

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4083121号
(P4083121)

(45) 発行日 平成20年4月30日 (2008. 4. 30)

(24) 登録日 平成20年2月22日 (2008. 2. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 61/00 (2006. 01)

C O 8 G 61/00

C O 8 L 65/00 (2006. 01)

C O 8 L 65/00

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 8 O

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 22 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-538225 (P2003-538225)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月22日 (2002. 10. 22)
 (65) 公表番号 特表2005-506418 (P2005-506418A)
 (43) 公表日 平成17年3月3日 (2005. 3. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2002/004752
 (87) 国際公開番号 W02003/035713
 (87) 国際公開日 平成15年5月1日 (2003. 5. 1)
 審査請求日 平成16年6月15日 (2004. 6. 15)
 (31) 優先権主張番号 0125621. 3
 (32) 優先日 平成13年10月25日 (2001. 10. 25)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 597063048
 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
 ー リミテッド
 イギリス・ケンブリッジシャー・C B 2 3
 ・ 6 D W ・ キャンボーン・キャンボーン・
 ビジネス・パーク・(番地なし) ・ビルデ
 イング・2 0 2 0
 (74) 代理人 230104019
 弁護士 大野 聖二
 (74) 代理人 100106840
 弁理士 森田 耕司
 (74) 代理人 100105991
 弁理士 田中 玲子
 (74) 代理人 100115679
 弁理士 山田 勇毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エマルジョンのスズキカップリングによる共役ポリマーの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の反応混合物を重合することを含む共役ポリマーの製造法。

(a) ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される少なくとも2つのボロン誘導官能基を有する芳香族モノマー、及び少なくとも2つの反応性ハロゲン官能基を有する芳香族モノマー、又は (b) 1つの反応性ハロゲン官能基、及びボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される1つのボロン誘導官能基を有する芳香族モノマーの反応混合物、ここで、前記反応混合物は芳香族モノマー重合の触媒として適当な触媒量の触媒、及びボロン誘導官能基をボロンアニオン基に変換するのに十分な量の塩基を含み、前記反応混合物がさらに第1溶媒及び第1溶媒が実質的に混合することができない第2溶媒及び前記反応混合物のエマルジョンを形成するに十分な量の乳化剤を含む。

【請求項 2】

ボロンアニオン基が、- B (O R)₃ - で表され、ここで、R は、水素、又は任意に置換されるアルキル若しくはアリールから選択的に選ばれ、2つのR基は結合され得る請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

乳化剤が中性種である請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

乳化剤がアニオン種である請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 5】

乳化剤が中性若しくはアニオンポリ（アルキレングリコール）又はアルキルスルフォネート塩から選択される請求項 3 又は 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

乳化剤が 1 - 20 % w / v の範囲の量使用される請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

乳化剤が 1 - 10 % w / v の範囲の量使用される請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

第 1 溶媒がアルキレート芳香族からなる群から選ばれる請求項 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 9】

第 1 溶媒がトルエンである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

第 2 溶媒が水である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 11】

第 1 溶媒と第 2 溶媒の比が 0 . 1 : 1 ~ 10 : 1 である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 12】

モノマーが選択的に置換されたアリーレーン、複素芳香族及び縮合芳香族系からなる群より選択される請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

20

モノマーの少なくとも 1 つがトリアリールアミン、フェニレン、チオフェン、ベンゾチアジアゾール又はフルオレンを含み、ここで、それぞれの前記モノマーがアルキル又はアルコキシ基によって選択的に置換されている請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

触媒がパラジウム（0）又はパラジウム（II）種を含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 15】

反応混合物中のパラジウム触媒の量が、使用されるモノマー全モル数に対して 0 . 001 ~ 1 モル % である請求項 14 に記載の製造方法。

【請求項 16】

塩基が有機塩基である請求項 1 に記載の製造方法。

30

【請求項 17】

塩基がテトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラアルキルアンモニウム炭酸塩又はテトラアルキルアンモニウム炭酸水素塩である請求項 16 に記載の製造方法。

【請求項 18】

1 又は複数のボロン官能基を有するモノマー当たり 1 価より大きい塩基が反応混合物に供給される請求項 1 ないし 17 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 19】

