

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-532291
(P2004-532291A)

(43) 公表日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 61/00

H05B 33/14

H05B 33/22

F 1

C08G 61/00

H05B 33/14

H05B 33/22

H05B 33/22

テーマコード(参考)

3K007

4J032

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 97 頁)

(21) 出願番号	特願2002-566250 (P2002-566250)	(71) 出願人	500097223 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ ー リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー3 Oティーエックス マディングリー ロー ド マディングリー ライズ グリーンウ ィッヂ ハウス
(86) (22) 出願日	平成14年2月20日 (2002.2.20)	(74) 代理人	230104019 弁護士 大野 聖二
(85) 翻訳文提出日	平成15年8月20日 (2003.8.20)	(74) 代理人	100106840 弁理士 森田 耕司
(86) 國際出願番号	PCT/GB2002/000749	(74) 代理人	100105991 弁理士 田中 玲子
(87) 國際公開番号	W02002/066537	(74) 代理人	100115679 弁理士 山田 勇毅
(87) 國際公開日	平成14年8月29日 (2002.8.29)		
(31) 優先権主張番号	0104284.5		
(32) 優先日	平成13年2月21日 (2001.2.21)		
(33) 優先権主張国	英國(GB)		
(31) 優先権主張番号	60/285,297		
(32) 優先日	平成13年4月20日 (2001.4.20)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

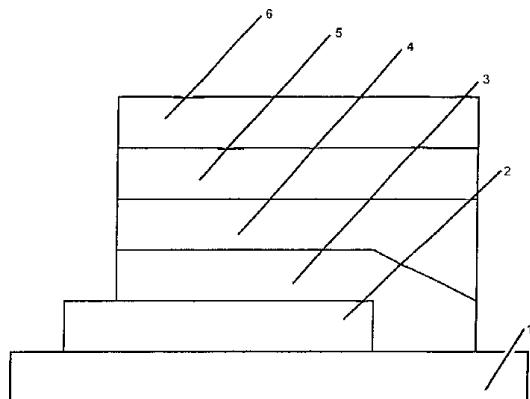
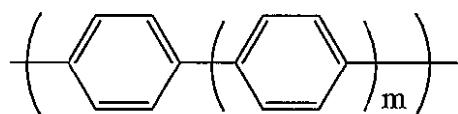
(54) 【発明の名称】ポリマー

(57) 【要約】

本発明は、一つ以上の領域を含んでなる光学デバイスに使用するためのポリマーを提供する；その際に記の領域または各領域は、

(i) 一般式Iを有する第一構造単位であつて：

【化83】



(I)

上記式中 $m = 1$ または 2 であり、少なくとも 1 つの置換基を含み、上記少なくとも 1 つの置換基はアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ基から選択され、これら基の各々はさらに置換されていてもよい、前記第一構造単位と；

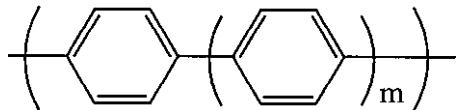
(i i) ヘテロアリール、トリアリールアミン及び/も

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一つ以上の領域からなる光学デバイスに使用するためのポリマーであって、前記領域または各領域は (i) 一般式 I を有し：

【化 1】



10

(I)

上記式中、 $m = 1$ または 2 であり、上記式は少なくとも 1 つの置換基を含み、前記少なくとも 1 つの置換基はアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ基からなる群から選択され、前記各置換基はさらに置換されてもよい；第一構造単位及び、(ii) ヘテロアリール、トリアリールアミン及び／または 2,7-フルオレニルからなる群から選択される第二構造単位 Ar を含み、
その際 $m = 1$ であるときは前記の領域または各領域は一般式 II：

【化 2】



20

第一構造単位 (II)

を有する単位を含み、

上記少なくとも 1 つの置換基は 300 未満の分子量を有する前記ポリマー。

【請求項 2】

第一構造単位が複数の置換基を含み、前記第一構造単位上の各置換基が 300 未満の分子量を有する請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 3】

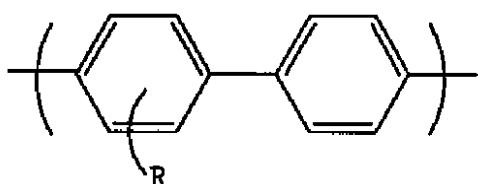
各置換基が 20 個未満の炭素原子を含む請求項 2 記載のポリマー。

30

【請求項 4】

第一構造単位が一般式 III を有し、

【化 3】



40

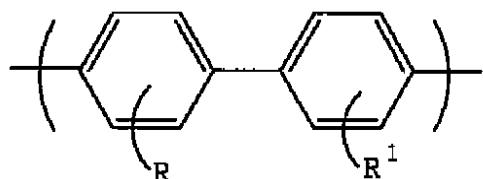
(III)

上記式中、R はアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ基からなる群から選択され、その各々がさらに置換されてもよい
請求項 1 または請求項 2 記載のポリマー。

【請求項 5】

第一構造単位が一般式 IV を有し：

【化4】



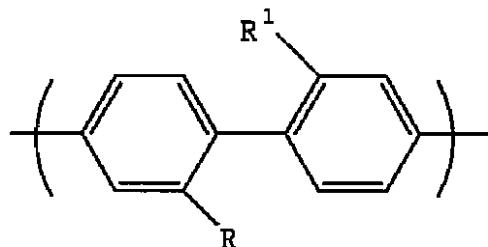
(IV)

上記式中、R及びR¹は同じでも異なっていてもよく、各々がアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ基からなる群から選択され、これらの各々はさらに置換されていてもよい先行請求項のいずれかの項に記載のポリマー。10

【請求項6】

第一構造単位が一般式V:

【化5】



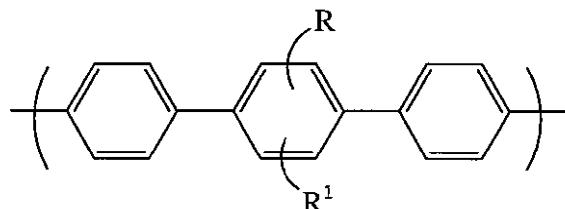
(V)

であらわされる請求項5記載のポリマー。

【請求項7】

第一構造単位が一般式VIを有し:

【化6】



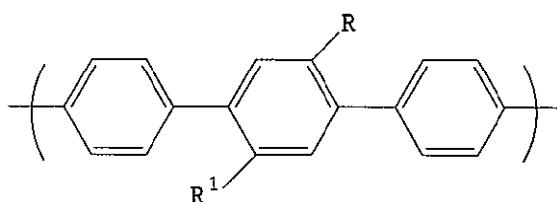
(VI)

上記構造はさらに置換されていてもよく、式中R及びR¹は同じでも異なっていてもよく、各々がアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ基からなる群から選択され、その各々はさらに置換されてもよい請求項1ないし請求項4のいずれかの項に記載のポリマー。30

【請求項8】

第一構造単位が一般式VIIまたはVIII:

【化7】



(VII)

10

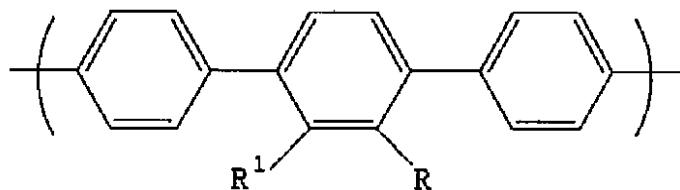
20

30

40

50

【化 8】



(VIII)

を有する請求項 7 記載のポリマー。

10

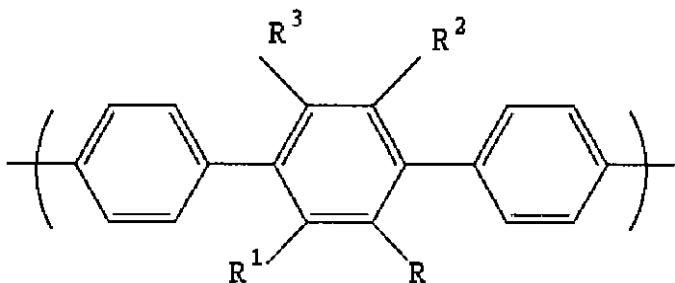
【請求項 9】

R 及び R¹ が同じであり、その各々がオクチル、オクチルオキシ、または置換または未置換のフェニレン基である請求項 7 または請求項 8 記載のポリマー。

【請求項 10】

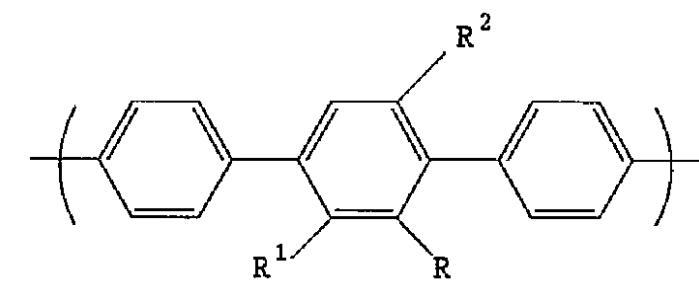
第一構造単位が一般式 IX または X であらわされ：

【化 9】



(IX)

【化 10】



(X)

上記式中、R、R¹、R² 及び R³ が同じであるかまたは互いに異なり、各々は、請求項 7 に記載された R 及び R¹ の定義と同じである請求項 9 記載のポリマー。

30

【請求項 11】

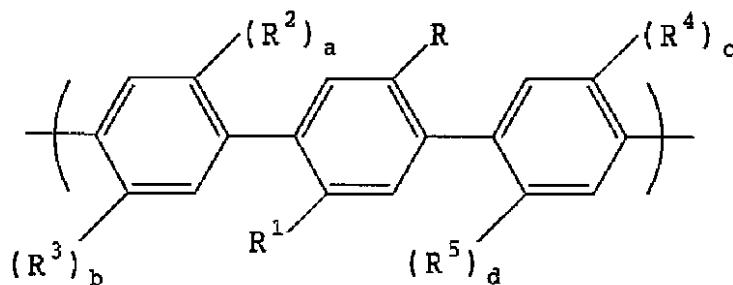
R、R¹、R² 及び R³ の各々が置換または未置換フェニル基である請求項 10 記載のポリマー。

40

【請求項 12】

第一構造単位が一般式 X Ⅰ を有し：

【化11】



(X I)

10

上記式中、R、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は同じであるかまたは互いに異なり、各々は請求項7に記載されたR及びR¹の定義と同じであり、a、b、c及びdは0または1であり、a+b+c+d=1である請求項7記載のポリマー。

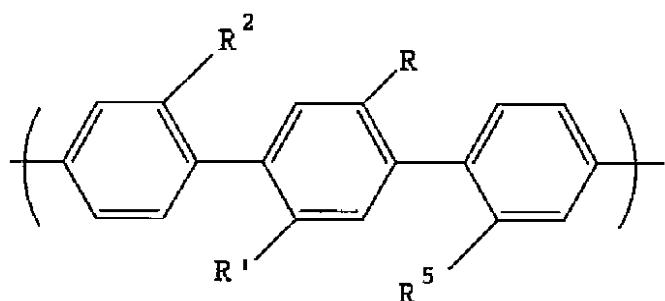
【請求項13】

R²、R³、R⁴及びR⁵の少なくとも2つがHである請求項11記載のポリマー。

【請求項14】

第一構造単位が一般式X IIを有し：

【化12】



(X II)

上記式中、R、R¹、R²及びR⁵は同じかまたは互いに異なり、各々は請求項7に記載されたR及びR¹の定義と同じである請求項13記載のポリマー。

30

【請求項15】

Arが任意に置換された2,7-結合9,9ジアルキルフルオレン、2,7-結合9,9ジアリールフルオレン、2,7-結合9,9-スピロフルオレン、2,7-結合インデノフルオレン、2,5-結合ベンゾチアジアゾール、2,5-結合アルキルベンゾチアジアゾール、2,5-結合ジアルキルベンゾチアジアゾール、2,5-結合置換または未置換チオフェンまたはトリアリールアミンを含む請求項1ないし14のいずれかの項に記載のポリマー。

【請求項16】

少なくとも一つの置換基がアルキル及びアルコキシから選択される請求項1ないし15のいずれかの項に記載のポリマー。

40

【請求項17】

m=2であり、前記の領域または各領域が一般式I I：

【化13】



(I I)

を有する単位を含む請求項1ないし16のいずれかの項に記載のポリマー。

【請求項18】

50

直鎖ポリマーである請求項 1 ないし 17 のいずれかの項に記載のポリマー。

【請求項 19】

請求項 1 ないし 18 のいずれかの項に記載のポリマーの、光学デバイスの一成分としての使用。

【請求項 20】

前記光学デバイスにはエレクトロルミネッセントデバイスが含まれる、請求項 19 記載の使用。

【請求項 21】

基板と、前記基板上に支持された請求項 1 ないし 請求項 18 のいずれかの項に記載のポリマーとを含んでなる光学デバイスまたはその成分。

【請求項 22】

前記光学デバイスがエレクトロルミネッセントデバイスを含む請求項 21 記載の光学デバイスまたはその成分。

【請求項 23】

正電荷キャリヤーを注入するための第一電荷注入層と；

負電荷キャリヤーを注入するための第二電荷注入層と；

第一及び第二電荷注入層の間に介在し、正及び負電荷キャリヤーを受容し結合し光を生成する発光物質を含む発光層と

を含んでなり、

その際発光層は、請求項 1 ないし 請求項 18 のいずれかの項に記載のポリマーを含み、正及び負電荷キャリヤーを受容し結合し、または正及び／または負電荷キャリヤーを第一及び／または第二電荷注入層から発光物質に運搬する請求項 21 記載のエレクトロルミネッセントデバイス。

【請求項 24】

請求項 1 ないし 請求項 18 のいずれかの項に記載のポリマーの製法であって、

前記製法は、

(a) (i) 請求項 1 ないし 請求項 14 のいずれかの項に記載の第一構造単位；及び／または

(ii) 請求項 1 または請求項 15 に記載された第二構造単位 [Ar]、及び
硼酸基、硼酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも 2 つの反応性硼素誘導体基を含んでなる第一芳香族モノマーと、

(b) 上記第一及び第二構造単位とは別の、またはこれらに追加した第一及び／または第二構造単位及び少なくとも 2 つのハリド官能基を含んでなる第二芳香族モノマーとを重合することを含み、

その際前記反応混合物は触媒量のパラジウム触媒と、反応性硼素誘導体基を -B(OH)₃ アニオンに変換するのに十分な塩基とを含む前記製法。

【請求項 25】

請求項 1 ないし 請求項 18 のいずれかの項に記載のポリマーの製法であって、

前記製法は

(a) (i) 請求項 1 ないし 請求項 14 のいずれかの項に記載の第一構造単位；及び／または

(ii) 請求項 1 または請求項 15 に記載された第二構造単位 [Ar]、及び
1 つの反応性ハリド官能基及び 1 つの反応性硼素誘導体基を含んでなる第一芳香族モノマーと、

(b) 前記の第一及び第二構造単位とは別の、またはこれらに追加した第一及び／または第二反復単位、及び 1 つの反応性ハリド官能基及び 1 つの反応性硼素誘導体基を含む第二芳香族モノマーとを

重合することを含んでなり、

その際各ボラン誘導体基は硼酸基、硼酸エステル基及びボラン基から選択され、前記反応混合物は触媒量のパラジウム触媒と、反応性硼素誘導体基を -B(OH)₃ アニオンに

10

20

30

40

50

変換するのに十分な量の塩基とを含む前記製法。

【請求項 26】

各第一及び第二芳香族モノマーが硼素誘導体基及びハリド官能基から選択される反応性基を2つだけ有する請求項24または請求項25記載の製法。

【請求項 27】

請求項1ないし請求項18のいずれかの項に記載のポリマーのフィルム。

【請求項 28】

請求項1ないし請求項18のいずれかの項に記載のポリマーのコーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規のポリマー、特に、エレクトロルミネッセントデバイスを含む光学デバイス等に使用するための新規のポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロルミネッセントデバイスは、与えられた電場にさらされた際に光を放出する構造物である。最も簡単な形のエレクトロルミネッセントデバイスは2つの電極の間に位置する発光層を含む。陰極は負電荷キャリヤー（電子）を、そして陽極は正電荷キャリヤー（正孔）を発光層に注入する。発光層で電子と正孔とが結合し、励起子が生成し、これが壊変して光子を与える際に発光が起きる。実際的面として、電極の一つは通常は透明で、上記光子を上記デバイスに逃がすことができる。発光層は発光物質から作られていなければならない。上記発光物質は、そのルミネッセント特性に実質的影響を受けることなくフィルムとして挿入され、デバイスの使用温度では安定である。

【0003】

発光物質として有機物質を使用する有機エレクトロルミネッセントデバイスは当業者には公知である。有機物質のなかでは、アントラセン、ペリレン及びコロネン等の簡単な芳香族分子がエレクトロルミネッセンスを示すことが知られている。米国特許第4,539,507号は発光物質として低分子有機物質を使用することを開示している。PCT/WO 90/13148は少なくとも一つの共役ポリマーを含む発光層ポリマーフィルムからなる半導体層を含んでなるエレクトロルミネッセントデバイスを開示している。この場合、上記ポリマーフィルムはポリ（パラ-フェニレンビニレン）（PPV）フィルムを含む。

【0004】

発光物質によって生ずる光の色は上記有機発光物質の光学的ギャップまたはバンドギャップ、すなわち“最高被占軌道”（HOMO）レベルと“最低空軌道”（LUMO）レベルとのエネルギーレベルの差によって決まる。上記バンドギャップが価電子帯と伝導帯とのエネルギー差であるのが効果的である。これらのレベルは光電子放射測定、及び酸化及び還元の電気化学ポテンシャルの測定によって推定できる。これらのエネルギー値は多数の要因によって生ずる。よって、このような値の使用は定量的であるよりむしろ表示的である。

【0005】

エレクトロルミネッセントデバイスの発光層として半導体共役コポリマーを使用することは知られている。半導体共役コポリマーは少なくとも2種類の化学的に異なるモノマー単位からなる。これらモノマー単位は個々にホモポリマーの形で存在する際には通常は異なる半導体バンドギャップを有する。上記コポリマーにおいて異なるモノマー単位の比率を選択して上記コポリマーの半導体バンドギャップをコントロールすることができ、それによって上記コポリマーの光学特性をコントロールする。コポリマーの共役度は上記コポリマーのp-p'バンドギャップに或る程度影響を与えると言われている。共役度の増加はバンドギャップをバンドギャップ変換点にまで減少させる効果を有する。そのため適切な反応成分を選択することによってバンドギャップを調節できる。この特性を利用すると、半導体バンドギャップを調節してルミネッセンス中に放出される放射線の波長（すなわち

10

20

30

40

50

色)をコントロールできる。これは上記ポリマーから出る光の色をコントロールする非常に好ましい特徴となる。この特性はエレクトロルミネッセントデバイスの構成において特に有用である。

【0006】

欧洲特許第0686662号は緑色光を放出するデバイスを開示している。陽極は透明なインジウム-錫酸化物の層である。陰極はLiAl層である。これら電極間にPPVの発光層がある。上記デバイスにはポリエチレンジオキシチオフェンの正孔運搬層も含まれ、これは陽極から注入された正孔がPPVのHOMOレベルに達するのに有効な中間のエネルギーレベルをもたらす。

【0007】

エレクトロルミネッセントデバイスにおいて活性物質として使用されるポリマー類の一つのタイプは2,7-ポリフルオレン類である。これらは2,7-結合9,9-ジアルキルフルオレンを開示したWO99/54385及びWO00/55927、及びスピロフルオレンを開示したEP0707020等に開示されている。2つの反応性末端基を有する2,7-結合フルオレン単位は、ジハリドオルジボロニック酸またはエステル反応性末端基で合成できるという点で好都合である。例えばそれらは、コポリマーの位置規則性を制御できるスズキ重合法においてモノマーとして使用しやすい。これらの事実から、正孔運搬反復単位、電子運搬反復単位及び/または発光反復単位を共役ポリマー鎖に組み込むための結合単位として、2,7-結合フルオレン反復単位を使用することができる。これとは別に、そしてこれに加えて、ポリフルオレン反復単位の鎖は電子運搬機能を与えることができる。

【0008】

エス・ピー・アイ・イー(SPIE)、3148巻“有機発光デバイスのための新しい正孔運搬物質の合成及び特性”的一部には、エレクトロルミネッセントディスプレーのための正孔運搬物質としての重合トリフェニルジアミンに関する記載がある。310ページのスキーム3は、二置換ビフェニル反復単位が明確にされるポリマーを例示している。このポリマーにおいて、ビフェニル反復単位はポリマー主鎖の2個の窒素原子に直接結合する。上記窒素原子は、ビフェニル反復単位との共役を阻止する結節(node)として作用する。

【0009】

Liebigs Annalen./Recueil, 303-309ページ“モジュール化学のためのビフェニル構成キット(A Biphenyl Construction Kit for Modular Chemistry”は多数のビフェニルを開示している。スズキの交差カップリング法により、ビフェニル類がモジュール化学の構成キットを構成すると述べられている。この文献はビフェニル反復単位からなるホモポリマーだけを考えている。この文献は本質的にはエレクトロルミネッセントデバイスの領域とは関係ない。

【0010】

Macromolecular Chemistry and Physics. 195巻、303-314ページ(1994年)“パラジウム触媒によるポリ(p-フェニレンエチニレン)の合成(Palladium-catalyzed Synthesis of poly(p-Phenylen ethynylene)s)”は青色蛍光を示すポリ(p-フェニレンエチニレン)に関連している。このようなポリマーの一例が304ページの参考番号5によって示される。このポリマーに明確にされるあらゆるビフェニル反復単位は2個のC=Cだけに直接結合している。

【0011】

WO89/07617は硬い棒状主鎖を有する高性能ポリマーに関するものである。この特許公報はエレクトロルミネッセントデバイスの分野とは関係ない。硬い棒状ポリマーの置換基は、最低300の分子量を有するいわゆる“可溶化有機基”に限られる。

【0012】

10

20

30

40

50

米国特許第5,053,566号はオリゴフェニル類に関するものである。各フェニル基はアルキルまたはアルコキシ置換基を1つだけ含む。この特許公報はエレクトロルミネッセントデバイス分野とは関係ない。

【0013】

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (Journal of Polymer Science) : ポリマー・ケミストリー・addition、16巻、3151-3156ページ(1978年)は、ネマチック相の形成は期待されない棒状ポリマー類に関するものである。この文献はエレクトロルミネッセントデバイス領域との関連性はない。ポリ(ジメチルビフェニレン)が合成される。

【0014】

J. Mater. Chem. 1997年、7巻、12号、2343-2354ページは、網目構造ポリマーのp-ドーピングから生成した高スピン-ポリマーに関するものである。この文献はエレクトロルミネッセンス分野とは全く関係ない。

【0015】

Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)、2000年、41巻、1号、はキラル触媒に関するものである。この文献はエレクトロルミネッセンス分野とは全く関係ない。

