

(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
2016年3月31日(31.03.2016)

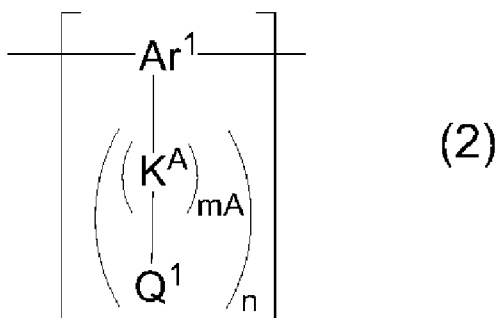
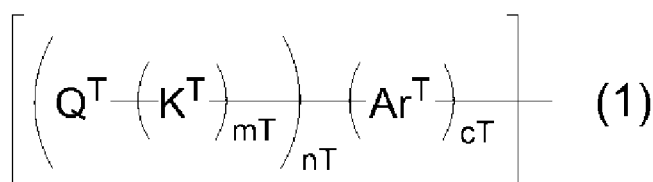


(10) 国際公開番号
WO 2016/047536 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076390
 - (22) 国際出願日: 2015年9月17日(17.09.2015)
 - (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 2014-194866 2014年9月25日(25.09.2014) JP
 - (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: ▲榊▼原 顕(SAKAKIBARA, Ken); 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 白鳥 美桜(SHIRATORI, Mio); 〒3003294 茨城県つくば市北原6住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
 - (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学株式会社内 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: POLYMER COMPOUND AND LIGHT-EMITTING ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 高分子化合物およびそれを用いた発光素子



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polymer compound having an excellent crosslinking performance. Provided is a polymer compound comprising at least one terminal structural unit represented by formula (1) and structural units represented by formula (2). (In formula (1), mT is an integer of 0 to 5, nT is an integer of 1 to 4, and cT is 0 or 1. Q^T is a crosslinking group. K^T is an alkylene group and the like. Ar^T is an aromatic hydrocarbon group and the like.) [In formula (2), mA is an integer of 0 to 5 and n is an integer of 1 to 4. Ar¹ is an aromatic hydrocarbon group and the like. K^A is an alkylene group and the like. Q¹ is a crosslinking group.]

(57) 要約: 架橋性に優れる高分子化合物を提供する。少なくとも1つの式(1)で表される末端構成単位と、式(2)で表される構成単位とを含む高分子化合物。[式(1)中、mTは0~5の整数を表し、nTは1~4の整数を表し、cTは0または1を表す。Q^Tは架橋基を表す。K^Tはアルキレン基等を表す。Ar^Tは芳香族炭化水素基等を表す。] [式(2)中、mAは0~5の整数を表し、nは1~

4の整数を表す。Ar¹は芳香族炭化水素基等を表す。K^Aはアルキレン基等を表す。Q¹は架橋基を表す。]

WO 2016/047536 A1

明 細 書

発明の名称： 高分子化合物およびそれを用いた発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、高分子化合物およびそれを用いた発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「発光素子」ともいう。）は、発光効率が高く、駆動電圧が低いことから、ディスプレイの用途に好適に使用することが可能であり、近年注目されている。この発光素子は、発光層、電荷輸送層等の有機層を備える。高分子化合物を用いることで、インクジェット印刷法に代表される塗布法により有機層を形成することができるため、発光素子の製造に用いる高分子化合物が検討されている。

[0003] 特許文献1には、発光素子の有機層に用いる材料として、側鎖に架橋基を有する芳香族炭化水素から誘導された構成単位を含む高分子化合物（該高分子化合物に含まれる架橋基を有する構成単位は、側鎖に架橋基を有する芳香族炭化水素から誘導された構成単位のみである。）が記載されている。また、特許文献2には、発光素子の有機層に用いる材料として、架橋基からなる構成単位を末端を含む高分子化合物（該高分子化合物に含まれる架橋基を有する構成単位は、架橋基からなる末端の構成単位のみである。）が記載されている。これらの高分子化合物は架橋基を有するため、該高分子化合物を塗布法により成膜後、加熱等により架橋基を架橋させることにより、溶媒に対して実質的に不溶な有機層を形成することが可能である。そして、該有機層には、他の有機層（例えば、発光層）を塗布法により積層することが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-106241号公報

特許文献2：特表平11-510535号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記の特許文献 1 および 2 に記載された高分子化合物は、その架橋性が必ずしも十分ではなかった。

[0006] そこで、本発明は、架橋性に優れた高分子化合物を提供することを目的とする。本発明はまた、該高分子化合物の製造方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、該高分子化合物を含有する組成物、および、該高分子化合物を用いて得られる発光素子を提供することを目的とする。

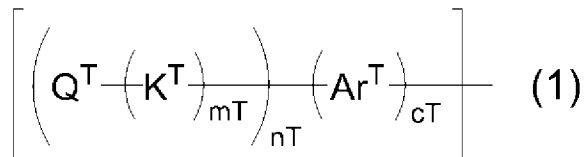
課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の [1] ~ [14] を提供する。

[0008] [1] 少なくとも 1 つの下記式 (1) で表される末端構成単位と、

下記式 (2) で表される構成単位および下記式 (2') で表される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構成単位とを含む高分子化合物。

[化1]



[式中、

m_{T} は 0 ~ 5 の整数を表し、 n_{T} は 1 ~ 4 の整数を表し、 c_{T} は 0 または 1 を表す。 m_{T} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 c_{T} が 0 の場合、 n_{T} は 1 である。

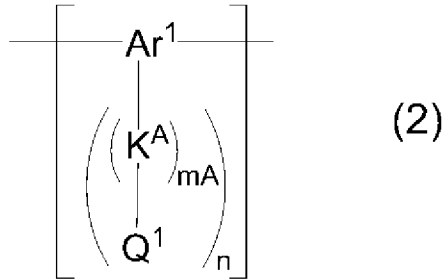
Q^{T} は、下記架橋基 A 群から選ばれる架橋基を表す。 Q^{T} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

K^{T} は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2 価の複素環基、 $-NR'$ で表される基、酸素原子または硫黄原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R' は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または 1 価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有

していてもよい。K^rが複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Ar^rは、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[化2]



[式中、

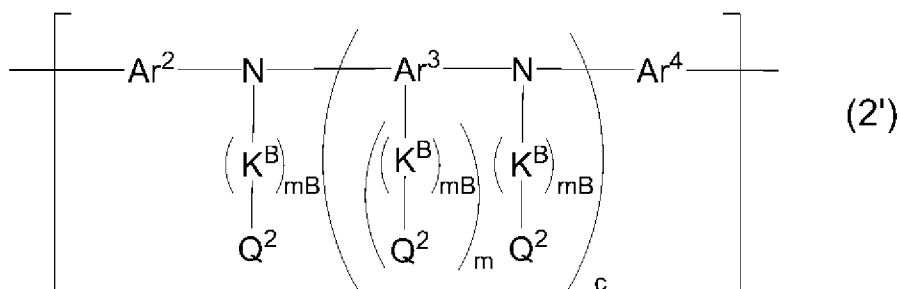
m_Aは0～5の整数を表し、nは1または2を表す。m_Aが複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Ar¹は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

K^Aは、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基、-NR'-'で表される基、酸素原子または硫黄原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R'は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。K^Aが複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Q¹は、架橋基A群から選ばれる架橋基を表す。Q¹が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[化3]



[式中、

mB は0～5の整数を表し、 m は1～4の整数を表し、 c は0または1を表す。 mB が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Ar^3 は、芳香族炭化水素基、複素環基、または、少なくとも1種の芳香族炭化水素環と少なくとも1種の複素環とが直接結合した基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

Ar^2 および Ar^4 は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

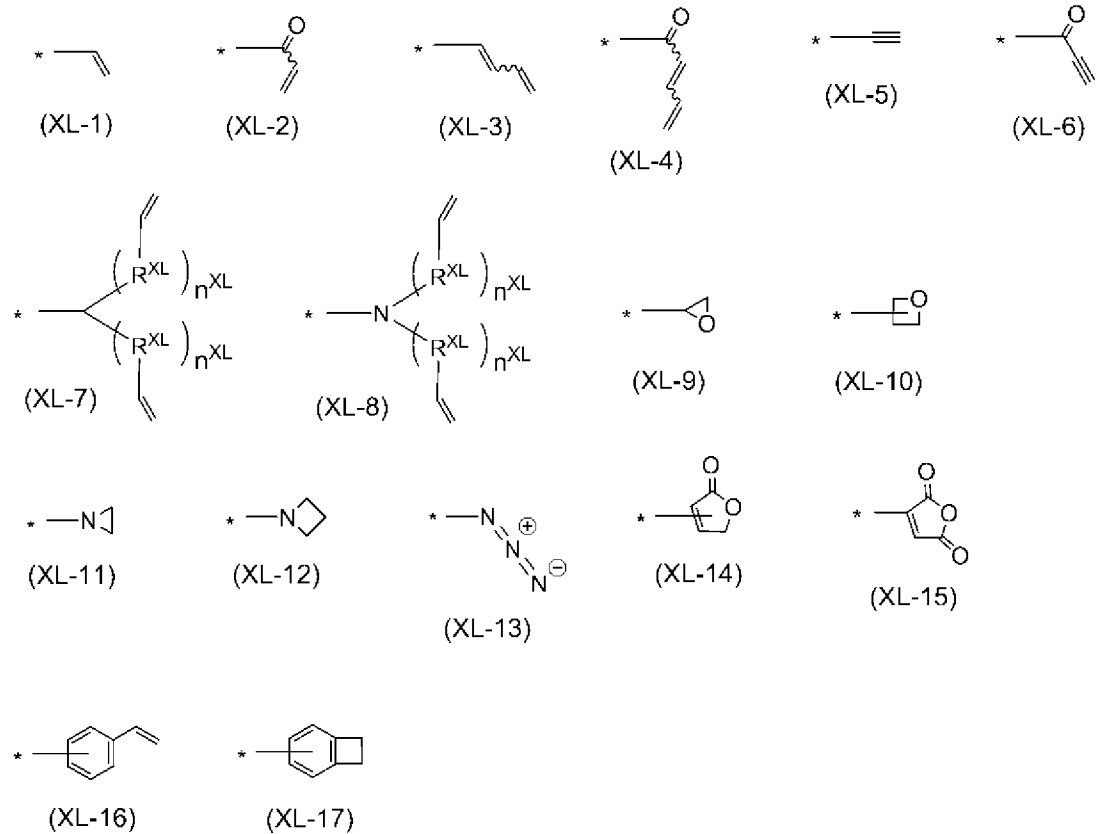
Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 はそれぞれ、当該基が結合している窒素原子に結合している当該基以外の基と、直接または酸素原子もしくは硫黄原子を介して結合して、環を形成していてもよい。

K^B は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基、 $-NR''''-$ で表される基、酸素原子または硫黄原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R'''' は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 K^B が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Q^2 は、架橋基A群から選ばれる架橋基、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 Q^2 が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。但し、少なくとも1つの Q^2 は、架橋基A群から選ばれる架橋基である。]

(架橋基A群)

[化4]



[式中、 R^{XL} は、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を表し、 n^{XL} は、0～5の整数を表す。 R^{XL} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよく、 n^{XL} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。*は結合位置を表す。これらの架橋基は置換基を有していてもよい。]

[2] 前記 Q^T が、前記式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される架橋基である、[1]に記載の高分子化合物。

[3] 前記 Q^1 が、前記式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される構成単位である、[1]または[2]に記載の高分子化合物。

[4] 前記 Q^2 が、前記式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される構成単位である、[1]または[2]に記載の高分子化合物。

[5] 前記 c^T が0である、[1]～[4]のいずれかに記載の高分子化合物

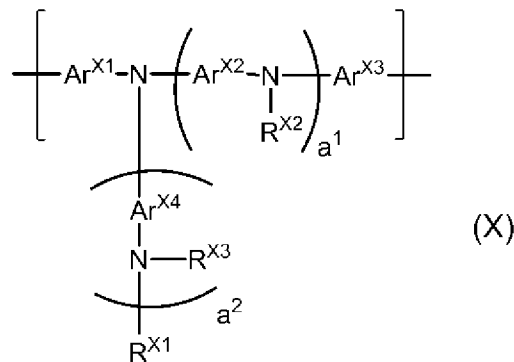
物。

[6] 前記 c が 1 であり、

前記 $A r^T$ が、置換基を有していてもよいベンゼン環、置換基を有していてもよいフルオレン環、置換基を有していてもよいナフタレン環、置換基を有していてもよいフェナントレン環、または、置換基を有していてもよいジヒドロフェナントレン環から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子 ($n + 1$) 個を除いた基である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の高分子化合物。

[7] 更に、下記式 (X) で表される構成単位を含む、[1] ~ [6] のいずれかに記載の高分子化合物。

[化5]



[式中、

a^1 および a^2 は、それぞれ独立に、0 以上の整数を表す。

$A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基または 2 価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

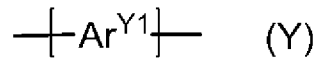
$A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基、2 価の複素環基、または、少なくとも 1 種のアリーレン基と少なくとも 1 種の 2 価の複素環基とが直接結合した 2 価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。
 $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

R^{X1} 、 R^{X2} および R^{X3} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または 1 価の複素環基を表し、これらの基は置換基を

有していてもよい。R^{X2}およびR^{X3}が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[8] 更に、下記式 (Y) で表される構成単位を含む、[1] ~ [7] のいずれかに記載の高分子化合物。

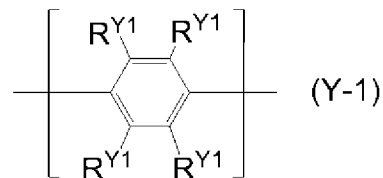
[化6]



[式中、Ar^{Y1}は、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

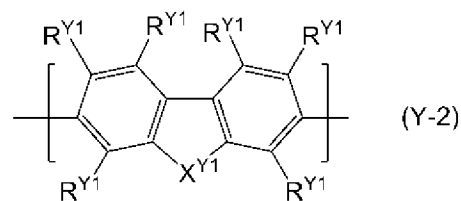
[9] 前記式 (Y) で表される構成単位が、下記式 (Y-1) で表される構成単位または下記式 (Y-2) で表される構成単位である、[8] に記載の高分子化合物。

[化7]



[式中、R^{Y1}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{Y1}は、同一でも異なってもよく、隣接するR^{Y1}同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[化8]



[式中、

R^{Y1}は前記と同じ意味を表す。

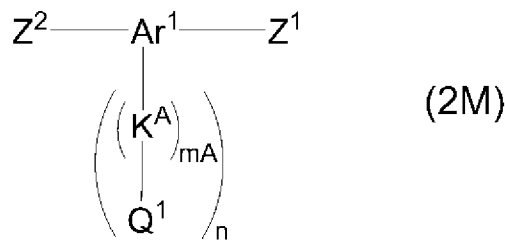
X^{Y1} は、 $-C(R^{Y2})_2-$ 、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ または $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基を表す。 R^{Y2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y2} は、同一でも異なってもよく、 R^{Y2} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[10] 前記式(1)で表される末端構成単位が、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、0.1モル%以上20モル%以下含まれる、[1]～[9]のいずれかに記載の高分子化合物。

[11] 下記式(2M)で表される化合物および下記式(2'M)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を縮合重合する工程と、

下記式(1M)で表される化合物で末端封止する工程とを含む、[1]～[10]のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

[化9]

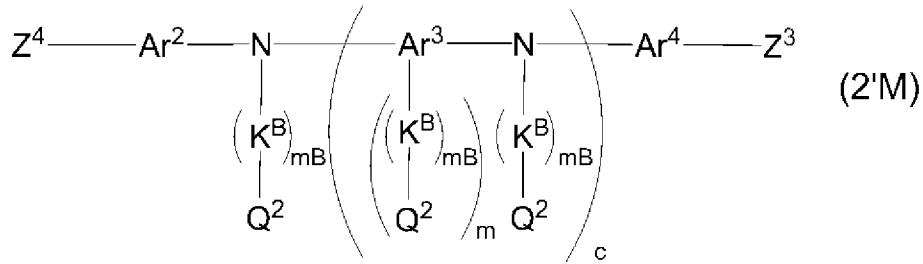


[式中、

mA 、 n 、 Ar^1 、 K^A および Q^1 は、前記と同じ意味を表す。

Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

[化10]

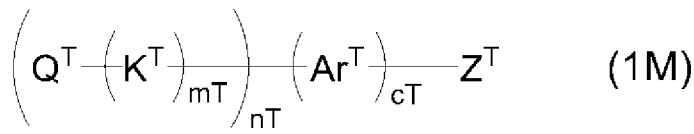


[式中、

mB 、 m 、 c 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 K^B および Q^2 は、前記と同じ意味を表す。

Z^3 および Z^4 は、それぞれ独立に、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

[化11]



[式中、

mT 、 nT 、 cT 、 Q^T 、 K^T および Ar^T は、前記と同じ意味を表す。

Z^T は、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

<置換基A群>

塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $-O-S(=O)_2R^{C1}$ (式中、 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。) で表される基。

<置換基B群>

$-B(OR^{C2})_2$ (式中、 R^{C2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C2} は同一でも異なってもよく、互いに連結して、それぞれが結合する酸素原子とともに環構造を形成していてもよい。) で表される基；

$-BF_3Q'$ (式中、 Q' は、 Li 、 Na 、 K 、 Rb または Cs を表す。) で

表される基；

—M g Y' (式中、Y' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

) で表される基；

—Z n Y'' (式中、Y'' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す

。) で表される基；および、

—S n (R⁰³)₃ (式中、R⁰³ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR⁰³は同一でも異なってもよく、互いに連結して、それぞれが結合するスズ原子とともに環構造を形成していてもよい。) で表される基。

[12] 上記式(2M)で表される化合物および上記式(2'M)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を縮合重合する工程と、

上記式(1M)で表される化合物で末端封止する工程とを含む製造方法により製造される、[1]～[10]のいずれかに記載の高分子化合物。

[13] [1]～[10]および[12]のいずれかに記載の高分子化合物と、

正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤および溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料とを含有する組成物。

[14] [1]～[10]および[12]のいずれかに記載の高分子化合物を用いて得られる発光素子。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、架橋性に優れた高分子化合物を提供することができる。また、本発明によれば、該高分子化合物の製造方法を提供することができる。さらに、本発明によれば、該高分子化合物を含有する組成物、および、該高分子化合物を用いて得られる発光素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0011] <共通する用語の説明>

本明細書で共通して用いられる用語は、特記しない限り、以下の意味である。

[0012] Meはメチル基、Etはエチル基、Buはブチル基、i-Prはイソプロピル基、t-Buはtert-ブチル基を表す。

[0013] 水素原子は、重水素原子であっても、軽水素原子であってもよい。

[0014] 金属錯体を表す式中、中心金属との結合を表す実線は、共有結合または配位結合を意味する。

[0015] 「高分子化合物」とは、分子量分布を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である重合体を意味する。

[0016] 「低分子化合物」とは、分子量分布を有さず、分子量が 1×10^4 以下の化合物を意味する。

[0017] 「構成単位」とは、高分子化合物中に1個以上存在する単位を意味する。

[0018] 「末端構成単位」とは、高分子化合物中の末端に存在する単位を意味し、通常、高分子化合物中の主鎖の末端に存在する単位を意味する。高分子化合物中の主鎖が1つの場合、「末端構成単位」は2つ存在し、高分子化合物中の主鎖が2つ以上の場合（分岐型の高分子化合物の場合）、「末端構成単位」は3つ以上存在する。

[0019] 「アルキル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常1～50であり、好ましくは3～30であり、より好ましくは4～20である。分岐のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～50であり、好ましくは3～30であり、より好ましくは4～20である。

アルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、2-エチルブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-プロピルヘプチル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、ドデシル

基、および、これらの基における水素原子が、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられ、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、3-フェニルプロピル基、3-(4-メチルフェニル)プロピル基、3-(3,5-ジ-ヘキシルフェニル)プロピル基、6-エチルオキシヘキシル基が挙げられる。

「シクロアルキル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~50であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは4~20である。

シクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基が挙げられる。

[0020] 「アリール基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。アリール基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常6~60であり、好ましくは6~20であり、より好ましくは6~10である。

アリール基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、2-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、4-フェニルフェニル基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

[0021] 「アルコキシ基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常1~40であり、好ましくは4~10である。分岐のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~40であり、好ましくは4~10である。

アルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソ

ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、および、これらの基における水素原子が、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

「シクロアルコキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~40であり、好ましくは4~10である。

シクロアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

[0022] 「アリールオキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常6~60であり、好ましくは7~48である。

アリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、1-アントラセニルオキシ基、9-アントラセニルオキシ基、1-ピレニルオキシ基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

[0023] 「p価の複素環基」（pは、1以上の整数を表す。）とは、複素環式化合物から、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうちp個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。p価の複素環基の中でも、芳香族複素環式化合物から、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうちp個の水素原子を除いた残りの原子団である「p価の芳香族複素環基」が好ましい。

「芳香族複素環式化合物」は、オキサジアゾール、チアジアゾール、チアゾール、オキサゾール、チオフェン、ピロール、ホスホール、フラン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、ジベンゾホスホール等の複素環自体が芳香族性を示す化合物、および、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾボロール、

ジベンゾシロール、ベンゾピラン等の複素環自体は芳香族性を示さなくとも、複素環に芳香環が縮環されている化合物を意味する。

[0024] 1価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常、2~60であり、好ましくは4~20である。

1価の複素環基は、置換基を有していてもよく、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ペペリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、および、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基等で置換された基が挙げられる。

[0025] 「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示す。

[0026] 「アミノ基」は、置換基を有していてもよく、置換アミノ基が好ましい。アミノ基が有する置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基が好ましい。

置換アミノ基としては、例えば、ジアルキルアミノ基、ジシクロアルキルアミノ基およびジアリールアミノ基が挙げられる。

アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミノ基、ビス(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)アミノ基が挙げられる。

[0027] 「アルケニル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。直鎖のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常2~30であり、好ましくは3~20である。分岐のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~30であり、好ましくは4~20である。

「シクロアルケニル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3~30であり、好ましくは4~20である。

アルケニル基およびシクロアルケニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブ

テニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

[0028] 「アルキニル基」は、直鎖および分岐のいずれでもよい。アルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含めないで、通常2~20であり、好ましくは3~20である。分岐のアルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含めないで、通常4~30であり、好ましくは4~20である。

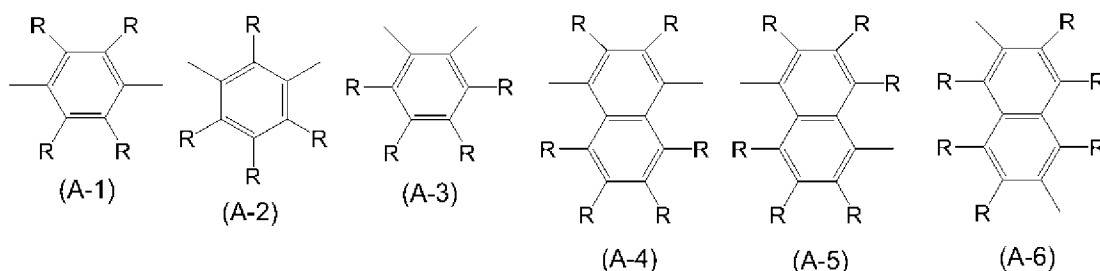
「シクロアルキニル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含めないで、通常4~30であり、好ましくは4~20である。

アルキニル基およびシクロアルキニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

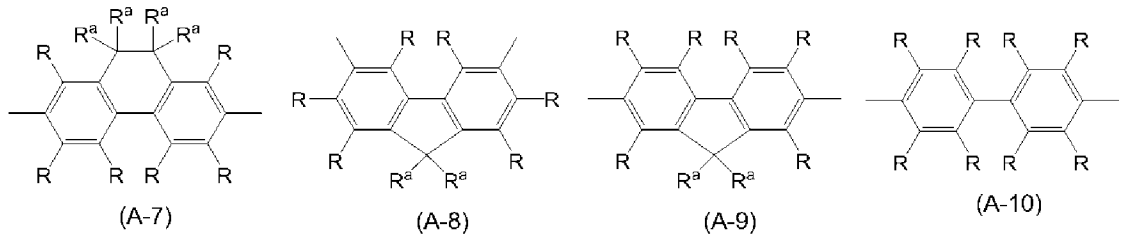
[0029] 「アリーレン基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子2個を除いた残りの原子団を意味する。アリーレン基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常、6~60であり、好ましくは6~30であり、より好ましくは6~18である。

アリーレン基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ジヒドロフェナントレンジイル基、ナフタセンジイル基、フルオレンジイル基、ピレンジイル基、ペリレンジイル基、クリセンジイル基、および、これらの基が置換基を有する基が挙げられ、好ましくは、式(A-1)~式(A-20)で表される基である。アリーレン基は、これらの基が複数結合した基を含む。

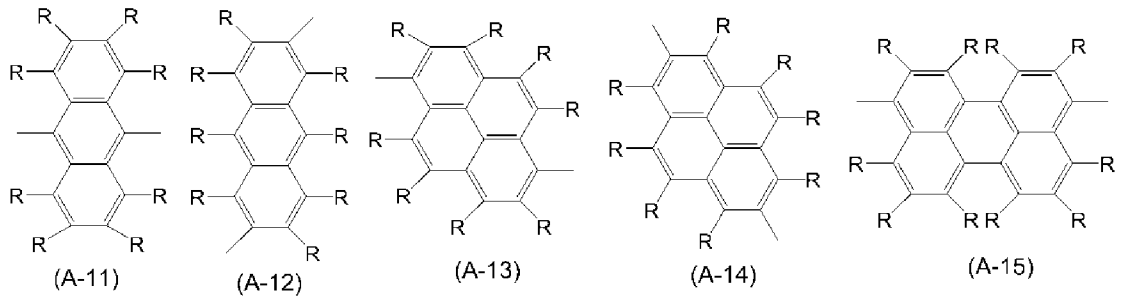
[0030] [化12]



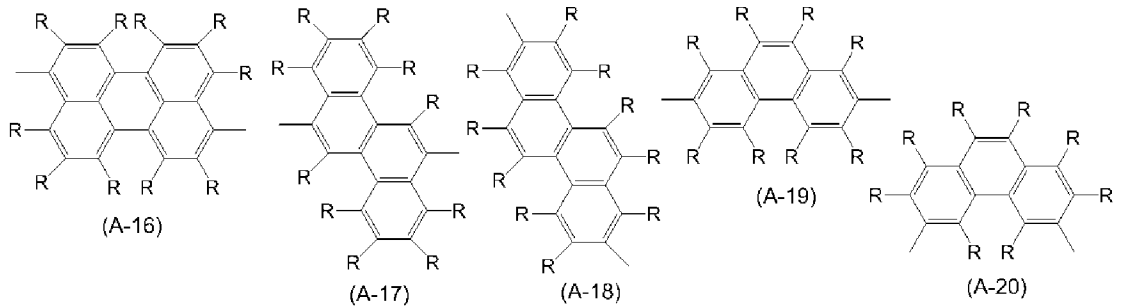
[0031] [化13]



[0032] [化14]



[0033] [化15]



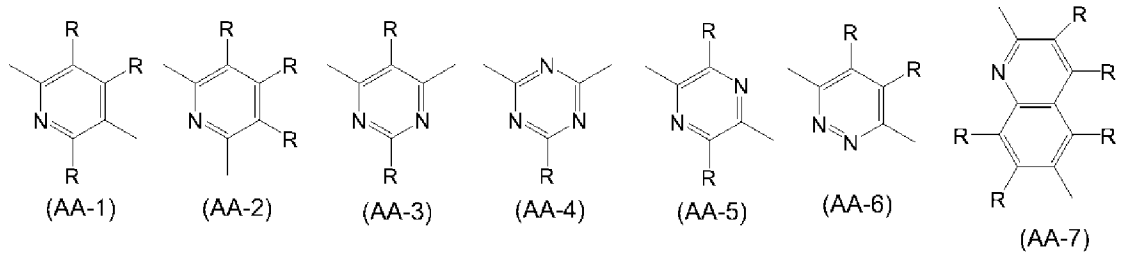
[式中、RおよびR^aは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表す。複数存在するRおよびR^aは、各々、同一でも異なってもよく、R^a同士は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよい。]

[0034] 2価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常、2~60であり、好ましくは、3~20であり、より好ましくは、4~15である。

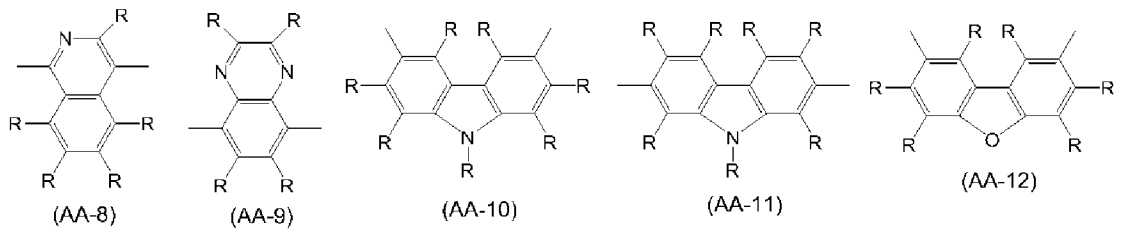
2価の複素環基は、置換基を有していてもよく、例えば、ピリジン、ジアザベンゼン、トリアジン、アザナフタレン、ジアザナフタレン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾシロール、フェノキサ

ジン、フェノチアジン、アクリジン、ジヒドロアクリジン、フラン、チオフェン、アゾール、ジアゾール、トリアゾールから、環を構成する炭素原子またはヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち2個の水素原子を除いた2価の基が挙げられ、好ましくは、式(AA-1)~式(AA-34)で表される基である。2価の複素環基は、これらの基が複数結合した基を含む。

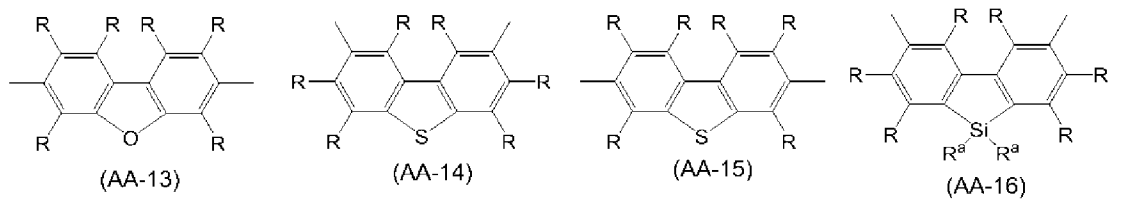
[0035] [化16]



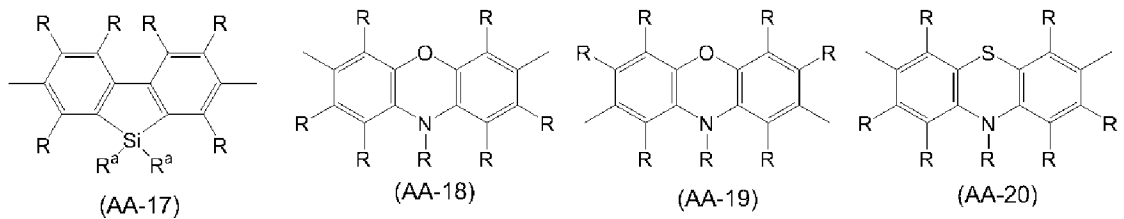
[0036] [化17]



[0037] [化18]

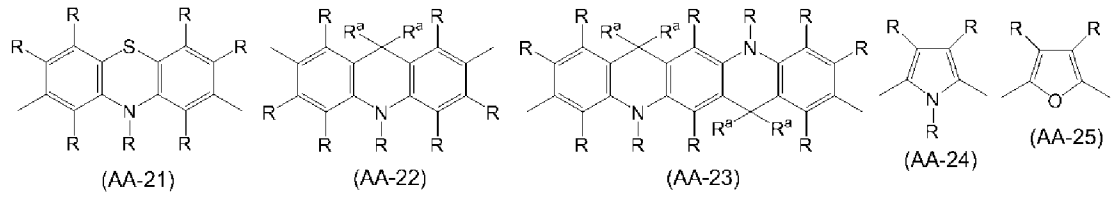


[0038] [化19]

