(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 9 月 15 日(15.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/111683 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 9/02 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
G02F 1/15 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055314

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 8 日(08.03.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-053542 2010 年 3 月 10 日(10.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤　芳朗(**KONDOU, Yoshirou**) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 大竹　富明(**OTAKE, Tomiaki**) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘４１番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小宮　良雄, 外(**KOMIYA, Yoshio** et al.); 〒1020082 東京都千代田区一番町２２番地１一番町セントラルビルディング３Ｆ Tokyo (JP).

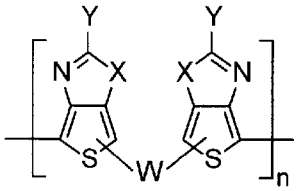
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ELECTROCHROMIC MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : エレクトロクロミック材料とその製造方法



・・・（１）

(57) **Abstract**: Disclosed are an electrochromic material containing a π-electron conjugated polymer that changes from a desired color developed state to a decolored state and a method for producing the same. The electrochromic material contains a π-electron conjugated polymer as shown in chemical formula (1). (In the formula, each X is any one selected from -S-, -O-, -Se- and -Te-; each Y is any one selected from a hydrogen atom and a C_{1-20} organic group; W is an arylene group or divalent heteroaromatic ring group; n is a number 2 - 1000, and repetition of this structure forms a structure of random copolymers, grafted copolymers, block copolymers and/or dendrimers.)

(57) 要約:　所望の発色状態から消色状態へ変化するπ電子系共役重合体を含有するエレクトロクロミック材料及びその製造方法を提供する。　エレクトロクロミック材料は、下記化学式（１）（式中、各Ｘは夫々、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓｅ－及び－Ｔｅ－から選ばれる何れかであり、各Ｙは夫々、水素原子及び炭素数１～２０の有機基から選ばれる何れかであり、Ｗは、アリーレン基又は２価の複素芳香環基であり、ｎは、２～１０００の数であり、それの繰返構造がランダムコポリマー、グラフトコポリマー、ブロックコポリマー及び／又はデンドリマーの構造を成している）で示されるπ電子系共役重合体を含むものである。

WO 2011/111683 A1

明　細　書

発明の名称 ： エレクトロクロミック材料とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フルカラー発色が可能な表示装置に有用なエレクトロクロミック材料、及びそのエレクトロクロミック材料を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、発光型素子を光源として表示を行うタイプであるブラウン管（ＣＲＴ）、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）、プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＥＬＤ）等のいわゆるアクティブ表示は、明るくて見やすいという特徴を有している。しかし、これらの各種表示は、発光源である発光型素子を直視するため、長時間使用すると視覚的な疲労を引き起こすという問題を有していた。さらに、例えば携帯電話等のモバイル機器は、屋外で使用される場合が多く、太陽光下では、発光が相殺されて視認性が悪化するという問題も有していた。また、ＬＣＤは、発光型素子の中でも特に需要が拡大しており、大型や小型の様々なディスプレイ用途に用いられている。しかし、ＬＣＤは視野角が狭く、見やすさの観点から他の発光型素子に比較すると改善すべきであるという課題を有していた。

[0003] 近年、明るく色純度に優れ、かつ低消費電力でフルカラー表示が容易な反射型ディスプレイへの要望が高まってきている。

[0004] 一方、コンピュータの普及により、文書の保存や伝達用に使用される紙の量は減少してきているが、デジタル情報を紙に印刷して読む傾向は依然として根強い。したがって、一時的に使用するだけで破棄される紙の量は、近年増加する傾向にある。また、書籍・雑誌・新聞等に日々消費される紙の量は、資源確保・環境保全の観点から脅威であり、これらは媒体が変わらない限り減少する見込みはない。しかし、人間の情報認識方法や思考方法を考慮するとＣＲＴや透過型液晶に代表されるような「ディスプレイ」に対する「紙

」の優位性も無視することはできない。

[0005] そこで紙に代わる電子媒体として、紙の長所とデジタル情報をそのまま扱えるディスプレイの長所とを融合した電子ペーパーの実現が期待されている。電子ペーパーに要求される特性としては、反射型の表示素子であること、高白反射率・高コントラスト比を有すること、高精細な表示が出来ること、表示にメモリ効果があること、低電圧で駆動できること、薄くて軽いこと、安価であること等が挙げられる。

[0006] 電子ペーパーの表示方式としては、反射型液晶方式、電気泳動方式、２色ボール方式、エレクトロクロミック（ＥＣ）方式等がある。

[0007] 反射型液晶方式には、二色性色素を用いたＧ－Ｈ型液晶方式や、コレステリック液晶方式等がある。この反射型液晶方式は、従来の発光型液晶と比較して、バックライトを使用しないために低消費電力であるという利点を有している。しかし、視野角依存性があり、また光反射効率も低いため、必然的に画面が暗くなるという問題を有している。

[0008] 電気泳動方式は、白色顔料や黒色トナー等が、電界の作用によって電極上に移動する電気泳動という現象を利用したものである。２色ボール表示方式は、半分が白色、半分が黒色等の２色に塗り分けられた球体からなり、電界の作用による回転を利用したものである。どちらの方式も低消費電力で、視野角依存性がないという利点を有している。しかし、これらの方式では、粒状体が入り込める隙間が必要であり、最密に充填できないことから高コントラストを得ることは難しい。また、フルカラー表示の場合には、カラーフィルターを利用する並置混合法を適用するため、反射率が低下し、必然的に画面が暗くなるという問題を有している。

[0009] 一方、ＥＣ方式は、電界印加によって可逆的な酸化還元反応を起こし、それに伴って生じる発色／消色を利用したものである。自動車の調光ミラーや、時計等にＥＣ表示素子が汎用されている。このＥＣ表示素子による表示は、偏光板等が不要であり、視野角依存性が無く、受光型で視認性に優れ、構造が簡易でかつ大型化も容易で、更には、材料の選択によって多様な色調の

発色が可能であるという利点を有している。

[0010] ＥＣ表示素子でフルカラー表示を行うために、減法混色に用いられるシアン（以下、Ｃと略記する）、マゼンタ（以下、Ｍと略記する）、イエロー（以下、Ｙと略記する）の発色が可能な色素を適用し、Ｃ、Ｍ、Ｙ発色層を並列配置、又は積層配置した構成とする方法が知られている。これにより、フルカラー発色が可能な表示装置が得られる。例えば、黒色は、Ｃ、Ｍ、Ｙを混色することにより表示できる。そして、白色は、各色素を消色状態として透明にし、背景色を白色にすることにより表示できる。このようにＥＣ表示素子はカラーフィルターを使用しないで電気的に発色／消色を繰り返すことができる反射型の表示素子であるため、その他の表示方式に対して、目に与える負担の点やコントラストの点等において優れている。

[0011] この発色層を構成する材料の１つとして、π電子系共役重合体が知られている。π電子系共役重合体は、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフェン等の様々な種類があり、ポリマー発光ダイオード、薄膜ディスプレイ、固体照明、有機光電池、メモリデバイス、有機電界効果トランジスタ、印刷エレクトロニクス、導体、レーザー、センサー、固体コンデンサ等を構成する材料として有望である。このπ電子系共役重合体の中にはエレクトロクロミック特性を示すものがある。Ｃ、Ｍ、Ｙの発色／消色によってフルカラー発色の可能なＥＣ表示素子を得るためには、π電子系共役重合体のエレクトロクロミックがそれぞれＣ、Ｍ、Ｙの発色状態から無色状態に変化するものでなくてはならない。しかし、一般的なπ電子系共役重合体のエレクトロクロミック特性は発色状態間の色変化を示すものが殆どであり、発色状態から無色状態に色変化する材料は極めて限定されていた。

[0012] 発色状態から無色に近い状態に色変化する材料の代表的なものとして、ポリ（エチレン－３，４－ジオキシチオフェン）が知られている。しかし、この材料はＣに近い濃紺色の発色状態から薄い青色の消色状態へ色変化をするπ電子系共役重合体であり、ＭやＹから無色状態に色変化する材料は知られ

ていない。

[0013] 特許文献１及び非特許文献１には、２－アルキルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾール等を構成単位として有する重合体や、チオフェン等とを構成単位として有する共重合体や２－ノニルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールのモノマー化合物及びその重合体を製造する方法について記載されている。しかし、２－アルキルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールや２－ノニルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾール等の化合物２分子の間が芳香族化合物等により連結されたモノマー化合物については何ら記載されておらず、更にこれを用いて得られる重合体及びこの重合体のエレクトロクロミック特性についても何ら記載されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特表２００９－５０１２４０号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1：ジョンヨル イ（Jung Youl Lee）ら、ポリマー プレプリンツ（PolymerPreprints）、2003年、44巻、1号、ｐ.1163

発明の概要

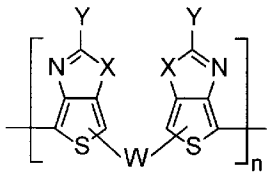
発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は前記課題を解決するためになされたものであり、所望の発色状態から消色状態へ変化するπ電子系共役重合体を含有するエレクトロクロミック材料及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0017] 前記の目的を達成するためになされた、請求の範囲の請求項１に記載されたエレクトロクロミック材料は、下記化学式（１）

[化1]

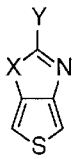


・・・（1）

（式中、各Ｘは夫々、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓｅ－及び－Ｔｅ－から選ばれる何れかであり、各Ｙは夫々、水素原子及び炭素数１～２０の有機基から選ばれる何れかであり、Ｗは、アリーレン基又は２価の複素芳香環基であり、ｎは、２～１０００の数であり、それの繰返構造がランダムコポリマー、グラフトコポリマー、ブロックコポリマー及び／又はデンドリマーの構造を成している）で示されるπ電子系共役重合体を含むことを特徴とする。

[0018] 請求項２に記載のエレクトロクロミック材料の製造方法は、請求項１に記載されたエレクトロクロミック材料を製造するものであって、下記化学式（２）

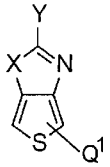
[化2]



・・・（2）

（式中、Ｘは、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓｅ－及び－Ｔｅ－から選ばれる何れかであり、Ｙは、水素原子及び炭素数１～２０の有機基から選ばれる何れかである）で示される化合物をハロゲン化して、得られた下記化学式（３）

[化3]



