = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COOX = F, Cl, Br, I, BPh₄, CF₃SO₃, CH₃COO

[0439] 另外,作为式(20)所示的结构单元,从得到的离子性聚合物的耐久性的观点出发,优选式(32)所示的结构单元。

[0440]



[0441] (式(32)中, R^{25} 表示单键或 $(1+m_{29})$ 价的有机基团, R^{26} 表示单键或 $(1+m_{30})$ 价的有机基团, Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及 n_3 表示与上述相同的含义, m_{29} 及 m_{30} 分别独立地表示 1 以上的整数,其中, R^{25} 为单键时, m_{29} 表示 1, R^{26} 为单键时, m_{30} 表示 1, m_{31} 及 m_{32} 分别独立地表示 1 以上的整数, m_{29} 、 m_{30} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 Y^3 、 n_2 、 a_2 、 b_2 及 n_3 分别存在多个时,他们可以相同或不同。)

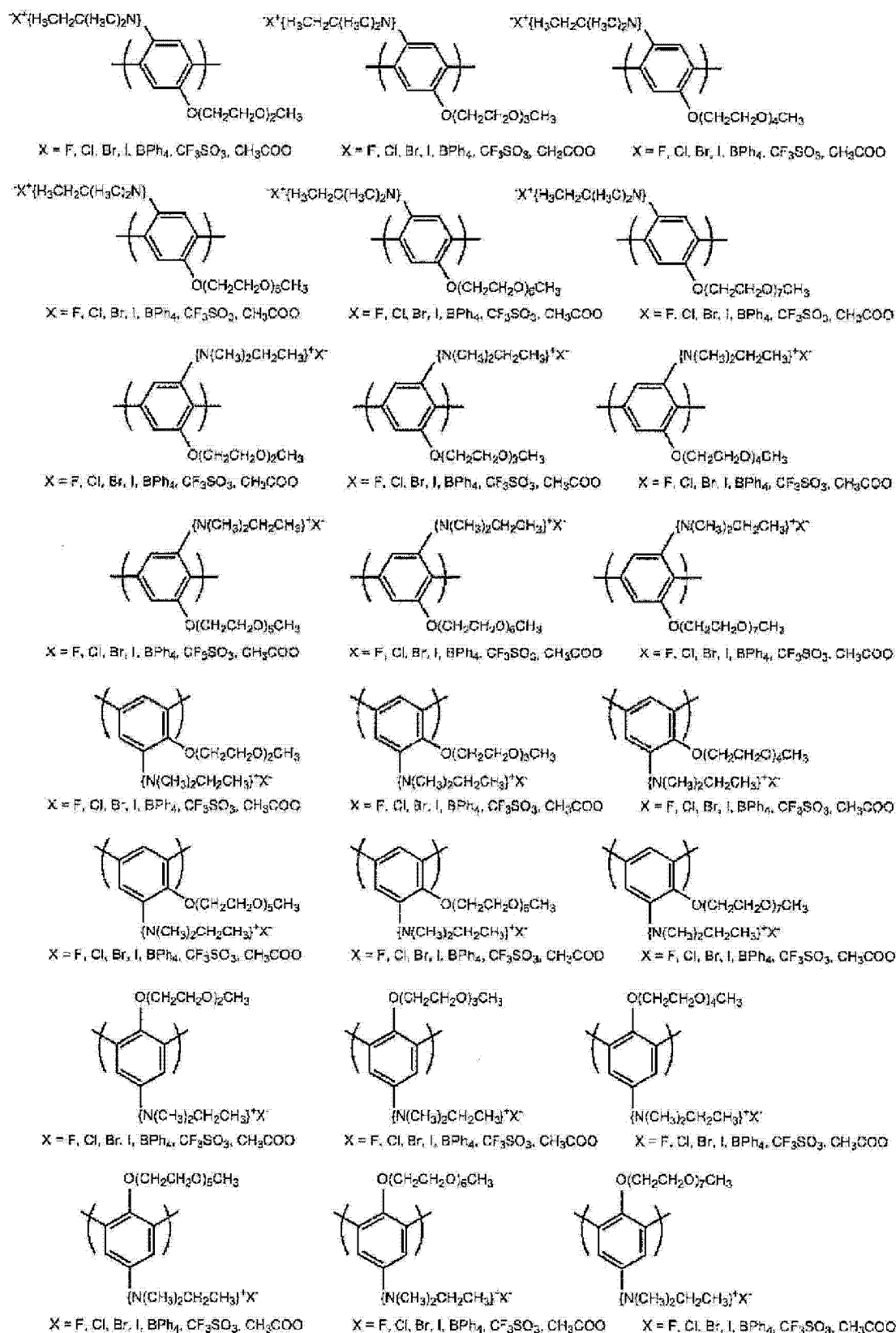
[0442] 式(32)中,作为 R^{25} 所示的 $(1+m_{29})$ 价的有机基团,可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1~20 的烷基中除去了 (m_{29}) 个氢原子后的基团;从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6~30 的芳基中除去了 (m_{29}) 个氢原子后的基团;从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少

1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 (m29) 个氢原子后的基团 ; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 (m29) 个氢原子后的基团 ; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 (m29) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 (m29) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m29) 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 (m29) 个氢原子后的基团。

[0443] 式 (32) 中, 作为 R^{26} 所示的 (1+m30) 价的有机基团, 可以举出例如从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基中除去了 (m30) 个氢原子后的基团 ; 从苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒎基、2- 蒎基、9- 蒎基、及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基中除去了 (m30) 个氢原子后的基团 ; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基及这些基团中的至少 1 个氢原子被取代基取代后的基团等具有取代基或不具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基中除去了 (m30) 个氢原子后的基团 ; 从具有包含碳原子的取代基的氨基中除去了 (m30) 个氢原子后的基团 ; 及从具有包含碳原子的取代基的甲硅烷基中除去了 (m30) 个氢原子后的基团。从原料单体的合成容易度的观点出发, 优选从烷基中除去了 (m30) 个氢原子后的基团、从芳基中除去了 (m30) 个氢原子后的基团、从烷氧基中除去了 (m30) 个氢原子后的基团。

[0444] 作为式 (32) 所示的结构单元, 可以举出例如以下的结构单元。

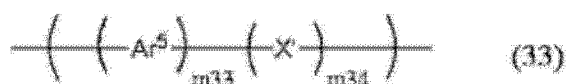
[0445]



[0446] (其它结构单元)

[0447] 本实施方式的离子性聚合物中,除了上述式(13)、(15)、(17)及(20)所示的结构单元之外,还可以具有式(33)所示的1种以上的结构单元。

[0448]



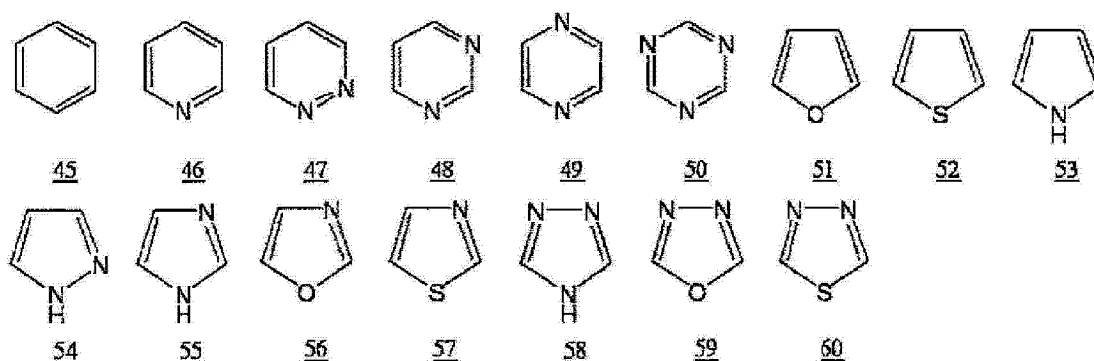
[0449] (式 (33) 中, Ar^5 表示具有取代基或不具有取代基的 2 价的芳香族基, 或者, 具有取代基或不具有取代基的 2 价的芳香族胺残基, X' 表示具有取代基或不具有取代基的亚氨基、具有取代基或不具有取代基的亚甲基、具有取代基或不具有取代基的亚乙烯基或亚乙炔基, $m33$ 及 $m34$ 分别独立地表示 0 或 1, 其中, $m33$ 及 $m34$ 中的至少一个为 1。)

[0450] 作为式 (33) 中的 Ar^5 所示的 2 价的芳香族基, 可以举出例如 2 价的芳香族烃基及 2 价的芳香族杂环基。作为该 2 价的芳香族基, 可以例如从苯环、吡啶环、1,2-二噻环、1,3-二噻环、1,4-二噻环、1,3,5-三噻环、呋喃环、吡咯环、噻吩环、吡唑环、咪唑环、噁唑环、噁二唑环、氮杂二唑环等单环式芳香环中除去了 2 个氢原子后的 2 价基团; 从稠合了选自该单环式芳香环中的二个以上而成的稠合多环式芳香环中除去了 2 个氢原子后的 2 价基团; 从用单键、亚乙烯基或亚乙炔基连结了选自单环式芳香环及稠合多环式芳香环中的 2 个以上的芳香环而成的芳香环集合中除去了 2 个氢原子而成的 2 价基团; 及从用亚甲基、亚乙基、羰基、亚氨基等的 2 价基团桥连了稠合多环式芳香环或芳香环集合的相邻接的 2 个芳香环而成的具有桥连结构的桥连多环式芳香环中除去了 2 个氢原子后的 2 价基团。

[0451] 所述稠合多环式芳香环中, 稠合的单环式芳香环的数, 从离子性聚合物的溶解性的观点出发, 优选为 2~4, 更优选为 2~3, 进一步优选为 2。所述芳香环集合中, 所连结的芳香环的数, 从溶解性的观点出发, 优选为 2~4, 更优选为 2~3, 进一步优选为 2。所述桥连多环式芳香环中, 所桥连的芳香环的数, 从离子性聚合物的溶解性的观点出发, 优选为 2~4, 更优选为 2~3, 进一步优选为 2。

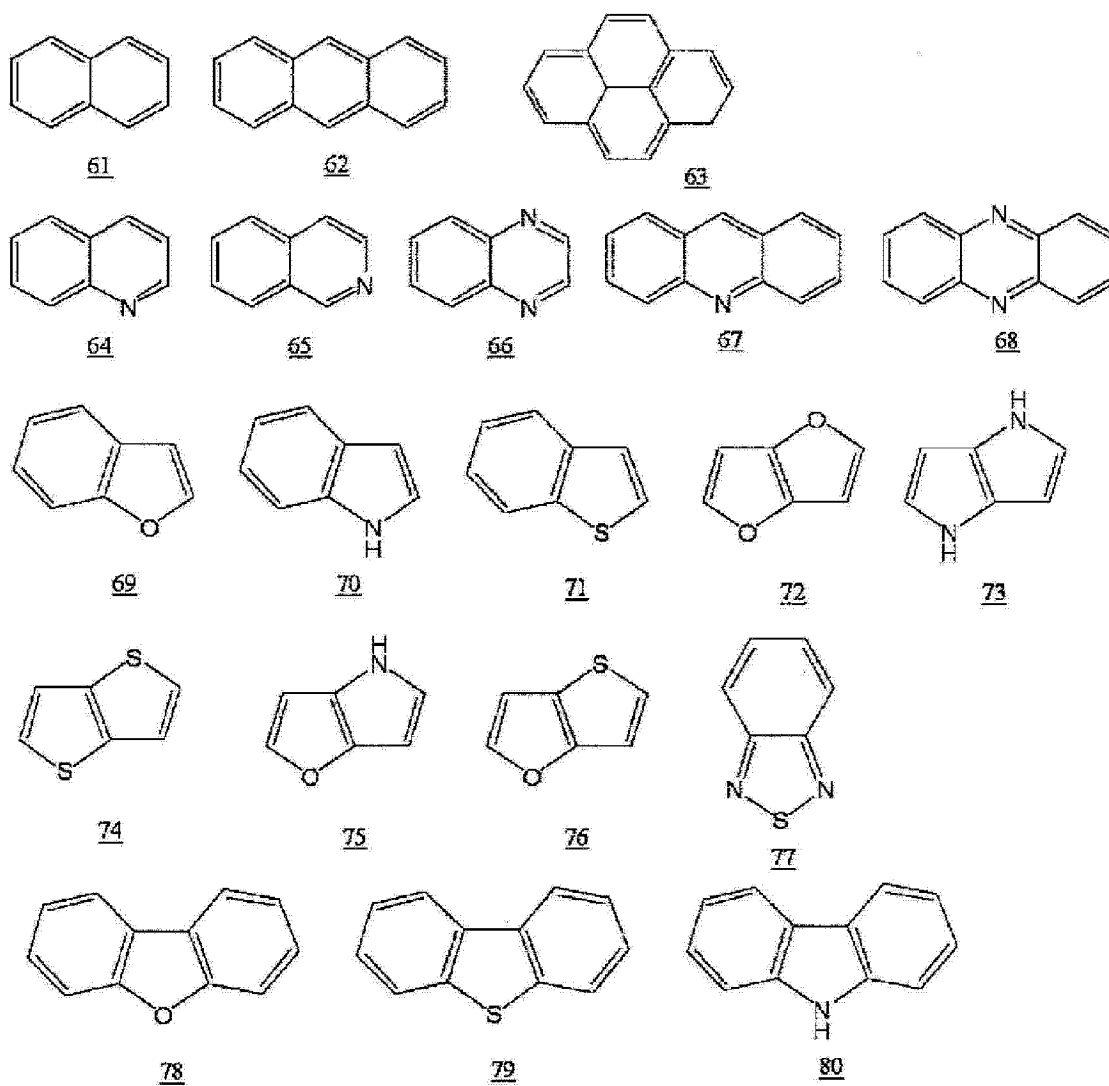
[0452] 作为所述单环式芳香环, 可以举出例如以下的环。

[0453]



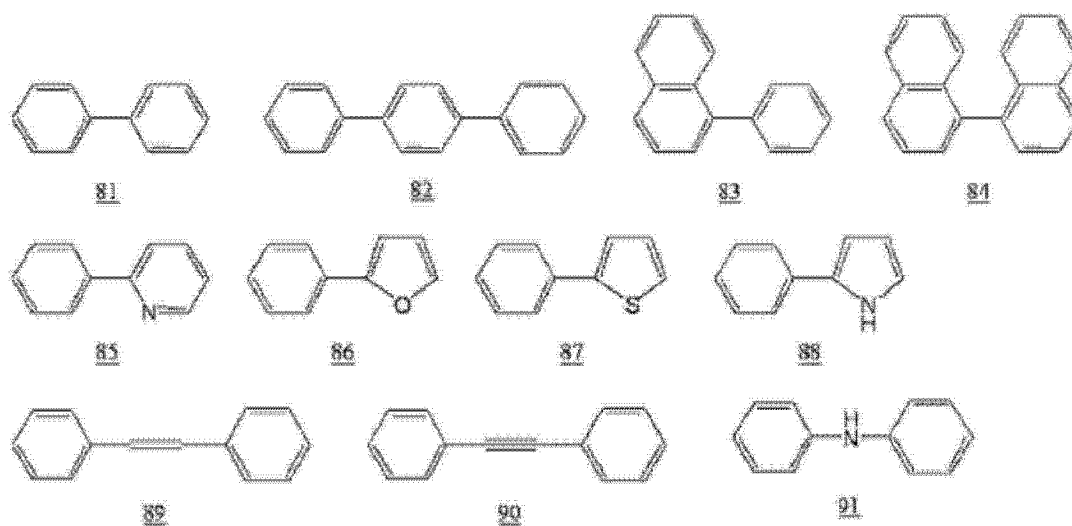
[0454] 作为所述稠合多环式芳香环, 可以举出例如以下的环。

[0455]



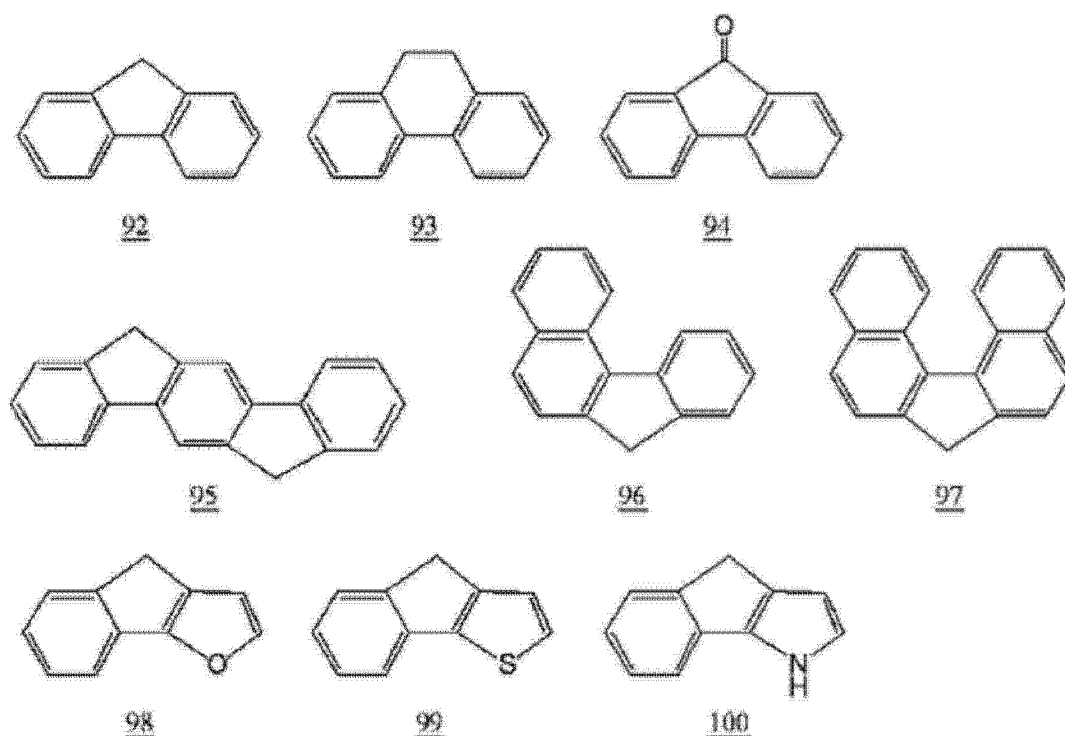
[0456] 作为芳香环的集合,可列举如下的环。

[0457]



[0458] 作为桥连多环式芳香环,可以举出例如以下的环。

[0459]

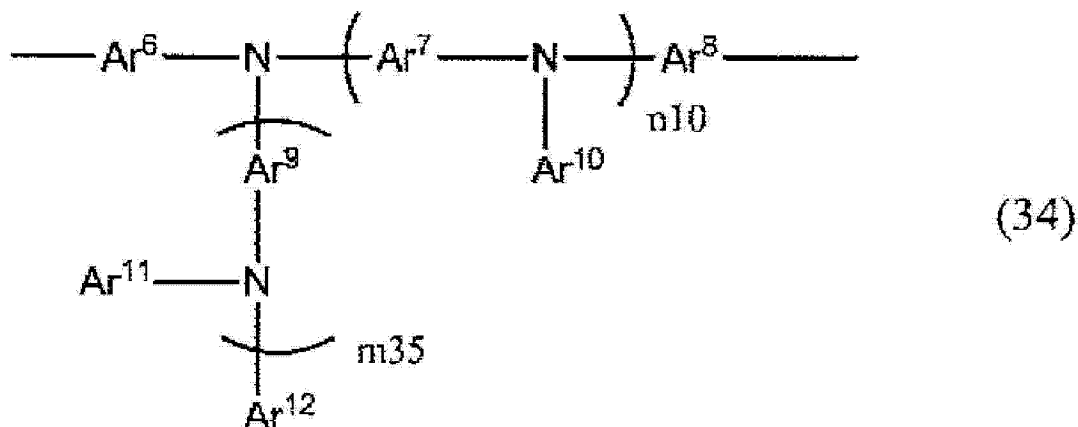


[0460] 从所述离子性聚合物的受电子性及受空穴性中的任一方或双方的观点出发, Ar⁵所示的 2 价的芳香族基优选从式 45 ~ 60、61 ~ 71、77 ~ 80、91、92、93 或 96 所示的环中除去了 2 个氢原子后的 2 价基团, 更优选从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92 或 96 所示的环中除去了 2 个氢原子后的 2 价基团。

[0461] 上述的 2 价的芳香族基可以具有取代基。作为该取代基,可以举出与所述 Q¹相关的说明中例示的取代基同样的取代基。

[0462] 作为式(33)中的 Ar⁵所示的 2 价芳香族胺残基,可以举出例如式(34)所示的基团。

[0463]



[0464] (式(34)中, Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸及 Ar⁹分别独立地表示具有取代基或不具有取代基的亚芳基,或者具有取代基或不具有取代基的 2 价的杂环基, Ar¹⁰、Ar¹¹及 Ar¹²分别独立地表示具有取代基或不具有取代基的芳基,或者具有取代基或不具有取代基的 1 价杂环基, n₁₀ 及 m₃₅ 分别独立地表示 0 或 1。)

[0465] 作为亚芳基、芳基、2 价的杂环基及 1 价杂环基可以具有的取代基, 可以举出例如卤素原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基烷基、芳基烷氧基、芳基烷硫

基、烯基、炔基、芳基烯基、芳基炔基、酰基、酰氧基、酰胺基、酸亚胺基、亚胺残基、取代氨基、取代甲硅烷基、取代甲硅烷氧基、取代甲硅烷基硫基、取代甲硅烷基氨基、氰基、硝基、1 价杂环基、杂芳氧基、杂芳硫基、烷氧基羰基、芳基氧基羰基、芳基烷氧基羰基、杂芳基氧基羰基及羧基等。取代基可以为乙烯基、乙炔基、丁烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酸酯基、甲基丙烯酰胺基、乙烯基醚基、乙烯基氨基、硅醇基、具有小元环（环丙基、环丁基、环氧基、氧杂环丁烷基、二酮基、环硫基等）的基团、内酯基、内酰胺基或含有硅氧烷衍生物结构的基团等交联基。

[0466] n_{10} 为 0 时, Ar^6 中的碳原子与 Ar^8 中的碳原子分别可以直接键合到氮原子, 也可隔着 $-O-$ 及 $-S-$ 等 2 价基团键合到氮原子。

[0467] 作为 Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 所示的芳基及 1 价杂环基, 可列举与上述作为取代基而说明示例时的芳基及 1 价杂环基相同的基团。

[0468] 作为 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 所示的亚芳基, 可以举出从芳香烃中除去了键合于构成芳香环的碳原子上的 2 个氢原子后剩余的原子团。可以举出例如具有苯环的基团、具有稠环的基团、独立的苯环或稠环 2 个以上隔着单键或 2 价的有机基团（例如、亚乙烯基等亚烯基）而键合的基团等。

[0469] 亚芳基的碳原子数优选为 6 ~ 60, 更优选为 7 ~ 48。作为亚芳基的具体例, 可以举出亚苯基、亚联苯基、 $C_1 \sim C_{17}$ 烷氧基亚苯基、 $C_1 \sim C_{17}$ 烷基亚苯基、1- 亚萘基、2- 亚萘基、1- 亚蒎基、2- 亚蒎基、9- 亚蒎基。所述芳基中的氢原子可以被氟原子取代。作为所述氟原子取代芳基, 可以举出例如四氟亚苯基。

[0470] 芳基中, 优选亚苯基、亚联苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基亚苯基、或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基亚苯基。