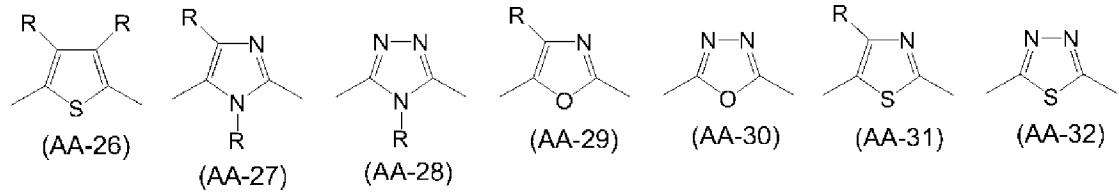


[0039]

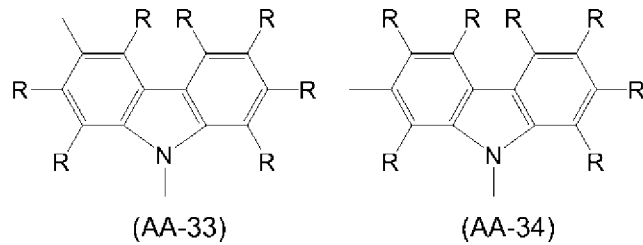
[化20]



[0040] [化21]



[0041] [化22]



[式中、RおよびR^aは、前記と同じ意味を表す。]

[0042] 「架橋基」とは、加熱処理、紫外線照射処理、ラジカル反応等に供することにより、新たな結合を生成することが可能な基であり、好ましくは、上記の架橋基A群の式(XL-1)~(XL-17)で表される架橋基である。

[0043] 「置換基」とは、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基またはシクロアルキニル基を表す。置換基は架橋基であってもよい。

[0044] <高分子化合物>

本発明の高分子化合物は、

少なくとも1つの式(1)で表される末端構成単位と、

式(2)で表される構成単位および式(2')で表される構成単位からな

る群から選ばれる少なくとも1種の構成単位とを含む高分子化合物である。

[0045] 本発明の高分子化合物に含まれる、式(1)で表される末端構成単位は、通常、後述する本発明の高分子化合物の製造方法における「式(1M)で表される化合物で末端封止する工程」により形成される構成単位である。

[0046] 本発明の高分子化合物に含まれる、式(2)で表される構成単位および式(2')で表される構成単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位は、通常、後述する本発明の高分子化合物の製造方法における「式(2M)で表される化合物および式(2'M)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を縮合重合する工程」により形成される構成単位である。

[0047] [式(1)で表される末端構成単位]

[0048] m_T は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは0~3の整数であり、より好ましくは0または1であり、さらに好ましくは0である。

[0049] m_T が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよいが、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは同一の整数である。

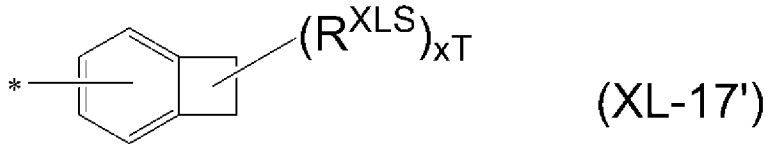
[0050] n_T は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは1~3の整数であり、より好ましくは1または2であり、さらに好ましくは1である。

[0051] Q^T は、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、上記架橋基A群から選ばれる架橋基の中でも、好ましくは、式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される架橋基であり、より好ましくは、式(XL-1)または(XL-17)で表される架橋基である。

[0052] Q^T で表される架橋基(すなわち、上記架橋基A群から選ばれる架橋基)は置換基を有していてもよい。 Q^T で表される架橋基が有していてもよい置換基は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、より好ましくはアルキル基である。

[0053] Q^Tが式(XL-17)で表される架橋基が置換基を有する場合、式(XL-17)で表される架橋基としては、本発明の高分子化合物の架橋性が優れるので、式(XL-17')で表される架橋基であることが好ましい。

[0054] [化23]



[式中、

x Tは1～4の整数を表す。

R^{XLS}は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R^{XLS}が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。

*は結合位置を表す。]

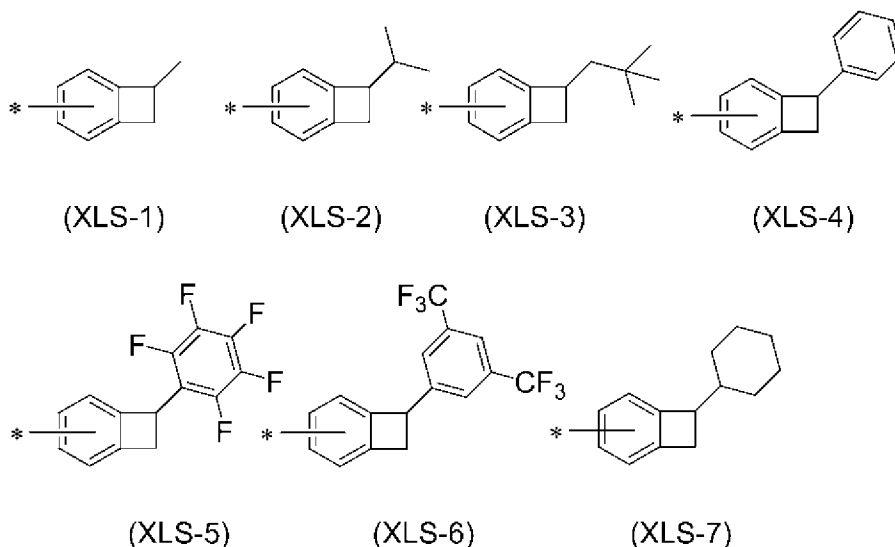
[0055] x Tは、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは1～3の整数であり、より好ましくは1または2であり、更に好ましくは1である。

[0056] R^{XLS}は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基またはアリール基であることが好ましく、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であることがより好ましく、アルキル基またはアリール基であることが更に好ましく、アルキル基であることが特に好ましい。

[0057] 式(XL-17')で表される架橋基としては、式(XLS-1)～式(XLS-7)で表される架橋基が挙げられ、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくは式(XLS-1)、式(XLS-3)または式(XLS-4)で表される架橋基であり、より好ましくは式(XLS-1)または式(XLS-3)で表される架橋基であり、更に好ましくは式(X

L S - 3) で表される架橋基である。

[0058] [化24]



[式中、*は結合位置を表す。]

[0059] Q⁺が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよいが、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは同一の架橋基である。

[0060] K⁺は、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基または2価の複素環基であり、より好ましくはアルキレン基またはアリーレン基であり、さらに好ましくはアルキレン基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0061] K⁺で表されるアルキレン基は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常1～10であり、好ましくは1～8であり、より好ましくは1～6である。K⁺で表されるシクロアルキレン基は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～10である。

アルキレン基およびシクロアルキレン基は、置換基を有していてもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基が挙げられる。

[0062] K⁺で表されるアリーレン基は、置換基を有していてもよく、例えば、o-フェニレン、m-フェニレン、p-フェニレンが挙げられる。

[0063] K⁺で表される基が有していてもよい置換基は、好ましくはアルキル基、シ

クロアルキル基またはアリール基である。

- [0064] K^T が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよいが、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは同一の基または原子である。
- [0065] K^T が複数存在する場合、2個以上の K^T が $-NR'$ で表される基であってもよいが、 $-NR'$ で表される基は隣り合わないことが好ましい。
- [0066] K^T が複数存在する場合、2個以上の K^T が酸素原子または硫黄原子であってもよいが、これらの原子は隣り合わないことが好ましい。
- [0067] A^r は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。
- [0068] A^r で表される芳香族炭化水素基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めず、通常6~60であり、好ましくは6~30であり、より好ましくは6~18である。
- [0069] A^r で表される複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めず、通常3~60であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは3~18である。
- [0070] A^r は、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくは、置換基を有していてもよいベンゼン環、置換基を有していてもよいフルオレン環、置換基を有していてもよいナフタレン環、置換基を有していてもよいフェナントレン環、または、置換基を有していてもよいジヒドロフェナントレン環から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子($n_T + 1$)個を除いた基であり、より好ましくは、置換基を有していてもよいベンゼン環、または、置換基を有していてもよいフルオレン環から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子($n_T + 1$)個を除いた基である。
- [0071] A^r で表される芳香族炭化水素基および複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、1価の複素環基およびシアノ基が挙げられる。

[0072] 本発明の高分子化合物は、少なくとも1つの式(1)で表される末端構成単位を含むが、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、式(1)で表される末端構成単位を2つ含むことが好ましい。

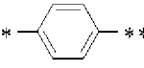
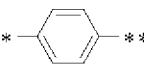
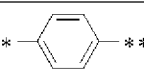
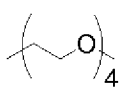
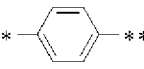
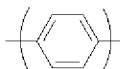
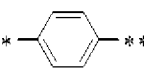
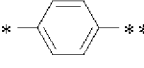
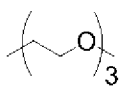
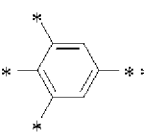
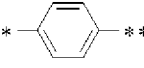
[0073] 式(1)で表される末端構成単位は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、0.1モル%以上20モル%以下であることが好ましい。

[0074] 式(1)で表される末端構成単位において、 m_T が0~3の整数であり、かつ、 n_T が1~3の整数であることが好ましく、 m_T が0または1であり、かつ、 n_T が1または2であることがより好ましい。

[0075] 式(1)で表される末端構成単位としては、例えば、式(1-1)~式(1-33)で表される末端構成単位が挙げられ、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくは、式(1-1)~式(1-7)、式(1-10)、式(1-12)、式(1-13)、式(1-16)、式(1-20)、式(1-23)、式(1-24)または式(1-31)で表される末端構成単位であり、より好ましくは、式(1-1)、式(1-4)~式(1-7)、式(1-10)、式(1-12)、式(1-13)、式(1-16)、式(1-20)、式(1-23)、式(1-24)または式(1-31)で表される末端構成単位であり、更に好ましくは、式(1-4)、式(1-6)、式(1-10)、式(1-12)、式(1-13)、式(1-16)、式(1-20)、式(1-23)または式(1-24)で表される末端構成単位である。

[0076]

[表1]

式	mT	nT	cT	Q ^T	K ^T	Ar ^T
(1-1)	0	1	0	(XL-1)	—	—
(1-2)	0	1	0	(XL-7)	—	—
(1-3)	0	1	0	(XL-16)	—	—
(1-4)	0	1	0	(XL-17)	—	—
(1-5)	1	1	1	(XL-1)	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	
(1-6)	1	1	1	(XL-17)	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	
(1-7)	1	1	1	(XL-1)	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$	
(1-8)	1	1	1	(XL-2)		
(1-9)	2	1	1	(XL-17)		
(1-10)	1	1	1	(XL-1)	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
(1-11)	1	3	1	(XL-3)		
(1-12)	1	1	1	(XL-17)	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	

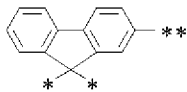
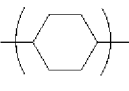
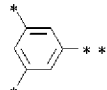
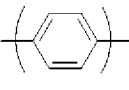
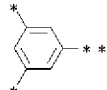
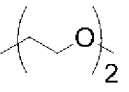
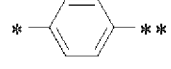
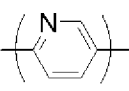
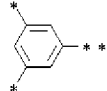
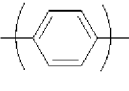
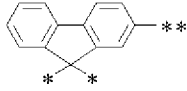
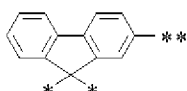
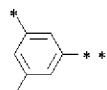
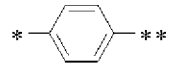
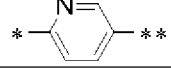
[0077]

[表2]

式	mT	nT	cT	Q ^T	K ^T	Ar ^T
(1-13)	1	2	1	(XL-1)	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	
(1-14)	1	4	1	(XL-5)	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	
(1-15)	1	2	1	(XL-1)	$\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-}$	
(1-16)	1	2	1	(XL-1)	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$	
(1-17)	1	2	1	(XL-6)	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$	
(1-18)	1	2	1	(XL-10)	$\text{-(N}_3\text{)-}$	
(1-19)	1	1	1	(XL-17)	$\text{-(N}_2\text{)-}$	
(1-20)	1	2	1	(XL-1)	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
(1-21)	1	2	1	(XL-4)	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
(1-22)	3	2	1	(XL-17)	$\text{-(C}_4\text{H}_2\text{S)-}$	
(1-23)	1	2	1	(XL-17)	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	

[0078]

[表3]

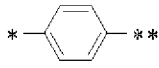
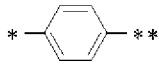
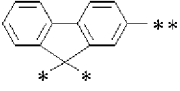
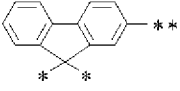
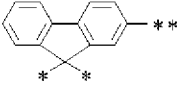
式	m Γ	n Γ	c Γ	Q Γ	K Γ	A r Γ
(1-24)	0	2	1	(XL-17)	—	
(1-25)	1	2	1	(XL-11)		
(1-26)	5	2	1	(XL-12)		
(1-27)	4	1	1	(XL-13)		
(1-28)	1	2	1	(XL-14)		
(1-29)	1	2	1	(XL-15)		
(1-30)	0	2	1	(XL-16)	—	
(1-31)	0	2	1	(XL-17)	—	
(1-32)	0	1	1	(XL-3)	—	
(1-33)	0	1	1	(XL-1)	—	

[式中、*は、A r Γ とK Γ との結合位置を表し、**は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0079] 式(1)で表される末端構成単位において、Q Γ が式(XL-17')で表される架橋基である場合、式(1)で表される末端構成単位としては、例えば、式(1-34)~式(1-45)で表される末端構成単位が挙げられ、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくは、式(1-34)、式(1-36)、式(1-37)または式(1-41)~式(1-45)で表される末端構成単位であり、より好ましくは、式(1-36)、式

(1-42)、式(1-44)または式(1-45)で表される架橋基である。

[0080] [表4]

式	mT	nT	eT	QT	KT	ArT
(1-34)	0	1	0	(XLS-1)	—	—
(1-35)	0	1	0	(XLS-2)	—	—
(1-36)	0	1	0	(XLS-3)	—	—
(1-37)	0	1	0	(XLS-4)	—	—
(1-38)	0	1	0	(XLS-5)	—	—
(1-39)	0	1	0	(XLS-6)	—	—
(1-40)	0	1	0	(XLS-7)	—	—
(1-41)	1	1	1	(XLS-1)	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	
(1-42)	1	1	1	(XLS-3)	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	
(1-43)	0	2	1	(XLS-1)	—	
(1-44)	0	2	1	(XLS-3)	—	
(1-45)	1	2	1	(XLS-3)	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	

[式中、*は、Ar^TとK^Tとの結合位置を表し、**は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0081] 本発明の高分子化合物が式(1)で表される末端構成単位を2つ以上含む場合、式(1)で表される末端構成単位は1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよいが、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、式(1)で表される末端構成単位を1種のみ含むことが好ましい。

[0082] [式(2)で表される構成単位]

[0083] mAは、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは0~3の整数であり、より好ましくは0または1である。

[0084] Ar¹は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である。

[0085] $A r^1$ で表される芳香族炭化水素基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常6～60であり、好ましくは6～30であり、より好ましくは6～18である。

$A r^1$ で表される芳香族炭化水素基のn個の置換基を除いたアリーレン基部分としては、好ましくは、式(A-1)～式(A-20)で表される基であり、より好ましくは、式(A-1)、式(A-2)、式(A-6)～式(A-10)、式(A-19)または式(A-20)で表される基であり、さらに好ましくは、式(A-1)、式(A-2)、または式(A-9)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0086] $A r^1$ で表される複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まないで、通常6～60であり、好ましくは6～30であり、より好ましくは6～18である。

$A r^1$ で表される複素環基のn個の置換基を除いた2価の複素環基部分としては、好ましくは、式(AA-1)～式(AA-34)で表される基である。

[0087] $A r^1$ は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは、置換基を有していてもよいベンゼン環、置換基を有していてもよいフルオレン環、置換基を有していてもよいナフタレン環、置換基を有していてもよいフェナントレン環、または、置換基を有していてもよいジヒドロフェナントレン環から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子(2+n)個を除いた基であり、より好ましくは、置換基を有していてもよいベンゼン環、置換基を有していてもよいフルオレン環、または、置換基を有していてもよいナフタレン環から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子(2+n)個を除いた基であり、さらに好ましくは、置換基を有していてもよいベンゼン環、または、置換基を有していてもよいフルオレン環から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子(2+n)個を除いた基である。

[0088] $A r^1$ で表される芳香族炭化水素基および複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、1価の複素環基およびシアノ基が挙げられる。

- [0089] K^A は、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基または2価の複素環基であり、より好ましくはアルキレン基またはアリーレン基であり、さらに好ましくはアルキレン基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。
- [0090] K^A で表されるアルキレン基は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常1～10であり、好ましくは1～8であり、より好ましくは1～6である。 K^A で表されるシクロアルキレン基は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～10である。
- アルキレン基およびシクロアルキレン基は、置換基を有していてもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基が挙げられる。
- [0091] K^A で表されるアリーレン基は、置換基を有していてもよく、例えば、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレンが挙げられる。
- [0092] K^A で表される基が有していてもよい置換基は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基である。
- [0093] K^A が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよいが、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは同一の基または原子である。
- [0094] K^A が複数存在する場合、2個以上の K^T が $-NR''$ で表される基であってもよいが、 $-NR''$ で表される基は隣り合わないことが好ましい。
- [0095] K^A が複数存在する場合、2個以上の K^T が酸素原子または硫黄原子であってもよいが、これらの原子は隣り合わないことが好ましい。
- [0096] Q^1 は、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、上記架橋基A群から選ばれる架橋基の中でも、好ましくは、式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される架橋基であり、より好ましくは、式(XL-1)または(XL-17)で表される架橋基である。
- [0097] Q^1 で表される架橋基(すなわち、上記架橋基A群から選ばれる架橋基)は置換基を有していてもよい。 Q^1 で表される架橋基が有していてもよい置換基

は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、より好ましくはアルキル基である。

[0098] Q^1 が式(XL-17)で表される架橋基が置換基を有する場合、式(XL-17)で表される架橋基としては、本発明の高分子化合物の架橋性が優れるので、式(XL-17')で表される架橋基であることが好ましい。

[0099] Q^1 が式(XL-17')で表される架橋基である場合の例および好ましい範囲は、 Q^1 が式(XL-17')で表される架橋基である場合の例および好ましい範囲と同じである。

[0100] Q^1 が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよいが、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくは同一の架橋基である。

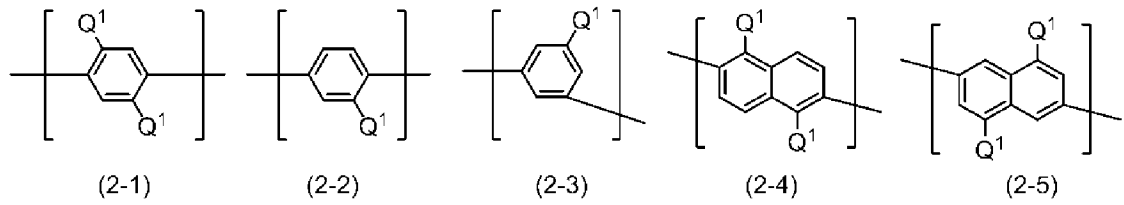
[0101] 式(2)で表される構成単位において、mAが1~5の整数である場合、 K^A がアルキレン基であり、かつ、 Q^1 が式(XL-1)または式(XL-17)で表される架橋基であることが好ましい。

[0102] 式(2)で表される構成単位は、本発明の高分子化合物の安定性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは2~90モル%であり、より好ましくは2~70モル%であり、更に好ましくは3~50モル%である。

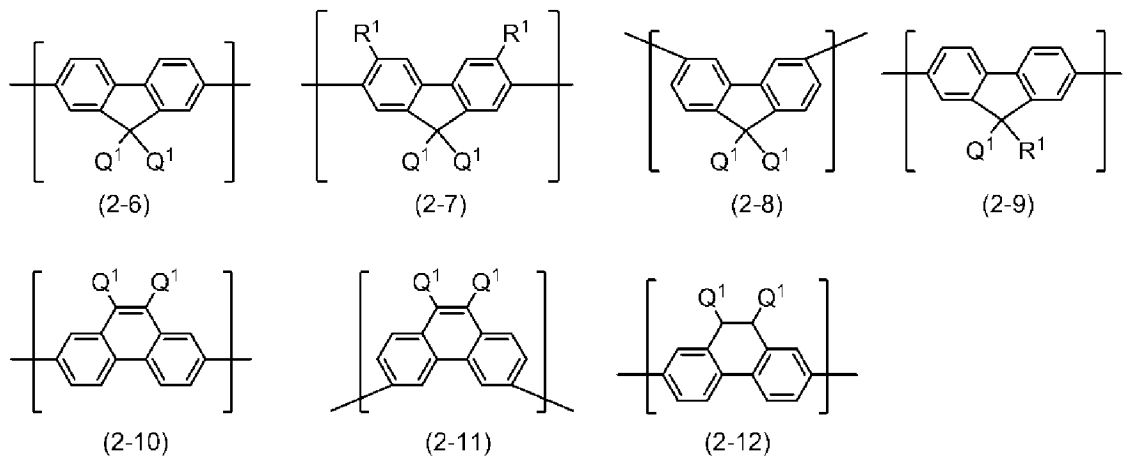
[0103] 式(2)で表される構成単位としては、例えば、式(2-1)~式(2-29)で表される構成単位が挙げられ、式(2-1)~式(2-29)で表される構成単位は置換基を有していてもよい。本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくは、式(2-1)~式(2-8)、式(2-13)、式(2-17)~式(2-21)または式(2-25)~式(2-29)で表される構成単位であり、より好ましくは、式(2-1)、式(2-5)、式(2-6)、式(2-13)、式(2-17)、式(2-18)、式(2-21)、式(2-25)、式(2-27)または式(2-28)で表される構成単位であり、更に好ましくは、式(2-1)、式(2-6)、式(2-13)、式(2-18)、式(2-27)または式(2-28)

で表される構成単位である。

[0104] [化25]

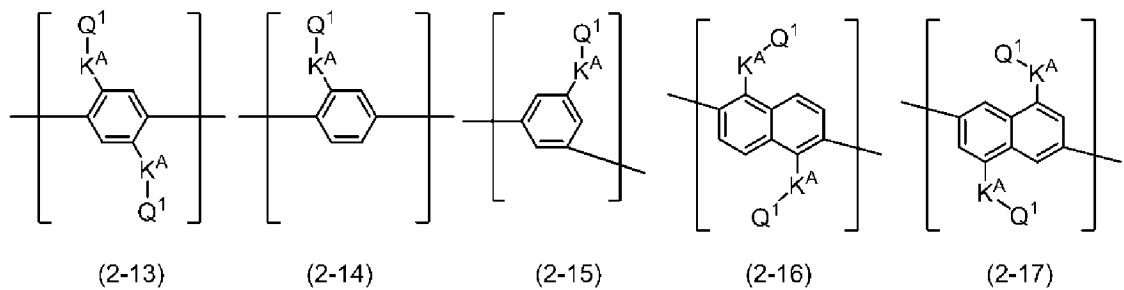


[0105] [化26]



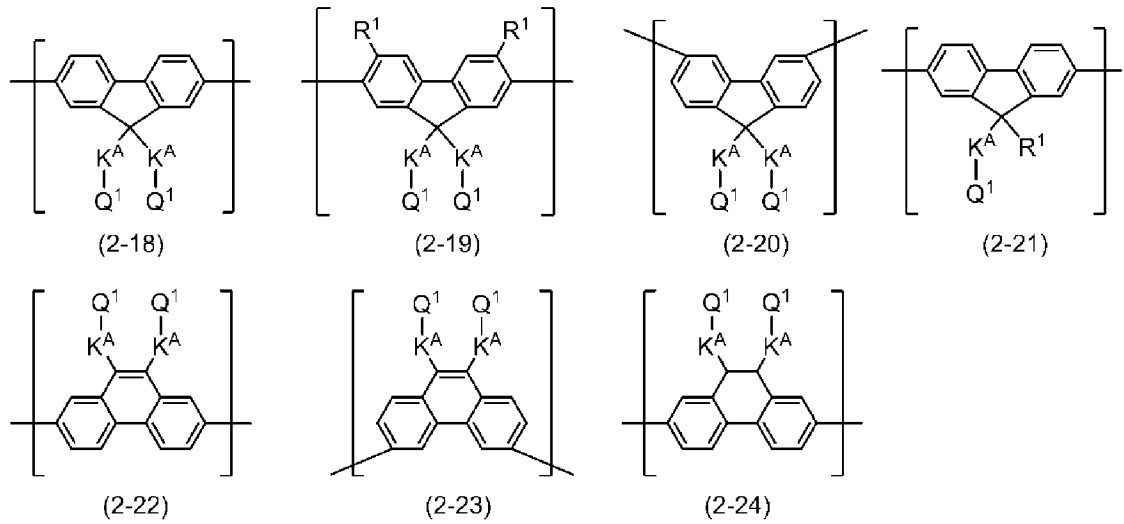
[式中、Q¹は前記と同じ意味を表す。R¹は、アルキル基を表し、このアルキル基は置換基を有していてもよい。R¹が複数する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0106] [化27]

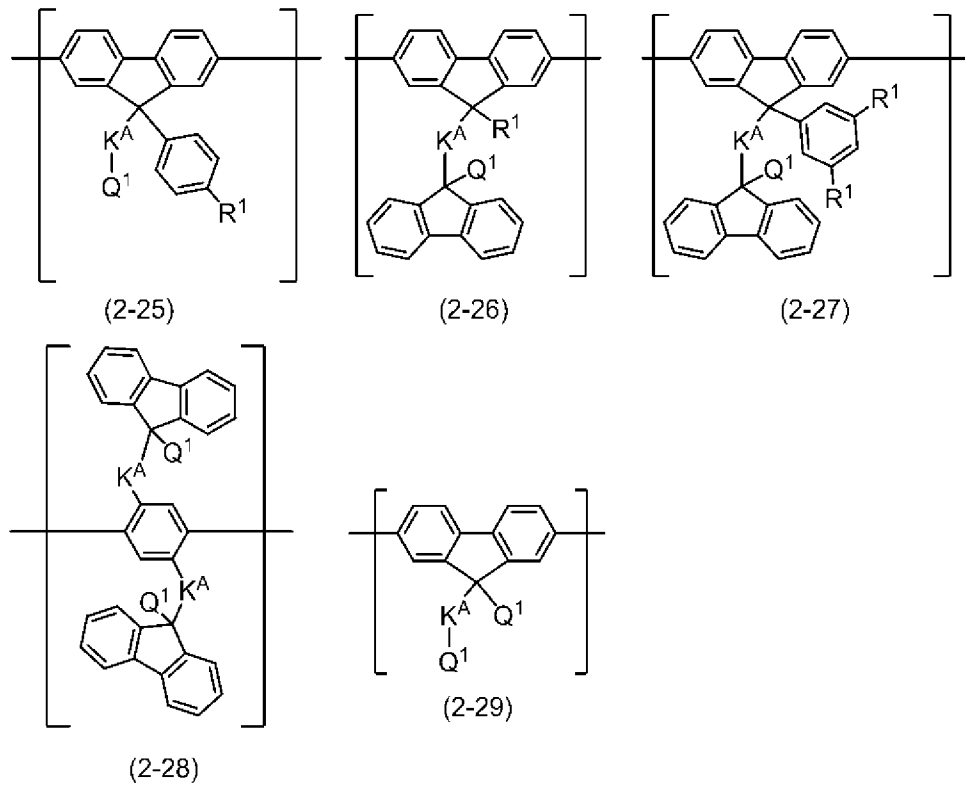


[0107]

[化28]



[0108] [化29]

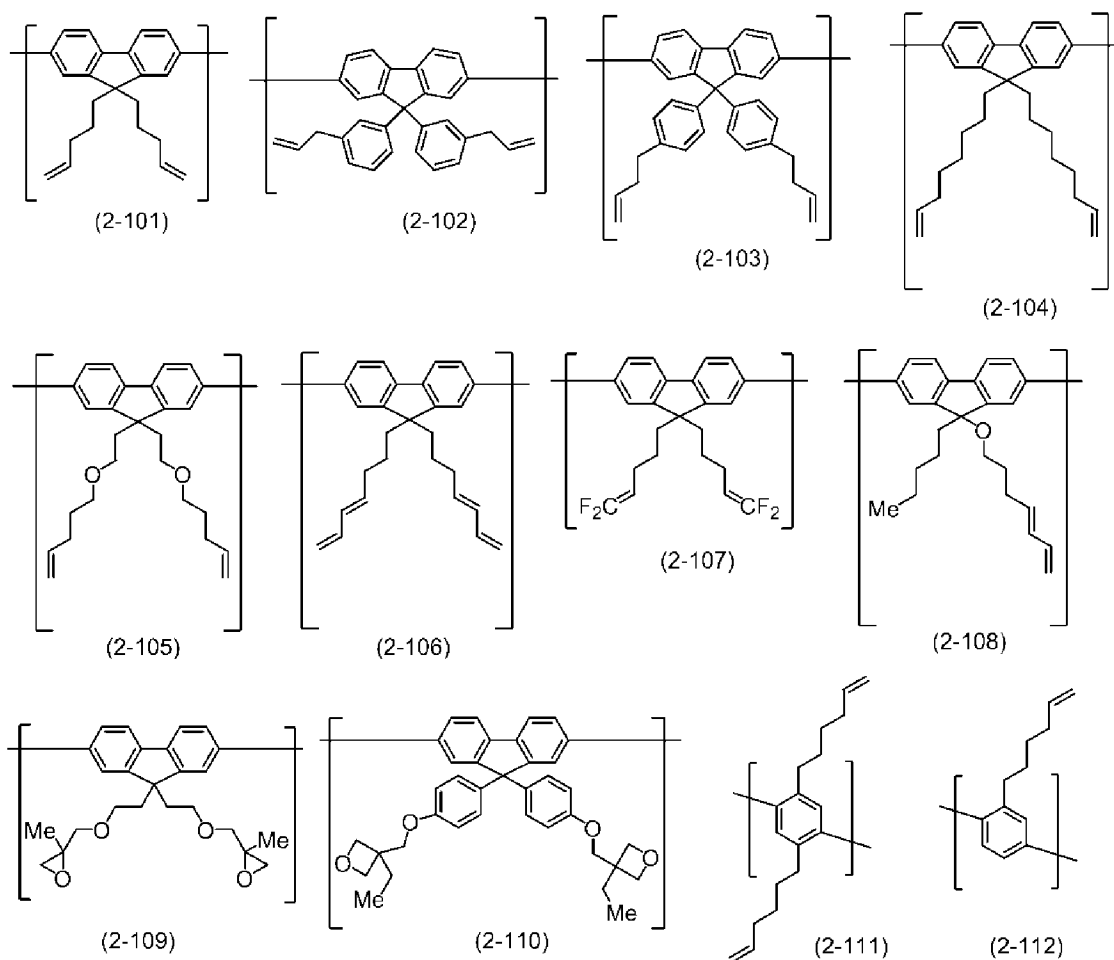


[式中、 Q^1 、 K^A および R^1 は、前記と同じ意味を表す。 Q^1 、 K^A および R^1 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[0109] 式(2)で表される構成単位的具体例としては、例えば、式(2-101)～式(2-137)で表される構成単位が挙げられる。これらの中でも、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくは、式(2-1