【0016】

J. Am. Chem. Soc. 1997年、119巻(14号)、3296-3301ページ、Macromol. Symp. 1995年、98(第35回IUPAC高分子国際シンポジウム、1995)、475-482ページ、及びポリマー(1994年)、35巻、21号、4496-4501ページは、2,2'-二置換ビフェニルの第一反復単位と、置換フェニルの第二反復単位とを含んでなるコポリマーを開示している。これらの文献はポリマー-エレクトロルミネッセンスの分野とは関係ない。

【0017】

マクロモレキュール(Macromolecules)1998年、31巻、2047-2056ページは、スズキ重合によって“明らかに直鎖の”ポリ(p-フェニレン)を合成する試みに特に関係している。2,2'-ジアルコキシビフェニルの第一反復単位と2,2'-トリフルオロメチルビフェニルの第二反復単位とからなるコポリマーが開示されている。この文献にはその他のビフェニルまたはターフェニル反復単位コポリマーは開示されていない。

【特許文献1】

米国特許5,053,566号明細書

【特許文献2】

国際公開89/07617号パンフレット

【非特許文献1】

Macromolecules、1998年、31巻、2047-2056ページ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

エレクトロルミネッセントデバイスの領域では、新しいポリマー、特に効率的な正孔または電子運搬物質であるポリマーを開発するために多くの研究が行われている。現在ある正孔または電子運搬ポリマーに代わるものとして、このようなポリマー類が必要である。この代替物はエレクトロルミネッセントデバイスに使用した際の性能がよりすぐれていることが好ましい。所望のポリマーは、ポリマーの溶解性や加工性、デバイスに使用した際のポリマーの寿命等の光学デバイス特性が良好なものである。

【0019】

以上の観点から、本発明の目的は新しいポリマーを提供することである。本発明のもう一つの目的は上記ポリマーを使用することである。本発明のまた別の目的は上記ポリマーの製造のために使用できるモノマー単位を提供することである。最後に、本発明の目的は上

10

20

30

40

50

記ポリマーの製法、特に本発明によって与えられるモノマー単位を使用する上記ポリマーの製法を提供することである。

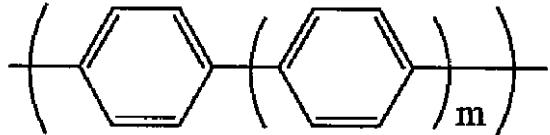
【課題を解決するための手段】

【0020】

第一の局面において、本発明は一つ以上の領域を含んでなる光学デバイスに使用するためのポリマーを提供する；その際上記の領域または各領域は、

(i) 一般式 I を有する第一構造単位：

【化14】



10

(I)

上記式中 $m = 1$ または 2 であり、少なくとも 1 つの置換基を含み、上記少なくとも 1 つの置換基はアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ基からなる群から選択され、これら基の各々はさらに置換されていてもよい；及び

(ii) ヘテロアリール、トリアリールアミン及び／または 2, 7-フルオレニルからなる群から選択される第二構造単位 Ar を含み、

したがって $m = 1$ ならば上記の領域または各領域は次の一般式 II であらわされる単位を含む：

【化15】



20

(II)

この際、少なくとも 1 つの置換基は 300 未満の分子量を有する。

【0021】

“ヘテロアリール”とは少なくとも一つのヘテロ芳香環単位を含む任意に置換されたアリール部分を意味する。

【0022】

“トリアリールアミン”とは、少なくとも 3 個のアリール基と少なくとも 1 個の窒素原子を含む任意に置換された単位であり、上記少なくとも 1 個の窒素原子は 3 個のアリール基に直接結合し、上記単位は上記最低 3 個のアリール基のうちの 2 個を介して隣接構造単位に結合している。

【0023】

“2, 7-フルオレニル”は 2, 7-結合フルオレンを含む任意に置換された単位を意味する。

【0024】

本発明の第一の局面では、少なくとも 1 つの置換基は、第一構造単位に直接結合したアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリールまたはヘテロアリールオキシ基である。すなわちそれは、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリールまたはヘテロアリールオキシ基でない別の基を介しては上記第一構造単位に結合していない。

【0025】

本発明のポリマーが効率的な正孔及び／または電子（正及び／または負電荷キャリヤー）運搬物質として、または発光物質として働くことができ、その際式 (I) の構造単位はポリマー鎖における一つ以上のその他の構造単位または構造単位鎖を結合する結合基として

30

40

50

使用され、上記ポリマーが以下に記載するようにエレクトロルミネッセントデバイスに使用される際には各構造単位または構造単位鎖は独立的に、正孔の運搬、電子の運搬、または発光が可能な領域をポリマー主鎖に沿って形成することを出願人は見いだした。

【0026】

ポリマー主鎖における結合基の使用は多くの理由で有用である。上記結合基は、ポリマーがスズキ重合によって合成される際に特に有用である。そのわけは、上記結合基を使用して上記ポリマー鎖の構造単位類の位置をコントロールできるからである。本発明のポリマーにおいて、上記ポリマーを下記のようにエレクトロルミネッセントデバイスに使用した際には、第二の構造単位 A_r が単独で、または一種類以上のその他の構造単位と共に、正孔の運搬、電子の運搬、または発光が可能な、ポリマー主鎖に沿った領域を形成する。
10。

【0027】

それらの結合基としての使用に加えて、式(I)の構造単位はそれ自体、単独で、または他の構造単位、例えば式(I)であらわされる一種類以上の構造単位及び/または一種類以上の第二の構造単位 A_r 等と共に、電子の運搬または発光が可能な、ポリマー主鎖に沿った領域を形成することができる。

【0028】

これらのポリマーの多くがとりわけ好都合なのは、式(I)の構造単位が概してポリマー主鎖の平面からねじれ出ることが可能だからであることが判明した。このねじれは、フルオレン反復単位を含む同種のポリマー類と比較して、積み重なって結晶を形成する傾向を減らす結果となる。その上、このねじれはポリマーの共役の減少を起こし得る。なぜならば非平面分子は平面分子のように効率的に共役できないからである。これは HOMO-LUMO ギャップの増加を起こす。
20

【0029】

第一構造単位上の少なくとも一つの置換基は 300 未満の分子量を有する。これはポリマーの溶解性を改善するという利点を有する。さらに、このような置換基を利用して、電子及び立体効果によってポリマーのバンドギャップを調整することができる。これらの効果をさらに最適化するために、第一構造単位上の各置換基が 300 未満の分子量であることが好ましい。より具体的に言えば、各置換基は炭素原子 20 個未満を含むのが好ましい。
30

【0030】

本発明において考慮すべき重要因子は共役である。少なくともビフェニルまたはターフェニル反復単位によって、上記ポリマーは少なくとも一部分は共役しているなければならないのは当然である。上記ポリマーはポリマー主鎖の長さに沿ってほとんど完全に共役することができる。本発明において、上記の領域または各領域の第一構造単位は直接 A_r と共に結合しなければならない。すなわち、第一構造単位は、第一構造単位へのまたは第一構造単位からの、ポリマー主鎖の長さに沿った電子運搬を阻止する結節を介して A_r に直接結合してはならない。

【0031】

本発明のポリマーは実質的に直鎖のポリマーであることが好ましい。

【0032】

少なくとも 1 つの置換基がアルキル及びアルコキシから選択されることも好ましい。
40

【0033】

$m = 2$ であるとき、上記の領域または各領域が一般式 II であらわされる単位を含むことも好ましい。

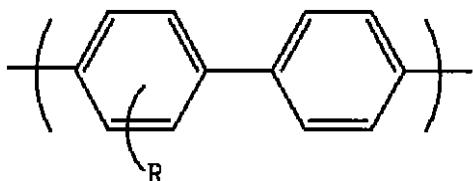
【化 16】



【0034】

本発明の第一の局面の第一実施態様において、第一構造単位は一般式 I II を有する：

【化17】



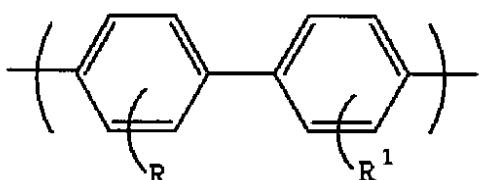
(I II)

上記式中、Rは置換または未置換のアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ、特にアルキルオキシ、ハロアルキル及びハロアルコキシ、すなわちペルフルオロアルキル（好ましくは-CF₃）またはペルフルオロアルコキシからなる群から選択される基を含む。

【0035】

本発明の第一の局面の第二実施の形態において、第一構造単位は、同じフェニル基または異なるフェニル基上に位置する少なくとも2つの置換基を含む。第二実施態様において、第一構造単位は一般式 I V を有するのが好ましい：

【化18】



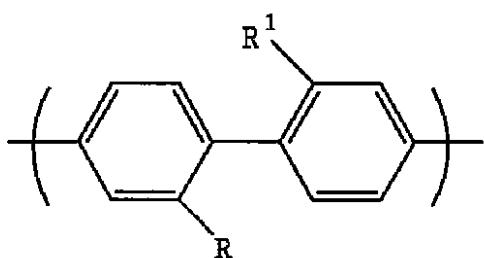
(I V)

上記式中、R及びR'は同じでも異なっていてもよく、各々は置換または未置換のアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ、特にアルキルオキシ、ハロアルキル及びハロアルコキシ、すなわちペルフルオロアルキル（好ましくは-CF₃）またはペルフルオロアルコキシからなる群から選択される基を含む。

【0036】

一般式 I II を有する第一構造単位が一般式 V を有するのが好ましい：

【化19】



(V)

上記式中、R及びR'は上に定義したものである。

【0037】

一般式 V を有する第一構造単位上のR及びR'はこのような位置が好ましい。なぜならばこれらの反復単位を反応性末端基を有するモノマー単位として作成する場合、重合部位の近くに置換基がなければ上記モノマー単位はより容易に重合して本発明のポリマーを形成するからである。重合部位の近くの置換基は重合に対する立体障害を起こすことが予想できる。

10

20

30

40

50

【0038】

式I-IIの種々のR基及び式IV及びVのR及びR¹基は、ポリマーのHOMO-LUMOギャップを調節するために、そして上に説明したようにポリマー主鎖の平面からの“ねじれ”程度をコントロールするためにも有用であると考えられる。置換または未置換アルキル及びアルコキシ基は現在関心の的である。これに関して、発明者は特に興味深い数種のR及びR¹基を確認した；これらにはメチル、ヘキシル、オクチル、メトキシ、ヘキシルオキシ及びオクチルオキシがある。

【0039】

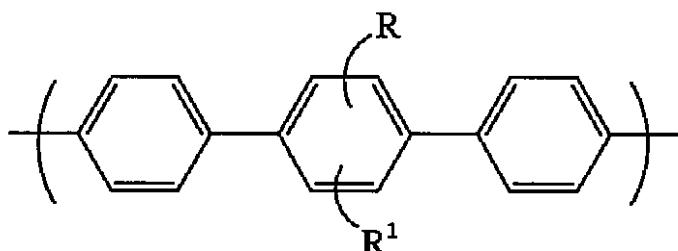
製造または合成を容易にするためには、必須でないとはいえるRとR¹は一般的には同じである。

10

【0040】

本発明による第一の局面の第三実施態様において、第一構造単位は一般式VIを有する；

【化20】



20

(VI)

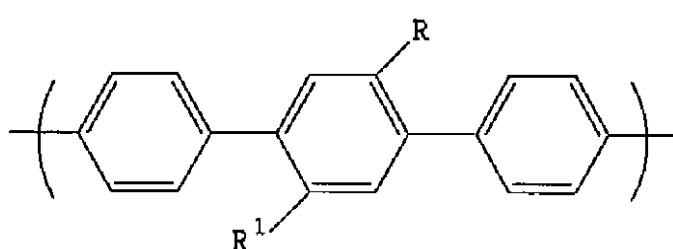
これはさらに置換されてもよく、R及びR¹は同じでも異なっていてもよく、各々がハリド、シアノ、置換または未置換のアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及びヘテロアリールオキシ、特にアルキルオキシ、ハロアルキル及びハロアルコキシ、すなわちペルフルオロアルキル（好ましくは-CF₃）またはペルフルオロアルコキシからなる群から選択される基である。

【0041】

一般式VIを有する好ましい第一構造単位は一般式VIIまたはVIIIを有するものである：

30

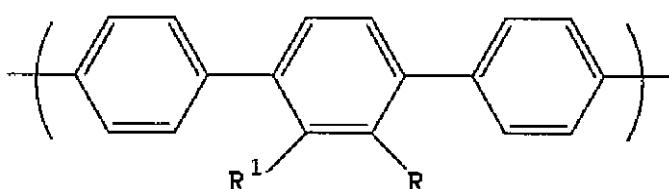
【化21】



40

(VII)

【化22】



50

(VIII)

上記ターフェニル反復単位の真中のフェニル基上のR及びR¹はこの位置が好ましい。なぜならばこれらの反復単位が反応性末端基を有するモノマー単位として作られる場合、上記モノマー単位は、重合部位の近くに置換基がなければより容易に重合し、より容易に本発明のポリマーを形成するからである。重合部位の近くにある置換基は重合に対する立体障害を起こすことが予想される。

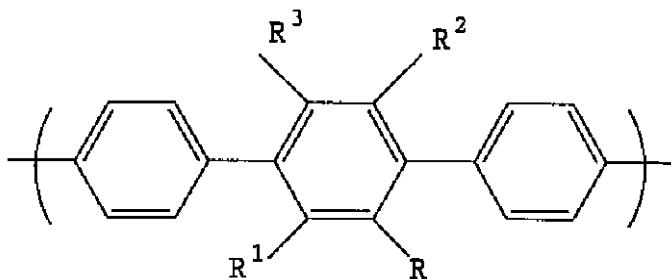
【0042】

上に示した同じ理由から、発明者は種々のR及びR¹基が一般式V I、V I I及びV I I Iに有用であることを期待するが、特に現在興味深い基はメチル、ヘキシル、オクチル、メトキシ、ヘキシルオキシ及びオクチルオキシ基等のアルキル及びアルコキシ基である。これらは構造単位のねじれをコントロールし及び/またはポリマーの溶解性を高める。一般に、アリールまたはヘテロアリール基も好ましく、特に置換または未置換フェニレン基のような置換アリールまたはヘテロアリール基が好ましい。より具体的に言えば置換フェニレン基が好ましく、さらに具体的にはアルキル化-またはアルコキシル化フェニレン基が好ましい。

【0043】

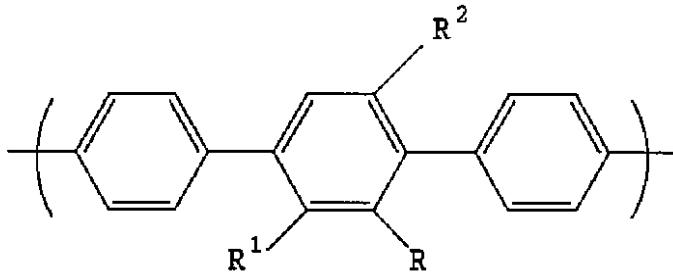
上述のように、V I、V I I、またはV I I Iから選択される一般式を有する第一構造単位はさらに置換できる。これに関して、第一構造単位は一般式IXまたはXを有することができる：

【化23】



(IX)

【化24】



(X)

【0044】

上記式中、R、R¹及びR²及びR³は同じでも互いに異なっていてもよく、各々は、一般式V I、V I I及びV I I Iに関連して上に記載したR及びR¹の定義と同様である。

【0045】

製造または合成を容易にするために、一般的にはRとR¹、またはR¹とR²とR³は同じである。しかしこれは本発明にとっては必須ではない。

【0046】

上の式IX及びXにおいて、R、R¹、R²及びR³の各々が置換または未置換フェニル基であるのが好ましい。フェニル基が置換される場合、その置換基はアルキルまたはアルコキシ基であるのが好ましい。

【0047】

一般式V Iを有するさらに好ましい特定の第一構造単位は一般式X Iを有する第一構造单

10

20

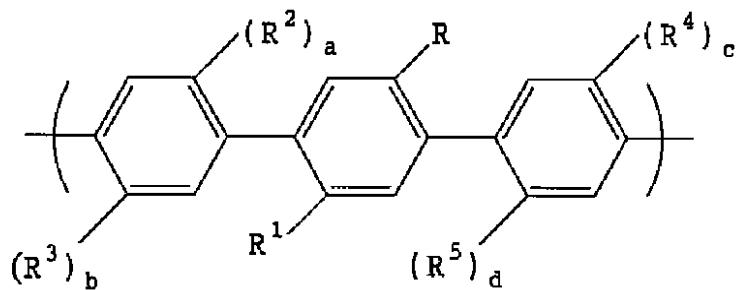
30

40

50

位である：

【化25】



10

(X I)

上記式中、R、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は同じでも、互いに異なっていてもよく、各々は、一般式V I、V I I及びV I I Iに関連して上に記載されたRまたはR¹の定義と同じである。一般式X Iにおいて：a、b、c、及びdは0または1で、a+b+c+d=1である。

【0048】

上記ターフェニル反復単位には比較的多くの置換基が含まれるから、この結果立体相互作用が増加し、それはポリマー主鎖の平面からのねじれ出を増加させる。上に述べたように、これは上記ポリマーのHOMO-LUMOバンドギャップをより大きくする。

20

【0049】

一実施態様において、式X IのR、R¹、R²、R³、R⁴、及びR⁵が同じで、各々がメチル、ヘキシリル、オクチル、メトキシ、ヘキシリルオキシまたはオクチルオキシ基であるのが好ましい。

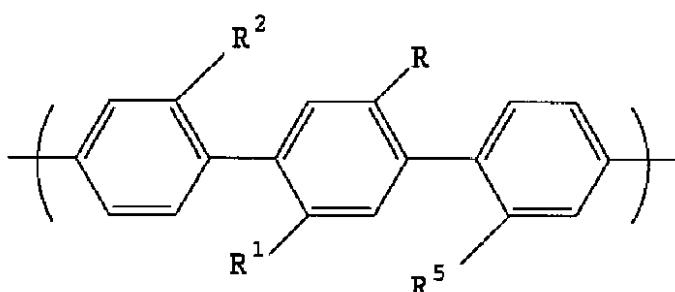
【0050】

処理し易さのためには、R²、R³、R⁴及びR⁵の少なくとも2つが水素であるのが好ましい。より具体的に言えば、下の一般式X I Iに示すようにR³及びR⁴が各々水素であるのが好ましい。こうしてターフェニル反復単位が、反応性末端基を有するモノマー単位として作られる場合、このモノマー単位はより容易に重合する。なぜならば重合部位の近くに置換基がないからである。重合部位の近くの置換基は重合に対して立体障害を起こすと考えられる。

30

【0051】

【化26】



40

(X I I)

【0052】

上記から、一般式Iにおいてm=2であるとき、少なくとも1つの置換基が真ん中のフェニル基に位置するのが好ましいが、これは本発明においては必須でないことは当然である。少なくとも1つの置換基が外側の2つのフェニル基の1つまたは反対側の1つまたは両方にあってもよい。

【0053】

第一構造単位が少なくとも2つの置換基を含む場合、上記少なくとも2つの置換基が真中

50

のフェニル基に位置することが好ましいことは理解される。しかし、上記少なくとも2つの置換基が外側フェニル基(2つ)の1つまたは他の1つまたは両方に存在し得ることも理解される。

【0054】

本発明の第一の面の第一実施態様及び第二実施態様の両方に関連して、Arが2,7-結合9,9ジアルキルフルオレン、2,7-結合9,9ジアリールフルオレン、2,7-結合9,9-スピロフルオレン、2,7-結合インデノフルオレン、2,5-結合ベンゾチアジアゾール、2,5-結合アルキルベンゾチアジアゾール、2,5-結合ジアルキルベンゾチアジアゾール、2,5-結合置換または未置換チオフェンまたはトリアリールアミン等の発光体(lumophore)を含むポリマーは特に有用であると考えられる。これら基の各々は置換されてもよい。これらの基は、生成するポリマーの特性に貢献するポテンシャル、特にポリマー主鎖の共役に貢献するポテンシャルをもつために有用であると考えられる。上に説明したように、共役度はポリマーのHOMO-LUMOバンドギャップを或る程度コントロールする。そこでArを選択してポリマーの発光色(波長)を選択することができる。

【0055】

所望波長を有する光の上記ポリマーからの発光を起こす上記のもの以外の発光体も使用できる。

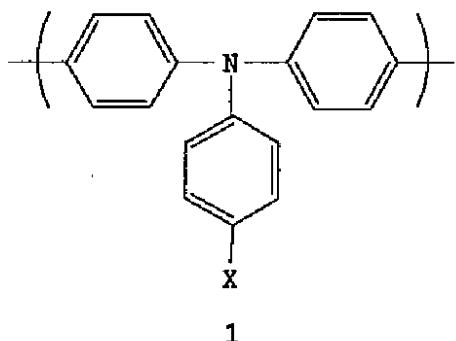
【0056】

Arとして有用と考えられる幾つかの特殊の基を以下に記載し、参考番号1ないし21によって示す。

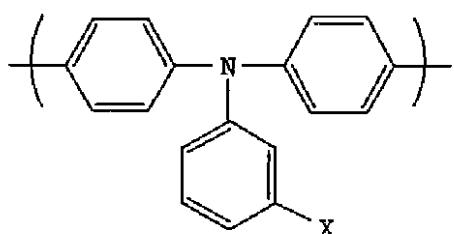
【0057】

Ar=トリアリールアミンであれば、参考番号1-6によって示される単位が有用である:

【化27】



【化28】



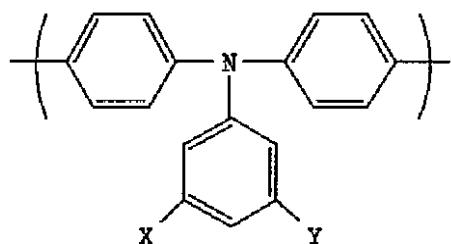
2

【化29】

10

30

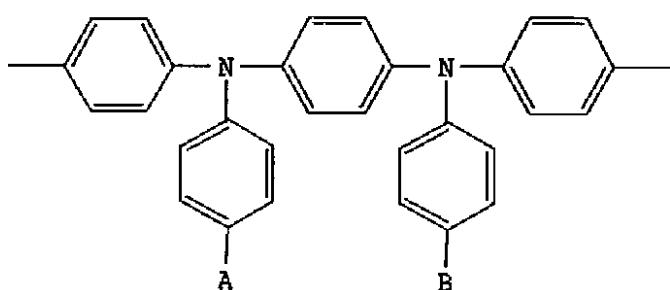
40



3

10

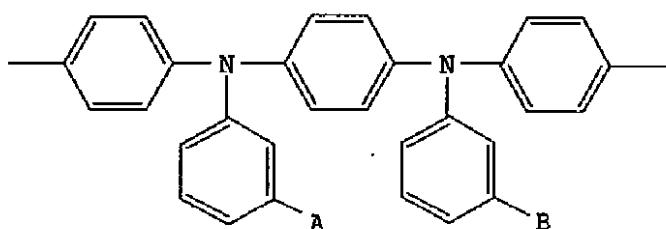
【化30】



4

20

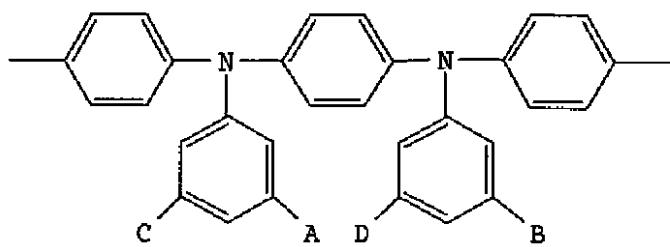
【化31】



5

30

【化32】



6

40

【0058】

X及びYは同じでも異なっていてもよく、置換基である。A、B、C及びDは同じでも異なっていてもよく、置換基である。X、Y、A、B、C、及びDの一つ以上がアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群から独立的に選択されるのが好ましい。X、Y、A、B、C、及びDの一つ以上が水素でもよい。X、Y、A、B、C、及びDの一つ以上が独立的に、未置換イソブチル基、n-アルキル、n-アルコキシまたは