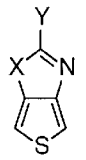
・・・（3）

（式中、Ｘ、Ｙは、前記と同じであり、Q^1はハロゲン原子である）で示される化合物と、下記化学式（４）

Q^2-W-Q^2 ・・・（４）

（式中、Wは、アリーレン基又は２価の複素芳香環基であり、Q^2は、－ＭｇＣｌ、－ＭｇＢｒ、－ＭｇＩ、－ＺｎＣｌ、－ＺｎＢｒ、－ＺｎＩ、－Ｓｎ（R^1）$_3$（R^1は、夫々独立して炭素数１～２０のアルキル基又はアルコキシ基である）、ボロン酸基及びボロン酸エステル基から選ばれる１種である）で示される化合物とを、クロスカップリング反応させる工程、又は、塩基存在下で、下記化学式（２）

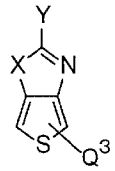
[化4]



・・・（２）

（式中、Ｘ、Ｙは、前記と同じ。）で示される化合物と、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、ZnI_2、Ｓｎ（R^2）$_3$Ｃｌ、Ｓｎ（R^2）$_3$Ｂｒ、Ｓｎ（R^2）$_3$Ｉ（R^2は、夫々独立して炭素数１～２０のアルキル基又はアルコキシ基である）、ボロン酸及びボロン酸エステルから選ばれる１種とを、反応させることにより、下記化学式（５）

[化5]



・・・（５）

（式中、Ｘ、Ｙは、前記と同じであり、Q^3は、－ＭｇＣｌ、－ＭｇＢｒ、－ＭｇＩ、－ＺｎＣｌ、－ＺｎＢｒ、－ＺｎＩ、－Ｓｎ（R^1）$_3$（R^1は、夫々独立して炭素数１～２０のアルキル基又はアルコキシ基である）、ボロン酸基及びボロン酸エステル基から選ばれる１種である）で示される化合物を得たのち、下記化学式（６）

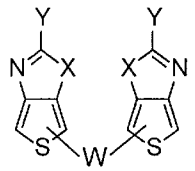
Q^4－Ｗ－Q^4　　・・・（６）

（式中、Wは、前記と同じであり、Q^4は、夫々独立してハロゲン原子である）

で示される化合物とクロスカップリング反応させる工程によって、下記化学

式（７）

[化6]



・・・（７）

（式中、各Ｘは夫々、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓｅ－及び－Ｔｅ－から選ばれる何れかであり、各Ｙは夫々、水素原子及び炭素数１～２０の有機基から選ばれる何れかであり、Ｗは、アリーレン基又は２価の複素芳香環基である）で示されるモノマー成分を調製した後、重合して、π電子系共役重合体にして、それを含む前記エレクトロクロミック材料にするというものである。

[0019] 請求項３に記載のエレクトロクロミック材料の製造方法は、請求項２に記載されたものであって、溶媒中において、前記モノマー成分を、ポリアニオン及び酸化剤の存在下又は接触下で化学重合させることにより、前記重合させて、前記π電子系共役重合体にし、又は、前記モノマー成分と電解質とを含有する混合物に、電流を供給して電解重合させることにより、前記重合させて前記電子系共役重合体にするというものである。

発明の効果

[0020] 本発明のπ電子系共役重合体を含有するエレクトロクロミック材料は、脱ドーピング時に発色状態であったものからドーピング時に可視域に吸収極大を持たない消色状態へ変化する特性を有する。したがって、所望の発色状態から消色状態へ変化するエレクトロクロミック材料として好適に用いることができる。

[0021] 本発明のエレクトロクロミック材料の製造方法によれば、π電子系共役重合体が含まれた組成物を、塗布、蒸着、成形、溶解、浸漬、充填から選ばれる手法を、任意の条件に合わせて選択的に行うことでエレクトロクロミック材料を簡便に製造することができる。

[0022] 本発明のエレクトロクロミック材料の製造方法によれば、モノマー成分を適宜選択し、所望のπ電子系共役重合体を得ることができ、高純度で所望の

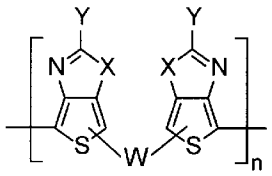
エレクトロクロミック材料を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの形態に限定されるものではない。

[0024] 本発明のエレクトロクロミック材料は、下記化学式（１）で示されるπ電子系共役重合体を含有するものである。

[0025] [化7]



・・・（１）

[0026] このπ電子系共役重合体は、前記化学式（１）に示されるように、式中のＸは、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓｅ－及び－Ｔｅ－から選ばれる何れかであり、Ｙは、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数１～２０の有機基から選ばれる何れかであり、Ｗは、置換基を有してもよいアリーレン基又は置換基を有してもよい２価の複素芳香環基である。また、その数平均分子量は３００～５００，０００である。

[0027] Ｙは、水素原子又は置換基を有してもよい炭素数１～２０の有機基である。置換基を有してもよい炭素数１～２０の有機基としては、その構造中にエーテル結合、エステル結合、アミド結合、スルホニル結合、ウレタン結合、チオエーテル結合等の炭素－炭素結合以外の結合が含まれていてもよく、また、二重結合、三重結合、脂環式炭化水素、複素環、芳香族炭化水素、複素芳香環等が含まれていてもよい。置換基を有してもよい炭素数１～２０の有機基としては、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルキルシリル基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよい複素芳香環基等が挙げられる。

[0028] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等が挙げられる。

[0029] アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0030] アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

[0031] シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロノナニル基、シクロデカニル基、シクロウンデカニル基、シクロドデカニル基等が挙げられる。

[0032] アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基等が挙げられる。

[0033] アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基、ドデカノイル基、ピバロイル基等が挙げられる。

[0034] アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、４－メトキシベンジル基、フェネチル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。

[0035] アルキルシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシ

リル基、トリイソプロピルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル基、ｔｅｒｔ－ブチルジフェニルシリル基等が挙げられる。

[0036] アルコキシカルボニル基とは、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、２，２，２－トリクロロエトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、アリルオキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、ｓｅｃ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0037] 複素芳香環基としては、例えば、チエニル基、フリル基、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラジニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンズイミダゾリル基等が挙げられる。

[0038] また、Ｗは、置換基を有してもよいアリーレン基又は置換基を有してもよい２価の複素芳香環基である。

[0039] アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、２，３－ジアルキルフェニレン基、２，５－ジアルキルフェニレン基、２，３，５，６－テトラアルキルフェニレン基、２，３－アルコキシフェニレン基、２，５-アルコキシフェニレン基、２，３，５，６－テトラアルコキシフェニレン基、２－（Ｎ，Ｎ，－ジアルキルアミノ）フェニレン基、２，５－ジ（Ｎ，Ｎ，－ジアルキルアミノ）フェニレン基、２，３－ジ（Ｎ，Ｎ，－ジアルキルアミノ）フェニレン基、ｐ－フェニレンオキシド基、ｐ－フェニレンスルフィド基、ｐ－フェニレンアミノ基、ｐ－フェニレンビニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、テトラセニレン基、ペンタセニレン基、ヘキサセニレン基、ヘプタセニレン基、ナフチレンビニレン基、ペリナフチレン基、アミノピレニレン基、フェナントレニレン基等が挙げられ、これらから選ばれる１種が好適に用いられる。

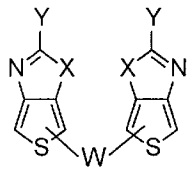
[0040] また、２価の複素芳香環基は、複素芳香環誘導体から誘導される２価の複素芳香環含有基である。その複素芳香環誘導体としては、例えば、Ｎ－アル

キルカルバゾール等のカルバゾール誘導体；ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラジン、キノリン、プリン等のピリジン誘導体；３－アルキルフラン等のフラン誘導体；Ｎ－アルキルピロール、エチレン－３，４－ジオキシピロール、プロピレン－３，４－ジオキシピロール等のピロール誘導体；チオフェンビニレン、アルキルチオフェン、エチレン－３，４－ジオキシチオフェン、プロピレン－３，４－ジオキシチオフェン、チエノチオフェン、チエノフラン、チエノピラジン、イソチアナフテン等のチオフェン誘導体；オキサジアゾール、チアジル、セレノフェン、テルロフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、ベンゾトリアゾール、ピラン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール等の複素環誘導体等が挙げられ、これらから選ばれる１種が好適に用いられる。

[0041] これらのかかる置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数１～２０のアルキル基やアルコキシ基が挙げられる。

[0042] このようなπ電子系共役重合体は、下記化学式（７）で示されるモノマー成分を構成単位としている。

[0043] [化8]



・・・（７）

[0044] このπ電子系共役重合体の構造の結合配列は、位置規則的にヘッドーテイル繰返構造が配列したものであってもよく、ヘッドーヘッド繰返構造、及び／又はテイルーテイル繰返構造が配列したものであってもよい。

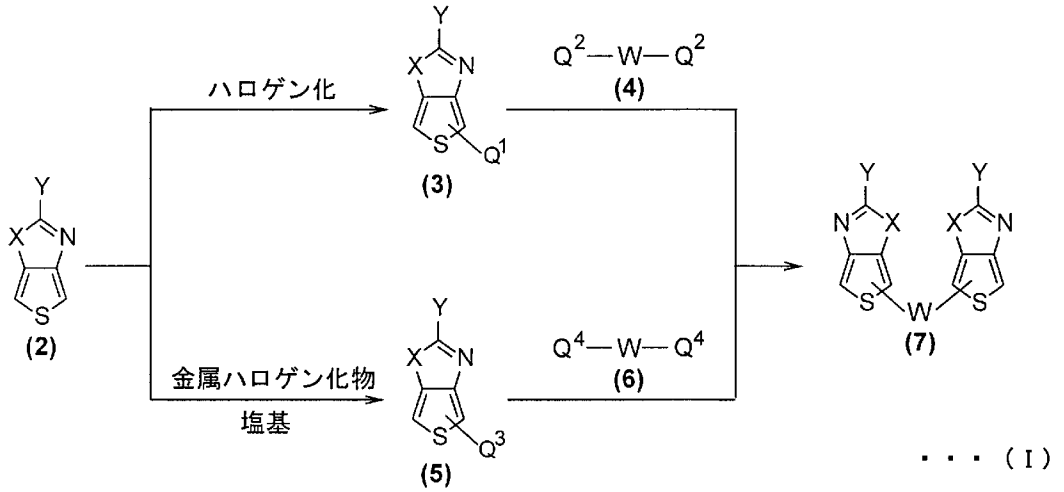
[0045] エレクトロクロミック材料に含有されるπ電子系共役重合体は、以下の製造方法により得られる。

[0046] π電子系共役重合体は、前記化学式（７）で示されるモノマー成分を、電気化学的又は化学酸化的に重合することで、前記化学式（１）で示されるπ

電子系共役重合体としたものである。その製造方法を具体的に説明する。

[0047] まず、モノマー成分を得る工程を、下記反応式（Ｉ）に示す。

[0048] [化9]