製造されるポリマーが半導体共役ポリマーである請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】

40

半導体共役ポリマーが冷光放射ポリマーである請求項 19 に記載の製造方法。

【請求項 21】

基盤を提供し、請求項 1 ないし 20 のいずれかに記載の製造方法に従ってポリマーを製造し、ここで、前記ポリマーは前記基板により支持されている光学装置又は光学装置の構成要素を製造する方法。

【請求項 22】

光学装置が電子冷光放射装置を含む請求項 21 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、共役ポリマー、特に、電子冷光放射又は電子起電装置のような光学装置を含む有機半導体装置における機能材料としての使用に最適な共役ポリマーの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

共役ポリアリーレンは、機能材料として広く知られている。そのような材料の例としては、例えば、WO 99 / 5 4 3 8 5 に開示されるポリフルオレン、例えば、E P 0 7 0 7 0 2 0 に開示されるスピロフルオレン、例えば G . G r e m , G . L e d i t z k y , B . U l l r i c h , G . L e i s i n g , A d v . M a t e r . (1 9 9 2)、4、3 6 に開示されるポリフェニレン、及び、例えば、K . K a e r i y a m a e t a l , S y n t h . M e t . (2 0 0 0)、1 1 1 - 1 1 2、5 1 9 - 5 2 2 に開示されるフェニレン - チエニレンコポリマーを含む。

10

【0003】

ポリアリーレンは、スズキ又はヤマト重合によって好適に製造することができる。これら 2 つの方法において、スズキ重合はコポリマーの部分的規則性の制御において力を発揮する唯一の方法である。スズキ重合は、使用されるボロン及びハロゲンモノマーの相対的な量に依存して、A B、ブロック又はランダムコポリマーを生成するために使用される。

【0004】

前記光学装置に使用されるポリアリーレンは、これら装置の製造プロセスの改善のためには高い分子量であることが望ましい。用途によっては高い粘度を有することも有利である。しかしながら、スズキ重合の公知の欠点は、高分子量ポリマーを再現性良く生成することの困難性にある。例えば、ポリマーの高分子量を限定するモノマーの還元的離脱及び脱ボロンのような重合と競合する副次反応の問題に帰する。これら副次反応は、最初は相対的に重要ではなかったが、より長い反応時間では重要になった。したがって、最初の反応速度は高分子量材料を得る観点から望ましい。

20

【0005】

U S 5 7 7 7 0 7 0 は、スズキ重合反応におけるトリカプリリルメチルアンモニウムハロゲン化物相変態触媒を反応混合物の有機及び水溶相間の反応ボロン種の移動を容易にするために使用することが開示されている。代替的なアプローチとして、G B 2 3 6 0 2 9 1 は、単一相において重合反応が生じるように有機相に溶解するテトラアルキルアンモニウム硼酸塩の使用を開示している。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、高い分子量を有する共役ポリマーの製造のための再現性のある製造方法を提供することにある。本発明のさらなる目的は、重合に要する時間を短縮化することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第一の側面において、次の反応混合物を重合することを含む共役ポリマーの製造法を提供する。(a) ボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される少なくとも 2 つのボロン誘導官能基を有する芳香族モノマー、及び少なくとも 2 つの反応性ハロゲン官能基を有する芳香族モノマー、又は (b) 1 つの反応性ハロゲン官能基、及びボロン酸基、ボロンエステル基及びボラン基から選択される 1 つのボロン誘導官能基を有する芳香族モノマーの反応混合物、ここで、前記反応混合物は芳香族モノマー重合の触媒として適当な触媒量の触媒、及びボロン誘導官能基をボロンアニオン基に変換するのに十分な量の塩基を含み、前記反応混合物がさらに第 1 溶媒及び第 1 溶媒が実質的に混合することができない第 2 溶媒及び前記反応混合物のエマルジョンを形成するに十分な量の乳化剤を含む。

40

50

【 0 0 0 8 】

共役ポリマーという用語は、完全に共役されたポリマー、すなわち、鎖の全長に沿って共役されているもの、又は部分的に共役されたポリマー、すなわち、共役部分と非共役部分を有するポリマーのどちらかを意味する。

【 0 0 0 9 】

エマルジョンという用語は、第 2 溶媒内に分散された第 1 溶媒又はその反対の場合を含むコロイド懸濁液を意味し、ここで前記第 1 及び第 2 溶媒は、反応の少なくとも一部の間において、これに溶解する反応種を含む。