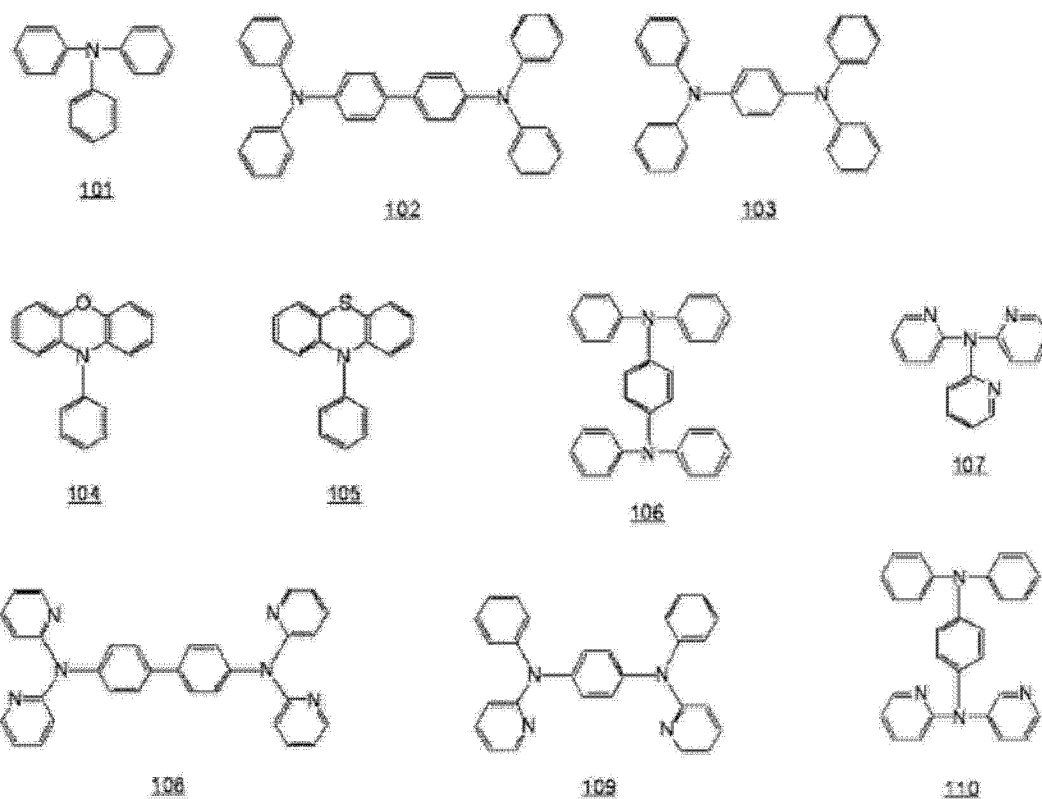
[0471] 作为 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 、 Ar^9 所示的 2 价杂环基, 可以举出从杂环式化合物中除去了 2 个氢原子后剩余的原子团。在此, 杂环式化合物是指在具有环式结构的有机化合物中, 作为构成环的元素不仅仅包含碳原子, 还包含氧原子、硫原子、氮原子、磷原子、硼原子、硅原子、硒原子、碲原子、砷原子等杂原子的有机化合物。2 价的杂环基可以具有取代基。2 价杂环基的碳原子数通常为 4 ~ 60, 优选为 4 ~ 20。予以说明, 2 价杂环基的碳原子数不包含取代基的碳原子数。

[0472] 作为该 2 价杂环基, 可以举出例如噻吩二基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩二基、吡咯二基、呋喃二基、吡啶二基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶二基、哒嗪二基、嘧啶二基、吡嗪二基、三嗪二基、吡咯烷二基、哌啶二基、喹啉二基、异喹啉二基, 其中, 更优选噻吩二基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩二基、吡啶二基及 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶二基。

[0473] 含有 2 价的芳香族胺残基作为结构单元的离子性聚合物还可具有其他的结构单元。作为其他的结构单元, 可以举出例如亚苯基及苊二基等亚芳基等。予以说明, 这些离子性聚合物中, 优选含有交联基。

[0474] 另外, 作为式 (34) 所示的 2 价的芳香族胺残基, 可以例示从下式 101 ~ 110 所示的芳香族胺中除去了 2 个氢原子后的基团。

[0475]



[0476] 式 101 ~ 110 所示的芳香族胺,在能够生成 2 价芳香族胺残基的范围内可以具有取代基。作为该取代基,可以举出与所述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0477] 式 (33) 中, X' 表示具有取代基或不具有取代基的亚氨基、具有取代基或不具有取代基的亚甲基、具有取代基或不具有取代基的亚乙基或亚乙炔基。作为亚氨基、亚甲基、亚乙基或亚乙炔基可以具有的取代基,可以举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、3,7-二甲基辛基及十二烷基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基;苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基、及 9-蒎基等碳原子数 6 ~ 30 的芳基。取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0478] 从离子性聚合物对空气、湿气或热的稳定性的观点出发, X' 优选亚氨基、亚乙基、亚乙炔基。

[0479] 从离子性聚合物的受电子性、受空穴性的观点出发, m_{33} 优选为 1, m_{34} 优选为 0。

[0480] 作为式 (33) 所示的结构单元,从离子性聚合物的受电子性的观点出发,优选为式 (35) 所示的结构单元。

[0481]



[0482] (式 (35) 中, Ar^{13} 表示具有取代基或不具有取代基的吡啶二基、具有取代基或不具有取代基的吡嗪二基、具有取代基或不具有取代基的嘧啶二基、具有取代基或不具有取代基的哒嗪二基、或者具有取代基或不具有取代基的三嗪二基。)

[0483] 作为吡啶二基可具有的取代基,可以举出与所述 Q^1 相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0484] 作为吡嗪二基所具有的取代基,可以举出与所述 Q¹相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0485] 作为嘧啶二基可具有的取代基,可以举出与所述 Q¹相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0486] 作为哒嗪二基可具有的取代基,可以举出与所述 Q¹相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0487] 作为三嗪二基可具有的取代基,可以举出与所述 Q¹相关的说明中例示的取代基同样的取代基。取代基存在多个时,它们可以相同或不同。

[0488] (结构单元的比例)

[0489] 本实施方式的离子性聚合物所含有的式 (13) 所示的结构单元、式 (15) 所示的结构单元、式 (17) 所示的结构单元及式 (20) 所示的结构单元的总比例,从有机 EL 元件的发光效率的观点出发,在除去末端的结构单元之外的该离子性聚合物中含有的全部结构单元中,更优选为 30 ~ 100mol%。

[0490] (末端的结构单元)

[0491] 予以说明,作为本实施方式的离子性聚合物的末端的结构单元(末端基),可以举出例如氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、3,7-二甲基辛氧基、十二烷氧基、甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、己硫基、环己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基、十二烷硫基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、异丙氧基苯基、丁氧基苯基、异丁氧基苯基、仲丁氧基苯基、叔丁氧基苯基、戊氧基苯基、己氧基苯基、环己氧基苯基、庚氧基苯基、辛氧基苯基、2-乙基己氧基苯基、壬氧基苯基、癸氧基苯基、3,7-二甲基辛氧基苯基、十二烷氧基苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、丙基苯基、~~苯基~~、甲基乙基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、异丁基苯基、叔丁基苯基、戊基苯基、异戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基、甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基、二丙基氨基、异丙基氨基、二异丙基氨基、丁基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、戊基氨基、己基氨基、环己基氨基、庚基氨基、辛基氨基、2-乙基己基氨基、壬基氨基、癸基氨基、3,7-二甲基辛基氨基、十二烷基氨基、环戊基氨基、二环戊基氨基、环己基氨基、二环己基氨基、二(三氟甲基)氨基、苯基氨基、二苯基氨基、(C₁~C₁₂烷氧基苯基)氨基、二(C₁~C₁₂烷氧基苯基)氨基、二(C₁~C₁₂烷基苯基)氨基、1-萘基氨基、2-萘基氨基、五氟苯基氨基、吡啶基氨基、哒嗪基氨基、嘧啶基氨基、吡嗪基氨基、三嗪基氨基、(苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、(C₁~C₁₂烷氧基苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、(C₁~C₁₂烷基苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、二(C₁~C₁₂烷氧基苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、二(C₁~C₁₂烷基苯基-C₁~C₁₂烷基)氨基、1-萘基-C₁~C₁₂烷基氨基、2-萘基-C₁~C₁₂烷基氨基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、异丙基二甲基甲硅烷基、异丙基二乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基、庚基二甲基甲硅烷基、辛基二甲基甲硅烷基、2-乙基己基二甲基甲硅烷基、壬基二甲基甲硅烷基、癸基二甲基甲硅烷基、3,7-二甲基辛基二甲基甲硅烷基、十二烷基二甲基甲硅

烷基、(苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、($C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、($C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、(1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、(2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、(苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三(对二甲苯基)甲硅烷基、三苄基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩基、吡咯基、呋喃基、吡啶基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基、异喹啉基、羟基、巯基、氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。所述末端的结构单元存在多个时,它们可以相同或不同。

[0492] - 离子性聚合物的特性 -

[0493] 本实施方式的离子性聚合物优选共轭化合物。离子性聚合物为共轭化合物,是指该离子性聚合物在主链中包含多重键(例如双键、三键),或者氮原子、氧原子等具有的非共用电子对夹着一个单键而连在一起的区域。离子性聚合物为共轭化合物时,从共轭化合物的电子输送性的观点出发,{(多重键或非共用电子对夹着1个的单键而连在一起的区域中含有的主链上的原子数)/(主链上的总原子数)} $\times 100\%$ 计算得到的优选为50%以上,更优选60%以上,更优选70%以上,更优选80%以上,进一步优选90%以上。

[0494] 另外,本实施方式的离子性聚合物优选高分子化合物,更优选为共轭高分子化合物。在此,高分子化合物是指聚苯乙烯换算的数均分子量为 1×10^3 以上的化合物。另外,本发明中使用的离子性聚合物为共轭高分子化合物是指,该离子性聚合物为共轭化合物且高分子化合物。

[0495] 从基于本实施方式的离子性聚合物的涂布的成膜性的观点出发,离子性聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量优选为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$,更优选为 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$,再更优选为 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$,进一步优选为 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ 。另外,从离子性聚合物的纯度的观点出发,聚苯乙烯换算的重均分子量优选为 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^7$,更优选为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$,进一步优选为 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 。另外,从离子性聚合物的溶解性的观点出发,聚苯乙烯换算的数均分子量优选为 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$,更优选为 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$,再更优选为 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ 。离子性聚合物的聚苯乙烯换算的数均分子量及重均分子量可使用例如凝胶渗透色谱法(GPC)求得。

[0496] 从实施方式的离子性聚合物的纯度的观点出发,除去末端结构单元的离子性聚合物中含有的总结构单元的数(即聚合度)优选为1以上20以下,更优选为1以上10以下,更优选为1以上5以下。

[0497] 从本实施方式的离子性聚合物的受电子性、受空穴性的观点出发,离子性聚合物的最低未占分子轨道(LUMO)的轨道能量优选为-5.0eV以上-2.0eV以下,更优选为-4.5eV以上-2.0eV以下。另外,基于同样的观点,离子性聚合物的最高占有分子轨道(HOMO)的轨道能量优选为-6.0eV以上-3.0eV以下,更优选为-5.5eV以上-3.0eV以下。其中,HOMO的轨道能量比LUMO的轨道能量低。

[0498] 予以说明,离子性聚合物的最高占有分子轨道(HOMO)的轨道能量通过测定离子性聚合物的电离势,将得到的电离势作为该轨道能量而求得。另一方面,离子性聚合物的最低未占分子轨道(LUMO)的轨道能量通过求出HOMO与LUMO的能量差,将该值与上述测定的电离势之和作为该轨道能量而求得。电离势的测定使用光电子分光装置。另外,HOMO与LUMO的能量差使用紫外·可见·近红外分光光度计测定离子性聚合物的吸收光谱,通过其

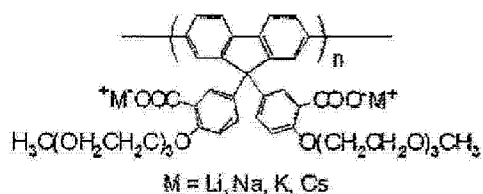
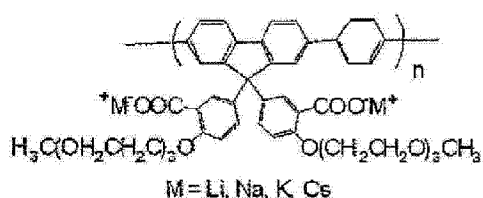
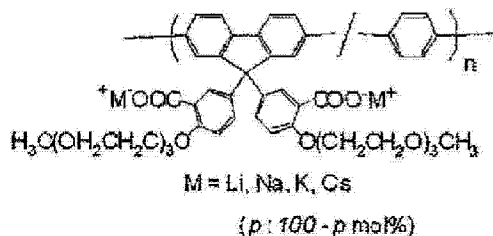
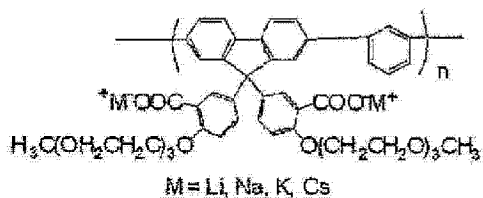
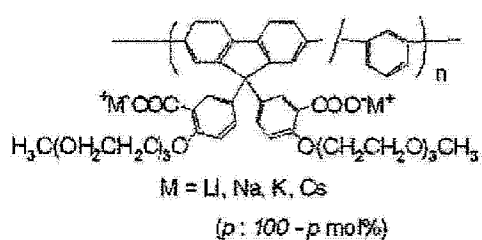
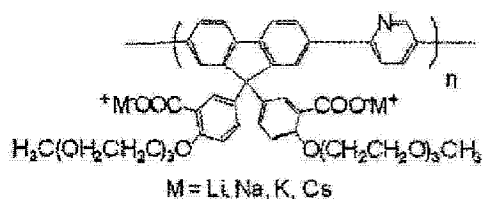
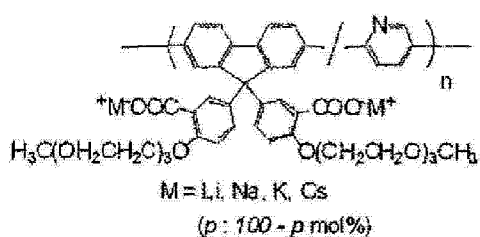
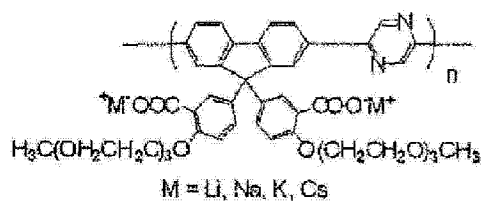
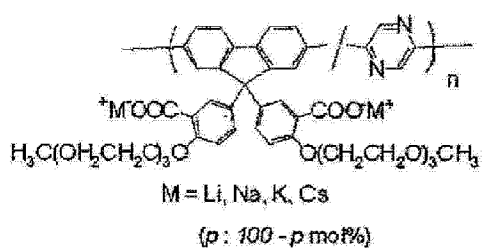
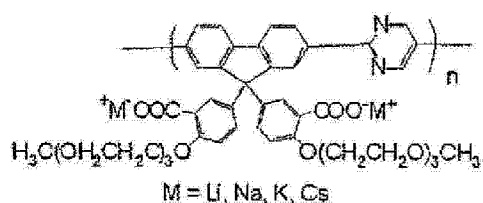
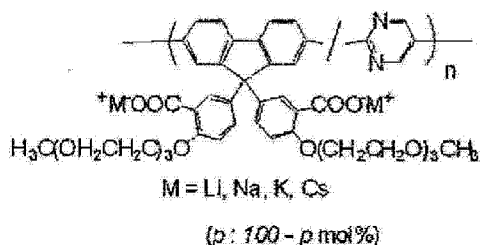
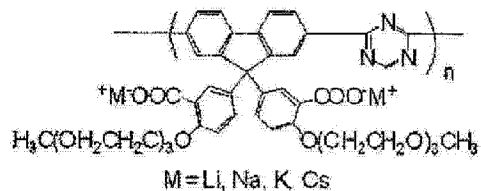
吸收末端求得。

[0499] 本实施方式的由离子性聚合物构成的聚合物在电场发光元件中使用时,优选实质上是非发光性。在此,所述聚合物实质上为非发光性是指以下所述的意思。首先,制作具有含所述聚合物的层的电场发光元件 A。另一方面,制作不具有含聚合物的层的电场发光元件 2。电场发光元件 A 具有含所述聚合物的层,仅在电场发光元件 2 不具有含聚合物的层的方面,电场发光元件 A 与电场发光元件 2 不同。接着,向电场发光元件 A 及电场发光元件 2 施加 10V 的顺向电压测定发光光谱。求出针对电场发光元件 2 得到的发光光谱中具有最大峰值的波长 λ 。以波长 λ 的发光强度为 1,将针对电场发光元件 2 得到的发光光谱标准化,对波长进行积分计算标准化发光量 S_0 。另一方面,以波长 λ 的发光强度为 1,将针对电场发光元件 A 得到的发光光谱也进行标准化,对波长进行积分计算标准化发光量 S。以 $(S-S_0)/S_0 \times 100\%$ 计算的值为 30% 以下时,即,与不具有含聚合物的层的电场发光元件 2 的标准化发光量相比,具有含聚合物的层的电场发光元件 A 的标准化发光量的增加份为 30% 以下时,使用的聚合物实质上为非发光性的。本实施方式的聚合物以 $(S-S_0)/S_0 \times 100$ 计算的值优选为 15% 以下,更优选为 10% 以下。

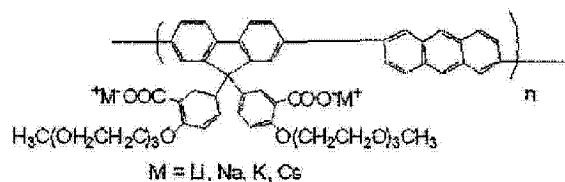
[0500] 作为含有所述式 (1) 所示的基团及所述式 (3) 所示的基团的离子性聚合物,可以举出例如仅仅包含式 (23) 所示基团的离子性聚合物,包含选自式 (23) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去了 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物,仅仅包含式 (24) 所示的基团的离子性聚合物,包含选自式 (24) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去了 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物,仅仅包含式 (25) 所示的基团的离子性聚合物、包含选自式 (25) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示基团中除去了 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物,仅仅包含式 (29) 所示的基团的离子性聚合物、包含选自式 (29) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去了 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物、仅仅包含式 (30) 所示的基团的离子性聚合物,以及包含选自式 (30) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物。

[0501] 作为含有所述式 (1) 所示的基团及所述式 (3) 所示的基团的离子性聚合物,可以举出例如以下的高分子化合物。这些中,2 种结构单元被斜线“/”区隔开的式子所示的高分子化合物中,左侧的结构单元的比例为 Pmol%、右侧的结构单元的比例为 (100-P)mol%,这些结构单元呈随机排列。予以说明,以下的式中,n 表示聚合度。

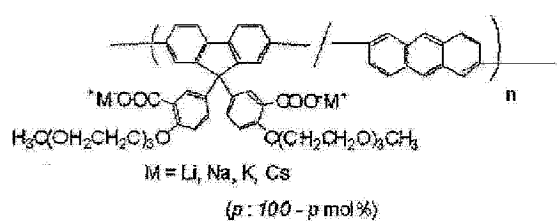
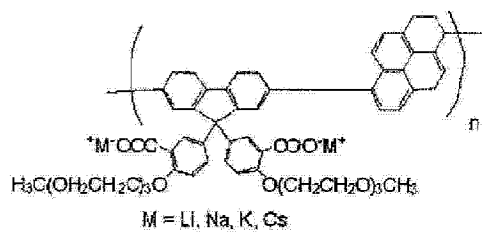
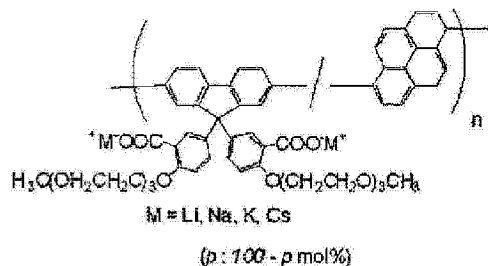
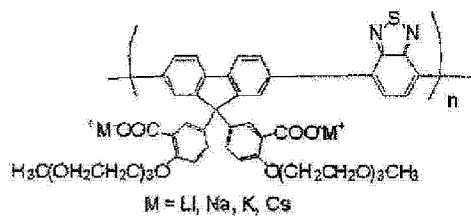
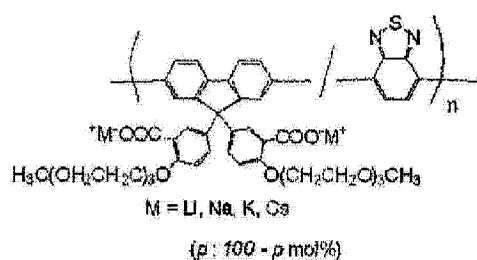
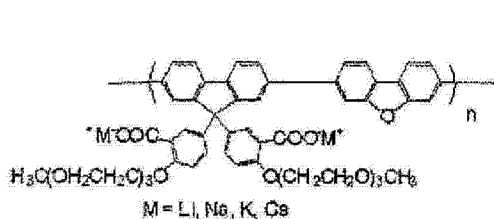
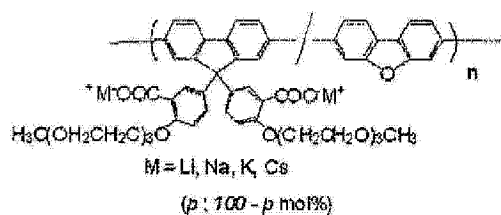
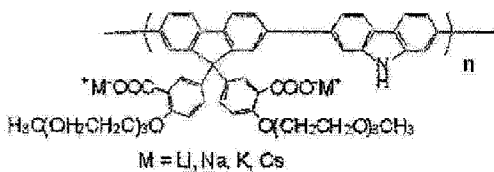
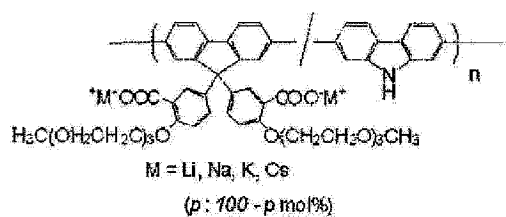
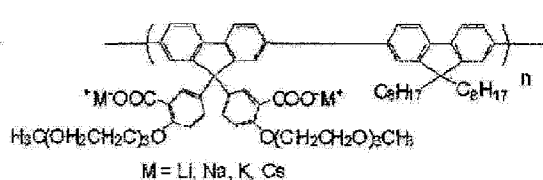
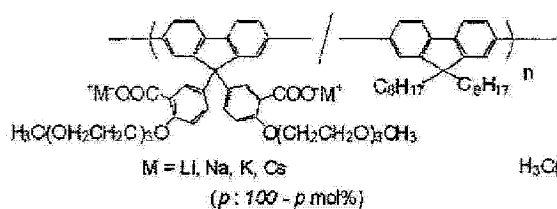
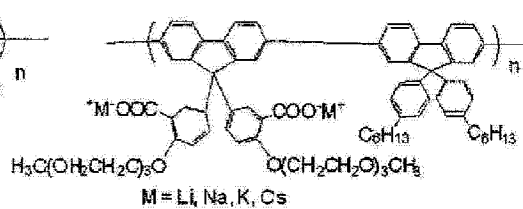
[0502]