・・・（Ｉ）

[0049] 前記反応式（Ｉ）に示されるように、モノマー成分（７）は、化合物（３）及び化合物（４）、又は化合物（５）及び化合物（６）のクロスカップリング反応により、得られる。クロスカップリング反応としては、例えば、Ｓｕｚｕｋｉ反応、Ｙａｍａｍｏｔｏ反応、Ｈｅｃｋ反応、Ｓｔｉｌｌｅ反応、Ｓｏｎｏｇａｓｈｉｒａ－Ｈａｇｉｈａｒａ反応、Ｋｕｍａｄａ－Ｃｏｒｒｉｕ反応、Ｒｉｅｃｋｅ反応、ＭｃＣｕｌｌｏｇｈ反応等が好適に採用される。

[0050] 化合物（２）をハロゲン化して化合物（３）を得る工程は、化合物（２）におけるチオフェン環基のＳの隣りの炭素、例えばＸのα位の１箇所に、ハロゲン原子を導入することにより化合物（３）を得る反応である。ハロゲン原子を導入する方法としては、Ｎ－ブロモスクシンイミド等を極性溶媒中で用いて擬イオン的に反応させる方法が好適に採用される。また、ハロゲン原子を導入する際に、Ｎ－ブロモスクシンイミド等の反応試薬の添加量を必要量以上に用いると、チオフェン環基のＳの両隣りの炭素の２箇所へ同時にハロゲン原子が導入されたものが得られることとなり、分離精製工程を別途設ける必要があり工程が煩雑となるおそれがある。したがって、Ｎ－ブロモスクシンイミド等の反応試薬の添加量は化合物（２）に対して、１～１．２当

量であることが好ましい。

[0051] ハロゲン化反応は、溶媒の存在下で行われることが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、キシレン、エチルトルエン等の芳香族炭化水素；ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの中でも、エーテル又は非プロトン性極性溶媒を用いることが好ましく、具体的には、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドを使用することが好ましい。溶媒は、単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。かかる溶媒の使用量は、化合物（２）の１ｍｍｏｌに対して、１～１００ｍｌであることが好ましく、２～５０ｍｌであることがより好ましい。

[0052] 化合物（５）を得る工程は、化合物（２）におけるチオフェン環基のＳの隣りの炭素、例えばＸのα位の１箇所をリチオ化した後、Q^3基を導入することにより化合物（５）を得る反応である。具体的には、化合物（２）と塩基性物質とを反応させた後、得られた反応物とQ^3基を導入させる化合物である金属ハロゲン化物とをさらに反応させる事で行う。具体的には化合物（３）と塩基性物質との反応後の反応液に金属ハロゲン化物を添加することにより行うことができる。

[0053] Q^3基を導入させる化合物は、金属ハロゲン化物に限られず、トリアルキルスズハロゲン化物や、ボロン酸エステル等が挙げられる。また、Q^3基を導入させる化合物にハロゲン元素を用いた場合、後にＺｎやＭｇの金属と反応させる必要がある。

[0054] 塩基性物質に特に制限は無いが、例えば、有機リチウム化合物であること

が好ましい。有機リチウム化合物の具体例としては、例えば、メチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム等のアルキルリチウム化合物；フェニルリチウム等のアリールリチウム化合物；ビニルリチウム等のアルケニルリチウム化合物；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビストリメチルシリルアミド等のリチウムアミド化合物等を挙げることができる。これらの中でも塩基性物質はアルキルリチウム化合物であることが好ましい。塩基性物質は不活性ガス雰囲気下、基質となる化合物（２）に対して１～１．５当量、より好ましくは１．０５～１．２当量を、その化合物（２）に徐々に添加することが好ましい。塩基性物質を添加する際には、化合物（２）を予め溶媒に希釈しておくことが好ましい。当該溶媒の種類には、特に制限はないが、エーテル系の溶媒、特にテトラヒドロフランが好ましい。塩基性物質を添加する前において当該溶媒を含む反応液中における化合物（２）の濃度に特に制限はないが、１～１００ｍｌ／ｍｍｏｌの範囲内であることが好ましく、２～１０ｍｌ／ｍｍｏｌの範囲内であることがより好ましい。前記化合物（２）と塩基性物質とを反応させる際の温度に特に制限はないが、－２００～３０℃の範囲内であることが好ましく、－８０～１０℃の範囲内であることがより好ましい。

[0055] クロスカップリングする反応は溶媒の存在下で行われることが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン等の飽和脂肪族又は脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、キシレン、エチルトルエン等の芳香族炭化水素；ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ｔ－ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。前記溶媒は１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、当該溶媒はエーテル及び／又は芳香族炭化水素であ

ることが好ましく、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、及び／又はトルエンであることがより好ましい。当該溶媒の使用量は、化合物（３）及び化合物（５）の１ｍｍｏｌに対して、１～１００ｍｌの範囲内であることが好ましく、２～５０ｍｌの範囲内であることがより好ましい。

[0056] 前記反応のより具体的な例としては、クロスカップリングすべき２種の化合物に加えて、触媒としてテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムやトランスージクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム等のパラジウム触媒を添加後、反応系を加熱することにより行うことができる。

[0057] このようにして得られたモノマー成分の構造の結合配列は、位置規則的にヘッドーテイル繰返構造が配列したものであってもよく、ヘッドーヘッド繰返構造、及び／又はテイルーテイル繰返構造が配列したものであってもよい。

[0058] π電子系共役重合体は、このようにして得られたモノマー成分を、電気化学的又は化学酸化的に重合することで得られる。

[0059] このπ電子系共役重合体は、２つの複素環構造の間がスペーサー基Wにより連結された構成単位を有するため、前記化学式（７）で示されるモノマー成分を選択して、そのWの種類を適宜変更することにより、所望の発色状態を示すπ電子系共役重合体とすることができる。したがって、所望の発色状態から無色の消色状態へと色変化するπ電子系共役重合体を提供することが可能となり、当該π電子系共役重合体はＥＣ表示素子の発色層を構成する素材として好適に用いることができる。

[0060] π電子系共役重合体を得る重合反応は、特に限定されないが、電気化学的に重合する電解重合としては、例えば、重合原料となるモノマー成分を溶媒に溶解させた溶液か、これにさらに支持電解質を溶解させること等により電解液を作製し、この溶液又は電解液を介して電極間に電圧印加することにより、陽極酸化された重合物として、目的の重合体を陽極上に得る方法が好適に採用される。当該重合体は通常フィルム状の形態を有する。このように、電解重合により、ＥＣ表示素子を構成するための材料として好適なフィルム

を形成することができ、ＥＣ表示素子を高い生産性で製造することが可能となる。また、電解重合を採用することによりπ電子系共役重合体を含む層と電極とが一体となった部材を直接製造することができ、このような部材はそのままＥＣ表示素子の構成部材として用いることができるため、ＥＣ表示素子の製造が容易となる利点も有する。

[0061] 電解重合において用いることができる溶媒としては、例えば、ニトロメタン、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、ニトロベンゼン、シアノベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、ジメチルエーテル、水等が挙げられる。電解液に用いる支持電解質としては、例えば、リチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン等のアルカリ金属類のイオンや四級アンモニウムイオンといったカチオンと、過塩素酸イオン、四フッ化ホウ素イオン、六フッ化リンイオン、ハロゲン原子イオン、六フッ化ヒ素イオン、六フッ化アンチモンイオン、硫酸イオン、硫酸水素イオンといったアニオンとの組み合わせからなる支持塩が挙げられる。また電解液としては、例えば、陽イオンとして、イミダゾリウム塩類、ピリジニウム塩類等のアンモニウム系イオン；ホスホニウム系イオン；無機系イオン；ハロゲン系イオン等を用い、一方、陰イオンとして、フッ化物イオンやトリフラート等のフッ素系イオン等を用いて、これらの陽イオンと陰イオンとを組み合わせたイオン液体に前記化学式（７）で示されるモノマー成分を溶解させたものを用いることもできる。

[0062] 溶液又は電解液における前記化学式（７）で示されるモノマー成分の含有率としては、採用する重合反応条件等により適宜設定することができるが、好ましくは０．００１～１０ｍｏｌ／ｌの範囲内であり、より好ましくは０．０１～０．１ｍｏｌ／ｌの範囲内である。また、前記電解液における支持電解質の含有率としては、好ましくは０．０１～１０ｍｏｌ／ｌの範囲内であり、より好ましくは０．１～５ｍｏｌ／ｌの範囲内である。

[0063] 電極材料としては、特に限定はされないが、例えば、白金、金、ニッケル、銀等の金属；導電性高分子；セラミック；半導体；炭素、導電性ダイヤモ

ンド等の導電性炭化物；ＩＴＯ（インジウムスズ酸化物）、ＡＴＯ（アンチモンドープ酸化錫）、ＡＺＯ（アルミニウムドープ酸化亜鉛）、ＺｎＯ等の金属酸化物等を用いることができる。

[0064] 電圧印加する際の電圧としては、採用する重合反応条件等により適宜設定することができるが、銀／塩化銀参照電極に対して－３～３Ｖの範囲内であることが好ましく、－１．５～１．５Ｖの範囲内であることがより好ましい。電圧印加する際の温度としては、０～８０℃の範囲内であることが好ましく、１５～４０℃の範囲内であることがより好ましい。

[0065] 化学酸化的に重合する化学酸化重合としては、例えば、溶媒中において前記化学式（７）に示されるモノマー成分と、塩化第二鉄（$FeCl_3$）、過塩素酸鉄、過塩素酸銅等に代表される遷移金属塩からなる酸化剤と、ポリアニオンとを混合し、その酸化剤によりモノマー成分から脱水素して、化学酸化により重合して、π電子系共役重合体を生成する方法が挙げられる。

[0066] この化学酸化重合において、用いられる溶媒は、特に制限されず、例えば、水；脂肪族アルコール、脂肪族ケトン、脂肪族カルボン酸エステル、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素、脂肪族ニトリル、脂肪族スルホキシド、脂肪族スルホン、脂肪族カルボキサミド、アルアリファチックエーテル、それらの水溶液及びそれらの組み合わせが挙げられる。

[0067] 用いられるポリアニオンは、特に制限されず、例えば、好適なポリアニオンは、ポリカルボン酸、具体的に、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スルホン化フッ素樹脂及びポリマレイン酸、並びに高分子量のスルホン酸、具体的に、ポリスチレンスルホン酸及びポリビニルスルホン酸の群に由来する要素を少なくとも１つ含むことができる。また、前記ポリカルボン酸及びポリスルホン酸は、他のモノマー（例えば、アクリレート及びスチレン）と、ビニルカルボン酸及びビニルスルホン酸とのコポリマーであってもよい。ポリアニオンを供給する酸の分子量は、通常、約１，０００～約５００，０００、多くは約２，０００～約５００，０００の範囲であり、そして通常、約７０，０００である。ポリアニオンを誘導する酸は、市販されているもので