【 0 0 1 0 】

乳化剤という用語は、分散した溶媒の粒子を覆い、コロイド粒子の凝集を防ぐ物質を意味する。

10

【 0 0 1 1 】

好ましくは、ボロンアニオン基が、 $-B(OR)_3-$ で表され、ここで、R は、水素、又は任意に置換されるアルキル若しくはアリールから選択的に選ばれ、2 つの R 基は結合され得る。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、乳化剤は 1 - 20 % W / v の範囲の量で使用され、より好ましくは、1 - 10 % w / v の範囲である。

【 0 0 1 3 】

好ましくは、第 1 溶媒は芳香族アルキレートを含む基から選択される。特に好ましい態様においては、第 1 溶媒はトルエンである。第 2 溶媒は好ましくは水である。第 1 溶媒と第 2 溶媒の容量比は、0 . 1 : 1 ~ 10 : 1 の範囲であればよく、好ましくは、1 : 1 ~ 10 : 1 の範囲である。

20

【 0 0 1 4 】

好ましくは、モノマーは選択的に置換されたアリーレン、複素環式芳香族化合物及び縮合芳香族系からなる群より選択される。特に好ましい態様においては、少なくとも 1 つのモノマーは、トリアリールアミン、フェニレン、チオフエン、ベンゾチアジアゾール又はフルオレンを含み、ここで、各前記モノマーは、アルキル又はアルコキシ基で選択的に置換される。特に好ましいタイプのモノマーは、ジアルキルフェニレン、ジアルコキシフェニレン、置換され又は置換されないチオフエン及びベンゾチアジアゾール、並びに、9 , 9 - ジ - n - オクチルフルオレンのようなジアルキルフルオレンを含む。1 又は 2 以上のモノマーは、鎖の望ましい位置に必要な官能基を有する複数のより小さな単位を含む形成前のオリゴマー又はポリマー鎖であり得る。

30

【 0 0 1 5 】

適切な反応条件においては、本発明は、いくつかの又は全ての官能基が芳香族環において直接置換していないモノマーの使用、特に、他の種類の未飽和モノマーに及ぶことがわかる。

【 0 0 1 6 】

本発明の方法で使用される触媒は、好ましくはパラジウム触媒である。パラジウム触媒は、Pd (0) 又は Pd (II) 種がよい。特に好ましい触媒は、 $Pd(Ph_3P)_4$ 及び $PdCl_2(Ph_3P)_2$ を含む。典型的には、反応混合物におけるパラジウムの量は、使用されたモノマーの全モル数に対して、0 . 01 ~ 1 mol % であり、好ましくは、約 0 . 15 % である。

40

【 0 0 1 7 】

塩基は、アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩である。好ましい実施例においては、塩基は有機塩基、好ましくは、水酸化テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム炭酸塩又はテトラアルキルアンモニウム炭酸水素塩である。

【 0 0 1 8 】

好ましくは、ボロン誘導官能基を有するモノマー当り 1 価より大きい塩基が反応混合物

50

に供給される。より好ましくは、使用される塩基の量は、ボロン誘導官能基を有するモノマー当り2価までである。

【0019】

好ましくは、製造されるポリマー半導体共有ポリマー、特に、半導体共役冷光放射ポリマーである。

【0020】

第2の態様において、本発明は、光学装置の製造方法又は光学装置の構成要素を提供し、それは、基板を提供し、本発明の製造方法にそってポリマーを製造することを含み、ここで、ポリマーは基板によって支持されている。好ましくは、光学装置は、電子冷光放射装置又は光起電装置を含む。

10

【0021】

本発明は、高分子量ポリマーを短時間で再現性よく製造する方法を提供する。これは、従来技術に比べて、反応混合物の2相間の表面接触領域を著しく増加させるエマルジョンの方法によって達成される。

【0022】

本発明の製造方法は、スズキ重合によるモノマーの重合に適用される。したがって、公知のスズキ重合の方法論、例えば、WO00/53656又は前述の従来技術も本発明に適用され得る。