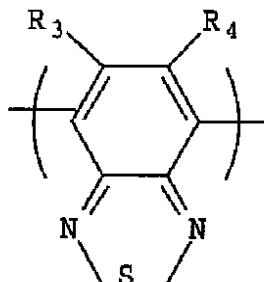
50

トリフルオロメチル基であるのが好ましい。なぜならばそれらは HOMO レベルの選択に適切に役立ち、及び / または上記ポリマーの溶解性を適切に改善するからである。

【0059】

Ar = ヘテロアリールであるとき、参考番号 7 - 21 によってあらわされる単位が有用である：

【化33】



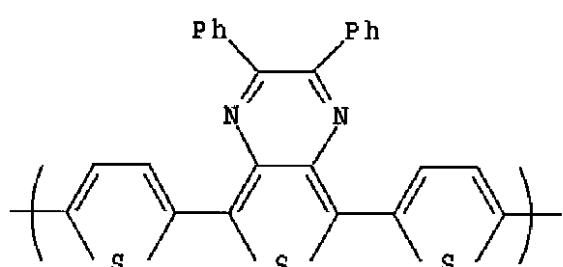
10

7

上記式中、R₃ 及び R₄ は同じでも異なっていてもよく、各々独立的に置換基である。R₁、R₂、R₃ または R₄ の一つ以上が水素、アルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリールまたはアリールアルキルから選択されるのが好ましい。これらの基が好ましいのは、上で X、Y、A、B、C、及び D に関して論じたのと同じ理由からである。実際的理由から、R₃ と R₄ とは同じであるのが好ましい。R₃ と R₄ とが同じで、各々がフェニル基であるのがより好ましい。

20

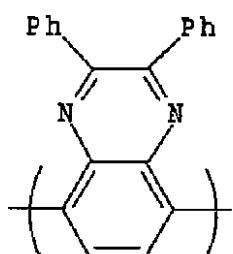
【化34】



30

8

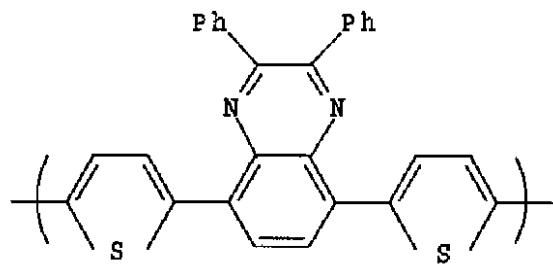
【化35】



40

9

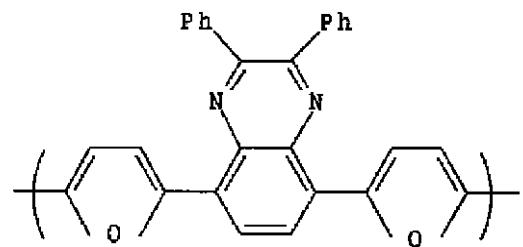
【化36】



10

10

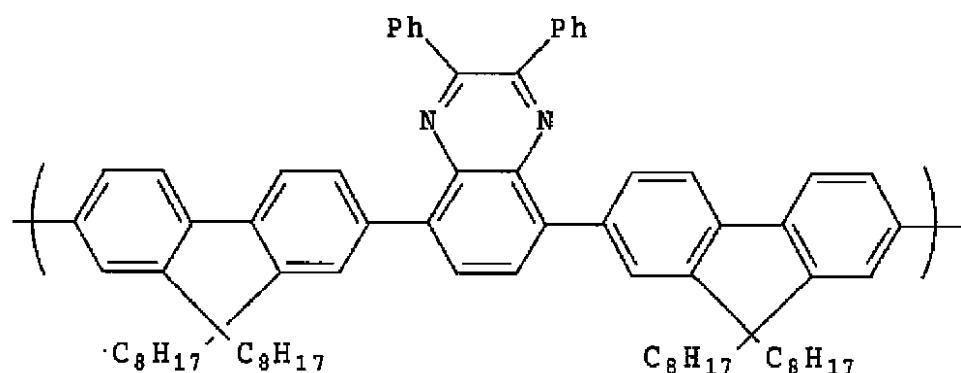
【化37】



11

20

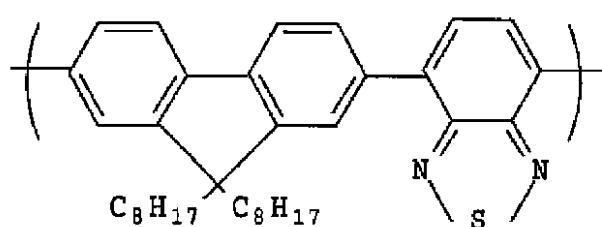
【化38】



12

30

【化39】

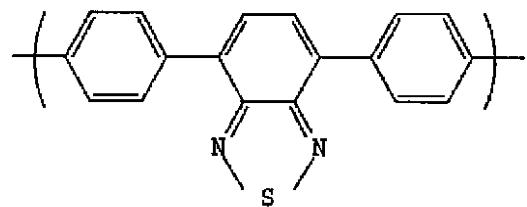


13

40

50

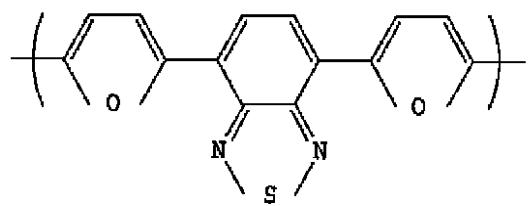
【化40】



14

10

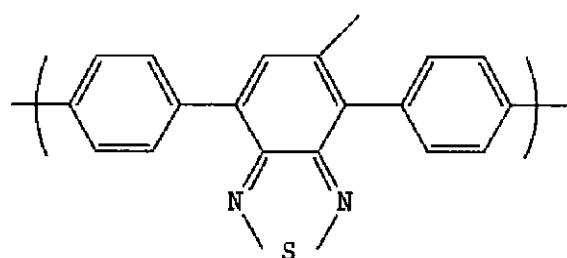
【化41】



15

20

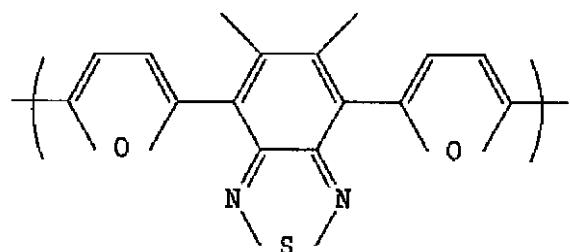
【化42】



30

16

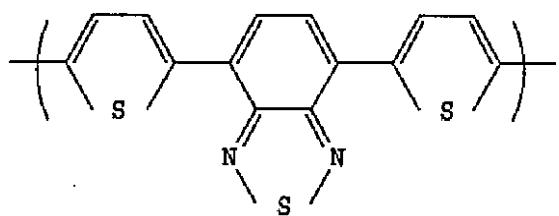
【化43】



40

17

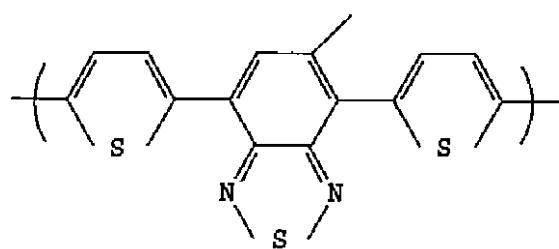
【化44】



18

10

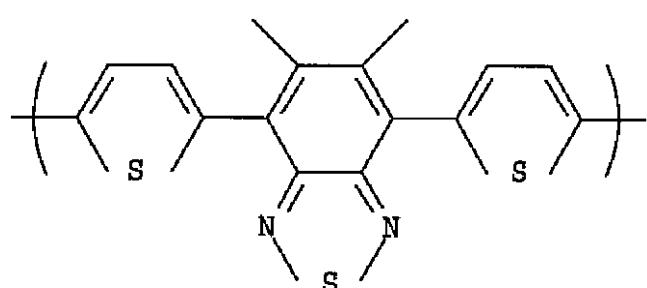
【化45】



19

20

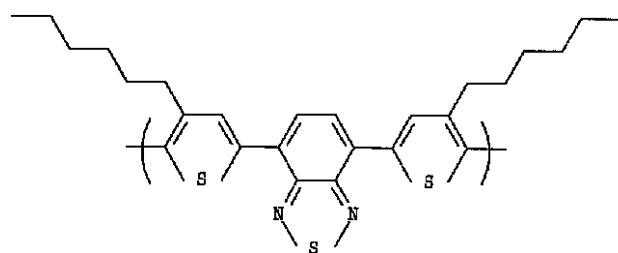
【化46】



30

20

【化47】



40

21

【0060】

さらに適切なAr基は特にWO00/55927によって当業者には公知である。その内容は参考として本明細書に組み込まれる。

【0061】

上に説明したように、m = 1 であれば、上記の領域または各領域が一般式IIであらわさ

50

れる単位を含んでなることは本発明の重要な特徴である：

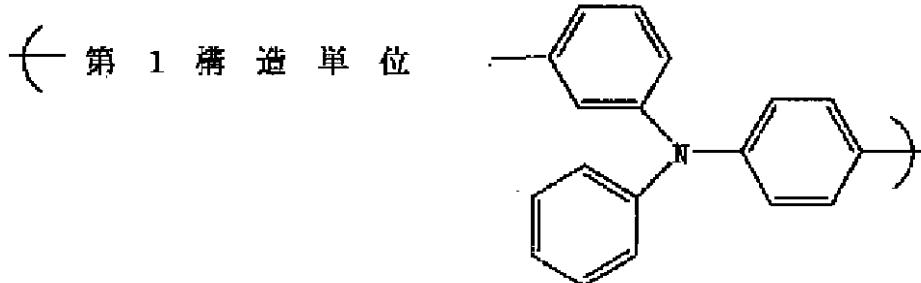
【化48】



(II)

そこで、Arが例えばトリアリールアミンからなる場合、本発明によって要求される第二構造単位Arを明確に輪郭づけられるように、第一構造単位はトリアリールアミンに、そのアリール基の一つを介して結合しなければならない。例としてトリフェニルアミンを使用してこれを下に示す：

【化49】



10

20

(XXXI)

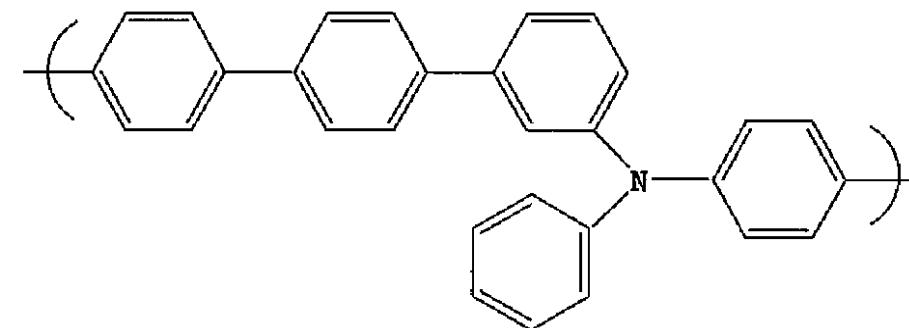
【0062】

実際、上記式XXXIの第一構造単位は、本発明の第一の局面の第一または第二の実施の形態のいずれかにおいて定義された第一構造単位と同じでよい。

【0063】

これに関連して、一般式XXXIIを有する反復単位を基礎にしたポリマー類が有用であると考えられる。

【化50】



30

40

(XXXII)

上記式中、ビフェニルは本発明にしたがって置換され、トリフェニルアミンは任意に置換される。その上、m=2である場合、上記の領域または各領域が一般式IIであらわされる単位を含んでなることが好ましい。

【0064】

Arの性質がポリマー特性に影響を与えることは熟練せる当業者にとっては当然のことである。Arは選択され、それが存在する領域の、したがってポリマー全体の正孔及び/または電子運搬特性を改善する。

【0065】

上記領域または各領域において、そして多分全ポリマーにおいて、良い電子運搬特性をも

50

つことが望ましい場合、Arは、上記の領域または各領域が共役主鎖を含むように選択される。その結果、上記の領域または各領域は上記の領域または各領域の全長を横切る電子運搬を阻止するいわゆる結節を全くもたなくなる。いわゆる結節の一例は窒素原子である。

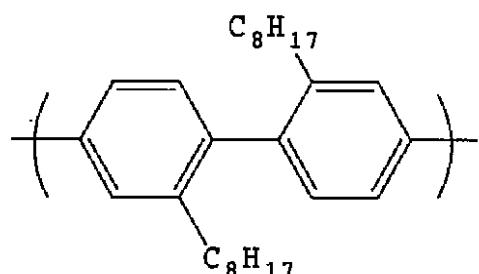
【0066】

上記の領域または各領域において、そして多分全ポリマーにおいて、良い正孔運搬特性をもつことが望ましい場合、上記領域または各領域はポリマー主鎖に結節を含む。この目的のために、Arは上に例示したようにトリアリールアミンを含んでなることが好ましい。好ましいトリアリールアミンはトリフェニルアミン類である。

【0067】

本発明による正孔運搬ポリマーの例は、トリアリールアミン第二構造単位と下から選択される第一構造単位とからなる1:1コポリマーである：

【化51】



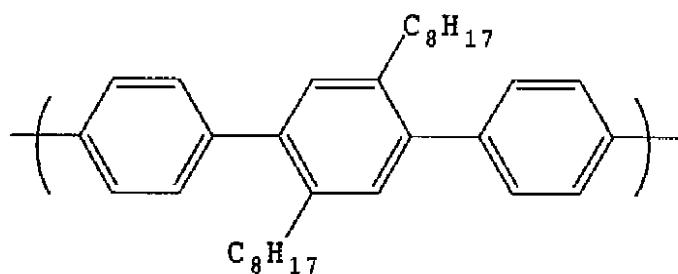
10

20

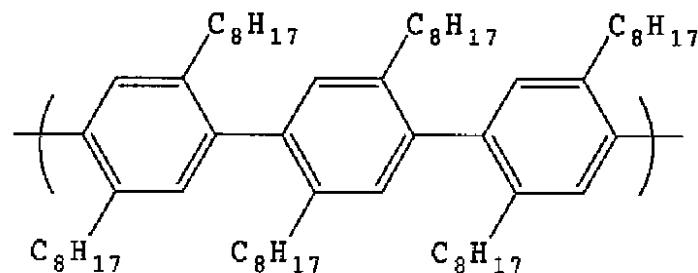
30

40

【化52】



【化53】



【0068】

本発明による電子運搬ポリマーの一例はベンゾチアジアゾール第二構造単位と正孔運搬ポリマーに関連して上に示したものから選択される第一構造単位とからなる1:1コポリマーである。

【0069】

本発明による発光ポリマーの一例は正孔運搬ポリマーに関連して上に示したものから選択される第一構造単位50%；ベンゾチアジアゾール構造単位25%；及び上に参照番号18によって示した構造単位25%からなるターポリマーである。

50

【 0 0 7 0 】

本発明によるポリマーはホモポリマー、コポリマー、ターポリマーまたはより高次のポリマーを包含する。この点で、構造単位または反復単位はモノマー単位とは区別される。ホモポリマー（すなわち一種類のモノマーの重合によって合成される）は、一種類のモノマー単位を有し、一種類以上の異なる構造単位または反復単位を有すると定義づけられる。

【 0 0 7 1 】

本発明によるコポリマー、ターポリマーまたはより高次のポリマーには、規則的に交互に代わるランダム及びブロックポリマーが含まれ、その際このポリマーの生成に使用される各モノマーのパーセンテージは変動し得る。

【 0 0 7 2 】

本発明の第二の局面により、本発明のポリマーを光学デバイスの一成分として使用することが提案される。より具体的に述べれば、上記光学デバイスにはエレクトロルミネッセントデバイスが含まれる。

【 0 0 7 3 】

処理し易さのためには上記ポリマーが可溶性であるのが好ましい。置換基を適切に選択し、上記ポリマーに特定溶媒系における溶解性を与える、例えば或る基質上に上記ポリマーを付着させる。典型的溶媒には一般的有機溶媒類、トルエン、キシレン、T H F 及び有機インクジェットインキ組成物類がある。

【 0 0 7 4 】

本発明のポリマーは光起電力デバイス、蛍光染料またはディテクターまたはセンサー等の成分としても使用できる。

【 0 0 7 5 】

本発明の第三の局面により、基質と、上記基質上に支持された本発明の第一の面によるポリマーとを含んでなる光学デバイスまたはその成分が提供される。上記光学デバイスはエレクトロルミネッセントデバイスであるのが好ましい。より好ましくは、正電荷キャリヤーを注入するための第一電荷注入層と、負電荷キャリヤーを注入するための第二電荷注入層と、第一及び第二電荷注入層の間に位置し、正-及び負電荷キャリヤーを受け入れ、結合し、光を発生する発光物質からなる発光層とを含むエレクトロルミネッセントデバイスが作成される。上記発光層は、(i) 負電荷キャリヤー(電子)を第二電荷注入層から発光物質まで運搬し、(ii) 正電荷キャリヤー(正孔)を第一電荷注入層から発光物質まで運搬し、または(iii) 正-及び負電荷キャリヤーを受け入れ、結合し、光を発生する、本発明の第一の面によるポリマーを含む。

【 0 0 7 6 】

上記発光層は、本発明による一種類以上のポリマー及び任意にその他の種々のポリマーを含む諸物質のブレンドから形成できることは理解される。上記のように、正孔及び/または電子を電極から発光物質まで運ぶ運搬効率を改善するために本発明による一種類以上のポリマーが含まれる。或いは、それらはそれ自体発光物質として含まれ得る。

【 0 0 7 7 】

エレクトロルミネッセントデバイスに使用できる本発明によるポリマーを含むブレンドの一例は、上に定義した発光ポリマー > 0 . 1 % と、正孔運搬ポリマーとからなるブレンドである。

【 0 0 7 8 】

或いは、本発明によるポリマーは、第一または第二電荷注入層と発光層との間に位置する別個の層としてエレクトロルミネッセントデバイスに使用できる。また、発光層である別個の層としても使用できる。これら別個の層は任意に、一つ以上の(付加的)正孔及び/または電子運搬層と接触することができる。

【 0 0 7 9 】

本発明によるポリマーの製造に使用される数種の重合法が知られている。

【 0 0 8 0 】

特に適した一方法は国際特許出願 W O 0 0 / 5 3 6 5 6 に開示されている。この内容は参

10

30

40

50

考として本明細書に組み込まれる。これは共役ポリマーの製法を記載している。この方法は、反応混合物中で、(a) 硼酸基、硼酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つの反応性硼素誘導体基を有する芳香族モノマーと、少なくとも2つの反応性ハリド官能基を有する芳香族モノマーとを重合させるか；または(b) 1つの反応性ハリド官能基と、硼酸基、硼酸エステル基及びボラン基から選択される1つの反応性硼素誘導体基を有する芳香族モノマーを重合させることを含み、上記反応混合物は芳香族モノマー類の重合を適切に触媒する触媒量の触媒、及び反応性硼素誘導体官能基を活性重合性単位、特に $-B(X_3^-)$ アニオン基、に変換するのに十分な量の有機塩基を含む。上記式中、XはFとOHとからなる群から独立的に選択される。

【0081】

10

この方法によって生成した本発明によるポリマーは特に都合がよい。それは反応時間が短く、残留触媒(パラジウム等)量が小さいからである。

【0082】

もう一つの重合法が米国特許第5,777,070号に開示されている。その方法は硼酸、C1-C6硼酸エステル、C1-C6ボラン及びこれらの組み合わせから選択した2つの反応性基を有するモノマー類と、芳香族ジハリド官能性モノマー類とを接触させるか、或いは1つの反応性硼酸、硼酸エステルまたはボラン基及び1つの反応性ハリド官能基を有するモノマー類を互いに接触させることを含んでなる。

【0083】

また別の重合法は“マクロモレキュール(Macromolecules)”31巻、1099-1103ページ(1998)によって公知である。上記重合法はジブロミドモノマーのニッケル触媒カップリングを含む。この方法は一般に“ヤマモト重合”として知られている。

【0084】

本発明の第四の面により、上に定義したポリマーの製法であって、

(a)

(i) 前記のいずれかの実施態様で定義された第一構造単位；及び/または
(ii) 上に定義された第二構造単位[A_r]と、
硼酸基、硼酸エステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つの反応性硼素誘導体基とを含む第一芳香族モノマーと；

(b) 上記の第一及び第二構造単位とは別の、またはこれらに追加した第一及び/または第二構造単位と、少なくとも2つの反応性ハリド官能基とを含んでなる第二芳香族モノマーと；

を反応性混合物中で重合することを含んでなる製法が提供される。その際上記反応混合物は、触媒量のパラジウム触媒と、反応性硼素誘導体基を活性重合性単位、特に $-B(OH)_3^-$ アニオンに変換するのに十分な量の塩基を含む。

【0085】

本発明の第四の局面による上で定義したポリマーの別の製法も提供される。その製法は

(a)

(i) 上のいずれかの実施態様で定義された第一構造単位；及び/または
(ii) 上に定義された第二構造単位[A_r]；及び
1つの反応性ハリド官能基及び1つの反応性硼素誘導体基を含む第一芳香族モノマーと；
(b) 上記の第一及び第二構造単位とは別の、またはこれらに追加した第一及び/または第二構造単位、及び1つの反応性ハリド官能基及び1つの反応性硼素誘導体基を含む第二芳香族モノマーと；

とを反応混合物中で重合させることを含み、各ボラン誘導体基は硼酸基、硼酸エステル基及びボラン基から選択され、上記反応混合物は触媒量のパラジウム触媒と、反応性硼素誘導体基を活性重合性単位、特に $-B(OH)_3^-$ アニオンに変換するのに十分な量の塩基とを含む。