あってもよく、又は公知の方法により生成させたものであってもよい。

[0068] 用いられる酸化剤は、特に制限されず、例えば、好適な酸化剤は、鉄（III）塩、具体的に、$FeCl_3$、$Fe(ClO_4)_3$；有機酸の鉄（III）塩；有機残基を含む無機酸の鉄（III）塩；H_2O_2；$K_2Cr_2O_7$；アルカリ又は過硫酸アンモニウム；アルカリパーボレート；過マンガン酸カリウム及び銅塩、具体的に、テトラフルオロほう酸銅の群に由来する要素を少なくとも１つ含むことができる。さらに、ヨウ素、空気及び酸素を、酸化剤として用いてもよい。過硫酸塩及び有機酸の鉄（III）塩及び有機残基を含む無機酸の鉄（III）塩が有用である。これらは、例えば、ＩＴＯ、又はアルミニウム、タンタル若しくはニオブの酸化物で形成された基板に対して腐食性を有しないため有用である。

[0069] 有機酸の鉄（III）塩の例は、炭素数１～３０のアルキルスルホン酸、例えば、メタンスルホン酸又はドデカンスルホン酸；脂肪族炭素数１～２０のカルボン酸、例えば、２－エチルヘキシルカルボン酸；脂肪族パーフルオロカルボン酸、例えば、トリフルオロ酢酸及びパーフルオロオクタン酸；脂肪族ジカルボン酸、例えば、シュウ酸；及び所望により炭素数１～２０のアルキル置換化された芳香族スルホン酸、例えば、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンースルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸のＦｅ（III）塩、並びに前記有機酸のＦｅ（III）塩の混合物の群に由来する要素を少なくとも１つ含むことができる。有機残基を含む無機酸の鉄（III）塩の例は、炭素数１～２０のアルカノールの硫酸モノエステルの鉄（III）塩、例えば、ラウリルスルフェートのＦｅ（III）塩の群に由来する要素を少なくとも１つ含むことができる。

[0070] 化学酸化重合は、水を含む水性相の酸化重合と、実質的に水を含まない油性相の酸化重合とに大別することができ、それぞれ異なる反応条件により実施される。

[0071] 水性相の酸化重合の典型的な反応条件は、約０℃～約１００℃の範囲の温度を含む。その重合は、所望の重合度に影響を与える当該反応が完了するま

での間続けられる。重合度は、本発明の重要な要素ではないが、最終用途によって適宜選択できる。所望の重合度は、最終用途によって決まり、過度の実験を行うことなく、当業者により簡潔に決定される。当該重合時間は、数分から最大約４８時間の範囲であり、そして重合に利用する反応器のサイズ、重合温度、及び重合法に利用する酸化剤を含む多くの要因に応じて適宜決められる。

[0072] 水性相中の酸化重合に用いるべきポリアニオン及び酸化剤の量は、任意に選択でき、そして過度の実験を行うことなく、所与の重合が起こるように適宜決められる。例えば、所望のポリアニオンに対するモノマー成分の質量比は、典型的には、約０．００１～約１０、好ましくは約０．０５～約１．０の範囲である。所望の酸化剤に対するモノマー成分の質量比は、典型的には、約０．０１～約１０、好ましくは約０．１～約２．０の範囲である。硫酸第二鉄の場合には、用いられる量は、モノマー成分の約０．１質量%～約５質量%の範囲である。更に別の例示をすると、モノマー成分の酸化重合において、１モルのモノマー成分あたり、約２～約２．５当量の酸化剤が、理論上要求されるが、実際には、その酸化剤は、一定の過剰量、例えば、１モルのモノマー成分あたり、約０．１～約２当量の過剰量で適用される。

[0073] 実質的に水を含まない油性相中の前記のモノマー成分の酸化重合は、用いられる酸化剤及び所望の反応時間にもよるが、通常、約２０℃～約２５０℃の温度、好ましくは約２０℃～約２００℃の温度で実施される。水性相で実施される反応と同様に、追加して別なモノマーを供給することにより、コポリマーを形成させることができる。

[0074] モノマーや酸化剤を溶解するのに用いることができる好適な溶媒は、特に、前記反応条件下で一般的に不活性であり、そして下記の群に由来する要素を少なくとも１つ含むことができる。用いられる溶媒としては、具体的に、脂肪族アルコール、例えば、メタノール、エタノール及びｉ－プロパノール；脂肪族ケトン、例えば、アセトン及びメチルエチルケトン；脂肪族カルボン酸エステル、例えば、エチルアセテート及びブチルアセテート；芳香族炭

化水素、例えば、トルエン及びキシレン；脂肪族炭化水素、例えば、ヘキサン、ヘプタン及びシクロヘキサン；塩素化炭化水素、例えば、ジクロロメタン及びジクロロエタン；脂肪族ニトリル、例えば、アセトニトリル；脂肪族スルホキシド及びスルホン、例えば、ジメチルスルホキシド及びスルホラン；脂肪族カルボキサミド、例えば、メチルアセトアミド及びジメチルホルムアミド；アルアリファチックエーテル、例えば、ジエチルエーテル及びアニソール等が挙げられる。

[0075] これらの重合反応により得られたπ電子系共役重合体を含有する組成物を、塗布、蒸着、成形、溶解、浸漬、充填することで、エレクトロクロミック材料として形成することができる。例えば、ＥＣ表示素子の発色層を構成する素材として好適に使用することができる。

[0076] ＥＣ表示素子は、一対の電極を少なくとも有しており、通常、当該電極における各電極間に前記のπ電子系共役重合体を含む層が配置されている。電極の形状に特に限定はなく、所望とするＥＣ表示素子に応じて適宜設計することができるが、例えば、板状である電極を用いることができる。電極を構成する素材についても特に限定はなく、金属、導電性高分子、セラミック、半導体、導電性炭化物等を用いることができるが、観察者が一方の電極を通して発色層を視認する方式のＥＣ表示素子においては、当該一方の電極は透明であることが好ましい。このような透明な電極を構成する素材としては、例えば、ＩＴＯ、ＡＴＯ、ＡＺＯ、ＺｎＯ等の金属酸化物；ＳＷＣＮＴ（シングルウォールカーボンナノチューブ）、ＤＷＣＮＴ（ダブルウォールカーボンナノチューブ）等の導電性炭化物；ＰＥＤＯＴ（ポリ（エチレン－３，４－ジオキシチオフェン））、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体等の導電性高分子等が挙げられる。

[0077] 前記のπ電子系共役重合体を含む層は、当該π電子系共役重合体のみから構成されていてもよいが、ＥＣ表示素子としての性能等を妨げない範囲内で、他の成分を含有していてもよい。このような他の成分としては、例えば、ＳＷＣＮＴ、ＤＷＣＮＴ、フラーレン等のπ電子共役炭化物；ビオローゲン

又はその誘導体、プルシアンブルー又はその誘導体、酸化タングステン又はその誘導体等の酸化還元によりクロミック特性を示す化合物等が挙げられる。前記のπ電子系共役重合体を含む層における当該π電子系共役重合体の含有量は、５０質量%以上であることが好ましく、８０質量%以上であることがより好ましい。

[0078] またＥＣ表示素子には、電極を保護する等の目的で両電極のうちの少なくとも一方の外側、好ましくは両方の電極の外側にそれぞれ絶縁基板を有していることが好ましい。絶縁基板を構成する素材としては、例えば、石英ガラス、通常のガラス等のガラス；セラミック；紙；木材；合成樹脂等が挙げられる。当該合成樹脂としては、例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；酢酸セルロース等のセルロースエステル；ポリフッ化ビニリデン、ポリ（テトラフルオロエチレンーｃｏーヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系重合体；ポリオキシメチレン等のポリエーテル；ポリアセタール；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリアミドーイミド、ポリエーテルイミド等のポリイミド等が挙げられる。また、前記のように、観察者が一方の電極を通して発色層を視認する方式のＥＣ表示素子においては、透明である一方の電極の外側に配置される絶縁基板も透明なものであることが好ましい。絶縁基板の全光線透過率は、好ましくは７０%以上、より好ましくは８０%以上である。このような透明な絶縁基板を構成する素材としては、例えば、石英ガラス、通常のガラス等のガラス；ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレンーメチルメタクリレート共重合体、ポリカーボネート、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の高分子等が挙げられる。

[0079] 前記のπ電子系共役重合体を含む発色層に電圧を印加すると当該π電子系共役重合体は電子を放出／受容してキノイド構造と呼ばれる構造を有する重合体に変化する。これにより、当該π電子系共役重合体における電子の共役

長が変わって光の吸収波長が変化し、エレクトロクロミック特性が発現する。このキノイド構造を有する重合体に変化させることをドーピングという。キノイド構造は電荷を帯びた単位であるため、電荷の中性を保つために電解質が解離してなるイオン種がキノイド構造を有する状態のπ電子系共役重合体近傍に通常存在することになる。このイオン種はドーパントと呼ばれる。一般に、ドーピングによってπ電子系共役重合体の吸収波長は長波長側にシフトすることが知られているが、前記のπ電子系共役重合体を用いることにより、脱ドーピング時における発色状態から、ドーピングによって、可視光領域に大きな吸収を示さない消色状態へ変化するＥＣ表示素子用の膜である発色層を形成することが可能となる。

[0080] 用いられるドーパントとしては特に限定されず、例えば、PF_6^-、SbF_6^-、AsF_6^-等の５Ｂ族元素のハロゲン化アニオン；BF_4^-等の３Ｂ族元素のハロゲン化アニオン；I^-（I_3^-）、Br^-、Cl^-等のハロゲンアニオン；ClO_4^-等のハロゲン酸アニオン；$AlCl_4^-$、$FeCl_4^-$、$SnCl_5^-$等の金属ハロゲン化物アニオン；NO_3^-で示される硝酸アニオン；SO_4^{2-}で示される硫酸アニオン；ｐ－トルエンスルホン酸アニオン、ナフタレンスルホン酸アニオン、$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$等の有機スルホン酸アニオン；CF_3COO^-、$C_6H_5COO^-$等のカルボン酸アニオン；及び前記のアニオン種を主鎖又は側鎖に有する変性ポリマー等が挙げられる。ドーパントは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。ドーパントの添加の形態は特に限定されず、例えば、ＥＣ表示素子において、前記のπ電子系共役重合体を含む層に対してドーパントを含有する電解質層を隣接させ、ＥＣ表示素子の作動時に電圧の印加によって、ドーパントを前記のπ電子系共役重合体の近傍に移動させる方法や、前記のπ電子系共役重合体を含む層中に予めドーパントを含有させておく方法等が挙げられる。当該電解質層は、固体状のものでも、ゲル状のものでも、液体状のものでもよい。また、後述するように、電解重合により陽極である電極上に重合された前記のπ電子系共役重合体を当該電極から取り除かずに、電極とともにＥＣ表示素子の構成部材とし