【0023】

本発明の製造方法は、フルオレン、フェニレン、ヘテロ芳香族及びトリアリールアミンのような芳香族モノマーの広い範囲に適用できる。

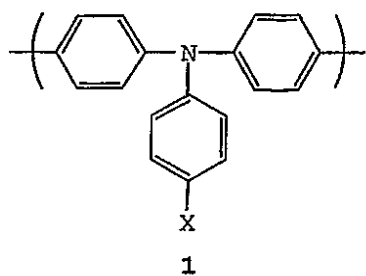
20

【0024】

トリアリールアミンモノマーから誘導される特に好ましいトリアリールアミン繰り返し単位は基本式1-6の単位を含む。

【0025】

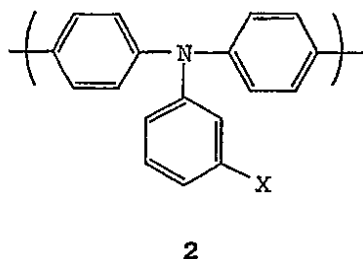
【化1】



30

【0026】

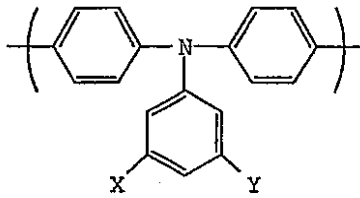
【化2】



40

【0027】

【化 3】

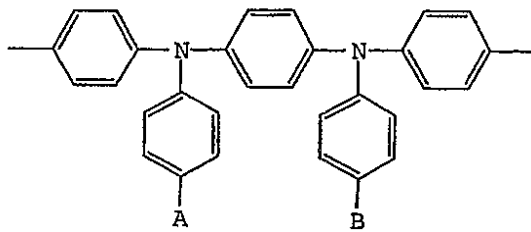


3

【 0 0 2 8 】

10

【化 4】

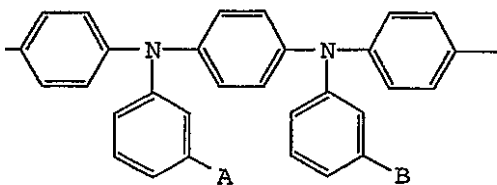


4

【 0 0 2 9 】

20

【化 5】

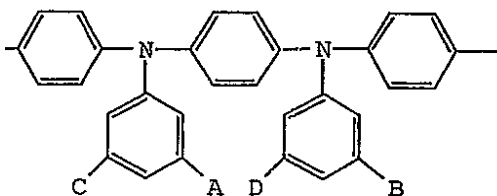


5

【 0 0 3 0 】

30

【化 6】



6

【 0 0 3 1 】

40

X 及び Y は同じか異なる置換基である。A、B、C 及び D は同じか異なる置換基である。1 又は 2 以上の X、Y、A、B、C 及び D はアルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ及びアリールアルキル基からなる群から独立して選ばれる。1 又は 2 以上の X、Y、A、B、C 及び D は、アルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群から独立して選ばれることが好ましい。1 又は 2 以上の X、Y、A、B、C 及び D は水素であり得る。1 又は 2 以上の X、Y、A、B、C 及び D は水素であり得る。1 又は 2 以上の X、Y、A、B、C 及び D は、独立して、置換されない、イソブチル基、n - アルキル、n - アルコキシ又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。なぜなら、これらは HOMO レベルの選択を助け、及び / 又はポリマーの

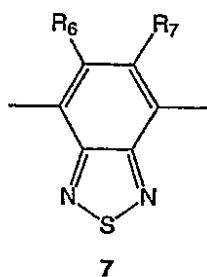
50

溶解性を改善するのに好適であるからである。

特に好ましいヘテロアリール繰返し単位は基本式 7 - 2 1 を含む。

【 0 0 3 2 】

【 化 7 】



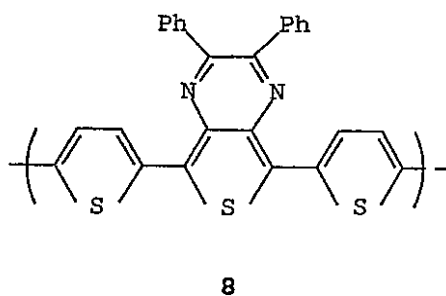
10

【 0 0 3 3 】

ここで、 R_6 及び R_7 は同じか異なり、それぞれ独立して水素又は置換基、好ましくは、アルキル、アリール、ペルフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール又はアリールアルキルである。製造の容易さから、 R_6 と R_7 は同じであることが好ましい。より好ましくは、これらは同じであり、それぞれフェニル基である。

