

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-539189

(P2008-539189A)

(43) 公表日 平成20年11月13日(2008.11.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 17/269 (2006.01)	C07C 17/269	3K107
C07C 25/22 (2006.01)	C07C 25/22	4H006
C07C 17/266 (2006.01)	C07C 17/266	4J032
C07C 17/275 (2006.01)	C07C 17/275	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 680	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-508187 (P2008-508187)
 (86) (22) 出願日 平成18年4月3日 (2006.4.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年12月26日 (2007.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/061282
 (87) 国際公開番号 W02006/114364
 (87) 国際公開日 平成18年11月2日 (2006.11.2)
 (31) 優先権主張番号 102005019880.5
 (32) 優先日 平成17年4月28日 (2005.4.28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

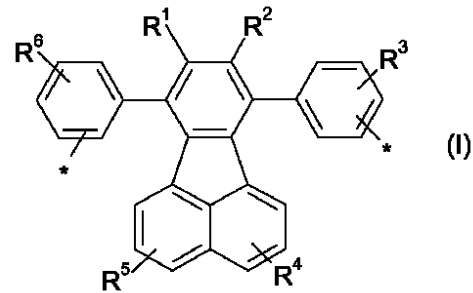
(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェニル置換ポリフルオランテンの合成及びその使用

(57) 【要約】

a) 式 I I a のモノマーのフルオランテン誘導体を製造し、b) 場合により前記の式 I I a のモノマーのフルオランテン誘導体を式 I I b の他のモノマーのフルオランテン誘導体に変換し、c) 式 I I a 又は I I b のモノマーのフルオランテン誘導体を、場合により少なくとも1種の他のモノマーと一緒に重合させる一般式 (I) の繰り返し単位を有するポリフルオランテンの製造方法；前記の本発明による方法により製造可能なポリフルオランテン、本発明による少なくとも1種のポリフルオランテンを有するか又は前記ポリフルオランテンからなる塗膜及び発光層、本発明によるポリフルオランテンを有する OLED、本発明による発光層を有する OLED、本発明による OLED を有する装置及び本発明によるポリフルオランテンの OLED 中の発光物質としての使用。

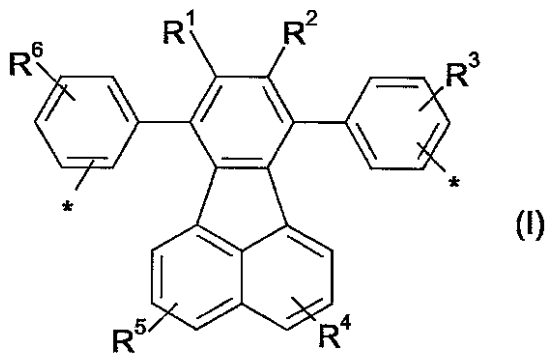


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 I

【化 1】

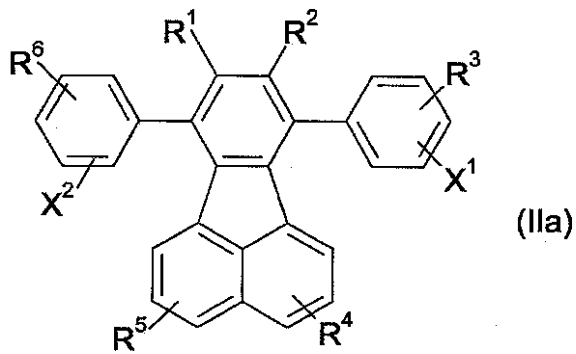


10

の繰返単位を有するポリフルオランテンの製造方法において、次の工程：

a) 式 I I a

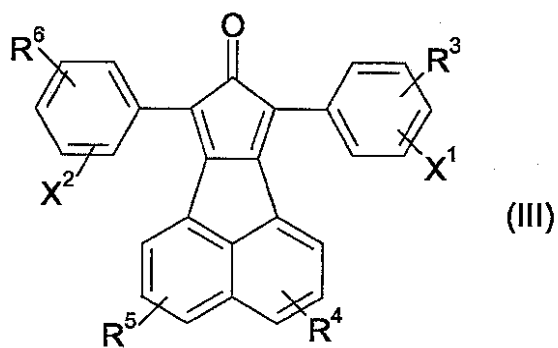
【化 2】



20

のモノマーのフルオランテン誘導体を、式 I I I

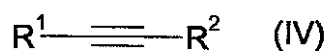
【化 3】



40

の化合物と、式 I V

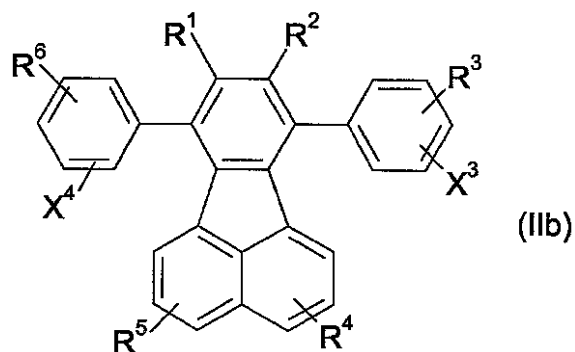
【化 4】



のアルキニル化合物とを反応させ、引き続き一酸化炭素脱離により製造、

b) 場合により、式 I I a のモノマーのフルオランテン誘導体を、式 I I b

【化5】



10

のモノマーのフルオランテン誘導体に変換、

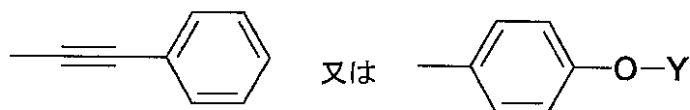
c) 式IIa又はIIbのモノマーのフルオランテン誘導体を、場合により、式IIa又はIIbの最初のフルオランテン誘導体とは異なる他の式IIa又はIIbのフルオランテン誘導体、芳香族、縮合された芳香族及びヘテロ芳香族化合物（前記化合物は、それぞれ式IIaのフルオランテン誘導体の基 X^1 及び X^2 と若しくは式IIbのフルオランテン誘導体の基 X^3 及び X^4 と重合可能な2つの基 X^5 及び X^6 を有する）からなるグループから選択される少なくとも1種の他のモノマーと一緒に重合、

その際、前記の符号は次の意味を有する：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、相互に無関係にH、アルキル基、アルキニル基、アリールオキシ基、芳香族基、縮合した芳香族環系、ヘテロ芳香族基、 $-CH=CH_2$ 、(E)-又は(Z)- $CH=CH-C_6H_5$ 、アクリロイル、メタクリロイル、メチルスチリル、 $-O-CH=CH_2$ 又はグリシジル、

20

【化6】



を表し、その際、Yは、アクリロイル、メタクリロイル、オルト-又はパラ-メチルスチリル、 $-O-CH=CH_2$ 又はグリシジルを表し；

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、相互に重合可能な基を表すを有するポリフルオランテンの製造方法。

30

【請求項2】

R^4 及び R^5 がHであることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】

R^3 及び R^6 がHであることを特徴とする、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

R^1 及び R^2 はアルキル基、有利に $C_3 \sim C_{10}$ -アルキル基、特に線状の $C_5 \sim C_9$ -アルキル基を表すことを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

40

【請求項5】

工程c)の重合をニッケル化合物又はパラジウム化合物の存在で実施する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

X^1 、 X^2 もしくは X^3 及び X^4 、 X^5 及び X^6 は、次の意味：

X^1 及び X^2 は、それぞれF、Cl、Br及びIから選択されるハロゲンを表し、もしくは X^3 及び X^4 は、F、Cl、Br及びIから選択されるハロゲン、エステル化されたスルホナート又は式 $-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ のホウ素含有基を表し、及び

X^5 及び X^6 は、F、Cl、Br及びIから選択されるハロゲン、エステル化されたスルホナート又は式 $-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ のホウ素含有基を表し、

50

R^7 は、同じ又は異なり、互いに無関係に、H又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルを表し、
nは、2～10の整数を表わし；

ただし、基 X^1 及び X^2 もしくは X^3 及び X^4 並びに X^5 及び X^6 は、ハロゲン及びエステル化されたスルホナート対ホウ素含有基のモル比が0.8：1～2.1：1であるように選択されるか

又は

モノマーのフルオランテン誘導体中の基はそれぞれハロゲンを表し、及びこれらは場合により、基 X^5 及び X^6 が同様にハロゲンを表す他のコモノマーと一緒に反応されるを有することを特徴とする、請求項5記載の方法。

【請求項7】

少なくとも1種の他のコモノマーは、フェニルビスボロン酸、フェニレンビスボロン酸エステル、フェニレンビスボロン酸もしくはフェニレンビスボロン酸エステルのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたベンゼン、ジハロゲン置換されたベンゼンのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、アントラセンビスボロン酸、アントラセンビスボロン酸エステル、ジハロアントラセン、ジハロゲン置換されたトリアリールアミン、ジハロゲン置換されたトリアリールアミンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたトリアリールアミンのビスボロン酸のエステル、ジハロゲン置換されたトリアリールアミンのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、そのビスボロン酸、そのビスボロン酸エステル、ジハロゲン置換されたナフタレン、ハロゲン置換されたナフタレンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたナフタレンのビスボロン酸エステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたフルオレン、ジハロゲン置換されたフルオレンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたフルオレンのビスボロン酸のエステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたカルバゾール、ジハロゲン置換されたカルバゾールのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたカルバゾールのビスボロン酸エステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたジベンゾフラン、ジハロゲン置換されたジベンゾフランのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたジベンゾフランのビスボロン酸エステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたピレン、ジハロゲン置換されたピレンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたピレンのビスボロン酸エステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたフェナントレン、ジハロゲン置換されたフェナントレンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたフェナントレンのビスボロン酸エステル及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項5又は6記載の方法。

【請求項8】

少なくとも1種の他のコモノマーは、フェニレンビスボロン酸、フェニレンビスボロン酸エステル及びジハロゲン置換されたトリアリールアミンからなるグループから選択されることを特徴とする、請求項7記載の方法。

【請求項9】

請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法により製造可能なポリフルオランテン。

【請求項10】

請求項9記載の少なくとも1つのポリフルオランテンを有するか又は前記ポリフルオランテンからなる塗膜。

【請求項11】

請求項9記載の少なくとも1種のポリフルオランテンを有する有機発光ダイオード。

【請求項12】

請求項9記載の少なくとも1種のポリフルオランテンを有するか又は前記ポリフルオランテンからなる発光層。

【請求項13】

請求項12記載の発光層を有する有機発光ダイオード。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

請求項 11 又は 13 記載の O L E D を有する、据置型ディスプレイ、例えばコンピュータのディスプレイ、テレビ、プリンターのディスプレイ、調理機器ならびに宣伝用ボード、照明、標識板及びモバイル型ディスプレイ、例えば携帯電話、ラップトップ、車両のディスプレイならびにバス及び電車の行き先表示板からなるグループから選択される装置。

【請求項 15】

有機発光ダイオード中の発光物質としての請求項 9 記載のポリフルオランテンの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、ポリフルオランテン誘導体の製造方法、本発明による方法により製造可能なポリフルオランテン誘導体、本発明による少なくとも 1 種のポリフルオランテン誘導体を有するか又は前記ポリフルオランテン誘導体からなる塗膜、本発明による少なくとも 1 種のポリフルオランテン誘導体を有する有機発光ダイオード (O L E D)、本発明による少なくとも 1 種のポリフルオランテン誘導体を有するか又は前記ポリフルオランテン誘導体からなる発光層、本発明による発光層を有する O L E D、本発明による O L E D を有する装置、並びに O L E D 中での発光物質としての本発明によるポリフルオランテン誘導体の使用に関する。