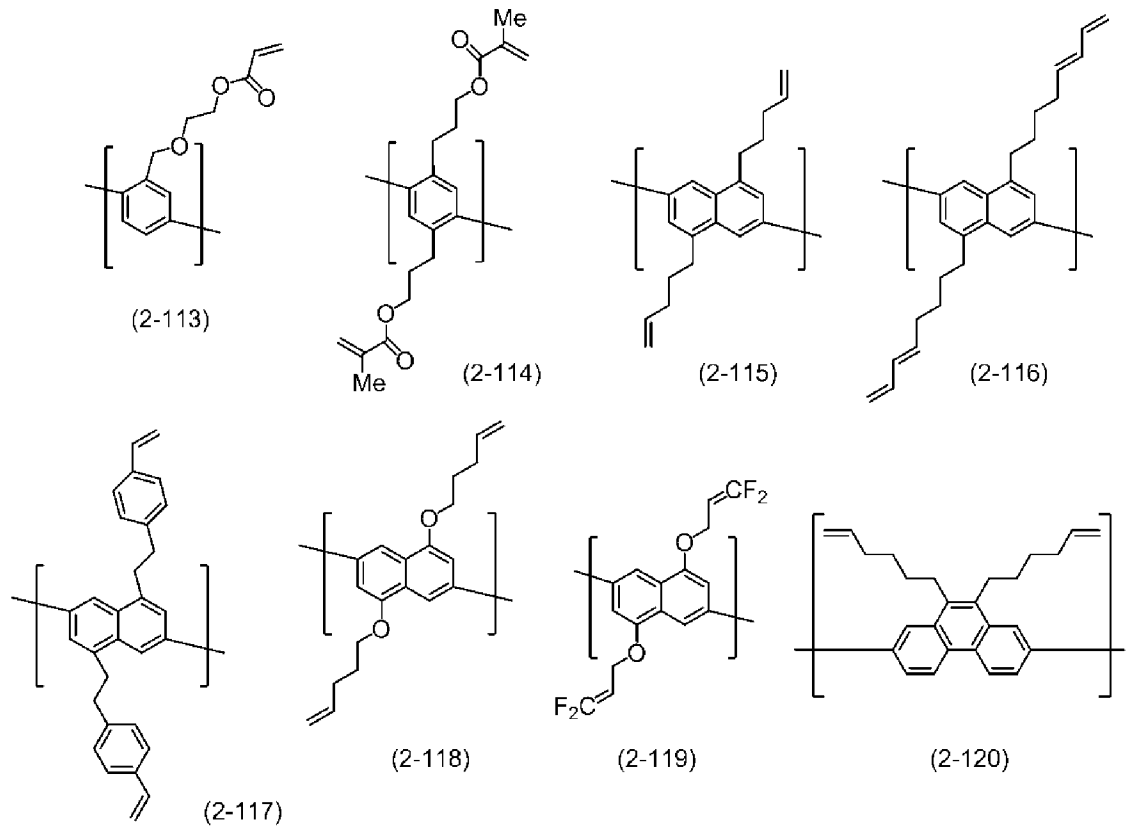
01)、式(2-104)、式(2-111)、式(2-112)、式(2-120)～式(2-129)または式(2-132)～式(2-137)で表される構成単位であり、より好ましくは、式(2-101)、式(2-104)、式(2-111)、式(2-121)、式(2-123)～式(2-127)または式(2-132)～式(2-136)で表される構成単位であり、更に好ましくは、式(2-101)、式(2-111)、式(2-121)、式(2-123)、式(2-126)、式(2-127)または式(2-132)～式(2-136)で表される構成単位である。

[0110] [化30]

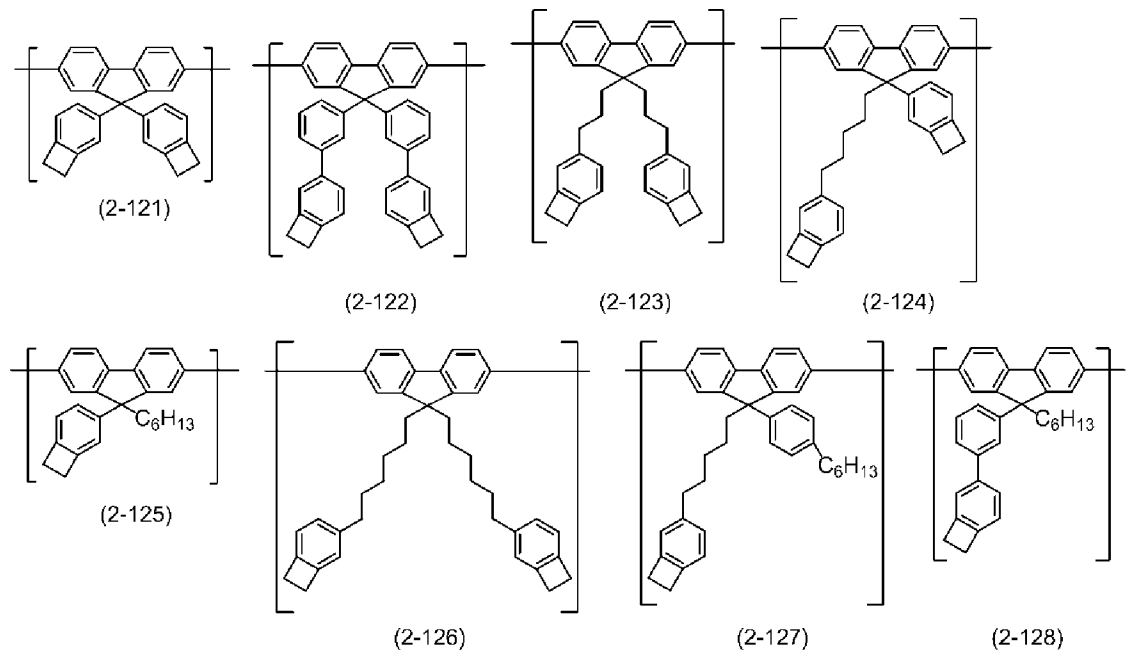


[0111]

[化31]

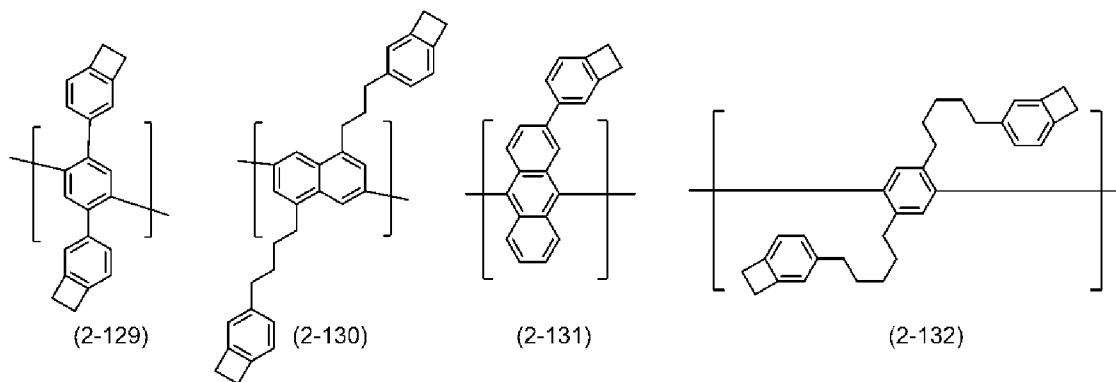


[0112] [化32]

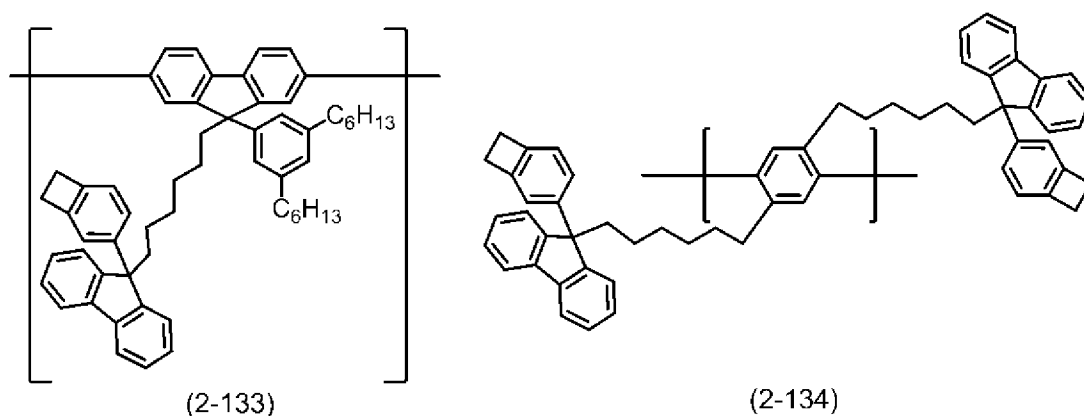


[0113]

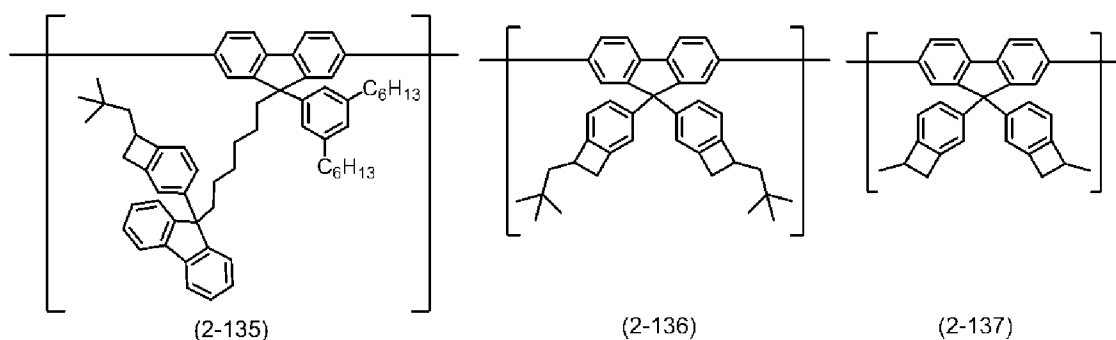
[化33]



[0114] [化34]



[0115] [化35]



[0116] 式(2)で表される構成単位は、高分子化合物中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

[0117] [式(2')]で表される構成単位]

[0118] mBは、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

[0119] mは、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、2であることが好

ましい。

[0120] c は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、0であることが好ましい。

[0121] $A r^3$ は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率が優れるので、芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0122] $A r^3$ で表される芳香族炭化水素基の m 個の置換基を除いたアリーレン基部分の定義や例は、後述の式(X)における $A r^{X2}$ で表されるアリーレン基の定義や例と同じである。

[0123] $A r^3$ で表される少なくとも1種の芳香族炭化水素環と少なくとも1種の複素環が直接結合した基の m 個の置換基を除いた2価の基の定義や例は、後述の式(X)における $A r^{X2}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基の定義や例と同じである。

[0124] $A r^2$ および $A r^4$ は、本発明の高分子化合物の製造がより容易になるので、アリーレン基であることが好ましい。

[0125] $A r^2$ および $A r^4$ で表されるアリーレン基の定義や例は、後述の式(X)における $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ で表されるアリーレン基の定義や例と同じである。

[0126] $A r^2$ および $A r^4$ で表される2価の複素環基の定義や例は、後述の式(X)における $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ で表される2価の複素環基の定義や例と同じである。

[0127] $A r^2$ 、 $A r^3$ および $A r^4$ で表される基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、1価の複素環基およびシアノ基が挙げられる。

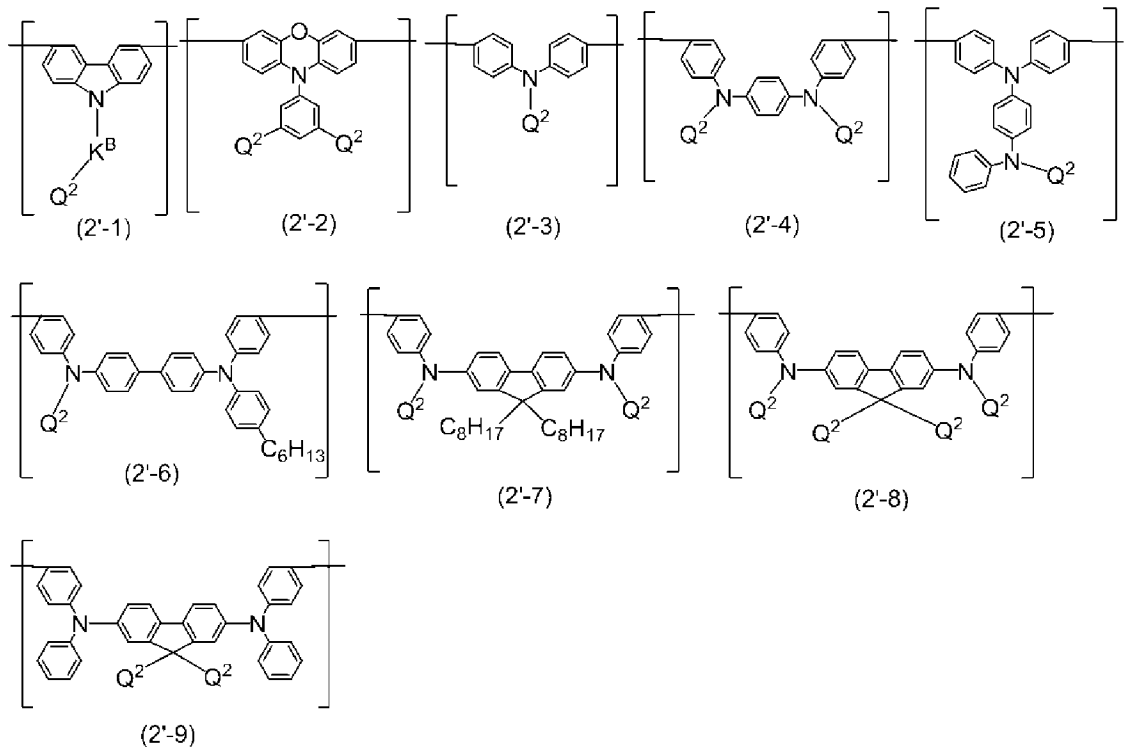
[0128] K^B で表されるアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基の定義や例は、それぞれ、 K^A で表されるアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基の定義や例と同じである。

- [0129] K^B は、本発明の高分子化合物の架橋性がより高くなるので、フェニレン基またはメチレン基であることが好ましい。
- [0130] Q^2 は、本発明の高分子化合物の合成が容易となるため、架橋基A群から選ばれる架橋基、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であることが好ましく、架橋基A群から選ばれる架橋基、水素原子、アルキル基またはアリアル基であることがより好ましく、架橋基A群から選ばれる架橋基、水素原子またはアルキル基であることがさらに好ましく、これらの基は置換基を有していてもよい。但し、少なくとも1つの Q^2 は、架橋基A群から選ばれる架橋基である。
- [0131] Q^2 で表される架橋基は、本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、上記架橋基A群から選ばれる架橋基の中でも、好ましくは、式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される架橋基であり、より好ましくは、式(XL-1)または(XL-17)で表される架橋基である。
- [0132] Q^2 で表される架橋基(すなわち、上記架橋基A群から選ばれる架橋基)は置換基を有していてもよい。 Q^2 で表される架橋基が有していてもよい置換基は、本発明の高分子化合物の合成が容易になるので、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、より好ましくはアルキル基である。
- [0133] Q^2 が式(XL-17)で表される架橋基が置換基を有する場合、式(XL-17)で表される架橋基としては、本発明の高分子化合物の架橋性が優れるので、式(XL-17')で表される架橋基であることが好ましい。
- [0134] Q^2 が式(XL-17')で表される架橋基である場合の例および好ましい範囲は、 Q^1 が式(XL-17')で表される架橋基である場合の例および好ましい範囲と同じである。
- [0135] 式(2')で表される構成単位は、本発明の高分子化合物の安定性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは2~90モル%であり、より好ましくは2~70モル%であり、更に好ましく

は3～50モル%である。

[0136] 式(2')で表される構成単位としては、例えば、式(2'-1)～式(2'-9)で表される構成単位が挙げられ、式(2'-1)～式(2'-9)で表される構成単位は置換基を有していてもよい。本発明の高分子化合物の架橋性がより優れるので、好ましくは、式(2'-3)または式(2'-9)で表される構成単位である。

[0137] [化36]

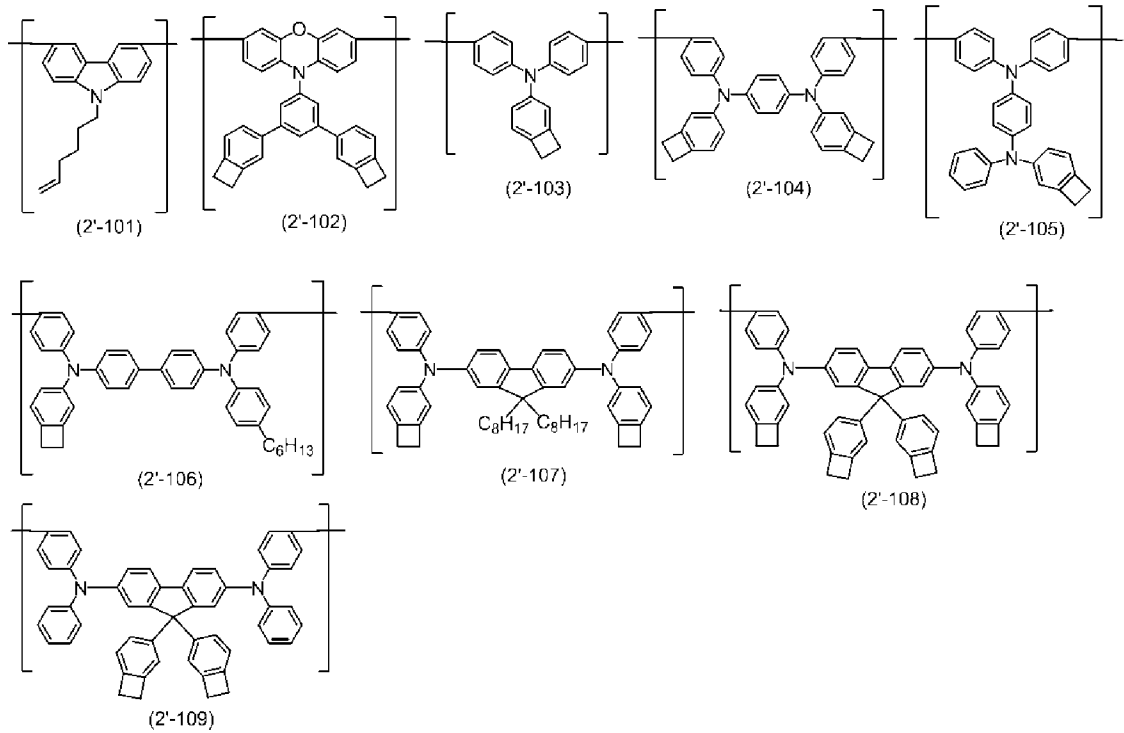


[式中、 Q^2 および K^B は、前記と同じ意味を表す。 Q^2 が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0138] 式(2')で表される構成単位的具体例としては、例えば、式(2'-101)～式(2'-109)で表される構成単位が挙げられる。

[0139]

[化37]



[0140] 式(2')で表される構成単位は、高分子化合物中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

[0141] [その他の構成単位]

本発明の高分子化合物は、正孔輸送性が優れるので、更に、式(X)で表される構成単位を含むことが好ましい。

[0142] a^{X1} は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、好ましくは2以下の整数であり、より好ましくは1である。

[0143] a^{X2} は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、好ましくは2以下の整数であり、より好ましくは0である。

[0144] R^{X1} 、 R^{X2} および R^{X3} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0145] $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ で表されるアリーレン基は、より好ましくは式(A-1)または式(A-9)で表される基であり、更に好ましくは式(A-1)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0146] $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ で表される2価の複素環基は、より好ましくは式(AA-1)、式(AA-2)または式(AA-7)～式(AA-26)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0147] $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ は、好ましくは置換基を有していてもよいアリーレン基である。

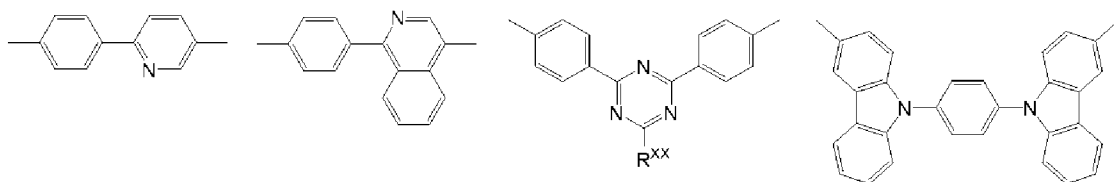
[0148] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表されるアリーレン基は、より好ましくは式(A-1)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-9)～式(A-11)または式(A-19)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0149] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表される2価の複素環基のより好ましい範囲は、 $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ で表される2価の複素環基のより好ましい範囲と同じである。

[0150] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基における、アリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲は、それぞれ、 $A r^{X1}$ および $A r^{X3}$ で表されるアリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲と同じである。

[0151] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基としては、例えば、下記式で表される基が挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。

[0152] [化38]



[式中、 R^{XX} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリーール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

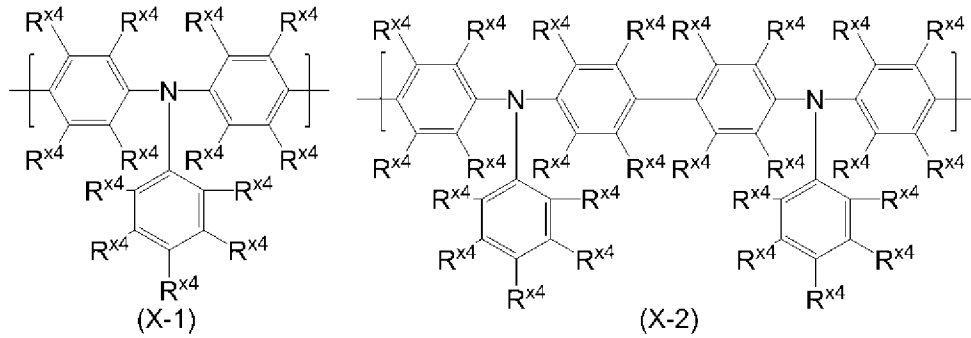
[0153] R^{XX} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリーール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0154] $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ は、好ましくは置換基を有していてもよいアリーレン基である。

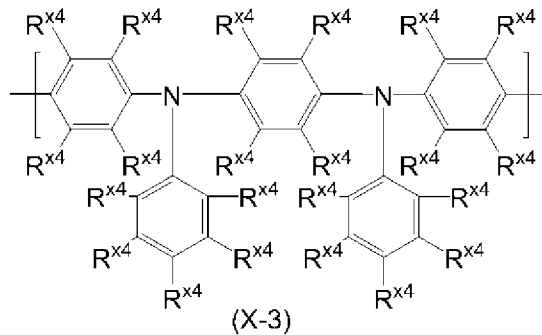
[0155] $A r^{x1} \sim A r^{x4}$ および $R^{x1} \sim R^{x3}$ で表される基が有してもよい置換基としては、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリアル基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

[0156] 式(X)で表される構成単位としては、好ましくは式(X-1)~(X-7)で表される構成単位であり、より好ましくは式(X-3)~(X-7)で表される構成単位であり、更に好ましくは式(X-3)~(X-6)で表される構成単位である。

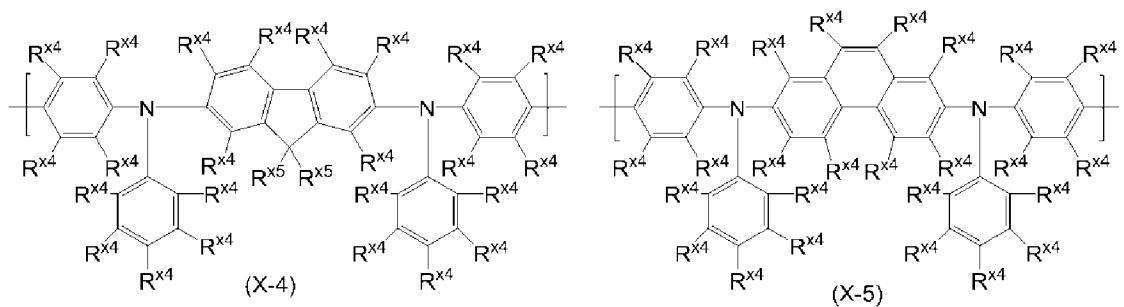
[0157] [化39]



[0158] [化40]

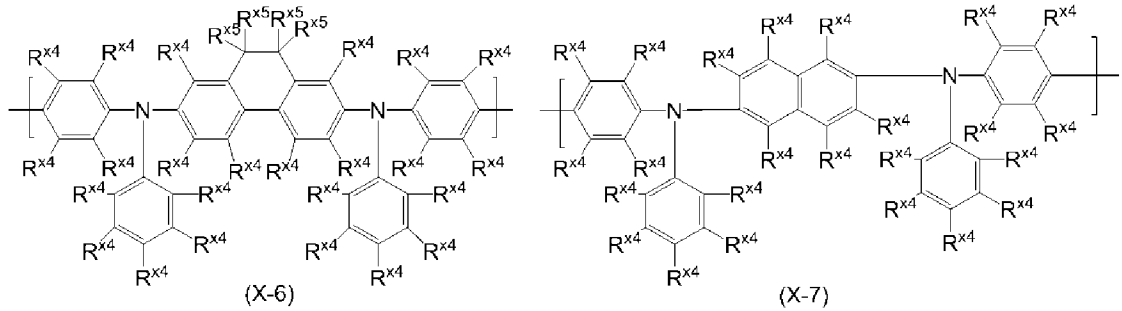


[0159] [化41]



[0160]

[化42]

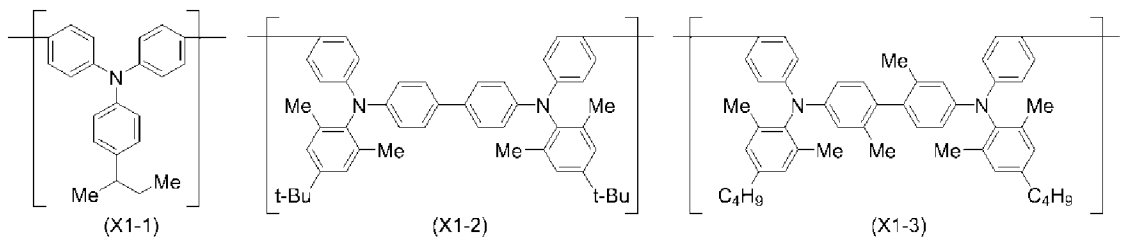


[式中、R^{x4}およびR^{x5}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、1価の複素環基またはシアノ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{x4}は、同一でも異なってもよい。複数存在するR^{x5}は、同一でも異なってもよく、隣接するR^{x5}同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[0161] 式(X)で表される構成単位は、正孔輸送性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.1～90モル%であり、より好ましくは1～70モル%であり、更に好ましくは5～50モル%である。

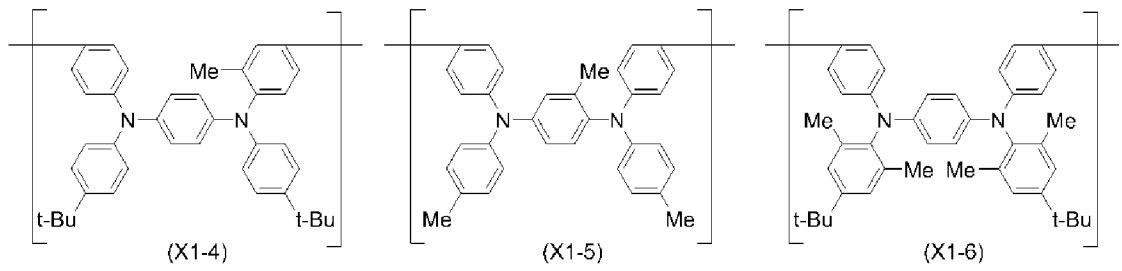
[0162] 式(X)で表される構成単位としては、例えば、式(X1-1)～(X1-19)で表される構成単位が挙げられ、好ましくは式(X1-6)～(X1-14)で表される構成単位である。

[0163] [化43]

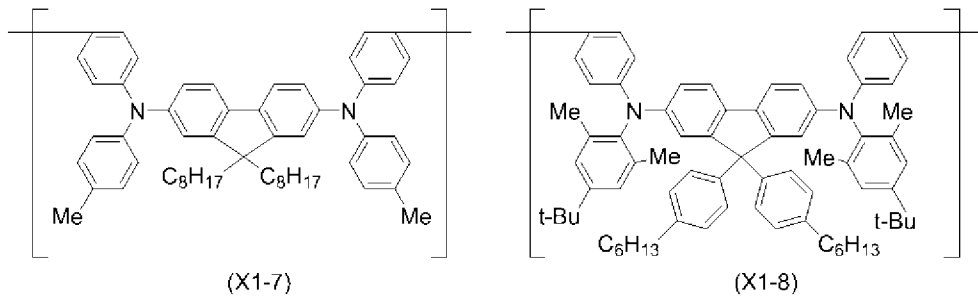


[0164]

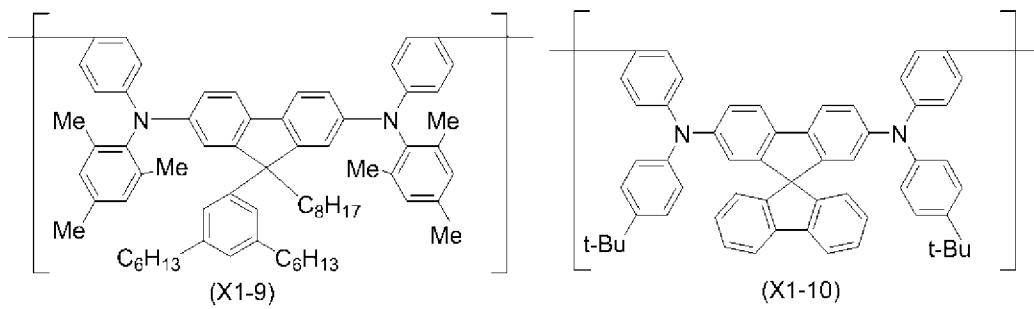
[化44]



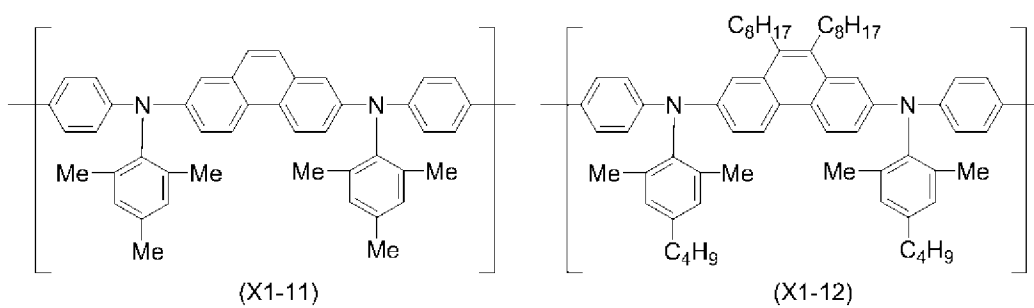
[0165] [化45]



[0166] [化46]

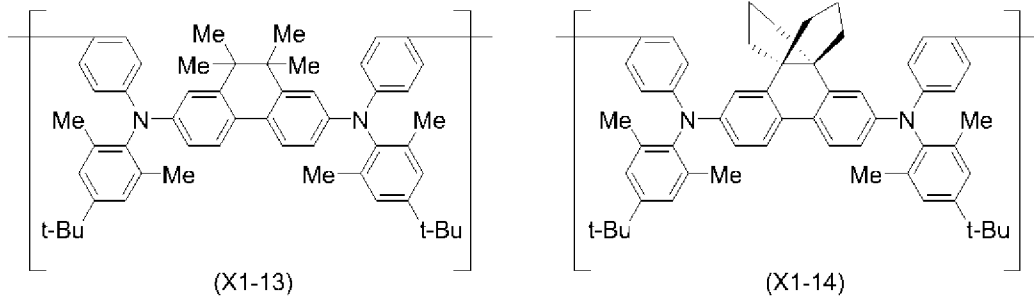


[0167] [化47]

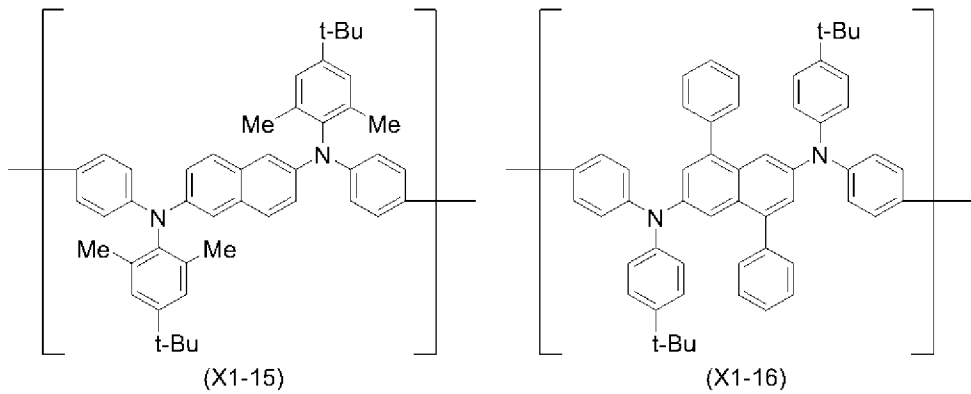


[0168]