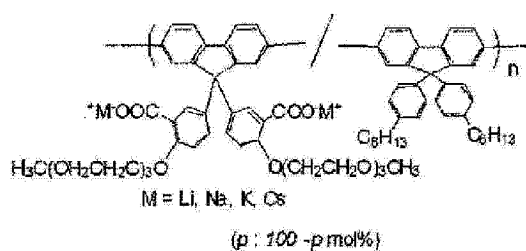
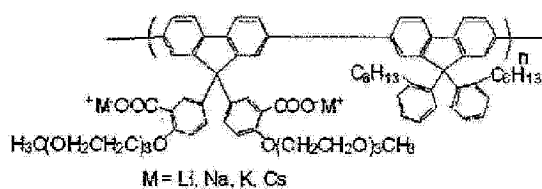
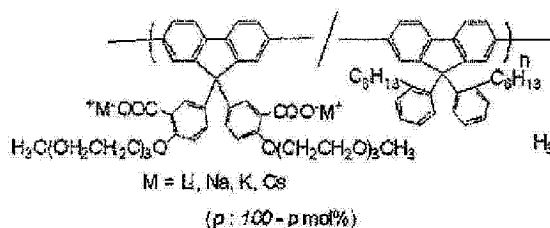
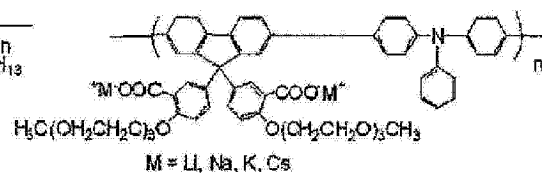
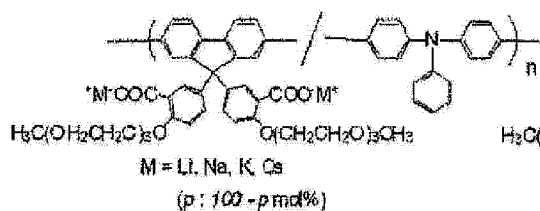
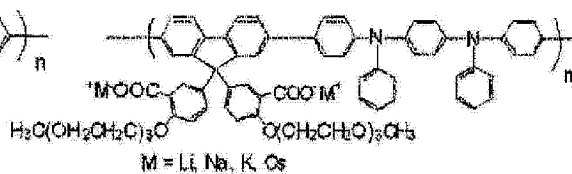
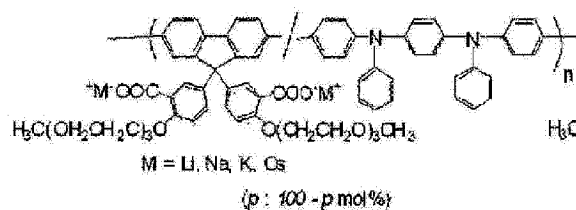
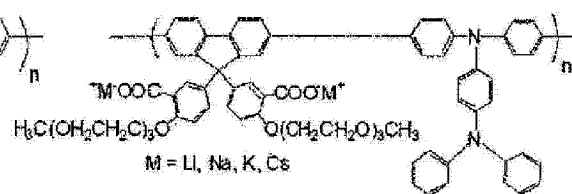
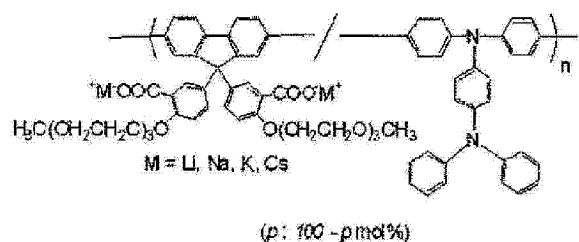
[0503]



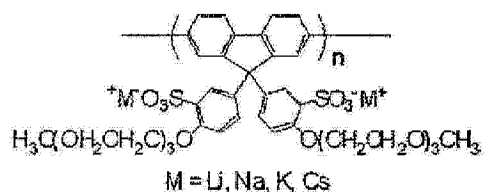
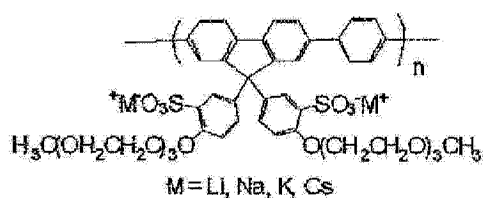
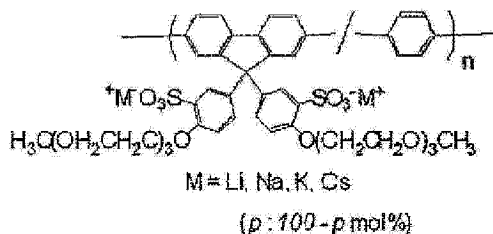
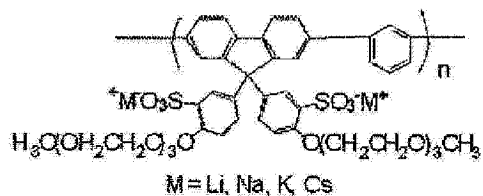
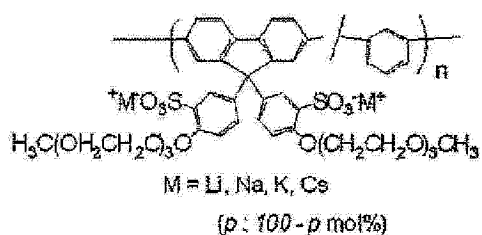
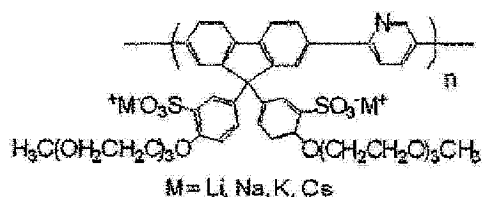
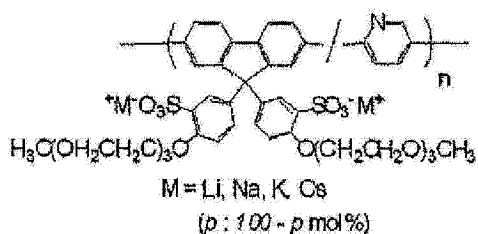
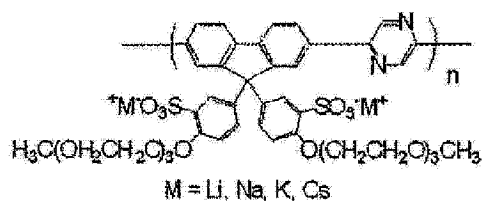
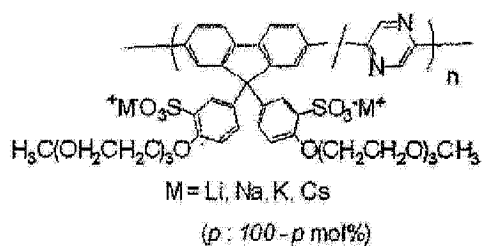
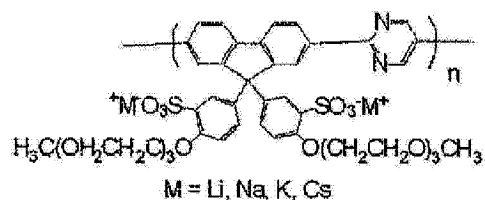
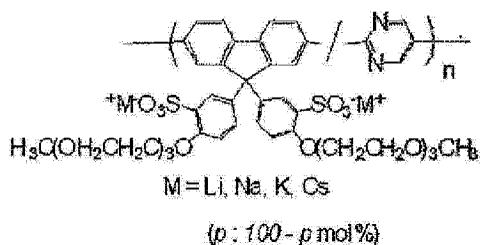
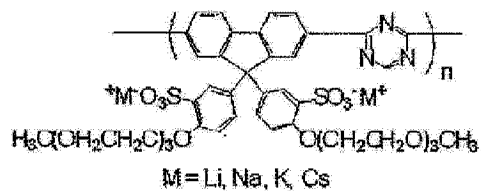
72



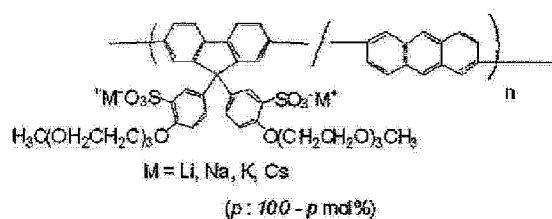
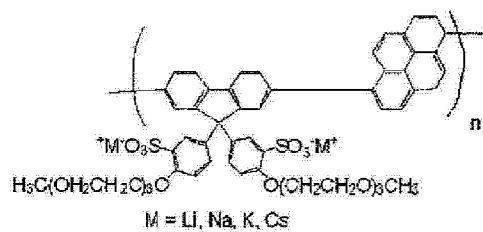
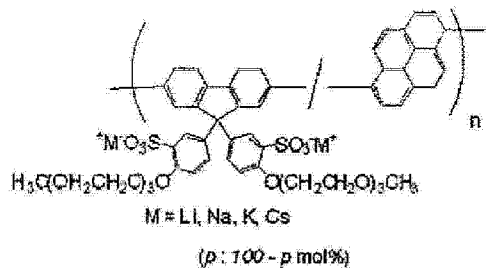
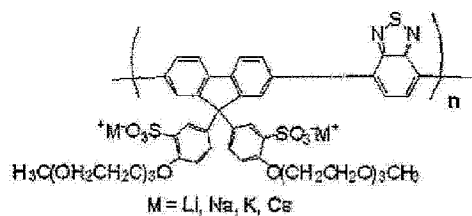
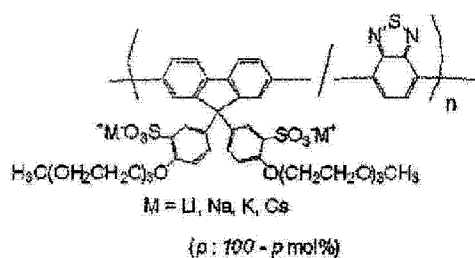
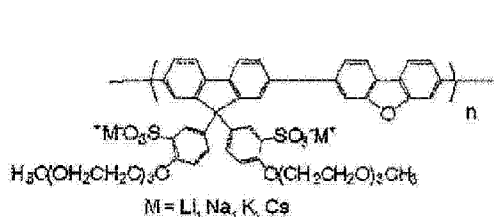
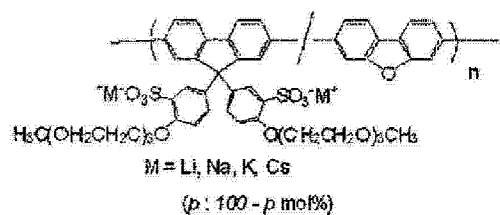
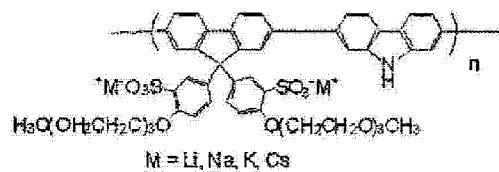
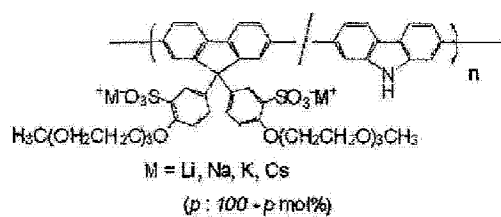
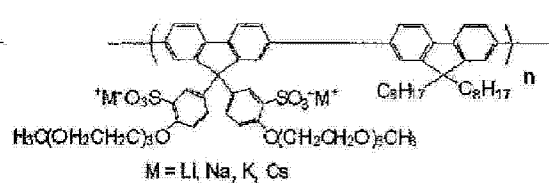
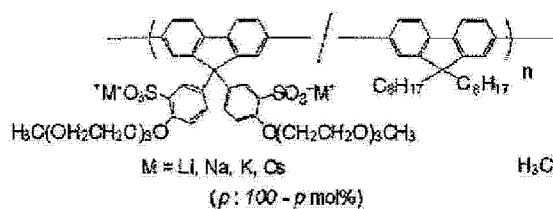
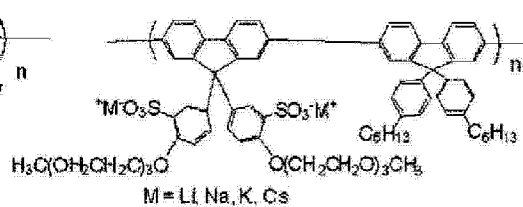
[0505]



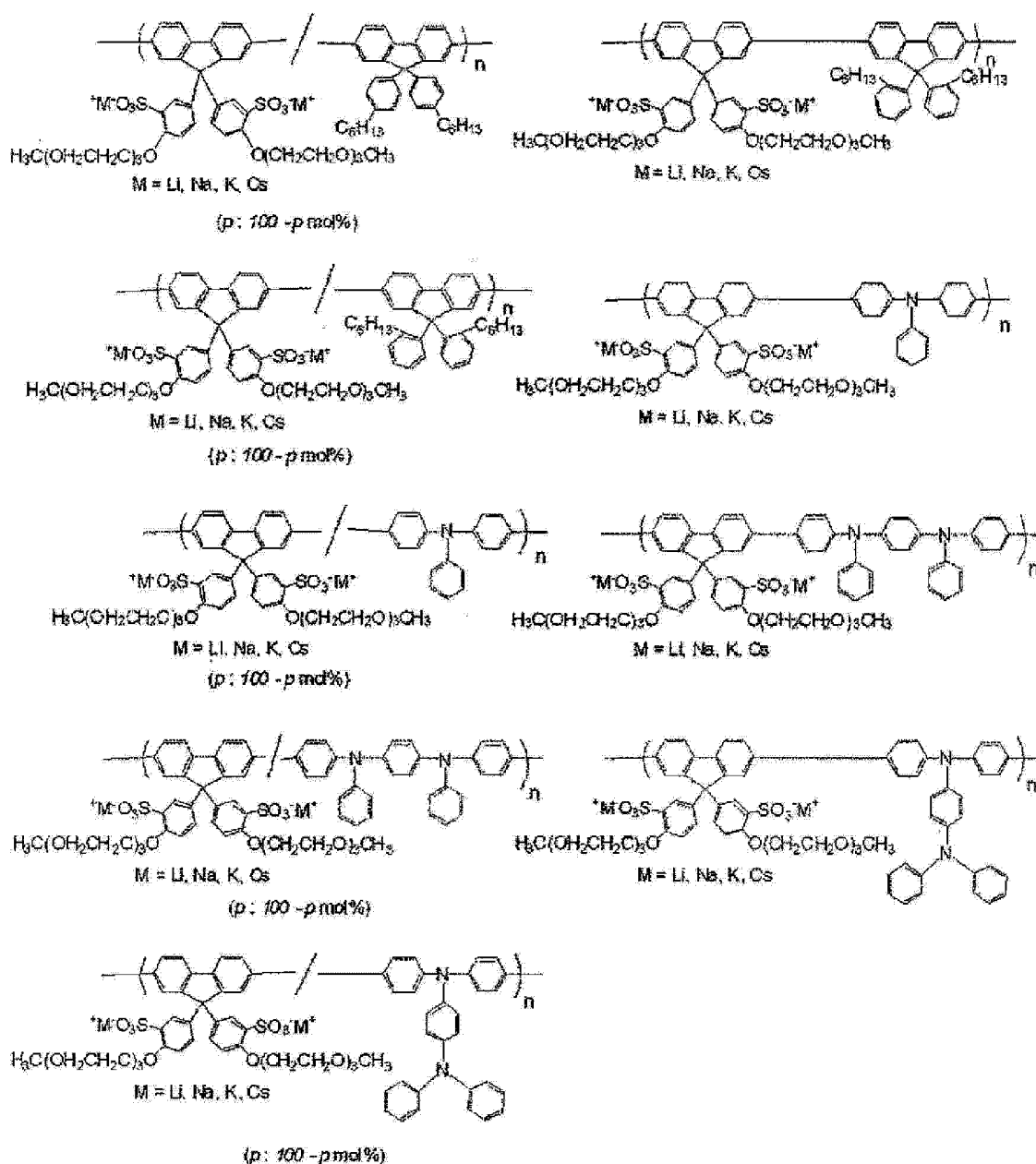
[0506]



[0507]



[0509]



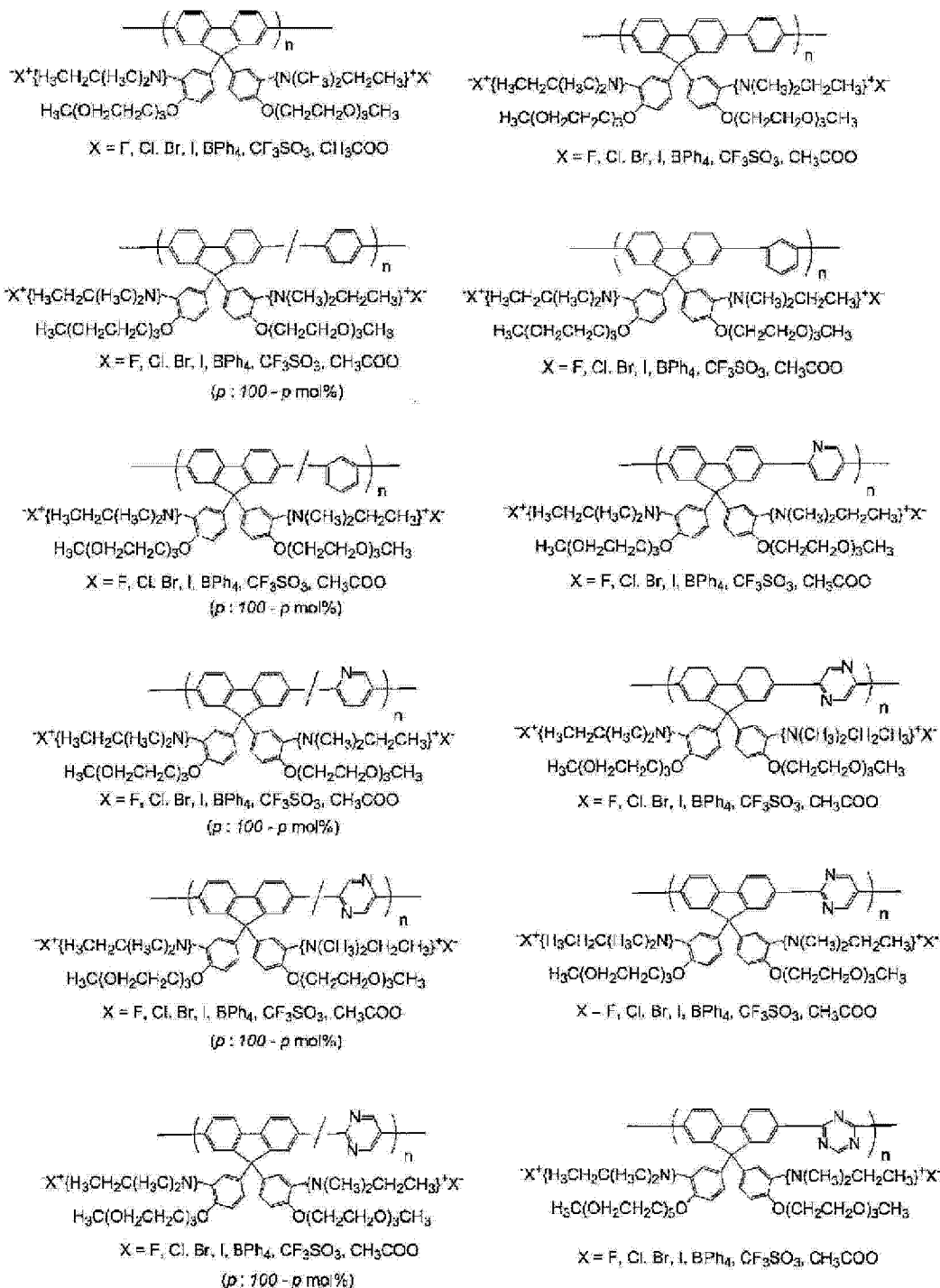
[0510] (式中, P 表示 15 ~ 100 的数。)

[0511] 作为包含式 (2) 所示的基团及所述式 (3) 所示的基团的离子性聚合物, 可以举出例如仅仅包含式 (26) 所示基团的离子性聚合物, 包含选自式 (26) 所示基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去了 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物, 仅仅包含式 (27) 所示基团的离子性聚合物, 包含选自式 (27) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去了 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物, 仅仅包含式 (28) 所示的基团的离子性聚合物, 包含选自式 (28) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去了 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物, 仅仅包含式 (31) 所示的基团的离子性聚合物、包含选自式 (31) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去了 2 个氢原子后的基团中的 1 种以上基团的离子性聚合物, 仅仅包含式 (32) 所示的基团的离子性聚合物, 及包含选自从式 (32) 所示的基团及从式 45 ~ 50、59、60、77、80、91、92、96、101 ~ 110 所示的基团中除去了 2 个氢原子后的基

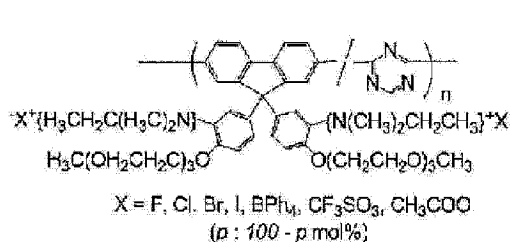
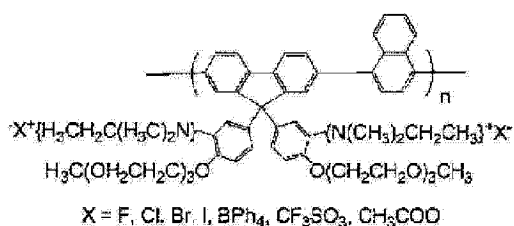
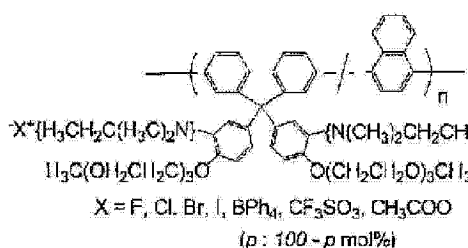
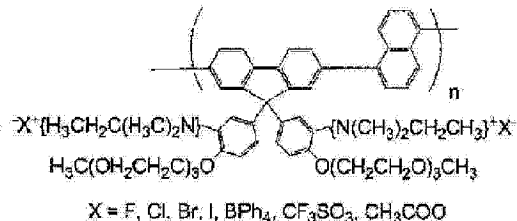
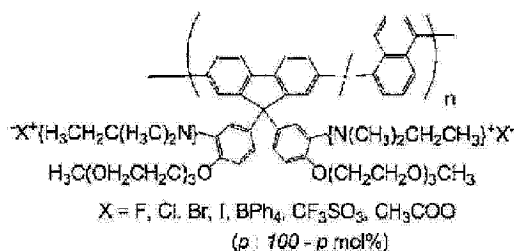
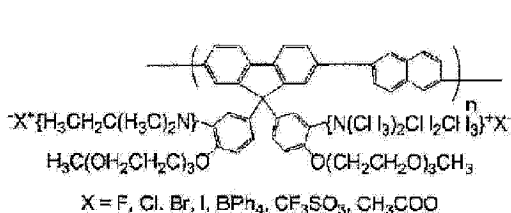
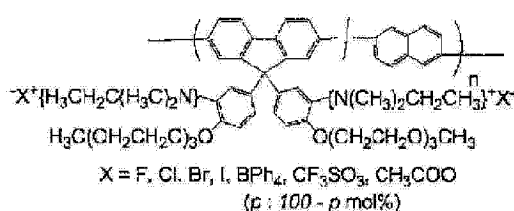
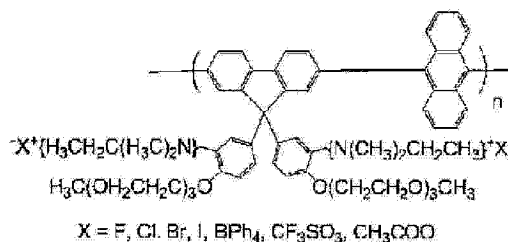
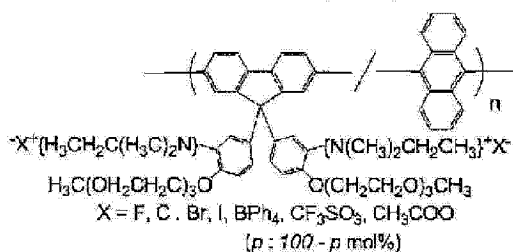
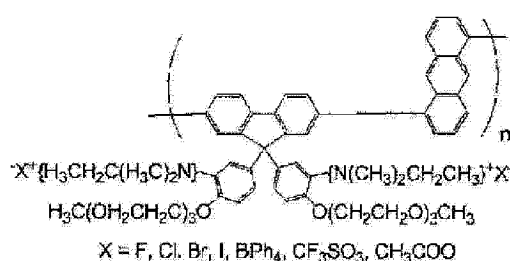
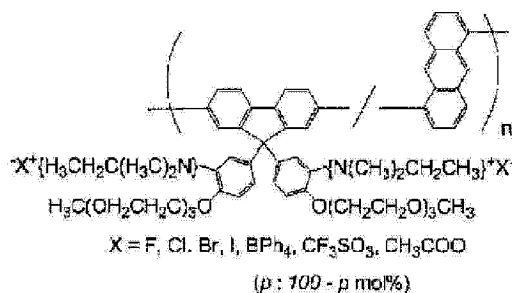
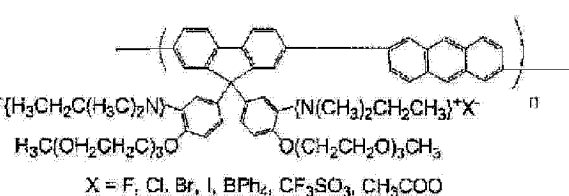
团中的 1 种以上基团的离子性聚合物。