【0002】

20

有機発光ダイオード (O L E D) において、電流により励起された場合に光を放射する材料の特性が利用される。O L E D は、特に陰極線管及び液晶ディスプレイの代替として、平面ディスプレイの製造のために重要である。

【0003】

電流による励起に際して光を発する多数の材料が提案された。

【0004】

O L E D に関する概要は、例えば M. T. Bernius et al. 著, Adv. Mat. 2000, 12, 1737 に開示されている。この場合、使用される化合物に対する要求は高く、この全ての要求を満たすことは、通常では公知の材料を用いて達成されない。

【0005】

30

無機及び低分子の有機のエレクトロルミネッセンス材料の他に、先行技術において O L E D 中にポリマーのエレクトロルミネッセンス材料の使用も記載されている。無機及び低分子の有機のエレクトロルミネッセンス材料を O L E D 中で発光層として適用することは、一般に真空中での無機又は低分子の有機の材料を蒸着により行われる。しかしながら蒸着法は、O L E D の大量生産のためには適しておらず、大画面ディスプレイを有する装置の製造に関しては制限される。さらに、低分子の有機のエレクトロルミネッセンス材料から被覆により薄い塗膜を製造することは、前記材料がマトリックス材料なしで使用される場合に問題である。

【0006】

40

さらに、ポリマーのエレクトロルミネッセンス材料は、この材料を溶液から、例えばスピンコーティング又は浸漬により塗膜の形に塗布することができ、このことは大画面ディスプレイを簡単でかつ安価で製造することを可能にするという利点を有する。

【0007】

WO 90/13148 の記載は、ポリ (p - フェニレン - ビニレン) (P P V) をベースとするポリマーを含む O L E D に関する。この種のポリマーは、特に赤色及び緑色のスペクトル領域内のエレクトロルミネッセンスに適している。

【0008】

青色スペクトル領域において、大抵はポリ (フルオレン) の誘導体 (P F) が使用される。スピロ中心を有するポリ (フルオレン) 誘導体は、例えば EP-A 0 707 020 に開示されている。

【0009】

50

前述の P P V 誘導体及び P F 誘導体は、大抵は十分な光学的性質、例えば発光色及び発光の量子収量を有するが、しかしながら一般に必要とされる長時間安定性が不足する。このための理由は、エキシマー形成を経て発色団の酸化分解となる形態学的不安定性による。

【 0 0 1 0 】

フルオランテン及びその誘導体をベースとするポリマー及びコポリマーを含有する繰返単位は先行技術から公知である。

【 0 0 1 1 】

R. J. Waltmann et al. 著, J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 631 - 634は、フルオランテンの電解重合 (Elektropolymerisation) により得られるポリマーに関する。これにより構造的に極めて不均一なポリマーが得られ、その悪い可溶性及び加工性は詳細な特性決定を妨げる。フルオランテンの電解重合により得られたポリマーからなる塗膜は脆く、僅かな導電性を有する。

10

【 0 0 1 2 】

L. Dunsch et al. 著, Angew. Chem. 2002, 114, 12, 2187 - 2190は、フルオランテノピラジレン - オリゴマーに関し、このオリゴマーは繰り返しのディールス - アルダー反応 (repetitive Diels-Alder-Reaktion) 及び引き続く芳香族化により得られる。ジエンとしてシクロペンタジエノン誘導体を使用され、これはキレトロピーによる一酸化炭素の脱離下で適当なジエノフィルと反応される。

20

【 0 0 1 3 】

J. K. Stille et al. 著, J. Polym. Sei. Part A 1970, 8, 2245 - 2254には、ディールス - アルダーホモポリ付加環化 (Diels-Alder-Homopolycycloaddition) による芳香族導電性ポリマーの製造を記載している。モノマーとして、同時にジエン単位とジエノフィル単位とを同じ分子中に有するシクロペンタジエノ誘導体を使用する。このモノマーは、ディールス - アルダーポリ付加環化により一酸化炭素の脱離下に所望の導電性ポリマーに反応する。

30

【 0 0 1 4 】

R. A. Gaudiana et al. 著, Macromolecules 1995, 28, 368 - 389は、発光する側鎖基を有するポリメタクリレートとポリシロキサンとに関する。例えば、フルオランテン側鎖基を有するポリメタクリレート、ポリ [2 - (3 - フルオランテニルウレイド) エチルメタクリレート] が開示されている。このポリマーは O L E D 中に使用することができる。

40

【 0 0 1 5 】

DE-A 102 11 648はフルオランテンをベースとするポリマー及びその O L E D 中での使用に関する。このポリマーの製造のために、官能化されたフルオランテンを重合する。DE -A 102 11 648によるフルオランテンの官能化は、フルオランテンのハロゲン化又はフルオランテンのニトロ化及び所望のモノマーへの相応する更なる反応により行われる。

【 0 0 1 6 】

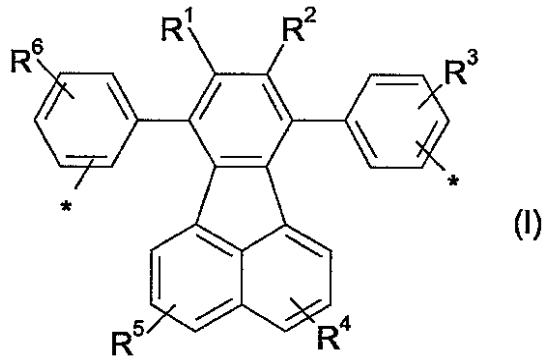
本発明の課題は、O L E D 中での使用のために、特に発光分子として適していて、長い寿命を有し、O L E D 中で高効率であり、青色領域内に発光極大及び高い量子収率を有する、更なるポリフルオランテン誘導体を提供することであった。更に、本発明の課題は、このようなポリフルオランテンの製造方法を提供することであった。

40

【 0 0 1 7 】

前記課題は、一般式 I :

【化 1】

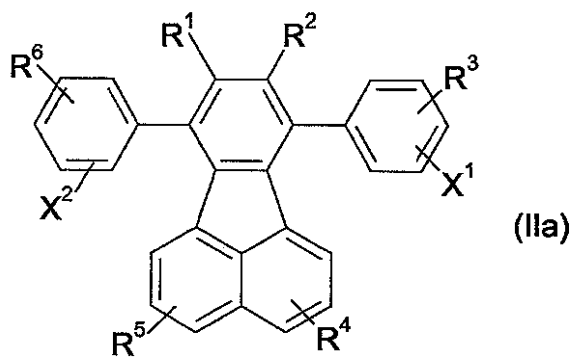


10

の繰返し単位を有するポリマーの製造法において、次の工程：

a) 式 I I a

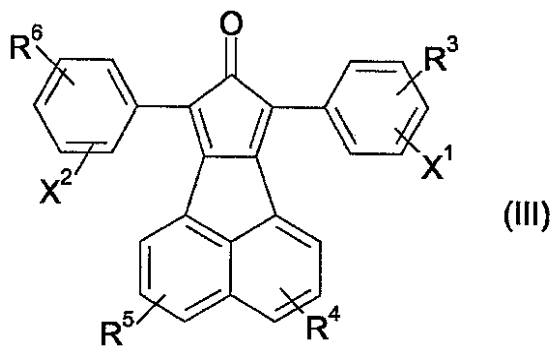
【化 2】



20

のモノマーのフルオランテンを、式

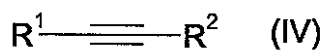
【化 3】



30

の化合物と、式 I V

【化 4】

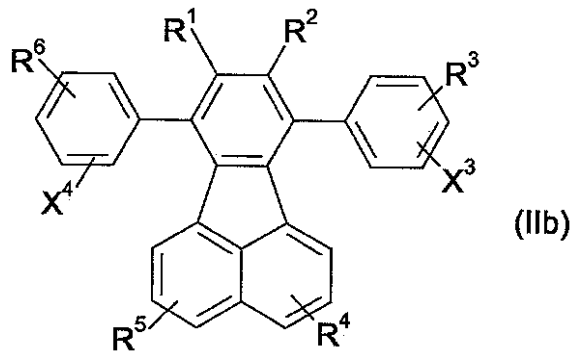


40

のアルキニル化合物とを反応させ、引き続き一酸化炭素脱離により製造、

b) 場合により、式 I I a のモノマーのフルオランテン誘導体を、式 I I b

【化5】



10

のモノマーのフルオランテン誘導体に変換、

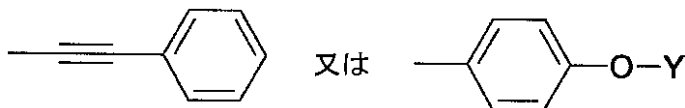
c) 式II a又はII bのモノマーのフルオランテン誘導体を、場合により、式II a又はII bの最初のフルオランテン誘導体とは異なる式II a又はII bの他のフルオランテン誘導体、芳香族、縮合された芳香族及びヘテロ芳香族化合物（前記化合物は、それぞれ式II aのフルオランテン誘導体の基 X^1 及び X^2 ともしくは式II bのフルオランテン誘導体の基 X^3 及び X^4 と重合可能な2つの基 X^5 及び X^6 を有する）からなるグループから選択される少なくとも1種の他のモノマーと一緒に重合、

20

その際、前記の符号は次の意味を有する：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、相互に無関係にH、アルキル基、アルキニル基、アリールオキシ基、芳香族基、縮合した芳香族環系、ヘテロ芳香族基、 $-CH=CH_2$ 、(E)-又は(Z)- $CH=CH-C_6H_5$ 、アクリロイル、メタクリロイル、メチルスチリル、 $-O-CH=CH_2$ 又はグリシジル、

【化6】



30

を表し、その際、Yは、アクリロイル、メタクリロイル、オルト-又はパラ-メチルスチリル、 $-O-CH=CH_2$ 又はグリシジルを表し；

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、相互に重合可能な基を表すを有する方法により解決される。

【0018】

式II a又はII bによるこのように拡大されたフェニル置換フルオランテン誘導体は、定義された構造で従来の経路で重合可能な基 X^1 及び X^2 もしくは X^3 及び X^4 を取り付けることはできない。例えば、7, 8, 9, 10-テトラフェニルフルオランテンの臭素化は異性体混合物を生じ、臭素等価物の選択的導入は成功しない。本発明による方法の工程a)において、重合可能な基 X^1 及び X^2 は、従ってフルオランテン骨核の再構成によって、フェニル置換されたフルオランテン中へ選択的に導入され、その際、前記重合可能な基は既に合成の第1工程で導入される。鍵となる反応は、この場合、重合可能な基 X^1 及び X^2 で置換されているジエンシクロペンタアセナフテノン、ジエノフィルとしてのアセチレン誘導体とのキレトロピーによる一酸化炭素脱離下でのディールス-アルダー反応である。

40

【0019】

本発明の範囲内で、「アルキル」は、線状、分枝鎖状又は環状の置換又は非置換の C_1 ~ C_{20} -アルキル基、有利に C_1 ~ C_{10} -アルキル基を表わす。特に有利なのは、線状又は分枝鎖状の C_3 ~ C_{10} -アルキル基、特に有利に C_5 ~ C_9 -アルキル基である。前記アルキル基は、非置換であるか又は芳香族基、ハロゲン基、ニトロ基、エーテル基又はカル

50

ボキシル基で置換されていてもよい。特に有利に、アルキル基は非置換であるか又は芳香族基で置換されている。有利な芳香族基は後述されている。更に、アルキル基の隣接していない1個以上の炭素原子は、S i、P、O又はS、有利にO又はSによって置き換えられていてよい。ハロゲン基とは、有利にF、Cl又はBrであると解釈される。