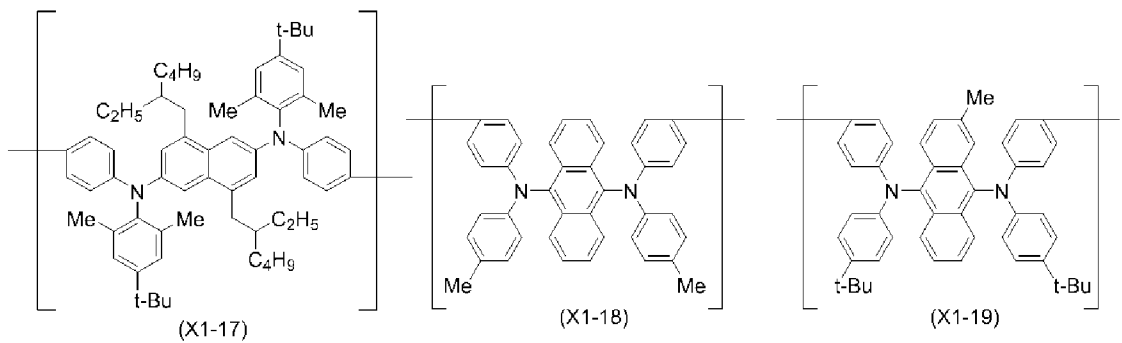
[化48]



[0169] [化49]



[0170] [化50]



[0171] 本発明の高分子化合物において、式(X)で表される構成単位は、1種のみ含まれていても、2種以上含まれていてもよい。

[0172] 本発明の高分子化合物は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、更に、式(Y)で表される構成単位を含むことが好ましい。

[0173] 本発明の高分子化合物は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の発光効率がより優れるので、更に、式(X)で表される構成単位および式(Y)で表

される構成単位を含むことが好ましい。

[0174] $A r^{Y1}$ で表されるアリーレン基は、より好ましくは式(A-1)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-9)～式(A-11)、式(A-13)または式(A-19)で表される基であり、更に好ましくは式(A-1)、式(A-7)、式(A-9)または式(A-19)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0175] $A r^{Y1}$ で表される2価の複素環基は、より好ましくは式(AA-4)、式(AA-10)、式(AA-13)、式(AA-15)、式(AA-18)または式(AA-20)で表される基であり、更に好ましくは式(AA-4)、式(AA-10)、式(AA-18)または式(AA-20)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0176] $A r^{Y1}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基における、アリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲は、それぞれ、前述の $A r^{Y1}$ で表されるアリーレン基および2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲と同様である。

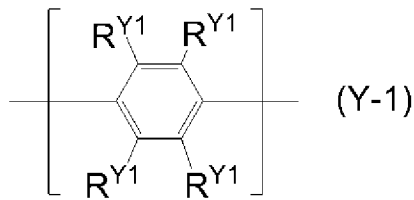
[0177] $A r^{Y1}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基としては、式(X)の $A r^{X2}$ および $A r^{X4}$ で表される少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基と同様のものが挙げられる。

[0178] $A r^{Y1}$ で表される基が有してもよい置換基は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

[0179] 式(Y)で表される構成単位としては、例えば、式(Y-1)～(Y-7)で表される構成単位が挙げられ、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の輝度寿命の観点からは、好ましくは式(Y-1)または(Y-2)で表される構成単位であり、電子輸送性の観点からは、好ましくは式(Y-3)または(Y-4)で表される構成単位であり、正孔輸送性の観点からは、好ましくは式(Y-5)～(Y-7)で表される構成単位である。

[0180]

[化51]

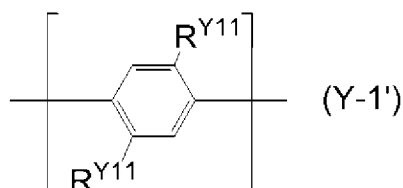


[式中、 $\text{R}^{\text{Y}1}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する $\text{R}^{\text{Y}1}$ は、同一でも異なってもよく、隣接する $\text{R}^{\text{Y}1}$ 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[0181] $\text{R}^{\text{Y}1}$ は、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0182] 式(Y-1)で表される構成単位は、好ましくは、式(Y-1')で表される構成単位である。

[0183] [化52]

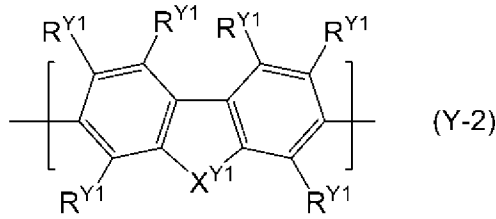


[式中、 $\text{R}^{\text{Y}11}$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する $\text{R}^{\text{Y}11}$ は、同一でも異なってもよい。]

[0184] $\text{R}^{\text{Y}11}$ は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、より好ましくは、アルキル基またはシクロアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0185]

[化53]



[式中、 R^{Y1} は前記と同じ意味を表す。 X^{Y1} は、 $-C(R^{Y2})_2-$ 、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ または $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基を表す。 R^{Y2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y2} は、同一でも異なってもよく、 R^{Y2} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

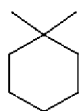
[0186] R^{Y2} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0187] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基中の2個の R^{Y2} の組み合わせは、好ましくは双方がアルキル基もしくはシクロアルキル基、双方がアリール基、双方が1価の複素環基、または、一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基もしくは1価の複素環基であり、より好ましくは一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。2個存在する R^{Y2} は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよく、 R^{Y2} が環を形成する場合、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基としては、好ましくは式(Y-A1)~(Y-A5)で表される基であり、より好ましくは式(Y-A4)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

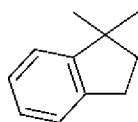
[0188] [化54]



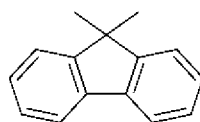
(Y-A1)



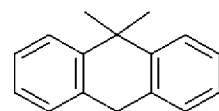
(Y-A2)



(Y-A3)



(Y-A4)

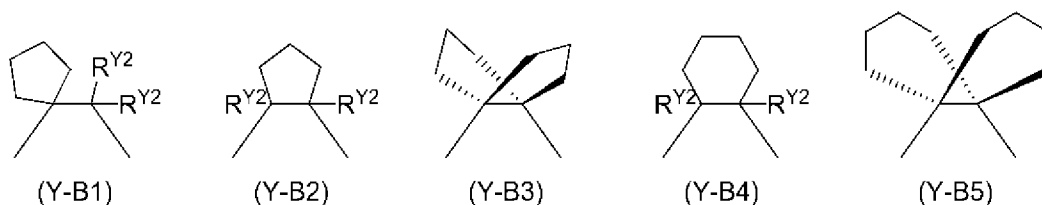


(Y-A5)

[0189] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ で表される基中の2個の R^{Y2} の組み合わせは、好ましくは双方がアルキル基もしくはシクロアルキル基、または、一方がアルキル基もしくはシクロアルキル基で他方がアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0190] X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基中の4個の R^{Y2} は、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基またはシクロアルキル基である。複数ある R^{Y2} は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよく、 R^{Y2} が環を形成する場合、 $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基は、好ましくは式(Y-B1)~(Y-B5)で表される基であり、より好ましくは式(Y-B3)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

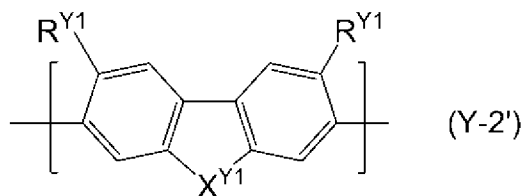
[0191] [化55]



[式中、 R^{Y2} は前記と同じ意味を表す。]

[0192] 式(Y-2)で表される構成単位は、式(Y-2')で表される構成単位であることが好ましい。

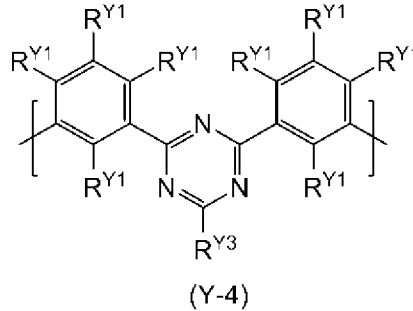
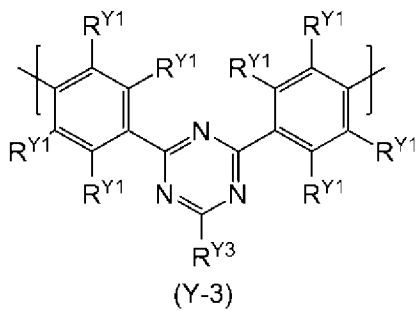
[0193] [化56]



[式中、 R^{Y1} および X^{Y1} は前記と同じ意味を表す。]

[0194]

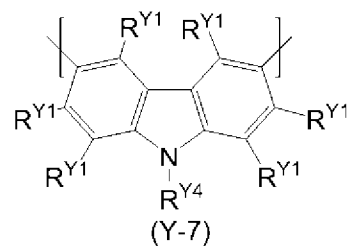
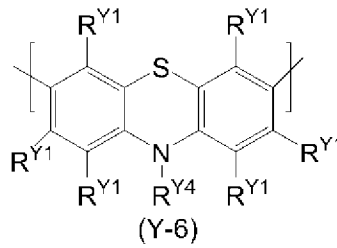
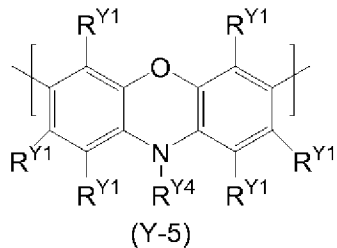
[化57]



[式中、R^{Y1}は前記と同じ意味を表す。R^{Y3}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0195] R^{Y3}は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0196] [化58]



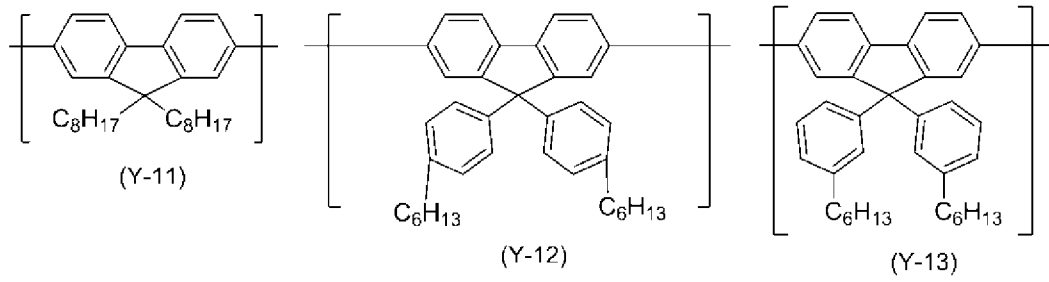
[式中、R^{Y1}は前記を同じ意味を表す。R^{Y4}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[0197] R^{Y4}は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

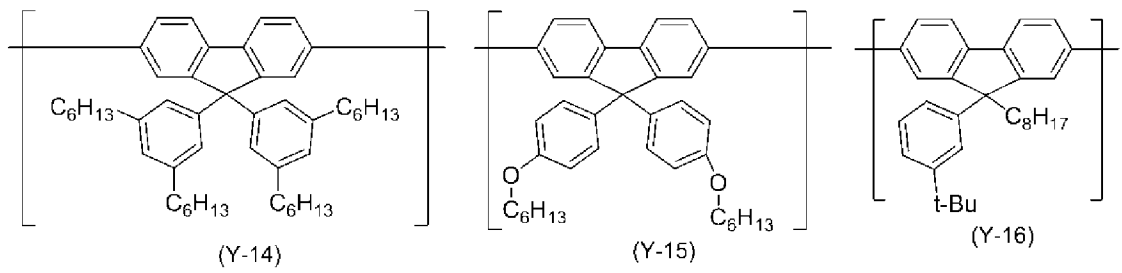
[0198] 式(Y)で表される構成単位としては、例えば、式(Y-11)~(Y-55)で表される構成単位が挙げられる。

[0199]

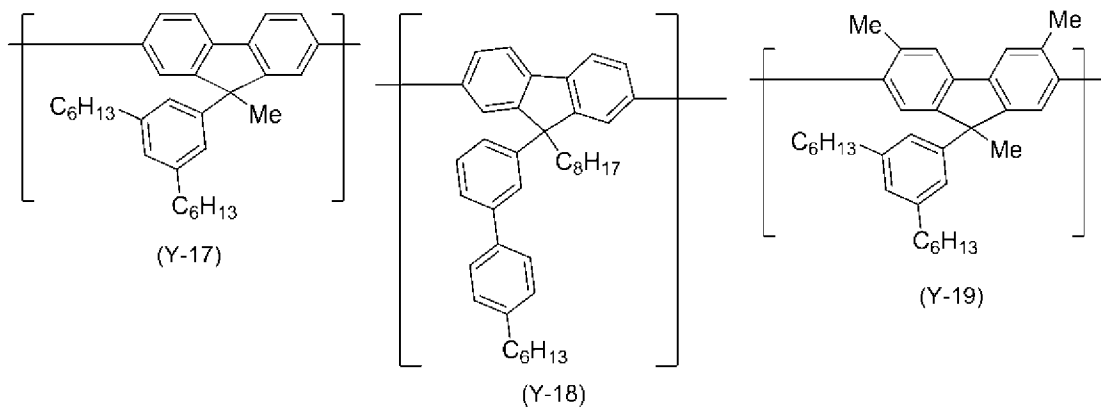
[化59]



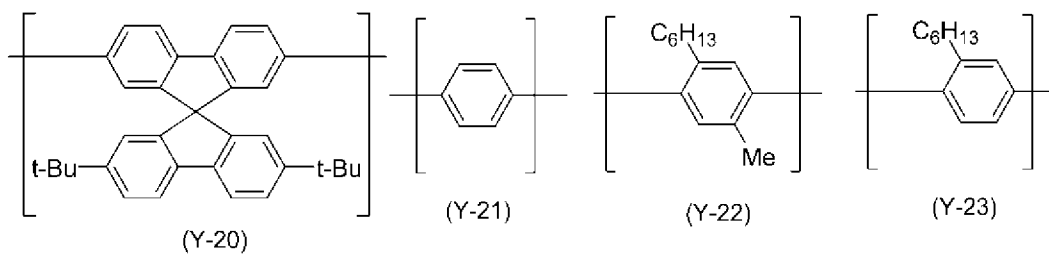
[0200] [化60]



[0201] [化61]

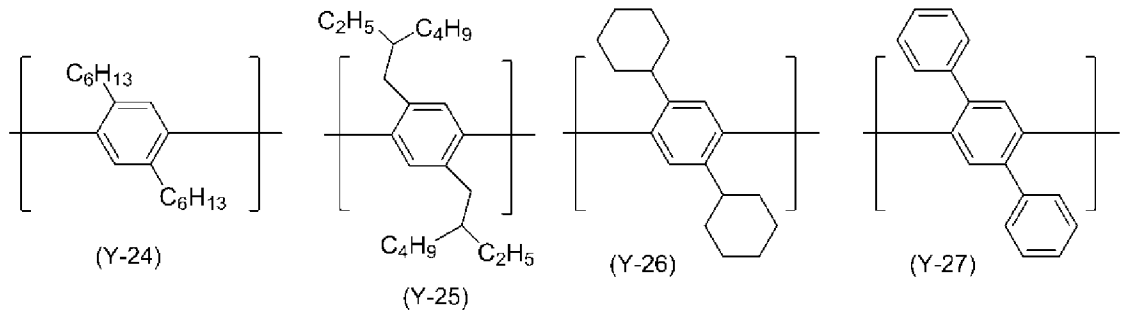


[0202] [化62]

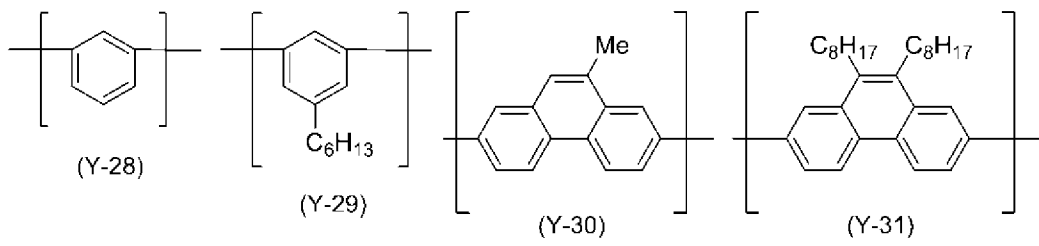


[0203]

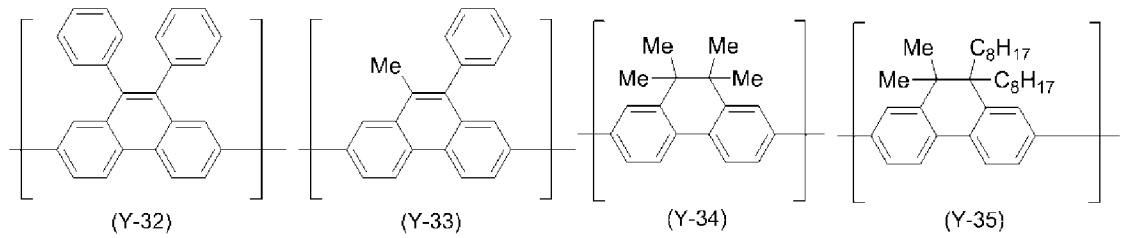
[化63]



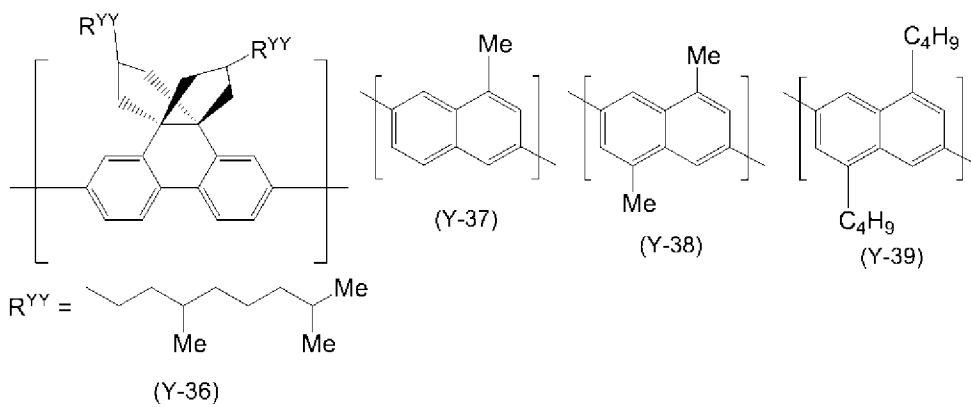
[0204] [化64]



[0205] [化65]

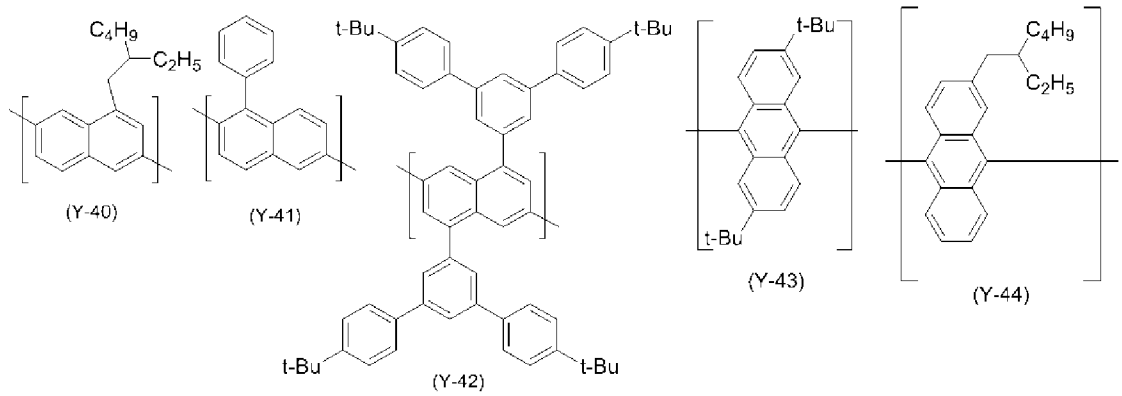


[0206] [化66]

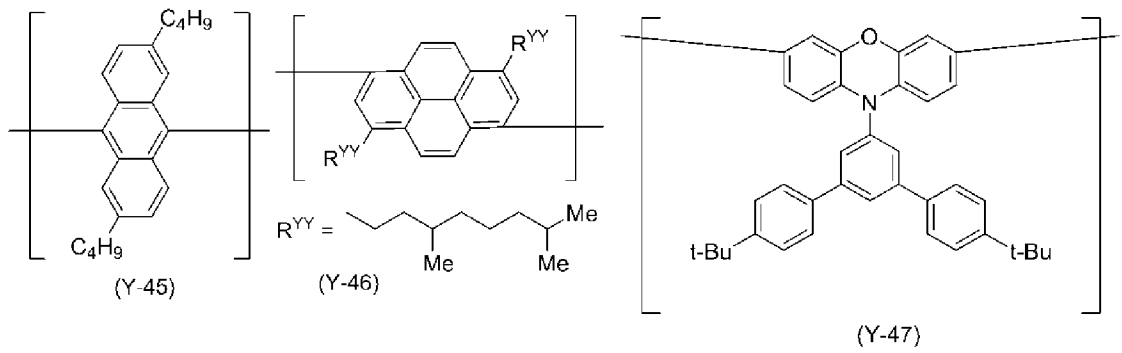


[0207]

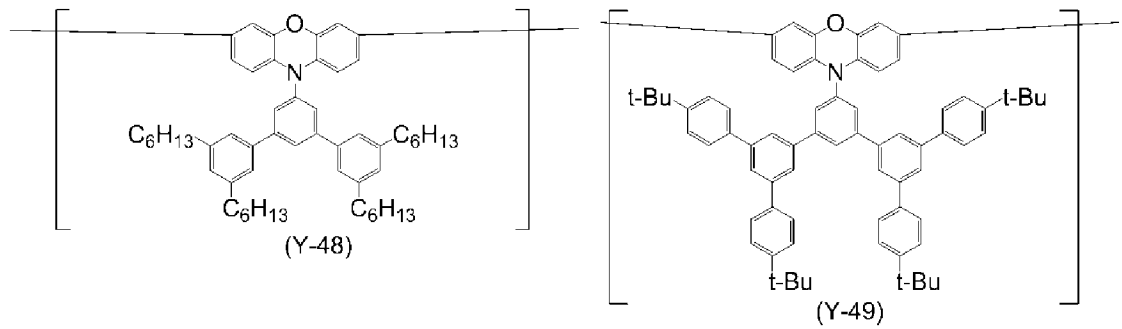
[化67]



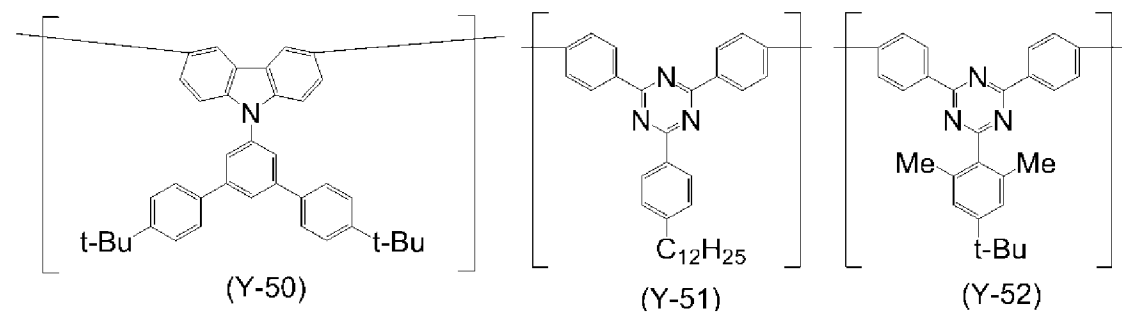
[0208] [化68]



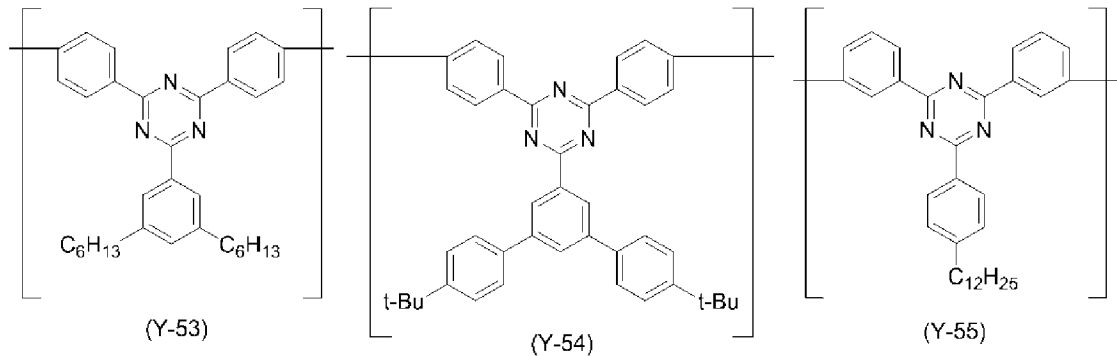
[0209] [化69]



[0210] [化70]



[0211] [化71]



[0212] 式(Y)で表される構成単位であって、 Ar^{Y1} がアリーレン基である構成単位は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の輝度寿命が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.5~80モル%であり、より好ましくは30~60モル%である。

[0213] 式(Y)で表される構成単位であって、 Ar^{Y1} が2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基である構成単位は、本発明の高分子化合物を用いた発光素子の電荷輸送性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.5~30モル%であり、より好ましくは3~40モル%である。

[0214] 式(Y)で表される構成単位は、高分子化合物中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

[0215] 本発明の高分子化合物としては、例えば、表5に示す高分子化合物P-1~P-9が挙げられる。ここで、「その他の構成単位」とは、式(2)、式(2')、式(X)および式(Y)で表される構成単位以外の構成単位を意味する。なお、高分子化合物P-1~P-9は、少なくとも1つの式(1)で表される末端構成単位を含む。

[0216]

[表5]

高分子化合物	末端構成単位以外の構成単位とのモル比				
	式(2)	式(2')	式(X)	式(Y)	その他
	q	r	s	t	u
P-1	0.1 ~99.9	0	0.1 ~99.9	0	0 ~30
P-2	0	0.1 ~99.9	0.1 ~99.9	0	0 ~30
P-3	0.1 ~99.8	0.1 ~99.8	0.1 ~99.8	0	0 ~30
P-4	0.1 ~99.9	0	0	0.1 ~99.9	0 ~30
P-5	0	0.1 ~99.9	0	0.1 ~99.9	0 ~30
P-6	0.1 ~99.8	0.1 ~99.8	0	0.1 ~99.8	0 ~30
P-7	0.1 ~99.8	0	0.1 ~99.8	0.1 ~99.8	0 ~30
P-8	0	0.1 ~99.8	0.1 ~99.8	0.1 ~99.8	0 ~30
P-9	0.1 ~99.7	0.1 ~99.7	0.1 ~99.7	0.1 ~99.7	0 ~30

[表中、q、r、s、tおよびuは、各構成単位のモル比率を表す。q + r + s + t + u = 100であり、かつ、 $70 \leq q + r + s + t \leq 100$ である。]

[0217] 高分子化合物P-1~P-9における、式(2)、式(2')、式(X)および式(Y)で表される構成単位の例および好ましい範囲は、上述のとおりである。

[0218] 本発明の高分子化合物は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよいし、その他の態様であってもよいが、複数種の原料モノマーを共重合してなる共重合体であることが好ましい。

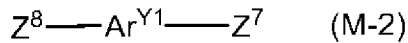
[0219] <高分子化合物の製造方法>

次に、本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

[0220] 本発明の高分子化合物は、

式(2M)で表される化合物および式(2'M)で表される化合物からな

[0223] [化73]



[式中、

a^{X1} 、 a^{X2} 、 $A r^{X1} \sim A r^{X4}$ 、 $R^{X1} \sim R^{X3}$ および $A r^{Y1}$ は、前記と同じ意味を表す。

$Z^5 \sim Z^8$ は、それぞれ独立に、置換基A群から選ばれる基または置換基B群から選ばれる基を表す。]

[0224] 例えば、 Z^7 および Z^8 が置換基A群から選ばれる基である場合、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 は、置換基B群から選ばれる基を選択する。

また、例えば、 Z^5 および Z^6 が置換基A群から選ばれる基である場合、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^7 および Z^8 は、置換基B群から選ばれる基を選択する。

[0225] 例えば、 Z^7 および Z^8 が置換基B群から選ばれる基である場合、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 は、置換基A群から選ばれる基を選択する。

また、例えば、 Z^5 および Z^6 が置換基B群から選ばれる基である場合、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^7 および Z^8 は、置換基A群から選ばれる基を選択する。

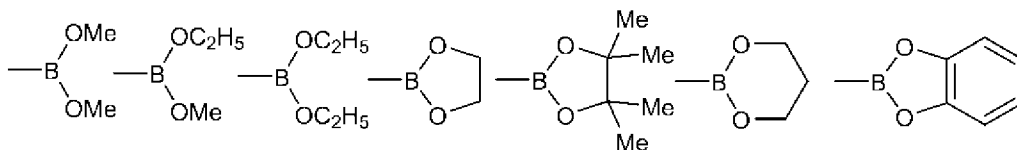
[0226] 式(1M)で表される化合物で末端封止する工程の前までに得られている高分子化合物に含まれる置換基A群から選ばれる基の含有量が、置換基B群からなる群から選ばれる基の含有量よりも多い場合、 Z^T は置換基B群からなる群から選ばれる基であることが好ましい。

式(1M)で表される化合物で末端封止する工程の前までに得られている高分子化合物に含まれる置換基B群から選ばれる基の含有量が、置換基A群からなる群から選ばれる基の含有量よりも多い場合、 Z^T は置換基A群からなる群から選ばれる基であることが好ましい。

[0227] <置換基B群>における $-B(OR^{C2})_2$ で表される基としては、下記式で表される基が例示される。

[0228]

[化74]



[0229] 置換基A群から選ばれる基を有する化合物と置換基B群から選ばれる基を有する化合物とは、公知のカップリング反応により縮合して、置換基A群から選ばれる基および置換基B群から選ばれる基と結合する炭素原子同士が結合する。

そのため、置換基A群から選ばれる基を2個有する化合物と、置換基B群から選ばれる基を2個有する化合物を公知のカップリング反応に供すれば、縮合重合により、これらの化合物の縮合重合体を得ることができる。

また、置換基A群から選ばれる基を2個有する化合物（末端封止する工程の前までに得られている高分子化合物）と、置換基B群から選ばれる基を1個有する化合物（式（1M）で表される化合物）を公知のカップリング反応に供すれば、縮合（末端封止）により、これらの化合物の縮合重合体を得ることができる。また、置換基A群から選ばれる基を1個有する化合物（式（1M）で表される化合物）と、置換基B群から選ばれる基を2個有する化合物（末端封止する工程の前までに得られている高分子化合物）を公知のカップリング反応に供すれば、縮合（末端封止）により、これらの化合物の縮合重合体を得ることができる。

[0230] 縮合重合および末端封止は、通常、触媒、塩基および溶媒の存在下で行なわれるが、必要に応じて、相間移動触媒を共存させて行ってもよい。

[0231] 触媒としては、例えば、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウム[テトラキス(トリフェニルホスフィン)]、[トリス(ジベンジリデンアセトン)]ジパラジウム、パラジウムアセテート等のパラジウム錯体、ニッケル[テトラキス(トリフェニルホスフィン)]、[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル、[ビス(1,4-シクロオクタジエン)]ニッケル

等のニッケル錯体等の遷移金属錯体；これらの遷移金属錯体が、更にトリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*tert*-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルホスフィノプロパン、ビピリジル等の配位子を有する錯体が挙げられる。触媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0232] 触媒の使用量は、原料モノマーの合計モル数（縮合重合に使用される原料モノマーと、末端封止に使用される原料モノマーとの合計モル数）に対する遷移金属の量として、通常、0.00001～3モル当量である。末端封止する工程の際、触媒を追加してもよい。