【0086】

50

好ましくは上記塩基はテトラ-アルキルアンモニウムヒドロキシドまたはテトラ-アルキルアンモニウムカルボネート等の有機塩基である。

【0087】

各第一及び第二芳香族モノマーは、硼素誘導体基とハリド官能基とから選択される反応性基を2つだけ含み、直鎖ポリマーを形成するのが好ましい。

【0088】

本発明の第一の局面によるポリマーのフィルムも提供される。さらに、本発明の第一の局面によるポリマーのコーティングも提供される。

【0089】

本発明はここに下記の図を参照してより詳細に説明される。

10

【0090】

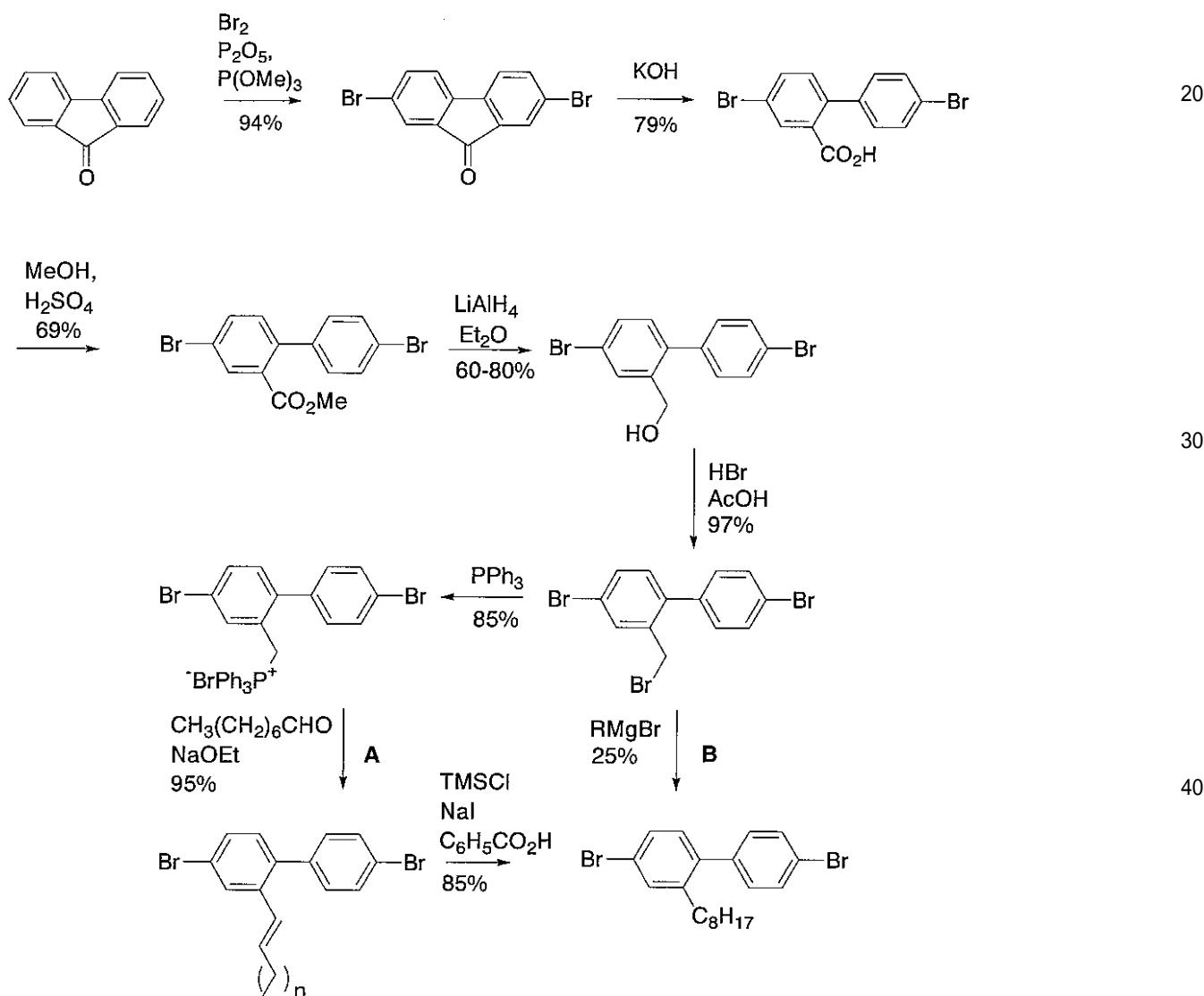
モノマーの合成

請求項1の式(I)の反復単位を形成するために重合するモノマーの合成法を下に概略示す。

【0091】

モノアルキルビフェニルモノマーの製法(2つの経路、A & B)

【化54】

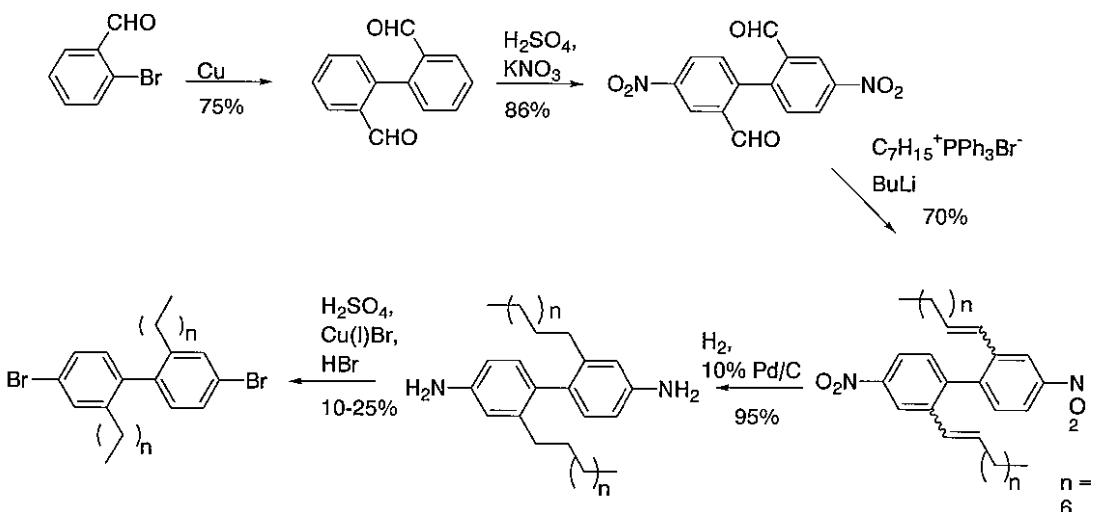


【0092】

ジアルキルビフェニルモノマーの製法

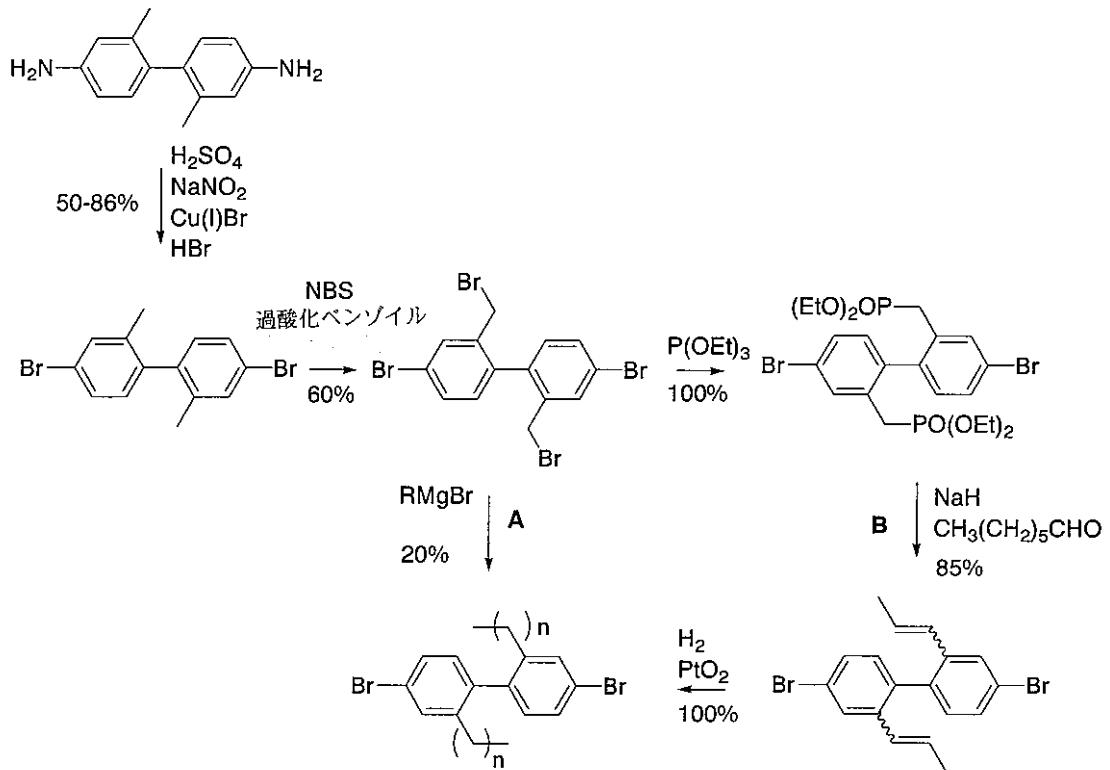
【化55】

50



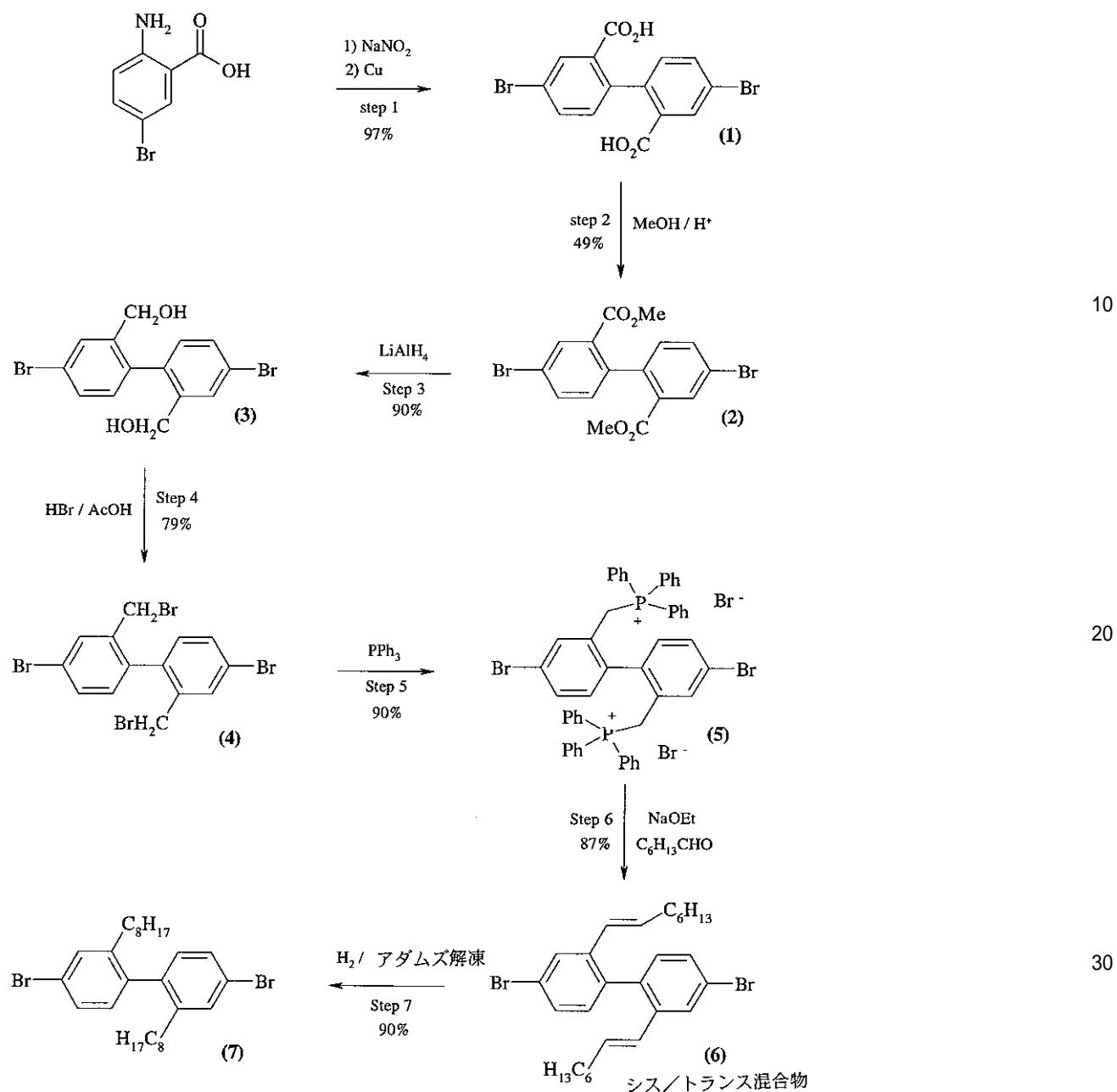
【0093】
ジアルキルビフェニルモノマーの製法（経路2）

【化56】



【0094】
ジアルキルビフェニルモノマーの製法（経路3）

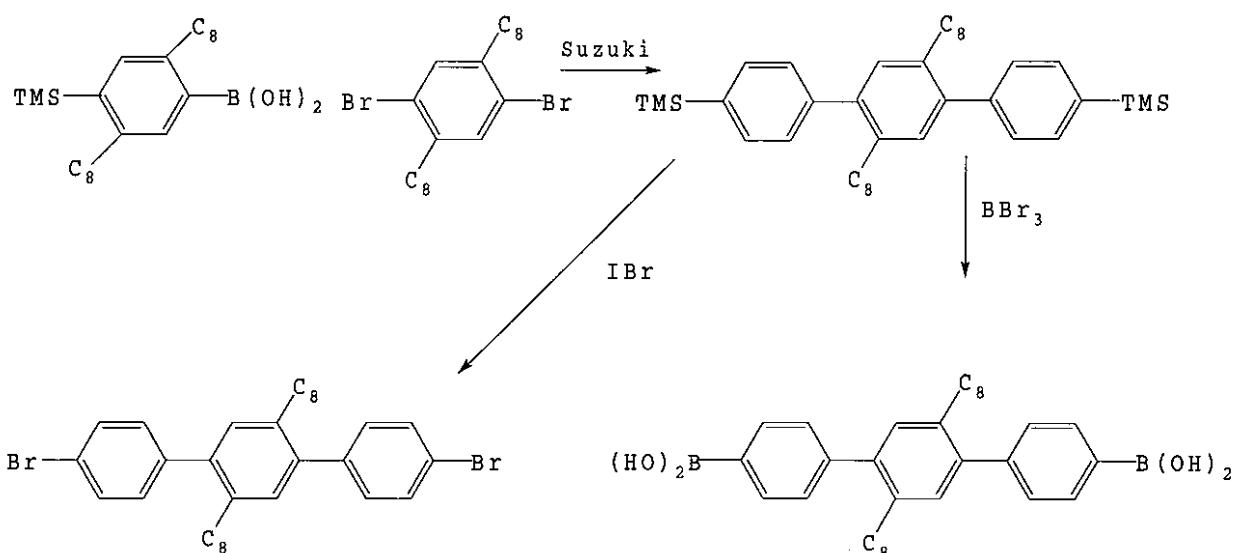
【化57】



【 0 0 9 5 】

ジアルキル化ターフェニルモノマーの製法

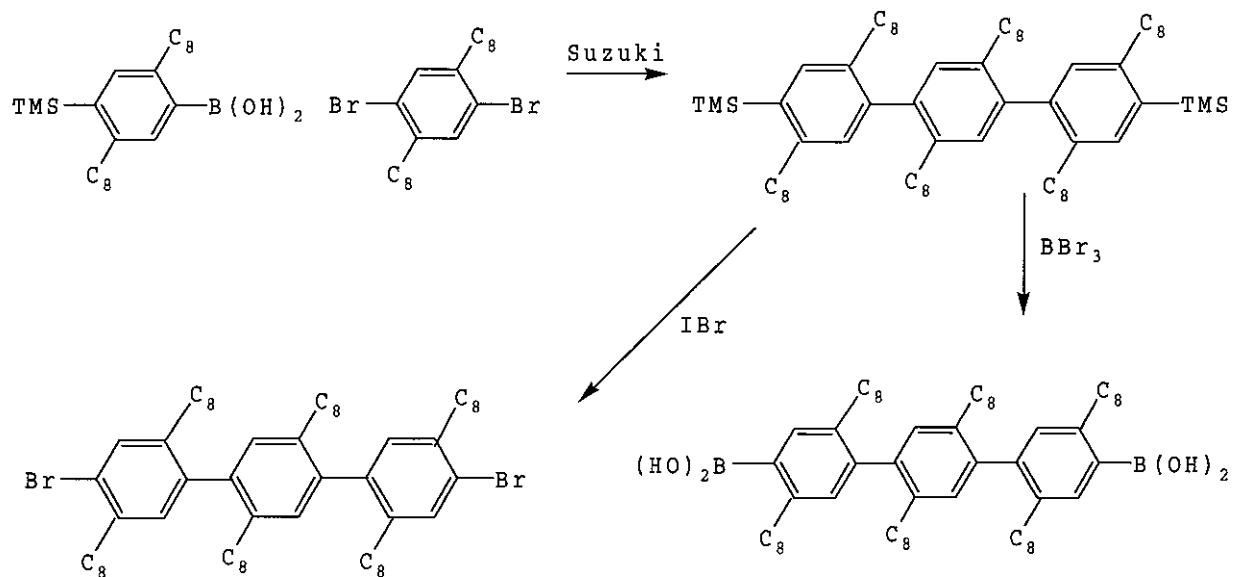
【 化 5 8 】



【 0 0 9 6 】

ヘキサ - アルキル化 ターフェニルモノマーの製法

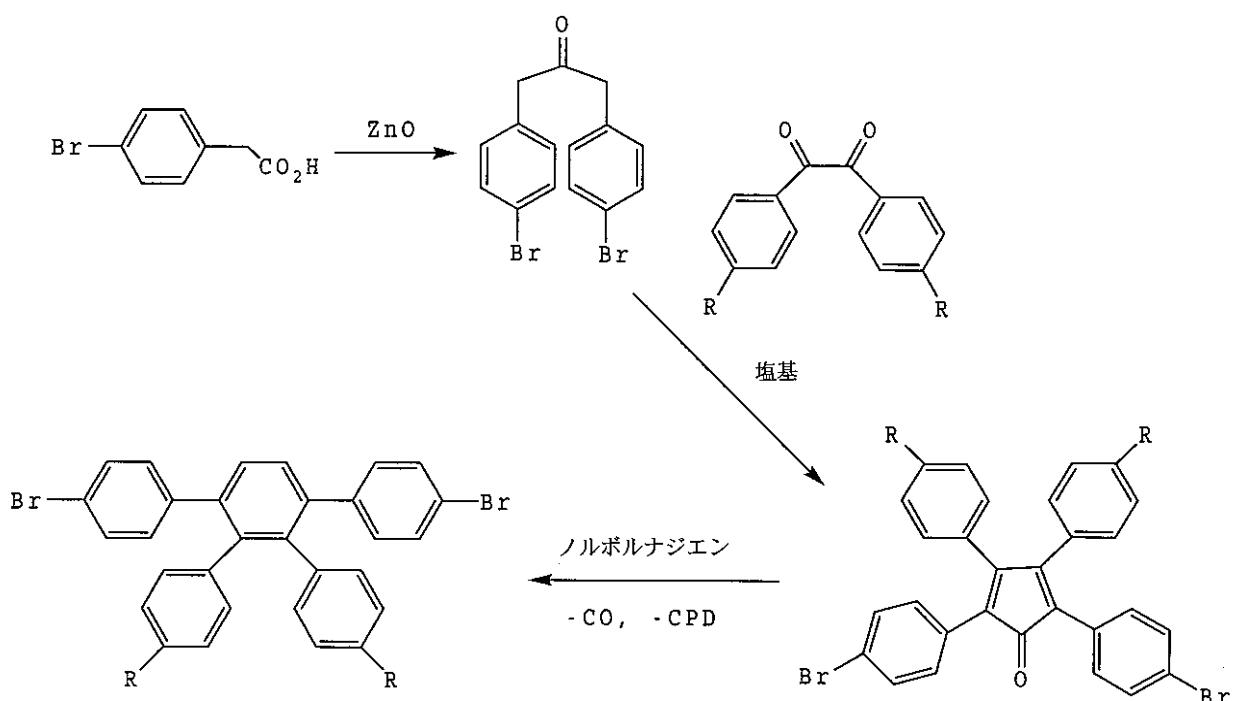
【化 5 9】



【 0 0 9 7 】

フェニル化ターフェニルモノマーの製法

【化 6 0】



10

20

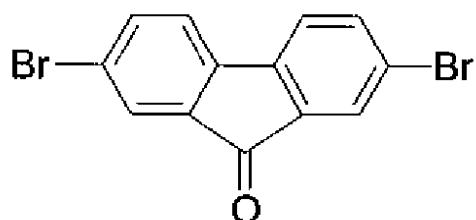
【実施例】

【0098】

A部 - モノマーの合成

モノマー実施例 1・4, 4'・ジブロモ-2-デシル-1, 1'・ビフェニル
2, 7-ジブロモフルオレノン

【化61】



30

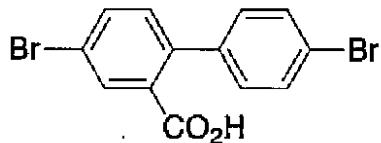
3 L フランジフラスコ中でフルオレノン (100.006 g, 0.555 mol)、五酸化磷 (110.148 g, 0.776 mol) 及びトリメチル磷酸塩 (1200 mL) を混合した。機械的攪拌下で臭素 (63 mL, 1.23 mol) のトリメチル磷酸塩 (200 mL) 溶液を速やかに加えた。この澄明溶液を 120 で 22 時間加熱した。混合物を室温まで冷まし、水 3 L に注いだ。チオ硫酸ナトリウム (50.045 g) を加えると、混合物は黄色に変色した。1 時間攪拌後、この黄色固体を濾取した。この固体をメタノール中で加熱してモノ-ブロム化合物を除去し、176.183 g を得た (HPLC により純度 98%、収率 94%) ^1H NMR (CDCl_3) 7.73 (2H, d, J 2.0) 、 7.61 (2H, dd, J 7.6, 2.0) 、 7.36 (2H, d, J 8.0) ; ^{13}C NMR (CDCl_3) 142.3, 137.5, 135.3, 127.9, 123.3, 121.8, 109.8。