【0020】

本発明の範囲内で、「アルキニル」は、線状、分枝鎖状又は環状の置換又は非置換のC₂~C₂₀-アルキニル基、有利にC₂~C₁₀-アルキニル基を表わす。特に有利なのは、線状又は分枝鎖状のC₂~C₈-アルキニル基、特に有利にC₂~C₆-アルキニル基である。前記アルキニル基は、非置換であるか又は芳香族基、ハロゲン基、ニトロ基、エーテル基又はカルボキシル基で置換されていてもよい。特に有利に、アルキニル基は非置換であるか又は芳香族基で置換されている。有利な芳香族基は後述されている。

10

【0021】

本発明の範囲内で、アリーロキシは、-O-Ar基を意味する。アリーロキシ基中のアリール基は、有利にC₆-アリール基(フェニル基)又はナフチル基、特に有利にフェニル基である。このアリール基は、非置換であるか又は線状、分枝鎖状又は環状のC₁~C₁₀-アルキル基、有利にC₁~C₉-アルキル基で置換されていてもよく、またハロゲン基、ニトロ基、エーテル基又はカルボキシル基で置換されていてもよい。更に、アルキル基の1個以上の炭素原子は、S i、P、O、S又はN、有利にO又はSによって置き換えられていてよい。更に、アリール基は、ハロゲン基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基又はアルコキシ基、又はC₆~C₁₄-アリール基、有利にC₆~C₁₀-アリール基、特にフェニル基又はナフチル基で置換されていてもよい。ハロゲン基とは、有利にF、Cl又はBrであると解釈される。特に有利に、アリーロキシ基中のアリール基は、C₆-アリール基を表わし、このアリール基は場合によりハロゲン、有利にBr、Cl又はF、アミノ基、有利にNAr Ar (式中、Ar及びArは、互いに無関係にC₆-アリール基を表わし、この基は前記で定義したように、非置換であるか又は置換されていてもよい)及び/又はニトロ基で置換されている。特に有利に、アリーロキシ基中の前記アリール基は非置換である。

20

【0022】

本発明の範囲内で、「芳香族基」は、一般にアリール基、有利にC₆-アリール基(フェニル基)又はナフチル基、特に有利にフェニル基を表わす。このアリール基は、非置換であるか又は線状、分枝鎖状又は環状のC₁~C₁₀-アルキル基、有利にC₁~C₉-アルキル基で置換されていてもよく、また、ハロゲン基、ニトロ基、エーテル基又はカルボキシル基で置換されていてもよい。更に、アルキル基の1個以上の炭素原子は、S i、P、O、S又はN、有利にO又はSによって置き換えられていてよい。更に、アリール基は、ハロゲン基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基又はアルコキシ基、又はC₆~C₁₄-アリール基、有利にC₆~C₁₀-アリール基、特にフェニル基又はナフチル基で置換されていてもよい。ハロゲン基とは、有利にF、Cl又はBrであると解釈される。特に有利に、「芳香族基」は、C₆-アリール基を意味し、このアリール基は場合によりハロゲン、有利にBr、Cl又はF、アミノ基、有利にNAr Ar (式中、Ar及びArは、互いに無関係にC₆-アリール基を表わし、この基は前記で定義したように、非置換であるか又は置換されていてもよい)及び/又はニトロ基で置換されている。特に有利に、前記アリール基は非置換であるかNAr Arで置換されている。

30

40

【0023】

本発明の範囲内で、「縮合された芳香族環系」は、一般に10~20個の炭素原子、有利に10~14個の炭素原子を有する縮合された芳香族環系を表わす。この縮合された芳香族環系は、非置換であるか又は線状、分枝鎖状又は環状のC₁~C₂₀-アルキル基、有利にC₁~C₁₀-アルキル基で置換されていてもよく、また、ハロゲン基、ニトロ基、エーテル基又はカルボキシル基で置換されていてもよい。

【0024】

更に、アルキル基の1個以上の炭素原子は、S i、P、O、S又はN、有利にO又はS

50

によって置き換えられていてよい。更に、縮合された芳香族基は、ハロゲン基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基又はアルコキシ基、又は $C_6 \sim C_{14}$ -アリール基、有利に $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、殊にフェニル基又はナフチル基で置換されていてよい。特に有利に、「縮合された芳香族環系」は、場合によりハロゲン、有利にBr、Cl又はF、アミノ基、有利にNAr Ar (式中、Ar及びArは、互いに無関係に C_6 -アリール基を表わし、この基は前記で定義したように、非置換であるか又は置換されていてよい)又はニトロ基で置換されている縮合された芳香族環系を意味する。特に有利に、縮合された芳香族環系は非置換である。適当な縮合された芳香族環系は、例えばナフタリン、アントラセン、ピレン、フェナントレン又はペリレンである。

【0025】

本発明の範囲内で、「ヘテロ芳香族基」は、少なくとも1個のN原子又はS原子を有する、 $C_4 \sim C_{14}$ -ヘテロアリール基、有利に $C_4 \sim C_{10}$ -ヘテロアリール、特に有利に $C_4 \sim C_6$ -ヘテロアリール基を意味する。このヘテロアリール基は、非置換であるか又は線状、分枝鎖状又は環状の $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、有利に $C_1 \sim C_9$ -アルキル基で置換されていてよく、また、ハロゲン基、ニトロ基、エーテル基又はカルボキシル基で置換されていてよい。更に、アルキル基の1個以上の炭素原子は、Si、P、O、S又はN、有利にO又はSによって置き換えられていてよい。更に、ヘテロアリール基は、ハロゲン基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基又はアルコキシ基又は $C_6 \sim C_{14}$ -アリール基、有利に $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基で置換されていてよい。ハロゲン基とは、有利にF、Cl又はBrであると解釈される。特に有利に、「ヘテロ芳香族基」は、場合によりハロゲン、有利にBr、Cl又はF、アミノ基、有利にNAr Ar (式中、Ar及びArは互いに無関係に C_6 -アリール基を表し、この基は前記で定義したように、非置換であるか又は置換されていてよい)又はニトロ基で置換されているヘテロアリール基を意味する。特に有利に、前記ヘテロアリール基は非置換である。

【0026】

有利に、一般式I、IIa、IIb及びIIIの化合物中の基 R^4 及び R^5 は、H、アルキル、アルキニル、アリールオキシであり、特に有利に R^4 及び R^5 はHである。

【0027】

一般式I、IIa、IIb及びIIIの化合物中の基 R^3 及び R^6 は、有利にH、アルキル、アルキニル、アリールオキシであり、特に有利に R^3 及び R^6 はHである。

【0028】

一般式I、IIa、IIb及びIVの化合物中の基 R^1 及び R^2 は、有利にアルキル基、特に有利に $C_3 \sim C_{10}$ -アルキル基、特に有利に $C_5 \sim C_9$ -アルキル基である。前記アルキル基は、線状又は分枝状であってもよく、特に前記アルキル基は線状である。

【0029】

X^1 及び X^2 は、有利にそれぞれ、F、Cl、Br又はIから選択されるハロゲン又は NO_2 を意味し、特に有利に X^1 及び X^2 はCl又はBrである。

【0030】

X^3 及び X^4 は、有利に、F、Cl、Br及びI、特に有利にCl又はBrから選択されるハロゲン、エステル化されたスルホナート又は式 $-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ (前記式中、 R^7 は、同じ又は異なり、互いに無関係にH又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルを表し、nは2~10の整数を表す)のハウ素含有基を意味し、特に有利に X^3 及び X^4 は、パラ-トルエンスルホナート(トシラート)、トリフラート(F_3-SO_3)、パラ-ニトロフェニルスルホナート(ノシラート)、パラ-プロモスルホナート(プロシラート)、特に有利に、トリフラート、又は式 $-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ のハウ素含有基を表し、その際、

R^7 は、同じ又は異なり、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルを表し、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘ

10

20

30

40

50

ブチル、イソヘブチル、 n -オクチル、 n -デシル、 n -ドデシル又は n -オクタデシルを表し、有利に $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル又は n -デシルを表し、特に有利に $C_1 \sim C_4$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル又は*tert*-ブチルを表し、さらに特に有利にメチルを表し、 n は2~10の整数、有利に2~5の整数を表す。特に、式-B(O-[C(CH₃)₂]₂-O)のハウ素含有基が有利である。

【0031】

X^5 及び X^6 は、有利に、F、Cl、Br又はI、特に有利にCl又はBrから選択されるハロゲン又はエステル化されたスルホナート又は式-B(O-[C(R⁷)₂]_n-O) (前記式中、R⁷は、同じ又は異なり、互いに無関係にH又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルを表し、 n は2~10の整数を表す)のハウ素含有基を意味し、特に有利に X^5 及び X^6 は、パラ-トルエンスルホナート(トシラート)、トリフラート(F₃-SO₃)、パラ-ニトロフェニルスルホナート(ノシラート)、パラ-プロモスルホナート(プロシラート)、特に有利に、トリフラート、又は式-B(O-[C(R⁷)₂]_n-O)のハウ素含有基を表し、その際、

R⁷は、同じ又は異なり、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルを表し、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル、 n -ヘブチル、イソヘブチル、 n -オクチル、 n -デシル、 n -ドデシル又は n -オクタデシルを表し、有利に $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、*sec*-ペンチル、ネオペンチル、1,2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、*sec*-ヘキシル又は n -デシルを表し、特に有利に $C_1 \sim C_4$ -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル又は*tert*-ブチルを表し、さらに特に有利にメチルを表し、 n は2~10の整数、有利に2~5の整数を表す。特に、式-B(O-[C(CH₃)₂]₂-O)のハウ素含有基が有利である。

【0032】

基 X^1 及び X^2 もしくは X^3 及び X^4 及び X^5 及び X^6 は、次の条件で選択される：

X^1 及び X^2 はそれぞれハロゲンを表し、もしくは X^3 及び X^4 はハロゲン、エステル化されたスルホナート又はハウ素含有基を表す場合、 X^5 及び X^6 は同様にハロゲン、エステル化されたスルホナート又はハウ素含有基を表し、その際、 X^1 及び X^2 もしくは X^3 及び X^4 、及び X^5 及び X^6 は、ハロゲン及びエステル化されたスルホナート対ハウ素含有基のモル比が0.8対1~2.1対1、有利に0.9対1.1~1.1対0.9であり、有利に1:1であるか、又は基 X^1 及び X^2 は、式I I aのモノマーのフルオランテン誘導体中でそれぞれハロゲンを表し、場合により基 X^5 及び X^6 は同様にハロゲンである他のコモノマーと反応されるように選択される。ポリマーの末端基にのみ導入しなければならない「エンドキャッピング」の場合に、極めて少量の重合可能な基で足りる(全体のモノマー物質質量に対して10~20mol%)。このエンドキャッピング基は、もちろん、鎖成長を停止するために単官能化されていて、つまり、それぞれ基 X^1 又は X^2 (式I I aの化合物の場合)もしくは X^3 又は X^4 (式I I bの化合物の場合)の一方だけを有する式I I a又はI I bの化合物である。

【0033】

工程a)

一般式I I aのフルオランテン誘導体の製造は、式I I Iのシクロペンタンアセナフテン誘導体(以後アセサイクロン誘導体という)と式I Vのアルキニル化合物との反応に

10

20

30

40

50

より行われる。この製造は、Dilthey et al. 著, Chem. Ber. 1938, 71, 974及びVan Allen et al. 著, J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 656に開示された方法と同様に行う。式 I I I のハロゲン置換されたアセサイクロン誘導体は、先行技術から公知の方法により製造される。ハロゲン化されたアセサイクロン誘導体は、例えばJP 2000-007587に開示されている。基 X^1 及び X^2 を有する式 I I I のアセサイクロン誘導体（この製造は先行技術に開示されていない）は、先行技術による方法と同様の方法で得ることができる。