【 0 0 3 4 】

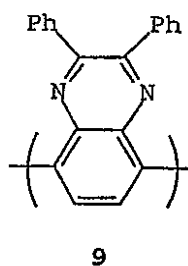
【 化 8 】



30

【 0 0 3 5 】

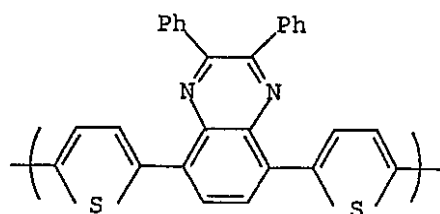
【 化 9 】



40

【 0 0 3 6 】

【化 1 0】

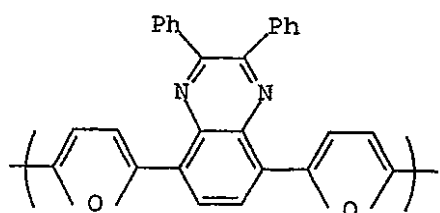


10

10

【 0 0 3 7】

【化 1 1】

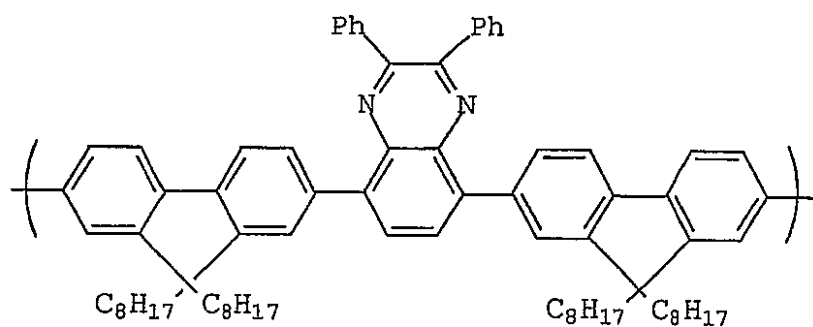


11

20

【 0 0 3 8】

【化 1 2】

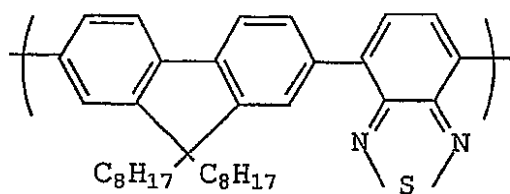


12

30

【 0 0 3 9】

【化 1 3】

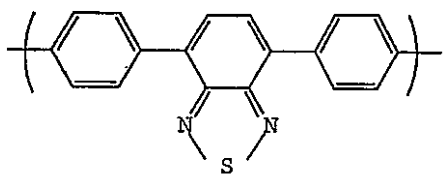


13

40

【 0 0 4 0】

【化 1 4】

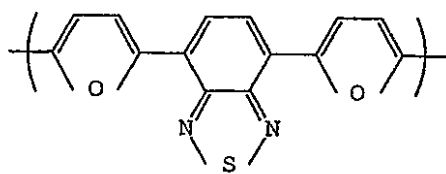


14

【 0 0 4 1】

10

【化 1 5】

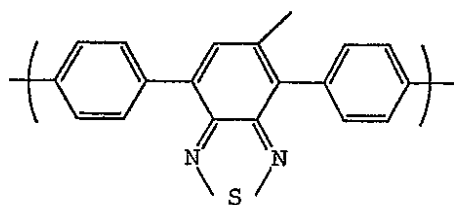


15

【 0 0 4 2】

20

【化 1 6】

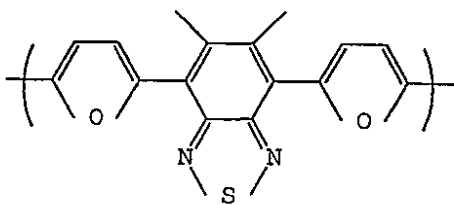


16

【 0 0 4 3】

30

【化 1 7】

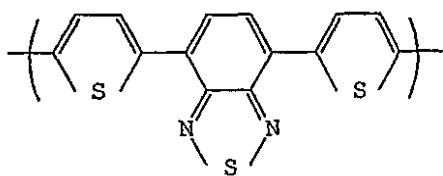


17

40

【 0 0 4 4】

【化 1 8】

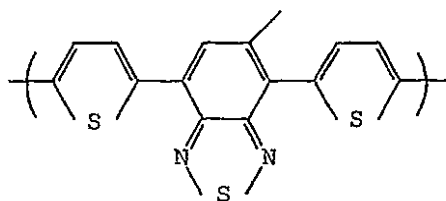


18

10

【 0 0 4 5】

【化 1 9】

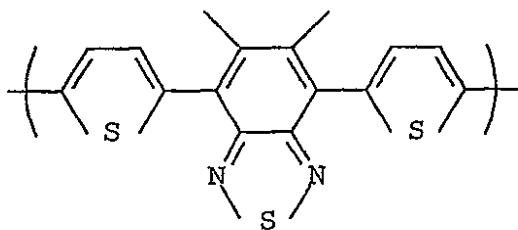


19

20

【 0 0 4 6】

【化 2 0】

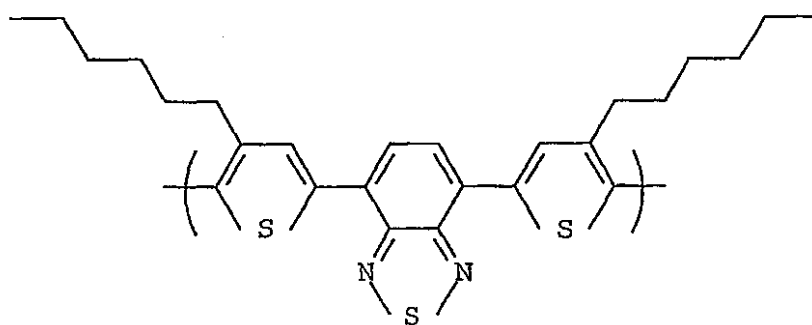


20

30

【 0 0 4 7】

【化 2 1】



21

40

50

【 0 0 4 8 】

第 1 及び第 2 溶媒は、それぞれ独立して 1 つの溶媒又は混和性の溶媒の混合溶液からなる。

【 0 0 4 9 】

特定の乳化剤は、次のものを含み、アルドリッヒケミカル社又はラシーグ G m b H のものが有用である。

【 0 0 5 0 】