て用いる場合には、電解重合の際に使用した支持電解質由来のアニオンをそのままドーパントとして用いることができる。一方、化学酸化重合により重合させる場合には、用いられる酸化剤由来のアニオンをそのままドーパントとして用いることができる。

[0081] ＥＣ表示素子において、前記一対の電極間の少なくとも一部にスペーサーを配置することが電極間の距離を保持し、短絡を防止することができることから好ましい。スペーサーを構成する素材としては、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂；無機酸化物；又はそれらのハイブリッド材料等が挙げられる。

[0082] ＥＣ表示素子の製造方法に特に限定はない。例えば、前記のπ電子系共役重合体を含む層、電極、絶縁基板、電解質層、スペーサー等の各構成部材をそれぞれ個別に用意し、これを組み立ててＥＣ表示素子を製造することができるが、電極上に前記のπ電子系共役重合体を含む層を予め形成し、当該層と電極とが一体となった部材を用いてＥＣ表示素子を製造する方法が好ましい。より簡便にＥＣ表示素子を製造することができることから、電解重合によって陽極である電極上で前記化学式（７）で示されるモノマー成分を重合し、得られた前記のπ電子系共役重合体を当該電極から取り除かずに電極とともにＥＣ表示素子の構成部材として用いて、ＥＣ表示素子を製造することがより好ましい。

[0083] 本発明の製造方法により得られる前記化学式（７）で示される化合物をモノマー成分として用いて製造したπ電子系共役重合体は、ＥＣ表示素子を構成する素材としての用途以外の他の用途に用いることもでき、例えば、フィルム、繊維、固体コンデンサ、有機光電変換素子、防錆塗料、メモリデバイス、有機電界効果トランジスタ等の成形体として各種用途に用いることができる。また、前記π電子系共役重合体をドーピングして、ドーパントが近傍に存在するキノイド構造を有する重合体とした場合には、バンドギャップの低い導電性ポリマーとなるので、導電性の高いイオン性ポリマーとして、特

に導電性が要求される用途に好ましく用いることができる。

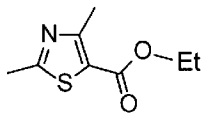
実施例

[0084] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

[0085] （実施例１）

チオアセトアミドと２－クロロアセト酢酸エチルとを用いた下記化学式（８）に示されるエチル２，４－ジメチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートの合成を以下に示す。以下式中のエチル基をＥｔと略記する。

[0086] [化10]



・・・（８）

[0087] チオアセトアミド１２６ｍｍｏｌを３７８ｍｌのテトラヒドロフランに溶解させたところに、２－クロロアセト酢酸エチル１２０ｍｍｏｌを３６ｍｌのテトラヒドロフランに溶解させた溶液を氷浴で温度を０～１０℃に保ちながら徐々に滴下していき、滴下終了後、室温で１時間攪拌した後、８０℃に加熱して３時間反応させた。反応液を１晩室温で静置し、再結晶された固体をフィルタリングして、５０ｍｌの水に溶解させた。ここに炭酸水素ナトリウムを水溶液がｐＨ８～９になる程度まで添加し、酢酸エチルを用いて生成物を有機層に分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートし、エチル２，４－ジメチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートを得た。

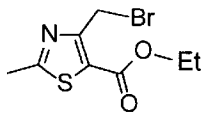
[0088] エチル２，４－ジメチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートの核磁気共鳴（ＮＭＲ）スペクトル測定における^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（８）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：４．３０（２Ｈ，ｄｄ）、２．６９（３Ｈ，ｓ）、２．６７（３Ｈ，ｓ）、１．３６（３Ｈ，ｔ）

[0089] 次に、エチル２，４－ジメチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレ

ートをハロゲン化することによる、下記化学式（９）に示されるエチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートの合成を以下に示す。

[0090] [化11]



・・・（９）

[0091] エチル２，４－ジメチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートを１０ｍｍｏｌ、四塩化炭素３０ｍｌに溶解させたところに、Ｎ－ブロモスクシンイミド１１ｍｍｏｌを、温度を２０～３０℃に保ちながら徐々に添加していき、添加終了後、アゾビスイソブチロニトリルを０．５ｍｍｏｌ、徐々に添加した。その後、室温で３０分攪拌した後、８０℃に加熱して３時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、析出した固体をフィルタリング除去して、ろ液を３０ｍｌの水で洗浄した後、有機層を分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートし、エチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートを得た。

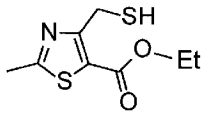
[0092] エチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（９）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：４．９１（２Ｈ，ｓ）、４．３５（２Ｈ，ｄｄ）、２．７１（３Ｈ，ｓ）、１．３８（３Ｈ，ｔ）

[0093] 次に、エチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートをチオール化することによる、下記化学式（１０）に示されるエチル　４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートの合成を以下に示す。

[0094]

[化12]



・・・（１０）

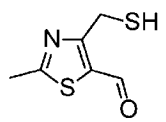
[0095] エチル ４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートを５ｍｍｏｌ、エタノール５０ｍｌに溶解させたところに、チオアセトアミド５．５ｍｍｏｌを添加した後、９５℃に加熱して４時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、エタノールをエバポレートさせ、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、エチル ４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートを得た。

[0096] エチル ４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１０）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：４．３３（２Ｈ，ｄｄ）、４．１６（２Ｈ，ｄ）、２．６９（３Ｈ，ｓ）、２．２０（１Ｈ，ｔ）、１．３７（３Ｈ，ｔ）

[0097] 次に、エチル ４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレートを部分還元することによる、下記化学式（１１）に示される４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルバルデヒドの合成を以下に示す。

[0098] [化13]



・・・（１１）

[0099] ｔ－ブトキシナトリウム１０５ｍｍｏｌを１００ｍｌの乾燥テトラヒドロフランに溶解させたところに、１．０Ｍ水素化ジイソブチルアルミニウム／ヘキサン溶液１００ｍｌを氷浴で温度を０～１０℃に保ちながら徐々に添加していき、添加終了後、室温で２時間反応させて、０．５Ｍのナトリウム

ジイソブチルーｔ－ブトキシアルミニウムハイドライド（ＳＤＢＢＡ）溶液を調製した。

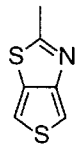
[0100] エチル　４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルボキシレート１０ｍｍｏｌを、乾燥テトラヒドロフラン１００ｍｌに溶解させたところに、０．５ＭのＳＤＢＢＡ溶液を４２ｍｌ、温度－３０～－２０℃に保ちながら徐々に添加していき、添加終了後、－２０℃で４時間反応させた。その後、２０ｍｌの水を反応系中に添加することで反応停止させ、有機層を分離した。残った水相に炭酸水素ナトリウムを水相がｐＨ８～９になる程度まで添加し、酢酸エチルを用いて生成物を有機層に分液抽出し、先の有機層と合一したものを硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートし、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルバルデヒドを得た。

[0101] ４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルバルデヒドの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１１）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：９．８７（１Ｈ，ｓ）、４．０７（２Ｈ，ｓ）、２．７７（３Ｈ，ｓ）、２．２０（１Ｈ，ｔ）

[0102] 次に、４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルバルデヒドを用いることによる、下記化学式（１２）に示される２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールの合成を以下に示す。

[0103] [化14]



・・・（１２）

[0104] ４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－チアゾール－５－カルバルデヒドを５ｍｍｏｌ、エタノール５０ｍｌに溶解させたところに、酢酸５０ｍｍｏｌを添加し、室温で１時間攪拌した後、８０℃に加熱して４時間

反応させた。反応液を室温まで冷却し、溶媒をエバポレートさせ、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールを得た。

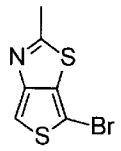
[0105] ２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１２）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：７．４５（１Ｈ，ｄ）、７．１６（１Ｈ，ｄ）、２．７３（３Ｈ，ｓ）

^{13}Ｃ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：１７３．４６、１５９．９４、１３４．６２、１０９．７３、１０９．３４、２１．２１

[0106] 次に、２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールを用いることによる、下記化学式（１３）に示される６－ブロモ－２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールの合成を以下に示す。

[0107] [化15]



・・・（１３）

[0108] 前記化学式（１２）に示される２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールを１ｍｍｏｌ、１０ｍｌのテトロヒドロフランに溶解させ、ドライアイス冷却メタノールバス中で－７８℃に保った。ここに、１．０５ｍｍｏｌのＮ－ブロモスクシンイミドを５ｍｌのテトラヒドロフランに溶解させた溶液を徐々に滴下していき、２時間反応させた後、飽和塩化ナトリウム水溶液を過剰量加えて反応停止させた。この反応液を水洗した後、有機層を回収し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートさせ、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、前記化学式（１３）に示される６－ブロモ－２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールを得た。

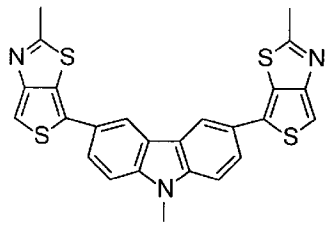
[0109] ６－ブロモ－２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１３）で示す構造を

支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$、ＴＭＳ）δ：７．１５（１Ｈ，ｓ）、２．７３（３Ｈ、ｓ）

[0110] 化学式（１３）に示される６－ブロモ－２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールと３，６－ジトリブチルスズ－９－メチル－９Ｈ－カルバゾールとを用いたスティルクロスカップリング反応による下記化学式（１４）に示される９－メチル－３，６－ビス（２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル）－９Ｈ－カルバゾールの合成を以下に示す。

[0111] [化16]



・・・（１４）

[0112] ３，６－ジブロモ－９－メチル－９Ｈ－カルバゾールを２ｍｌ／ｍｍｏｌの乾燥テトラヒドロフランに溶解させ、ドライアイス冷却メタノールバス中で－７８℃に保った。アルゴンガス雰囲気下、１．６規定のｎ－ブチルリチウム／ヘキサン溶液を３，６－ジブロモ－９－メチル－９Ｈ－カルバゾールに対して１．１等量徐々に滴下し、３０分間反応させた後、塩化トリブチルスズを１．０等量加えて１時間反応させた。さらに、１．６規定のｎ－ブチルリチウム／ヘキサン溶液を３，６－ジブロモ－９－メチル－９Ｈ－カルバゾールに対して１．１等量徐々に滴下し、３０分間反応させた後、塩化トリブチルスズを１．０等量加えて１時間反応させた後に、飽和塩化ナトリウム水溶液を過剰量加え、反応を停止させた。飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて３回洗浄し、反応液からヘキサンを用いて、生成物を有機層に分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートさせて、３，６－ジトリブチルスズ－９－メチル－９Ｈ－カルバゾールを得た。