【0034】

式 I V のアルキニル化合物は、同様に当業者に公知の方法により製造することができる。適当な方法は、例えばHagihara et al. 著, Synthesis (1980), 627及びL. Cassar 著, J. Organometh. Chem. 93 (1979), 253に開示されている。式 I I I のアセサイクロン誘導体対式 I V のアルキニル化合物のモル比は、一般に 1 : 1 ~ 1 . 3 : 1、有利に 1 : 1 ~ 1 . 1 : 1 である。

【0035】

本発明による方法の工程 a) による反応は、ディールス - アルダー反応と、引き続く一酸化炭素脱離である。

【0036】

この反応は、一般に、溶剤、有利に有機の無極性溶剤、特に有利に一般に 1 0 0 を上回る、有利に 1 4 0 を上回る、特に有利に 2 6 0 を上回る沸点を有する有機の無極性溶剤中で行う。

【0037】

適当な溶剤は、例えばトルエン、キシレン、ジフェニルエーテル、メチルナフタレン、メシチレン、グリコール及びそのエーテル、デカリン及び前記の溶剤の混合物である。

【0038】

本発明による方法の有利な実施態様の場合に、式 I I I のアセサイクロン誘導体及び式 I V のアルキニル化合物は、前記溶剤中に一緒に添加され、一般に 1 4 0 ~ 2 6 0、有利に 1 4 0 ~ 1 7 0 もしくは 2 4 0 ~ 2 6 0 の温度で加熱される。この場合、前記の温度は出発物質の反応性に依存する。末端アルキン（式 I V 中で $R^2 = H$ ）は、一般に比較的低い温度で、有利に 1 4 0 ~ 1 9 0、特に有利に 1 4 0 ~ 1 7 0、特に有利に 1 4 0 ~ 1 6 0 の温度で反応し、内部アルキン（式 I V 中で $R^2 = H$ ）は一般により高い温度、有利に 1 9 0 ~ 2 6 0、特に有利に 2 2 0 ~ 2 6 0、さらに特に有利に 2 4 0 ~ 2 6 0 の温度で反応する。

【0039】

この反応時間は、一般に 8 ~ 3 0 時間である。この反応時間は、式 I V 中の R^1 及び R^2 の立体的な要求に依存する。有利に、この反応時間は 8 ~ 1 8 時間、特に有利に 1 0 ~ 1 6 時間、さらに特に有利に 1 4 ~ 1 6 時間である。

【0040】

得られた反応混合物は極性溶剤中で、例えばメタノール、エタノール中で、又は場合により無極性溶剤、例えばシクロヘキサン中で沈殿する。特に可溶性のフルオランテン誘導体の場合に、沈殿工程は行わなくてもよい。得られた生成物は、当業者に公知の方法により後処理される。有利に後処理はカラムクロマトグラフィーにより行う。展開剤として、それぞれ適当な展開剤又は展開剤混合物を使用することができる。さらに特に有利に、酢酸エステル/シクロヘキサン混合物が使用される。

【0041】

式 I I a の得られたハロゲン化されたフルオランテン誘導体は、どの重合可能な基 X^1 、 X^2 もしくは X^3 、 X^4 が望ましいかに依存して、工程 c) での重合で直接使用することができるか、又は工程 b) において式 I I b のフルオランテン誘導体に変換される。

【0042】

工程 b)

工程 b) は付加的であり、式 I I b のフルオランテン誘導体を後続する重合（工程 c ）において使用する場合にだけ実施される。

10

20

30

40

50

【0043】

式 I I a のモノマーのフルオランテン誘導体中のハロゲン化物基 X^1 及び X^2 を、式 I I b による前記されたようなハロゲン、エステル化されたスルホナート及びホウ素含有基から選択される基 X^3 及び X^4 に変換することは、当業者に公知の方法により行う。これは、それぞれ他の基がハロゲンでない場合に、 X^3 又は X^4 はハロゲンであることができることを示唆することができる。両方の重合可能な基は同時にハロゲンであるフルオランテン誘導体は、既に式 I I a のフルオランテン誘導体に含まれている。

【0044】

X^3 及び / 又は X^4 が、式 $-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ のホウ素含有基を表す式 I I b のフルオランテン誘導体の製造は、例えば、 X^1 及び X^2 がハロゲン、有利に塩素又は臭素、特に有利に臭素を表す式 I I a の化合物のメタル化反応により行う。まず、少なくとも 2 当量又は少なくとも 4 当量の有機金属強塩基（それにより 1 箇所もしくは 2 箇所メタル化が行われる）と反応させ、引き続き 1 当量もしくは 2 当量の、一般式 $X^7-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ のホウ素化合物と反応させ、その際、 R^7 は同じ又は異なり、互いに無関係に H 又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルを表し、 n は 2 ~ 10 の整数を表し、 X^7 は $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、 n -ペントキシ、イソペントキシ、 n -ヘキソキシ及びイソヘキソキシ、有利にメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ及び n -ブトキシ、特に有利にイソプロポキシを表す。有利な基 R^7 及び n の定義は既に前記されている。

【0045】

塩基として、有機金属化学において常用の金属アルキル、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、 n -ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム又はヘキシルリチウム；又はグリニャール化合物、例えばエチルマグネシウムプロミドを使用することができる。溶剤として、高沸点の溶剤、例えばトルエン、オルト-キシレン、メタ-キシレン、パラ-キシレン、エチルベンゼン又はこれらの混合物が適している。さらに、溶剤として、非環式又は環式エーテル、例えば 1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はジエチルエーテルが適している。

【0046】

メタル化の反応時間は、一般に 1 ~ 10 時間、有利に 2 ~ 5 時間である。この温度条件は一般に重要ではなく、有利にメタル化は $-90 \sim -20$ の温度で行う。

【0047】

引き続き、1 箇所又は 2 箇所メタル化された化合物を、少なくとも 1 当量もしくは 2 当量の前記のホウ素化合物と反応させる。さらに、この両方の成分を相互に適当な溶剤、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、オルト-キシレン、メタ-キシレン又はパラ-キシレン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、ジオキサン又はジエチルエーテル又はこれらの混合物中で混合する。この反応は、一般に $-100 \sim 150$ 、有利に $-78 \sim +100$ の温度で実施される。この反応を酸素及び湿分の遮断下で実施することが重要である。圧力条件は、一般に重要でなく、有利にこの反応は大気圧で行う。反応時間は、一般に 10 分 ~ 2 日、有利に 1 時間 ~ 24 時間である。

【0048】

X^3 及び / 又は X^4 はホウ素含有基を意味するモノマーのフルオランテン誘導体 I I b の後処理及び精製は、通常の方法で、例えば抽出、パーフォレーション、晶析、クロマトグラフィー、再結晶又は昇華により行うことができる。

【0049】

式 $X^7-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ の前記されたホウ素化合物は、当業者に公知の方法により製造することができ、いくつかの誘導体は市販されている。

【0050】

ハロゲン化された芳香族化合物を相応するボロンエステルに変換する他の方法は、例え

10

20

30

40

50

ばJ. Org. Chem. 1995, 60, 7508に記載されたMiyauraによるパラジウム触媒、例えばPdCl₂(dppf)の使用下でのジボロン(OR)₂B-B(OR)₂との反応である。

【0051】

X³及び/又はX⁴がエステル化されたスルホナートを意味する式IIbのフルオランテン誘導体の製造は、X¹及び/又はX²がニトロ基である式IIaのフルオランテン誘導体から出発して行うことができる。ニトロ基をエステル化されたスルホナート基に変換するために、例えばニトロ基のアミノ基への還元、アミノ基をNaNO₂/HCl又は亜硝酸アミルでジアゾ化及びジアゾニウム塩の煮沸及び最終的に得られたフェノール性OH基と相応するクロロスルホン酸基、例えばCF₃SO₂Cl(この場合、トリフレートが生じる)又はパラ-CH₃-C₆H₄-SO₂Cl(この場合、トシラートが得られる)との反応を実施することができる。

10

【0052】

他の方法は、前記したように合成された芳香族ジアゾニウム塩を、ハロゲン化された芳香族と、例えばWegner et al.著Chem. Eur. J. 2004, 10, 2681に記載されたように反応させる。Chem. Eur. J. 2004, 10, 2681には、芳香族ジアゾニウム塩の合成及びこのようなジアゾニウム塩と芳香族ボロンエステルとのC-C結合の条件が記載されている。

【0053】

工程c)

式IIa及び/又はIIbのモノマーのフルオランテン誘導体は、場合により、式IIa又はIIbの最初のフルオランテン誘導体とは異なる他の式IIa又はIIbのフルオランテン誘導体、芳香族、縮合された芳香族及びヘテロ芳香族化合物(前記化合物は、それぞれ式IIaのフルオランテン誘導体の基X¹及びX²と又は式IIbのフルオランテン誘導体の基X³及びX⁴と重合可能な2つの基X⁵及びX⁶を有する)からなるグループから選択される少なくとも1種の他のモノマーと一緒に重合される。

20

【0054】

基本的に、工程c)での重合は、モノマーのフルオランテン誘導体の重合可能な基X¹及びX²もしくはX³及びX⁴もしくは場合により使用される他のモノマーの重合可能な基X⁵及びX⁶に依存して、それぞれ適当な重合方法を用いて行うことができる。適当な重合方法及びそのために必要な重合可能な基は、例えばEP-A 1 245 659(第26~31頁)に記載されている。

30

【0055】

有利な実施態様の場合に、式IIa及び/又はIIbのフルオランテン誘導体の、場合により少なくとも1種の他のモノマーとの重合は、例えばYamamotoカップリングにより又はSuzuki反応により、ニッケル化合物又はパラジウム化合物の存在で行う。

【0056】

この実施態様の場合に、

X¹及びX²は、それぞれ、F、Cl、Br及びIから選択されるハロゲンを表し、もしくは

X³及びX⁴は、F、Cl、Br及びIから選択されるハロゲン、エステル化されたスルホナート又は式-B(O-[C(R⁷)₂]_n-O)のホウ素含有基を表し、及び

40

X⁵及びX⁶は、F、Cl、Br及びIから選択されるハロゲン、エステル化されたスルホナート又は式-B(O-[C(R⁷)₂]_n-O)のホウ素含有基を表し、

R⁷は、同じ又は異なり、相互に無関係にH又はC₁~C₂₀-アルキルを表し、

nは、2~10の整数を表し；

その際、基X¹及びX²もしくはX³及びX⁴並びにX⁵及びX⁶は、ハロゲン及びエステル化されたスルホナート対ホウ素含有基のモル比は、0.8:1~2.1:1、有利に0.9:1.1~1.1~0.9であり、有利に1:1であるか、又は式IIaのモノマーのフルオランテン誘導体中の基X¹及びX²は、それぞれハロゲンを表し、かつ場合により基X⁵及びX⁶が同様にハロゲンを表す他のモノマーと反応されるように選択される。ポリマーの末端基にのみ導入しなければならない「エンドキャッピング」の場合に、極めて少量

50

の重合可能な基で足りる（全体のモノマー物質量に対して10～20mol%）。このエンドキャッピング基は、もちろん、鎖成長を停止するために単官能化されていて、つまり、それぞれ基 X^1 又は X^2 （式I I aの化合物の場合）もしくは X^3 又は X^4 （式I I bの化合物の場合）の一方だけを有する式I I a又はI I bの化合物であるか；