40

【0099】

4, 4'・ジブロモ-2-カルボン酸-1, 1'・ビフェニル

【化62】

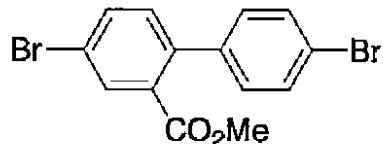


2 L フランジフラスコに 2,7-ジブロモフルオレノン (120.526 g, 0.356 mol)、水酸化カリウム (微粉状フレーク、168.327 g, 3.000 mol) 及びトルエン (600 mL) を入れた。この混合物を 120 で 4 時間加熱し、それから室温まで冷ました。水を加えて (2 L) 激しく攪拌しながら固体を溶解した。緑色がかった水層を除去し、黄色トルエン層を水で 2 回洗った。合一した水層を濃塩酸で酸性にし、沈殿した固体を濾過し、乾燥し、トルエンから再結晶するとオフホワイト結晶が 100.547 g 得られた (収率 79%) ; ¹H NMR ((CD₃)₂CO)、8.00 (1H, d, J 2.0)、7.77 (1H, dd, J 8.0, 2.4)、7.57 (2H, d, J 8.0)、7.34 (1H, d, J 8.4)、7.29 (2H, d, J 8.8) ; ¹³C NMR ((CD₃)₂CO) 167.1, 140.4, 139.8, 134.2, 133.5, 132.8, 132.7, 131.2, 130.6, 121.4, 121.1。

【0100】

4,4'-ジブロモ-2-メチルエステル-1,1'-ビフェニル

【化63】

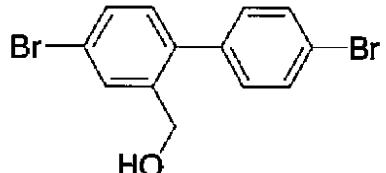


4,4'-ジブロモ-2-カルボン酸ビフェニル (171.14 g, 0.481 mol) をメタノール (700 mL) 及び硫酸 (15 mL) に懸濁し、80 で 21 時間加熱した。溶媒を除去し、油を酢酸エチルに溶解した。この溶液を 2 N 水酸化ナトリウム、水、飽和塩化ナトリウムで洗い、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、蒸発すると橙色の油が得られた。この油を熱メタノールで処理し、冷却するとエステルが沈殿し、これを濾過した。母液を蒸発し、固体を再結晶し、追加的生成物を得た。上記エステルは GCMS により純度 100% であった。123.27 g (収率 69%) が得られた ; ¹H NMR (CDCl₃) 7.99 (1H, d, J 2.0)、7.64 (1H, dd, J 8.0, 1.6)、7.51 (2H, d, J 8.4)、7.19 (1H, d, J 8.8)、7.13 (2H, d, J 8.8)、3.67 (3H, s) ; ¹³C NMR (CDCl₃) 167.1, 140.3, 139.1, 134.4, 132.9, 132.1, 132.0, 131.3, 129.8, 121.9, 121.5, 52.3 ; GCMS : M⁺ = 370

【0101】

4,4'-ジブロモ-2-メチルアルコール-1,1'-ビフェニル

【化64】



4,4'-ジブロモ-2-メチルエステル ビフェニル (20 g, 54 mmol) を乾燥 3 頸フラスコ中で乾燥エーテル (300 mL) に溶解した。攪拌しながら水素化アルミニ

10

20

30

40

50

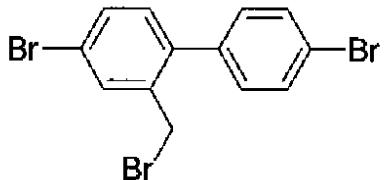
ウムリチウム (76 ml、T H F 中 1 M、76 mmol) を滴下した。添加し終わったとき、オイルバルブラーを取り付け、ガス発生が見られなくなるまで酢酸エチルを少しづつ加えた。水 (10 ml) を注意深く加え、その後 20% H₂S O₄ (200 ml) を加えた。有機層を分離し、水層を酢酸エチルで抽出した。上記有機フラクションを合一し、水で洗い、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、蒸発すると、白色固体が得られた。それをメタノールから再結晶した。16.4 g (収率 89%) が得られた; ¹H N M R (C D C 1₃) : 7.73 (1H, d, J 2.5 Hz)、7.55 (2H, d t, J 8.3、2.2 Hz)、7.48 (1H, d d, J 8.3、3.7 Hz)、7.20 (2H, d t, J 8.3、2.2 Hz)、7.10 (1H, d, J 8.3 Hz)、4.50 (2H, s); G C M S : M⁺ = 342

10

【0102】

4,4'-ジブロモ-2-ブロモメチル-1,1'-ビフェニル

【化65】



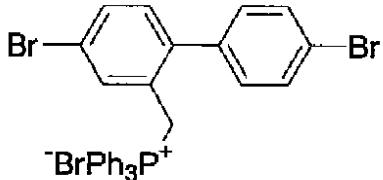
4,4'-ジブロモ-2-メチルアルコール-1,1'-ビフェニル (15.4 g、45 mmol)、酢酸 (30 ml) 中 30% HBr、及び冰酢酸 (40 ml) を 80 で 19 時間加熱した。この反応混合物が冷めたとき、水 (200 ml) を加え、混合物を攪拌した。白色固体を濾取し、多量の水で洗い、乾燥すると 100% 純粋 (G C M S) な物質が 17.75 g (97%) 得られた; ¹H N M R (C D C 1₃) : 7.66 (1H, d, J 2.36 Hz)、7.58 (2H, d t, J 8.39、4.98 Hz)、7.47 (1H, d d, J 7.86、2.36 Hz)、7.28 (2H, d t, J 8.12、5.24 Hz)、7.08 (1H, d, J 8.12 Hz)、4.30 (2H, s); ¹³C N M R (C D C 1₃) : 139.9、138.2、137.4、134.0、132.0、131.96、131.9、130.7、122.5、122.2、30.7; G C M S : M⁺ = 405

20

【0103】

4,4'-ジブロモ-2-(トリフェニルホスフィノメチレンブロミド)-1,1'-ビフェニル

【化66】



30

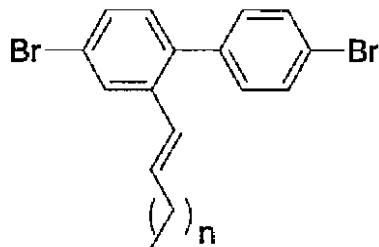
4,4'-ジブロモ-2-ブロモメチル-1,1'-ビフェニル (36.85 g、90 mmol)、トリフェニルホスフィン (25.06 g、96 mmol) 及び D M F (500 ml) を 120 に 18 時間加熱した。冷後、溶媒を除去し、白色固体をジクロロメタンに溶解した。溶液をヘキサンと共にすりつぶすと、白色粉末状固体 51.6 g (85%) が得られた。

40

【0104】

4,4'-ジブロモ-2-(n-デシル-1-エン)-1,1'-ビフェニル

【化67】

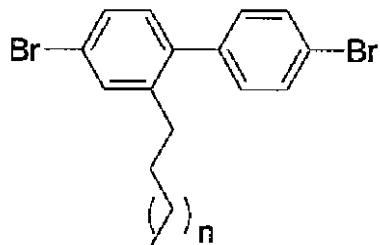


全てのガラス製品を一晩オーヴン中で乾燥し、窒素気流下で組み立てた。4, 4' -ジブロモ-2-(トリフェニルホスフィノメチレン ブロミド)-1, 1' -ビフェニル(1 10 5 g、22.5 mmol)を無水エタノール(250 ml)に溶解し、ノニルアルデヒド(5.85 ml、33.7 mmol)を加えた。混合物を75℃に加熱し、ナトリウムエトキシド(無水エタノール中21重量%、9.1 ml、28 mmol)を滴下した。4時間後加熱を止めた; 反応容器を冷やし、水(150 ml)を加え、その溶液をジクロロメタンで3回抽出した。合一した有機相を乾燥し($MgSO_4$)、溶媒を除去した。その混合物をヘキサンで洗い、不溶性酸化物を濾去することによって、副産物であるトリフェニルホスフィンオキシドを除去した。上記アルケンをカラムクロマトグラフィー(溶出液ヘキサン)によって精製すると無色油9.7 g (95%)が得られる。特許文献: 米国特許第5,728,480号、1998年、3月17日。

【0105】

4, 4' -ジブロモ-2-デシル-1, 1' -ビフェニル

【化68】



4, 4' -2-(n-デシル-1-エン)-1, 1' -ビフェニル(3 g、6.66 mmol)、安息香酸(0.814 g、6.66 mmol)、ヨウ化ナトリウム(2.996 g、19.99 mmol)、塩化トリメチルシリル(2.55 ml、19.99 mmol)及びアセトニトリル(20 ml)を窒素気流下で室温で1時間攪拌した。混合物をそれから75℃で3時間加熱した。反応容器が冷めた後、内容物を酢酸エチルで希釈し、分子漏斗に移し、チオ硫酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムで洗った。有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥し、蒸発すると、粗物質2.79 g (GCMSで純度91.1%、収率84%)が得られた。純度はカラムクロマトグラフィー(ヘキサン溶出液)によって改善した; 参照文献: グラ(Ghera, E.)ら、Tetrahedron Lett.、1989年、30、35、4741-4744ページ

【0106】

モノマー実施例2・4, 4' -ジブロモ-2, 2' -ジオクチル-1, 1' -ビフェニル2, 2' -ジカルバルデヒドビフェニルの製法

【化69】



10

20

30

40

50

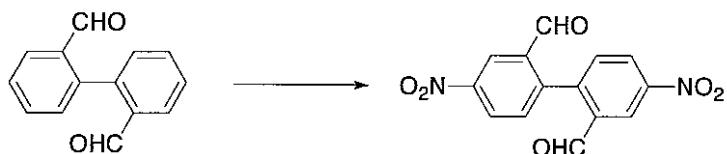
2-ブロモベンズアルデヒド(266g、1.35mol)を185に加熱し、銅粉末(201.16g、3.17mmol)を少しづつ上記液に添加した。30分後、この溶液にDMF(100ml)を加え、さらに8時間加熱し続けた。室温にまで冷やした後、生成物をトルエンに溶解し、セライトを通して濾過した。ヘキサン:EtOAc(6:1)で溶出するカラムクロマトグラフィーによって精製するとフォームが得られた。Et₂O/ヘキサンから再結晶すると73.27gを得た(収率50%) ; ¹H NMR(CDCl₃) 9.81(2H, s)、8.04(2H, d, J 7.6)、7.65(2H, dt, J 1.2, 7.2)、7.58(2H, t, J 7.2)、7.34(2H, d, J 7.6) ; ¹³C NMR 114.05, 119.97, 121.68, 123.54, 140.54。

10

【0107】

4,4'-ジニトロ-2,2'-ジカルバルデヒド ビフェニルの製法

【化70】



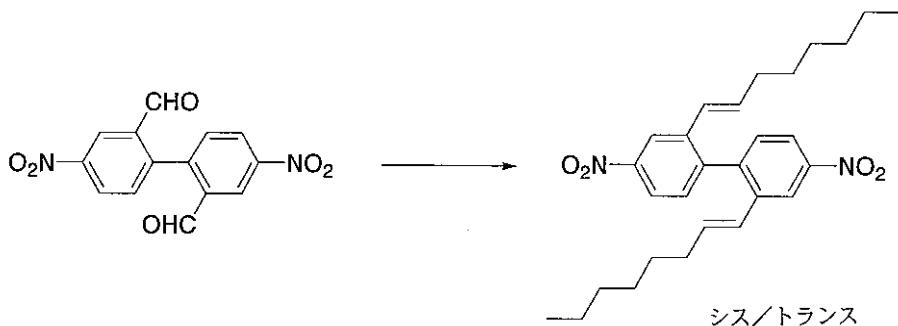
2,2'-カルバルデヒド ビフェニル(68.76g、32.7mmol)と濃H₂SO₄(33mL、d 1.84)との冷混合物(0)に濃H₂SO₄(294mL、d 1.84)及び硝酸カリウム(81.8g、0.00mol)の冷溶液(0)を加えた(滴下)。添加が完了した後攪拌を0で1時間続け、その後室温まで温めた。1時間後、反応混合物を水に注いで冷やした。固体が沈殿した。これをを集め、炭酸ナトリウム溶液中で激しく攪拌した。濾過後、粉末を水で洗い、トルエンに溶解した。冷やすと、所望の生成物が黄色粉末として沈殿した。アセトンから再結晶すると52.39g(53%)が得られた。この他に母液から32.38g(33%)が得られた。¹H NMR(アセトン-D₆) 9.98(2H, s)、8.86(2H, d, J 2.0)、8.63(2H, dd, J 2.4, 8.4)、7.85(2H, d, J 8.4) ; ¹³C NMR 124.70, 127.60, 133.17, 135.78, 145.19, 148.86, 189.65。

20

【0108】

4,4'-ジニトロ-2,2'-アルケニルビフェニルの製法

【化71】



30

ブチルリチウム(14.4mL、35mmol、ヘキサン中2.5M溶液)を室温でn-ヘプチルトリフェニルホスホニウムブロミド(16.172g、36.6mmol)の懸濁液に滴下した。イリドの完全な形成を確実にするために、反応混合物を室温で6時間攪拌し続けた。澄明な赤色イリドを、4,4'-ジニトロ-2,2'-アルケニルビフェニル(5g、16.7mmol)の冷(0)懸濁液に滴下した。上記反応混合物を静置して室温まで温め、一晩攪拌し続けた。トリフェニルホスフィンは白色粉末として濾去し、溶媒を蒸発乾固した。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製すると4.64g

40

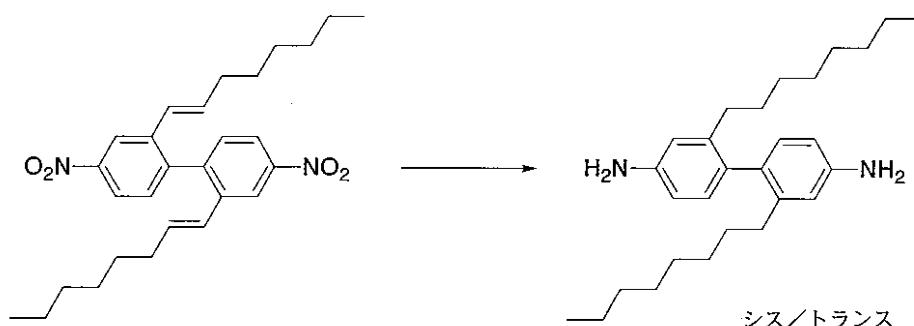
50

g が得られた (60 %) 。

【 0 1 0 9 】

4 , 4 - ジアミノ - 2 , 2 - ビスオクチルビフェニルの製法

【 化 7 2 】



10

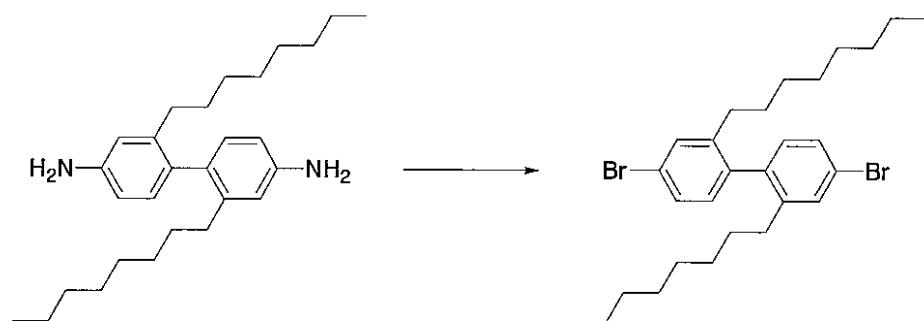
4 , 4 - ジニトロ - 2 , 2 - ビス アルケニル ビフェニル (32 g 、 79.1 mmol) を無水エタノール (300 mL) に溶解し、蟻酸カリウム (80.44 g 、 0.96 mmol) と水 (51.92 g 、 2.9 mol) の溶液を加えた。反応混合物を 70 に加熱し、それからパラジウム - カーボン (10 % 、 1.5 g) を加えた。18 時間加熱後、パラジウムをセライトを通して濾去し、上記無機固体を水で洗った。エタノールを真空下で除去し、EtOAc を加えた。水層を EtOAc で数回洗った。合一した有機層を乾燥し、真空下で蒸発すると、所望物質 (無色油) 21.49 g が得られた (67 %) 。

20

【 0 1 1 0 】

4 , 4 - ジブロモ - 2 , 2 - ビスオクチルビフェニルの製法

【 化 7 3 】



30

4 , 4 - ジアミノ 2 , 2 - ジオクチルビフェニル (2.1 g) 及び 10 % H2SO4 (11.35 mL) の懸濁液を 0 に冷却した。温度を 3 未満に維持しながら亜硝酸ナトリウム (780 mg 、 mmol) の水 (7.24 mL) 溶液をゆっくり加えた。この溶液を 0 に再冷却し、さらに 30 分間攪拌した。臭化銅 (I) (7.75 g 、 mmol) の HBr (48 % 、 77.5 mL) 溶液を調製した。上記溶液を -20 に冷やした後、ジアゾニウム塩をゆっくり加えた。反応混合物を -20 で 5 分間攪拌し、室温になるまで静置した。それから上記反応混合物を 50 に 3 時間加熱し、それから室温まで冷まし、静置した。生成物は固体として沈殿し、これを濾別した。固体をチオ硫酸ナトリウムと水で洗った。カラムクロマトグラフィーにより精製するとモノ - ブロモ前駆体と生成物との混合物 2.4 g が得られた。クーゲル蒸留により、所望生成物 950 mg (34.6 %) が得られた。粗 GC - MS は生成物 63 % 及びモノブロモ前駆体 30 % を示した ; 1H NMR (CDCl3) 7.42 (2H, d, J 1.6) 、 7.34 (2H, dd, J 2.0, 8.4) 、 6.93 (2H, d, J 7.6) 、 2.33 - 2.20 (4H, m) 、 1.40 - 1.38 (4H, m) 、 1.27 - 1.14 (20H, m) 、 0.88 (6H, t, J 6.4) ; 13C NMR 143.283, 138.899, 131.961, 131.519, 128.675, 121.691, 33.146, 32.025, 30.721, 29.532, 29.410, 29.280, 22.838, 14.28 。

40

50

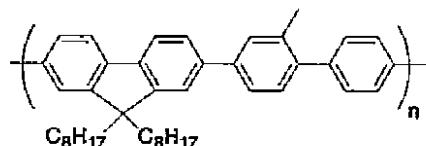
4。

【0 1 1 1】

B 部 - ポリマーの製法

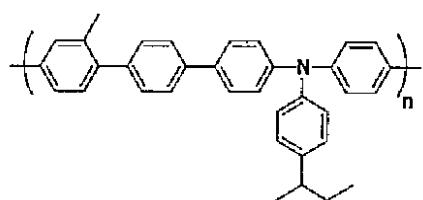
本発明によるポリマー類は、WO 00/53656 の方法により第一及び第二芳香族モノマーの 50:50 反応性混合物をスズキ重合で重合し、下に示すような A B コポリマーを提供するというやり方で製造した。

【化 7 4】



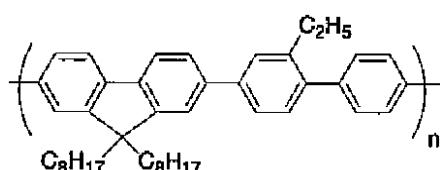
10

【化 7 5】

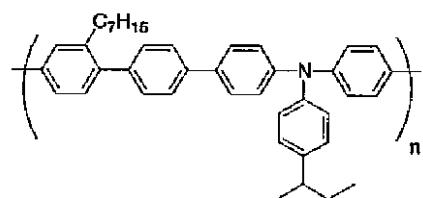


20

【化 7 6】

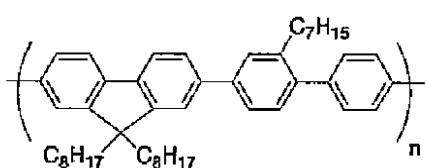


【化 7 7】



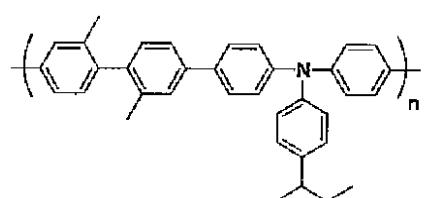
30

【化 7 8】



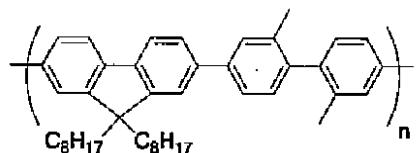
40

【化 7 9】

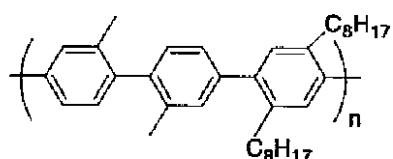


50

【化 8 0】

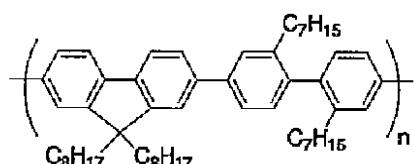


【化 8 1】



10

【化 8 2】



20

【0 1 1 2】

C 部 - 光学デバイス

適切なデバイス構造を図1に示す。陽極(2)はガラスまたはプラスチック基板(1)上に支持された透明なインジウム-錫酸化物の層である。陽極(2)層の厚さは1000ないし2000、通常は1500である。陰極(5)は約1500の厚さをもつCa層である。両電極の間には約1000までの厚さを有する発光層(4)がある。上記発光層(4)は本発明による発光ポリマーを0.1ないし100重量%含み、発光層の残りは正孔運搬物質からなる。

【0 1 1 3】

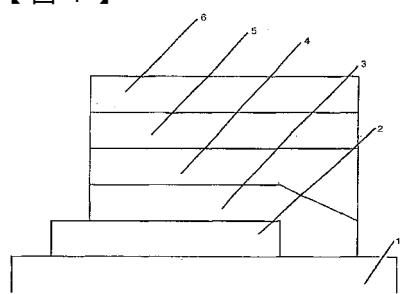
好都合なのは、上記デバイスが約1000の厚さを有するPEDOTの正孔運搬物質層(3)を含むことである。層(6)は適切な厚さのカプセル層である。

【図面の簡単な説明】

【0 1 1 4】

【図1】本発明によるエレクトロルミネッセントデバイスの概略図である。

【図1】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
29 August 2002 (29.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/066537 A1(51) International Patent Classification: C08G 61/00,
II05B 3/31.4

OTX (GB); MCKIERNAN, Mary [GB/GB]; c/o Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0TX (GB).

(21) International Application Number: PCT/GB02/00749

(74) Agent: DANIELS, Jeffrey, Nicholas; Page White & Farmer, 54 Doughty Street, London WC1N 2LS (GB).