[0233] 塩基および相間移動触媒としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、リン酸三カリウム等の無機塩基；フッ化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の有機塩基；塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム等の相間移動触媒が挙げられる。塩基および相間移動触媒は、それぞれ、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0234] 塩基および相間移動触媒の使用量は、それぞれ、原料モノマーの合計モル数（縮合重合に使用される原料モノマーと、末端封止に使用される原料モノマーとの合計モル数）に対して、通常0.001～100モル当量である。末端封止する工程の際、塩基を追加してもよく、相間移動触媒を追加してもよい。

[0235] 溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサソラン、ジメトキシエタン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒、水が挙げられる。溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0236] 溶媒の使用量は、通常、原料モノマーの合計100重量部（縮合重合に使用される原料モノマーと、末端封止に使用される原料モノマーとの合計100重量部）に対して、10～100000重量部である。末端封止する工程の際、溶媒を追加してもよい。

[0237] 縮合重合および末端封止の反応温度は、通常-100～200℃である。縮合重合

および末端封止の反応時間は、通常1時間以上である。

[0238] 重合反応の後処理（縮合重合および末端封止の後の処理）は、公知の方法、例えば、分液により水溶性不純物を除去する方法、メタノール等の低級アルコールに重合反応後の反応液を加えて、析出させた沈殿を濾過した後、乾燥させる方法等を単独、または組み合わせて行う。高分子化合物の純度が低い場合、例えば、再結晶、再沈殿、ソックスレー抽出器による連続抽出、カラムクロマトグラフィー等の通常の方法にて精製することができる。

[0239] 式(1M)で表される化合物は、例えば、「Macromolecular Chemistry and Physics (1999), 200(4), 683-692.」、「Advanced Synthesis&Catalysis (2014), 356, (4), 765-769.」、「Journal of the American Chemical Society (2014), 136, (6), 2546-2554.」、「Organic&Biomolecular Chemistry (2014), 12, (7), 1124-1134.」、「Tetrahedron (1965), 21, (2), 245-254 .」に記載の方法に従い合成することができる。

[0240] <組成物>

本発明の組成物は、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤および溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料と、本発明の高分子化合物とを含有する。

[0241] 本発明の高分子化合物および溶媒を含有する組成物（以下、「インク」ということがある。）は、インクジェットプリント法、ノズルプリント法等の印刷法を用いた発光素子の作製に好適である。

[0242] インクの粘度は、印刷法の種類によって調整すればよいが、インクジェットプリント法等の溶液が吐出装置を経由する印刷法に適用する場合には、吐出時の目づまりと飛行曲がりを防止するために、好ましくは25℃において1~20mPa・sである。

[0243] インクに含まれる溶媒は、該インク中の固形分を溶解または均一に分散できる溶媒が好ましい。溶媒としては、例えば、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、4-メチルアニソール等のエ

ーテル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、n-ヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ドデカン、ビスクロヘキシル等の脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル、酢酸フェニル等のエステル系溶媒；エチレングリコール、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコール系溶媒；イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が挙げられる。溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0244] インクにおいて、溶媒の配合量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、1000~100000重量部であり、好ましくは2000~20000重量部である。

[0245] [正孔輸送材料]

正孔輸送材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類され、高分子化合物が好ましく、架橋基を有する高分子化合物がより好ましい。

[0246] 高分子化合物としては、例えば、ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体；側鎖または主鎖に芳香族アミン構造を有するポリアリーレンおよびその誘導体が挙げられる。高分子化合物は、電子受容性部位が結合された化合物でもよい。電子受容性部位としては、例えば、フラーレン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロフルオレノン等が挙げられ、好ましくはフラーレンである。

[0247] 本発明の組成物において、正孔輸送材料の配合量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、1~400重量部であり、好ましくは5~150重量部である。

[0248] 正孔輸送材料は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0249] [電子輸送材料]

電子輸送材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。電子輸送材料は、架橋基を有していてもよい。

[0250] 低分子化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンを配位子とする金属錯体、オキサジアゾール、アントラキノジメタン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、テトラシアノアントラキノジメタン、フルオレノン、ジフェニルジシアノエチレン、および、ジフェノキノン、並びに、これらの誘導体が挙げられる。

[0251] 高分子化合物としては、例えば、ポリフェニレン、ポリフルオレン、および、これらの誘導体が挙げられる。高分子化合物は、金属でドーピングされていてもよい。

[0252] 本発明の組成物において、電子輸送材料の配合量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、1～400重量部であり、好ましくは5～150重量部である。

[0253] 電子輸送材料は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0254] [正孔注入材料および電子注入材料]

正孔注入材料および電子注入材料は、各々、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。正孔注入材料および電子注入材料は、架橋基を有していてもよい。

[0255] 低分子化合物としては、例えば、銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン；カーボン；モリブデン、タングステン等の金属酸化物；フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、フッ化カリウム等の金属フッ化物が挙げられる。

[0256] 高分子化合物としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリキノリン、および、ポリキノキサリン、並びに、これらの誘導体；芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体等の導電性高分子が挙げられる。

[0257] 本発明の組成物において、正孔注入材料および電子注入材料の配合量は、

各々、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、1～400重量部であり、好ましくは5～150重量部である。

[0258] 正孔注入材料および電子注入材料は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0259] [イオンドープ]

正孔注入材料または電子注入材料が導電性高分子を含む場合、導電性高分子の電気伝導度は、好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm} \sim 1 \times 10^3 \text{S/cm}$ である。導電性高分子の電気伝導度をかかえる範囲とするために、導電性高分子に適量のイオンをドープすることができる。

[0260] ドープするイオンの種類は、正孔注入材料であればアニオン、電子注入材料であればカチオンである。アニオンとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンが挙げられる。カチオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンが挙げられる。

[0261] ドープするイオンは、一種のみでも二種以上でもよい。

[0262] [発光材料]

発光材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。発光材料は、架橋基を有していてもよい。

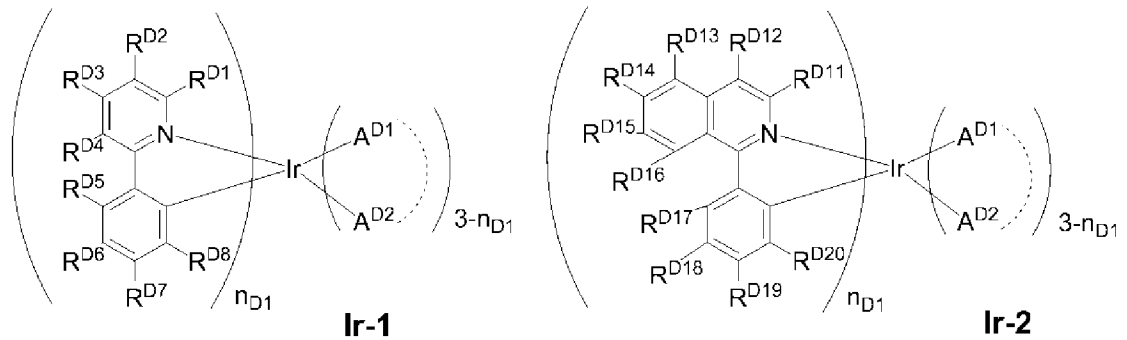
[0263] 低分子化合物としては、例えば、ナフタレンおよびその誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、並びに、イリジウム、白金またはユーロピウムを中心金属とする三重項発光錯体が挙げられる。

[0264] 高分子化合物としては、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、フルオレンジイル基、フェナントレンジイル基、ジヒドロフェナントレンジイル基、式(X)で表される基、カルバゾールジイル基、フェノキサジンジイル基、フェノチアジンジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基等を含む高分子化合物が挙げられる。

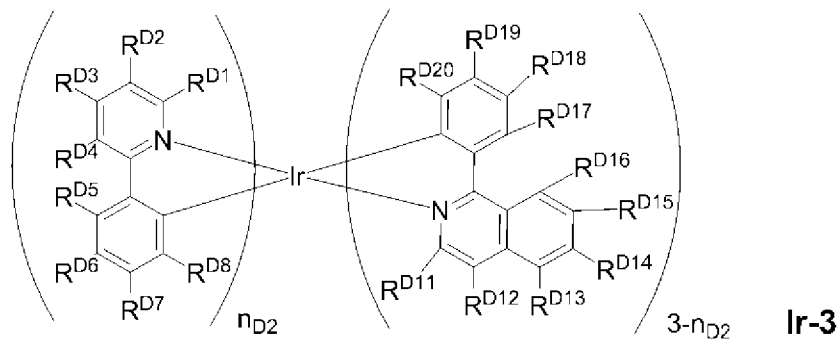
[0265] 発光材料は、低分子化合物および高分子化合物を含んでいてもよく、好ましくは、三重項発光錯体および高分子化合物を含む。

[0266] 三重項発光錯体としては、式Ir-1～Ir-5で表される金属錯体等のイリジウム錯体が好ましい。

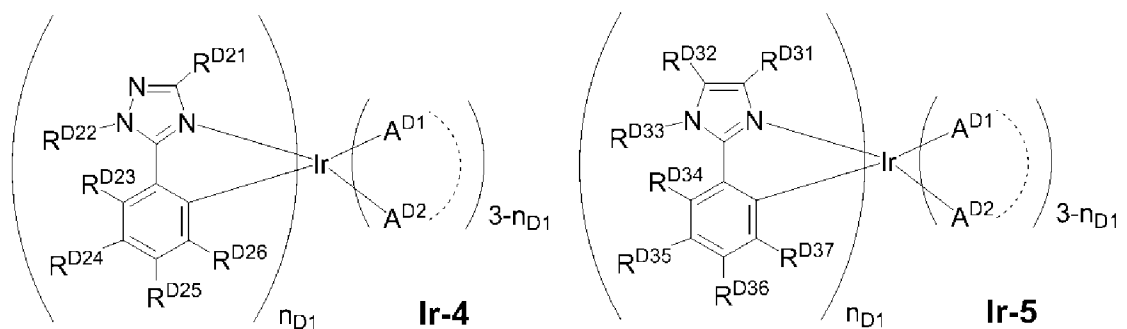
[0267] [化75]



[0268] [化76]



[0269] [化77]



[式中、

$R^{D1} \sim R^{D8}$ 、 $R^{D11} \sim R^{D20}$ 、 $R^{D21} \sim R^{D26}$ および $R^{D31} \sim R^{D37}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $R^{D1} \sim R^{D8}$ 、 $R^{D11} \sim R^{D20}$ 、 R

$R^{D21} \sim R^{D26}$ および $R^{D31} \sim R^{D37}$ が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

— A^{D1} — A^{D2} — は、アニオン性の2座配位子を表し、 A^{D1} および A^{D2} は、それぞれ独立に、イリジウム原子と結合する炭素原子、酸素原子または窒素原子を表し、これらの原子は環を構成する原子であってもよい。— A^{D1} — A^{D2} — が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

n_{D1} は、1、2または3を表し、 n_{D2} は、1または2を表す。]

[0270] 式Ir-1で表される金属錯体において、 $R^{D1} \sim R^{D8}$ の少なくとも1つは、好ましくは、式(D-A)で表される基である。

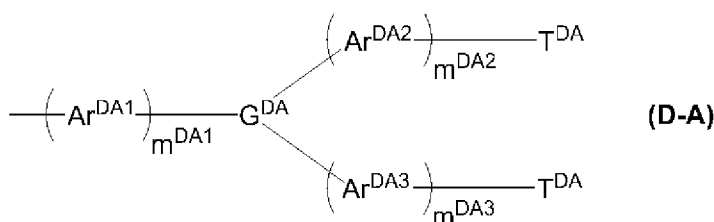
[0271] 式Ir-2で表される金属錯体において、好ましくは $R^{D11} \sim R^{D20}$ の少なくとも1つは式(D-A)で表される基である。

[0272] 式Ir-3で表される金属錯体において、好ましくは $R^{D1} \sim R^{D8}$ および $R^{D11} \sim R^{D20}$ の少なくとも1つは式(D-A)で表される基である。

[0273] 式Ir-4で表される金属錯体において、好ましくは $R^{D21} \sim R^{D26}$ の少なくとも1つは式(D-A)で表される基である。

[0274] 式Ir-5で表される金属錯体において、好ましくは $R^{D31} \sim R^{D37}$ の少なくとも1つは式(D-A)で表される基である。

[0275] [化78]



[式中、

m^{DA1} 、 m^{DA2} および m^{DA3} は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

G^{DA} は、窒素原子、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} および Ar^{DA3} は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2}

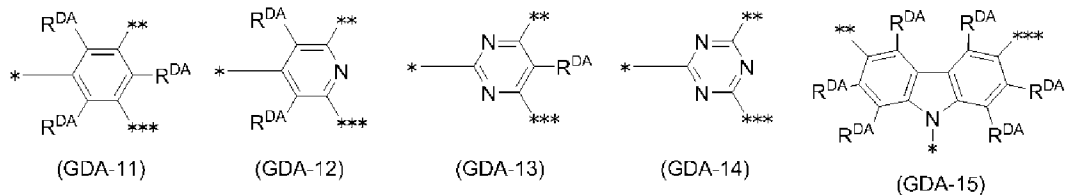
および $A r^{DA3}$ が複数ある場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基または 1 価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数ある T^{DA} は、同一でも異なってもよい。]

[0276] m^{DA1} 、 m^{DA2} および m^{DA3} は、通常 10 以下の整数であり、好ましくは 5 以下の整数であり、より好ましくは 0 または 1 である。 m^{DA1} 、 m^{DA2} および m^{DA3} は、同一の整数であることが好ましい。

[0277] G^{DA1} は、好ましくは式 (GDA-11) ~ (GDA-15) で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0278] [化79]



[式中、

*、** および *** は、各々、 $A r^{DA1}$ 、 $A r^{DA2}$ 、 $A r^{DA3}$ との結合を表す。

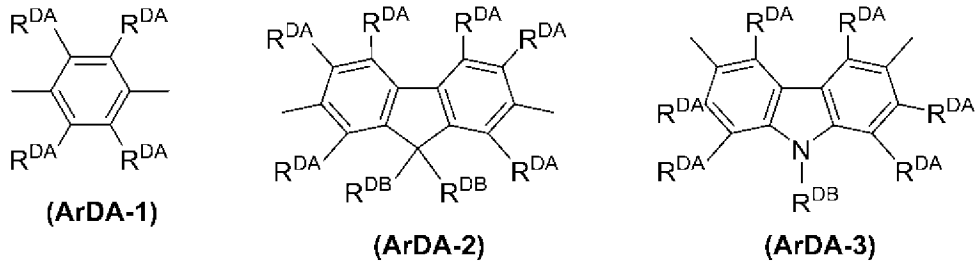
R^{DA} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または 1 価の複素環基を表し、これらの基は更に置換基を有していてもよい。 R^{DA} が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0279] R^{DA} は、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基またはシクロアルコキシ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

[0280] $A r^{DA1}$ 、 $A r^{DA2}$ および $A r^{DA3}$ は、好ましくは式 (ArDA-1) ~ (ArDA-3) で表される基である。

[0281]

[化80]



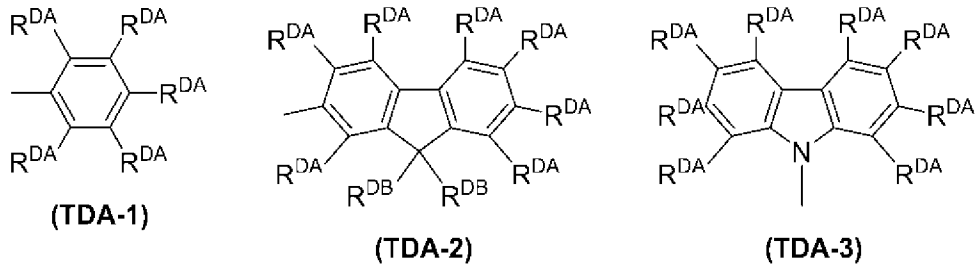
[式中、

R^{DA} は前記と同じ意味を表す。

R^{DB} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{DB} が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[0282] T^{DA} は、好ましくは式(TDA-1)~(TDA-3)で表される基である。

[0283] [化81]

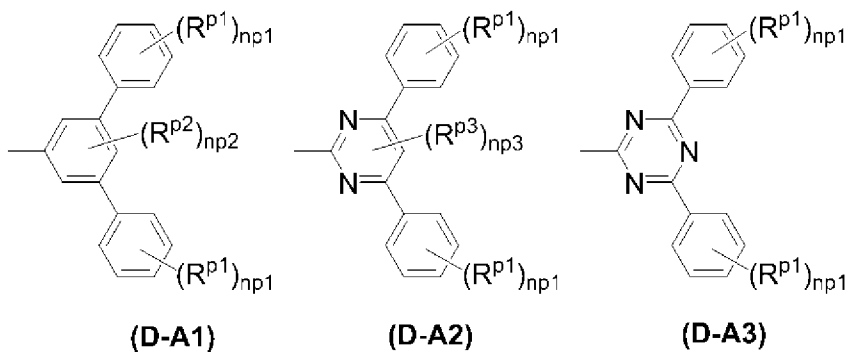


[式中、 R^{DA} および R^{DB} は前記と同じ意味を表す。]

[0284] 式(D-A)で表される基は、好ましくは式(D-A1)~(D-A3)で表される基である。

。

[0285] [化82]



[式中、

R^{p1} 、 R^{p2} および R^{p3} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基またはハロゲン原子を表す。 R^{p1} および R^{p2} が複数ある場合、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。

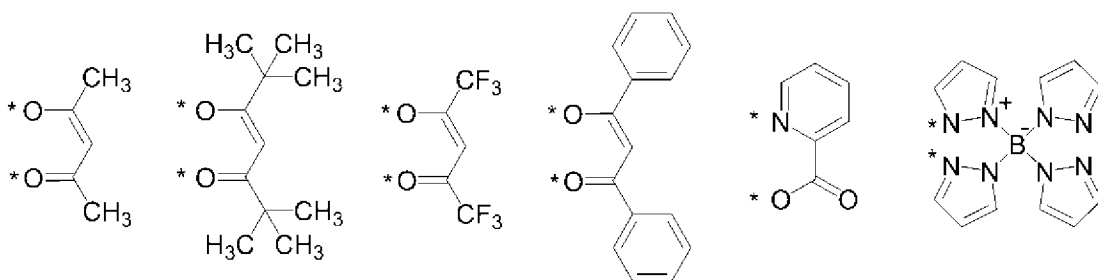
n_{p1} は、0～5の整数を表し、 n_{p2} は0～3の整数を表し、 n_{p3} は0または1を表す。複数ある n_{p1} は、同一でも異なってもよい。]

[0286] n_{p1} は、好ましくは0または1であり、より好ましくは1である。 n_{p2} は、好ましくは0または1であり、より好ましくは0である。 n_{p3} は好ましくは0である。

[0287] R^{p1} 、 R^{p2} および R^{p3} は、好ましくはアルキル基またはシクロアルキル基である。

[0288] $-A^{D1}-A^{D2}-$ で表されるアニオン性の2座配位子としては、例えば、下記式で表される配位子が挙げられる。

[0289] [化83]

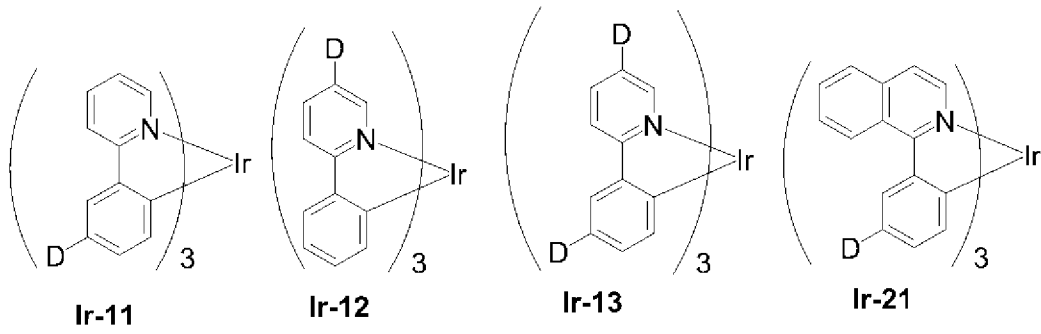


[式中、*は、Irと結合する部位を表す。]

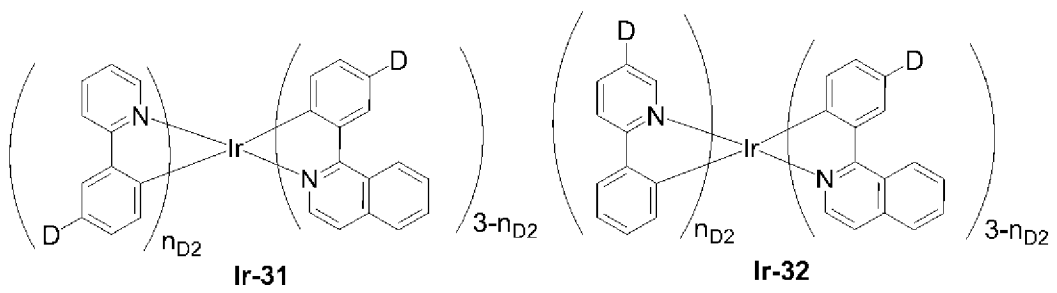
[0290] 式Ir-1で表される金属錯体としては、好ましくは式Ir-11～Ir-13で表される金属錯体である。式Ir-2で表される金属錯体としては、好ましくは式Ir-21で表される金属錯体である。式Ir-3で表される金属錯体としては、好ましくは式Ir-31～Ir-33で表される金属錯体である。式Ir-4で表される金属錯体としては、好ましくは式Ir-41～Ir-43で表されるイリジウム錯体である。式Ir-5で表される金属錯体としては、好ましくは式Ir-51～Ir-53で表されるイリジウム錯体である。

[0291]

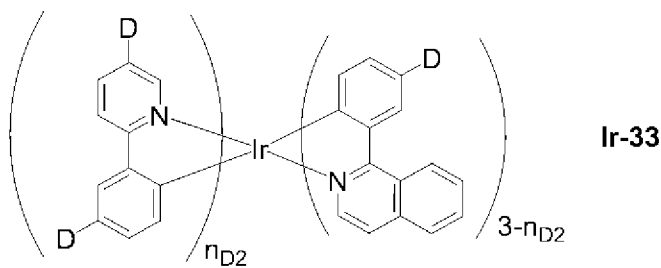
[化84]



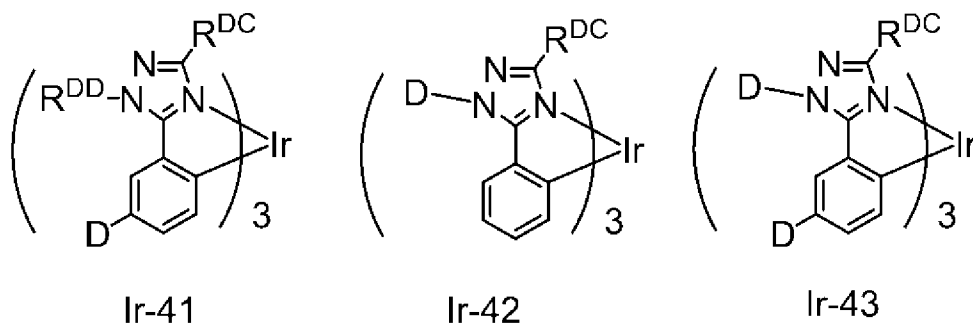
[0292] [化85]



[0293] [化86]

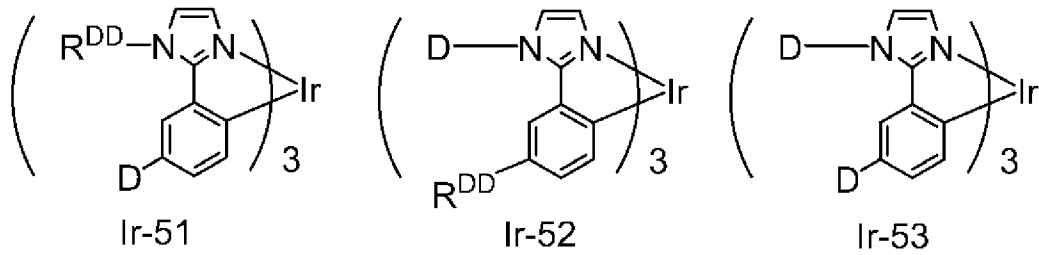


[0294] [化87]



[0295]

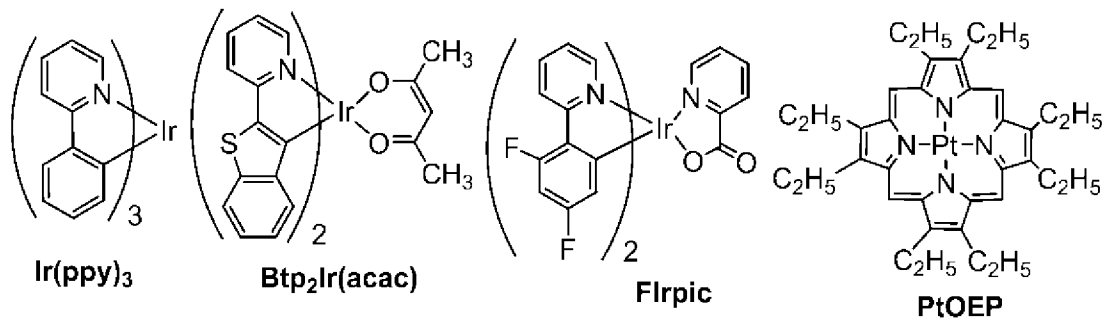
[化88]



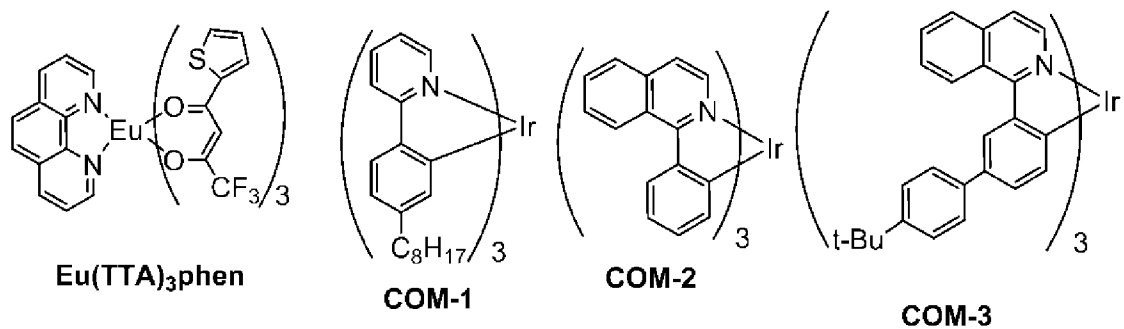
[式中、Dは、式(D-A)で表される基を表す。複数存在するDは、同一でも異なってもよい。n_{D2}は、1または2を表す。R^{Dc}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1個の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{Dc}は、同一でも異なってもよい。R^{Dd}は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1個の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{Dd}は、同一でも異なってもよい。]

[0296] 三重項発光錯体としては、例えば、以下に示す金属錯体が挙げられる。

[0297] [化89]

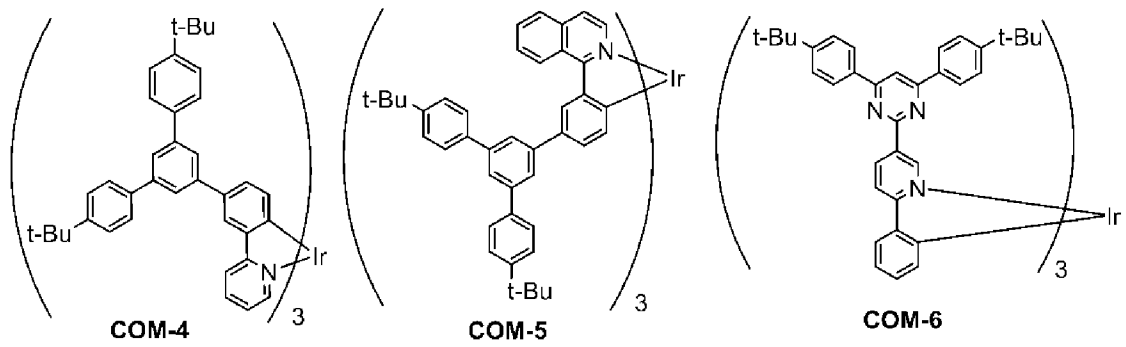


[0298] [化90]

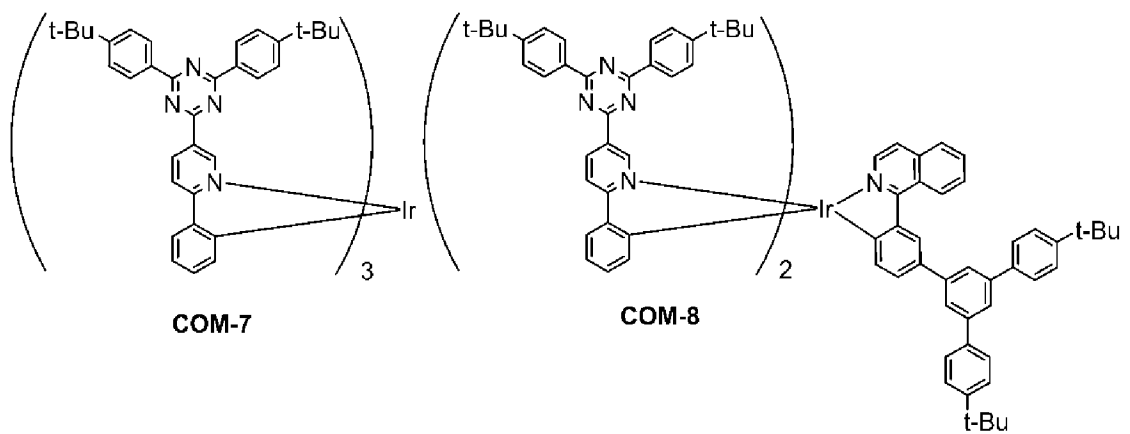


[0299]

[化91]

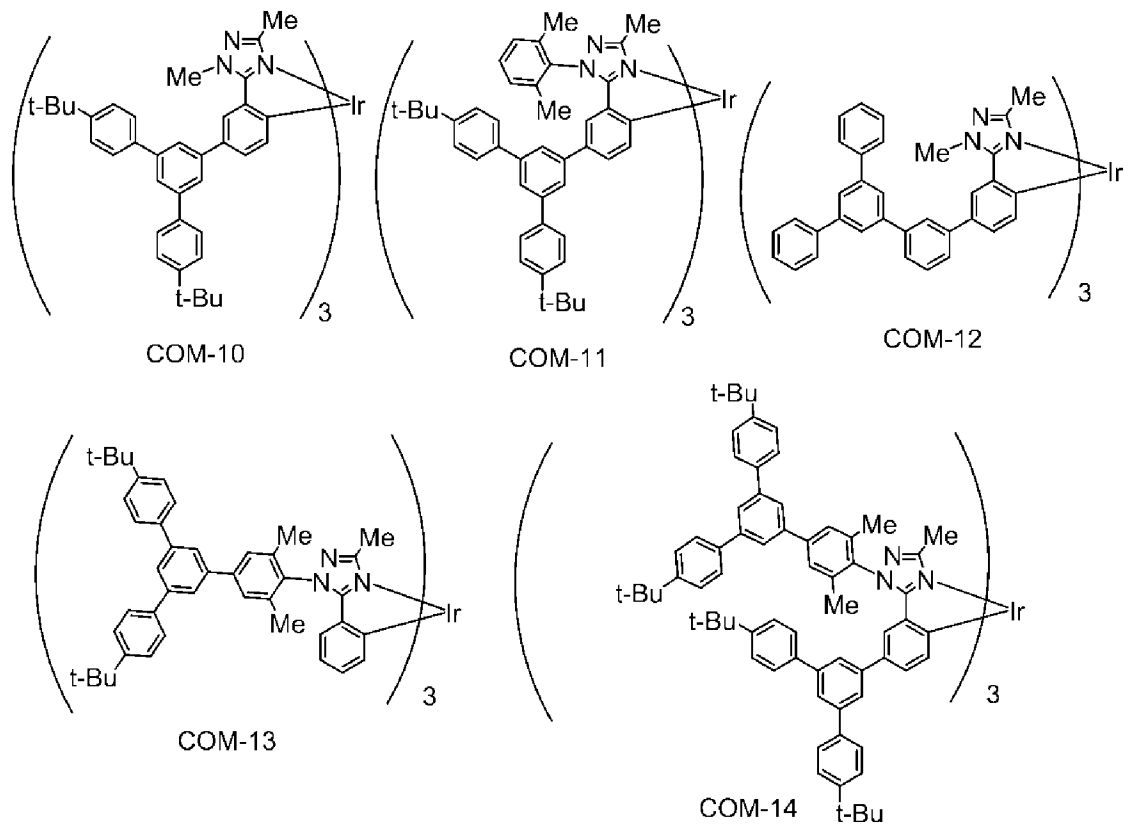


[0300] [化92]