又は、モノマーのフルオランテン誘導体中の基 X^1 及び X^2 はそれぞれハロゲンを表し、及びこれは場合により、基 X^5 及び X^6 が同様にそれぞれハロゲンを表す他のコモノマーと一緒に反応される。つまり、有利に、モノマーのフルオランテン誘導体を場合により他のコモノマーとの反応が有利であり、その際、全ての重合可能な基 X^1 、 X^2 及び場合による X^5 及び X^6 はハロゲンを表す。この場合、触媒として有利にニッケル化合物が使用される。又は、モノマーのフルオランテン誘導体及び場合による他のコモノマーとの反応が行われ、その際、重合可能な基 X^1 、 X^2 もしくは X^3 、 X^4 及び場合により X^5 及び X^6 は、記載されたモル比で、一方でハロゲン又はエステル化された基及び他方のホウ素含有基を表す。この反応の場合に、それぞれハロゲン又はエステル化されたスルホナートは、ホウ素含有基と反応される。この場合、有利にパラジウム化合物が触媒として使用される。

【0057】

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 、 R^7 及びnの有利な定義はすでに記載されている。

【0058】

有利に、工程cでの重合は、本発明による方法のこの実施態様の場合に、特に酸化数0で存在するニッケル化合物又はパラジウム化合物の存在で行われる。有利に、市販されているテトラキス（トリフェニルホスファン）パラジウム $[Pd(P(C_6H_5)_3)_4]$ 並びに市販されているニッケル化合物、例えば $Ni(C_2H_4)_3$ 、 $Ni(1,5\text{-シクロオクタジエン})_2$ （" $Ni(COD)_2$ "）、 $Ni(1,6\text{-シクロデカジエン})_2$ 又は $Ni(1,5,9\text{-オール-トランス-シクロデカジエン})_2$ が使用される。特に有利には、 $[Pd(P(C_6H_5)_3)_4]$ 及び $Ni(COD)_2$ が使用される。重合を実施するために、使用される触媒に応じて、過剰量の $P(C_6H_5)_3$ もしくは1,5-シクロオクタジエンを添加することができる。

【0059】

パラジウム化合物の存在で重合を実施する場合には、通常触媒量、即ち式I I a及び/又はI I bのモノマーのフルオランテン誘導体に対してPd 0.1～10mol%で十分である。重合をニッケル化合物の存在で行なう場合には、通常では、式I I a又はI I bのモノマーのフルオランテン誘導体の、場合による他のコモノマーと一緒にした合計に対して、化学量論的量のNiが使用される。

【0060】

この重合は、通常では、有機溶剤中、例えばトルエン、エチルベンゼン、メタ-キシレン、オルト-キシレン、ジメチルホルムアミド（DMF）、テトラヒドロフラン、ジオキササン又は前記溶剤の混合物中で実施される。前記の1種の又は数種の溶剤は、重合前に通常の方法により痕跡量の湿分が除去される。

【0061】

この重合は通常では保護ガス下で実施される。窒素、 CO_2 又は希ガス、特にアルゴン又は CO_2 が適している。

【0062】

通常ではこの重合は塩基の存在下で実施され、これは例えば有機アミンが適しており、トリエチルアミン、ピリジン又はコリジンが特に適している。

【0063】

この重合は、固体の塩基性塩、例えばアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属炭酸水素塩の存在で、場合によってはクラウンエーテル、例えば18-クラウン-6の存在で実施することもできる。同様に、この重合を2相反応としてアルカリ金属炭酸塩の水溶液を用いて、場合により相間移動触媒の存在で実施することもできる。この場合に、有機溶剤から反応前に湿分を除去する必要はない。

【0064】

10

20

30

40

50

通常では、この重合は、10分～2日間、有利に2時間～24時間継続する。圧力条件は重要ではなく、大気圧が好ましい。一般にこの重合は高温で、有利に80～有機溶剤もしくは溶剤混合物の沸点、特に有利に100～有機溶剤もしくは溶剤混合物の沸点までで実施される。式I I a及び/又はI I bの使用されるモノマーのフルオランテン誘導体、もしくは使用される他のモノマーにおいて、一方でのハロゲン及びエステル化されたスルホネートの合計と、他方でのホウ素含有基とのモル比は、0.8対1～1.2対1、有利に0.9対1.1～1.1対0.9、特に有利に1:1である。ポリマーの末端基にのみ導入しなければならない「エンドキャッピング」の場合に、極めて少量の重合可能な基で足りる(全体のモノマー物質質量に対して10～20mol%)。このエンドキャッピング基は、もちろん、鎖成長を停止するために単官能化されていて、つまり、それぞれ基 X^1 又は X^2 (式I I aの化合物の場合)もしくは X^3 又は X^4 (式I I bの化合物の場合)の一方だけを有する式I I a又はI I bの化合物である。

10

【0065】

それぞれ式I I aのフルオランテン誘導体の基 X^1 及び X^2 ともしくは式I I bのフルオランテン誘導体の基 X^3 及び X^4 と重合可能な2つの基 X^5 及び X^6 を有する、芳香族、縮合された芳香族及びヘテロ芳香族化合物からなるグループから選択される、適当な他のモノマーは、特に、既に前記の基 X^5 及び X^6 を有する相応するフェニレン化合物、(E)-又は(Z)-エチレン化合物、アセチレン化合物、ナフチレン化合物、アントリレン化合物、アリールアミノ化合物、フルオレン誘導体、カルバゾール誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ピレン誘導体、フェナントレン誘導体及び/又はチオフェン化合物である。

20

【0066】

特に、他のモノマーとして、重合可能な基 X^5 及び X^6 の他に、可溶化するアルキル側鎖又はアルコキシ側鎖、例えば1つ又は2つの C_3 ～ C_{10} -アルキル側鎖及び/又は C_3 ～ C_{10} -アルコキシ側鎖を有する芳香族、縮合された芳香族及びヘテロ芳香族化合物が適している。

【0067】

特に有利な、それぞれ式I I aのフルオランテン誘導体の基 X^1 及び X^2 ともしくは式I I bのフルオランテン誘導体の基 X^3 及び X^4 と重合可能な基 X^5 及び X^6 を有する芳香族、縮合された芳香族及びヘテロ芳香族化合物からなるグループから選択され、かつ本発明による方法の重合工程c)の前記の有利な実施態様において使用するために適している他のモノマーは、次のものである：

30

フェニレンビスボロン酸もしくはそのエステル、有利に1,4-フェニレンビスボロン酸もしくはそのエステル、及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換ベンゼン、有利に1,4-ジハロゲン置換ベンゼン、及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、

アントラセンビスボロン酸もしくはそのエステル、有利に1,5-又は9,10-アントラセンビスボロン酸もしくはそのエステル、及びジハロアントラセン、有利に1,5-又は9,10-ジハロアントラセン、

ジハロゲン置換されたトリアリールアミン及びそのビスボロン酸もしくはそのエステル及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、

40

ジハロゲン置換されたナフタレン及びそのビスボロン酸もしくはそのエステル及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、特に1,5-ジアルコキシ-2,6-ジプロモナフタレン、

ジハロゲン置換されたフルオレン及びそのビスボロン酸もしくはそのエステル及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、

ジハロゲン置換されたカルバゾール及びそのビスボロン酸又はそのエステル及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、

ジハロゲン置換されたジベンゾフラン及びそのビスボロン酸又はそのエステル及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、

ジハロゲン置換されたピレン及びそのビスボロン酸又はそのエステル及びそのアルキル

50

置換又はアルコキシ置換された誘導体、

ジハロゲン置換されたフェナントレン及びそのビスボロン酸又はそのエステル及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体。

【0068】

特に、フェニレンビスボロン酸、フェニレンビスボロン酸エステル及びジハロゲン置換されたトリアリールアミンからなるグループから選択される少なくとも1種の他のモノマーが有利である。

【0069】

適当なアルキル置換基又はアルコキシ置換基は、 $C_3 \sim C_{10}$ -アルキル側鎖又は $C_3 \sim C_{10}$ -アルコキシ側鎖であり、この場合、前記の化合物は有利に場合により1又は2個のアルキル置換基又はアルコキシ置換基を有する。

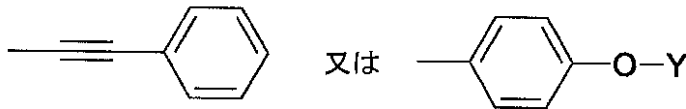
10

【0070】

本発明によるポリフルオランテンは、特に前記ポリフルオランテンが少なくとも1個の基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 を有し、前記基は次の意味：

- $CH=CH_2$ 、- $C \equiv CH$ 、(E)-又は(Z)- $CH=CH-C_6H_5$ 、アクリロイル、メタクリロイル、オルト-メチルスチリル、パラ-メチルスチリル、- $O-CH=CH_2$ 、グリシジル、

【化7】



20

の一つを有し、

その際、Yは、アクリロイル、メタクリロイル、オルト-又はパラ-メチルスチリル、- $O-CH=CH_2$ 又はグリシジルを表す場合に、場合によりさらに架橋されていてもよい。

【0071】

この架橋は、開始剤の存在で光化学的に又は熱的に実施することができる。

【0072】

熱的架橋は有利に、基 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つが前記の意味を有する本発明によるポリフルオランテンを、塊状で又は溶剤中で熱の作用下で、有利に40~100℃で、不活性ガス、一般に、窒素又は希ガス中で加熱することにより実施される。有利に、この架橋は、OLED製造の過程で、ポリフルオランテン層の塗布後に行われる。特に有利に、本発明によるポリフルオランテンは塊状で又は溶剤中で塗膜として、有利にOLEDの電極の一方の上に(正孔輸送層、例えばITOアノード上のPEDOT上に)適用され、一般に45分~90分間の期間にわたり、窒素又は希ガス中で加熱される。有利な温度範囲は既に前記されている。熱的架橋の実施は当業者に公知である。

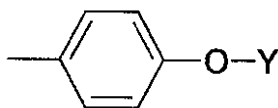
30

【0073】

特に有利に、熱的架橋の実施の場合に、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 は相互に無関係に(E)-又は(Z)- $CH=CH-C_6H_5$ 、オルト-メチルスチリル、パラ-メチルスチリル又は

40

【化8】



であり、かつYは、有利に(E)-又は(Z)- $CH=CH-C_6H_5$ 、オルト-メチルスチリル又はパラ-メチルスチリルである。

【0074】

光化学的架橋は、有利に、基 $R^1 \sim R^6$ の少なくとも1つが前記の意味を有する本発明に

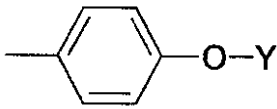
50

よるポリフルオランテン誘導体を、塊状で又は溶液中で、例えばアクリル酸誘導体又はメタクリル酸誘導体又は不飽和エーテルの光重合から当業者に公知の通常の光開始剤の存在で、放射源、例えばUVランプで照射することにより実施される。有利に、この架橋は、OLED製造の過程で、ポリフルオランテン層の塗布後に行われる。特に有利に、本発明によるポリフルオランテンは塊状で又は溶剤中で塗膜として、有利にOLEDの電極の一方の上に（正孔輸送層、例えばITOアノード上のPEDOT上に）適用され、かつ通常の光開始剤の存在で、放射源、例えばUVランプで照射される。この光重合の反応条件は当業者に公知であり、例えばEP-A 0 637 889に開示されている。

【0075】

有利に、光化学的重合又は光重合の実施の場合の基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^6 は、相互に無関係に、アクリロイル、メタクリロイル、 $-O-CH=CH_2$ 、グリシジル又は