(22) International Filing Date: 20 February 2002 (20.02.2002)

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU,

(25) Filing Language: English

AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU,

(26) Publication Language: English

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,

(30) Priority Data: 0104284.5 21 February 2001 (21.02.2001) GB

GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,

60/285,297 20 April 2001 (20.04.2001) US

LK, I.R, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

(71) Applicant (for all designated States except US): CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED

MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PI, PT, RO, RU, SD, SE, SG,

[GB/GB]; Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0TX (GB).

SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,

(72) Inventors: and

VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(75) Inventors/Applicants (for US only): TOWNS, Carl

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,

[GB/GB]; Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0TX (GB); O'DELL, Richard [GB/GB];

KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

Cambridge CB3 0TX (GB); c/o Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0TX (GB).

Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

c/o Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0TX (GB); O'DELL, Richard [GB/GB];

European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,

[GB/GB]; Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0TX (GB); c/o Cambridge Display Technology Limited, Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0TX (GB).

GB, GR, H, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

(54) Title: (PARTIALLY) CONJUGATED POLYMER PROCESS FOR ITS PREPARATION AND USE IN ELECTROLUMINESCENT DEVICES

NE, SN, TD, TG).

Published:

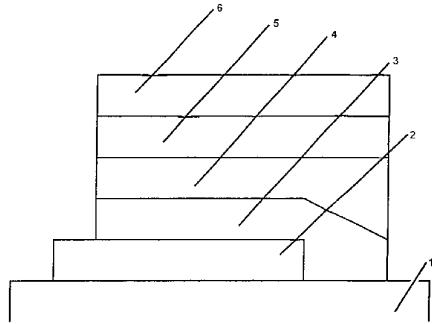
with international search report

{Continued on next page}

(57) **Abstract:** A polymer for use in an optical device comprising one or more regions, where the or each region comprises (i) a first structural unit having general formula I: where $m=1$ or 2 and which contains at least one substituent, and the at least one substituent is selected from the group consisting of an alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy groups, each of which may be further substituted; and (ii) a second structural unit Ar selected from the group consisting of heteroaryl, triarylamine and 1 or 2 -fluorenyl; such that where $m=1$ the or each region comprises a unit having general formula II; wherein, the at least one substituent has a molecular weight of less than 300.



WO 02/066537 A1



WO 02/066537 A1

before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

(PARTIALLY) CONJUGATED POLYMER, PROCESS FOR ITS PREPARATION AND USE IN ELECTROLUMINESCENT DEVICES

The present invention relates to a novel polymer, especially for use in an optical device such as an optical device comprising an electroluminescent device.

Electroluminescent devices are structures which emit light when subject to an applied electric field. In its simplest form, an electroluminescent device comprises a light-emissive layer located between two electrodes. The cathode electrode injects negative charge carriers (electrons) and the anode electrode injects positive charge carriers (holes) into the light-emissive layer. Light emission occurs when the electrons and holes combine in the light-emissive layer to generate excitons which decay to give photons. As a practical aspect, one of the electrode is typically transparent to allow the photons to escape the device. The light-emissive layer should be made from a light-emissive material which may be laid down as a film without substantially affecting the luminescent characteristics of the material and which is stable at the operation temperature of the device.

Organic electroluminescent devices which use an organic material as the light-emissive material are known in this art. Among organic materials, simple aromatic molecules such as anthracene, perylene and coronene are known to show electroluminescence. US 4,539,507 discloses the use of small molecule organic materials as the light-emissive material. PCT/WO90/13148 discloses an electroluminescent device comprising a semiconductor layer comprising a polymer film of the light-emissive layer which comprises at least one conjugated polymer. In this case, the

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

2

polymer film comprises a poly(para-phenylene vinylene) (PPV) film.

The colour of the light generated by the light-emissive material is determined by the optical gap or bandgap of the organic light-emissive material, that is to say the difference in energy levels between the "highest occupied molecular orbital" (HOMO) and the "lowest unoccupied molecular orbital" (LUMO) levels. Effectively, the bandgap is the energy difference between the valance and conduction bands. These levels can be estimated by photoemission measurements and measurements of the electrochemical potential for oxidation and reduction. The level of these energies is effected by numerous factors. Accordingly, the use of such values is indicative rather than quantitative.

It is known to use a semiconductive conjugated copolymer as the light-emissive layer in an electroluminescent device. The semiconductive conjugated copolymer comprises at least two chemically different monomer units which, when existing in their individual homopolymer forms, typically have different semiconductor bandgaps. The proportion of the different monomer units in the copolymer can be selected to control the semiconductor bandgap of the copolymer so as to control the optical properties of the copolymer. To some degree, the extent of conjugation of the copolymer can be said to effect the $n-n^*$ bandgap of the copolymer. Increasing the extent of conjugation has the effect of decreasing the bandgap up to the point of bandgap conversion. Therefore, selection of the appropriate reaction components may be used to modulate the bandgap. This property may be exploited so that the semiconductor bandgap is modulated to control the wavelength (i.e. colour) of radiation

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

3

emitted during luminescence. This gives the very desirable feature of controlling the colour of light output from the polymer. This property is useful particularly in the construction of electroluminescent devices.

EP 0686662 discloses a device for emitting green light. The anode is a layer of transparent indium-tin oxide. The cathode is a LiAl layer. Between the electrodes is a light-emissive layer of PPV. The device comprises also a hole transport layer of polyethylene dioxythiophene which provides an intermediate energy level which aids the holes injected from the anode to reach the HOMO level in the PPV.

One class of polymers used as the active material in electroluminescent devices are 2,7-polyfluorenes as disclosed in, for example, WO 99/54385 and WO 00/55927 which disclose 2,7 linked 9,9-dialkylfluorenes and EP 0707020 which discloses spirofluorenes. 2,7 linked fluorene units with 2 reactive end groups are advantageous in that they can be prepared with dihalide or diboronic acid or ester reactive end groups. As such, they are amenable for use as monomers in Suzuki polymerisation which enables control over the regioregularity of copolymers. These facts enable the use of 2,7 linked fluorene repeat units as linking units for the incorporation of hole transporting, electron transporting and / or emissive repeat units into a conjugated polymer chain. Separately and in addition, a chain of polyfluorene repeat units can provide electron transporting functionality.

SPIE, Volume 3148 "Synthesis and Properties of New Hole Transport Materials for Organic Light-Emitting Devices" is concerned, in part, with polymeric triphenyldiamines as hole

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

4

transport materials for electroluminescent displays. Scheme 3 on page 310 illustrates a polymer where a disubstituted biphenyl repeat unit can be defined. In this polymer, the biphenyl repeat unit is linked directly to two nitrogen atoms in the polymer backbone. The nitrogen atoms act as nodes which prevent conjugation with the biphenyl repeat unit.

Liebigs Ann./Recueil 1997 pages 303-309 "A Biphenyl Construction Kit for Modular Chemistry" discloses the synthesis of a number of biphenyls. It is stated that the biphenyls constitute a construction kit for modular chemistry using the Suzuki Cross-Coupling protocol. This document envisages only homopolymers containing the biphenyl repeat unit. This document is not concerned specifically with the field of electroluminescent devices.

Macromol. Chem. Phys. 195, pages 303-314 (1994) "Palladium-Catalyzed Synthesis of poly(p-phenylene ethynylene)s is concerned with poly(p-phenylene ethynylene)s which show blue fluorescence. An example of such a polymer is shown by reference numeral 5 on page 304. Any biphenyl repeat unit that can be defined in this polymer will be directly linked only to two C≡C.

WO 89/07617 is concerned with high-performance polymers having a rigid-rod backbone. This document is not concerned with the field of electroluminescent devices. Substituents on the rigid-rod polymer are limited to so-called "solubilising organic groups" which have a molecular weight of at least 300.

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

US 5,053,566 is concerned with oligophenyls. Each phenyl group contains only one alkyl or alkoxy substituent. This document is not concerned with the field of electroluminescent devices.

Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Addition, Vol. 16, 3151-3156 (1978) is concerned with rod like polymers that are expected to form a nematic phase. This document is not concerned with the field of electroluminescence. Poly(dimethyl biphenylene) is prepared.

J. Mater. Chem., 1997, 7(12), 2343-2354 is concerned with high spin polymers that have been created from p-doping of networked polymers. This document is not concerned at all with the field of electroluminescence.

Polym. PREPR. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 2000, 41(1) is concerned with chiral catalysts. This document is not concerned at all with the field of electroluminescence.

J. Am. Chem. Soc. 1997, 119(14), 3296-3301, Macromol. Symp. (1995), 98(35th IUPAC International Symposium on Macromolecules, 1995), 475-482 and Polymer (1994), 35(21), 4496-4501 disclose copolymers comprising a first repeat unit of a 2,2'-disubstituted biphenyl and a second repeat unit of a substituted phenyl. These documents are not concerned with the field of polymer electroluminescence.

Macromolecules 1998, 31, 2047-2056 is concerned specifically with the problem of trying to make an 'unambiguously linear' poly(p-phenylene) by Suzuki polymerisation. Acopolymer comprising a first repeat unit of a 2,2'-dialkoxy biphenyl and a second repeat unit of a 2,2'-trifluoromethyl biphenyl is

disclosed. This document does not disclose any other copolymers of biphenyl or terphenyl repeat units.

Much work is being done in the field of the electroluminescent devices to develop new polymers, especially polymers that are efficient hole or electron transport materials. Such polymers are needed as alternatives to present hole or electron transport polymers. Preferably, the alternatives will be superior in performance when used in an electroluminescent device. Desirable polymers would have good optical device characteristics such as solubility and processability of the polymer and the lifetime of the polymer when used in a device.

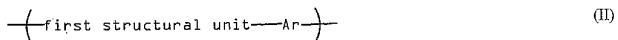
In view of the above, it is an aim of the present invention to provide a new polymer. It is a further aim of the present invention to provide uses of the polymer. It is still a further aim of the present invention to provide monomeric units that can be used to prepare the polymer. Finally, it is an aim of the present invention to provide a process for preparing the polymer, particularly using the monomeric units provided by this invention.

In a first aspect, the present invention provides a polymer for use in an optical device comprising one or more regions, where the or each region comprises (i) a first structural unit having general formula I:



where $m=1$ or 2 and which contains at least one substituent and the at least one substituent is selected from the group

consisting of an alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy groups, each of which may be further substituted; and (ii) a second structural unit Ar selected from the group consisting of heteroaryl, triarylamine and / or 2,7-fluorenyl; such that where m=1 the or each region comprises a unit having general formula II:



wherein, the at least one substituent has a molecular weight of less than 300.

By "heteroaryl" is meant an optionally substituted aryl moiety comprising at least one heteroaromatic unit.

By "triarylamine" is meant an optionally substituted unit comprising at least three aryl groups and at least one nitrogen atom, the at least one nitrogen atom being directly attached to three aryl groups and the unit being linked to adjacent structural units through two of the at least three aryl groups.

By "2,7-fluorenyl" is meant an optionally substituted unit comprising a 2,7-linked fluorene.

In the first aspect of the present invention, the at least one substituent is an alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl or heteroaryloxy group that is directly linked to the first structural unit. That is to say, it is not linked to the first structural unit via another group that is not an alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl or heteroaryloxy group.

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

8

The applicants have found that the present polymer can act as an efficient hole and/or electron (positive and/or negative charge carrier) transport material or as an emissive material wherein the structural unit of formula (I) is used as a linking group to link one or more further structural units or chains of structural units in the polymer chain where each structural unit or chain of structural units independently forms a region along the polymer backbone that is capable of transporting holes, transporting electrons or emitting light when the polymer is used in an electroluminescent device as described below.

The use of linking groups in a polymer backbone can be useful for a number of reasons. They are of use especially when the polymer is prepared by Suzuki polymerisation. This is because the linking group can be used to control the position of structural units in the polymer chain. In the present polymer, the second structural unit Ar, either alone or in conjugation with one or more other structural units, will form a region along the polymer backbone that is capable of transporting holes, transporting electrons or emitting light when the polymer is used in an electroluminescent device as described below.

In addition to their use as linking groups, structural units of formula (I) themselves, either alone or in conjugation with one or more other structural units, such as one or more structural units of formula (I) and/ or one or more second structural units Ar, may form a region along the polymer backbone that is capable of transporting electrons or emitting light.

It has been found that many of these polymers are particularly advantageous because structural units of formula (I) generally are able to twist out of the plane of the polymer backbone.

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

9

This twist can result in a reduced tendency to stack and form crystals by comparison with analogous polymers comprising fluorene repeat units. In addition, this twist can result in a decrease in conjugation of the polymer because a non-planar molecule is not able to conjugate as effectively as a planar molecule. This in turn results in an increase in the HOMO-LUMO gap.

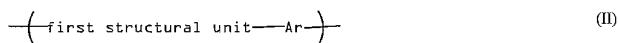
The at least one substituent on the first structural unit has a molecular weight of less than 300. This has the advantage of improving the solubility of the polymer. Furthermore, such substituents can be used to tune the band gap of the polymer by electronic and steric effects. In order to optimise these effects further, it is preferred that each substituent on the first structural unit has a molecular weight of less than 300. More specifically, it is preferred that each substituent comprises less than 20 carbon atoms.

Conjugation is a key factor for consideration in the present invention. It will be appreciated that by virtue of at least the biphenyl or terphenyls repeat unit, the polymer must be at least partially conjugated. It may be substantially or even fully conjugated along the length of the polymer backbone. In the present invention, the first structural unit in the or each region should be conjugated directly with Ar. That is to say, the first structural unit should not be linked directly to Ar via a node which prevents electron transport along the length of the polymer backbone to or from the first structural unit.

Preferably, the present polymer is a substantially linear polymer.

Also preferably, the at least one substituent is selected from alkyl and alkoxy.

Also preferably, when $m=2$, the or each region comprises a unit having general formula II:



In a first embodiment of the first aspect of the present invention, the first structural unit has general formula III:



where R comprises a group, selected from the group consisting of a substituted or unsubstituted alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy, particularly, alkyloxy, haloalkyl and haloalkoxy, namely perfluoroalkyl (preferably $-\text{CF}_3$) or perfluoroalkoxy.

In a second embodiment of the first aspect of the present invention, the first structural unit contains at least two substituents that may be located on the same phenyl group or on different phenyl groups. Preferably, in the second embodiment, the first structural unit has general formula IV:



where R and R¹ are the same or different and each comprises a group selected from the group consisting of a substituted or unsubstituted alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy, particularly, alkyloxy, haloalkyl and haloalkoxy, namely perfluoroalkyl (preferably -CF₃) or perfluoroalkoxy.

Preferably, the first structural unit having general formula III, has a general formula V:



where R and R¹ are as defined above.

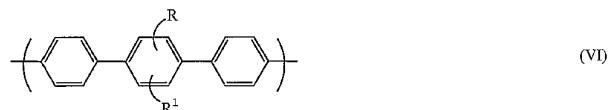
The position of R and R¹ on the first structural unit having general formula V is preferred because, where these repeat units are provided as monomeric units with reactive end groups, the monomeric units will polymerise to form the present polymer more readily when there are no substituent groups in the vicinity of the polymerisation sites. Substituent groups in the vicinity of the polymerisation sites could be expected to present a steric hindrance to polymerisation.

It is envisaged that various R groups in formula III and R and R¹ groups in formulae IV and V above will be useful for modulating the HOMO-LUMO gap of the polymer and also for controlling the extent of "twisting" out of plane of the polymer backbone as explained above. Substituted or unsubstituted alkyl and alkoxy groups are of current interest. In this regard, the present

inventors have identified several R and R¹ groups of particular interest; these include methyl, hexyl, octyl, methoxy, hexyloxy and octyloxy.

For ease of manufacture or synthesis, generally R and R¹ will be the same although this is not essential.

In a third embodiment of the first aspect according to the present invention, the first structural unit has a general formula VI:



which may be further substituted and where R and R¹ are the same or different and each comprise a group selected from the group consisting of halide, cyano, a substituted or unsubstituted alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy, particularly, alkyloxy, haloalkyl and haloalkoxy, namely perfluoroalkyl (preferably -CF₃) or perfluoroalkoxy.

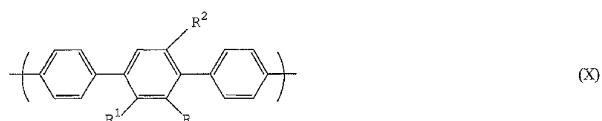
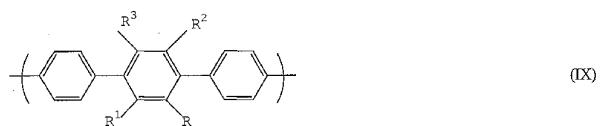
Preferred first structural units having general formula VI are those having general formula VII or VIII:



The position of R and R¹ on the middle phenyl groups of the above terphenyl repeat units is preferred because, where these repeat units are provided as monomeric units with reactive end groups, the monomeric units will polymerise to form the present polymer more readily when there are no substituent groups in the vicinity of the polymerisation sites. Substituent groups in the vicinity of the polymerisation sites could be expected to present a steric hindrance to polymerisation.

For the same reasons as set out above, although the present inventors expect that various R and R¹ groups will be useful in general formulae VI, VII and VIII, groups of particular current interest include alkyl and alkoxy groups such as methyl, hexyl, octyl, methoxy, hexyloxy and octyloxy groups for controlling the twist of the structural unit and / or increasing the solubility of the polymer. Generally, aryl or heteroaryl groups also are preferred, particularly substituted aryl or heteroaryl groups such as a substituted or unsubstituted phenylene group. More specifically, a substituted phenylene group, even more specifically an alkylated or alkoxylated phenylene group is preferred.

As mentioned above, the first structural unit having a general formula selected from VI, VII, or VIII may be further substituted. In this regard, the first structural unit may have a general formula IX or X:

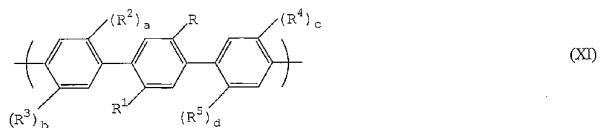


where R, R¹, R² and R³ are the same or different from one another and each is as R and R¹ are defined above in relation to general formulae VI, VII and VIII.

For ease of manufacture or synthesis, generally, R and R¹ or R¹, R² and R³ will be the same. However, this is not essential to the present invention.

In formulae IX and X above, it is preferred that each of R, R¹, R² and R³ is a substituted or unsubstituted phenyl group. Where the phenyl group is substituted, it is preferred that the substituent is an alkyl or alkoxy group.

A further preferred specific first structural unit having general formula VI is a first structural unit having general formula XI:



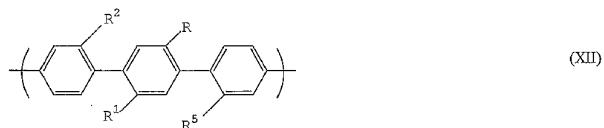
where R, R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are the same or different from one another and each is as R or R¹ is defined above in relation to general formula VI, VII and VIII. In general formula XI: a, b, c and d = 0 or 1 and a + b + c + d is ≥ 1.

As more substituents are included on the terphenyl repeat unit, this increases steric interaction which leads to an increase in out of plane twisting of the polymer backbone. As set out above, this will result in a wider HOMO-LUMO bandgap of the polymer.

In one embodiment, it is preferred that in formula XI, R, R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are the same and each is a methyl, hexyl, octyl, methoxy, hexyloxy or octyloxy group.

For ease of processing, it is preferred that at least 2 of R², R³, R⁴ and R⁵ is hydrogen. Specifically, it is preferred that R³ and R⁴ each is hydrogen as shown in general formula XII below. Thus, where the terphenyl repeat unit is provided as a monomeric unit with reactive end groups, the monomeric unit will polymerise more readily since there will be no substituent groups in the vicinity of the polymerisation sites. It is

envisioned that a substituent in the vicinity of a polymerisation site would present a steric hindrance to polymerisation.



It will be understood from the above that whilst it is preferred that when $m=2$ in general formula I, the at least one substituent is situated on the middle phenyl group, this is not essential to the present invention. The at least one substituent may be located on one or other or both of the outer phenyl groups.

Where the first structural unit contains at least two substituents, it will be understood that is preferred that the at least two substituents are situated on the middle phenyl group. However, it will be understood that the at least two substituents may be located on one or other or both of the outer phenyl groups.

Referring to both the first embodiment and the second embodiment of the first aspect of the present invention, it is envisaged that polymers where Ar comprises a lumophore such as 2,7-linked 9,9 dialkyl fluorene, a 2,7-linked 9,9 diaryl fluorene, a 2,7-linked 9,9-spirofluorene, a 2,7-linked indenofluorene, a 2,5-linked benzothiadiazole, a 2,5-linked alkyl benzothiadiazole, a 2,5-linked dialkyl benzothiadiazole, a 2,5-linked substituted or unsubstituted thiophene or a triarylamine will be particularly useful. Each of these groups may be substituted. These groups are envisaged to be useful because of their potential to contribute to the properties of the resulting polymer, in

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

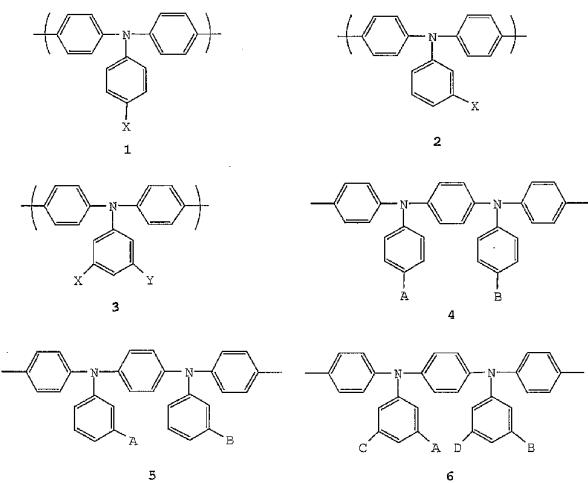
.17

particular to the conjugation of a polymer backbone. As explained above, the extent of conjugation to some extent controls the HOMO-LUMO bandgap of the polymer. Thus, Ar may be selected in order to select the colour (wavelength) of emission of the polymer.

Lumophores other than those mentioned above that give rise to emission from the polymer of light having a desirable wavelength also may be used.

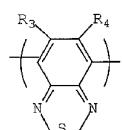
Some specific groups that are envisaged to be useful as Ar are shown below and are denoted by reference numerals 1 to 21.

Units denoted by reference numerals 1-6 are useful when Ar = triarylamine:



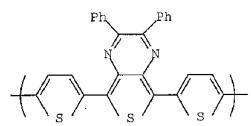
X and Y may be the same or different and are substituent groups. A, B, C and D may be the same or different and are substituent groups. It is preferred that one or more of X, Y, A, B, C and D is independently selected from the group consisting of alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thioalkyl, cyano, alkoxy, heteroaryl, alkylaryl and arylalkyl groups. One or more of X, Y, A, B, C and D also may be hydrogen. It is preferred that one or more of X, Y, A, B, C and D is independently an unsubstituted, isobutyl group, an n-alkyl, an n-alkoxy or a trifluoromethyl group because they are suitable for helping to select the HOMO level and/or for improving solubility of the polymer.