[0512] 作为包含式 (2) 所示的基团及式 (3) 所示的基团的离子性聚合物, 可以举出例如以下的高分子化合物。这些中, 2 种结构单元用斜线“/”区隔开的式子所示的高分子化合物中, 左侧的结构单元的比例为 Pmol%、右侧的结构单元的比例为 (100-P)mol%, 这些结构单元呈随机排列。予以说明, 以下的式中, n 表示聚合度。

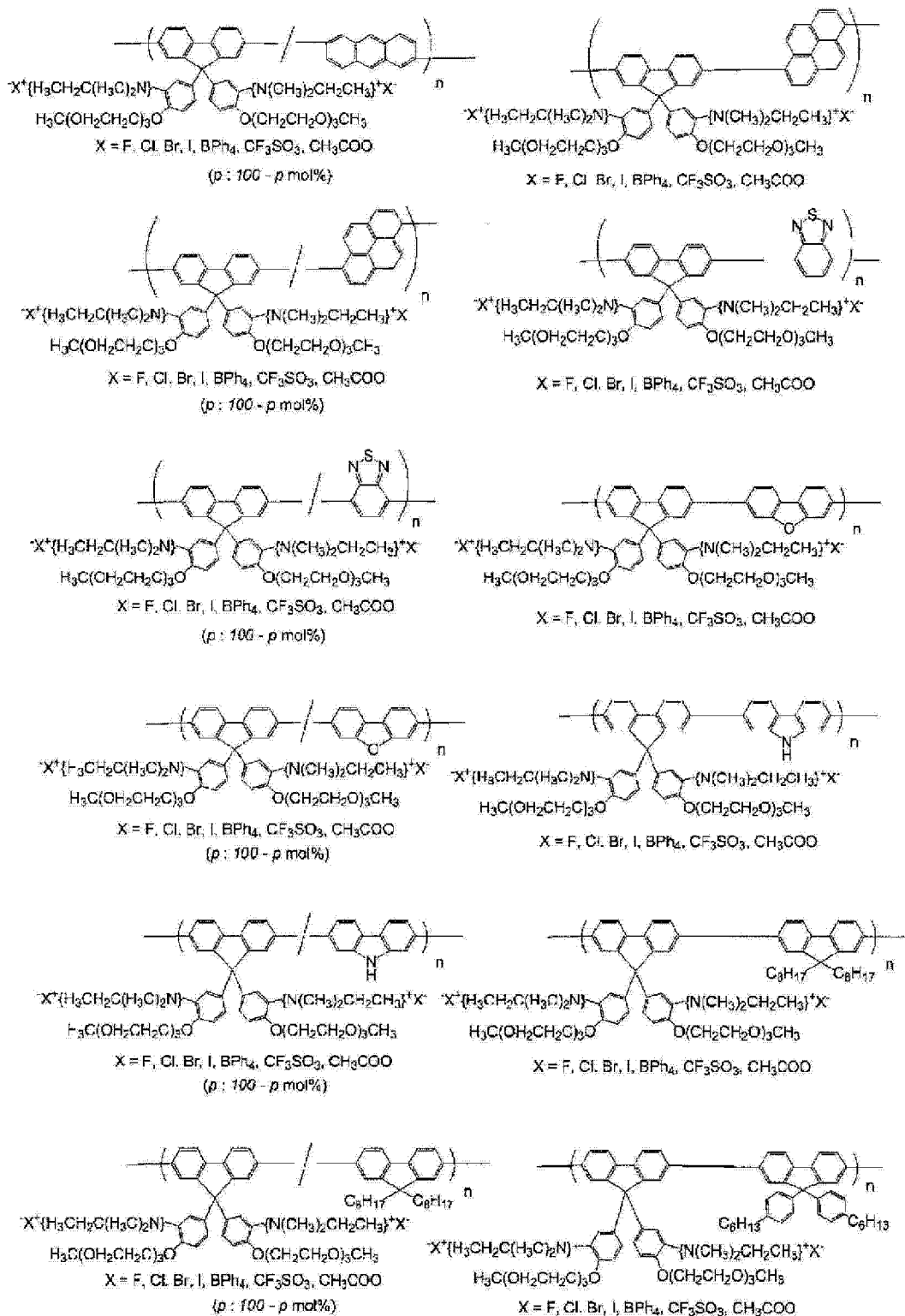
[0513]



[0514]



[0515]



[0516]



[0517] (式中, p 表示 15 ~ 100 的数。)

[0518] - 离子性聚合物的制造方法 -

[0519] 接着,对制造本实施方式的离子性聚合物的方法进行说明。作为用于制造本发明中使用的离子性聚合物的适合的方法,可以选择使用例如以下述式 (36) 所示的化合物作必须原料而含有,并使其缩聚的方法。其中,作为式 (36) 所示的化合物,优选使用 $-A_a-$ 为式 (13) 所示的结构单元的化合物、 $-A_a-$ 为式 (15) 所示的结构单元的化合物、 $-A_a-$ 为式 (17) 所示的结构单元的化合物及 $-A_a-$ 为式 (20) 所示的结构单元的化合物中至少一种。

[0520] $Y^4-A_a-Y^5$ (36)

[0521] (式 (36) 中, A_a 表示含有选自式 (1) 所示的基团及式 (2) 所示的基团中的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元, Y^4 及 Y^5 分别独立地表示参与缩聚的基团。)

[0522] 另外,使本实施方式中的离子性聚合物中含有式(36)中 $-A_a-$ 所示的结构单元的同时也含有 $-A_a-$ 以外的其他结构单元时,使用成为 $-A_a-$ 以外的其他结构单元的具有2个与缩聚相关的取代基的化合物,使其与式(36)所示的化合物同时共存并进行缩聚即可。

[0523] 作为含有上述其他结构单元而使用的具有2个可缩聚的取代基的化合物,可以例示式(37)所示的化合物。由此,通过除了使式(36)所示的化合物($Y^4-A_a-Y^5$ 所示的化合物)之外还使式(37)所示的化合物缩聚,可制造还具有 $-A_b-$ 所示的结构单元的离子性聚合物。

[0524] $Y^6-A_b-Y^7$ (37)

[0525] (式(37)中, A_b 为式(33)所示的结构单元或式(35)所示的结构单元, Y^6 及 Y^7 分别独立地表示参与缩聚的基团。)

[0526] 作为该参与缩聚的基团(Y^4 、 Y^5 、 Y^6 及 Y^7),可以举出例如氢原子、卤素原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基、芳基烷基磺酸酯基、硼酸酯残基、硫甲基、磷甲基、磷酸酯甲基、单卤化甲基、 $-B(OH)_2$ 、甲酰基、氰基及乙烯基等。

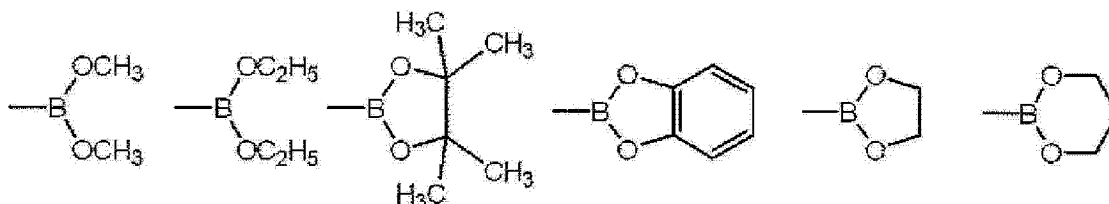
[0527] 作为可以选择作为该参与缩聚的基团的卤素原子,可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0528] 另外,作为可以选择作为参与缩聚的基团的烷基磺酸酯基,可以例示甲烷磺酸酯基、乙烷磺酸酯基及三氟甲烷磺酸酯基,作为芳基磺酸酯基,可以例示苯磺酸酯基及对甲苯磺酸酯基。

[0529] 作为可以选择作为参与缩聚的基团的芳基烷基磺酸酯基,可以例示苄基磺酸酯基。

[0530] 另外,作为可以选择作为参与缩聚的基团的硼酸酯残基,可以例示如下式所示的基团。

[0531]



[0532] 进而,作为可以选择作为与所述缩聚相关的基团的硫甲基,可以例示下式:

[0533] $-CH_2S^+Me_2E^-$ 、或 $-CH_2S^+Ph_2E^-$

[0534] (式中,E表示卤素原子。Ph表示苯基,以下同。)所示的基团。

[0535] 另外,作为可以选择作为与所述缩聚相关的基团的磷甲基,可以例示下式:

[0536] $-CH_2P^+Ph_3E^-$

[0537] (式中,E表示卤素原子)所示的基团。

[0538] 另外,作为可以选择与所述缩聚相关的基团的磷酸酯甲基,可以例示下式:

[0539] $-CH_2PO(OR^d)_2$

[0540] (式中, R^d 表示烷基、芳基、或芳基烷基)所示的基团。

[0541] 进而,作为可以选择作为与所述缩聚相关的基团的单卤化甲基,可以例示氟化甲基、氯化甲基、溴化甲基、及碘化甲基。

[0542] 作为参与缩聚的基团而优选的基团,根据聚合反应的种类的不同而不同。例如,在Yamamoto偶联反应等使用0价镍络合物时,优选卤素原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基、

或芳基烷基磺酸酯基。另外,在 Suzuki 偶联反应等使用镍催化剂或钯催化剂时,优选烷基磺酸酯基、卤素原子、硼酸酯残基、或 $-B(OH)_2$ 等。使用氧化剂或进行电化学的氧化聚合时,优选氢原子。

[0543] 制造本实施方式离子性聚合物时,可采用例如将具有多个参与缩聚的基团的所述通式 (36) 或 (37) 所示的化合物(单体)根据需要溶解于有机溶剂中,使用碱或适当的催化剂,在有机溶剂的融点以上沸点以下的温度下反应的聚合反应。作为此类聚合方法,可以采用例如、“オルガニツ クリアクションズ (OrganicReactions)”,第 14 卷,270-490 页,ジョンワイリーアンドサンズ (JohnWiley&Sons, Inc.),1965 年、“オルガニツクシンセシス (OrganicSyntheses)”,コレクティブ第 6 卷 (CollectiveVolumeVI),407-411 页,ジョンワイリーアンドサンズ (JohnWiley&Sons, Inc.),1988 年、ケミカルレビュー (Chem. Rev.),第 95 卷,2457 页 (1995 年)、ジャーナルオブオルガノメタリツクケミストリー (J. Organomet. Chem.),第 576 卷,147 页 (1999 年)、マクロモレキュラーケミストリーマクロモレキュラーシンポジウム (Macromol. Chem., Macromol. Symp.),第 12 卷,229 页 (1987 年) 中记载的公知的方法。

[0544] 另外,在制造离子性聚合物时,可根据参与缩聚的基团,采用已知的缩聚反应。作为此类聚合方法,可以举出例如将所述单体利用 Suzuki 偶联反应进行聚合的方法、利用 Grignard 反应进行聚合的方法、利用 Ni (0) 络合物进行聚合的方法、利用 $FeCl_3$ 等氧化剂进行聚合的方法、电化学地进行氧化聚合的方法、以及基于具有适当的脱离基的中间体高分子的分解来进行的方法。此类聚合反应中,利用 Suzuki 偶联反应进行聚合的方法、利用 Grignard 反应进行聚合的方法、或利用镍零价络合物进行聚合的方法,从容易控制得到的离子性聚合物的结构的方面优选。

[0545] 本实施方式的离子性聚合物的优选制造方法的一个方案为,作为参与缩聚的基团,可以使用具有选自卤素原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基及芳基烷基磺酸酯基中的基团的原料单体,在镍零价络合物的存在下进行缩聚,制造离子性聚合物的方法。作为使用于此类方法的原料单体,可以举出例如二卤化物、双(烷基磺酸酯)化合物、双(芳基磺酸酯)化合物、双(芳基烷基磺酸酯)化合物、卤素-烷基磺酸酯化合物、卤素-芳基磺酸酯化合物、卤素-芳基烷基磺酸酯化合物、烷基磺酸酯-芳基磺酸酯化合物、烷基磺酸酯-芳基烷基磺酸酯化合物及芳基磺酸酯-芳基烷基磺酸酯化合物。

[0546] 作为离子性聚合物的优选制造方法的另一方案为下述的方法:使用具有选自卤素原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基、芳基烷基磺酸酯基、 $-B(OH)_2$ 及硼酸酯残基中的基团作为参与缩聚的基团,并且全原料单体所具有的卤素原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基及芳基烷基磺酸酯基的总 mol 数 (J) 与 $-B(OH)_2$ 及硼酸酯残基的总 mol 数 (K) 之比实质上为 1 (通常 K/J 为 0.7 ~ 1.2 的范围) 的原料单体,在镍催化剂或钯催化剂的存在下进行缩聚,制造离子性聚合物的方法。

[0547] 作为有机溶剂,根据使用的化合物、反应的不同而不同,通常为了抑制副反应,优选使用充分实施了脱氧处理的有机溶剂。在制造离子性聚合物时,优选使用此类有机溶剂在非活性气氛下使反应进行。另外,有机溶剂中,优选与所述脱氧处理同样地进行脱水处理。不过,并不限定于 Suzuki 偶联反应等与水的 2 相系中反应的情况。

[0548] 作为此类的有机溶剂,可以例示戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷等饱和烃;苯、甲

苯、乙基苯、二甲苯等不饱和烃；四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯丁烷、溴丁烷、氯戊烷、溴戊烷、氯己烷、溴己烷、氯环己烷、溴环己烷等卤代饱和烃；氯苯、二氯苯、三氯苯等卤代不饱和烃；甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇等醇类；甲酸、乙酸、丙酸等羧酸类；二甲基醚、二乙基醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷等醚类；三甲基胺、三乙基胺、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、吡啶等胺类；N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N, N- 二乙基乙酰胺、N- 甲基吗啉氧化物等酰胺类。这些有机溶剂可单独使用 1 种，也可混合使用 2 种以上。另外，此类有机溶剂中，从反应性的观点出发，更优选醚类，进一步优选四氢呋喃或二乙基醚，从反应速度的观点出发，有机溶剂优选甲苯或二甲苯。

[0549] 在制造所述离子性聚合物时，为了使原料单体反应，优选添加碱或适当的催化剂。此类碱或催化剂根据采用的聚合方法等选择即可。作为此类碱或催化剂，优选充分地溶解于反应所使用的溶剂中。另外，作为混合碱或催化剂的方法，可以例示例如将反应液在氩、氮等非活性气氛下进行搅拌的同时缓慢地添加碱或催化剂的溶液，或缓慢地在碱或催化剂的溶液中添加反应液的方法。

[0550] 本实施方式的离子性聚合物中，聚合活性基原样残留在末端基，则可能所得到的发光元件的发光特性、寿命特性差，因此，末端基也可用稳定基团进行保护。由此，用稳定基团保护末端基时，离子性聚合物为共轭化合物时，优选具有与该离子性聚合物的主链的共轭结构连续的共轭键。作为此类结构，可以举出例如隔着碳-碳键结合与芳基或杂环基结合的结构。作为此类保护末端基的稳定基团，可以举出例如日本特开平 9-45478 号公报中化 10 的结构式所示的 1 价芳香族化合物基等取代基。

[0551] 作为制造包含式 (1) 所示的结构单元的离子性聚合物的其他优选的方法，可以举出例如在第 1 工序中使不具有阳离子的离子性聚合物聚合，在第 2 工序中由该离子性聚合物制造含有阳离子的离子性聚合物的方法。作为第 1 工序中对不具有阳离子的离子性聚合物进行聚合的方法，可以举出上述缩聚反应。作为第 2 工序的反应，可以举出例如基于金属氢氧化物、烷基氢氧化铵等进行的水解反应。

[0552] 作为制造含有式 (2) 所示的基团的离子性聚合物的其他的优选方法，可以举出例如第 1 工序使不具有离子的聚合物进行聚合，在第 2 工序中由该离子性聚合物制造含有离子的离子性聚合物的方法。作为第 1 工序的使不具有离子的离子性聚合物进行聚合的方法，可以举出上述缩聚反应。作为第 2 工序的反应，可以举出例如使用卤代烷基的胺的季铵氯化反应、及基于 SbF_5 的卤素夺取反应。

[0553] 本实施方式的离子性聚合物由于电荷的注入性、输送性优良，因而可获得以高亮度发光的元件。

[0554] 作为形成含有离子性聚合物的层的方法，可以举出例如使用含有离子性聚合物的溶液进行成膜的方法。

[0555] 作为由此类溶液进行成膜中使用的溶剂，除水之外，优选醇类、醚类、酯类、腈化合物类、硝基化合物类、卤代烷基类、卤代芳基类、硫醇类、硫醚类、亚砷类、硫酮类、酰胺类、羧酸类等溶剂中溶解度参数为 9.3 以上的溶剂。作为该溶剂的例（各括弧内的值表示各溶剂的溶解度参数的值），可以举出甲醇 (12.9)、乙醇 (11.2)、2- 丙醇 (11.5)、1- 丁醇 (9.9)、叔丁醇 (10.5)、乙腈 (11.8)、1,2- 乙二醇 (14.7)、N, N- 二甲基甲酰胺 (11.5)、二甲基亚砷 (12.8)、乙酸 (12.4)、硝基苯 (11.1)、硝基甲烷 (11.0)、1,2- 二氯乙烷 (9.7)、二氯甲烷

(9.6)、氯苯(9.6)、溴苯(9.9)、二噁烷(9.8)、碳酸丙烯酯(13.3)、吡啶(10.4)、二硫化碳(10.0)、及这些溶剂的混合溶剂。

[0556] 在此,对于混合2种溶剂(设为溶剂1及溶剂2)而成的混合溶剂而言,该混合溶剂的溶解度参数(δ_m)利用 $\delta_m = \delta_1 \times \phi_1 + \delta_2 \times \phi_2$ 求出(δ_1 为溶剂1的溶解度参数、 ϕ_1 为溶剂1的体积分率、 δ_2 为溶剂2的溶解度参数、 ϕ_2 为溶剂2的体积分率。)

[0557] 电子注入层的厚度随着使用的离子性聚合物的不同而最适值不同,以驱动电压与发光效率成为最适度的值的方式进行选择即可,优选为不发生针孔的厚度。从减小元件的驱动电压的观点出发,膜厚优选为1nm~1 μ m,更优选为2nm~500nm,进一步优选为2nm~200nm。从保护发光层的观点出发,该厚度优选为5nm~1 μ m。

[0558] < 阴极 >

[0559] 作为阴极的材料,优选功函数小、容易向发光层注入电子、电传导度高的材料。另外,顶部发射型的有机EL元件中,为了将从发光层发出的光在阴极反射到阳极侧,作为阴极的材料,优选可见光反射率高的材料。阴极中可以使用例如碱金属、碱土类金属、过渡金属以及周期表的13族金属等。作为阴极的材料可以使用例如铍、镁、铝、铟、钇、铈、镧、铈、铈、铈等金属,这些金属中的2种以上的合金,这些金属中的1种以上与金、银、铂、铜、锰、钛、钴、镍、钨、锡中的1种以上的合金,以及石墨或石墨层间化合物等。作为合金的示例,可列举如镁-银合金、镁-铟合金、镁-铝合金、铟-银合金、锂-铝合金、锂-镁合金、锂-铟合金、钾-铝合金等。

[0560] 另外,作为阴极,可以使用由导电性金属氧化物以及导电性有机物等形成的透明导电性电极。具体而言,作为导电性金属氧化物可列举如氧化铟、氧化锌、氧化锡、ITO、以及IZO。另外,作为导电性有机物可列举如聚苯胺或者其衍生物、聚噻吩或者其衍生物等。另外,阴极也可以由层叠了2层以上的层叠体构成。另外,也有电子注入层作为阴极使用的情况。

[0561] 阴极中也可以使用以往作为阳极使用的材料。这是由于:在形成由离子性聚合物构成的电子注入层的情况下,即使利用ITO等作为阳极使用的材料来形成阴极,如果施加比利用金属形成阴极的情况更高的电压则电子从阴极注入,因此可以得到发光的有机EL元件。

[0562] 阴极的膜厚考虑要求的特性以及工序的简易性等来适当设置。例如为10nm~10 μ m,优选为20nm~1 μ m,更优选为50nm~500nm。

[0563] 作为阴极的制作方法,可列举如真空蒸镀法、溅射法、以及将金属薄膜热压着的层叠法等。

[0564] 实施例

[0565] 以下,根据实验例及比较例,进一步具体说明本发明,但本发明不限于以下实施例。

[0566] [测定方法等]

[0567] 聚合物的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)使用凝胶渗透色谱法(GPC)(东槽株式会社制:HLC-8220GPC)以聚苯乙烯换算的重均分子量及数均分子量的形式求出。另外,测定的试料以浓度为约0.5重量%的方式溶解于四氢呋喃中,并在GPC中注入50 μ L。进而,作为GPC的移动相,使用四氢呋喃,以0.5mL/分的流速流动。聚合物的结构分析使用

Varian 公司制 300MHzNMR 光谱测定仪,通过 ^1H -NMR 解析进行。另外,测定是以 20mg/mL 的浓度的方式使其溶解于可溶解试料的氘代溶剂(溶剂分子中的氢原子被氘原子取代后的溶剂)中进行的。