[0113] ３，６－ジトリブチルスズ－９－メチル－９Ｈ－カルバゾールに対して、２．０等量の化学式（１３）で示される６－ブロモ－２－メチルチエノ[３，

４－ｄ][１，３]チアゾール、５ｍｌ／ｍｍｏｌの乾燥１，４－ジオキサン、０．２等量のトランス－ジクロロビストリフェニルフォスフィンパラジウムを加え、アルゴンガス雰囲気下、１３０℃で４０時間還流させ反応進行させた後、飽和塩化アンモニウム水溶液を過剰量加えて反応停止させた。得られた反応液から酢酸エチルを用いて、生成物を有機層に分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートさせて、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、前記化学式（１４）で示される９－メチル－３，６－ビス(２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル)－９Ｈ－カルバゾールを得た。

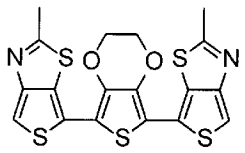
[0114] ９－メチル－３，６－ビス(２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル)－９Ｈ－カルバゾールの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１４）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：７．０５（２Ｈ，ｓ）、８．７６（２Ｈ，ｄ）、８．２６（２Ｈ，ｄ）、７．４７（２Ｈ，ｓ）３．９０（３Ｈ，ｓ）、２．８２（６Ｈ，ｓ）

[0115] （実施例２）

化学式（１３）で示される６－ブロモ－２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールと５，７－ジトリブチルスズ－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシンとを用いたスティルクロスカップリング反応による、下記化学式（１５）に示される２－メチル－６－[７－(２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル)－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシン－５－イル]チエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールの合成を以下に示す。

[0116] [化17]



・・・（１５）

[0117] ２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシンを２ｍｌ／ｍｍ

ｏｌの乾燥テトラヒドロフランに溶解させ、ドライアイス冷却メタノールバス中で－７８℃に保った。アルゴンガス雰囲気下、１．６規定のｎ－ブチルリチウム／ヘキサン溶液を２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンに対して１．１等量徐々に滴下し、３０分間反応させた後、塩化トリブチルスズを１．０等量加えて１時間反応させた。さらに、１．６規定のｎ－ブチルリチウム／ヘキサン溶液を２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンに対して１．１等量徐々に滴下し、３０分間反応させた後、塩化トリブチルスズを１．０等量加えて１時間反応させた後に、飽和塩化ナトリウム水溶液を過剰量加え、反応を停止させた。飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて３回洗浄し、反応液からヘキサンを用いて、生成物を有機層に分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートさせて、５，７－ジトリブチルスズ－２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンを得た。

[0118] ５，７－ジトリブチルスズ－２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンに対して、２．０等量の化学式（１３）で示される６－ブロモ－２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾール、５ｍｌ／ｍｍｏｌの乾燥１，４－ジオキサン、０．２等量のトランス－ジクロロビストリフェニルフォスフィンパラジウムを加え、アルゴンガス雰囲気下、１３０℃で４０時間還流させ反応進行させた後、飽和塩化アンモニウム水溶液を過剰量加えて反応停止させた。得られた反応液から酢酸エチルを用いて、生成物を有機層に分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートさせて、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、２－メチル－６－［７－（２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾール－６－イル）－２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシン－５－イル］チエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールを得た。

[0119] ２－メチル－６－［７－（２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾール－６－イル）－２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシン－５－イル］チエノ［３，４－ｄ］［１，３］チアゾールの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル

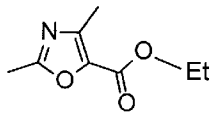
データは、下記の通りであり、化学式（１５）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：７．３６（２Ｈ，ｓ）、４．３７（２Ｈ，ｍ）、４．２９（２Ｈ，ｍ）、２．７４（６Ｈ，ｓ）

[0120] （実施例３）

アセトアミドと２－クロロアセト酢酸エチルとを用いることによる、下記化学式（１６）に示されるエチル２，４－ジメチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートの合成を以下に示す。

[0121] [化18]



・・・（１６）

[0122] アセトアミド８００ｍｍｏｌ、２－クロロアセト酢酸エチル４００ｍｍｏｌを１４６ｇの無水酢酸に溶解させ、１３０℃に加熱して１０時間反応させた。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で塩基性に傾向させた後、酢酸エチルを用いて、生成物を有機相に抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートし、黒色液体を得た。その黒色液体に６規定塩酸水溶液を添加し、塩基性に傾向させた後、上部の水相を回収した。この水相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で塩基性に傾向した後、酢酸エチルを用いて、生成物を有機相に抽出した。得られた固体をヘキサンに溶解させ、不溶分を除去し、溶媒をエバポレートすることで、黄白色固体であるエチル２，４－ジメチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートを得た。収率は３０％であった。

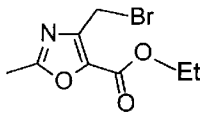
[0123] エチル２，４－ジメチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１６）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：４．３８（２Ｈ，ｄｄ）、２．４９（３Ｈ，ｓ）、２．４３（３Ｈ，ｓ）、１．３９（３Ｈ，ｔ）

[0124] 次に、エチル２，４－ジメチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシ

レートをハロゲン化することによる、下記化学式（１７）に示されるエチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートの合成を以下に示す。

[0125] [化19]



・・・（１７）

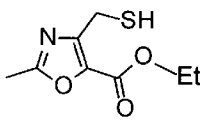
[0126] エチル２，４－ジメチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートを１０ｍｍｏｌ、四塩化炭素３０ｍｌに溶解させたところに、Ｎ－ブロモスクシンイミド１１ｍｍｏｌを、温度を２０～３０℃に保ちながら徐々に添加していき、添加終了後、アゾビスイソブチロニトリルを０．５ｍｍｏｌ、徐々に添加した。その後、室温で３０分攪拌した後、８０℃に加熱して３時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、析出した固体をフィルタリング除去して、ろ液を３０ｍｌの水で洗浄した後、有機相を分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートし、エチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートを得た。

[0127] エチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１７）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：４．６４（２Ｈ，ｓ）、４．４１（２Ｈ，ｄｄ）、２．５３（３Ｈ，ｓ）、１．４２（３Ｈ，ｔ）

[0128] 次に、エチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートをチオール化することによる、化学式（１８）で示されるエチル　４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートの合成を以下に示す。

[0129] [化20]



・・・（１８）

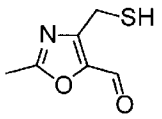
[0130] エチル　４－（ブロモメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートを５ｍｍｏｌ、エタノール５０ｍｌに溶解させたところに、チオアセトアミド５．５ｍｍｏｌを添加した後、９５℃に加熱して４時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、エタノールをエバポレートさせ、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、エチル　４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートを得た。収率は９５％であった。

[0131] エチル　４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１８）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$、ＴＭＳ）δ：４．４０（２Ｈ，ｄｄ）、３．９０（２Ｈ，ｄ）、２．５２（３Ｈ，ｓ）、２．０９（１Ｈ，ｔ）、１．４０（３Ｈ，ｔ）

[0132] 次に、エチル　４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレートを部分還元することによる、化学式（１９）で示される４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルバルデヒドの合成を以下に示す。

[0133] [化21]



・・・（１９）

[0134] ｔ－ブトキシナトリウム１０５ｍｍｏｌを１００ｍｌの乾燥テトラヒドロフランに溶解させたところに、１．０Ｍ水素化ジイソブチルアルミニウム／ヘキサン溶液１００ｍｌを氷浴で温度を０～１０℃に保ちながら徐々に添加していき、添加終了後、室温で２時間反応させて、０．５ＭのＳＤＢＢＡ溶液を調製した。

[0135] エチル　４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルボキシレート１０ｍｍｏｌを、乾燥テトラヒドロフラン１００ｍｌに溶解させたところに、０．５ＭのＳＤＢＢＡ溶液を４２ｍｌ、温度－３

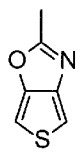
０～－２０℃に保ちながら徐々に添加していき、添加終了後、－２０℃で４時間反応させた。その後、２０ｍｌの水を反応系中に添加することで反応停止させ、有機層を分離した。残った水相に炭酸水素ナトリウムを水相がｐＨ８～９になる程度まで添加し、酢酸エチルを用いて生成物を有機層に分液抽出し、先の有機層と合一したものを硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートし、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルバルデヒドを得た。

[0136] ４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルバルデヒドの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（１９）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$、ＴＭＳ）δ：９．８４（１Ｈ，ｓ）、３．８９（２Ｈ，ｄ）、２．５６（３Ｈ，ｓ）、２．２０（１Ｈ，ｔ）

[0137] 次に、４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルバルデヒドを用いることによる、下記化学式（２０）で示される２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールの合成を以下に示す。

[0138] [化22]



・・・（２０）

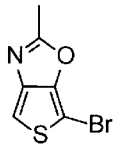
[0139] ４－（メルカプトメチル）－２－メチル－１，３－オキサゾール－５－カルバルデヒドを５ｍｍｏｌ、エタノール５０ｍｌに溶解させたところに、酢酸５０ｍｍｏｌを添加し、室温で１時間攪拌した後、８０℃に加熱して４時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、溶媒をエバポレートさせ、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールを得た。

[0140] ２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（２０）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$、ＴＭＳ）δ：６．９８（１Ｈ，ｄ）、６．６９（１Ｈ，ｄ）、２．７０（３Ｈ，ｓ）

[0141] 次に、２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールを用いることによる、下記化学式（２１）に示される６－ブロモ－２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールの合成を以下に示す。

[0142] [化23]



・・・（２１）

[0143] ２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールを１ｍｍｏｌ、１０ｍｌのテトロヒドロフランに溶解させ、ドライアイス冷却メタノールバス中で－７８℃に保った。ここに、１．０５ｍｍｏｌのＮ－ブロモスクシンイミドを５ｍｌのテトラヒドロフランに溶解させた溶液を徐々に滴下していき、２時間反応させた後、飽和塩化ナトリウム水溶液を過剰量加えて反応停止させた。この反応液を水洗した後、有機層を回収し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートさせ、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、化学式（２１）に示される６－ブロモ－２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールを得た。