Units denoted by reference numerals 7-21 are useful when Ar = heteroaryl:

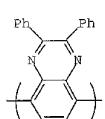


7

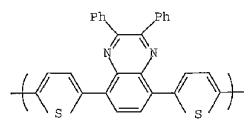
wherein R₃ and R₄ are the same or different and are each independently a substituent group. Preferably, one or more of R₁, R₂, R₃ or R₄ may be selected from hydrogen, alkyl, aryl, perfluoroalkyl, thioalkyl, cyano, alkoxy, heteroaryl, alkylaryl, or arylalkyl. These groups are preferred for the same reasons as discussed in relation to X, Y, A, B, C and D above. Preferably, for practical reasons, R₃ and R₄ are the same. More preferably, they are the same and are each a phenyl group.



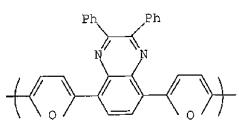
8



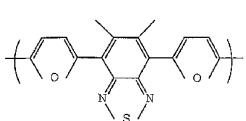
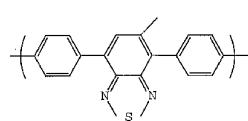
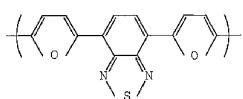
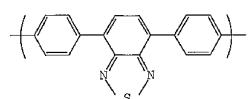
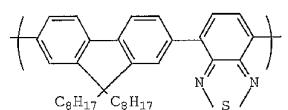
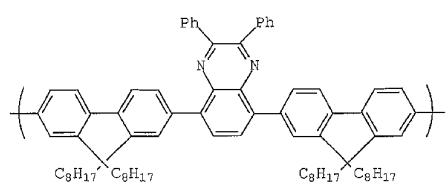
9

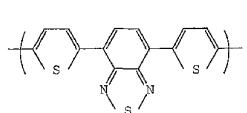


10

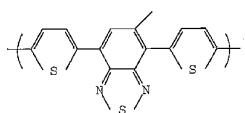


11

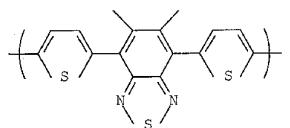




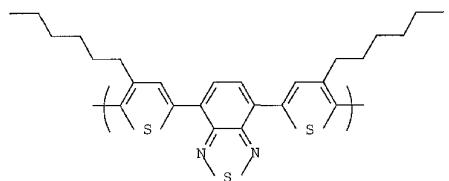
18



19



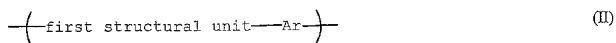
20



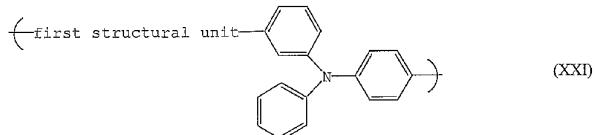
21

Further suitable Ar groups will be known in this art, specifically from WO 00/55927, the contents of which are incorporated herein by reference.

As explained above, it is an essential feature of the present invention that where $m = 1$, the or each region comprises a unit having general formula II:

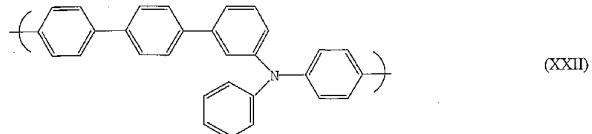


Thus, where Ar comprises, for example, a triarylamine, the first structural unit must be linked to the triarylamine via one of the aryl groups in order to be able to define a second structural unit Ar as required by the present invention. This is shown below using triphenylamine as an example:



In fact, in formula XXI above, the first structural unit may be as the first structural unit is defined in either one of the first or second embodiments of the first aspect of the present invention described above.

In this regard, polymers based on the repeat unit having general formula XXII are envisaged to be useful.



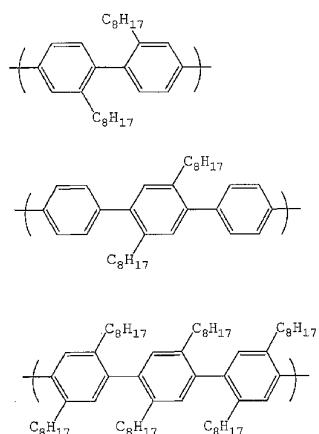
where the biphenyl is substituted in accordance with the invention and the triphenylamine is optionally substituted. In addition, it is preferred that where $m = 2$, the or each region comprises a unit having general formula II.

It will be appreciated by a person skilled in this art that the nature of Ar will affect the properties of the polymer. Ar may be chosen to improve the hole and/or electron transporting properties of the region in which it resides and, thus, of the polymer as a whole.

Where it is desired for the or each region, and perhaps the whole polymer, to have good electron transport properties, Ar may be selected so that the or each region comprises a conjugated backbone. Consequently, the or each region will not have any so-called nodes preventing electron transport across the entire length of the or each region. An example of so-called node would be a nitrogen atom.

Where it is desired for the or each region, and perhaps the whole polymer, to have good hole transport properties, the or each region may include a node in the polymer backbone. To this end, it is preferred that Ar comprises a triarylamine as illustrated above. Preferred triarylamines are triphenylamines.

An example of a hole transport polymer according to the present invention would be a 1:1 copolymer consisting of a triarylamine second structural unit and a first structural unit selected from:



An example of an electron transport polymer according to the present invention would be 1:1 copolymer consisting of a benzothiadiazole second structural unit and a first structural unit selected from those shown above in relation to the hole transport polymer.

An example of a light-emitting polymer according to the present invention would be a terpolymer consisting of 50% of a first structural unit selected from those shown above in relation to the hole transport polymer; 25% of a benzothiadiazole structural unit and 25% of a structural unit as shown above by reference numeral 18.

A polymer according to the present invention may comprise a homopolymer, copolymer, terpolymer or higher order polymer. In this regard, a structural unit or repeat unit is distinguished

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

25

from a monomeric unit. A homopolymer (i.e. prepared by polymerisation of a single type of monomer) may be defined to have a single type of monomeric unit and to have more than one different structural or repeat unit.

A copolymer, terpolymer or higher order polymer according to the present invention includes regular alternating, random and block polymers where the percentage of each monomer used to prepare the polymer may vary.

According to a second aspect of the present invention, there is provided the use of the present polymer as a component of an optical device. Specifically, the optical device may comprise an electroluminescent device.

For ease of processing, it is preferred that the polymer is soluble. Substituents may usefully be selected to confer on the polymer solubility in a particular solvent system, for example for depositing the polymer on a substrate. Typical solvents include common organic solvents, toluene, xylene, THF and organic inkjet ink formulations.

The present polymer also may be used as a component of a photovoltaic device, a fluorescent dye or a detector or sensor, for example.

According to a third aspect of the present invention, there is provided an optical device or a component therefor which comprises a substrate and a polymer according to the first aspect of the present invention supported on the substrate. Preferably, the optical device comprises an electroluminescent device. More preferably, there is provided an

electroluminescent device comprising a first charge injecting layer for injecting positive charge carriers, a second charge injecting layer for injecting negative charge carriers, and a light-emissive layer located between the first and second charge injecting layers comprising a light-emissive material for accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light. The light-emissive layer comprises a polymer according to the first aspect of the present invention for (i) transporting negative charge carriers (electrons) from the second charge injecting layer to the light-emissive material (ii) transporting positive charge carriers (holes) from the first charge injecting layer to the light-emissive material or (iii) accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light.

It will be appreciated that the light-emissive layer may be formed from a blend of materials including one or more polymers according to the present invention, and optionally further different polymers. As mentioned above, the one or more polymers according to the present invention may be included in order to improve the efficiency of hole and/or electron transport from the electrodes to the light-emissive material. Alternatively, they may be included as the light-emitting material itself.

One example of a blend including a polymer according to the present invention that could be used in an electroluminescent device is a blend consisting of >0.1% of the light-emitting polymer defined above and a hole transport polymer.

Alternatively, a polymer according to the present invention may be provided in an electroluminescent device as a discrete layer

situated between either the first or second charge injecting layer and the light-emissive layer. Also, it may be provided as a discrete layer which is the light-emissive layer. These discrete layers optionally may be in contact with one or more (additional) hole and/or electron transporting layers.

Several different polymerisation methods are known which may be used to manufacture polymers in accordance with the present invention.

One particularly suitable method is disclosed in International patent publication No. WO 00/53656, the contents of which are incorporated herein by reference. This describes the process for preparing a conjugated polymer, which comprises polymerising in a reaction mixture (a) an aromatic monomer having at least two reactive boron derivative groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, and an aromatic monomer having at least two reactive halide functional groups; or (b) an aromatic monomer having one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group, wherein the reaction mixture comprises a catalytic amount of a catalyst suitable for catalysing the polymerisation of the aromatic monomers, and an organic base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative functional groups into active polymerisable units, particularly $-BX_3^-$ anionic groups, wherein X is independently selected from the group consisting of F and OH.

Polymers according to the present invention which have been produced by this method are particularly advantageous. This is because reaction times are short and residual catalyst (e.g. palladium) levels are low.

Another polymerisation method is disclosed in US 5,777,070. The process involves contacting monomers having two reactive groups selected from boronic acid, C1-C6 boronic acid ester, C1-C6 borane and combinations thereof with aromatic dihalide functional monomers or monomers having one reactive boronic acid, boronic acid ester or borane group and one reactive halide functional group with each other.

A further polymerisation method is known from "Macromolecules", 31, 1099-1103 (1998). The polymerisation reaction involves nickel-mediated coupling of dibromide monomers. This method commonly is known as "Yamamoto Polymerisation".

According to a fourth aspect of the present invention there is provided a process for preparing a polymer as defined above which comprises polymerising in a reaction mixture:

- (a) a first aromatic monomer comprising
 - (i) a first structural unit as defined in any embodiment above; and/or
 - (ii) a second structural unit [Ar] as defined above, and at least two reactive boron derivative groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group; and
- (b) a second aromatic monomer comprising the other or further of the first and/or second structural units and at least two reactive halide functional groups, wherein the reaction mixture contains a catalytic amount of a palladium catalyst, and a base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into active polymerisable units, particularly $-B(OH)_3$ anions.

A further process according to the fourth aspect of this invention for preparing a polymer as defined above also is provided which comprises polymerising in a reaction mixture:

- (a) a first aromatic monomer comprising
 - (i) a first structural unit as defined in any embodiment above; and/or
 - (ii) a second structural unit [Ar] as defined above, and one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group; and
- (b) a second aromatic monomer comprising the other or further of the first and/or second structural units, and one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group, wherein each borane derivative group is selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group and the reaction mixture contains a catalytic amount of a palladium catalyst, and abase in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into active polymerisable units, particularly $-B(OH)_3^-$ anions.

Preferably, the base is an organic base such as a tetra-alkyl ammonium hydroxide or tetra-alkyl ammonium carbonate.

Preferably, each first and second aromatic monomer has only two reactive groups selected from boron derivative groups and halide functional groups in order to provide a linear polymer.

A film of a polymer according to the first aspect of the present invention also is provided. Further, a coating of a polymer according to the first aspect of the present invention is provided.

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

30

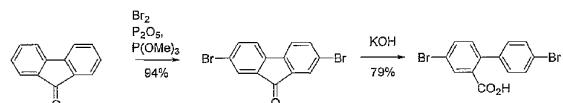
The present invention now will be described in further detail with reference to the following drawings, in which:

Figure 1 shows a schematic diagram of an electroluminescent device according to the present invention.

Monomer synthesis

Synthetic methodologies for monomers that may be polymerised to form repeat units of formula (I) of claim 1 are outlined below.

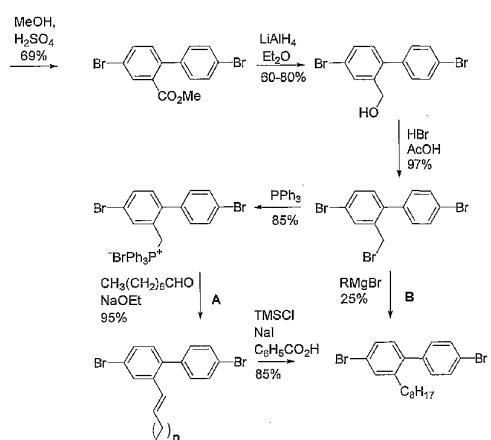
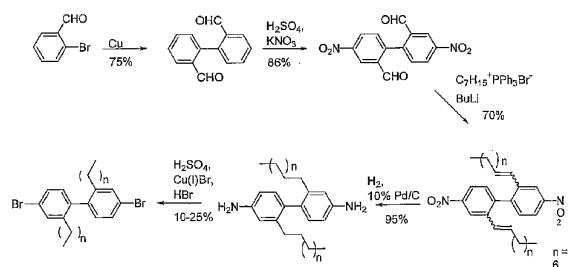
Preparation of a Monoalkyl Biphenyl Monomer(two routes, A&B)

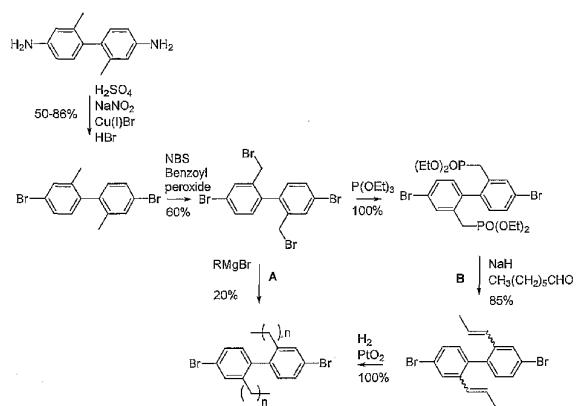


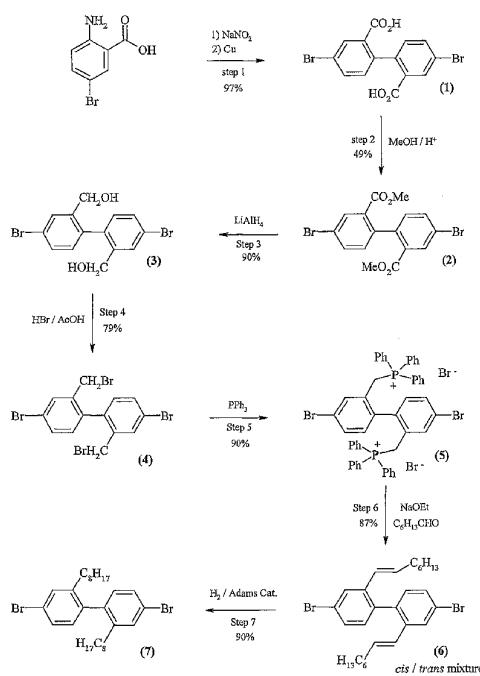
WO 02/066537

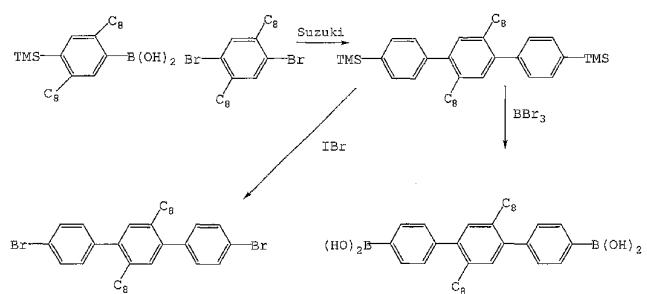
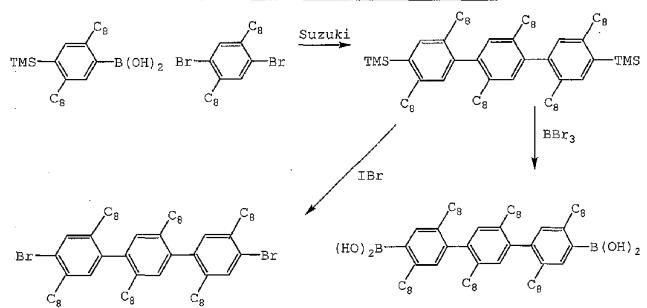
PCT/GB02/00749

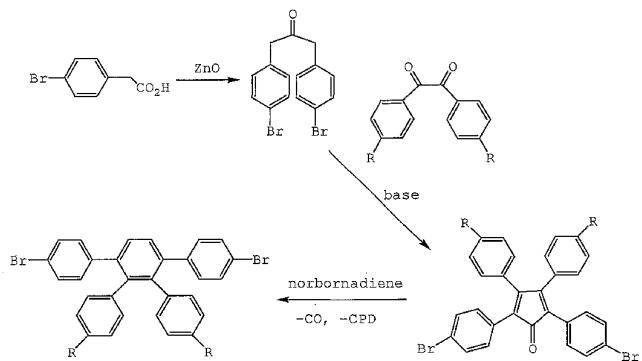
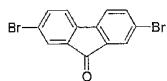
31

Preparation of a Dialkylbiphenyl MonomerPreparation of a Dialkylbiphenyl Monomer (route 2)



Preparation of a Dialkylbiphenyl Monomer (route 3)

Preparation of a Dialkylated Terphenyl MonomerPreparation of an Hexa-alkylated Terphenyl Monomer

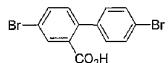
Preparation of a Phenylated Terphenyl Monomer**Examples****Part A - monomer synthesis****MONOMER EXAMPLE 1 - 4,4'-dibromo-2-decyl-1,1'-biphenyl****2,7-Dibromofluorenone**

In a 3L flange flask fluorenone (100.006g, 0.555 mol), phosphorus pentoxyde (110.148g, 0.776 mol) and trimethylphosphate (1200 mL) were mixed. Under mechanical stirring, a solution of bromine (63 mL, 1.23 mol) in trimethylphosphate (200 mL) was quickly added. This clear solution was then heated for 22 hours at 120 °C. The mixture was allowed to cool to room temperature, then poured into 3L of

water. When sodium thiosulfate was added (50.045g) the mixture turned yellow. Stirring was maintained for 1 hour then the yellow solid was filtered. This solid was heated in methanol to remove the mono-brominated compound and gave 176.183g (98% pure by HPLC, 94% yield).

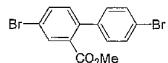
¹H NMR (CDCl₃) 7.73 (2H, d, *J* 2.0), 7.61 (2H, dd, *J* 7.6, 2.0), 7.36 (2H, d, *J* 8.0); ¹³C NMR (CDCl₃) 142.3, 137.5, 135.3, 127.9, 123.3, 121.8, 109.8.

4,4'-Dibromo-2-carboxylic acid-1, 1'-biphenyl



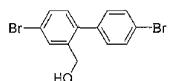
In a 2L flange flask 2,7-dibromofluorenone (120.526g, 0.356 mol), potassium hydroxide (finely powdered flakes, 168.327g, 3.000 mol) and toluene (600 mL) were placed. This mixture was heated at 120 °C for four hours then left to cool to room temperature. Water was added to dissolve the solid (~ 2L) under vigorous stirring. The greenish aqueous layer was removed and the yellow toluene layer was washed twice with water. The combined aqueous layers were acidified with concentrated hydrochloric acid then the precipitated solid was filtered, dried then recrystallised from toluene to give 100.547g of off white crystals (79% yield); ¹H NMR ((CD₃)₂CO) 8.00 (1H, d, *J* 2.0), 7.77 (1H, dd, *J* 8.0, 2.4), 7.57 (2H, d, *J* 8.0), 7.34 (1H, d, *J* 8.4), 7.29 (2H, d, *J* 8.8); ¹³C NMR ((CD₃)₂CO) 167.1, 140.4, 139.8, 134.2, 133.5, 132.8, 132.7, 131.2, 130.6, 121.4, 121.1.

4,4'-Dibromo-2-methyl ester-1,1'-biphenyl



4,4'-dibromo-2-carboxylic acid biphenyl (171.14g, 0.481 mol) was suspended in methanol (700 mL) and sulfuric acid (15 mL) then heated at 80 °C for 21 hours. The solvent was removed and the oil was dissolved in ethyl acetate. This solution was washed with 2N sodium hydroxide, water, saturated sodium chloride, dried over magnesium sulfate, filtered and evaporated to give an orange oil. This oil was treated with hot methanol, on cooling the ester precipitated out and was filtered. The mother liquor was evaporated and the solid recrystallised giving additional product. The ester was 100% pure by GCMS, a yield of 123.27g (69%) was obtained; ¹H NMR (CDCl₃) 7.99 (1H, d, J 2.0), 7.64 (1H, dd, J 8.0, 1.6), 7.51 (2H, d, J 8.4), 7.19 (1H, d, J 8.8), 7.13 (2H, d, J 8.8) , 3.67 (3H, s) ; ¹³C NMR (CDCl₃) 167.1, 140.3, 139.1, 134.4, 132.9, 132.1, 132.0, 131.3, 129.8, 121.9, 121.5, 52.3; GCMS: M⁺ = 370

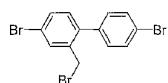
4,4'-Dibromo-2-methyl alcohol-1,1'-biphenyl



4,4'-dibromo-2-methyl ester biphenyl (20g, 54mmol) was dissolved in dry ether (300ml) in a dry 3-necked flask. Lithium aluminium hydride (76ml, 1M in THF, 76mmol) was added dropwise with stirring. When the addition was complete an oil bubbler was attached and ethyl acetate was added in aliquots until no more gas evolution was seen. Water (10ml) was carefully added, followed by 20% H₂SO₄ (200ml). The organic layer was separated and the aqueous layer extracted with ethyl acetate. The organic fractions were combined, washed with water, dried over magnesium sulphate, filtered and evaporated to give a white solid, which was recrystallised from methanol. A yield of 16.4g (89%) was

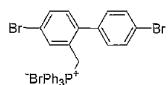
obtained; ^1H NMR (CDCl_3): 7.73 (1H, d, J 2.5Hz), 7.55 (2H, dt, J 8.3, 2.2Hz), 7.48 (1H, dd, J 8.3, 3.7Hz), 7.20 (2H, dt, J 8.3, 2.2Hz), 7.10 (1H, d, J 8.3Hz), 4.50 (2H, s); GCMS: M^+ = 342

4,4'-Dibromo-2-bromomethyl-1,1'-biphenyl

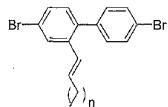


4,4'-Dibromo-2-methyl alcohol-1,1'-biphenyl (15.4g, 45mmol), 30% HBr in acetic acid (30ml) and glacial acetic acid (40ml) were heated to 80 °C for 19 hours. Once the reaction mixture had cooled, water (200ml) was added and the mixture stirred. The white solid was filtered, washed with plenty of water and dried to give 17.75g (97%) of 100% pure material (GCMS); ^1H NMR (CDCl_3): 7.66 (1H, d, J 2.36Hz), 7.58 (2H, dt, J 8.39, 4.98Hz), 7.47 (1H, dd, J 7.86, 2.36Hz), 7.28 (2H, dt, J 8.12, 5.24Hz), 7.08 (1H, d, J 8.12Hz), 4.30 (2H, s); ^{13}C NMR (CDCl_3): 139.9, 138.2, 137.4, 134.0, 132.0, 131.96, 131.9, 130.7, 122.5, 122.2, 30.7; GCMS: M^+ = 405

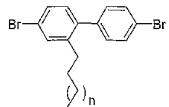
4,4'-Dibromo-2-(triphenylphosphinomethylene bromide)-1,1'-biphenyl



4,4'-Dibromo-2-bromomethyl-1,1'-biphenyl (36.85g, 90mmol), triphenylphosphine (25.06g, 96mmol) and DMF (500ml) were heated to 120 °C for 18 hours. After cooling, the solvent was removed and the white solid dissolved in dichloromethane. The solution was then triturated with hexane, giving 51.6g (85%) of a white dusty solid.