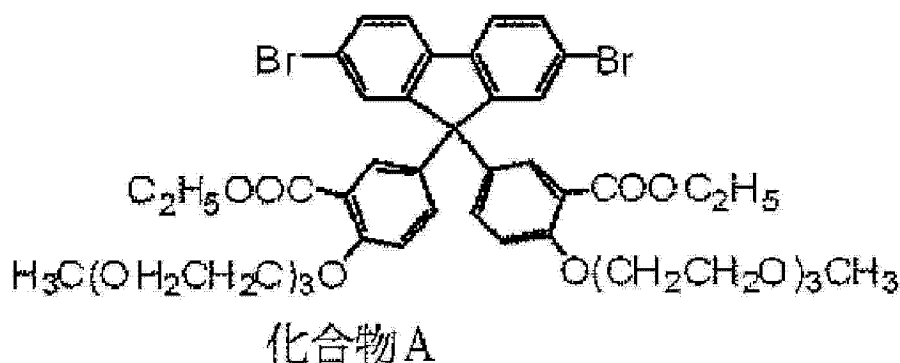
[0568] 聚合物的最高占有分子轨道(HOMO)的轨道能量可通过测定聚合物的电离势,将得到的电离势作为该轨道能量而求出。另一方面,聚合物的最低未占分子轨道(LUMO)的轨道能量通过求出 HOMO 与 LUMO 的能量差,将该值与上述测定电离势的和作为该轨道能量而求出。电离势的测定中使用光电子分光装置(理研计器株式会社制:AC-2)。另外,HOMO 和 LUMO 的能量差使用紫外·可见·近红外分光光度计(Varian 社制:Cary5E)测定聚合物的吸收光谱,利用其吸收末端求出。

[0569] [参考例 1]

[0570] (2,7-二溴-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-芴(化合物 A)的合成)

[0571] 将 2,7-二溴-9-芴酮(52.5g)、水杨酸乙酯(154.8g)及巯基乙酸(1.4g)加入 300mL 烧瓶中,用氮置换。再在其中添加甲烷磺酸(630mL),在 75℃下搅拌混合物一整夜。将混合物放冷,添加至冰水中,搅拌 1 小时。过滤生成的固体,用加热后的乙腈清洗。将清洗后的该固体溶解于丙酮中,使固体从得到的丙酮溶液中重结晶,并过滤该固体。使得到的固体(62.7g)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-对甲苯磺酸酯(86.3g)、碳酸钾(62.6g)及 18-冠-6(7.2g)溶解于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(670mL)中,将溶液移送至烧瓶,在 105℃下搅拌一整夜。将得到的混合物放冷至室温,加入冰水,搅拌 1 小时。向反应液中加入氯仿(300mL)进行分液提取,将溶液浓缩,由此得到 2,7-二溴-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-芴(化合物 A)(51.2g)。

[0572]



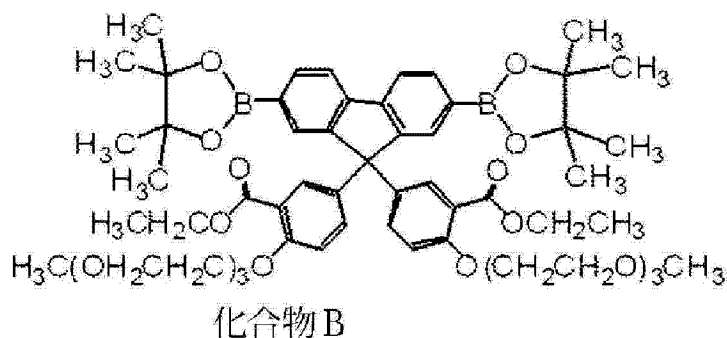
[0573] [参考例 2]

[0574] (2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-芴(化合物 B)的合成)

[0575] 在氮气氛围下,混合化合物 A(15g)、双(频哪醇合)二硼(8.9g)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)二氯甲烷络合物(0.8g)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(0.5g)、乙酸钾(9.4g)和二噁烷(400mL),加热至 110℃,加热回流 10 小时。放冷后,过滤反应液,将滤液减压浓缩。将反应混合物用甲醇清洗 3 次。将沉淀物溶解于甲苯中,在溶液中加入活性炭进行搅拌。然后,进行过滤,通过将滤液减压浓缩,得到 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)]

乙氧基]乙氧基]苯基]-茚(化合物B)(11.7g)

[0576]



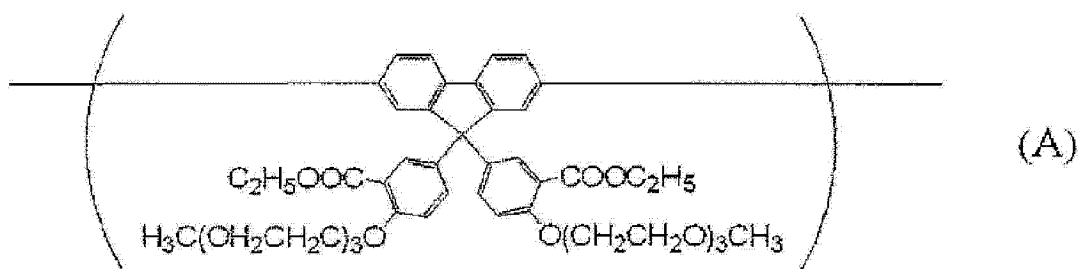
[0577] [参考例3]

[0578] (聚[9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-茚](聚合物A)的合成)

[0579] 在非活性气氛下,混合化合物A(0.55g)、化合物B(0.61g)、三苯基膦铯(0.01g)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich制、商品名Aliquat336(注册商标))(0.20g)及甲苯(10mL),加热至105℃。向该反应液中滴入2M碳酸钠水溶液(6mL),回流8小时。向反应液中加入4-*t*-丁基苯基硼酸(0.01g),回流6小时。接着,加入二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液(10mL、浓度:0.05g/mL),搅拌2小时。将混合溶液滴入甲醇300mL中,搅拌1小时后,将析出的沉淀过滤,减压干燥2小时,溶解于四氢呋喃20mL中。将得到的溶液滴入甲醇120mL、3重量%乙酸水溶液50mL的混合溶剂中,搅拌1小时后,将析出的沉淀过滤,溶解于四氢呋喃20mL中。将由此得到的溶液滴入甲醇200mL中,搅拌30分钟后,过滤析出的沉淀,得到固体。将得到的固体溶解于四氢呋喃中,通过氧化铝柱、硅胶柱进行精制。将从柱回收后的四氢呋喃溶液浓缩后,滴入甲醇(200mL),将析出的固体过滤、干燥。得到的聚[9,9-双[3-乙氧基羰基-4-双[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-茚](聚合物A(BSAFEGP))的收获量为520mg。

[0580] 聚合物A的聚苯乙烯换算的数均分子量为 5.2×10^4 。聚合物A包含式(A)所示的重复单元。

[0581]



[0582] [实验例1]

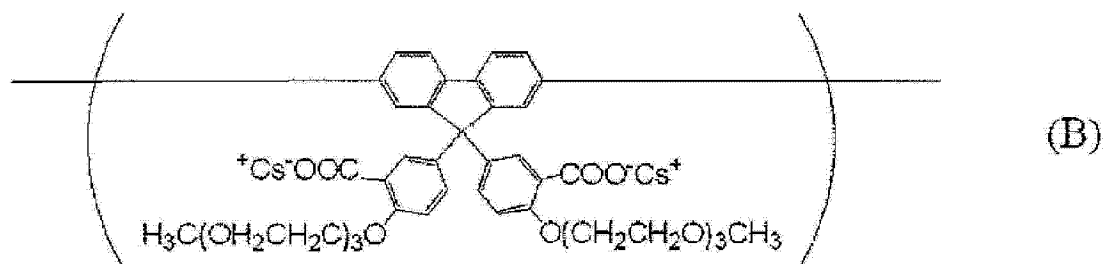
[0583] (聚合物A铯盐的合成)

[0584] 将聚合物A(200mg)加入到100mL烧瓶中,用氮置换。添加四氢呋喃(20mL)及乙醇(20mL),将混合物升温至55℃。向其中添加使氢氧化铯(200mg)溶解于水(2mL)中形成的水溶液,在55℃搅拌6小时。将混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗并使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体(150mg)。利用NMR光谱确认来自聚

合物 A 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 A 的铯盐称为共轭高分子化合物 1。

[0585] 共轭高分子化合物 1 包含式 (B) 所示的重复单元。共轭高分子化合物 1 中,“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 100 摩尔%。共轭高分子化合物 1 的 HOMO 的轨道能量为 -5.5eV , LUMO 的轨道能量为 -2.7eV 。

[0586]



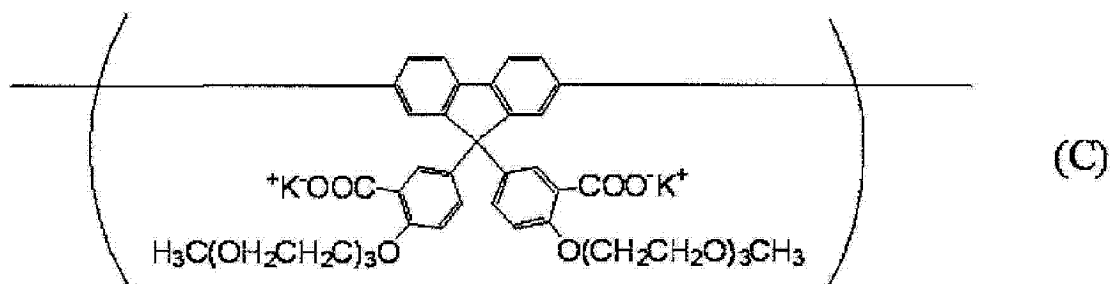
[0587] [实验例 2]

[0588] (聚合物 A 钾盐的合成)

[0589] 将聚合物 A (200mg) 加入到 100mL 烧瓶中,用氮置换。混合四氢呋喃 (20mL) 及甲醇 (10mL),向混合溶液中添加使氢氧化钾 (400mg) 溶解于水 (2mL) 中形成的水溶液,在 65°C 下搅拌 1 小时。向反应溶液中加入甲醇 50mL,再于 65°C 搅拌 4 小时。将混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体 (131mg)。利用 NMR 光谱确认到,来自聚合物 A 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 A 的钾盐称为共轭高分子化合物 2。

[0590] 共轭高分子化合物 2 包含式 (C) 所示的重复单元,共轭高分子化合物 2 中,“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 100 摩尔%。共轭高分子化合物 2 的 HOMO 的轨道能量为 -5.5eV , LUMO 的轨道能量为 -2.7eV 。

[0591]



[0592] [实验例 3]

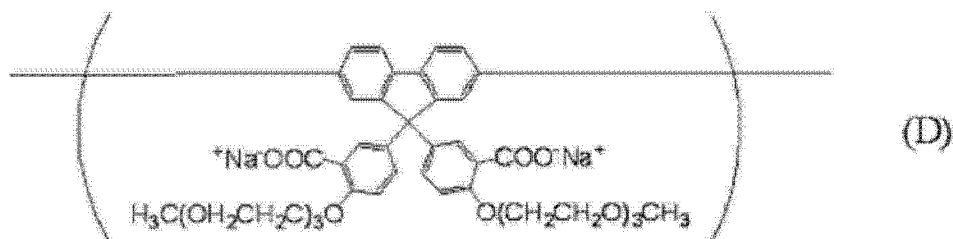
[0593] (聚合物 A 钠盐的合成)

[0594] 将聚合物 A (200mg) 加入至 100mL 烧瓶中,用氮置换。混合四氢呋喃 (20mL) 及甲醇 (10mL),向混合溶液中添加使氢氧化钠 (260mg) 溶解到水 (2mL) 中形成的水溶液,在 65°C 搅拌 1 小时。向反应溶液加入甲醇 30mL,再于 65°C 搅拌 4 小时。将混合物冷却到室温后,

将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体(123mg)。利用 NMR 光谱确认到来自聚合物 A 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 A 的钠盐称为共轭高分子化合物 3。

[0595] 共轭高分子化合物 3 包含式 (D) 所示的重复单元。共轭高分子化合物 3 中,“全部重复单元中的包含选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 100 摩尔%。共轭高分子化合物 3 的 HOMO 的轨道能量为 -5.6eV, LUMO 的轨道能量为 -2.8eV。

[0596]



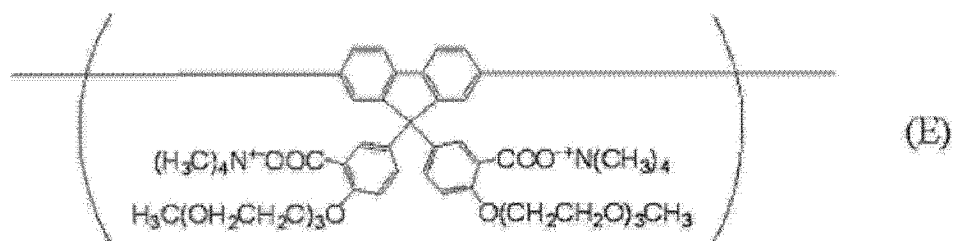
[0597] [实验例 4]

[0598] (聚合物 A 铵盐的合成)

[0599] 将聚合物 A(200mg) 加入到 100mL 烧瓶中,用氮置换。混合四氢呋喃(20mL)及甲醇(15mL),向混合溶液中添加使四甲基氢氧化铵(50mg)溶解于水(1mL)中形成的水溶液,在 65℃ 搅拌 6 小时。向反应溶液中加入使四甲基氢氧化铵(50mg)溶解于水(1mL)中形成的水溶液,进一步在 65℃ 搅拌 4 小时。将混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体(150mg)。利用 NMR 光谱确认到来自聚合物 A 内的乙基酯部位的乙基的信号消失 90%。将所得的聚合物 A 的铵盐称为共轭高分子化合物 4。

[0600] 共轭高分子化合物 4 包含式 (E) 所示的重复单元。共轭高分子化合物 4 中,“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 90 摩尔%。共轭高分子化合物 4 的 HOMO 的轨道能量为 -5.6eV, LUMO 的轨道能量为 -2.8eV。

[0601]



[0602] [参考例 4]

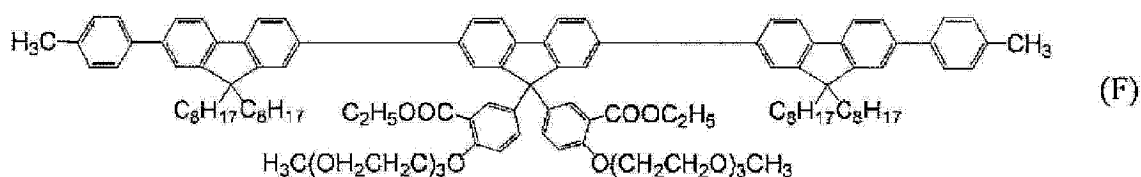
[0603] (2,7-双[7-(4-甲基苯基)-9,9-二辛基芴-2-基]-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-芴(聚合物 B)的合成)

[0604] 在非活性气氛下,混合化合物 A(0.52g)、2,7-双(1,3,2-二氧硼戊环-2-基)-9,9-二辛基芴(1.29g)、三苯基膦钾(0.0087g)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich 制、商品名

Aliquat336(注册商标))(0.20g)、甲苯(10mL)及2M碳酸钠水溶液(10mL),加热至80℃。将反应液反应3.5小时。然后,向其中加入对溴甲苯(0.68g),进一步反应2.5小时。反应后,将反应液冷却至室温,加入乙酸乙酯50ml/蒸馏水50ml除去水层。再加入蒸馏水50ml除去水层后,添加硫酸镁作为干燥剂,将不溶物过滤,除去有机溶剂。然后,将得到的残渣再一次溶解于THF10mL中,添加饱和二乙基二硫代氨基甲酸钠水2mL,搅拌30分钟后,除去有机溶剂。通过氧化铝柱(展开溶剂己烷:乙酸乙酯=1:1,v/v)进行精制,将析出的沉淀过滤,使之减压干燥12小时,得到了2,7-双[7-(4-甲基苯基)-9,9-二辛基芴-2-基]-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-芴(聚合物B)524mg。

[0605] 聚合物B的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.0×10^3 。予以说明,聚合物B以式(F)所示。

[0606]



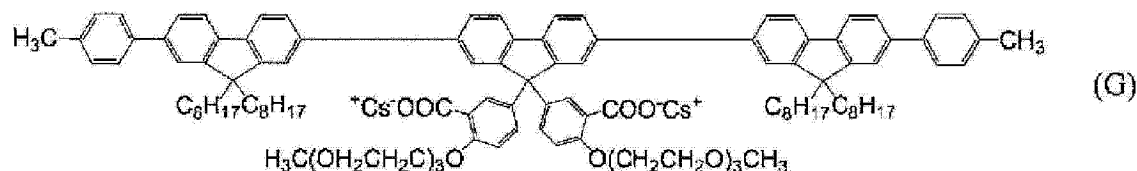
[0607] [实验例5]

[0608] (聚合物B铯盐的合成)

[0609] 将聚合物B(262mg)加入至100mL烧瓶中,用氩置换。向其中加入四氢呋喃(10mL)及甲醇(15mL),将混合物升温至55℃。向其中添加使氢氧化铯(341mg)溶解于水(1mL)而成的水溶液,在55℃搅拌5小时。将所得的混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体(250mg)。利用NMR光谱确认到来自乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物B铯盐称为共轭高分子化合物5。

[0610] 共轭高分子化合物5以式(G)所示。共轭高分子化合物5中,“全部重复单元中的含有选自式(1)所示基团及式(2)所示基团的1种以上的基团和式(3)所示的1种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式(13)、(15)、(17)、(20)所示的重复单元的比例”以小数点后第二位四舍五入后为33.3摩尔%。共轭高分子化合物5的HOMO的轨道能量为-5.6eV,LUMO的轨道能量为-2.6eV。

[0611]



[0612] [参考例5]

[0613] (聚合物C的合成)

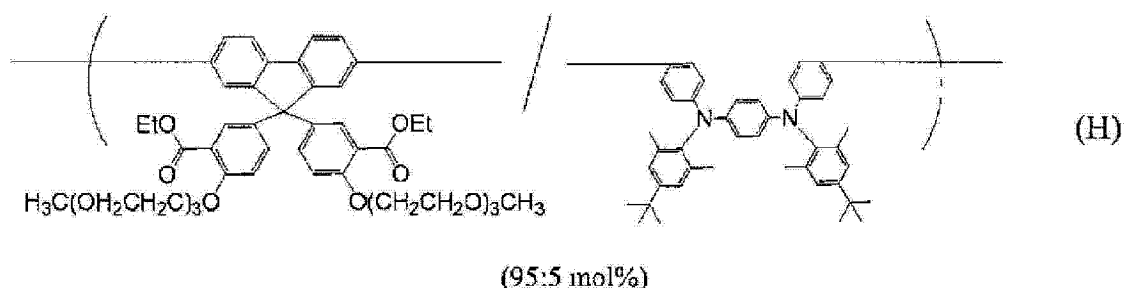
[0614] 在非活性气氛下,混合化合物A(0.40g)、化合物B(0.49g)、N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基-2,6-二甲基苯基)1,4-苯二胺(35mg)、三苯基膦铯(8mg)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich制、商品名Aliquat336(注册商标))(0.20g)及甲苯(10mL),加热至105℃。向该反应液中滴入2M碳酸钠水溶液(6mL),使之回流8小时。向反应液中加

入苯基硼酸 (0.01g), 使之回流 6 小时。接着加入二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液 (10mL、浓度: 0.05g/mL), 搅拌 2 小时。将混合溶液滴入甲醇 300mL 中, 搅拌 1 小时后, 将析出的沉淀过滤, 使之减压干燥 2 小时, 溶解于四氢呋喃 20mL 中。将得到的溶液滴入甲醇 120mL、3 重量% 乙酸水溶液 50mL 的混合溶剂中搅拌 1 小时后, 将析出的沉淀过滤, 溶解于四氢呋喃 20mL 中。将由此得到的溶液滴入甲醇 200mL 中搅拌 30 分钟后, 将析出的沉淀进行过滤得到固体。将得到的固体溶解于四氢呋喃中, 通过氧化铝柱、硅胶柱进行精制。将从柱子回收的四氢呋喃溶液浓缩后, 滴入甲醇 (200mL), 将析出的固体过滤、干燥。得到的聚合物 C 的收获量为 526mg。

[0615] 聚合物 C 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 3.6×10^4 。聚合物 C 包含式 (H) 所示的重复单元。

[0616] 予以说明, N, N'-双(4-溴苯基)-N, N'-双(4-tert-丁基-2,6-二甲基苯基)1,4-苯二胺可通过例如日本特开 2008-74917 号公报中记载的方法合成。

[0617]



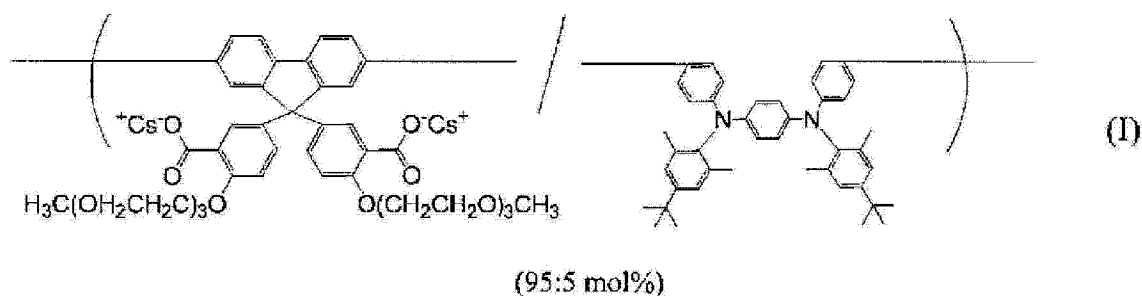
[0618] [实验例 6]

[0619] (聚合物 C 铯盐的合成)

[0620] 将聚合物 C (200mg) 加入至 100mL 烧瓶中, 用氮置换。添加四氢呋喃 (20mL) 及甲醇 (20mL) 进行混合。向混合溶液中添加使氢氧化铯 (200mg) 溶解于水 (2mL) 中而形成的水溶液, 在 65℃ 搅拌 1 小时。向反应溶液中加入甲醇 30mL, 再于 65℃ 搅拌 4 小时。将混合物冷却到室温后, 将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗, 再使之减压干燥, 从而得到淡黄色的固体 (150mg)。利用 NMR 光谱确认到来自聚合物 C 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得聚合物 C 的铯盐称为共轭高分子化合物 6。

[0621] 共轭高分子化合物 6 包含式 (I) 所示的重复单元。共轭高分子化合物 6 中, “全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团中的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例” 及 “全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例” 为 95 摩尔%。共轭高分子化合物 6 的 HOMO 的轨道能量为 -5.3eV, LUMO 的轨道能量为 -2.6eV。

[0622]



[0623] [参考例 6]

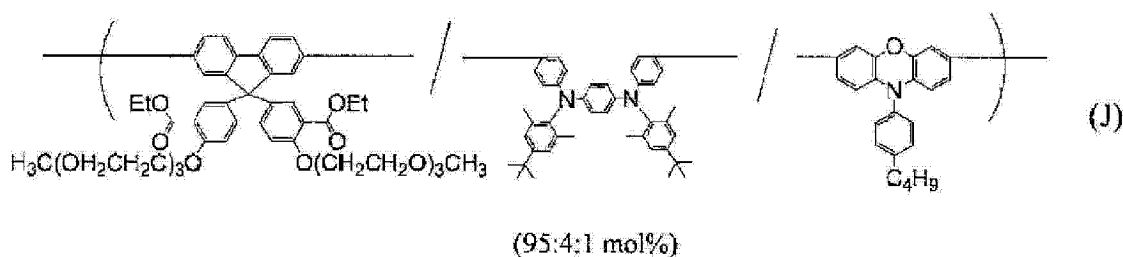
[0624] (聚合物 D 的合成)