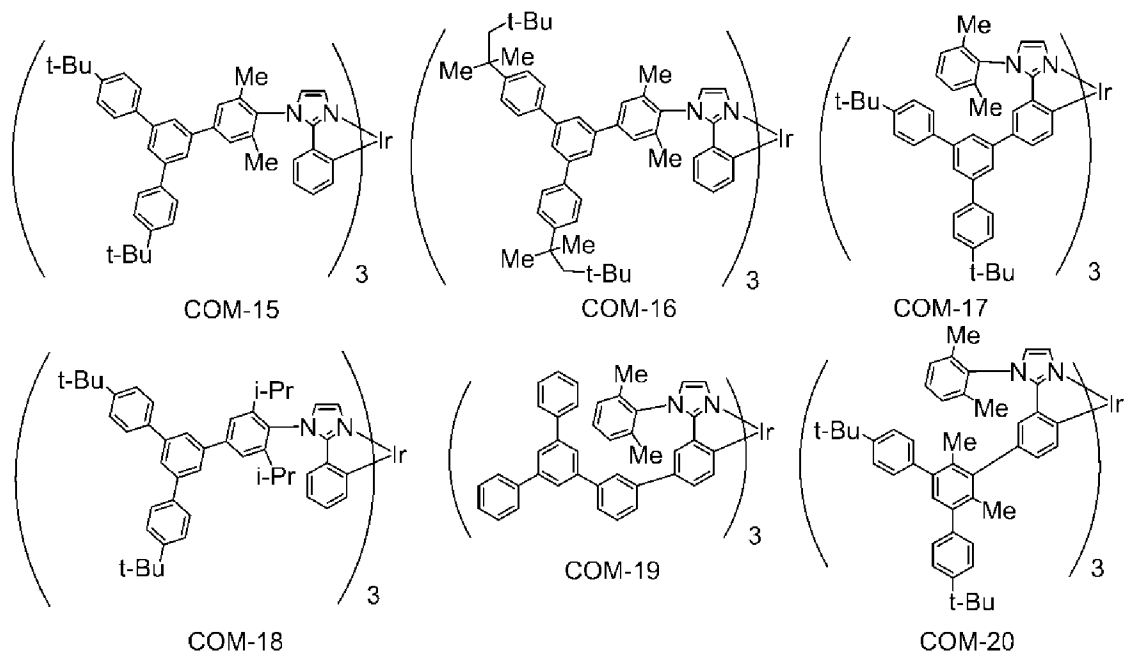


[0301]

[化93]



[0302] [化94]



[0303] 本発明の組成物において、発光材料の含有量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、0.1~400重量部である。

[0304] [酸化防止剤]

酸化防止剤は、本発明の高分子化合物と同じ溶媒に可溶であり、発光および電荷輸送を阻害しない化合物であればよく、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられる。

[0305] 本発明の組成物において、酸化防止剤の配合量は、本発明の高分子化合物100重量部に対して、通常、0.001~10重量部である。

[0306] 酸化防止剤は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0307] <膜>

膜は、本発明の高分子化合物をそのまま含有していてもよいし、本発明の高分子化合物が、分子内もしくは分子間、または、分子内および分子間で架橋した状態（架橋体）で含有されていてもよい。本発明の高分子化合物の架橋体は、本発明の高分子化合物と、他の化合物とが、分子間で架橋した架橋体であってもよい。本発明の高分子化合物の架橋体を含有する膜は、本発明の高分子化合物を含有する膜を、加熱、光照射等の外部刺激により架橋させて得られる膜である。本発明の高分子化合物の架橋体を含有する膜は、溶媒に対して実質的に不溶化されているため、後述する発光素子の積層化に好適に使用することができる。

[0308] 膜を架橋させるための加熱の温度は、通常、25~300℃であり、発光効率が良好になるので、好ましくは50~250℃であり、より好ましくは150~200℃である。

[0309] 膜を架橋させるための光照射に用いられる光の種類は、例えば、紫外光、近紫外光、可視光である。

[0310] 膜は、発光素子における正孔輸送層または正孔注入層として好適である。

[0311] 膜は、インクを用いて、例えば、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、キャピラリーコート法、ノズルコート法により作製することができる。

[0312] 膜の厚さは、通常、1 nm～10 μmである。

[0313] <発光素子>

本発明の発光素子は、本発明の高分子化合物を用いて得られる有機エレクトロルミネッセンス等の発光素子であり、該発光素子には、例えば、本発明の高分子化合物を含む発光素子、本発明の高分子化合物が分子内、分子間、または、それらの両方で架橋した状態（架橋体）を含む発光素子がある。

本発明の発光素子の構成としては、例えば、陽極および陰極からなる電極と、該電極間に設けられた本発明の高分子化合物を用いて得られる層とを有する。

[0314] [層構成]

本発明の高分子化合物を用いて得られる層は、通常、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層の1種以上の層であり、好ましくは、正孔輸送層である。これらの層は、各々、発光材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料を含む。これらの層は、各々、発光材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料を、上述した溶媒に溶解させ、インクを調製して用い、上述した膜の作製と同じ方法を用いて形成することができる。

[0315] 発光素子は、陽極と陰極の間に発光層を有する。本発明の発光素子は、正孔注入性および正孔輸送性の観点からは、陽極と発光層との間に、正孔注入層および正孔輸送層の少なくとも1層を有することが好ましく、電子注入性および電子輸送性の観点からは、陰極と発光層の間に、電子注入層および電子輸送層の少なくとも1層を有することが好ましい。

正孔輸送層、電子輸送層、発光層、正孔注入層、および、電子注入層の材料としては、本発明の高分子化合物の他、各々、上述した正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、正孔注入材料、および、電子注入材料が挙げられる。

[0316] 正孔輸送層の材料、電子輸送層の材料、および、発光層の材料は、発光素子の作製において、各々、正孔輸送層、電子輸送層、および、発光層に隣接

する層の形成時に使用される溶媒に溶解する場合、該溶媒に該材料が溶解することを回避するために、該材料が架橋基を有することが好ましい。架橋基を有する材料を用いて各層を形成した後、該架橋基を架橋させることにより、該層を不溶化させることができる。

[0317] 本発明の発光素子において、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層等の各層の形成方法としては、低分子化合物を用いる場合、例えば、粉末からの真空蒸着法、溶液または熔融状態からの成膜による方法が挙げられ、高分子化合物を用いる場合、例えば、溶液または熔融状態からの成膜による方法が挙げられる。

[0318] 積層する層の順番、数、および、厚さは、発光効率および素子寿命を勘案して調整すればよい。

[0319] [基板/電極]

発光素子における基板は、電極を形成することができ、かつ、有機層を形成する際に化学的に変化しない基板であればよく、例えば、ガラス、プラスチック、シリコン等の材料からなる基板である。不透明な基板の場合には、基板から最も遠くにある電極が透明または半透明であることが好ましい。

[0320] 陽極の材料としては、例えば、導電性の金属酸化物、半透明の金属が挙げられ、好ましくは、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ；インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等の導電性化合物；銀とパラジウムと銅との複合体(APC)；NESA、金、白金、銀、銅である。

[0321] 陰極の材料としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム等の金属；それらのうち2種以上の合金；それらのうち1種以上と、銀、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1種以上との合金；並びに、グラファイトおよびグラファイト層間化合物が挙げられる。合金としては、例えば、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リ

チウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金が挙げられる。

陽極および陰極は、各々、2層以上の積層構造としてもよい。

[0322] [用途]

発光素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。パターン状の発光を得るためには、面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部にしたい層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極もしくは陰極、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字、文字等を表示できるセグメントタイプの表示装置が得られる。ドットマトリックス表示装置とするためには、陽極と陰極を共にストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子化合物を塗り分ける方法、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス表示装置は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT等と組み合わせてアクティブ駆動も可能である。これらの表示装置は、コンピュータ、テレビ、携帯端末等のディスプレイに用いることができる。面状の発光素子は、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、または、面状の照明用光源として好適に用いることができる。フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源、および、表示装置としても使用できる。

実施例

[0323] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0324] 実施例において、高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)およびポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、サイズエクスクルージョンクロマトグラフィー(SEC) (島津製作所製、商品名: LC-10Avp) により求めた。なお、SECの測定条件は、次のとおりである。

[0325] [測定条件]

測定する高分子化合物を約0.05重量%の濃度でテトラヒドロフランに溶解させ、SECに10 μ L注入した。移動相は、1.0mL/分の流量で流した。カラムとして、PLgel MIXED-B（ポリマーラボラトリーズ製）を用いた。検出器にはUV-VIS検出器（東ソー製、商品名：UV-8320GPC）を用いた。

[0326] LC-MSは、下記の方法で測定した。

測定試料を約2mg/mLの濃度になるようにクロロホルムまたはテトラヒドロフランに溶解させ、LC-MS（Agilent製、商品名：1100LCMSD）に約1 μ L注入した。LC-MSの移動相には、アセトニトリルおよびテトラヒドロフランの比率を変化させながら用い、0.2mL/分の流量で流した。カラムは、L-column 2 ODS（3 μ m）（化学物質評価研究機構製、内径：2.1mm、長さ：100mm、粒径3 μ m）を用いた。

[0327] TLC-MSは、下記の方法で測定した。

測定試料をトルエン、テトラヒドロフランまたはクロロホルムのいずれかの溶媒に任意の濃度で溶解させ、DART用TLCプレート（テクノアプリケーションズ社製、商品名：YSK5-100）上に塗布し、TLC-MS（日本電子社製、商品名：JMS-T100TD（The AccuTOF TLC））を用いて測定した。測定時のヘリウムガス温度は、200~400 $^{\circ}$ Cの範囲で調節した。

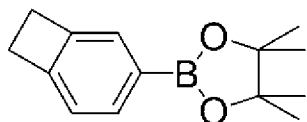
[0328] NMRは、下記の方法で測定した。

5~10mgの測定試料を約0.5mLの重クロロホルム（CDCl₃）、重テトラヒドロフラン、重ジメチルスルホキシド、重アセトン、重N,N-ジメチルホルムアミド、重トルエン、重メタノール、重エタノール、重2-プロパノールまたは重塩化メチレンに溶解させ、NMR装置（Agilent製、商品名：INOVA300またはMERCURY 400VX）を用いて測定した。

[0329] 化合物の純度の指標として、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）面積百分率の値を用いた。この値は、特に記載がない限り、HPLC（島津製作所製、商品名：LC-20A）でのUV=254nmにおける値とする。この際、測定する化合物は、0.01~0.2重量%の濃度になるようにテトラヒドロフランまたはクロロホルムに溶解させ、濃度に応じてHPLCに1~10 μ L注入した。HPLCの移動相には、アセトニトリル/テトラヒドロフランの比率を100/0~0/100（容積比）まで変化させながら用い、1.0mL/分の流量で流した。カラムは、Kaseisorb LC ODS 2000（東京化成工業製）または同等の性能を有するODSカラムを用いた。検出器には、フォトダイオードアレイ検出器（島津製作所製、商品名：SPD-M20A）を用いた。

[0330] <合成例1> 化合物MM1の合成

[0331] [化95]



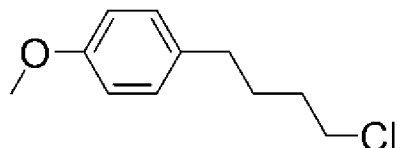
MM1

[0332] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、4-ブロモベンゾシクロブテン（1000g）、ビス（ピナコレート）ジボロン（1404g）、[1, 1'-ビス（ジフェニルフォスフィノ）フェロセン]ジクロロパラジウム錯体（40g）、酢酸カリウム（1628g）、1, 1'-ビス（ジフェニルフォスフィノ）フェロセン（26.6g）および1, 4-ジオキサン（10.9L）を加え、還流加熱しながら5時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた残渣をヘキサン（5L）に溶解させ、活性炭（1000g）を加えた後、攪拌した。得られた混合物をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、ペンタンを用いて再結晶する操作を繰り返し行うことで、白色固体として、化合物MM1（754g）を得た。

[0333] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 1.33 (12H, s), 3.18 (4H, s), 7.06 (1H, d), 7.49 (1H, s), 7.68 (1H, d).

[0334] <合成例2> 化合物MM2-st1の合成

[0335] [化96]



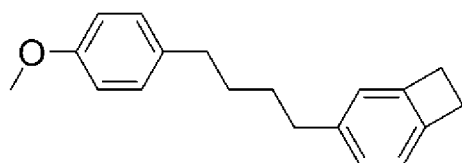
MM2-st1

[0336] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、4-ブロモアニソール (200g) およびテトラヒドロフラン (3.5L) を加え、 -78°C に冷却した。その後、そこへ、sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 (1.4mol/L, 1.67L) を加え、 -78°C で4時間攪拌した。その後、そこへ、4-ブロモ-1-クロロブタン (208g) をテトラヒドロフラン (2.0L) に溶解させたテトラヒドロフラン溶液を加え、室温まで昇温した後、室温で16時間攪拌した。その後、そこへ、塩化アンモニウム水および酢酸エチルを加え、水層と有機層とを分離した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加え、ろ過した。得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、酢酸エチルおよびヘキサンの混合溶媒を展開溶媒に用いて、シリカゲルカラムにより精製することで、黄色油状物として、化合物MM2-st1を166g得た。

[0337] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 1.69-1.86 (m, 4H), 2.59 (t, 2H), 3.55 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 6.84 (d, 2H), 7.11 (d, 2H).

[0338] <合成例3> 化合物MM2-st2の合成

[0339] [化97]



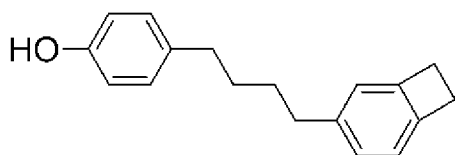
MM2-st2

[0340] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、1, 2-ジブロモエタン (2 mL) およびテトラヒドロフラン (1.5 L) を加え、次いで、マグネシウム (40.6 g) を加え、75°C に昇温した。その後、そこへ、化合物MM2-st1 (166 g) を加え、4時間還流加熱した。得られた反応混合物を、4-ブロモベンゾシクロブタン (102 g) および [1, 1'-ビス (ジフェニルフォスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム錯体 (22.7 g) をテトラヒドロフラン (1.0 L) に溶解させたテトラヒドロフラン溶液に対して加え、75°C で16時間攪拌した。その後、そこへ、希塩酸水および酢酸エチルを加え、水層と有機層とを分離した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加え、ろ過した。得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、酢酸エチルおよびヘキサンの混合溶媒を展開溶媒に用いて、シリカゲルカラムにより精製することで、黄色油状物として、化合物MM2-st2を85 g得た。この操作を繰り返し行うことで、化合物MM2-st2の必要量を得た。

[0341] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 1.62-1.66 (m, 4H), 2.57-2.62 (m, 4H), 3.15 (s, 4H), 3.80 (s, 3H), 6.83 (d, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.0 (d, 1H), 7.10 (d, 2H).

[0342] <合成例4> 化合物MM2-st3の合成

[0343] [化98]



MM2-st3

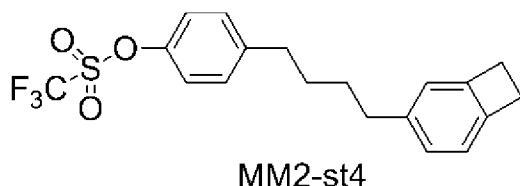
[0344] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、化合物MM2-st2 (90 g) およびジクロロメタン (1.0 L) を加え、-78°Cまで冷却した。その後、そこへ、トリブロモボランジクロロメタン溶液 (1 mol/L, 304 mL) を加え、-78°Cで2時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで昇温した後、室温で18時間攪拌した。得られた反応混合物を水で洗浄した後

、ジクロロメタンを加え、水層と有機層とを分離した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加え、ろ過した。得られたろ液を濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、tert-ブチルメチルエーテルおよびヘキサンの混合溶媒を展開溶媒に用いて、シリカゲルカラムにより精製することで、白色固体として化合物MM2-st3を45g得た。

[0345] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 1.60-1.65 (m, 4H), 2.55-2.62 (m, 4H), 3.15 (s, 4H), 4.68 (brs, 1H), 6.75 (d, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.01 (d, 1H), 7.04 (d, 2H).

[0346] <合成例5> 化合物MM2-st4の合成

[0347] [化99]



[0348] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、化合物MM2-st3 (45g)、ピリジン (31.7 mL) およびジクロロメタン (450 mL) を加え、0°Cまで冷却した。その後、そこへ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (43.8 mL) を加え、0°Cで1時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで昇温した後、室温で1時間攪拌した。その後、そこへ、水およびジクロロメタンを加え、水層と有機層とを分離した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加え、ろ過した。得られたろ液を濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、ヘキサンを展開溶媒に用いて、シリカゲルカラムにより精製することで、淡黄色油状物として化合物MM2-st4を50g得た。

[0349] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 1.64-1.67 (m, 4H), 2.59-2.68 (m, 4H), 3.15 (s, 4H), 6.89 (s, 1H), 6.97 (d, 1H), 7.0 (d, 1H), 7.17 (d, 2H), 7.23 (d, 2H).

[0350] <合成例6> 化合物MM2の合成

[0351]

[化100]

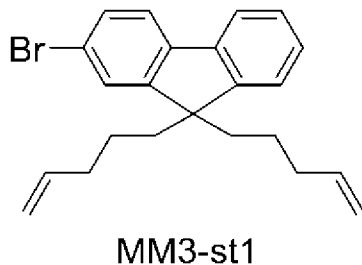


[0352] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、MM2-st4 (50 g)、ビス(ピナコレート)ジボロン(99.0 g)、[1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム錯体(2.65 g)、酢酸カリウム(38.3 g)および1,4-ジオキサン(600 mL)を加え、110°Cに昇温し、110°Cで16時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却した後、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた残渣に、酢酸エチルおよび水を加え、水層と有機層とに分離した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加え、ろ過した。得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムにより繰り返し精製することで、白色固体として化合物MM2を33 g得た。

[0353] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 1.36 (s, 12H), 1.63-1.67 (m, 4H), 2.59-2.68 (m, 4H), 3.15 (s, 4H), 6.89 (s, 1H), 6.97 (d, 1H), 7.0 (d, 1H), 7.20 (d, 2H), 7.23 (d, 2H).

[0354] <合成例7> 化合物MM3-st1の合成

[0355] [化101]



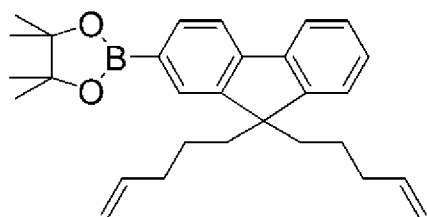
[0356] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、2-ブロモフルオレン(4.92 g)、5-ブロモ-1-ペンテン(8.94 g)、テトラブチルアンモニウムブロマイド(324 mg)および水酸化カリウム水溶液(50重量%、1

7 mL) を加え、80°Cに昇温し、80°Cで4時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、水およびヘプタンを加え、水層と有機層とに分離した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加え、ろ過した。得られたろ液を減圧濃縮した後、得られた残渣に、ヘプタンおよび活性炭(2.20g)を加え、30分間攪拌した。得られた混合物をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで、淡黄色油状物として化合物MM3-st1を6.78g得た。

[0357] LC-MS (APPI, positive) : M⁺380

[0358] <合成例8> 化合物MM3の合成

[0359] [化102]



MM3

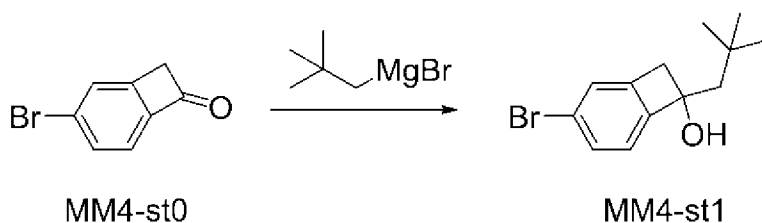
[0360] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、MM3-st1(6.00g)およびテトラヒドロフラン(90mL)を加え、-78°Cに冷却した。その後、そこへ、sec-ブチルリチウムをシクロヘキサンに溶解させた溶液(1.07mol/L、29.4mL)を加え、-78°Cで1時間攪拌した。その後、そこへ、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン(6.59g)を加え、室温まで昇温した後、水およびヘプタンを加え、水層と有機層とを分離した。得られた有機層を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、ヘキサンおよびトルエンの混合溶媒を展開溶媒に用いて、シリカゲルカラムにより精製した後、減圧濃縮した。得られた残渣に、ヘプタンおよび活性炭(1.40g)を加え、30分間攪拌した。得られた混合物をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで、無色油状物として化合物MM3を3.36g得た。

[0361] LC-MS (APPI, positive) : M+ 428

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm): 0.68 (s, 4H), 0.97 (s, 12H), 1.79 (m, 4H), 2.00 (m, 4H), 4.75-4.87 (m, 4H), 5.55 (m, 2H), 7.28-7.38 (m, 3H), 7.67-7.76 (m, 3H), 7.80 (dd, 1H).

[0362] <合成例9> 化合物MM4-st1の合成

[0363] [化103]



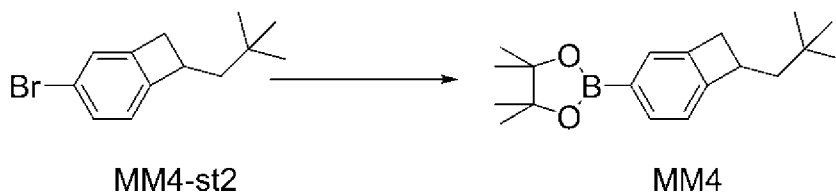
[0364] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、マグネシウム (44.1 g)、ジエチルエーテル (18 ml) およびヨウ素数片を加え、次いで、ネオペンチルブロマイド (206 ml) をジエチルエーテル (518 ml) に溶解させた溶液を加え、1時間還流攪拌した。得られた反応混合物を、特開2014-133740号公報記載の合成法に従い合成した化合物MM4-st0 (179 g) をジエチルエーテル (1800 ml) に溶解させた溶液に加えた後、室温で一晩攪拌した。その後、そこへ、希塩酸水 (540 ml) を加えた後、水で洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加え、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた固体をトルエンに溶解させた後、シリカゲルでろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を225 g得た。この操作を繰り返し行うことで得られた粗生成物 (250 g) をヘキサンで再結晶することで、白色固体として化合物MM4-st1を151 g得た。

[0365] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) : 1.10 (9H, s), 1.81 (1H, d), 1.94 (1H, d), 2.09 (1H, s), 3.16 (1H, d), 3.49 (1H, d), 7.07 (1H, d), 7.30 (1H, s), 7.37 (1H, d).

[0366] <合成例10> 化合物MM4-st2の合成

[0367]

[0372] [化105]



[0373] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、MM4-st2 (1.06 g)、ビス(ピナコレート)ジボロン(1.26 g)、[1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム錯体(158 mg)、酢酸カリウム(2.39 g)および1,2-ジメトキシエタン(10 ml)を加え、80℃に昇温し、80℃で5時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却した後、ヘプタンおよび水を加え、水層と有機層とに分離した。得られた有機層を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加え、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた残渣をトルエンに溶解させた後、シリカゲルでろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。この操作を繰り返し行うことで得られた残渣(1.37 g)をヘプタン(14 ml)に溶解させた後、活性炭(359 mg)を加え、攪拌した。得られた混合物をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、アセトニトリルで再結晶することにより、白色固体として、化合物MM4(730 mg)を得た。

[0374] LC-MS (ESI, positive) : [M+K] + 339

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ(ppm): 0.99 (9H, s), 1.33 (12H, s), 1.55 (1H, dd), 1.78 (1H, dd), 2.78 (1H, dd), 3.37 (1H, dd), 3.54 (1H, m), 7.07 (1H, d), 7.49 (1H, s), 7.67 (1H, d).

[0375] <合成例12> 化合物MM10~MM20の合成

[0376] 化合物MM10は、国際公開第2002/092723号記載の合成法に従い合成した。

化合物MM11は、特開2011-174062号公報記載の合成法に従い合成した。

化合物MM12は、国際公開第2005/049546号記載の合成法に

従い合成した。

化合物MM13は、特開2010-215886号公報記載の合成法に従い合成した。

化合物MM14は、国際公開第2002/045184号記載の合成法に従い合成した。

化合物MM15は、特開2008-106241号公報記載の合成法に従い合成した。

化合物MM16は、下記の合成法に従い合成した。

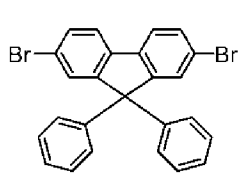
化合物MM17は、国際公開第2013/146806号記載の合成法に従い合成した。

化合物MM18は、下記の合成法に従い合成した。

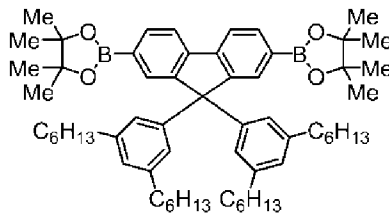
化合物MM19は、国際公開第2012/086671号記載の合成法に従って合成した。

化合物MM20は、特開2004-143419号公報記載の合成法に従って合成した。

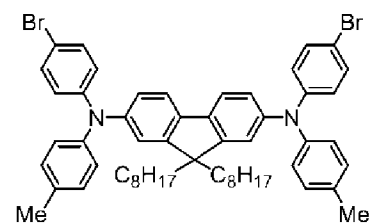
[0377] [化106]



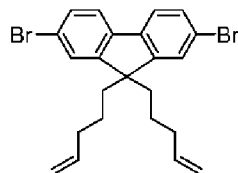
MM10



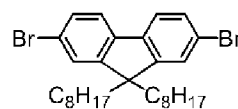
MM11



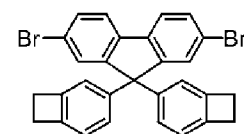
MM12



MM13



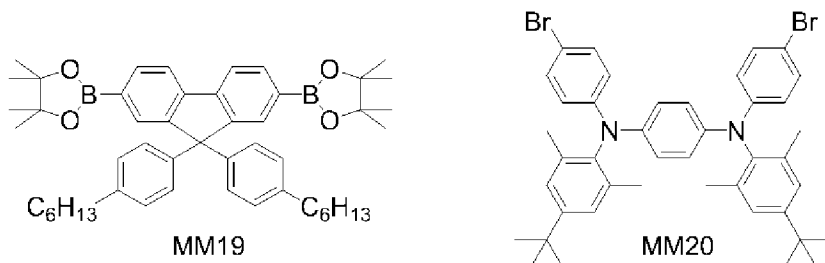
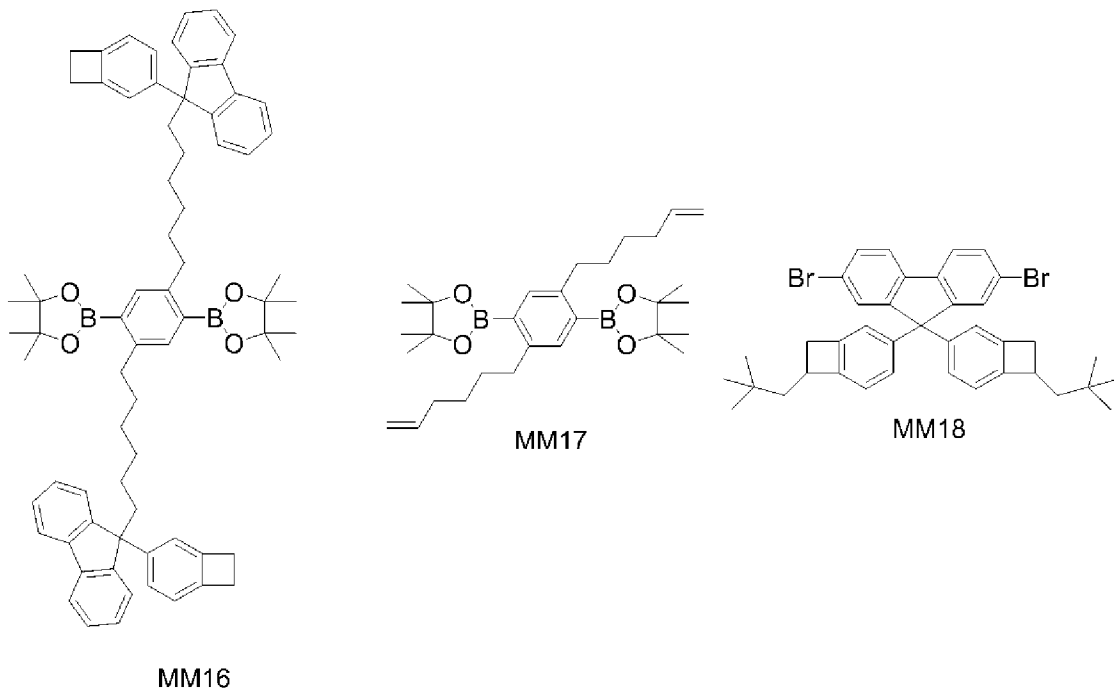
MM14



MM15

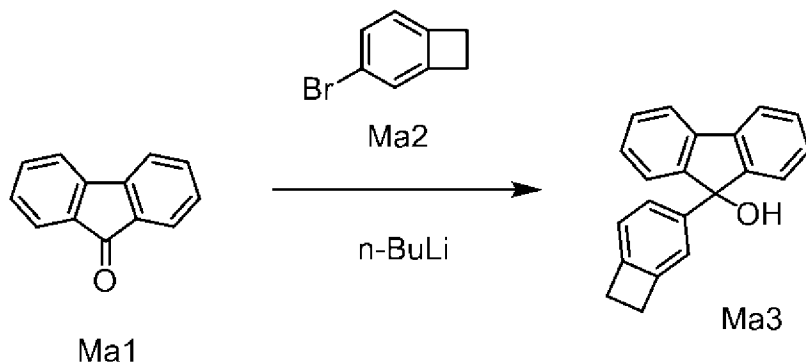
[0378]

[化107]



[0379] <合成例 1 3> 化合物Ma 3の合成

[0380] [化108]



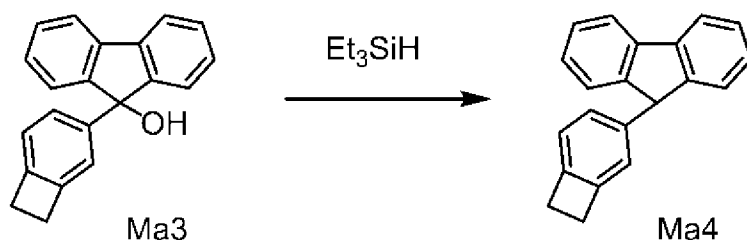
[0381] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、化合物Ma 2 (64.6g) およびテトラヒドロフラン (615ml) を加え、 -70°C に冷却した。そこへ、*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.6M、218

m l) を1時間かけて滴下した後、 -70°C で2時間攪拌した。そこへ、化合物Ma1 (42.1 g) を数回に分けて加えた後、 -70°C で2時間攪拌した。そこへ、メタノール (40 ml) を1時間かけて滴下した後、室温まで昇温した。その後、減圧濃縮して溶媒を留去し、トルエンおよび水を加えた。その後、水層を分離し、得られた有機層をさらに水で洗浄した。得られた有機層を減圧濃縮して、得られた残渣をシリカゲルカラム (展開溶媒 ヘキサンおよび酢酸エチルの混合溶媒) を用いて精製することで、無色油状物として化合物Ma3を71 g得た。この操作を繰り返し行うことで、化合物Ma3の必要量を得た。

[0382] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 2.43 (1H, s), 3.07-3.13 (4H, m), 6.95 (1H, d), 7.07 (1H, s), 7.18-7.28 (3H, m), 7.28-7.40 (4H, m), 7.66 (2H, s).