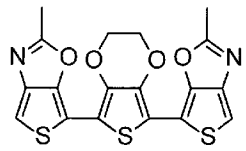
[0144] ６－ブロモ－２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（２１）で示す構造を支持する。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$、ＴＭＳ）δ：６．６８（１Ｈ，ｓ）、２．７０（３Ｈ，ｓ）

[0145] 化学式（２１）で示される６－ブロモ－２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールと５，７－ジトリブチルスズ－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシンとを用いたスティルクロスカップリング反応による、下記化学式（２２）に示される２－メチル－６－[７－（２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾール－６－イル）－２，３－ジヒドロチ

エノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシン－５－イル］チエノ［３，４－ｄ］［１，３］オキサゾールの合成を以下に示す。

[0146] ［化24］



・・・（２２）

[0147] ２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンを２ｍｌ／ｍｍｏｌの乾燥テトラヒドロフランに溶解させ、ドライアイス冷却メタノールバス中で－７８℃に保った。アルゴンガス雰囲気下、１．６規定のｎ－ブチルリチウム／ヘキサン溶液を２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンに対して１．１等量徐々に滴下し、３０分間反応させた後、塩化トリブチルスズを１．０等量加えて１時間反応させた。さらに、１．６規定のｎ－ブチルリチウム／ヘキサン溶液を２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンに対して１．１等量徐々に滴下し、３０分間反応させた後、塩化トリブチルスズを１．０等量加えて１時間反応させた後に、飽和塩化ナトリウム水溶液を過剰量加え、反応を停止させた。飽和塩化ナトリウム水溶液を用いて３回洗浄し、反応液からヘキサンを用いて、生成物を有機層に分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートさせて、５，７－ジトリブチルスズ－２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンを得た。

[0148] ５，７－ジトリブチルスズ－２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］［１，４］ジオキシンに対して、２．０等量の化学式（２１）で示される６－ブロモ－２－メチルチエノ［３，４－ｄ］［１，３］オキサゾール、５ｍｌ／ｍｍｏｌの乾燥１，４－ジオキサン、０．２等量のトランス－ジクロロビストリフェニルフォスフィンパラジウムを加え、アルゴンガス雰囲気下、１３０℃で４０時間還流させ反応進行させた後、飽和塩化アンモニウム水溶液を過剰量加えて反応停止させた。得られた反応液から酢酸エチルを用いて、生成物を有機層に分液抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒をエバポレートさせて

、酢酸エチル／ヘキサン溶媒を用いたカラム分離による精製工程を経て、２－メチル－６－[７－(２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾール－６－イル)－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシン－５－イル]チエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールを得た。

[0149] ２－メチル－６－[７－(２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾール－６－イル)－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシン－５－イル]チエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルデータは、下記の通りであり、化学式（２２）で示す構造を支持する。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_{3}$、ＴＭＳ）δ：６．８９（２Ｈ，ｓ）、４．３７（２Ｈ，ｍ）、４．２９（２Ｈ，ｍ）、２．７１（６Ｈ，ｓ）

[0150] （実施例４）

実施例１で得られた９－メチル－３，６－ビス(２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル)－９Ｈ－カルバゾールを０．１Ｍテトラブチルアンモニウムパークロレート／プロピレンカーボネート溶液に０．０１Ｍの濃度で溶解させ、モノマー含有電解液を調整した。

[0151] 陽極となるＩＴＯ電極（ジオマテック株式会社製）及び陰極となる白金電極（株式会社ニラコ製）を用いて、参照電極となる銀／塩化銀電極に対して、－０．５～１．４０Ｖの範囲で１００ｍＶ／ｓｅｃの挿引速度で電圧を印加し、電気化学的に重合させることにより、ＩＴＯ電極上に当該化合物からなる重合体の膜を形成させた。次にＩＴＯ電極に電圧が印加されている状態から電圧を－０．５Ｖとした。この時を発色時、つまり脱ドーピング時とした。さらにＩＴＯ電極に１．４Ｖの電圧を印加した時を消色時、つまりドーピング時とした。発色時及び消色時のそれぞれにおいてＵＶ－Ｖｉｓスペクトル（紫外可視吸収スペクトル）を測定することにより、当該重合体のエレクトロクロミック特性を評価した。

[0152] 発色時である脱ドーピング時には５００ｎｍ付近に吸収極大を持つマゼンタ色を呈し、消色時であるドーピング時には可視光領域に吸収極大を持たないことが確認された。

[0153] （実施例５）

実施例２で得られた２－メチル－６－[７－（２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル）－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシン－５－イル]チエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールを用いて、前記実施例４の手法と同様にして、発色時及び消色時のそれぞれにおいてＵＶ－Ｖｉｓスペクトルを測定することにより、当該重合体のエレクトロクロミック特性を評価した。

[0154] 発色時である脱ドーピング時には６５０ｎｍ付近に吸収極大を持つシアン色を呈し、消色時であるドーピング時には可視光領域に吸収極大を持たないことが確認された。

[0155] （実施例６）

実施例３で得られた２－メチル－６－[７－（２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾール－６－イル）－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシン－５－イル]チエノ[３，４－ｄ][１，３]オキサゾールを用いて、前記実施例４の手法と同様にして、発色時及び消色時のそれぞれにおいてＵＶ－Ｖｉｓスペクトルを測定することにより、当該重合体のエレクトロクロミック特性を評価した。

[0156] 発色時である脱ドーピング時には７５０ｎｍ付近に吸収極大を持つ薄いシアン色を呈し、消色時であるドーピング時には可視光領域に吸収極大を持たないことが確認された。

[0157] （実施例７）

実施例１で得られた９－メチル－３，６－ビス（２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル）－９Ｈ－カルバゾールを０．３６ｍｍｏｌと、１０ｍｌのイオン交換水中の１８％ポリ（スチレンスルホン酸）水溶液を８３０ｍｇとを室温下、攪拌しているところに、１１３．０ｍｇ（０．４８ｍｍｏｌ）の$(NH_4)_2S_2O_8$及び２ｍｇの$Fe_2(SO_4)_3$を添加した。１時間を超えて、酸化重合を実施した。重合後、当該水溶液を、イオン交換カラムにより精製して、π電子系共役重合体／ポリ（スチレンスルホン

酸）水性分散液を得た。得られた水性分散液を用いて、１，０００ｒｐｍにおいてジオマテック株式会社製のＩＴＯガラス基板上にπ電子系共役重合体／ポリ（スチレンスルホン酸）混合物をスピンコーティングすることにより、エレクトロクロミック特性評価のためのフィルムを調製した。

[0158] このフィルムを堆積させたＩＴＯ電極を陽極として、株式会社ニラコ製の白金電極を用いて陰極、銀／塩化銀電極を用いて参照電極として、エレクトロクロミック評価用セルを組み立てた。次に当該セルに対して、ＩＴＯ電極に印加されている電圧を－０．５Ｖとした。この時を発色時、つまり脱ドーピング時とした。さらにＩＴＯ電極に１．４Ｖの電圧を印加した時を消色時、つまりドーピング時とした。発色時及び消色時のそれぞれにおいてＵＶ－Ｖｉｓスペクトルを測定することにより、当該重合体のエレクトロクロミック特性を評価した。

[0159] 発色時である脱ドーピング時には５００ｎｍ付近に吸収極大を持つマゼンタ色を呈し、消色時であるドーピング時には可視光領域に吸収極大を持たないことが確認された。

[0160] （実施例８）

実施例２で得られた２－メチル－６－[７－（２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル）－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシン－５－イル]チエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールを用いて、前記実施例７の手法と同様にして、発色時及び消色時のそれぞれにおいてＵＶ－Ｖｉｓスペクトルを測定することにより、当該重合体のエレクトロクロミック特性を評価した。

[0161] 発色時である脱ドーピング時には６５０ｎｍ付近に吸収極大を持つシアン色を呈し、消色時であるドーピング時には可視光領域に吸収極大を持たないことが確認された。

[0162] （比較例１）

化学式（１２）で示される２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールを用いて、前記実施例４の手法と同様にして、発色時及び消色時のそれ

ぞれにおいてＵＶ－Ｖｉｓスペクトルを測定することにより、当該重合体のエレクトロクロミック特性を評価した。

[0163] 発色時である脱ドーピング時には８００ｎｍ付近に吸収極大を持つ薄いシアン色を呈し、消色時であるドーピング時には可視光領域に吸収極大を持たないことが確認された。

[0164] このことから、化学式（１２）で示される２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールのみを構成単位とするπ電子系共役重合体はエレクトロクロミック材料として用いるには発色が不鮮明であり、前記化学式（７）で示されるように、置換基を有してもよいアリーレン基又は置換基を有してもよい２価の複素芳香環基を構成単位と含むことにより、前記実施例のように鮮明なマゼンタやシアンのような種々の色を調整することが可能となる事が示された。

[0165] （比較例２）

化学式（１２）で示される２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールと９－メチル－９Ｈ－カルバゾールとを、モル比で１：１として混合し、その混合物を０．１Ｍテトラブチルアンモニウムパークロレート／プロピレンカーボネート溶液に０．０１Ｍの濃度で溶解させ、モノマー含有電解液を調整した。当該モノマー含有電解液を用いて前記実施例４の手法と同様にして、発色時及び消色時のそれぞれにおいてＵＶ－Ｖｉｓスペクトルを測定することにより、当該重合体のエレクトロクロミック特性を評価した。

[0166] 発色時である脱ドーピング時には８００ｎｍ付近に吸収極大を持つ薄いシアン色を呈し、消色時であるドーピング時には可視光領域に吸収極大を持たないことが確認された。

[0167] このことから、化学式（１２）で示される２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールのみを構成単位とするπ電子系共役重合体が生成したことが明白であり、前記化学式（１４）で示される９－メチル－３，６－ビス（２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル）－９Ｈ－カルバゾールが生成しているわけではないことが示された。つまり、本発明におい

て、前記化学式（７）で示されるような、置換基を有してもよいアリーレン基又は置換基を有してもよい２価の複素芳香環基を予め構成単位として含むモノマーを準備することにより、前記実施例のように鮮明なマゼンタやシアンのような種々の色を調整することが可能となる事が示された。

[0168] （比較例３）

化学式（１２）に示される２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールと２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］－１，４－ジオキシンとを、モル比で１：１として混合し、その混合物を０．１Ｍテトラブチルアンモニウムパークロレート／プロピレンカーボネート溶液に０．０１Ｍの濃度で溶解させ、モノマー含有電解液Ａを調整した。一方、前記化学式（１５）に示される２－メチル－６－[７－（２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール－６－イル）－２，３－ジヒドロチエノ[３，４－ｂ][１，４]ジオキシン－５－イル]チエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾールを０．１Ｍテトラブチルアンモニウムパークロレート／プロピレンカーボネート溶液に０．０１Ｍの濃度で溶解させ、モノマー含有電解液Ｂを調整した。