[0625] 在非活性气氛下,混合化合物 A(0.55g)、化合物 B(0.67g)、N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-tert-丁基-2,6-二甲基苯基)1,4-苯二胺(0.038g)、3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)吩噻嗪(0.009g)、三苯基膦铯(0.01g)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich 制、商品名 Aliquat336(注册商标))(0.20g)及甲苯(10mL),加热至 105℃。向该反应液中滴加 2M 碳酸钠水溶液(6mL),回流 2 小时。向反应液中加入苯基硼酸(0.004g),回流 6 小时。接着,加入二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液(10mL、浓度:0.05g/mL),搅拌 2 小时。将混合溶液滴入甲醇 300mL 中,搅拌 1 小时后,将析出的沉淀过滤,减压干燥 2 小时溶解于四氢呋喃 20mL 中。将得到的溶液滴入甲醇 120mL、3 重量%乙酸水溶液 50mL 的混合溶剂中,搅拌 1 小时后,将析出的沉淀过滤,溶解于四氢呋喃 20mL 中。将由此得到的溶液滴入甲醇 200mL 中,搅拌 30 分后,将析出的沉淀过滤得到固体。将得到的固体溶解于四氢呋喃中,通过氧化铝柱、硅胶柱进行精制。将从柱子回收的四氢呋喃溶液浓缩后,滴入甲醇(200mL),将析出的固体过滤、干燥。得到的聚合物 D 的收获量为 590mg。

[0626] 聚合物 D 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.7×10^4 。聚合物 D 包含式 (J) 所示的重复单元。

[0627] 予以说明,3,7-二溴-N-(4-正丁基苯基)吩噻嗪可根据日本特开 2007-70620 号记载的方法(或者参照日本特开 2004-137456 号公报中记载的方法)进行合成。

[0628]



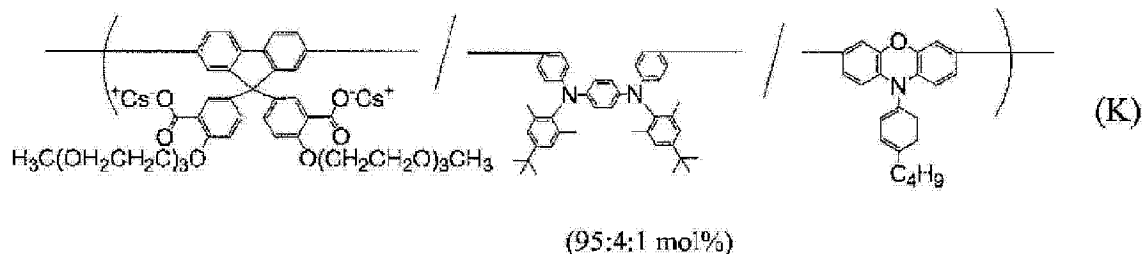
[0629] [实验例 7]

[0630] (聚合物 D 铯盐的合成)

[0631] 将聚合物 D(200mg)加入至 100mL 烧瓶中,用氮置换。混合四氢呋喃(15mL)及甲醇(10mL)。向混合溶液中,添加使氢氧化铯(360mg)溶解到水(2mL)中后的水溶液,在 65℃ 搅拌 3 小时。向反应溶液中加入甲醇 10mL,再于 65℃ 搅拌 4 小时。将混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体(210mg)。利用 NMR 光谱确认到来自聚合物 D 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 D 的铯盐称为共轭高分子化合物 7。共轭高分子化合物 7 包含式 (K) 所示的

重复单元 (“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团中的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 90 摩尔%)。共轭高分子化合物 7 的 HOMO 的轨道能量为 -5.3eV , LUMO 的轨道能量为 -2.4eV 。

[0632]



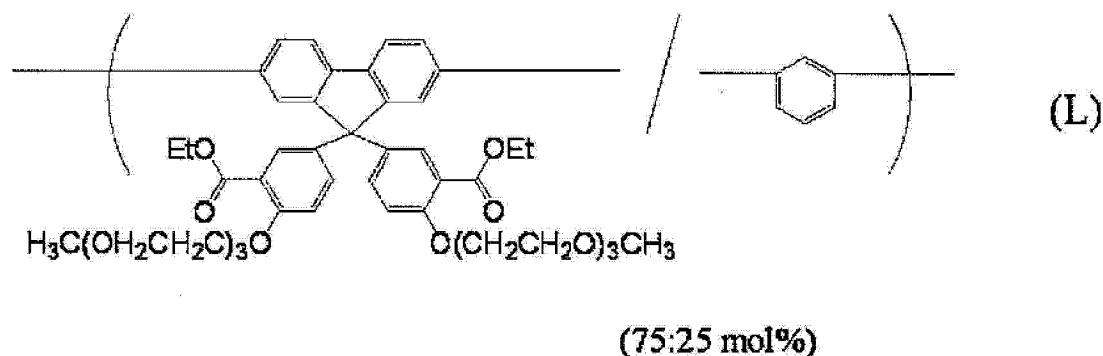
[0633] [参考例 7]

[0634] (聚合物 E 的合成)

[0635] 在非活性气氛下,混合化合物 A(0.37g)、化合物 B(0.82g)、1,3-二溴苯(0.09g)、三苯基膦钯(0.01g)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich 制、商品名 Aliquat336(注册商标))(0.20g)及甲苯(10mL),加热至 105°C 。向该反应液中滴加 2M 碳酸钠水溶液(6mL),回流 7 小时。向反应液中添加苯基硼酸(0.002g),回流 10 小时。接着,添加二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液(10mL、浓度:0.05g/mL),搅拌 1 小时。将混合溶液滴入甲醇 300mL 中,搅拌 1 小时后,将析出的沉淀过滤,减压干燥 2 小时,溶解于四氢呋喃 20mL 中。将得到的溶液滴入甲醇 120mL、3 重量%乙酸水溶液 50mL 的混合溶剂中,搅拌 1 小时后,将析出的沉淀过滤,溶解于四氢呋喃 20mL。将由此得到的溶液滴入甲醇 200mL 中搅拌 30 分钟后,将析出的沉淀过滤,得到固体。将得到的固体溶解于四氢呋喃中,通过氧化铝柱、硅胶柱进行精制。将从柱子回收的四氢呋喃溶液浓缩后,滴入甲醇(200mL),将析出的固体过滤,使其干燥。得到的聚合物 E 的收获量为 293mg。

[0636] 聚合物 E 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 1.8×10^4 。聚合物 E 包含式 (L) 所示的重复单元。

[0637]



[0638] [实验例 8]

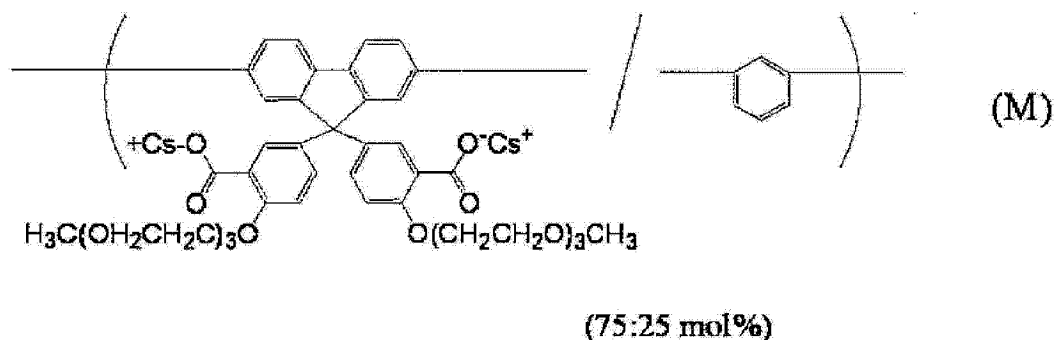
[0639] (聚合物 E 铯盐的合成)

[0640] 将聚合物 E(200mg)加入至 100mL 烧瓶中,用氮置换。混合四氢呋喃(10mL)及甲醇(5mL)。向混合溶液中,添加使氢氧化铯(200mg)溶解于水(2mL)中后的水溶液,在 65°C 搅拌 2 小时。向反应溶液中加入甲醇 10mL,再于 65°C 搅拌 5 小时。将混合物冷却到室温

后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体(170mg)。利用 NMR 光谱确认了来自聚合物 E 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 E 的铯盐称为共轭高分子化合物 8。

[0641] 共轭高分子化合物 8 包含式 (M) 所示的重复单元。共轭高分子化合物 8 中,“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团中的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 75 摩尔%。共轭高分子化合物 8 的 HOMO 的轨道能量为 -5.6eV, LUMO 的轨道能量为 -2.6eV。

[0642]



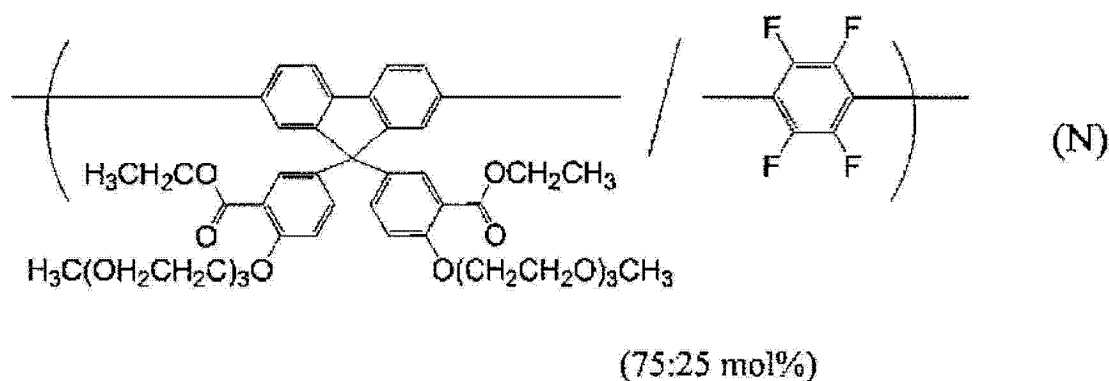
[0643] [参考例 8]

[0644] (聚合物 F 的合成)

[0645] 在非活性气氛下,混合化合物 B(1.01g)、1,4-二溴-2,3,5,6-四氟苯(0.30g)、三苯基膦钾(0.02g)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich 制、商品名 Aliquat336(注册商标))(0.20g)及甲苯(10mL),加热至 105℃。向该反应液中滴入 2M 碳酸钠水溶液(6mL),回流 4 小时。向反应液中添加苯基硼酸(0.002g),使其回流 4 小时。接着,添加二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液(10mL、浓度:0.05g/mL),搅拌 1 小时。将混合溶液滴入甲醇 300mL 中搅拌 1 小时后,将析出的沉淀过滤,使之减压干燥 2 小时,溶解于四氢呋喃 20mL 中。将得到的溶液滴入甲醇 120mL、3 重量%乙酸水溶液 50mL 的混合溶剂中搅拌 1 小时后,将析出的沉淀过滤,溶解于四氢呋喃 20mL 中。将由此得到的溶液滴入甲醇 200mL 中搅拌 30 分钟后,将析出的沉淀过滤,得到固体。将得到的固体溶解于四氢呋喃/乙酸乙酯(1/1(体积比))的混合溶剂中并通过氧化铝柱、硅胶柱进行精制。将从柱子回收的四氢呋喃溶液浓缩后,滴入甲醇(200mL)中,将析出的固体过滤、干燥。得到的聚合物 F 的收获量为 343mg。

[0646] 聚合物 F 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 6.0×10^4 。聚合物 F 包含式 (N) 所示的重复单元。

[0647]



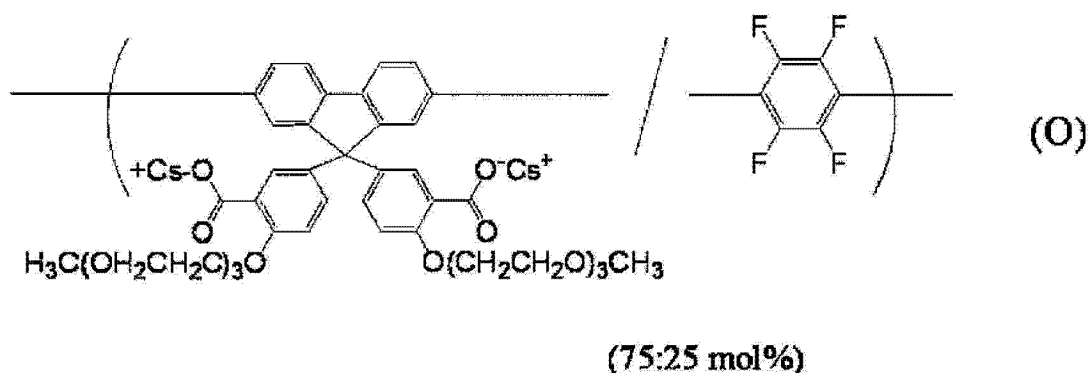
[0648] [实验例 9]

[0649] (聚合物 F 铯盐的合成)

[0650] 将聚合物 F (150mg) 加入至 100mL 烧瓶中,用氮置换。混合四氢呋喃 (10mL) 及甲醇 (5mL)。向混合溶液中,添加使氢氧化铯 (260mg) 溶解到水 (2mL) 中后的水溶液,在 65℃ 搅拌 2 小时。向反应溶液中加入甲醇 10mL,再于 65℃ 搅拌 5 小时。将混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体 (130mg)。利用 NMR 光谱确认到来自聚合物 F 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 F 的铯盐称为共轭高分子化合物 9。

[0651] 共轭高分子化合物 9 包含式 (O) 所示的重复单元。共轭高分子化合物 9 中,“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团中的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 75 摩尔%。共轭高分子化合物 9 的 HOMO 的轨道能量为 -5.9eV, LUMO 的轨道能量为 -2.8eV。

[0652]



[0653] [参考例 9]

[0654] 在非活性气氛下,混合 2-[2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基]-对甲苯磺酸酯 (11.0g)、三甘醇 (30.0g)、氢氧化钾 (3.3g),在 100℃ 下过热搅拌 18 小时。放冷后,将反应溶液加入水 (100mL) 中,用氯仿进行分液提取,将溶液浓缩。将浓缩后的溶液进行 Kugelrohr 蒸馏 (10mmTorr、180℃),由此得到 2-(2-(2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)乙醇 (6.1g)。

[0655] [参考例 10]

[0656] 在非活性气氛下,混合 2-(2-(2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)乙醇 (8.0g)、氢氧化钠 (1.4g)、蒸馏水 (2mL)、四氢呋喃 (2mL),进

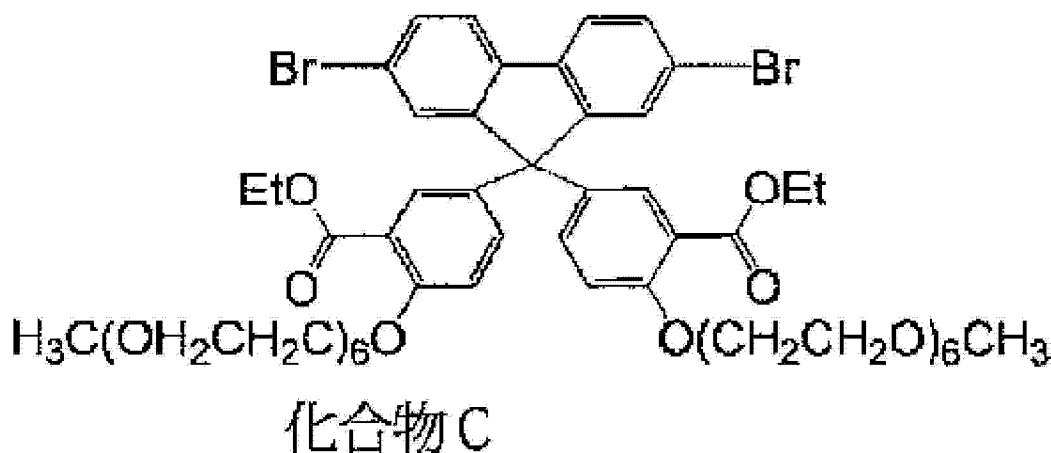
行冰冷却。向混合溶液中花 30 分钟滴入对甲苯磺酰氯 (5.5g) 的四氢呋喃 (6.4mL) 溶液,滴入后将反应溶液升温至室温搅拌 15 小时。向反应溶液中加入蒸馏水 (50mL),用 6M 硫酸中和反应溶液后,用氯仿进行分液提取。将溶液浓缩,由此得到 2-(2-(2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)对甲苯磺酸酯 (11.8g)。

[0657] [参考例 11]

[0658] 2,7-二溴-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-(2-(2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基]苯基]-芴(化合物 C)的合成

[0659] 将 2,7-二溴-9-芴酮 (127.2g)、水杨酸乙酯 (375.2g) 及巯基乙酸 (3.5g) 加入至 300mL 烧瓶中,用氮置换。向其中添加甲烷磺酸 (1420mL),在 75℃ 搅拌混合物一整夜。将混合物放冷,添加至冰水中搅拌 1 小时。将生成的固体过滤,用加热后的乙腈进行清洗。将清洗后的该固体溶解于丙酮中,使固体从得到的丙酮溶液中重结晶,进行过滤得到固体 (167.8g)。将得到的固体 (5g)、2-(2-(2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)对甲苯磺酸酯 (10.4g)、碳酸钾 (5.3g) 及 18-冠-6 (0.6g) 溶解于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) (100mL) 中,将溶液移送至烧瓶中,在 105℃ 下搅拌 4 小时。将得到的混合物放冷至室温,置于冰水中搅拌 1 小时。向反应液中加入氯仿 (300mL) 进行分液提取,将溶液浓缩。将浓缩物溶解于乙酸乙酯中,通液至氧化铝柱,将溶液浓缩,由此得到 2,7-二溴-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-(2-(2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基)-乙氧基]苯基]-芴(化合物 C) (4.5g)。

[0660]

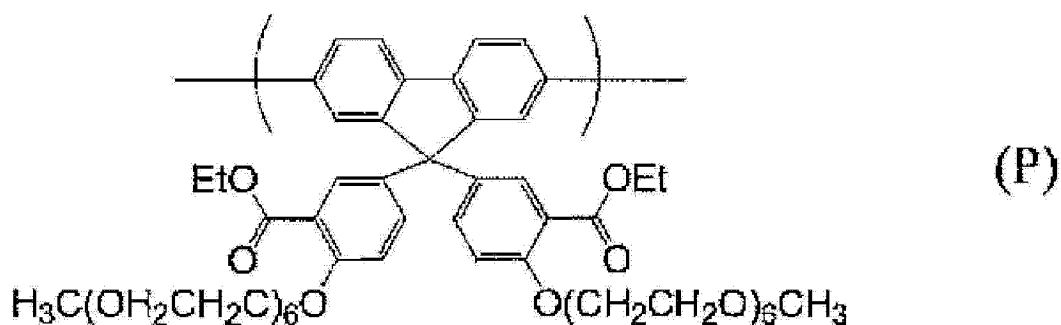


[0661] [参考例 12]

[0662] (聚合物 G 的合成)

[0663] 在非活性气氛下,将化合物 C (1.0g)、4-t-丁基苯基溴化物 (0.9mg)、2,2'-联吡啶 (0.3g)、脱水四氢呋喃 (50mL) 加入 200mL 烧瓶中进行混合。将混合物升温至 55℃ 后,添加双(1,5-环辛二烯)镍 (0.6g),在 55℃ 下搅拌 5 小时。将混合物冷却至室温后,将反应溶液滴入甲醇 (200mL)、1N 稀盐酸 (200mL) 的混合液中。将生成的沉淀物利用过滤收集后,再溶解于四氢呋喃中。滴入甲醇 (200mL)、15% 氨水 (100mL) 的混合液中,将生成的沉淀物利用过滤进行收集。将沉淀物再溶解于四氢呋喃中,滴入甲醇 (200mL)、水 (100mL) 的混合液中,将生成的沉淀物利用过滤进行收集。将收集的沉淀物通过减压干燥得到聚合物 G (360mg)。聚合物 G 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 6.0×10^4 。聚合物 G 包含式 (P) 所示的重复单元。

[0664]



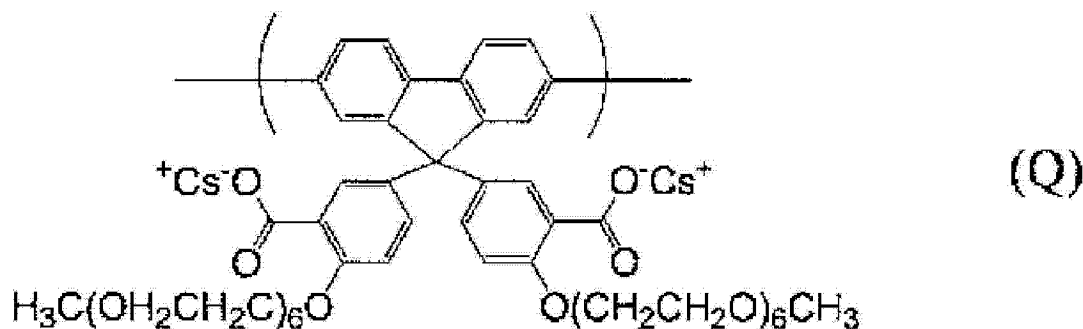
[0665] [实验例 10]

[0666] (聚合物 G 铯盐的合成)

[0667] 聚合物 G (150mg) 加入至 100mL 烧瓶中,用氮置换。混合四氢呋喃 (15mL) 及甲醇 (5mL)。向混合溶液中,添加使氢氧化铯 (170mg) 溶解于水 (2mL) 中后的水溶液,在 65℃ 搅拌 6 小时。将混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体 (95)mg)。利用 NMR 光谱确认来自聚合物 G 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 G 的铯盐称为共轭高分子化合物 10。

[0668] 共轭高分子化合物 10 包含式 (Q) 所示的重复单元。共轭高分子化合物 10 中,“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团中的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 100 摩尔%。共轭高分子化合物 10 的 HOMO 的轨道能量为 -5.7eV, LUMO 的轨道能量为 -2.9eV。

[0669]



[0670] [参考例 13]

[0671] (1,3-二溴-5-乙氧基羰基-6-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯的合成)

[0672] 在非活性气氛下,混合 3,5-二溴水杨酸 (20g)、乙醇 (17mL)、浓硫酸 (1.5mL)、甲苯 (7mL),在 130℃ 下过热搅拌 20 小时。放冷后,将反应溶液加入冰水 (100mL) 中,用氯仿进行分液提取,将溶液浓缩。将得到的固体溶解于异丙醇中,将溶液滴入蒸馏水中。通过将得到的析出物进行过滤,得到固体 (18g)。在非活性气氛下,混合得到的固体 (1g)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-对甲苯磺酸酯 (1.5g)、碳酸钾 (0.7g)、DMF (15mL),在 100℃ 下过热搅拌 4 小时。放冷后,添加氯仿进行分液提取,将溶液进行浓缩。将浓缩物溶解于氯仿中,通液至硅胶柱进行精制。通过将溶液浓缩,得到 1,3-二溴-5-乙氧基羰基-6-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯 (1.0g)。

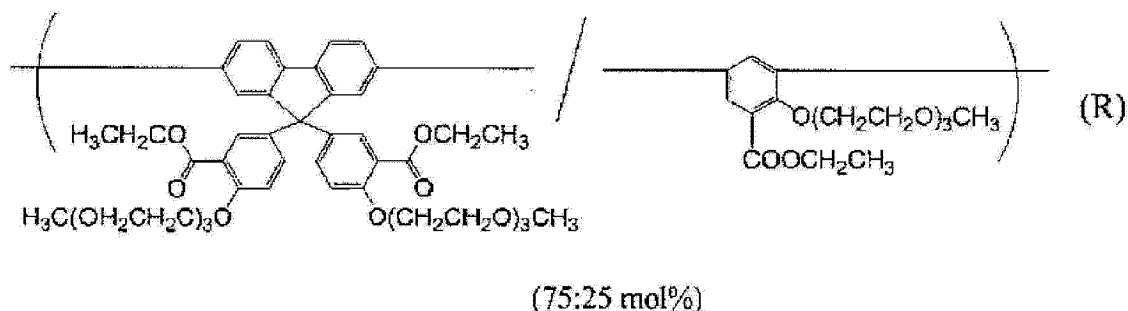
[0673] [参考例 14]

[0674] 聚合物 H 的合成

[0675] 在非活性气氛下,混合化合物 A(0.2g)、化合物 B(0.5g)、1,3-二溴-5-乙氧基羰基-6-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯(0.1g)、三苯基膦钯(30mg)、四丁基溴化铵(4mg)及甲苯(19mL),加热至 105℃。向该反应液中滴入 2M 的碳酸钠水溶液(5mL),回流 5 小时。向反应液中加入苯基硼酸(6mg),回流 14 小时。接着,添加二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液(10mL、浓度:0.05g/mL)搅拌 2 小时。除去水层将有机层用蒸馏水进行清洗、浓缩,将得到的固体溶解于氯仿中,通过氧化铝柱、硅胶柱进行精制。将来自柱子的溶出液进行浓缩使其干燥。得到的聚合物 H 的收获量为 0.44g。

[0676] 聚合物 H 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 3.6×10^4 。聚合物 H 包含式 (R) 所示的重复单元。

[0677]



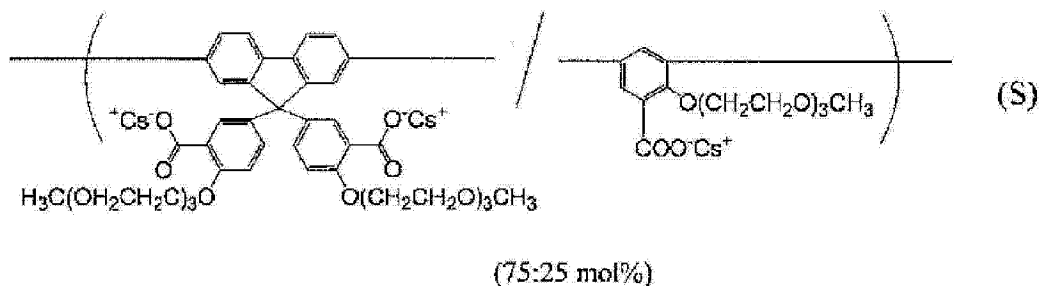
[0678] [实验例 11]

[0679] (聚合物 H 铯盐的合成)

[0680] 将聚合物 H(200mg) 加入至 100mL 烧瓶中,用氮置换。添加四氢呋喃(14mL)及甲醇(7mL),进行混合。向混合溶液中,添加使氢氧化铯(90mg)溶解于水(1mL)后的水溶液,在 65℃搅拌 1 小时。向反应溶液中加入甲醇 5mL,再于 65℃搅拌 4 小时。将混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体(190mg)。利用 NMR 光谱确认了来自聚合物 H 内的乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 H 的铯盐称为共轭高分子化合物 11。

[0681] 共轭高分子化合物 11 包含式 (S) 所示的重复单元。共轭高分子化合物 11 中,“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团中的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”为 100 摩尔%。共轭高分子化合物 11 的 HOMO 的轨道能量为 -5.6eV, LUMO 的轨道能量为 -2.8eV。

[0682]



[0683] [参考例 15]

[0684] (2,7-二溴-9,9-双[3,4-双[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]-5-甲氧基羰基苯基]苄(化合物D)的合成)

[0685] 2,7-二溴-9-苄酮(34.1g)、2,3-二羟基安息香酸甲酯(101.3g)及巯基乙酸(1.4g)加入至500mL烧瓶中,用氮置换。再向其中加入甲烷磺酸(350mL),将混合物在90℃下搅拌19小时。将混合物放冷,添加至冰水中,搅拌1小时。将生成的固体过滤,用加热后的乙腈进行清洗。将清洗后的该固体溶解至丙酮中,使固体从所得丙酮溶液中重结晶,进行过滤。将得到的固体(16.3g)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-对甲苯磺酸酯(60.3g)、碳酸钾(48.6g)及18-冠-6(2.4g)溶解至N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(500mL)中,将溶液转移至烧瓶中在110℃下搅拌15小时。将得到的混合物冷却至室温,置于冰水中搅拌1小时。向反应液中加入乙酸乙酯(300mL)进行分液提取,将溶液浓缩,溶解于氯仿/甲醇(50/1(体积比))的混合溶剂中,通过硅胶柱进行精制。将向柱子中通液的溶液浓缩,由此得到2,7-二溴-9,9-双[3,4-双[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]-5-甲氧基羰基苯基]苄(化合物D)(20.5g)。

[0686] [参考例16]

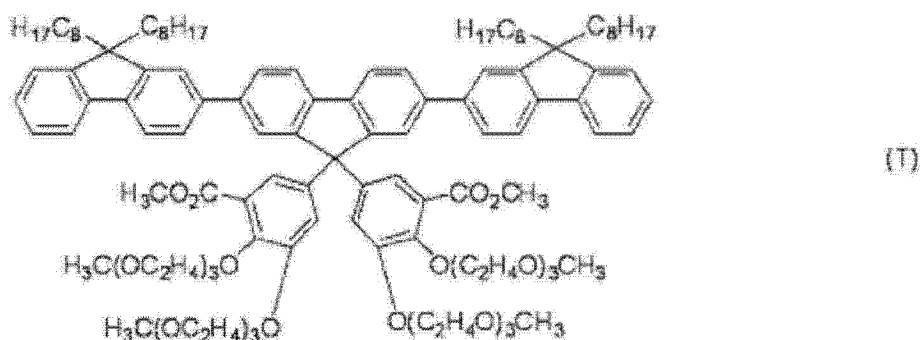
[0687] (2,7-双[7-(4-甲基苯基)-9,9-二辛基苄-2-基]-9,9-双[5-甲氧基羰基-3,4-双[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-苄(聚合物I)的合成

[0688] 在非活性气氛下,混合化合物D(0.70g)、2-(4,4,5,5-四甲基-1,2,3-二氧硼戊环-2-基)-9,9-二辛基苄(0.62g)、三苯基膦钯(0.019g)、二噁烷(40mL)、水(6mL)及碳酸钾水溶液(1.38g),加热至80℃。使反应液反应1小时。反应后,添加饱和二乙基二硫代氨基甲酸钠水5mL,搅拌30分钟后,除去有机溶剂。将得到的固体通过氧化铝柱(展开溶剂己烷:乙酸乙酯=1:1(体积比))进行精制,将溶液浓缩,由此得到2,7-双[7-(4-甲基苯基)-9,9-二辛基苄-2-基]-9,9-双[3-乙氧基羰基-4-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]苯基]-苄(聚合物I)660mg。

[0689] 聚合物I的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.0×10^3 。聚合物I以式(T)所示。

[0690] 予以说明,2-(4,4,5,5-四甲基-1,2,3-二氧硼戊环-2-基)-9,9-二辛基苄可通过例如The Journal of Physical Chemistry B2000,104,9118-9125中记载的方法合成。

[0691]



[0692] [实验例12]

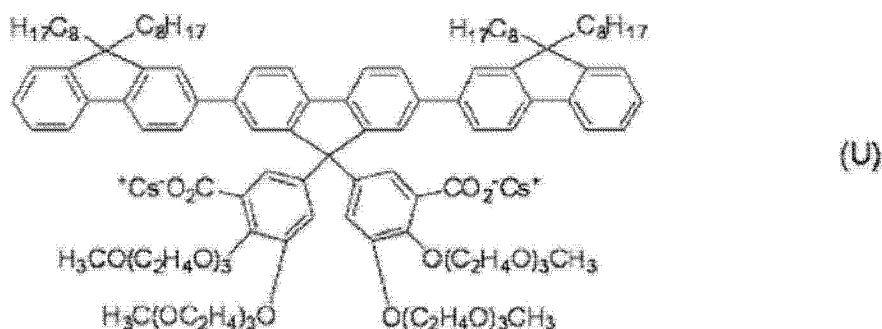
[0693] (聚合物I铯盐的合成)

[0694] 将聚合物I(236mg)加入至100mL烧瓶中,用氮置换。向其中加入四氢呋喃(20mL)及甲醇(10mL),将混合物升温至65℃。向其中添加使氢氧化铯(240mg)溶解到水(2mL)中的水溶液,在65℃搅拌7小时。将所得混合物冷却到室温后,将反应溶剂减压蒸去。将生

成的固体用水清洗,再使之减压干燥,从而得到淡黄色的固体 (190mg)。利用 NMR 光谱确认到来自乙基酯部位的乙基的信号完全消失。将所得的聚合物 I 铯盐称为共轭高分子化合物 12。

[0695] 共轭高分子化合物 12 以式 (U) 所示。共轭高分子化合物 12 中,“全部重复单元中的含有选自式 (1) 所示基团及式 (2) 所示基团中的 1 种以上的基团和式 (3) 所示的 1 种以上的基团的重复单元的比例”及“全部重复单元中的式 (13)、(15)、(17)、(20) 所示的重复单元的比例”以小数点后第二位四舍五入为 33.3 摩尔%。共轭高分子化合物 12 的 HOMO 的轨道能量为 -5.6eV, LUMO 的轨道能量为 -2.8eV。

[0696]

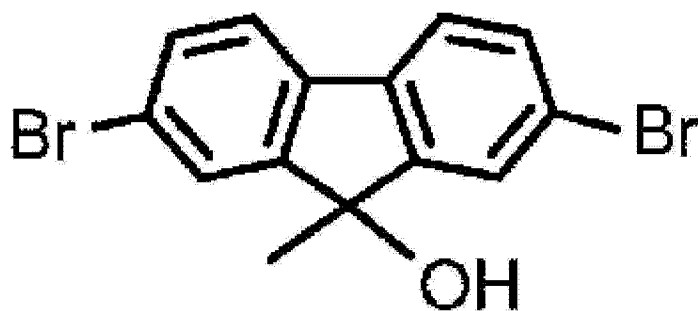


[0697] [实验例 13]

[0698] (化合物 E 的合成)

[0699] 在氮气氛下,将 2,7-二溴-9-芴酮 (92.0g、272mmol) 及二乙基醚 (3.7L) 混合,冷却至 0℃,滴入 1mol/L 碘化甲基镁-二乙基醚溶液 (0.5L、545mmol),搅拌 3 小时。向反应混合物中添加氯化铵水溶液,除去水层,将有机层用无水硫酸钠干燥进行减压浓缩。将所得的粗生成物用硅胶色谱法进行精制,得到化合物 E (92.81g、262mmol、收率 96%)。

[0700]

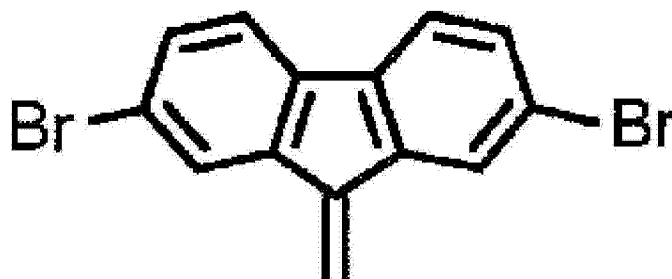


化合物 E

[0701] (化合物 F 的合成)

[0702] 在氮气氛下,将化合物 E (83.0g、234mmol)、p-甲苯磺酸一水合物 (4.49g、23.6mmol) 及氯仿 (2.5L) 回流 1 小时。向反应混合物中添加氯化铵水溶液除去水层。将有机层用无水硫酸钠干燥进行减压浓缩,得到化合物 F (73.6g、219mmol、收率 93%)。

[0703]

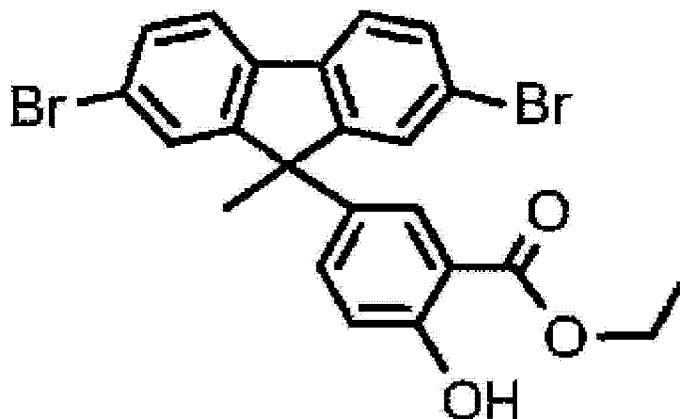


化合物 F

[0704] (化合物 G 的合成)

[0705] 在氮气氛围下,将化合物 F(70.0g、208mmol)、水杨酸乙酯(104g、625mmol)、巯基乙酸(4.20g、45.6mmol)及甲烷磺酸(1214g)在 70℃ 下搅拌 8 小时。将反应混合物滴入冰水中,将析出的固体进行过滤、回收,用甲醇进行清洗。将粗生成物用硅胶色谱法精制,得到化合物 G(52.14g、104mmol、收率 50%)。

[0706]



化合物 G

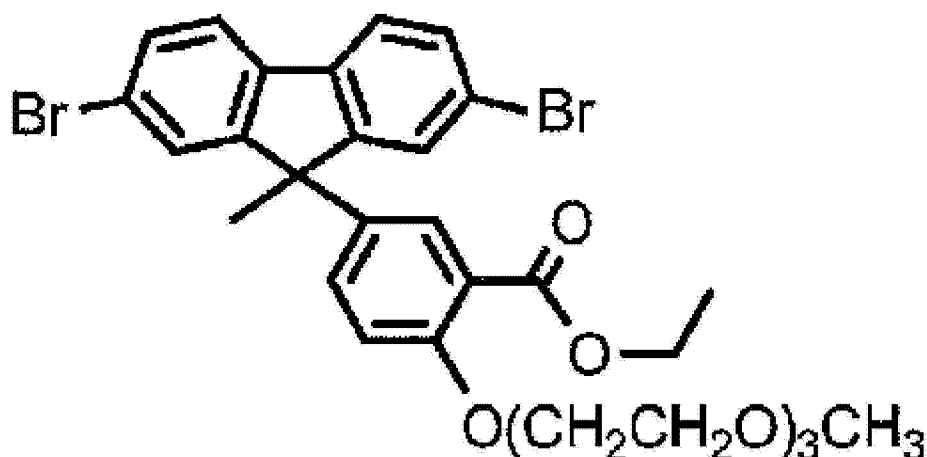
[0707] (化合物 H 的合成)

[0708] 在氮气氛围下,将化合物 G(41.2g、82.0mmol)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙基-对甲苯磺酸酯(75.8g、238mmol)、二甲基甲酰胺(214g)、碳酸钾(54.4g、394mmol)及 18-冠-6(4.68g、18mmol)在 105℃ 下搅拌 2 小时。将反应混合物加入水中,用乙酸乙酯进行提取。将有机层用无水硫酸钠干燥,进行减压浓缩,将得到的粗生成物用硅胶柱色谱法进行精制,得到化合物 H(40.2g、62.0mmol、收率 76%)。化合物 H 的 ¹HNMR 的测定结果如下所示。

[0709] ¹MR(400MHz, CDCl₃, rt)

[0710] δ (ppm) 1.37 (3H), 1.84 (3H), 3.36 (3H), 3.53 (2H), 3.58-3.79 (6H), 3.73 (2H), 4.12 (2H), 4.34 (2H), 6.80 (1H), 6.90 (1H), 7.28 (2H), 7.48 (2H), 7.58 (2H), 7.70 (1H).

[0711]



化合物H

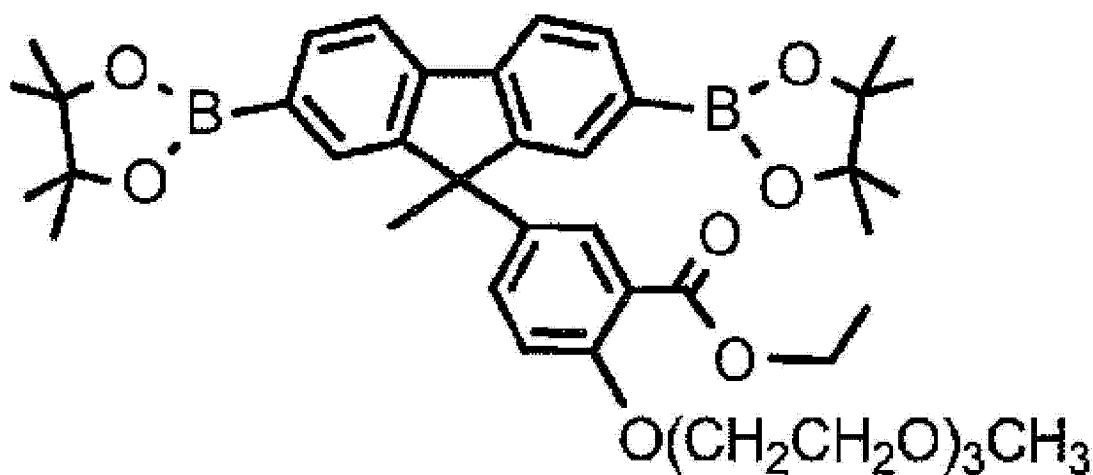
[0712] (化合物 I 的合成)

[0713] 在氮气氛围下,将化合物 H(28.4g、43.8mmol)、双(频哪醇合)二硼(24.30g、95.7mmol)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)的二氯甲烷加成物(0.35g、0.4mmol)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(0.24g、0.4mmol)、乙酸钾(25.60g、260mmol)及1,4-二噁烷(480mL)在120℃下搅拌17小时。将反应混合物过滤,用乙酸乙酯进行清洗。将滤液进行减压浓缩,利用硅胶柱色谱法进行精制,接着进行重结晶、精制,由此得到化合物 I(18.22g、24.5mmol、收率56%)。化合物 I 的¹HNMR 的测定结果如下所示。

[0714] ¹HNMR(400MHz, CDCl₃, rt)

[0715] δ (ppm) 1.30-1.47 (27H), 1.88 (3H), 3.35 (3H), 3.53 (2H), 3.60-3.69 (4H), 3.73 (2H), 3.84 (2H), 4.10 (2H), 4.34 (2H), 6.74 (1H), 6.87 (1H), 7.58 (2H), 7.72-7.89 (5H).

[0716]



化合物 I

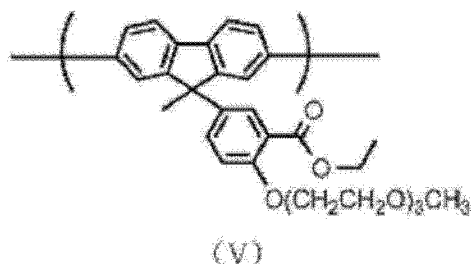
[0717] (聚合物 J 的合成)

[0718] 在氩气氛围下,将化合物 H(0.47g)、化合物 I(0.48g)、二氯双(三苯基膦)钯(0.6mg)、四丁基溴化铵(6mg)、甲苯(6mL)及2mol/L碳酸钠水溶液(2mL)在105℃下搅拌

6 小时,接着,加入苯基硼酸 (35mg),在 105℃下搅拌 14 小时。向反应混合物中加入二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物 (0.65g) 和水 (13mL),在 80℃下搅拌 2 小时。将混合物滴入甲醇中,利用过滤回收析出物并进行干燥。将得到的固体溶解于氯仿中,利用氧化铝色谱法及硅胶色谱法进行精制。将溶出液滴入甲醇中,将析出物利用过滤进行回收使其干燥,得到聚合物 J (0.57g)。

[0719] 聚合物 J 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.0×10^4 。聚合物 J 包含式 (V) 所示的结构单元。

[0720]

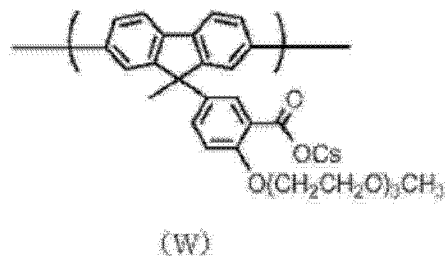


[0721] (聚合物 J 铯盐的合成)

[0722] 在氩气氛下,将聚合物 J (0.20g)、THF (18mL)、甲醇 (9mL)、氢氧化铯一水合物 (97mg) 及水 (1mL) 在 65℃下搅拌 2 小时,接着加入甲醇 (52mL),在 65℃下搅拌 6 小时。将反应混合物浓缩进行干燥。在得到的固体中加入甲醇进行过滤。将滤液滴入异丙醇中,将固体利用过滤进行回收并使其干燥,得到聚合物 J 铯盐 (0.20g)。将得到的聚合物 J 铯盐称为共轭高分子化合物 13。

[0723] 共轭高分子化合物 13 包含式 (W) 所示的结构单元。共轭高分子化合物 13 的 HOMO 的轨道能量为 -5.51eV、LUMO 的轨道能量为 -2.64eV。

[0724]

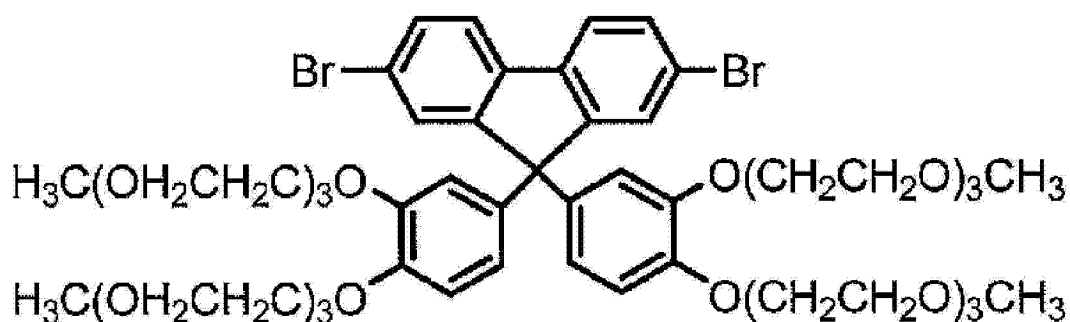


[0725] [实验例 14]

[0726] (化合物 J 的合成)

[0727] 在氮气流下,混合 2,7-二溴-9,9-双(3,4-二羟基)-芴 (138.4g)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙基-对甲苯磺酸酯 (408.6g)、碳酸钾 (358.5g) 及乙腈 (2.5L),加热回流 3 小时。放冷后,对反应混合物进行过滤,将滤液减压浓缩,利用硅胶柱色谱法进行精制,得到化合物 J (109.4g)。

[0728]