【化9】



であり、かつYは、アクリロイル、メタクリロイル、 $-O-CH=CH_2$ 又はグリシジルを表す。

【0076】

他の本発明の対象は、本発明方法により製造可能なポリフルオランテンである。この場合、本発明の実施態様に依じて、異なるポリフルオランテンが得られる。全てのポリフルオランテンは共通して、そのエレクトロルミネセンス特性を有するため、これらのポリフルオランテンは、OLED中での使用に適している。本発明による方法並びに使用された化合物の基の有利な実施態様は既に前記した。

【0077】

塗膜を本発明によるポリフルオランテンから形成させることができることにより、ポリフルオランテンをOLED中の電極上に、溶液から、例えばスピニング又は浸漬によって塗布することができ、これにより大画面ディスプレイを簡単にかつ低コストに製造できる。

【0078】

本発明の他の対象は、従って、本発明によるポリフルオランテンもしくは本発明による方法により製造されるポリフルオランテンを有するか又は前記ポリフルオランテンからなる塗膜である。

【0079】

さらに、本発明は、少なくとも1種の本発明によるポリフルオランテンを有する有機発光ダイオード(OLED)に関する。

【0080】

有機発光ダイオード(OLED)は基本的に複数の層から構成されている：

1. アノード
2. 正孔輸送層
3. 発光層
4. 電子輸送層
5. カソード

本発明によるポリフルオランテンは、有利に発光層中で発光分子として使用される。従って、本発明の他の対象は、少なくとも1種の本発明によるポリフルオランテンを有するか又は前記ポリフルオランテンからなる発光層である。

【0081】

本発明によるポリフルオランテンは、一般に塊状で（他の添加剤なしで）発光層中で存在する。しかしながら、同様に、本発明によるポリフルオランテンの他に、他の化合物が

10

20

30

40

50

発光層中に存在してもよい。例えば、発光物質として使用されるポリフルオランテンの発光色を変化させるために蛍光染料が存在していてもよい。更に、希釈材料を使用することができる。この希釈材料は、ポリマーであってよく、例えばポリ(N-ビニルカルバゾール)又はポリシランであってよい。しかしながら、さらに、この希釈材料は小分子であってもよく、例えば4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル(CDP)又は第三級芳香族アミンであってよい。希釈材料を使用する場合には、本発明によるポリフルオランテンの発光層中での割合は、一般に20質量%未満である。通常では希釈材料を使用しない。

【0082】

前記の個々のOLED層は、更に2又はそれ以上の層から構成されていてよい。例えば、正孔輸送層は、電極から正孔が注入される層と、正孔が注入される層から正孔を発光層へと輸送する層とから構成されていてよい。電子輸送層は、同様に、複数の層、例えば電子が電極を通じて注入される層と、電子が注入される層から電子を得てかつ発光層中に輸送する層とからなっていてよい。これらの前記の層は、エネルギー準位、耐熱性及びキャリア移動度並びに前記の層と有機層又は金属電極とのエネルギー差のような要因に応じてそれぞれ選択される。当業者は、OLEDの構造を、本発明により発光物質として使用されるポリフルオランテンに最適に適合されるように選択することができる。

10

【0083】

特に効率的なOLEDを得るためには、正孔輸送層のHOMO(最高被占有分子軌道)をアノードの仕事関数に合わせることが望ましく、かつ電子輸送層のLUMO(最低未占有分子軌道)をカソードの仕事関数に合わせることが望ましい。

20

【0084】

本願の他の対象は、少なくとも1つの本発明による発光層を有するOLEDである。OLED中の他の層は、通常ではこのような層中で使用され、かつ当業者に公知の任意の材料から構成されていてよい。

【0085】

アノード(1)は、正のキャリアを提供する電極である。このアノードは、例えば、金属、多様な金属の混合物、金属合金、金属酸化物又は多様な金属酸化物の混合物を含有する材料から構成されてよい。これとは別に、アノードは導電性ポリマーであってよい。適当な金属は、元素の周期表の第Ib族、第IVa族、第Va族及び第VIa族の金属並びに第VII族の遷移金属を含む。前記アノードが光透過性であることが望ましい場合に、一般に元素の周期表の第Ib族、第IIb族及び第IVb族の混合金属酸化物、例えばインジウム-スズ酸化物(ITO)が使用される。同様に、アノード(1)は、有機材料、例えばポリアニリンを含有することができ、これらは例えばNature, Vol. 357, 第477頁~第479頁(1992年6月11日)に記載されている。少なくともアノード又はカソードのいずれかは、形成された光を外方に放射するために、少なくとも部分的に透明であることが望ましい。

30

【0086】

本発明によるOLEDの層(2)のために適した正孔輸送材料は、例えばKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版、第18巻、第837~第860頁、1996に開示されている。正孔輸送性の分子もポリマーも、正孔輸送材料として使用することができる。通常使用される正孔輸送性分子は、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ピフェニル(-NPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)、テトラキス-(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA)、-フェニル-4-N,N'-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾアルデヒドジ

40

50

フェニルヒドラゾン (DEH)、トリフェニルアミン (TPA)、ビス [4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル) (4 - メチル - フェニル)メタン (MPMP)、1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ)スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン (PPR 又は DEASP)、1, 2 - トランス - ビス (9H - カルバゾール - 9 - イル)シクロブタン (DCZB)、N, N, N, N - テトラキス (4 - メチルフェニル) - (1, 1 - ビフェニル) - 4, 4 - ジアミン (TTB) 及びボルフィリン化合物、例えば銅フタロシアニンからなるグループから選択される。通常使用される正孔輸送性ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン及びポリアニリンからなるグループから選択される。同様に、正孔輸送性ポリマーは、ポリマー、例えばポリスチレン及びポリカーボネート中に正孔輸送性分子をドーピングすることによって得ることができる。適当な正孔輸送性分子は既に前記された分子である。

10

【0087】

本発明による OLED の層 (4) に適した電子輸送性材料は、オキシノイド化合物とキレート化された金属、例えばトリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (Alq₃)、フェナントロリンを基礎とする化合物、例えば 2, 9 - ジメチル, 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DDPA) 又は 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DPA) 及びアゾール化合物、例えば 2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD) 及び 3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ) を含む。この場合に、層 (4) は、電子輸送を容易にするため、ならびに OLED の層の境界面での励起子の消光を回避するために緩衝層又は阻止層として使用することができる。有利に、層 (4) は電子の移動度を改善し、そして励起子の消光を低減させる。

20

【0088】

カソード (5) は、電子又は負のキャリアの導入のために用いられる電極である。このカソードは、前記アノードより低い仕事関数を有する全ての金属又は非金属であってよい。カソードに適した材料は、元素の周期表の第 1 族のアルカリ金属、例えば Li、Cs、第 2 族のアルカリ土類金属、第 12 族の金属からなり、希土類金属及びランタニド及びアクチニドを含むグループから選択される。更に、アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム及びマグネシウムのような金属並びにそれらの組合せ物を使用することができる。更に、リチウムを含有する有機金属化合物又は LiF を、有機層とカソードとの間に適用して、駆動電圧 (動作電圧) を低減させることができる。

30

【0089】

本発明による OLED は、付加的に当業者に公知の他の層を有してよい。例えば、層 (2) と発光層 (3) との間に、正電荷の輸送を容易にし、及び / 又は前記層の互いのバンドギャップを合わせる層が適用されていてよい。これとは別に、前記の他の層は保護層として使用することができる。同様に、発光層 (3) と層 (4) との間に、負電荷の輸送を容易にし、及び / 又は前記層の間の互いのバンドギャップを合わせるために付加的な層が存在していてよい。これとは別に、前記の層は保護層として使用することができる。

40

【0090】

有利な実施態様の場合に、本発明による OLED は、層 (1) ~ (5) の他に次に記載された少なくとも 1 つの他の層を有する：

- アノード (1) と正孔輸送層 (2) との間の正孔注入層；
- 正孔輸送層 (2) と発光層 (3) との間の電子のためのブロック層；
- 発光層 (3) と電子輸送層 (4) との間の正孔のためのブロック層；
- 電子輸送層 (4) とカソード (5) との間の電子注入層。

【0091】

これらの層が (例えば電気化学的試験に基づいて) 適当な材料から選択しなければならないことは当業者に公知である。個々の層に適当な材料は、当業者に公知であり、例えば WO 00/70655 に開示されている。

50

【 0 0 9 2 】

更に、本発明によるO L E Dの前記の層のそれぞれは、2つ又はそれ以上の層から構成されていてよい。更に、層(1)、(2)、(3)、(4)及び(5)のいくつか又は全ては、キャリア輸送の効率を高めるために表面処理されていてよい。前記の層のそれぞれについての材料の選択は、有利には、高い効率を有するO L E Dが得られるように決定される。

【 0 0 9 3 】

本発明によるO L E Dの製造は、当業者に公知の方法により行なうことができる。一般に、このO L E Dは、個々の層を適当な基材上に積み重ねて蒸着させることによって製造される。適当な基材は、例えばガラス又はポリマーフィルムである。蒸着のためには、通常10の技術、例えば熱的蒸発、化学蒸着などを使用することができる。別の方法の場合には、適当な溶剤中の溶液又は分散液から有機層を被覆することができ、その際、当業者に公知の被覆技術が使用される。本発明によるポリフルオランテンの適用のために、蒸着は必要ではない。このポリフルオランテンは、一般に、前記の層上で直接重合させて、その際に、少なくとも1種の本発明によるポリフルオランテンを有するか又は前記ポリフルオランテンからなる所望の塗膜(所望の層)が形成される。他の実施態様の場合に、式Iの本発明によるポリフルオランテンの適用は溶液から行われ、その際、有機溶剤として、例えばエーテル、塩素化された炭化水素、例えば塩化メチレン及び芳香族炭化水素、例えばトルエンが適している。適用自体は、慣用の技術によって実施でき、例えばスピンコーティング、浸漬塗布、被膜形成するナイフ塗布(スクリーン印刷技術)、インクジェット印刷機を用いた適用又はスタンプ印刷によって、例えばP D M S(これは光化学的にパターン形成されたシリコンゴムスタンプによるスタンプ印刷)によって実施できる。

【 0 0 9 4 】

一般に、前記の多様な層は、次の厚さを有する：アノード(2)500~5000、有利には1000~2000；正孔輸送層(3)50~1000、有利には200~800；発光層(4)10~2000、有利には30~1500；電子輸送層(5)50~1000、有利には200~800；カソード(6)200~10000、有利には300~5000。本発明によるO L E D中の正孔と電子の再結合領域の位置及びそれによるO L E Dの発光スペクトルは、それぞれの層の相対的な厚さによって影響されうる。これは、有利には、電子/正孔再結合領域が発光層中にあるように、電子輸送層の厚さを選択するのが望ましいことを意味する。O L E D中の個々の層の層厚の関係は、使用される材料に依存する。場合により使用される付加的な層の層厚は、当業者に公知である。

【 0 0 9 5 】

本発明によるO L E Dの発光層中に本発明によるポリフルオランテンを使用することによって、高い効率を有するO L E Dを得ることができる。本発明によるO L E Dの効率は、更に、他の層の最適化によって改善することができる。例えば、高効率のカソード、例えばCa、Ba又はLiFを使用することができる。駆動電圧の低減又は量子効率の向上を引き起こす成形された基材及び新規の正孔輸送材料を、同様に本発明によるO L E D中で使用することができる。更に、多様な層のエネルギー準位を調節するため、及びエレクトロルミネセンスを容易にするために、O L E D中に付加的な層が存在してよい。