4,4'-Dibromo-2-(n-decyl-1-ene)-1,1'-biphenyl

All of the glassware was dried in an oven overnight then set up under a flow of nitrogen. 4,4'-Dibromo-2-(triphenylphosphinomethylene bromide)-1,1'-biphenyl (15g, 22.5mmol) was dissolved in absolute ethanol (250ml) then nonyl aldehyde (5.85ml, 33.7mmol) was added. The mixture was heated to 75°C and sodium ethoxide (21wt% in absolute ethanol, 9.1ml, 28mmol) added dropwise. Heating was stopped after 4 hours; after the reaction vessel had cooled water (150ml) was added and the solution extracted three times with dichloromethane. The combined organic phases were dried ($MgSO_4$) then the solvent was removed. The side-product of triphenylphosphine oxide was removed by washing the mixture with hexane and filtering off the insoluble oxide. The alkene was purified by column chromatography (hexane eluant), affording 9.7g (95%) of a colourless oil; Reference: US Patent no. 5,728,480, March 17, 1998.

4,4'-Dibromo-2-decyl-1,1'-biphenyl

4,4'-Dibromo-2-(n-decyl-1-ene)-1,1'-biphenyl (3g, 6.66mmol), benzoic acid (0.814g, 6.66mmol), sodium iodide (2.996g, 19.99mmol), trimethylsilyl chloride (2.55ml, 19.99mmol) and

WO 02/066537

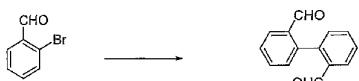
PCT/GB02/00749

40

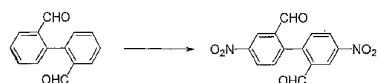
acetonitrile (20ml) were stirred under nitrogen for one hour at room temperature. The mixture was then heated to 75°C for three hours. When the reaction vessel had cooled the contents were diluted with ethyl acetate, transferred to a separating funnel and washed with sodium thiosulfate and sodium hydrogen carbonate. The organic phase was dried over magnesium sulfate and evaporated, giving 2.79g of crude material (91.1% pure by GCMS, 84% yield). The purity was improved by column chromatography (hexane eluant); Reference: Ghera, E. et al, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 35, 4741-4744

MONOMER EXAMPLE 2 - 4,4'-dibromo-2,2'-dioctyl-1,1'-biphenyl

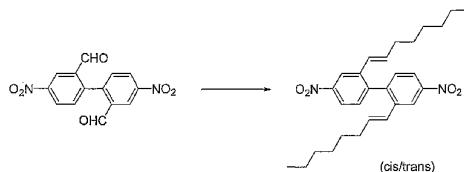
Preparation of 2,2-dicarbaldehyde biphenyl



2-bromo benzaldehyde (266 g, 1.35 mol) was heated to 185 °C and then copper powder (201.16 g, 3.17 mmol) was added portion wise to the liquid. After 30 mins, DMF (100 mL) was added to the solution and heating maintained for a further 8h. After cooling to room temperature the product was dissolved in toluene and filtered through celite. Purification via column chromatography eluting with Hexane:EtOAc (6:1) gave a foam. Recrystallisation from Et₂O/hexane gave 73.27g (50% yield); ¹H NMR (CDCl₃) 9.81 (2H, s), 8.04 (2H, d, *J* 7.6), 7.65 (2H, dt, *J* 1.2, 7.2), 7.58 (2H, t, *J* 7.2), 7.34 (2H, d, *J* 7.6); ¹³C NMR 114.05, 119.97, 121.68, 123.54, 140.54.

Preparation of 4,4-dinitro-2,2-dicarbaldehyde biphenyl

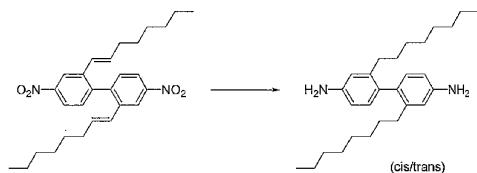
To a cooled mixture (0 °C) of 2,2-carbaldehyde biphenyl (68.76 g, 32.7 mmol) and concentrated H₂SO₄ (33 mL, d 1.84) was added (dropwise) a cooled solution (0 °C) of conc. H₂SO₄ (294 mL, d 1.84) and potassium nitrate (81.8 g, 0.00 mol). Once addition was complete stirring was continued at 0 °C for 1 hour and then allowed to warm to r.t.. After 1 hour, the reaction mixture was quenched, pouring into water. A solid precipitated out, this was collected and then stirred vigorously in a solution of sodium carbonate. After filtration the powder was washed with water and then dissolved in toluene. On cooling the desired product precipitated out as a yellow powder. Recrystallisation from acetone gave 52.39 g (53%). The mother liquor afforded a further 32.38g (33%). ¹H NMR (Acetone-D₆) 9.98 (2H, s), 8.86 (2H, d, J 2.0), 8.63 (2H, dd, J 2.4, 8.4), 7.85 (2H, d, J 8.4); ¹³C NMR 124.70, 127.60, 133.17, 135.78, 145.19, 148.86, 189.65.

Preparation of 4,4-dinitro-2,2-alkenyl biphenyl

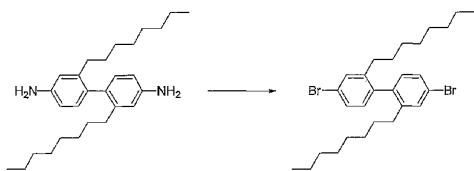
Butyl lithium (14.4 mL, 35 mmol, 2.5M solution in hexane) was added dropwise at room temperature to a suspension of n-heptyl triphenylphosphonium bromide (16.172 g, 36.6 mmol). To ensure complete formation of the ylide, the reaction mixture was left

stirring at room temperature for 6 hours. The clear red coloured ylide was then added dropwise to a cooled (0 °C) suspension of 4,4-dinitro-2,2-alkenyl biphenyl (5g, 16.7 mmol). The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirring was continued overnight. The triphenylphosphine was filtered off as a white powder and the solvent evaporated to dryness. The residue was purified by column chromatography gave 4.64g (60%).

Preparation of 4,4 diamino-2,2-bis octyl biphenyl



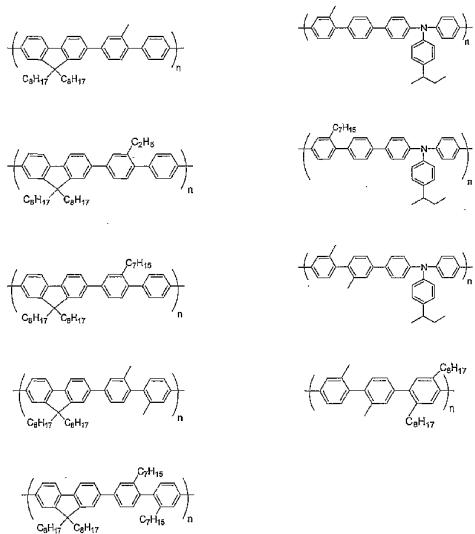
4,4 dinitro-2,2-bis alkanyl biphenyl (32 g, 79.1mmol) was dissolved in absolute ethanol (300 mL) and a solution of potassium formate (80.44 g, 0.96 mol) and water (51.92g, 2.9 mol) added. The reaction mixture was heated to 70 °C and then palladium on carbon (10%, 1.5g) was added. After 18h of heating the palladium was filtered off through celite and the inorganic solid was washed through with water. The ethanol was removed under vacuum and then EtOAc was added. The aqueous layer was washed several times with EtOAc. The combined organic phases dried and evaporated under vacuum, affording 21.49 g (67%) of desired material (colourless oil).

Preparation of 4,4-dibromo-2,2-bis octyl biphenyl

A suspension of 4,4-diamino 2,2-dioctyl biphenyl (2.1g) and 10% H₂SO₄ (11.35 mL) was cooled to 0 °C. A solution of sodium nitrite (780 mg, mmol) in water (7.24 mL) was slowly added, maintaining the temperature below 3 °C. The solution was re-cooled to 0 °C and stirred for a further 30 minutes. A solution of copper (I) bromide (7.75 g, mmol) in HBr (48%, 77.5 mL) was prepared. After cooling the solution to -20 °C the diazonium salt was added slowly. The reaction mixture was stirred for 5 mins at -20 °C then allowed to warm to room temperature. The reaction mixture was then heated to 50 °C for 3h then allowed to cool to r.t. and left to stand O/N. The product precipitated out as a solid and was filtered off. The solid was washed with sodium thiosulfate and water. Purification using column chromatography gave 2.4g a mixture of mono-bromo precursor and product. Kugel distillation gave 950mg of desired product (34.6%). Crude GC-MS indicated 63% product and 30% mono bromo precursor; ¹H NMR (CDCl₃) 7.42 (2H, d, *J* 1.6), 7.34 (2H, dd, *J* 2.0, 8.4), 6.93 (2H, d, *J* 7.6), 2.33-2.20 (4H, m), 1.40-1.38 (4H, m), 1.27-1.14 (20H, m), 0.88 (6H, t, *J* 6.4); ¹³C NMR 143.283, 138.899, 131.961, 131.519, 128.675, 121.691, 33.146, 32.025, 30.721, 29.532, 29.410, 29.280, 22.838, 14.284.

Part B - polymer preparation

Polymers according to the invention were prepared by Suzuki polymerisation of a 50:50 reaction mixture of first and second aromatic monomers in accordance with the method of WO 00/53656 to furnish AB copolymers as illustrated below.



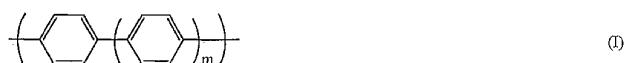
Part C -An Optical Device

A suitable device structure is shown in Figure 1. The anode 2 is a layer of transparent indium-tin oxide ("ITO") supported on a glass or plastic substrate 1. The anode 2 layer has a thickness between 1000-2000 Å, usually about 1500 Å. The cathode 5 is a Ca layer having an approximate thickness of 1500 Å. Between the electrodes is a light emissive layer 4 having a thickness up to about 1000 Å. The emissive layer 4 comprises between 0.1 to 100% by weight of a light-emitting polymer according to the present invention with the remainder of the emissive layer consisting of hole transport material.

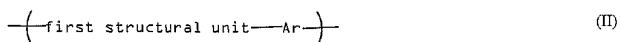
Advantageously, the device includes a hole transport material layer 3 of PEDOT having a thickness of about 1000 Å. Layer 6 is an encapsulant layer of a suitable thickness.

CLAIMS:

1. A polymer for use in an optical device comprising one or more regions, where the or each region comprises (i) a first structural unit having general formula I:



where $m=1$ or 2 and which contains at least one substituent, and the at least one substituent is selected from the group consisting of an alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy groups, each of which may be further substituted; and (ii) a second structural unit Ar selected from the group consisting of heteroaryl, triarylamine and / or 2,7-fluorenyl; such that where $m=1$ the or each region comprises a unit having general formula II:



wherein, the at least one substituent has a molecular weight of less than 300.

2. A polymer according to claim 1, wherein the first structural unit contains a plurality of substituents and each substituent on the first structural unit has a molecular weight of less than 300.

3. A polymer according to claim 2, wherein each substituent comprises less than 20 carbon atoms.

4. A polymer according to claim 1 or 2 wherein the first structural unit has a general formula III:



where R is selected from the group consisting of an alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy groups, each of which may be further substituted.

5. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein the first structural unit has general formula IV:

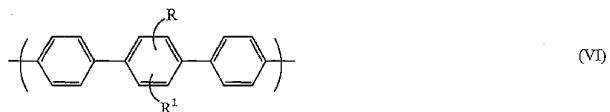


where R and R¹ are the same or different and each is selected from the group consisting of an alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy groups, each of which may be further substituted.

6. A polymer according to claim 5, wherein the first structural unit has general formula V:



7. A polymer according to any one of claims 1 to 4 where the first structural unit has a general formula VI:



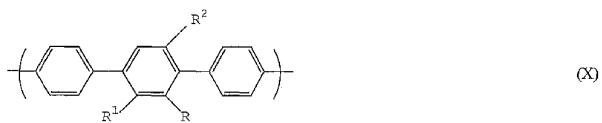
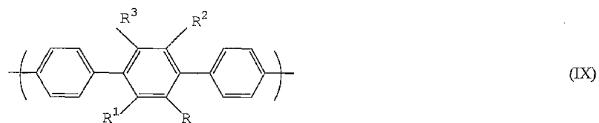
which may be further substituted and where R and R' are the same or different and each is selected from the group consisting of an alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, heteroaryl and heteroaryloxy groups, each of which may be further substituted.

8. A polymer according to claim 7, wherein the first structural unit has a general formula VII or VIII:



9. A polymer according to claim 7 or claim 8, wherein R and R' are the same and each is an octyl, octyloxy or substituted or unsubstituted phenylene group.

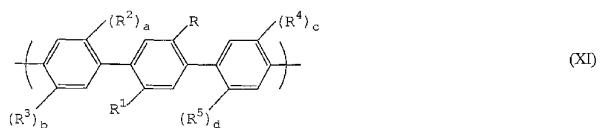
10. A polymer according to claim 9, wherein the first structural unit has a general formula IX or X:



where R, R¹, R² and R³ are the same or different from one another and each is as R and R¹ are defined in claim 7.

11. A polymer according to claim 10 wherein each of R, R¹, R² and R³ is a substituted or unsubstituted phenyl group..

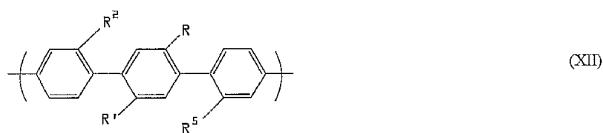
12. A polymer according to claim 7, wherein the first structural unit has a general formula XI:



where R, R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are the same or different from one another and each is as R and R¹ are defined in claim 7 where a, b, c and d = 0 or 1 and a + b + c + d ≥ 1.

13. A polymer according to claim 11, wherein at least two of R², R³, R⁴ and R⁵ are H.

14. A polymer according to claim 13, wherein the first structural unit has a general formula XIII:

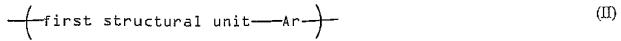


where R, R¹, R² and R⁵ are the same or different from one another and each is as R and R¹ are defined in claim 7.

15. A polymer according to any one of the preceding claims, wherein Ar comprises an optionally substituted 2,7-linked 9,9 dialkyl fluorene, a 2,7-linked 9,9 diaryl fluorene, a 2,7-linked 9,9 spirofluorene, a 2,7-linked indenofluorene, a 2,5-linked benzothiadiazole, a 2,5-linked alkyl benzothiadiazole, a 2,5-linked dialkyl benzothiadiazole, or a 2,5-linked substituted or unsubstituted thiophene, or a triarylamine.

16. A polymer according to any preceding claims wherein the at least one substituent is selected from alkyl and alkoxy.

17. A polymer according to any one of the preceding claims wherein m=2 and the or each region comprises a unit having general formula II:



18. A polymer according to any one of the preceding claims being a linear polymer

19. Use of a polymer according to any one of the preceding claims, as a component of an optical device.

20. Use according to claim 19, wherein the optical device comprises an electroluminescent device.

21. An optical device or a component therefore, which comprises a substrate and a polymer according to any one of claims 1 to 18, supported on the substrate.

22. An optical device or a component therefore, according to claim 21, wherein the optical device comprises an electroluminescent device.

23. An electroluminescent device according to claim 21 comprising:

a first charge injecting layer for injecting positive charge carriers;

a second charge injecting layer for injecting negative charge carriers;

a light-emissive layer located between the first and second charge injecting layers comprising a light-emissive material for accepting and combining positive and negative charge carriers to generate light;

wherein the light-emissive layer comprises a polymer as defined in any one claims 1 to 18 for accepting and combining positive and negative charge carriers or for transporting positive and/or negative charge carriers from the first and/or second charge injecting layer to the light-emissive material.

24. A process for preparing a polymer according to any one of claims 1 to 18, which comprises polymerising in a reaction mixture:

(a) a first aromatic monomer comprising

- (i) a first structural unit as defined in any one of claims 1 to 14; and/or
- (ii) a second structural unit [Ar] as defined in claim 1 or 15,

and at least two reactive boron derivative groups selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group; and

(b) a second aromatic monomer comprising the other or further of the first and/or second structural units and at least two reactive halide functional groups, wherein the reaction mixture contains a catalytic amount of a palladium catalyst, and a base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into $-B(OH)_3$ anions.

25. A process for preparing a polymer according to any one of claims 1 to 18, which comprises polymerising in a reaction mixture:

(a) a first aromatic monomer comprising

- (i) a first structural unit as defined in any one of claims 1 to 14; and/or
- (ii) a second structural unit [Ar] as defined in claim 1 or 15,

and one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group; and

(b) a second aromatic monomer comprising the other or further of the first and/or second repeat units, and one reactive halide functional group and one reactive boron derivative group, wherein each borane derivative group is selected from a boronic acid group, a boronic ester group and a borane group and the reaction mixture contains a catalytic amount of a palladium catalyst, and a base in an amount sufficient to convert the reactive boron derivative groups into $-B(OH)_3^-$ anions.

26. A process according to claim 24 or 25 wherein each first and second aromatic monomer has only two reactive groups selected from boron derivative groups and halide functional groups.

27. A film of a polymer as defined in any one of claims 1 to 18.

28. A coating of a polymer as defined in any one of claims 1 to 18.

WO 02/066537

PCT/GB02/00749

1/1

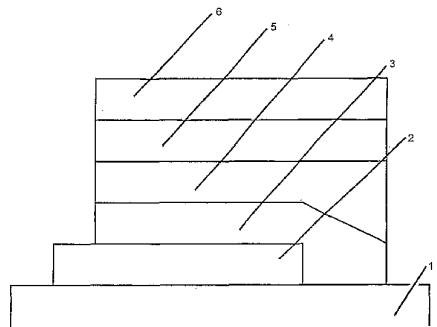


Figure 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT													
<table border="1" style="width: 100px; margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="padding: 2px;">International Application No</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">PCT/GB 02/00749</td> </tr> </table>		International Application No	PCT/GB 02/00749										
International Application No													
PCT/GB 02/00749													
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C0861/00 H05B33/14													
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC													
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G H05B													
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched													
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal													
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 80%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 10%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17 April 1996 (1996-04-17) cited in the application claims 1-4 ----</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 98 41065 A (UNIV OHIO STATE RES FOUND) 17 September 1998 (1998-09-17) claims 1-4 ----</td> <td>1-28</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GREM G ET AL: "ELECTROLUMINESCENCE OF WIDE-BANDGAP CHEMICALLY TUNABLE CYCLIC CONJUGATED POLYMERS" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 55/57, 1993, pages 4105-4110, XP000650194 ISSN: 0379-6779 page 4108 -page 4109 -----</td> <td>1-28</td> </tr> </tbody> </table>		Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17 April 1996 (1996-04-17) cited in the application claims 1-4 ----	1-28	A	WO 98 41065 A (UNIV OHIO STATE RES FOUND) 17 September 1998 (1998-09-17) claims 1-4 ----	1-28	A	GREM G ET AL: "ELECTROLUMINESCENCE OF WIDE-BANDGAP CHEMICALLY TUNABLE CYCLIC CONJUGATED POLYMERS" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 55/57, 1993, pages 4105-4110, XP000650194 ISSN: 0379-6779 page 4108 -page 4109 -----	1-28
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.											
X	EP 0 707 020 A (HOECHST AG) 17 April 1996 (1996-04-17) cited in the application claims 1-4 ----	1-28											
A	WO 98 41065 A (UNIV OHIO STATE RES FOUND) 17 September 1998 (1998-09-17) claims 1-4 ----	1-28											
A	GREM G ET AL: "ELECTROLUMINESCENCE OF WIDE-BANDGAP CHEMICALLY TUNABLE CYCLIC CONJUGATED POLYMERS" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 55/57, 1993, pages 4105-4110, XP000650194 ISSN: 0379-6779 page 4108 -page 4109 -----	1-28											
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.													
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which, under the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined alone or in combination with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in this area *8* document member of the same patent family													
Date of the actual completion of the International search 28 June 2002													
Date of mailing of the International search report 08/07/2002													
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 33 2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016													
Authorized officer Andriollo, G													

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/GB 02/00749

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0707020	A	17-04-1996	DE 4436773 A1 AT 195750 T CN 1129714 A ,B DE 59508657 D1 EP 0707020 A2 JP 8188641 A US 5621131 A	18-04-1996 15-09-2000 28-08-1996 28-09-2000 17-04-1996 23-07-1996 15-04-1997
WO 9841065	A	17-09-1998	AU 735823 B2 AU 6459498 A EP 1010359 A1 JP 2002508107 T US 6238414 B1 WO 9841065 A1	19-07-2001 29-09-1998 21-06-2000 12-03-2002 22-05-2001 17-09-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P,L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100114465

弁理士 北野 健

(72)発明者 タウンズ, カール

イギリス国 シー ピー 3 0 ティー エックス ケンブリッジ, マディングリー ロード,
マディングリー ライズ, グリーンウィッチ ハウス, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
ー リミテッド

(72)発明者 オーデル, リチャード

イギリス国 シー ピー 3 0 ティー エックス ケンブリッジ, マディングリー ロード,
マディングリー ライズ, グリーンウィッチ ハウス, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
ー リミテッド

(72)発明者 マキールナン, マリー

イギリス国 シー ピー 3 0 ティー エックス ケンブリッジ, マディングリー ロード,
マディングリー ライズ, グリーンウィッチ ハウス, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
ー リミテッド

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB18 DB03

4J032 BA07 BA12 CA14 CA53 CA54 CB04 CC01 CD02 CG03

【要約の続き】

たは2, 7 - フルオレニルからなる群から選択される第二構造単位A r

を含んでなる。そこで、m = 1 ならば上記の領域または各領域は次の一般式 I I であらわされる単位を含むことにな
る。 :

【化84】



(I I)

上記式中、少なくとも1つの置換基は300未満の分子量を有する。

【選択図】図1