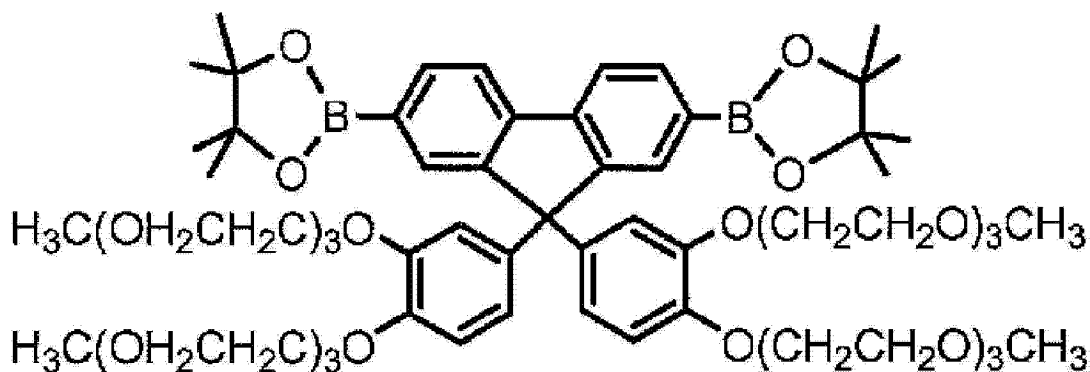


化合物 J

[0729] (化合物 K 的合成)

[0730] 在氮气氛下,将化合物 J(101.2g)、双(频哪醇合)二硼(53.1g)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯钯(II)二氯甲烷络合物(3.7g)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(5.4g)、乙酸钾(90.6g)及二噁烷(900mL)混合,加热至 110℃,加热回流 8 小时。放冷后,将反应过滤,将滤液减压浓缩,利用硅胶柱色谱法进行精制,得到化合物 K(51.4g)。

[0731]



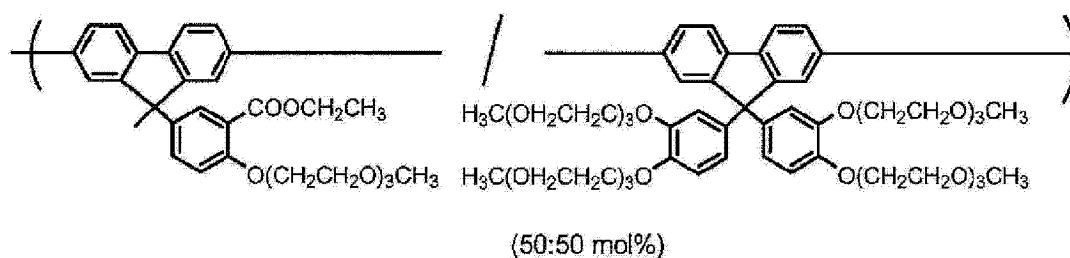
化合物 K

[0732] (聚合物 K 的合成)

[0733] 加入化合物 K(0.715g)、化合物 J(0.426g)、aliquot336(6.60mg)、双(三苯基膦)二氯钯(0.460mg)、2mol/L 碳酸钠水溶液(10mL)及甲苯(20mL),在 105℃下搅拌 5 小时,接着添加苯基硼酸(32mg),在 105℃下搅拌 6 小时。向反应混合物中添加二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(0.72g)和水(14mL),在 80℃下搅拌 2 小时。将得到的混合物滴入甲醇中,利用过滤将析出物回收并使其干燥。将得到的固体溶解于氯仿中,利用氧化铝色谱法及硅胶色谱法进行精制。将溶出液浓缩使其干燥,将浓缩物溶解至甲苯中,并滴入甲醇中,将析出物利用过滤进行回收并进行干燥,得到聚合物 K(0.55g)。

[0734] 聚合物 K 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.3×10^4 。聚合物 K 包含式 (X) 所示的结构单元。

[0735]



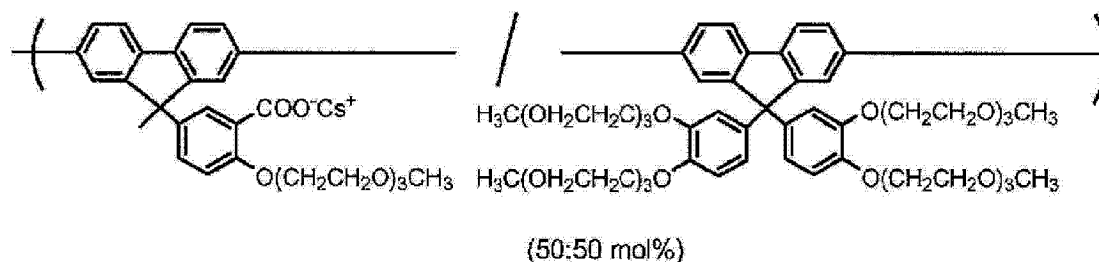
(X)

[0736] (聚合物 K 铯盐的合成)

[0737] 在氩气氛下,将聚合物 K(0.15g)、THF(20mL)、甲醇(10mL)、氢氧化铯一水合物(103mg)及水(1mL)在 65℃下搅拌 2 小时,接着,加入甲醇(20mL),在 65℃下搅拌 2 小时。将反应混合物浓缩、干燥,向得到的固体中加入甲醇进行过滤。将滤液进行浓缩、干燥,将得到的固体用水清洗后、干燥,由此得到聚合物 K 的铯盐(0.14g)。将得到的聚合物 K 的铯盐称为共轭高分子化合物 14。

[0738] 共轭高分子化合物 14 包含式 (Y) 所示的结构单元。共轭高分子化合物 14 的 HOMO 的轨道能量为 -5.56eV, LUMO 的轨道能量为 -2.67eV。

[0739]



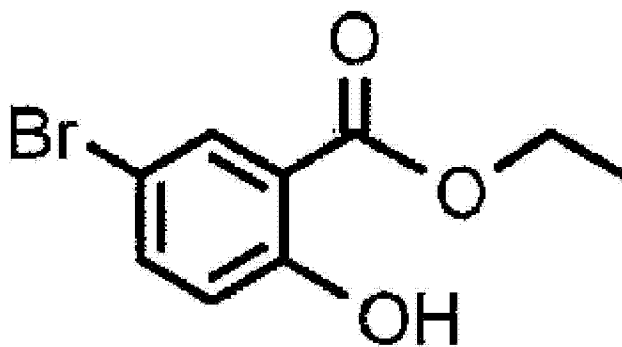
(Y)

[0740] [实验例 15]

[0741] (化合物 L 的合成)

[0742] 在氮气氛围下,将 5-溴-2-羟基安息香酸(92.85g)、乙醇(1140mL)及浓硫酸(45mL)回流 48 小时进行减压浓缩后,加入乙酸乙酯(1000mL),用水及 10 重量%碳酸钠水溶液清洗有机层。将有机层用无水硫酸钠进行干燥,减压浓缩,将得到的粗生成物利用硅胶柱色谱法进行精制,得到化合物 L(95.38g、收率 91%)。

[0743]

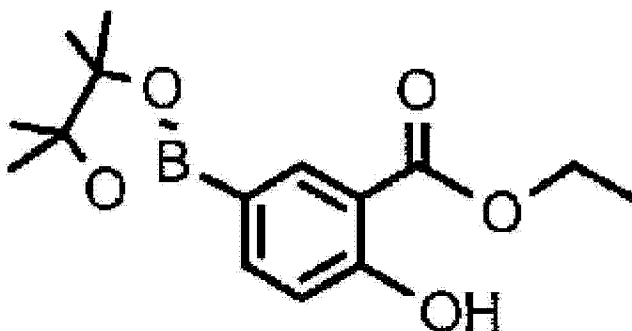


化合物L

[0744] (化合物M的合成)

[0745] 在氮气氛围下,将化合物L(95.0g)、双(频哪醇合)二硼(108.5g)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)的二氯甲烷加成物(3.3g)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(2.2g)、乙酸钾(117.2g)及1,4-二噁烷(1.3L)在105℃下搅拌22小时。将反应混合物过滤,用二噁烷及甲苯进行清洗。将滤液进行减压浓缩,加入乙酸乙酯,用饱和食盐水进行洗净,将有机层用无水硫酸钠干燥,进行减压浓缩。将得到的粗生成物利用硅胶柱色谱法进行精制,得到化合物M(90.1g、308mmol)。

[0746]

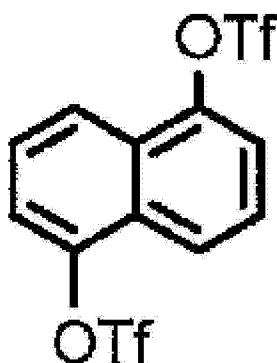


化合物M

[0747] (化合物N的合成)

[0748] 在氮气氛围下,将1,5-二羟基萘(15.0g)、三乙基胺(28.5g)及氯仿(150mL)混合,冷却至0℃,滴入三氟甲烷磺酸酐(68.7g),搅拌1小时。向反应混合物中加入水及氯仿,除去水层。将有机层用水进行清洗。用无水硫酸钠干燥有机层,进行减压浓缩。通过将得到的固体重结晶而精制,得到化合物N(31.46g)。下式中,Tf表示三氟甲基磺酰基。

[0749]

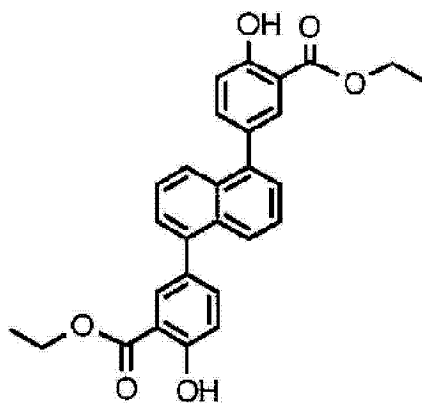


化合物N

[0750] (化合物O的合成)

[0751] 在氮气氛下,将化合物N(16.90g)、化合物M(23.30g)、四(三苯基膦)钯(0)(4.60g)、磷酸钾(42.30g)及1,2-二甲氧基乙烷(340mL)在80℃下搅拌14小时,将反应混合物过滤,用氯仿及甲醇进行清洗。将滤液减压浓缩利用硅胶柱色谱法进行精制,得到下式所示的化合物O(8.85g)。

[0752]

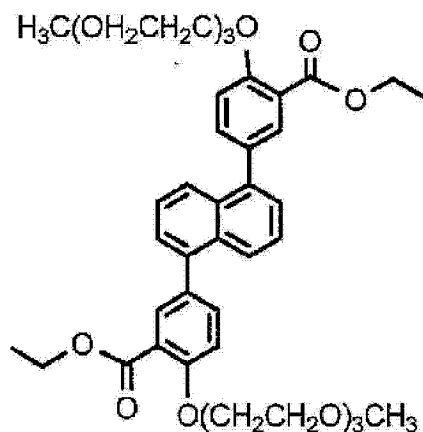


化合物O

[0753] (化合物P的合成)

[0754] 在氮气氛下,将化合物O(8.80g)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙基-对甲苯磺酸酯(12.52g)、二甲基甲酰胺(380mL)、碳酸钾(13.32g)及18-冠-6(1.02g)在100℃下搅拌23小时,将反应混合物加入水中,用乙酸乙酯进行提取。将有机层用氯化钠水溶液进行清洗,用无水硫酸钠干燥,进行减压浓缩。将得到的粗生成物利用硅胶柱色谱法进行精制,得到化合物P(7.38g)。

[0755]



化合物P

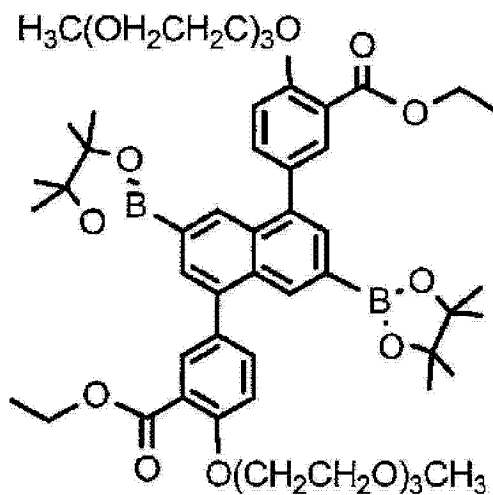
[0756] (化合物Q的合成)

[0757] 在氮气氛下,将化合物P(5.53g)、双(频哪醇合)二硼(11.25g)、(1,5-环辛二烯)(甲氧基)铷(I)二聚物(0.15g、西格玛Aldrich社制)、4,4'-二-叔丁基-2,2'-二吡啶基(0.12g、西格玛Aldrich社制)及1,4-二噁烷(300mL)在110℃下搅拌19小时,将反应混合物减压浓缩。将粗生成物利用硅胶柱色谱法进行精制,接着,通过重结晶进行精制,得到化合物Q(5.81g)。化合物Q的¹HNMR的测定结果如下所示。

[0758] ¹HNMR(400MHz, CDCl₃, rt)

[0759] δ (ppm) 1.27-1.41 (30H), 3.39 (6H), 3.57 (4H), 3.66-3.75 (8H), 3.83 (4H), 3.99 (4H), 4.27-4.42 (8H), 7.13 (2H), 7.60 (2H), 7.76 (2H), 7.93 (2H), 8.30 (2H)。

[0760]



化合物Q

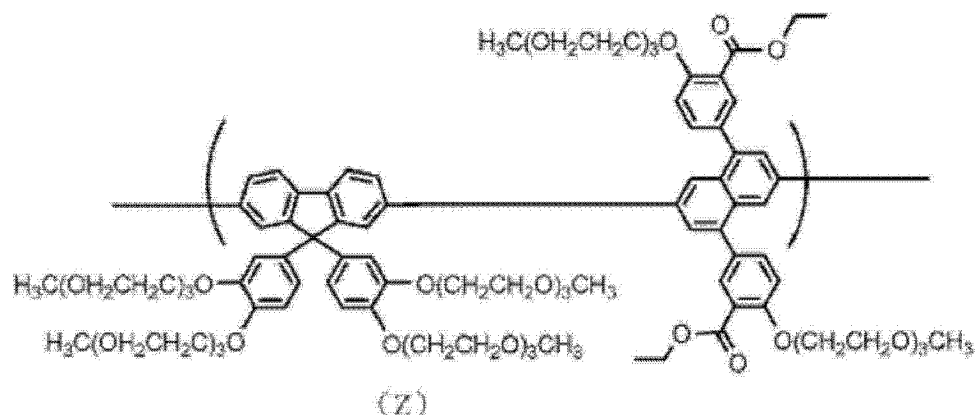
[0761] (聚合物L的合成)

[0762] 在氩气氛下,将化合物J(0.53g)、化合物Q(0.43g)、二氯双(三苯基膦)钯(0.3mg)、Aliquat336(5mg、西格玛Aldrich社制)、甲苯(12mL)及2mol/L碳酸钠水溶液(1mL)在105℃下搅拌9小时,接着,加入苯基硼酸(23mg),在105℃下搅拌14小时。向反应混合物中加入二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(0.40g)和水(8mL),在80℃下搅拌2小时。将混合物滴入甲醇中,将析出物利用过滤回收并使其干燥。将固体溶解于氯仿中,利用氧化铝色谱法及硅胶色谱法进行精制,将溶出液滴入甲醇中,将析出物利用过滤来回

收并使其干燥,得到聚合物 L(0.56g)。

[0763] 聚合物 L 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 3.4×10^4 。聚合物 L 包含式 (Z) 所示的结构单元。

[0764]

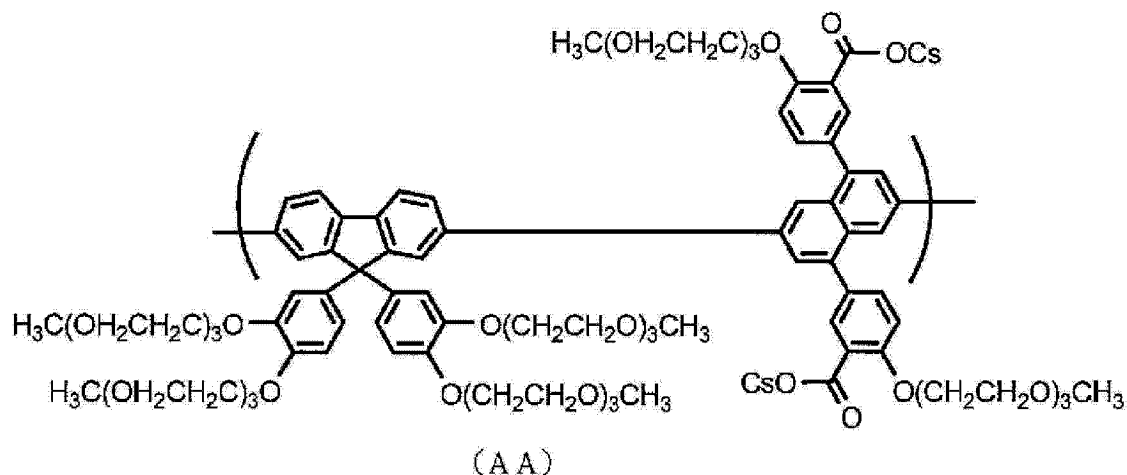


[0765] (聚合物 L 铯盐的合成)

[0766] 在氩气氛下,将聚合物 L(0.25g)、THF(13mL)、甲醇(6mL)、氢氧化铯一水合物(69mg)及水(1mL)在 65℃ 下搅拌 6 小时。将反应混合物进行浓缩并滴入异丙醇中,将固体利用过滤进行回收并使其干燥。向固体中加入甲醇,进行过滤。将滤液滴入异丙醇中,利用过滤将固体回收并使其干燥,得到聚合物 L 铯盐(0.19g)。将得到的聚合物 L 铯盐称为共轭高分子化合物 15。

[0767] 共轭高分子化合物 15 包含式 (AA) 所示的结构单元。共轭高分子化合物 15 的 HOMO 的轨道能量为 -5.50eV、LUMO 的轨道能量为 -2.65eV。

[0768]



[0769] [实验例 16]

[0770] (有机 EL 元件的制作及评价)

[0771] 将甲醇和共轭高分子化合物 1 混合,得到含有 0.2 重量%的共轭高分子化合物 1 的组合物。在大气中,通过旋涂法,在玻璃基板表面成膜图案化了的 ITO 阴极(膜厚:45nm)上涂布所述组合物,得到膜厚 10nm 的涂膜。将设有该涂布的基板在非活性气氛下(氮气气氛下),于 130℃ 加热 10 分钟,使溶剂蒸发后,使之自然冷却到室温,得到形成了含有共轭高分子化合物 1 的电子注入层的基板。

[0772] 接着,将发光高分子材料(Sumation(株)制「LumationBP361」)与二甲苯混合,得到含有1.4重量%的发光高分子材料的发光层形成用组合物。在大气中,通过旋涂法,在上述所得的形成了含有共轭高分子化合物1的层的基板的含有共轭高分子化合物1的层上,涂布发光层形成用组合物,得到膜厚80nm的涂膜。将设有该涂膜的基板在非活性气氛下(氮气气氛下)、于130℃加热15分钟,使溶剂蒸发后,使之自然冷却到室温,得到形成了发光层的基板。

[0773] 接着,在大气中,通过旋涂法,在上述所得的形成了发光层的基板的发光层上,涂布空穴注入材料溶液,得到膜厚60nm的涂膜。将设有该涂膜的基板在非活性气氛下(氮气气氛下),于130℃加热15分钟,使溶剂蒸发后,使之自然冷却到室温,得到形成了空穴注入层的基板。在此,在空穴注入材料溶液中使用Stark V TECH K.K(株)制PEDOT:PSS溶液(聚(3,4-乙烯二氧基噻吩)·聚苯乙烯磺酸、制品名:“Baytron”)。

[0774] 将上述所得的形成了空穴注入层的基板插入到真空装置内,通过真空蒸镀法在该层上将Au成膜80nm,使阳极形成,制造层叠结构体1。

[0775] 将上述所得的层叠结构体2从真空装置取出,在非活性气氛下(氮气气氛下),用密封玻璃和2液混合型环氧树脂进行密封,得到有机EL元件1。

[0776] 对上述所得的有机EL元件1施加10V的顺方向电压,测定发光亮度和发光效率。将结果示于表1。

[0777] 【表1】

[0778]

	发光亮度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)
有机EL元件1	3580	3.1

[0779] [实验例17]

[0780] (双面发光型的有机EL元件的制作及评价)

[0781] 除了使实验例13中的Au的膜厚为20nm之外,与实验例13同样操作,得到双面发光型的有机EL元件2。

[0782] 向上述所得的双面发光型的有机EL元件2施加15V的顺方向电压,测定发光亮度和发光效率。将结果示于表2。

[0783] 【表2】

[0784]

	发光亮度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)
有机EL元件2	上面侧: 1091	上面侧: 0.3
	下面侧: 5341	下面侧: 1.1

[0785] 根据表1及2可确认:通过大气中的涂布工序,将离子性聚合物成膜,形成了电子注入层的逆层叠的有机EL元件发光。

[0786] 【符号的说明】

[0787] 1... 有机 EL 元件、2... 支撑基板、3... 阴极、4... 电子注入层、5... 发光层、6... 空穴注入层、7... 阳极、11... 一个卷芯、12... 另一个卷芯、13、14、15、16... 涂布装置。

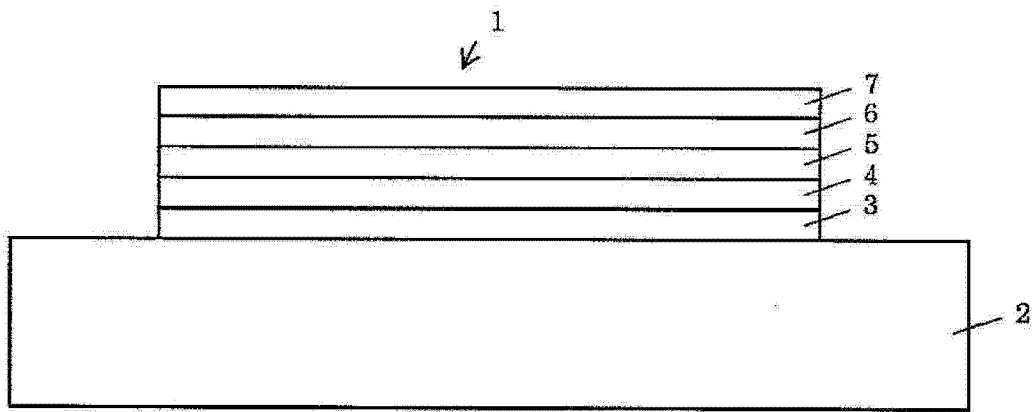


图 1

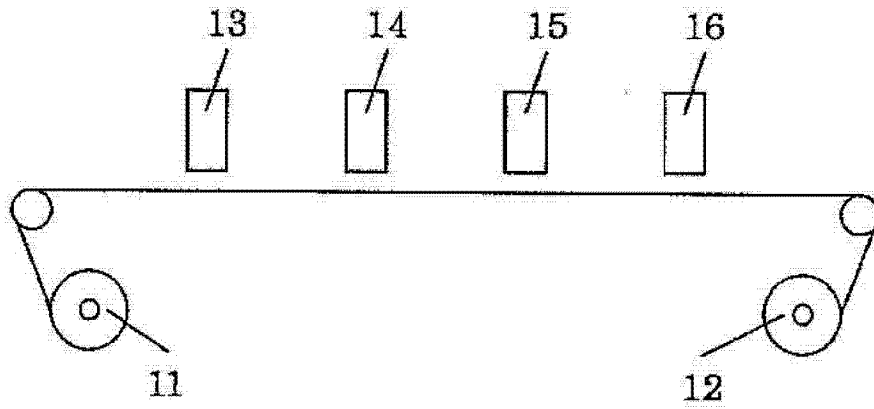


图 2