[0383] <合成例14> 化合物Ma4の合成

[0384] [化109]

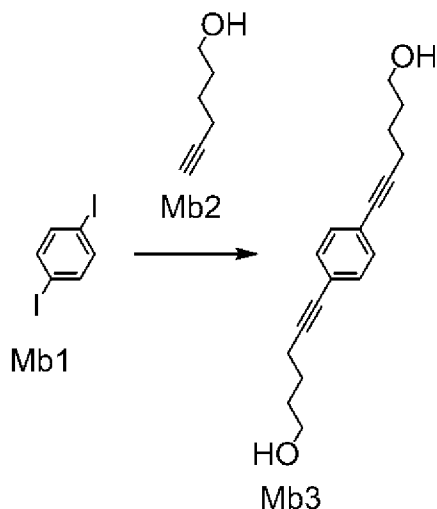


[0385] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、化合物Ma3 (72.3 g)、トルエン (723 ml) およびトリエチルシラン (118.0 g) を加え、 70°C に昇温した。そこへ、メタンスルホン酸 (97.7 g) を1.5時間かけて滴下した後、 70°C で0.5時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、トルエン (1 L) および水 (1 L) を加えた後、水層を分離した。得られた有機層を、水、5重量%炭酸水素ナトリウム水、水の順番で洗浄した。得られた有機層を減圧濃縮して、得られた粗生成物をトルエンおよびエタノールの混合溶媒で再結晶することで、白色固体として化合物Ma4を51.8 g得た。この操作を繰り返し行うことで、化合物Ma4の必要量を得た。

[0386] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 3.03–3.14 (4H, m), 4.99 (1H, s), 6.68 (1H, s), 6.92–7.01 (2H, m), 7.20–7.28 (2H, m), 7.29–7.38 (4H, m), 7.78 (2H, d).

[0387] <合成例 15> 化合物 Mb3 の合成

[0388] [化110]

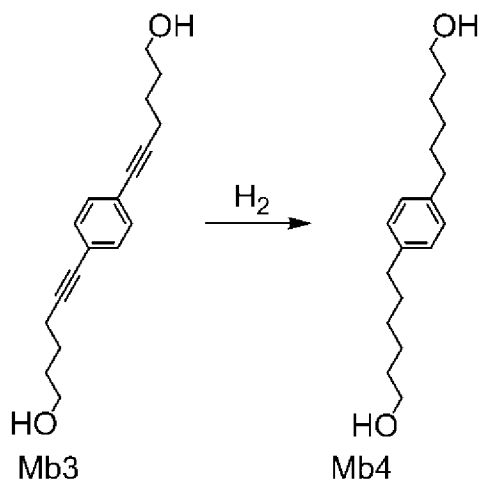


[0389] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、化合物 Mb1 (185.0 g)、化合物 Mb2 (121.1 g)、CuI (3.2 g)、ジクロロメタン (185 ml) およびトリエチルアミン (2.59 L) を加え、還流温度に昇温した。その後、還流温度で0.5時間攪拌し、室温まで冷却した。そこへ、ジクロロメタン (1.85 L) を加えた後、セライトを敷き詰めたろ過器でろ過した。得られたろ液に10重量%炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、水層を分離した。得られた有機層を水で2回洗浄し、飽和NaCl水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加えた。得られた混合物をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラム (展開溶媒 クロロホルムおよび酢酸エチルの混合溶媒) を用いて精製することで、粗生成物を得た。得られた粗生成物をエタノール (1.4 L) に溶解させた後、活性炭 (5 g) を加え、ろ過した。得られたろ液を減圧濃縮して、得られた残渣をヘキサンで再結晶することで、白色固体として化合物 Mb3 を99.0 g得た。この操作を繰り返し行うことで、化合物 Mb3 の必要量を得た。

[0390] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300MHz) δ (ppm) : 1.52-1.55 (8H, m), 2.42 (4H, t), 3.38-3.44 (4H, m), 4.39-4.43 (2H, m), 7.31 (4H, s).

[0391] <合成例 16> 化合物 Mb4 の合成

[0392] [化111]



[0393] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、化合物 Mb3 (110.0g)、エタノール (1.65L) およびパラジウム/炭素 (Pd重量10%) (11.0g) を加え、30℃まで昇温した。その後、フラスコ内の気体を水素ガスで置換した。その後、フラスコ内に水素ガスを供給しながら、30℃で3時間攪拌した。その後、フラスコ内の気体を窒素ガスで置換した。得られた混合物をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラム (展開溶媒 クロロホルムおよび酢酸エチルの混合溶媒) を用いて精製することで、粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘキサンで再結晶することで、白色固体として化合物 Mb4 を93.4g得た。

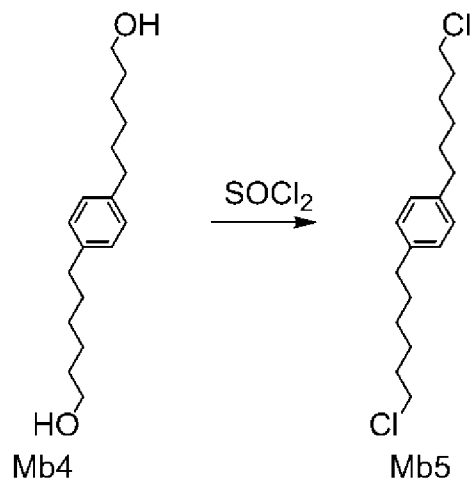
[0394] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) : 1.30-1.40 (8H, m), 1.55-1.65 (8H, m), 2.58 (4H, t), 3.64 (4H, t), 7.09 (4H, s).

[0395] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75MHz) δ (ppm) : 25.53, 28.99, 31.39, 32.62, 35.37, 62.90, 128.18, 139.85.

[0396] <合成例 17> 化合物 Mb5 の合成

[0397]

[化112]



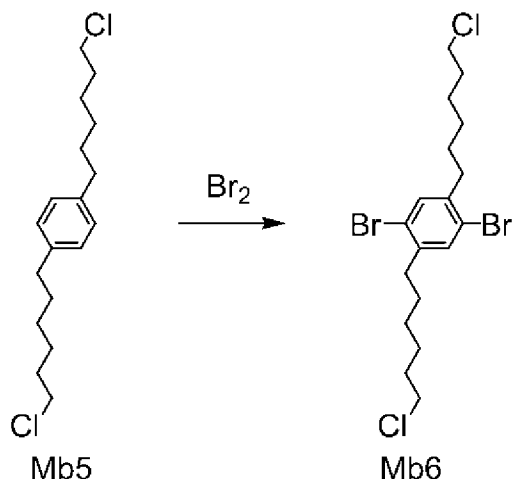
[0398] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、化合物Mb4 (61.0g)、ピリジン(0.9g)およびトルエン(732ml)を加え、60℃に昇温した。そこへ、塩化チオニル(91.4g)を1.5時間かけて滴下した後、60℃で5時間攪拌した。得られた混合物を室温まで冷却した後、減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラム(展開溶媒ヘキサンおよび酢酸エチルの混合溶媒)を用いて精製することで、無色油状物として化合物Mb5を64.3g得た。

[0399] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz) δ(ppm): 1.35-1.40 (4H, m), 1.41-1.50 (4H, m), 1.60-1.68 (4H, m), 1.75-1.82 (4H, m), 2.60 (4H, t), 3.55 (4H, t), 7.11 (4H, s).

[0400] <合成例18> 化合物Mb6の合成

[0401]

[化113]



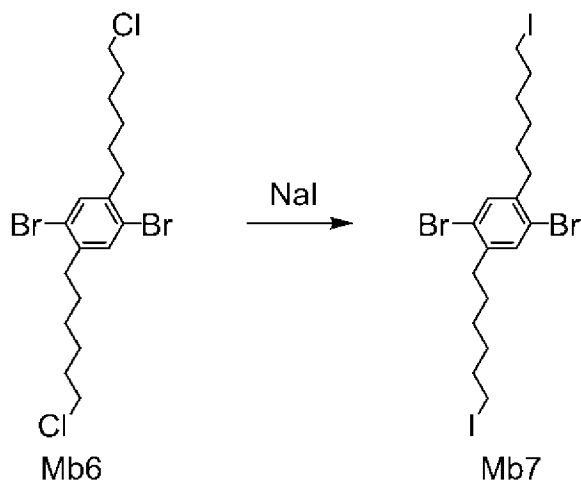
[0402] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、化合物Mb5 (42.0g)、鉄粉(1.7g)、ヨウ素(0.3g)およびジクロロメタン(800ml)を加えた。その後、フラスコ全体を遮光し、0~5℃に冷却した。そこへ、臭素(44.7g)およびジクロロメタン(200ml)の混合液を1時間かけて滴下した後、0~5℃にて一晩攪拌した。得られた混合液を、0~5℃に冷却した水(1.2L)に加えた後、有機層を分離した。得られた有機層を10重量%チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに、飽和塩化ナトリウム水、水の順番で洗浄した。得られた有機層に硫酸ナトリウムを加えた後、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラム(展開溶媒 ヘキサン)を用いて精製することで、粗生成物を得た。得られた粗生成物をヘキサンで再結晶することで、白色固体として化合物Mb6を47.0g得た。

[0403] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 1.38-1.45 (4H, m), 1.47-1.55 (4H, m), 1.57-1.67 (4H, m), 1.77-1.84(4H, m), 2.66 (4H, t), 3.55 (4H, t), 7.36 (2H, s).

[0404] <合成例19> 化合物Mb7の合成

[0405]

[化114]



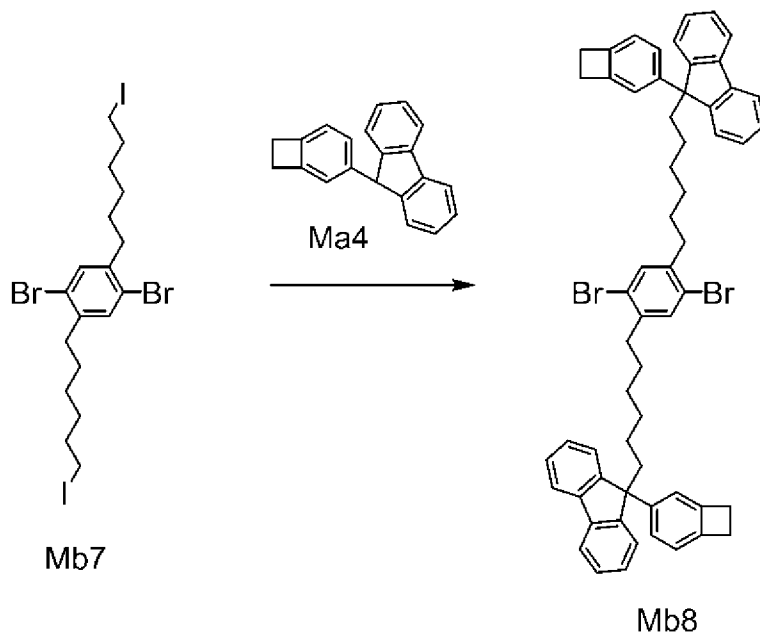
[0406] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、ヨウ化ナトリウム（152.1g）およびアセトン（600ml）を加え、室温で0.5時間攪拌した。そこへ、Mb6（40.0g）を加えた後、還流温度まで昇温し、還流温度で24時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、得られた混合液を水（1.2L）に加えた。析出した固体をろ別した後、水で洗浄することで粗生成物を得た。得られた粗生成物をトルエンおよびメタノールの混合溶媒で再結晶することで、白色固体として化合物Mb7を46.0g得た。この操作を繰り返し行うことで、化合物Mb7の必要量を得た。

[0407] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 1.35-1.50 (8H, m), 1.57-1.65 (4H, m), 1.80-1.89 (4H, m), 2.65 (4H, t), 3.20 (4H, t), 7.36 (2H, s).

[0408] <合成例20> 化合物Mb8の合成

[0409]

[化115]



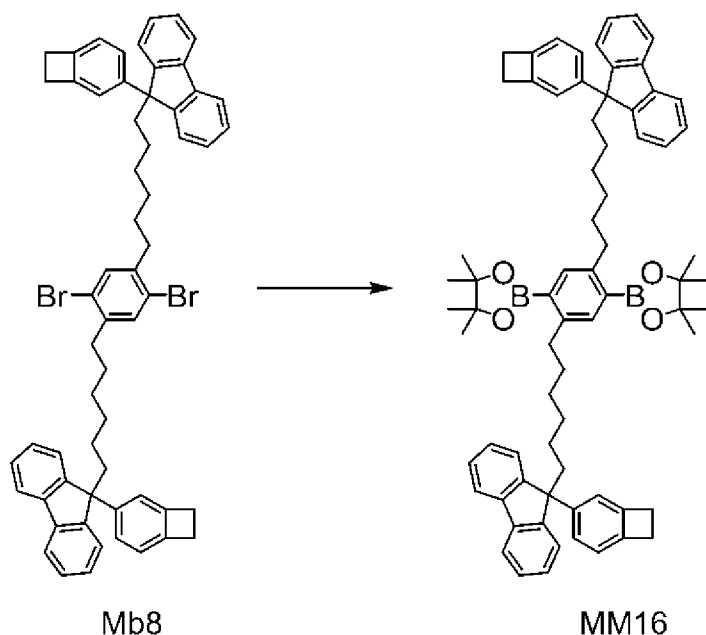
[0410] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、水素化ナトリウム（60重量%、流動パラフィンに分散）（9.4g）、テトラヒドロフラン（110ml）および化合物Mb7（63.2g）を加えた。そこへ、化合物Ma4（55.0g）を数回に分けて加えた後、12時間攪拌した。そこへ、トルエン（440ml）および水（220ml）を加えた後、水層を分離した。得られた有機層を水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加えた。得られた混合液をろ過して、得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラム（展開溶媒 ヘキサンおよびトルエンの混合溶媒）を用いて精製した。その後、ヘプタンで再結晶することで、白色固体として化合物Mb8を84.1g得た。

[0411] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 0.70-0.76 (4H, m), 1.10-1.21 (8H, m), 1.32-1.44 (4H, m), 2.39-2.58 (8H, m), 3.00-3.12 (8H, m), 6.82-6.94 (4H, m), 7.00-7.05 (2H, m), 7.17-7.28 (10H, m), 7.30-7.38 (4H, m), 7.71-7.77 (4H, m).

[0412] <合成例21> 化合物MM16の合成

[0413]

[化116]

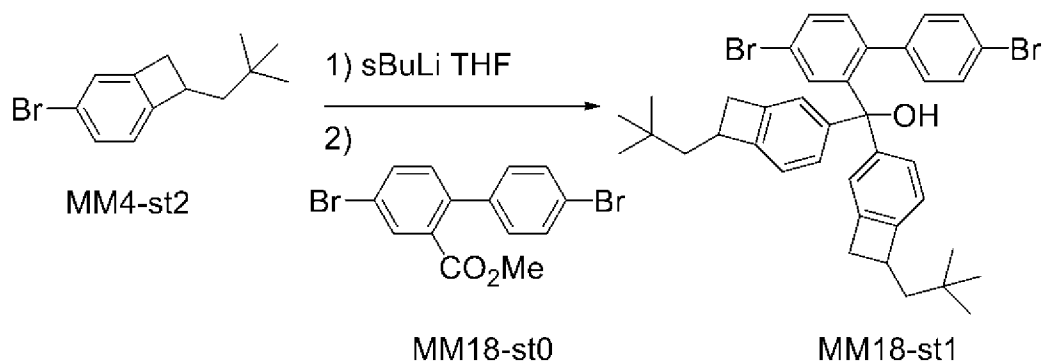


[0414] 攪拌器を備えたフラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後、化合物Mb8 (84.0g)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドジクロロメタン付加物($\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 2.2g)、ビスピナコラートジボロン(68.3g)、酢酸カリウム(52.8g)およびシクロペンチルメチルエーテル(840ml)を加え、還流温度まで昇温した後、還流温度で5時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、トルエン(500ml)および水(300ml)を加えた後、水層を分離した。得られた有機層を水で洗浄した後、活性炭(18.5g)を加えた。得られた混合液をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラム(展開溶媒ヘキサンおよびトルエンの混合溶媒)を用いて精製した。その後、トルエンおよびアセトニトリルの混合溶媒で再結晶する操作を繰り返すことで、白色固体として化合物MM16を45.8g得た。

[0415] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz}) \delta(\text{ppm})$: 0.70-0.76 (4H, m), 1.24-1.40 (36H, m), 2.39-2.48 (4H, m), 2.66-2.75 (4H, m), 3.00-3.10 (8H, m), 6.76-6.90 (4H, m), 7.00-7.05 (2H, m), 7.19-7.30 (8H, m), 7.30-7.36 (4H, m), 7.43 (2H, s), 7.72 (4H, d).

[0416] <合成例 2 2> 化合物MM18-st1の合成

[0417] [化117]



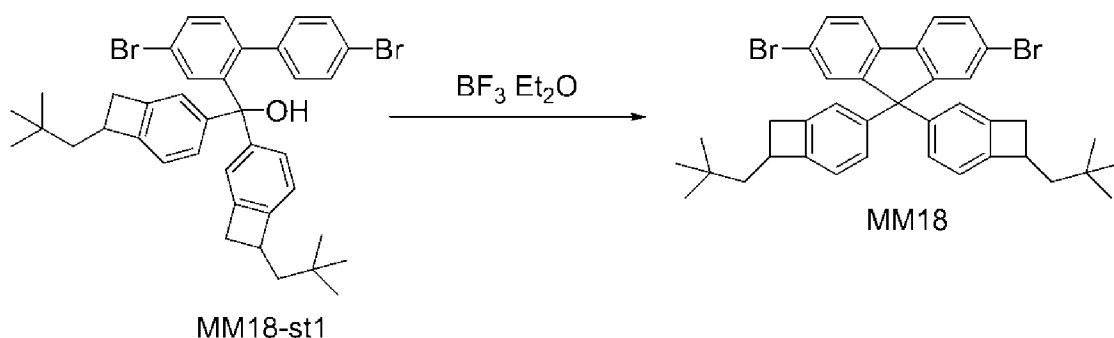
[0418] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MM4-st2 (54.0 g) およびテトラヒドロフラン (470 ml) を加え、 -70°C に冷却した。その後、そこへ、sec-ブチルリチウムをヘキサンに溶解させた溶液 (1.02 mol/L、200 ml) を1時間かけて滴下した。その後、そこへ、化合物MM18-st0 (32.0 g) をテトラヒドロフラン (64 ml) に溶解させた溶液を滴下した。その後、そこへ、メタノール (30 ml) を滴下した後、室温まで昇温した。得られた反応混合物を減圧濃縮した後、トルエンおよび希塩酸水を加え、水層と有機層とに分離した。得られた有機層を水でさらに洗浄した。得られた有機層を減圧濃縮し、得られた残渣をヘプタン (450 ml) に溶解させた後、活性炭 (22.3 g) を加え、攪拌した。得られた混合物をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を得た。得られた粗生成物を、エタノール中で粉砕しながら洗浄することで、白色固体として化合物MM18-st1を37.1 g得た。この操作を繰り返し行うことで、化合物MM18-st1の必要量を得た。

[0419] LC-MS (ESI, positive) : $[M+K]^+ 725$

[0420] <合成例 2 3> 化合物MM18の合成

[0421]

[化118]



[0422] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物MM18-st1 (37.0g) および塩化メチレン (185ml) を加え、0℃に冷却した。その後、そこへ、BF₃・ジエチルエーテル錯体 (95g) を0.5時間かけて滴下した後、室温まで昇温した。得られた反応混合物に水を加え、水層と有機層とに分離した。得られた有機層を10重量%リン酸カリウム水で洗浄し、得られた有機層を水で更に洗浄した。得られた有機層に硫酸マグネシウムを加え、ろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた残渣を、トルエンおよびヘプタンの混合溶媒に溶解させた後、活性炭 (14.7g) を加えた。得られた混合物をろ過し、得られたろ液を減圧濃縮することで粗生成物を42.3g得た。この操作を繰り返し行うことで得られた粗生成物 (57.2g) を、エタノールおよびトルエンの混合溶媒中で粉砕しながら洗浄し、白色固体を得た。得られた白色固体を、酢酸ブチルおよびメタノールの混合溶媒で再結晶することで白色固体を得た。得られた白色固体を、トルエンおよびメタノールの混合溶媒で再結晶することで白色固体を得た。得られた白色固体をアセトニトリル中で粉砕しながら洗浄することで、白色固体として化合物MM18を25.5g得た。

[0423] LC-MS (ESI, positive) : [M+K] + 707

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm): 0.97 (s, 18H), 1.56 (dd, 2H), 1.75 (d, 2H), 2.71 (dd, 2H), 3.28 (dd, 2H), 3.47 (m, 2H), 6.79 (s, 2H), 6.91 (d, 2H), 6.98 (dd, 2H), 7.41-7.52 (m, 4H), 7.55 (d, 2H).

[0424] <実施例1> 高分子化合物1の合成

[0425] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物MM11(1.3g)、化合物MM12(1.1g)、化合物MM13(70mg)、化合物MM15(80mg)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.3mg)およびトルエン(42mL)を加え、105°Cに加熱した。

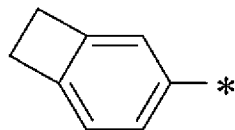
(工程2) 反応液に、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(27mL)を滴下し、8時間還流させた。

(工程3) 反応後、そこに、化合物MM1(138mg)およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.3mg)を加え、14時間還流させた。

(工程4) 反応液を冷却後、水で1回、10重量%希塩酸水で2回、3重量%アンモニア水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下したところ、沈澱が生じた。沈澱物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈澱物をろ取り、乾燥させることにより、高分子化合物1を1.5g得た。高分子化合物1のM_nは4.7×10⁴であり、M_wは1.5×10⁵であった。

[0426] 高分子化合物1は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM11から誘導される構成単位と、化合物MM12から誘導される構成単位と、化合物MM13から誘導される構成単位と、化合物MM15から誘導される構成単位とが、50:40:5:5のモル比で構成されてなる共重合体であり、化合物MM1から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0427] [化119]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0428] <実施例2> 高分子化合物2の合成

[0429] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物MM11(1.1g)、化合物MM12(0.92g)、化合物MM13(58mg)、化合物MM15(66mg)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1mg)およびトルエン(35mL)を加え、105°Cに加熱した。

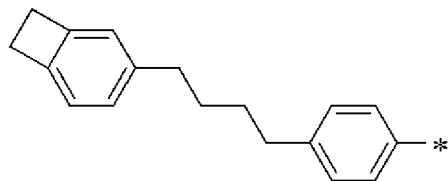
(工程2) 反応液に、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(22mL)を滴下し、5時間還流させた。

(工程3) 反応後、そこに、化合物MM2(182mg)およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1mg)を加え、一晚還流させた。

(工程4) 反応液を冷却後、水で1回、10重量%希塩酸水で2回、3重量%アンモニア水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下したところ、沈殿が生じた。沈殿物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈殿物をろ取り、乾燥させることにより、高分子化合物2を1.2g得た。高分子化合物2のM_nは4.7×10⁴であり、M_wは1.5×10⁵であった。

[0430] 高分子化合物2は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM11から誘導される構成単位と、化合物MM12から誘導される構成単位と、化合物MM13から誘導される構成単位と、化合物MM15から誘導される構成単位とが、50:40:5:5のモル比で構成されてなる共重合体であり、化合物MM2から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0431] [化120]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0432] <実施例3> 高分子化合物3の合成

[0433] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物MM11(1.1g)、化合物MM12(0.92g)、化合物MM15(133mg)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1mg)およびトルエン(36mL)を加え、105°Cに加熱した。

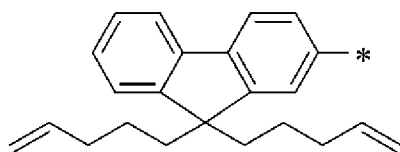
(工程2) 反応液に、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(22mL)を滴下し、5時間還流させた。

(工程3) 反応後、そこに、化合物MM3(218mg)およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1mg)を加え、一晚時間還流させた。

(工程4) 反応液を冷却後、水で1回、10重量%希塩酸水で2回、3重量%アンモニア水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下したところ、沈殿が生じた。沈殿物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈殿物をろ取り、乾燥させることにより、高分子化合物3を1.3g得た。高分子化合物3のM_nは5.0×10⁴であり、M_wは1.5×10⁵であった。

[0434] 高分子化合物3は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM11から誘導される構成単位と、化合物MM12から誘導される構成単位と、化合物MM15から誘導される構成単位とが、50:40:10のモル比で構成されてなる共重合体であり、化合物MM3から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0435] [化121]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0436] <実施例4> 高分子化合物4の合成

[0437] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物MM11(1.1

g)、化合物MM12(0.92g)、化合物MM15(133mg)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1mg)およびトルエン(36mL)を加え、105°Cに加熱した。

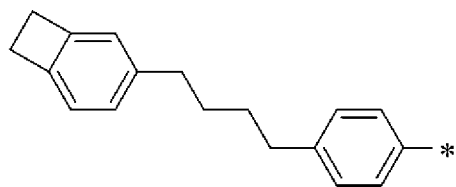
(工程2) 反応液に、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(22mL)を滴下し、5時間還流させた。

(工程3) 反応後、そこに、化合物MM2(181mg)およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1mg)を加え、一晚還流させた。

(工程4) 反応液を冷却後、水で1回、10重量%希塩酸水で2回、3重量%アンモニア水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下したところ、沈澱が生じた。沈澱物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈澱物をろ取り、乾燥させることにより、高分子化合物4を1.3g得た。高分子化合物4のM_nは5.1×10⁴であり、M_wは1.6×10⁵であった。

[0438] 高分子化合物4は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM11から誘導される構成単位と、化合物MM12から誘導される構成単位と、化合物MM15から誘導される構成単位とが、50:40:10のモル比で構成されてなる共重合体であり、化合物MM2から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0439] [化122]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0440] <実施例5> 高分子化合物5の合成

[0441] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物MM11(0.88g)、化合物MM16(129mg)、化合物MM17(62mg)、化合物M

M12 (1.1 g)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1 mg)およびトルエン(35 mL)を加え、105°Cに加熱した。

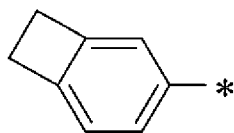
(工程2) 反応液に、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(23 mL)を滴下し、7.5時間還流させた。

(工程3) 反応後、そこに、化合物MM1 (115 mg)およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1 mg)を加え、一晩還流させた。

(工程4) 反応液を冷却後、水で1回、10重量%希塩酸水で2回、3重量%アンモニア水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下したところ、沈殿が生じた。沈殿物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈殿物をろ取り、乾燥させることにより、高分子化合物5を1.3 g得た。高分子化合物5のMnは 3.9×10^4 であり、Mwは 1.5×10^5 であった。

[0442] 高分子化合物5は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM11から誘導される構成単位と、化合物MM16から誘導される構成単位と、化合物MM17から誘導される構成単位と、化合物MM12から誘導される構成単位とが、40:5:5:50のモル比で構成されてなる共重合体であり、化合物MM1から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0443] [化123]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

<実施例6> 高分子化合物6の合成

[0444] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物MM11 (1.1 g)、化合物MM12 (0.92 g)、化合物MM13 (58 mg)、化合物MM

1.8 (84 mg)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1 mg)およびトルエン(36 mL)を加え、105°Cに加熱した。

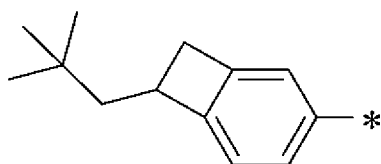
(工程2) 反応液に、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(23 mL)を滴下し、7時間還流させた。

(工程3) 反応後、そこに、化合物MM4(150 mg)およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1 mg)を加え、16時間還流させた。

(工程4) 反応液を冷却後、水で1回、10重量%希塩酸水で2回、3重量%アンモニア水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下したところ、沈殿が生じた。沈殿物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈殿物をろ取り、乾燥させることにより、高分子化合物6を1.2 g得た。高分子化合物6のM_nは4.9 × 10⁴であり、M_wは1.5 × 10⁵であった。

[0445] 高分子化合物6は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM11から誘導される構成単位と、化合物MM12から誘導される構成単位と、化合物MM13から誘導される構成単位と、化合物MM18から誘導される構成単位とが、50 : 40 : 5 : 5のモル比で構成されてなる共重合体であり、化合物MM4から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0446] [化124]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0447] <比較例1> 高分子化合物C1の合成

[0448] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物MM11(1.1 g)、化合物MM12(920 mg)、化合物MM13(58 mg)、化合物MM

15 (67 mg)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1 mg)およびトルエン(35 mL)を加え、105°Cに加熱した。

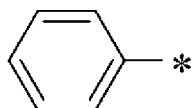
(工程2) 反応液に、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(22 mL)を滴下し、6時間還流させた。

(工程3) 反応後、そこに、フェニルボロン酸(61 mg)およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.1 mg)を加え、18時間還流させた。

(工程4) 反応液を冷却後、水で1回、10重量%希塩酸水で2回、3重量%アンモニア水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下したところ、沈澱が生じた。沈澱物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈澱物をろ取り、乾燥させることにより、高分子化合物C1を1.3 g得た。高分子化合物C1のMnは 4.5×10^4 であり、Mwは 1.4×10^5 であった。

[0449] 高分子化合物C1は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM11から誘導される構成単位と、化合物MM12から誘導される構成単位と、化合物MM13から誘導される構成単位と、化合物MM15から誘導される構成単位とが、50:40:5:5のモル比で構成されてなる共重合体であり、フェニルボロン酸から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0450] [化125]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0451] <比較例2>高分子化合物C2の合成

[0452] (工程1) 反応容器内を不活性ガス雰囲気とした後、化合物MM11(1.3 g)、化合物MM12(1.1 g)、化合物MM10(72 mg)、化合物MM14(85 mg)、ジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジ

ウム(1.3 mg)およびトルエン(42 mL)を加え、105°Cに加熱した。

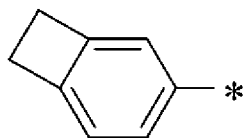
(工程2) 反応液に、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液(27 mL)を滴下し、6時間還流させた。

(工程3) 反応後、そこに、化合物MM1(140 mg)およびジクロロビス(トリス-*o*-メトキシフェニルホスフィン)パラジウム(1.3 mg)を加え、17時間還流させた。

(工程4) 反応液を冷却後、水で1回、10重量%希塩酸水で2回、3重量%アンモニア水溶液で2回、水で2回洗浄し、得られた溶液をメタノールに滴下したところ、沈澱が生じた。沈澱物をトルエンに溶解させ、アルミナカラム、シリカゲルカラムの順番で通すことにより精製した。得られた溶液をメタノールに滴下し、攪拌した後、得られた沈澱物をろ取り、乾燥させることにより、高分子化合物C2を1.3 g得た。高分子化合物C2のMnは 4.6×10^4 であり、Mwは 1.4×10^5 であった。

[0453] 高分子化合物C2は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM11から誘導される構成単位と、化合物MM12から誘導される構成単位と、化合物MM10から誘導される構成単位と、化合物MM14から誘導される構成単位とが、50:40:5:5のモル比で構成されてなる共重合体であり、化合物MM1から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0454] [化126]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0455] <合成例24> 高分子化合物E1の合成

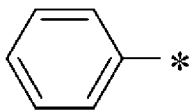
(高分子化合物E1の合成)

反応容器内を不活性ガス雰囲気下とした後、化合物MM14(9.0 g)、化合物MM20(1.3 g)、化合物MM19(13.4 g)、テトラエ

チルアンモニウムヒドロキシド (43.0 g)、酢酸パラジウム (8 mg)、トリ (2-メトキシフェニル) ホスフィン (0.05 g) およびトルエン (200 mL) を加え、90°Cで8時間加熱攪拌した。その後、そこへ、フェニルボロン酸 (0.22 g) を加え、90°Cで14時間加熱攪拌した。得られた混合物を冷却後、水層を除去した。得られた有機層にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液を加え、攪拌した後、水層を除去した。得られた有機層を水、3重量%酢酸水で洗浄した。得られた有機層をメタノールに注いで固体を沈殿させた後、ろ取した固体を再度トルエンに溶解させ、シリカゲルおよびアルミナのカラムに通液した。固体を含む溶出トルエン溶液を回収し、回収したトルエン溶液をメタノールに注いで固体を沈殿させた。ろ取した固体を50°Cで真空乾燥し、高分子化合物E1を12.5 gを得た。高分子化合物E1のMwは 3.1×10^5 であった。