ポリ(エチレングリコ) - ブロック - ポリプロピレングリコ) - ブロック - ポリ(エチレングリコール) Mn 4 4 0 0、Mn 1 1 0 0、Mn 1 9 0 0、Mn 8 4 0 0、Mn 5 8 0 0、Mn 2 8 0 0 又は Mn 2 0 0 0 である。すなわち、ポリ(エチレングリコール) 4 - ノニルフェニルエーテルアクリレート Mn 4 5 0、ポリ(エチレングリコール) 4 - ノニルフェニル 3 - スルフォプロピルエーテル、ナトリウム塩 9 E O / モル、2 0 E O / モル、ポリ(エチレングリコール) メチルエーテル Mn 3 5 0、Mn 5 5 0、Mn 7 5 0、Mn 2 0 0 0 又は Mn 5 0 0 0 である。ポリ(エチレングリコール) n - アルキル 3 - スルフォプロピルエーテル、ナトリウム塩 7 E O / モル又は 1 1 E O / モル、ポリ(エチレングリコール) メチルエーテル Mn 3 5 0、Mn 5 5 0、Mn 7 5 0、Mn 2 0 0 0 又は Mn 5 0 0 0 である。ポリ(エチレングリコール) n - アルキル 3 - スルフォプロピルエーテル、ナトリウム塩 7 E O / モル又は 1 1 E O / モルである。ポリ(エチレングリコール) n - アルキル 3 - スルフォプロピルエーテル、ナトリウム塩 7 E O / モル又は 1 1 E O / モル、ポリ(エチレングリコール) n - a l k y l 3 - スルフォプロピルエーテル、ナトリウム塩 7 E O / モル又は 1 1 E O / モル、ポリ(エチレングリコール) ビス(2 - アミノプロピルエーテル) Mn 4 2 5、Mn 7 2 5、Mn 1 0 0 0、Mn 2 0 0 0、Mn 2 7 0 0 又は Mn 3 3 0 0 である。ポリ(プロピレングリコール) モノブチルエーテル Mn 3 4 0、Mn 1 0 0 0、Mn 1 2 0 0、Mn 2 5 0 0 又は Mn 4 0 0 0 である。ポリエチレングリコラルファ - (4 - ノニルフェニル) - オメガ - 3 - スルフォプロピル - ジエーテルナトリウム塩、ポリエチレングリコールアルキル - 3 スルフォプロピルジエーテルナトリウム塩、ポリエチレングリコールアルキル 3 - スルフォプロピルジエーテルナトリウム塩又は N, N - ジメチル - N - 水素添加獣脂アルキル - N - (3 - スルフォプロピル) アンモニウムベタイン