【 0 0 9 6 】

本発明によるO L E Dは、エレクトロルミネセンスが有用な全ての装置で使用することができる。適当な装置は、有利には、据置型ディスプレイ及びモバイル型ディスプレイから選択される。据置型ディスプレイは、例えばコンピュータのディスプレイ、テレビ、プリンターのディスプレイ、調理機器並びに宣伝用ボード、照明及び標識板である。モバイル型ディスプレイは、例えば携帯電話、ラップトップ、車両のディスプレイならびにバス及び電車の目的地表示板である。

【 0 0 9 7 】

更に、本発明によるポリフルオランテンは、逆構造を有するO L E D中で使用されるこ

10

20

30

40

50

とができる。有利に、本発明によるポリフルオランテンは、前記の逆OLED (inverse OLED) において、発光層中で、特に有利には他の添加剤なしの発光層として使用される。逆OLEDの構造及びそこで通常使用される材料は当業者に公知である。

【0098】

従って、一般式Iの本発明によるポリフルオランテンは有機発光ダイオード中の発光物質として適している。本発明の他の対象は、従って、式Iの本発明によるポリフルオランテンの有機発光ダイオード中の発光物質としての使用である。

【0099】

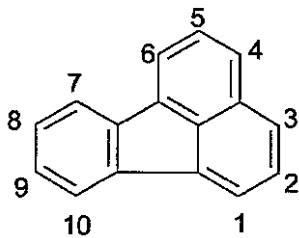
次の実施例は本発明を更に説明する。

【0100】

実施例

本発明の範囲内で、フルオランテンの命名法は次に記載する式に基づき行われる。

【化10】



10

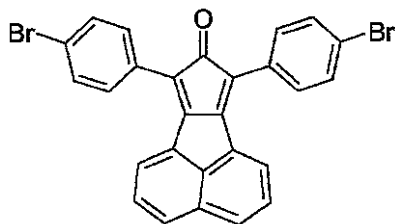
20

【0101】

モノマー合成

7, 9 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - シクロペンタ [a] アセナフチレン - 8 - オン :

【化11】



30

【0102】

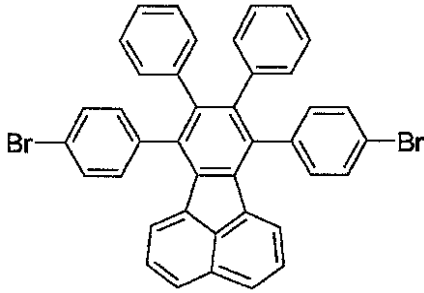
1, 3 - [ジ (4 - プロモフェニル) プロパノン (Collman et al. 著, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 1788により合成) 12.3 g と、アセナフテンキノン 9.06 g とを、エタノール 250 ml 中で加熱還流させた。その後、エタノール中の 20% の水酸化カリウム溶液 2.7 g を添加し、その際、この溶液は直ぐに暗紫色になった。還流下で 16 時間後に、エタノール 1500 ml を添加し、さらに 1 時間攪拌した。生じた黒灰色の結晶 (16.7 g) を濾別し、エタノールで数回洗浄した。置換されたシクロペンタアセナフチレンは、既に JP 10-169992 に記載されている。

40

【0103】

7, 10 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - 8, 9 - ジフェニル - フルオランテン :

【化 1 2】



10

【 0 1 0 4】

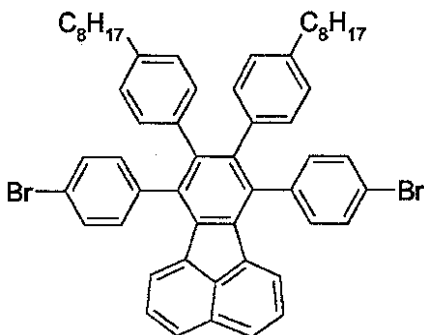
ジフェニルアセチレン (Herwig et al. 著, Adv. Mater. 1996, 8, 510により製造) 0.65 g と 7, 9 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - シクロペンタ [a] アセナフチレン - 8 - オン 1.9 g とを、ジフェニルエーテル 10 g 中に溶かし、14 時間加熱還流させた。溶剤を留去し、シリカゲルのクロマトグラフィー (Merck のシリカゲル 60、酢酸エステル / シクロヘキサン) により、ベージュ色の固体 0.12 g が得られた。

【 0 1 0 5】

7, 10 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - 8, 9 - ビス - (4 - オクチル - フェニル) - フルオランテン :

【化 1 3】

20



30

【 0 1 0 6】

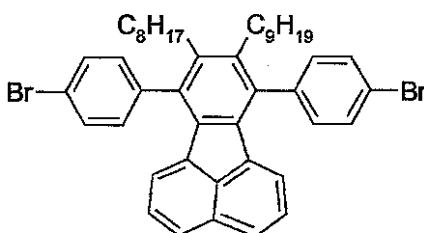
4, 4 - ジオクチル - ジフェニルアセチレン (Herwig et al. 著, Adv. Mater. 1996, 8, 510により製造) 1 g と 7, 9 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - シクロペンタ [a] アセナフチレン - 8 - オン 1.9 g とを、ジフェニルエーテル 10 g 中に溶かし、14 時間加熱還流させた。溶剤を留去し、メタノール中で再沈殿させることにより、ベージュ色の固体 0.5 g が得られた。

【 0 1 0 7】

7, 10 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - 8 - ノニル - 9 - オクチル - フルオランテン :

【化 1 4】

40



【 0 1 0 8】

1 - ノナデシン 2 g と 7, 9 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - シクロペンタ [a]

50

アセナフチレン - 8 - オン 4 g とを、ジフェニルエーテル 15 g 中に溶かし、16 時間加熱還流させた。溶剤を留去し、シリカゲルのクロマトグラフィー (Merck のシリカゲル 60、酢酸エステル / シクロヘキサン) により、黄色がかった固体 3 g が得られた。

【0109】

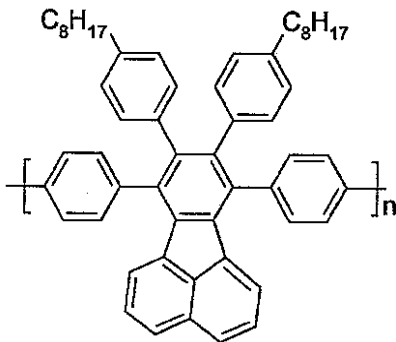
ポリマー合成

ポリマー合成を当業者に公知の方法により製造した。パラジウム (0) を用いてのスズキ (Suzuki) による重合は、例えば WO 00/22026 及び WO 00/53656 に記載されており、ニッケル (0) を用いてのヤマモト (Yamamoto) による重合は、US 5,708,130 に記載されている。

【0110】

7,10 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - 8,9 - ビス - (4 - オクチル - フェニル) - フルオランテンの重合

【化15】



10

20

【0111】

7,10 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - 8,9 - ビス - (4 - オクチル - フェニル) - フルオランテン 0.55 g、ビス (1,5 - シクロオクタジエン) - ニッケル (0) 0.39 g、2,2 - ピピリジン 0.22 g 及び 1,5 - シクロオクタジエン 0.1 g を、ジメチルホルムアミド 20 ml 中で 3 日間 80 でアルゴン下で加熱した。この反応混合物をアセトン / メタノール / 塩酸混合物中で沈殿させ、引き続き数回メタノール中で沈殿させた。ベージュ色 - 褐色の固体が得られた。

30

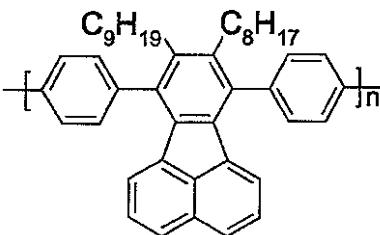
【0112】

$M_w = 13100$ 、 $\lambda_{max,em}(\text{トルエン}) = 472 \text{ nm}$ 。

【0113】

7,10 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - 8 - ノニル - 9 - オクチル - フルオランテンの重合

【化16】



40

【0114】

7,10 - ビス - (4 - プロモ - フェニル) - 8 - ノニル - 9 - オクチル - フルオランテン 0.51 g、ビス (1,5 - シクロオクタジエン) - ニッケル (0) 0.19 g、2,2 - ピピリジン 0.11 g 及び 1,5 - シクロオクタジエン 0.05 g を、ジメチルホルムアミド 15 ml とトルエン 5 ml との混合物中で 80 で 3 日間アルゴン下で加熱した。

50

【0115】

この反応混合物をアセトン/メタノール/塩酸混合物中で沈殿させ、引き続き数回メタノール中で沈殿させた。黄色がかった固体が得られた。

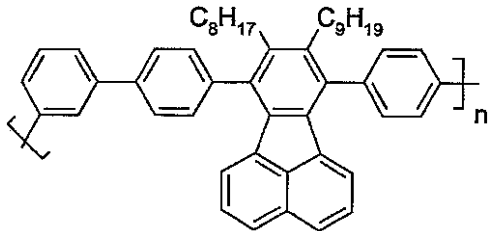
【0116】

$M_w = 4400$ 、 $\lambda_{max,em}$ (トルエン) = 466 nm。

【0117】

7,10-ビス-(4-プロモ-フェニル)-8-ノニル-9-オクチル-フルオランテンとフェニレン-1,3-ビス(ピナコラトボロナート)との重合

【化17】



10

【0118】

7,10-ビス-(4-プロモ-フェニル)-8-ノニル-9-オクチル-フルオランテン 0.2 g、フェニレン-1,3-ビス(ピナコラトボロナート) (1,3-プロモベンゼンとビス(ピナコラトボロナート)から Miyaura et al. 著, J. Org. Chem. 1995, 60, 7508 により合成) 0.09 g 及びテトラキス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム(0) 0.03 g とを、トルエン 10 ml と 40% 炭酸カリウム溶液 5 ml との混合物中で 3 日間 80 でアルゴン下で加熱した。この反応混合物を、引き続きメタノール中で数回沈殿させた。黄色がかった固体が得られる。

20

【0119】

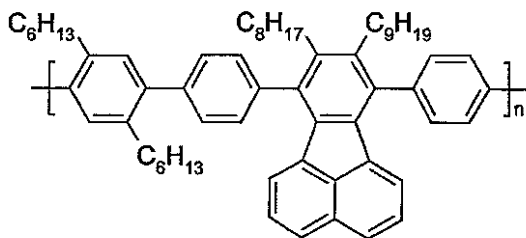
$M_w = 11100$ 、 $\lambda_{max,em}$ (トルエン) = 468 nm。

【0120】

7,10-ビス-(4-プロモ-フェニル)-8-ノニル-9-オクチル-フルオランテンと 2,5-ビス(ヘキシル)-1,4-フェニレンビスボロン酸との重合

30

【化18】



40

【0121】

7,10-ビス-(4-プロモ-フェニル)-8-ノニル-9-オクチル-フルオランテン 0.2 g、2,5-ビス(ヘキシル)-1,4-フェニレンビスボロン酸 (2,5-ビス(ヘキシル)-1,4-ジプロモベンゼンとビス(ピナコラトボロナート)とから Miyaura et al. 著, J. Org. Chem. 1995, 60, 7508 により合成) 0.31 g 及びテトラキス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム(0) 0.1 g とを、トルエン 20 ml と 40% の炭酸カリウム溶液 50 ml とからなる混合物中で 3 日間 80 でアルゴン下で加熱した。この反応混合物を、引き続きメタノール中で数回沈殿させた。ベージュ褐色の固体が得られる。

【0122】

$M_w = 8500$ 、 $\lambda_{max,em}$ (トルエン) = 469 nm、 $\lambda_{max,em}$ (塗膜) = 469 nm