[0169] これらの溶液と陽極となるＩＴＯ電極（ジオマテック株式会社製）及び陰極となる白金電極（株式会社ニラコ製）とを用いて、０Ｖ、０．５Ｖ、１．０Ｖ、１．５Ｖの各電位で１分間通電し、電気化学的に重合させることにより、ＩＴＯ電極（陽極）上に当該化合物からなる重合体の膜を形成させた。次にＩＴＯ電極（陽極）に電圧が印加されている状態から電圧を－０．５Ｖとした。この時を発色時（脱ドーピング時）とした。さらにＩＴＯ電極（陽極）に１．３Ｖの電圧を印加した時を消色時（ドーピング時）とした。発色時及び消色時のそれぞれにおいて目視で確認することにより、当該重合体のエレクトロクロミック特性を評価した。評価結果を表１に示す。

[0170]

[表1]

表　1

	モノマー含有電解液Ａ			モノマー含有電解液Ｂ		
	製膜	発色時	消色時	製膜	発色時	消色時
０Ｖ	a	濃紺	薄青	b		
０．５Ｖ	a	濃紺	薄青	b		
１．０Ｖ	a	紺	薄灰	a	シアン	透明
１．５Ｖ	a	紺	薄灰	a	シアン	透明

[0171] 表１中、ＩＴＯ電極上に重合体が形成されたものをａとし、ＩＴＯ電極上に重合体が形成されなかったもの又は極薄い膜であったため視認困難であったものをｂとする。

[0172] 表１に示すように、モノマー含有電解液Ａとモノマー含有電解液Ｂとでは電気化学的に重合させる電位の違いによって発色－消色時の色に差異が見られた。これはおそらく、モノマー含有電解液Ａの場合、２－メチルチエノ[３，４－ｄ][１，３]チアゾール（以下、Ｔと略記する）と２，３－ジヒドロチエノ［３，４－ｂ］－１，４－ジオキシン（以下、Ｅと略記する）の混合溶液を用いて重合しているため、ＴとＥの重合開始電位が異なることにより、電気化学的に重合された膜の組成が異なっているためと考えられる。具体的には例えば、Ｔ－Ｅ－Ｔ－Ｅ…のような繰返しパターンもあれば、Ｔ－Ｅ－Ｅ－Ｔ…や、Ｔ－Ｅ－Ｅ－Ｅ－Ｔ…などの繰返しパターンも生成している可能性が高いと考えられる。このようにモノマー含有電解液Ａのように異なるモノマーの混合物に対して電気化学的に重合した場合、製膜時の重合電位によって、生成した膜の色調が大きく変化してしまうため制御しにくく、ＥＣ材料としては不適である。一方、モノマー含有電解液Ｂのように、具体的には例えば本発明の特徴であるＴ－Ｅ－Ｔのように予め制御されたモノマーユニットを用いている場合、重合電位による色調の変化は見られず、ＥＣ材料としては非常に好適である。また、モノマー含有電解液Ａのように異なるモノマーの混合物の場合、Ｔとの組合せはＥのように重合性をもつユニットである必要があるが、モノマー含有電解液Ｂのように、具体的には例えばＴ－

Ｅ－Ｔのように予め制御されたモノマーユニットを用いている場合、Ｅの部分がそれ単独で重合性を有する必要はないため、色調の調整に用いることができるユニットの選択肢が拡がり、この点においてもＥＣ材料としては非常に好適である。

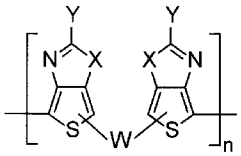
産業上の利用可能性

[0173] 本発明のエレクトロクロミック材料は、ＥＣ表示素子でフルカラー発色が可能な表示装置に有用であって、電子ペーパーや反射型ディスプレイに用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記化学式（１）

[化1]



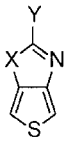
・・・（1）

（式中、各Ｘは夫々、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓｅ－及び－Ｔｅ－から選ばれる何れかであり、各Ｙは夫々、水素原子及び炭素数１～２０の有機基から選ばれる何れかであり、Ｗは、アリーレン基又は２価の複素芳香環基であり、ｎは、２～１０００の数であり、それの繰返構造がランダムコポリマー、グラフトコポリマー、ブロックコポリマー及び／又はデンドリマーの構造を成している）

で示されるπ電子系共役重合体を含むことを特徴とするエレクトロクロミック材料。

[請求項2] 下記化学式（２）

[化2]

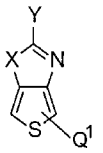


・・・（2）

（式中、Ｘは、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓｅ－及び－Ｔｅ－から選ばれる何れかであり、Ｙは、水素原子及び炭素数１～２０の有機基から選ばれる何れかである）

で示される化合物をハロゲン化して、得られた下記化学式（３）

[化3]



・・・（3）

（式中、Ｘ、Ｙは、前記と同じであり、Q^1はハロゲン原子である）

で示される化合物と、下記化学式（４）

Q^2-W-Q^2 ・・・（４）

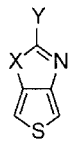
（式中、Wは、アリーレン基又は２価の複素芳香環基であり、Q^2は、－ＭｇＣｌ、－ＭｇＢｒ、－ＭｇＩ、－ＺｎＣｌ、－ＺｎＢｒ、－ＺｎＩ、－Ｓｎ（R^1）$_3$（R^1は、夫々独立して炭素数１～２０のアルキル基又はアルコキシ基である）、ボロン酸基及びボロン酸エステル基から選ばれる１種である）

で示される化合物とを、クロスカップリング反応させる工程、

又は、

塩基存在下で、下記化学式（２）

[化4]

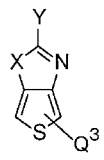


・・・（２）

（式中、Ｘ、Ｙは、前記と同じ。）

で示される化合物と、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、ZnI_2、Ｓｎ（R^2）$_3$Ｃｌ、Ｓｎ（R^2）$_3$Ｂｒ、Ｓｎ（R^2）$_3$Ｉ（R^2は、夫々独立して炭素数１～２０のアルキル基又はアルコキシ基である）、ボロン酸及びボロン酸エステルから選ばれる１種とを、反応させることにより、下記化学式（５）

[化5]



・・・（５）

（式中、Ｘ、Ｙは、前記と同じであり、Q^3は、－ＭｇＣｌ、－ＭｇＢｒ、－ＭｇＩ、－ＺｎＣｌ、－ＺｎＢｒ、－ＺｎＩ、－Ｓｎ（R^1）$_3$（R^1は、夫々独立して炭素数１～２０のアルキル基又はアルコキシ基である）、ボロン酸基及びボロン酸エステル基から選ばれる１

種である）

で示される化合物を得たのち、下記化学式（６）

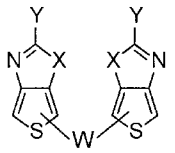
Q^4-W-Q^4 ・・・（６）

（式中、Wは、前記と同じであり、Q^4は、夫々独立してハロゲン原子である）

で示される化合物とクロスカップリング反応させる工程によって、

下記化学式（７）

[化6]



・・・（７）

（式中、各Ｘは夫々、－Ｓ－、－Ｏ－、－Ｓｅ－及び－Ｔｅ－から選ばれる何れかであり、各Ｙは夫々、水素原子及び炭素数１～２０の有機基から選ばれる何れかであり、Wは、アリーレン基又は２価の複素芳香環基である）

で示されるモノマー成分を調製した後、重合して、π電子系共役重合体にして、それを含む請求項１に記載のエレクトロクロミック材料にすることを特徴とするエレクトロクロミック材料の製造方法。

[請求項3] 溶媒中において、前記モノマー成分を、ポリアニオン及び酸化剤の存在下又は接触下で化学重合させることにより、前記重合させて、前記π電子系共役重合体にし、

又は、

前記モノマー成分と電解質とを含有する混合物に、電流を供給して電解重合させることにより、前記重合させて前記電子系共役重合体にすることを特徴とする請求項２に記載のエレクトロクロミック材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/055314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K9/02(2006.01)i, *G02F1/15*(2006.01)i, *G09F9/30*(2006.01)i

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)
C09K9/02, G02F1/15, G09F9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2011-032426 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), claims; paragraphs [0083] to [0087]; examples (particularly, example 3) (Family: none)	1-3
P,X	KR 10-2010-0088764 A (KIM, I.T. et al), 11 August 2010 (11.08.2010), claims; examples (particularly, example 3) (Family: none)	1-3
A	JP 10-508285 A (Merck & Co., Inc.), 18 August 1998 (18.08.1998), claims; examples (particularly, examples 61 to 72) & US 5496816 A1 & WO 1995/025108 A1	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"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 cited to understand 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 taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 June, 2011 (01.06.11)	14 June, 2011 (14.06.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/055314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-031430 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims; paragraphs [0084] to [0087]; examples & US 2007/0278453 A1 & EP 1862487 A1	1-3
A	JP 2008-007771 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims; examples & US 2007/0282099 A1 & EP 1870415 A1	1-3
A	KIM, I. T. et al., Polymer Preprints, 2003, 44(1), 1163-1164	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５５３１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K9/02(2006.01)i, G02F1/15(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K9/02, G02F1/15, G09F9/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

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

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P,X	JP 2011-032426 A（住友化学株式会社）2011.02.17, 特許請求の範囲、【００８３】-【００８７】，実施例（特に、実施例３）等 （ファミリーなし）	1-3
P,X	KR 10-2010-0088764 A (KIM,I.T. et al) 2010.08.11, 特許請求の範囲、実施例（特に、実施例３）等 （ファミリーなし）	1-3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０１．０６．２０１１	国際調査報告の発送日 １４．０６．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　４７６７ 井上　恵理 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 10-508285 A（メルク　アンド　カンパニー　インコーポレーテッド）1998.08.18, 特許請求の範囲、実施例（特に、実施例６１－７２）等 & US 5496816 A1 & WO 1995/025108 A1	1-3
A	JP 2008-031430 A（エア　プロダクツ　アンド　ケミカルズ　インコーポレイテッド）2008.02.14, 特許請求の範囲、【００８４】-【００８７】、実施例等 & US 2007/0278453 A1 & EP 1862487 A1	1-3
A	JP 2008-007771 A（エア　プロダクツ　アンド　ケミカルズ　インコーポレイテッド）2008.01.17, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2007/0282099 A1 & EP 1870415 A1	1-3
A	KIM, I. T. et al., Polymer Preprints, 2003, 44(1), 1163-1164	1-3