【 0 0 5 1 】

本発明により製造されるポリマーは、これに限定されないが、直鎖、側鎖、及びデンドリマーポリマーを含む。

【 0 0 5 2 】

これらのポリマーは、正孔輸送、電子輸送及び / 又は放射特性を有する。ポリマーは、1 又は 2 以上のこれら特性を有する。ポリマーが 2 以上のこれら特性を有する場合、ポリマーの異なる部分によって異なる性質、特に、W O 0 0 / 5 5 9 2 7 に開示されるポリマーの主鎖又は W O 0 2 / 2 6 8 5 9 に開示される分岐鎖の特別な部位に提供される。代替的に、本発明のポリマーが正孔輸送、電子輸送及び発光の 1 又は 2 の特性を有すれば、残りの必要な特性を有する 1 又は 2 以上の更なるポリマーと混合される。

【 0 0 5 3 】

上述したように、モノマーはスズキ反応にとって適当な官能基を有しなければならない。1 つの例として、第 1 のジハロゲン化モノマーは 2 つのボロン誘導官能基を有する第 2 のモノマーと重合される。この例では、第 1 及び第 2 モノマーは、同じか異なる。

【 0 0 5 4 】

第 2 の例では、ボロン誘導官能基と反応ハロゲン化基を有するモノマーがホモポリマーを形成するために重合される。それぞれ両官能基を含む 2 又はそれ以上の異なるタイプのモノマーを重合するだけでこの第 2 の例によりコポリマーを形成することも可能である。

【 0 0 5 5 】

好ましくは、反応性ジハロゲン化モノマー又は反応性ハロゲン化官能基を有するモノマー上の反応性ハロゲン化官能基は、Br 又は I であり、塩素、トリフレート (C F₃ S O₃

-)、トシレート及びメシレートも使用することが可能である。ボロン誘導官能基に関しては、ボロン酸基は $-B(OH)_2$ で代表され、ボロンエステル基は好ましくは $-B(OR_1)(OR_2)$ 又は $-B(OR_5O)$ 及びボラン基は好ましくは $-BR_3R_4$ であり、ここで R_1 は置換され又は置換されない C_1-C_6 アルキル基であり、 R_2 はH又は置換され又は置換されない C_1-C_6 アルキル基であり、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して置換され又は置換されない C_1-C_6 アルキル基であり、 R_5 は置換され又は置換されない2価の炭化水素ラジカルであり、5又は6員エステル環に帰着する。 R_5 の好適な基の例としては、置換され又は置換されない C_2 又は C_3 アルキレン基、又は置換され又は置換されないオルト-又はメタ-フェニレン基を含む。

【0056】

10

好適なボロンエステル基は、例えば、1価の C_1-C_6 アルコール、エチレングリコールのようなエタンジオール、ピナコール、プロパンジオール又は1,2-ジヒドロキシベンゼンのようなオルト芳香族ジオールを有する対応するボロン酸基のエステル製品を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0057】

本発明を実施例を用いて説明する。本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】

【0058】

装置

還流濃縮器、内部温度計電極(PT100)、窒素吸気口及び排気口、PTFE被覆攪拌シャフト、ブレード及びガイド及び2つのストッパーを有する5-ネックの単一の被覆された反応容器。各ガラス結合部はPTFEで被覆されている。攪拌モーター(頭上で機械的に稼動)には、オンラインのトルクメーターが備わっている。構造材料は、ガラス頭上結合金具及びすりガラス継ぎ目であり、全ての攪拌シャフト、電極及び付属の装置はPTFE被覆軟鋼である。