[0456] 高分子化合物E1は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物MM19から誘導される構成単位と、化合物MM14から誘導される構成単位と、化合物MM20から誘導される構成単位とが、50:45:5のモル比で構成されてなる共重合体であり、フェニルボロン酸から誘導される下記式で表される構成単位を末端に含む共重合体である。

[0457] [化127]



[式中、*は、隣接する構成単位との結合位置を表す。]

[0458] <残膜率の評価実施例1>

高分子化合物1をキシレンに溶解させ、0.7重量%のキシレン溶液を調製した。ガラス基板に、このキシレン溶液を用いてスピンコートにより20 nmの厚さで成膜した後、窒素ガス雰囲気中において、ホットプレート上で180°C、60分間加熱した。その後、室温まで冷却することで測定試料1-1を作製した。

[0459] 次に、測定試料1-1の光透過率を測定し、測定試料1-1の最小透過率

(T_1)を得た。測定試料1-1の T_1 は0.701であった。なお、測定には光透過率測定装置(バリアン(Varian, Inc.)製、商品名:Cary 5E 紫外・可視分光光度計)を用い、光透過率測定時の波長掃引は300~600nmとした。

[0460] 次に、測定試料1-1をキシレンに浸漬させ、60分間攪拌した後、キシレンから取り出した。その後、スピコーターに設置し、1000rpmで10秒間回転させて乾燥させることにより、測定試料1-2を作製した。

[0461] 次に、測定試料1-1と同様に、測定試料1-2の光透過率を測定し、測定試料1-2の最小透過率(T_2)を得た。測定試料1-2の T_2 は0.701であった。

[0462] 下記式を用いて、高分子化合物1を用いた膜の残膜率を計算したところ、100%であった。結果を表6に示す。

[0463]
$$\text{残膜率}(\%) = (\log_e T_2 / \log_e T_1) \times 100$$

[0464] <残膜率の評価実施例2>

残膜率の評価実施例1における高分子化合物1に代えて、高分子化合物2を用いたこと以外は、残膜率の評価実施例1と同様にしてキシレン浸漬前の測定試料2-1を作製し、測定試料2-1の最小透過率(T_1)を得た。測定試料2-1の T_1 は0.730であった。次に、キシレン浸漬後の測定試料2-2を作製し、測定試料2-2の最小透過率(T_2)を得た。測定試料2-2の T_2 は0.740であった。そして、上記式を用いて、高分子化合物2を用いた膜の残膜率を計算したところ、95.7%であった。結果を表6に示す。

[0465] <残膜率の評価実施例3>

残膜率の評価実施例1における高分子化合物1に代えて、高分子化合物3を用いたこと以外は、残膜率の評価実施例1と同様にしてキシレン浸漬前の測定試料3-1を作製し、測定試料3-1の最小透過率(T_1)を得た。測定試料3-1の T_1 は0.726であった。次に、キシレン浸漬後の測定試料3-2を作製し、測定試料3-2の最小透過率(T_2)を得た。測定試料3-2

の T_2 は0.751であった。そして、上記式を用いて、高分子化合物3を用いた膜の残膜率を計算したところ、89.4%であった。結果を表6に示す。

[0466] <残膜率の評価実施例4>

残膜率の評価実施例1における高分子化合物1に代えて、高分子化合物4を用いたこと以外は、残膜率の評価実施例1と同様にしてキシレン浸漬前の測定試料4-1を作製し、測定試料4-1の最小透過率(T_1)を得た。測定試料4-1の T_1 は0.727であった。次に、キシレン浸漬後の測定試料4-2を作製し、測定試料4-2の最小透過率(T_2)を得た。測定試料4-2の T_2 は0.727であった。そして、上記式を用いて、高分子化合物4を用いた膜の残膜率を計算したところ、100%であった。結果を表6に示す。

[0467] <残膜率の評価実施例5>

残膜率の評価実施例1における高分子化合物1に代えて、高分子化合物5を用いたこと以外は、残膜率の評価実施例1と同様にしてキシレン浸漬前の測定試料5-1を作製し、測定試料5-1の最小透過率(T_1)を得た。測定試料5-1の T_1 は0.753であった。次に、キシレン浸漬後の測定試料5-2を作製し、測定試料5-2の最小透過率(T_2)を得た。測定試料5-2の T_2 は0.761であった。そして、上記式を用いて、高分子化合物5を用いた膜の残膜率を計算したところ、96.3%であった。結果を表6に示す。

[0468] <残膜率の評価実施例6>

残膜率の評価実施例1における高分子化合物1に代えて、高分子化合物6を用いたこと以外は、残膜率の評価実施例1と同様にしてキシレン浸漬前の測定試料6-1を作製し、測定試料6-1の最小透過率(T_1)を得た。測定試料6-1の T_1 は0.723であった。次に、キシレン浸漬後の測定試料6-2を作製し、測定試料6-2の最小透過率(T_2)を得た。測定試料6-2の T_2 は0.724であった。そして、上記式を用いて、高分子化合物6を用いた膜の残膜率を計算したところ、99.6%であった。結果を表6に示す。

。

[0469] <残膜率の評価比較例 1 >

残膜率の評価実施例 1 における高分子化合物 1 に代えて、高分子化合物 C 1 を用いたこと以外は、残膜率の評価実施例 1 と同様にしてキシレン浸漬前の測定試料 C 1 - 1 を作製し、測定試料 C 1 - 1 の最小透過率 (T_1) を得た。測定試料 C 1 - 1 の T_1 は 0.702 であった。次に、キシレン浸漬後の測定試料 C 1 - 2 を作製し、測定試料 C 1 - 2 の最小透過率 (T_2) を得た。測定試料 C 1 - 2 の T_2 は 0.755 であった。そして、上記式を用いて、高分子化合物 C 1 を用いた膜の残膜率を計算したところ、79.4% であった。結果を表 6 に示す。

[0470] <残膜率の評価比較例 2 >

残膜率の評価実施例 1 における高分子化合物 1 に代えて、高分子化合物 C 2 を用いたこと以外は、残膜率の評価実施例 1 と同様にしてキシレン浸漬前の測定試料 3 - 1 を作製し、測定試料 C 2 - 1 の最小透過率 (T_1) を得た。測定試料 C 2 - 1 の T_1 は 0.702 であった。次に、キシレン浸漬後の測定試料 C 2 - 2 を作製し、測定試料 C 2 - 2 の最小透過率 (T_2) を得た。測定試料 C 2 - 2 の T_2 は 0.785 であった。そして、上記式を用いて、高分子化合物 C 2 を用いた膜の残膜率を計算したところ、68.4% であった。結果を表 6 に示す。

[0471] [表6]

	高分子化合物	残膜率
評価実施例 1	高分子化合物 1	100%
評価実施例 2	高分子化合物 2	95.7%
評価実施例 3	高分子化合物 3	89.4%
評価実施例 4	高分子化合物 4	100%
評価実施例 5	高分子化合物 5	96.3%
評価実施例 6	高分子化合物 6	99.6%
評価比較例 1	高分子化合物 C 1	79.4%
評価比較例 2	高分子化合物 C 2	68.4%

[0472] これらの結果から、高分子化合物 1 ~ 高分子化合物 6 を用いた膜の残膜率は、高分子化合物 C 1 および高分子化合物 C 2 をそれぞれ用いた膜の残膜率

よりも優れるため、高分子化合物1～高分子化合物6の架橋性は、高分子化合物C1および高分子化合物C2の架橋性よりも優れることがわかる。

[0473] <実施例D1> 発光素子D1の作製および評価

(陽極および正孔注入層の形成)

ガラス基板にスパッタ法により45nmの厚みでITO膜を付けることにより陽極を形成した。該陽極上に、ポリチオフェン・スルホン酸系の正孔注入剤であるAQ-1200 (Plextronics社製)を用いて、スピコート法により35nmの厚さで成膜し、大気雰囲気下において、ホットプレート上で170℃、15分間加熱することにより正孔注入層を形成した。

[0474] (正孔輸送層の形成)

キシレンに、高分子化合物1を0.7重量%の濃度で溶解させた。得られたキシレン溶液を用いて、正孔注入層の上にスピコート法により20nmの厚さで成膜し、窒素ガス雰囲気下において、ホットプレート上で180℃、30分間加熱することにより正孔輸送層を形成した。

[0475] (発光層の形成)

キシレンに、高分子化合物E1を1.1重量%の濃度で溶解させた。得られたキシレン溶液を用いて、正孔輸送層の上にスピコート法により60nmの厚さで成膜し、窒素ガス雰囲気下において、ホットプレート上で150℃、10分間加熱することにより発光層を形成した。

[0476] (陰極の形成)

発光層が形成された基板を蒸着機内において、 1×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、発光層の上にフッ化ナトリウムを約7nm、次いで、アルミニウムを約120nm蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止することにより、発光素子D1を作製した。

[0477] (発光素子の評価)

発光素子D1に電圧を印加したところ、450nmにピークを有するEL発光が観測された。発光素子D1の1000cd/m²での外部量子効率(E

QE)は5.8%であった。初期輝度が 5000 cd/m^2 となるように電流値を設定後、定電流で駆動させ、輝度の時間変化を測定した。その結果、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(LT50)は、10.7時間であった。

[0478] <実施例CD1：発光素子CD1の作製と評価>

実施例D1における高分子化合物1に代えて、高分子化合物C1を用いた以外は実施例D1と同様にして、発光素子CD1を作製した。

[0479] 発光素子CD1に電圧を印加したところ、 450 nm にピークを有するEL発光が観測された。発光素子CD1の 1000 cd/m^2 での外部量子効率(EQE)は5.2%であった。初期輝度が 5000 cd/m^2 となるように電流値を設定後、定電流で駆動させ、輝度の時間変化を測定した。その結果、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(LT50)は、7.9時間であった。

[0480] <実施例CD2：発光素子CD2の作製と評価>

実施例D1における高分子化合物1に代えて、高分子化合物C2を用いた以外は実施例D1と同様にして、発光素子CD2を作製した。

[0481] 発光素子CD2に電圧を印加したところ、 450 nm にピークを有するEL発光が観測された。発光素子CD2の 1000 cd/m^2 での外部量子効率(EQE)は4.0%であった。初期輝度が 5000 cd/m^2 となるように電流値を設定後、定電流で駆動させ、輝度の時間変化を測定した。その結果、輝度が初期輝度の50%となるまでの時間(LT50)は、8.4時間であった。

[0482] これらの結果から、高分子化合物1を用いた発光素子の外部量子効率および輝度寿命は、高分子化合物C1および高分子化合物C2をそれぞれ用いた発光素子の外部量子効率および輝度寿命よりも優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0483] 本発明によれば、架橋性に優れる高分子化合物を提供することができる。また、本発明によれば、該高分子化合物の製造方法を提供することができる

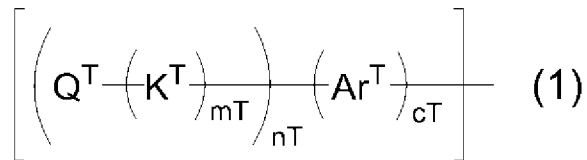
。さらに、本発明によれば、該高分子化合物を含有する組成物、および、該高分子化合物を用いて得られる発光素子を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

少なくとも1つの下記式(1)で表される末端構成単位と、
 下記式(2)で表される構成単位および下記式(2')で表される
 構成単位からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位とを含む
 高分子化合物。

[化1]



[式中、

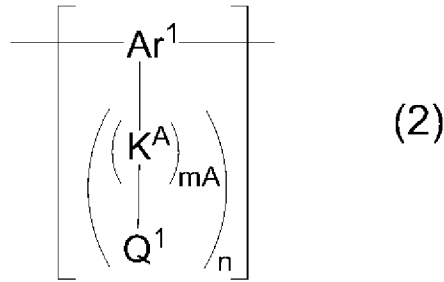
mT は0～5の整数を表し、 nT は1～4の整数を表し、 cT は0
 または1を表す。 mT が複数存在する場合、それらは同一でも異なっ
 てもよい。 cT が0の場合、 nT は1である。

Q^{T} は、下記架橋基A群から選ばれる架橋基を表す。 Q^{T} が複数存
 在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

K^{T} は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価
 の複素環基、 $-\text{NR}'-$ で表される基、酸素原子または硫黄原子を表
 し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R' は、水素原子、ア
 ルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表
 し、これらの基は置換基を有していてもよい。 K^{T} が複数存在する場
 合、それらは同一でも異なってもよい。

Ar^{T} は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は
 置換基を有していてもよい。]

[化2]



[式中、

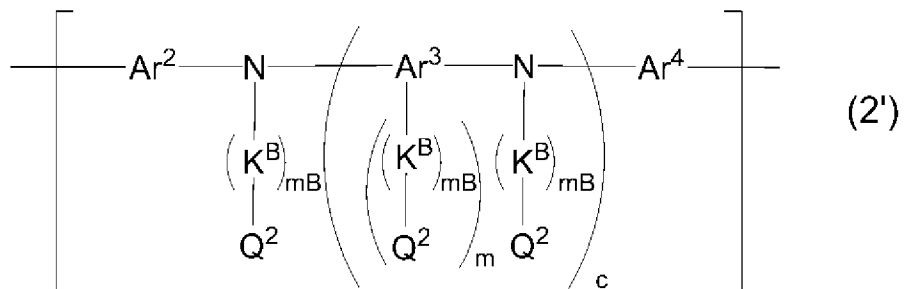
m_A は0～5の整数を表し、 n は1または2を表す。 m_A が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Ar^1 は、芳香族炭化水素基または複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

K^A は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基、 $-\text{NR}'$ で表される基、酸素原子または硫黄原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R' は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 K^A が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Q^1 は、架橋基A群から選ばれる架橋基を表す。 Q^1 が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

[化3]



[式中、

m_B は0～5の整数を表し、 m は1～4の整数を表し、 c は0または1を表す。 m_B が複数存在する場合、それらは同一でも異なってい

てもよい。

$A r^3$ は、芳香族炭化水素基、複素環基、または、少なくとも1種の芳香族炭化水素環と少なくとも1種の複素環とが直接結合した基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

$A r^2$ および $A r^4$ は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

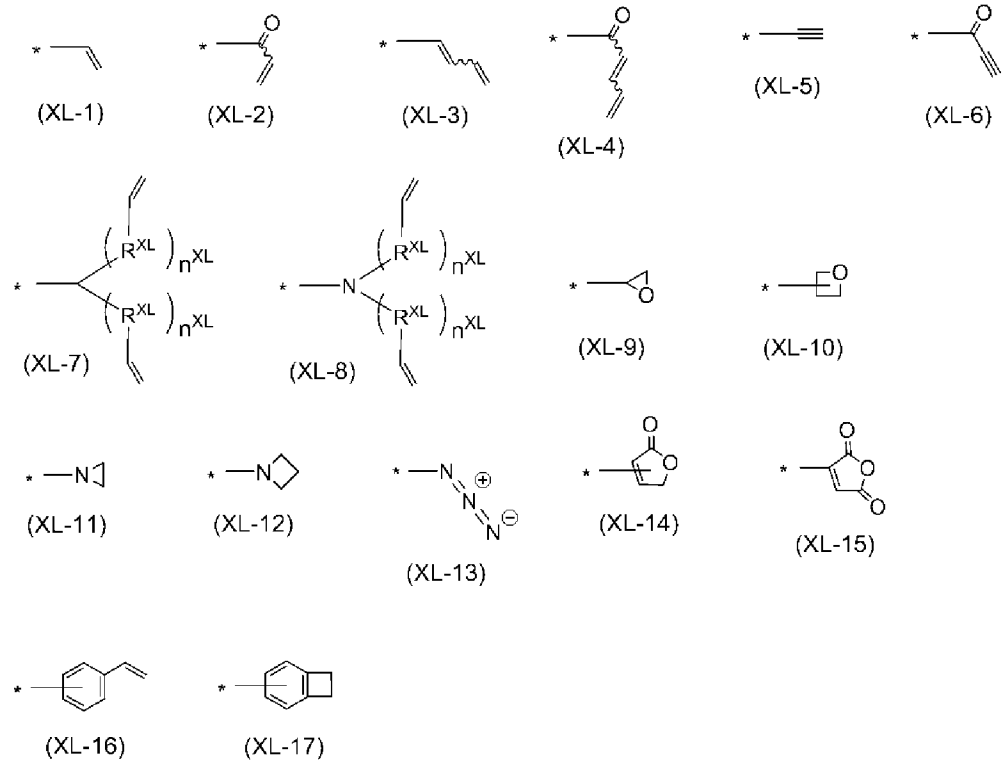
$A r^2$ 、 $A r^3$ および $A r^4$ はそれぞれ、当該基が結合している窒素原子に結合している当該基以外の基と、直接または酸素原子もしくは硫黄原子を介して結合して、環を形成していてもよい。

K^B は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基、 $-NR''''-$ で表される基、酸素原子または硫黄原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R'''' は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 K^B が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

Q^2 は、架橋基A群から選ばれる架橋基、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 Q^2 が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。但し、少なくとも1つの Q^2 は、架橋基A群から選ばれる架橋基である。]

(架橋基A群)

[化4]



[式中、 R^{XL} は、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を表し、 n^{XL} は、0～5の整数を表す。 R^{XL} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよく、 n^{XL} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。*は結合位置を表す。これらの架橋基は置換基を有していてもよい。]

[請求項2] 前記 Q^T が、前記式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される架橋基である、請求項1に記載の高分子化合物。

[請求項3] 前記 Q^1 が、前記式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される構成単位である、請求項1または2に記載の高分子化合物。

[請求項4] 前記 Q^2 が、前記式(XL-1)、(XL-7)、(XL-16)または(XL-17)で表される構成単位である、請求項1または2に記載の高分子化合物。

[請求項5] 前記 c^T が0である、請求項1～4のいずれか一項に記載の高分子

化合物。

[請求項6]

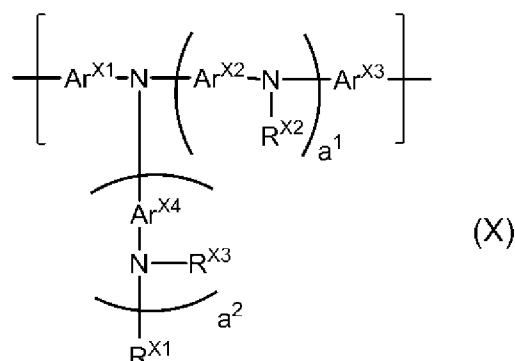
前記 c T が 1 であり、

前記 A r^T が、置換基を有していてもよいベンゼン環、置換基を有していてもよいフルオレン環、置換基を有していてもよいナフタレン環、置換基を有していてもよいフェナントレン環、または、置換基を有していてもよいジヒドロフェナントレン環から、環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子 (n T + 1) 個を除いた基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の高分子化合物。

[請求項7]

更に、下記式 (X) で表される構成単位を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の高分子化合物。

[化5]



[式中、

a¹および a²は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

A r^{X1}および A r^{X3}は、それぞれ独立に、アリーレン基または2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

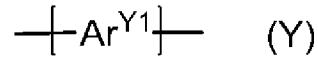
A r^{X2}および A r^{X4}は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。A r^{X2}および A r^{X4}が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

R^{X1}、R^{X2}および R^{X3}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または1価の複素環基を表し、これら

の基は置換基を有していてもよい。R^{X2}およびR^{X3}が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[請求項8] 更に、下記式 (Y) で表される構成単位を含む、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の高分子化合物。

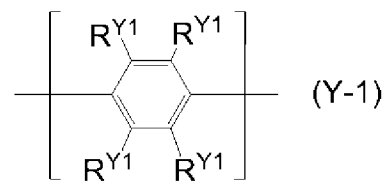
[化6]



[式中、Ar^{Y1}は、アリーレン基、2価の複素環基、または、少なくとも1種のアリーレン基と少なくとも1種の2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

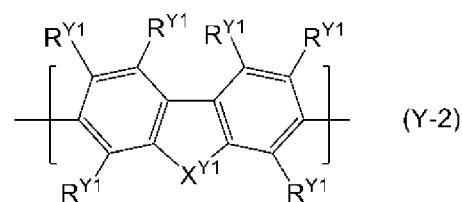
[請求項9] 前記式 (Y) で表される構成単位が、下記式 (Y-1) で表される構成単位または下記式 (Y-2) で表される構成単位である、請求項 8 に記載の高分子化合物。

[化7]



[式中、R^{Y1}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{Y1}は、同一でも異なってもよく、隣接するR^{Y1}同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[化8]



[式中、

R^{Y1}は前記と同じ意味を表す。

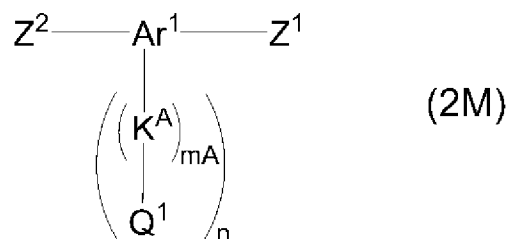
X^{Y1}は、 $-C(R^{Y2})_2-$ 、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ または $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基を表す。R^{Y2}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基または1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{Y2}は、同一でも異なってもよく、R^{Y2}同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

[請求項10] 前記式(1)で表される末端構成単位が、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、0.1モル%以上20モル%以下含まれる、請求項1~9のいずれか一項に記載の高分子化合物。

[請求項11] 下記式(2M)で表される化合物および下記式(2'M)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を縮合重合する工程と、

下記式(1M)で表される化合物で末端封止する工程とを含む、請求項1~10のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法。

[化9]

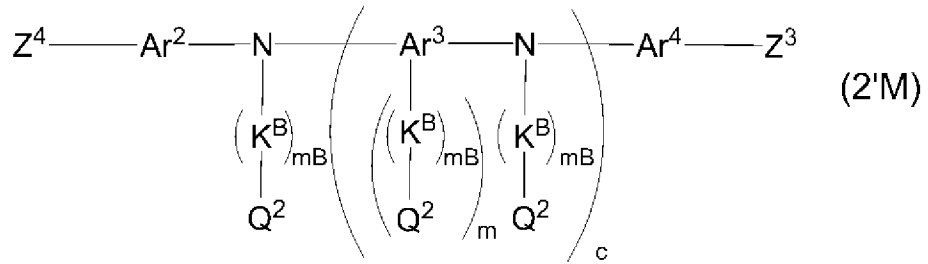


[式中、

mA、n、Ar¹、K^AおよびQ¹は、前記と同じ意味を表す。

Z¹およびZ²は、それぞれ独立に、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

[化10]

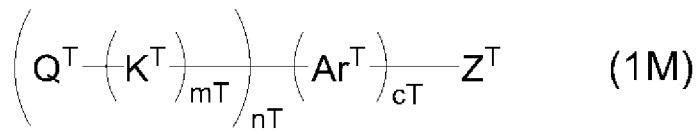


[式中、

mB 、 m 、 c 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 K^B および Q^2 は、前記と同じ意味を表す。

Z^3 および Z^4 は、それぞれ独立に、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

[化11]



[式中、

mT 、 nT 、 cT 、 Q^T 、 K^T および Ar^T は、前記と同じ意味を表す。

Z^T は、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

<置換基A群>

塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $-O-S(=O)_2R^{C1}$ (式中、 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。) で表される基。

<置換基B群>

$-B(OR^{C2})_2$ (式中、 R^{C2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C2} は同一でも異なってもよく、互いに連結して、それぞれが結合する酸素原子とともに環構造を形成していても

よい。)で表される基；

—BF₃Q' (式中、Q'は、Li、Na、K、RbまたはCsを表す。)で表される基；

—MgY' (式中、Y'は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)で表される基；

—ZnY'' (式中、Y''は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)で表される基；および、

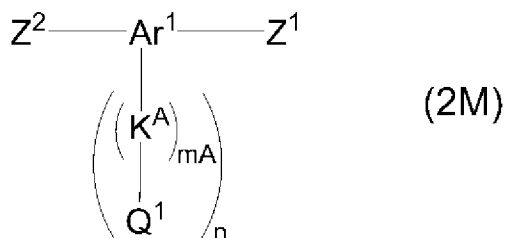
—Sn(R^{C3})₃ (式中、R^{C3}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{C3}は同一でも異なってもよく、互いに連結して、それぞれが結合するスズ原子とともに環構造を形成していてもよい。)で表される基。

[請求項12]

下記式(2M)で表される化合物および下記式(2'M)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を縮合重合する工程と、

下記式(1M)で表される化合物で末端封止する工程とを含む製造方法により製造される、請求項1～10のいずれか一項に記載の高分子化合物。

[化12]

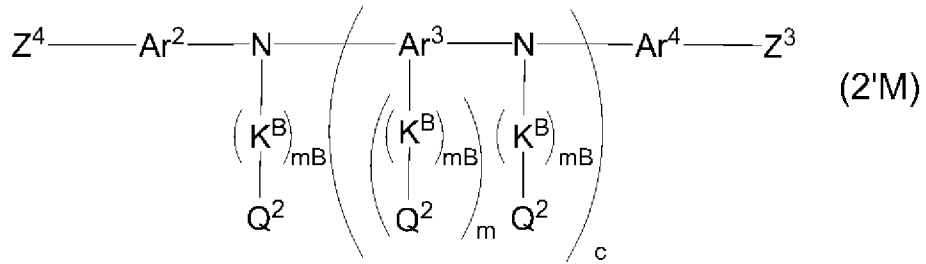


[式中、

mA、n、Ar¹、K^AおよびQ¹は、前記と同じ意味を表す。

Z¹およびZ²は、それぞれ独立に、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

[化13]

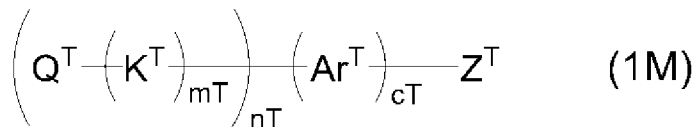


[式中、

mB 、 m 、 c 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 K^B および Q^2 は、前記と同じ意味を表す。

Z^3 および Z^4 は、それぞれ独立に、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

[化14]



[式中、

mT 、 nT 、 cT 、 Q^T 、 K^T および Ar^T は、前記と同じ意味を表す。

Z^T は、置換基A群から選ばれる基または置換基B群からなる群から選ばれる基を表す。]

<置換基A群>

塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $-O-S(=O)_2R^{C1}$ (式中、 R^{C1} は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。) で表される基。

<置換基B群>

$-B(OR^{C2})_2$ (式中、 R^{C2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C2} は同一でも異なってもよく、互いに連結して、それぞれが結合する酸素原子とともに環構造を形成していても

よい。)で表される基;

— $B F_3 Q'$ (式中、 Q' は、 $L i$ 、 $N a$ 、 K 、 $R b$ または $C s$ を表す。)で表される基;

— $M g Y'$ (式中、 Y' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)で表される基;

— $Z n Y''$ (式中、 Y'' は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)で表される基;および、

— $S n (R^{C3})_3$ (式中、 R^{C3} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{C3} は同一でも異なってもよく、互いに連結して、それぞれが結合するスズ原子とともに環構造を形成していてもよい。)で表される基。

[請求項13] 請求項1～10および12のいずれか一項に記載の高分子化合物と、

正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤および溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料とを含有する組成物。

[請求項14] 請求項1～10および12のいずれか一項に記載の高分子化合物を用いて得られる発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/076390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G61/12(2006.01) i, H01L51/50(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)
C08G61/12, H01L51/50

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-121133 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 03 June 2010 (03.06.2010), claims; paragraph [0168]; examples & US 2010/0124037 A1 claims; paragraph [0181]; examples & KR 10-2010-0056344 A & KR 10-2010-0056371 A	1, 3-6, 10, 12
X Y	WO 2013/057908 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; paragraph [0011]; examples & JP 2013-087216 A & JP 2013-087217 A & US 2014/0231771 A1 claims; paragraphs [0024], [0025]; examples & EP 2770006 A1 & CN 103717636 A & KR 10-2014-0092289 A & TW 201326250 A	1-14 1-14

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 November 2015 (10.11.15)	Date of mailing of the international search report 24 November 2015 (24.11.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/146806 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; examples & US 2015/0115204 A1 claims; examples & EP 2832761 A1 & CN 104321362 A & KR 10-2014-0148424 A & TW 201345947 A	1-14
Y	WO 2011/078391 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; examples & JP 2011-149013 A & US 2012/0306358 A1 claims; examples & EP 2518111 A1 & CN 102686669 A & KR 10-2012-0115334 A	1-14
Y	WO 2010/013723 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; examples & JP 2010-215886 A & US 2011/0127516 A1 claims; examples & EP 2308910 A1 & CN 102149742 A & KR 10-2011-0043717 A	1-14
Y	JP 2010-065213 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; examples & JP 2012-15539 A & US 2011/0198573 A1 claims; examples & WO 2010/018813 A1 & EP 2314639 A1 & KR 10-2011-0039444 A & CN 102105511 A & TW 201012849 A	1-14
Y	JP 2013-087217 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 May 2013 (13.05.2013), claims; paragraph [0011]; examples & US 2014/0231771 A1 claims; paragraph [0069]; examples & WO 2013/057908 A & WO 2013/057908 A1 & EP 2770006 A1 & TW 201326250 A & CN 103717636 A & KR 10-2014-0092289 A	1-14
Y	WO 2010/140553 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraph [0024]; examples & JP 2014-131049 A & JP 2015-35629 A & JP 5696662 B & US 2012/0074360 A1 claims; paragraph [0044]; examples & EP 2439804 A1 & CN 102449799 A & KR 10-2012-0020178 A & TW 201105703 A	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-231419 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraph [0013]; examples (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G61/12(2006.01)i, H01L51/50(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. C08G61/12, H01L51/50		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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）		
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
X	JP 2010-121133 A（三星電子株式会社）2010.06.03, 特許請求の範囲、[0168]、実施例 & US 2010/0124037 A1 ; Claims, [0181]、Examples & KR 10-2010-0056344 A & KR 10-2010-0056371 A	1, 3-6, 10, 12
X Y	WO 2013/057908 A1（出光興産株式会社）2013.04.25, 特許請求の範囲、[0011]、実施例 & JP 2013-087216 A & JP 2013-087217 A & US 2014/0231771 A1 ; Claims, [0024]、[0025]、Examples	1-14 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10.11.2015	国際調査報告の発送日 24.11.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 大▲わき▼ 弘子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3346

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
	& EP 2770006 A1 & CN 103717636 A & KR 10-2014-0092289 A & TW 201326250 A	
Y	WO 2013/146806 A1 (住友化学株式会社) 2013.10.03, 特許請求の範囲、実施例 & US 2015/0115204 A1 ; Claims , Examples & EP 2832761 A1 & CN 104321362 A & KR 10-2014-0148424 A & TW 201345947 A	1-14
Y	WO 2011/078391 A1 (住友化学株式会社) 2011.06.30, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2011-149013 A & US 2012/0306358 A1 ; Claims , Examples & EP 2518111 A1 & CN 102686669 A & KR 10-2012-0115334 A	1-14
Y	WO 2010/013723 A1 (住友化学株式会社) 2010.02.04, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2010-215886 A & US 2011/0127516 A1 ; Claims , Examples & EP 2308910 A1 & CN 102149742 A & KR 10-2011-0043717 A	1-14
Y	JP 2010-065213 A (三菱化学株式会社) 2010.03.25, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2012-15539 A & US 2011/0198573 A1 ; Claims , Examples & WO 2010/018813 A1 & EP 2314639 A1 & KR 10-2011-0039444 A & CN 102105511 A & TW 201012849 A	1-14
Y	JP 2013-087217 A (出光興産株式会社) 2013.05.13, 特許請求の範囲、[0011]、実施例 & US 2014/0231771 A1 ; Claims , [0069]、Examples & WO 2013/057908 A & WO 2013/057908 A1 & EP 2770006 A1 & TW 201326250 A & CN 103717636 A & KR 10-2014-0092289 A	1-14
Y	WO 2010/140553 A1 (日立化成工業株式会社) 2010.12.09, 特許請求の範囲、[0024]、実施例 & JP 2014-131049 A & JP 2015-35629 A & JP 5696662 B & US 2012/0074360 A1 ; Claims , [0044]、Examples & EP 2439804 A1 & CN 102449799 A & KR 10-2012-0020178 A & TW 201105703 A	1-14
Y	JP 2008-231419 A (日立化成工業株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲、[0013]、実施例 (ファミリーなし)	1-14