20

【0059】

好適なヒーター/冷却ユニット、例えば、Julabo F25HPプログラムはM16装置および2mの穂s-巢を有する反応器に接続されている。

反応器用の好適な攪拌モーターは、IKA Eurostar電力制御器又は適当な頭上の機会攪拌モーターをいう。

30

【0060】

方法

上記の反応容器は、9,9-ジオクチルフルオレン-2,7ジ(エチレニルボロネート)(50.56g、95.33mmol、1.0eq.)、2,7-ジブromo-9,9'-ジオクチルフルオレン(41.83g、76.26mmol、0.8eq.)、N,N-ビス(4-ブromoフェニル)-N-(4-セク-ブチルフェニル)アミン(8.76g、19.07mmol、0.2eq.)、トルエン及び乳化剤で満たされる。混合物は、室温で5分間攪拌され、窒素ガス撒布によって1時間脱ガスされた。次いで、ジクロロ-ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.21g、0.3mmol、0.003eq.)が加えられ、続いて、水溶性テトラエチルアンモニウム水酸化物(Fluka Chemical社製が有用)(320ml)20%が加えられ、エマルジョンの形成が観察された。攪拌混合物は、トルク又は粘度がこれ以上増加しなくなるまで、又は反応混合物がゲル化するまで、還流器中で乾燥、加熱された。ゲル化の際には、さらにトルエンが加えられた。

40

【0061】

反応はブromoベンゼン(1-2ml)が加えられることによって終了し、フェニルボロン酸(1.5-2.0g)を添加するまで1時間還流器で攪拌され、その後、反応混合物は還流器中でさらに1時間攪拌された。

【0062】

混合物は室温まで冷却され、ポリマーを沈殿させるためにメタノール中にゆっくりと注

50

がれた。プロモベンゼン（１－２ｍｌ）が混合物中に加えられ、更に数時間還流器中で攪拌された後フェニルボロン酸（１．５－２．０ｇ）を加えられ、その後、１時間還流器中で攪拌された。

【００６３】

混合物は室温まで冷却され、メタノール中に注がれてポリマーを沈殿させた。得られたポリマーはろ過により回収され、新鮮なメタノールポリマーによって洗浄され、次いでトルエン中に溶解された。トルエン溶媒は６５℃まで温められ、ジエチルジチオカルバミン酸カリウム塩溶液、希釈塩酸、水溶性カリウムアセテート及び脱イオン水で洗浄された。トルエン相は分離され、Celite 545（Aldrich Chemical社製が有用）を通してろ過され、トルエンで抽出された。トルエン抽出物は、濃縮され、ポリマーがメタノールによって沈殿され、ろ過によって分離され乾燥された。

【００６４】

反応は、開の表の乳化剤、乳化剤の質、溶媒の量を変えて行われ、ここで、容量当たりの乳化剤の重量％は、乳化剤の重さ（ｇ）トルエン及び水溶性塩基の総容量（ｍｌ）で割って計算される。

【００６５】

【表１】

例	乳化剤（ｇ％ w/v）	トルエン（mL）	製品Mp
1	PEG-PPG-PEG Mn 4400（82 g；10）	500	205,000 ¹
2	PEG-PPG-PEG Mn 4400（20.5 g；2.5）	500	304,000 ¹
3	PEG-PPG-PEG Mn 4400（82 g；6.2）	1000	323,000 ¹
4	PEG-PPG-PEG Mn 4400（82 g；4.5）	1500	379,000 ²
5	PEG-PPG-PEG Mn 4400（82 g；3.5）	2000	330,000 ¹
6	PEG-PPG-PEG Mn 4400（82 g；2.9）	2500	320,000 ¹
7	PEG-4NP-3PE Mn 4400（30 g；2.2）	1000	302,000 ¹

¹Mp：純化後

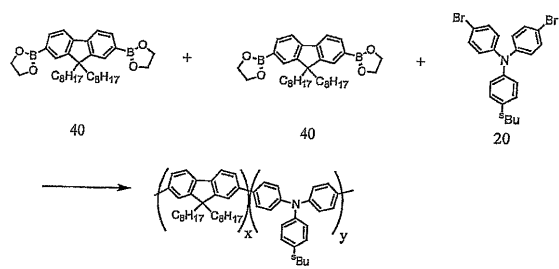
²Mp：末端キャップ化前

【図面の簡単な説明】

【００６６】

【図１】実施例１の反応を示す図である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100114465

弁理士 北野 健

(72)発明者 タウンズ, カール

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

(72)発明者 ウォレイス, ポール

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

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特表2002-539287(JP, A)

特表2001-520289(JP, A)

特開2006-257094(JP, A)

特表平11-510535(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/00-12