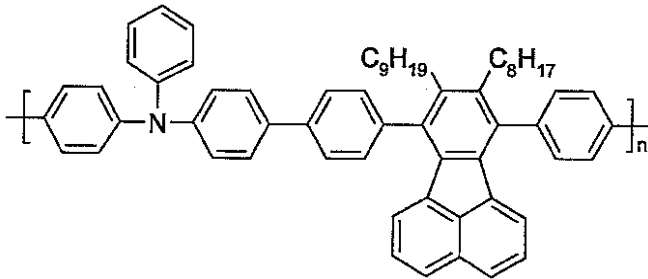
50

。

【0123】

7,10-ビス-(4-プロモ-フェニル)-8-ノニル-9-オクチル-フルオラン
テンの重合

【化19】



10

【0124】

7,10-ビス-(4-プロモ-フェニル)-8-ノニル-9-オクチル-フルオラン
テン 0.26 g、ビス(1,5-シクロオクタジエン)-ニッケル(0) 0.19 g、2,
2-ピピリジン 0.14 g、ビス-(4-プロモ-フェニル)-フェニルアミン 0.
014 g 及び 1,5-シクロオクタジエン 0.06 g を、ジメチルホルムアミド 5 ml と
トルエン 5 ml とからなる混合物中で 3 日間 80 でアルゴン下で加熱した。

【0125】

この反応混合物をアセトン/メタノール/塩酸混合物中で沈殿させ、引き続き数回メタ
ノール中で沈殿させた。黄色がかった固体が得られる。M_w = 7300、_{max,em}(トル
エン) = 467 nm。

20

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月26日(2007.12.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

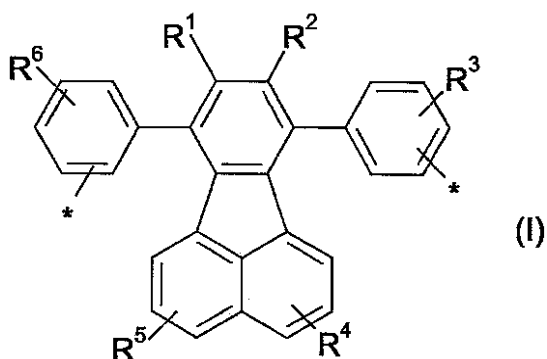
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 I

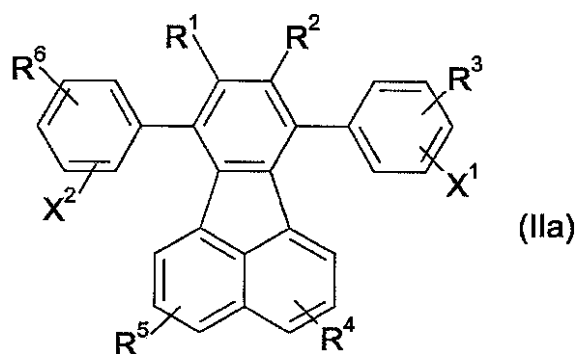
【化1】



の繰返単位を有するポリフルオランテンの製造方法において、次の工程：

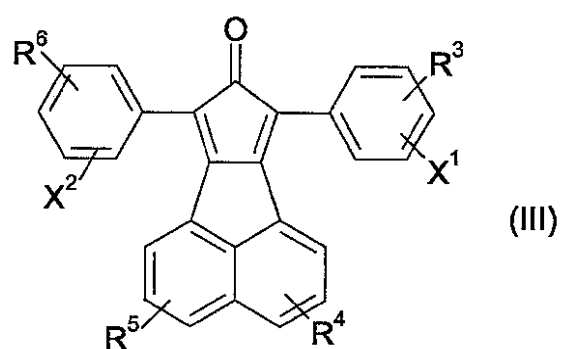
a) 式 I I a

【化 2】



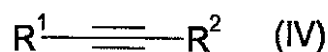
のモノマーのフルオランテン誘導体を、式 I I I

【化 3】



の化合物と、式 I V

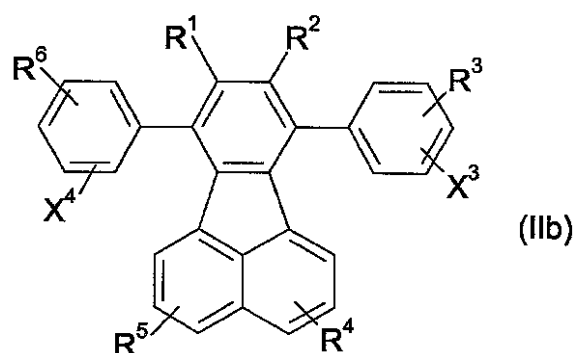
【化 4】



のアルキニル化合物とを反応させ、引き続き一酸化炭素脱離により製造、

b) 場合により、式 I I a のモノマーのフルオランテン誘導体を、式 I I b

【化 5】



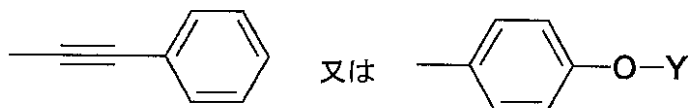
のモノマーのフルオランテン誘導体に変換、

c) 式 I I a 又は I I b のモノマーのフルオランテン誘導体を、場合により、式 I I a 又は I I b の最初のフルオランテン誘導体とは異なる他の式 I I a 又は I I b のフルオランテン誘導体、芳香族、縮合された芳香族及びヘテロ芳香族化合物（前記化合物は、それぞれ式 I I a のフルオランテン誘導体の基 X¹及び X²と若しくは式 I I b のフルオランテン誘導体の基 X³及び X⁴と重合可能な 2 つの基 X⁵及び X⁶を有する）からなるグループから選択される少なくとも 1 種の他のモノマーと一緒に重合、

その際、前記の符号は次の意味を有する：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、相互に無関係にH、アルキル基、アルキニル基、アリールオキシ基、芳香族基、縮合した芳香族環系、ヘテロ芳香族基、 $-CH=CH_2$ 、(E) - 又は (Z) - $CH=CH-C_6H_5$ 、アクリロイル、メタクリロイル、メチルスチリル、 $-O-CH=CH_2$ 又はグリシジル、

【化6】



を表し、その際、Yは、アクリロイル、メタクリロイル、オルト - 又はパラ - メチルスチリル、 $-O-CH=CH_2$ 又はグリシジルを表し；

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、相互に重合可能な基を表すを有するポリフルオランテンの製造方法。

【請求項2】

R^4 及び R^5 がHであることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】

R^3 及び R^6 がHであることを特徴とする、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】

R^1 及び R^2 はアルキル基を表すことを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

工程c)の重合をニッケル化合物又はパラジウム化合物の存在で実施する、請求項1又は2記載の方法。

【請求項6】

X^1 、 X^2 もしくは X^3 及び X^4 、 X^5 及び X^6 は、次の意味：

X^1 及び X^2 は、それぞれF、Cl、Br及びIから選択されるハロゲンを表し、もしくは X^3 及び X^4 は、F、Cl、Br及びIから選択されるハロゲン、エステル化されたスルホナート又は式 $-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ のホウ素含有基を表し、及び

X^5 及び X^6 は、F、Cl、Br及びIから選択されるハロゲン、エステル化されたスルホナート又は式 $-B(O-[C(R^7)_2]_n-O)$ のホウ素含有基を表し、

R^7 は、同じ又は異なり、互いに無関係に、H又は $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルを表し、

nは、2～10の整数を表わし；

ただし、基 X^1 及び X^2 もしくは X^3 及び X^4 並びに X^5 及び X^6 は、ハロゲン及びエステル化されたスルホナート対ホウ素含有基のモル比が0.8：1～2.1：1であるように選択されるか

又は

モノマーのフルオランテン誘導体中の基はそれぞれハロゲンを表し、及びこれらは場合により、基 X^5 及び X^6 が同様にハロゲンを表す他のコモノマーと一緒に反応される

を有することを特徴とする、請求項5記載の方法。

【請求項7】

少なくとも1種の他のコモノマーは、フェニレンビスボロン酸、フェニレンビスボロン酸エステル、フェニレンビスボロン酸もしくはフェニレンビスボロン酸エステルのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたベンゼン、ジハロゲン置換されたベンゼンのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、アントラセンビスボロン酸、アントラセンビスボロン酸エステル、ジハロアントラセン、ジハロゲン置換されたトリアリールアミン、ジハロゲン置換されたトリアリールアミンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたトリアリールアミンのビスボロン酸のエステル、ジハロゲン置換されたトリアリールアミンのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、そのビスボロン酸、そのビスボロン酸エステル、ジハロゲン置換されたナフタレン、ハロゲン置換されたナ

フタレンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたナフタレンのビスボロン酸エステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたフルオレン、ジハロゲン置換されたフルオレンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたフルオレンのビスボロン酸のエステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたカルバゾール、ジハロゲン置換されたカルバゾールのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたカルバゾールのビスボロン酸エステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたジベンゾフラン、ジハロゲン置換されたジベンゾフランのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたジベンゾフランのビスボロン酸エステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたピレン、ジハロゲン置換されたピレンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたピレンのビスボロン酸エステル、そのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体、ジハロゲン置換されたフェナントレン、ジハロゲン置換されたフェナントレンのビスボロン酸、ジハロゲン置換されたフェナントレンのビスボロン酸エステル及びそのアルキル置換又はアルコキシ置換された誘導体からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項 5 又は 6 記載の方法。

【請求項 8】

少なくとも 1 種の他のコモノマーは、フェニレンビスボロン酸、フェニレンビスボロン酸エステル及びジハロゲン置換されたトリアリールアミンからなるグループから選択されることを特徴とする、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 又は 2 記載の方法により製造可能なポリフルオランテン。

【請求項 10】

請求項 9 記載の少なくとも 1 つのポリフルオランテンを有するか又は前記ポリフルオランテンからなる塗膜。

【請求項 11】

請求項 9 記載の少なくとも 1 種のポリフルオランテンを有する有機発光ダイオード。

【請求項 12】

請求項 9 記載の少なくとも 1 種のポリフルオランテンを有するか又は前記ポリフルオランテンからなる発光層。

【請求項 13】

請求項 12 記載の発光層を有する有機発光ダイオード。

【請求項 14】

請求項 11 又は 13 記載の O L E D を有する、据置型 V D U 及びモバイル型 V D U からなるグループから選択される装置。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/EP2006/061282
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/06 H05B33/14 C08G61/10 C07C229/74 C07C13/68		
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) C09K H05B C08G C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 102 11 648 A1 (BASF AG) 25 September 2003 (2003-09-25) claims 6,7,18	1-8
Y	WO 2005/033051 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; DOETZ, FLORIAN; SCHWALM, REINHOLD; ROESCH, JO) 14 April 2005 (2005-04-14) claims 1,5,6,8-11	1-8
X	WO 2004/095888 A (TDK CORPORATION; SHIRAI, SATOSHI; EBISAWA, AKIRA; SHINKAI, MASAHIRO; K) 4 November 2004 (2004-11-04) the whole document	9-15
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 29 June 2006	Date of mailing of the international search report 06/07/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lehnert, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/061282

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GHOSH K ET AL: "SYNTHESIS OF ARYLATED FLUORANTHENE DERIVATIVES" INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, JODHPUR, IN, vol. 16B, no. 2, 1 February 1978 (1978-02-01), pages 152-153, XP000570586 the whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/061282

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10211648	A1	25-09-2003	EP 1345477 A2	17-09-2003
			US 2003181617 A1	25-09-2003
WO 2005033051	A	14-04-2005	DE 10345583 A1	19-05-2005
			EP 1673322 A1	28-06-2006
WO 2004095888	A	04-11-2004	JP 2004303488 A	28-10-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2006/061282

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/06 H05B33/14 C08G61/10 C07C229/74 C07C13/68		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K H05B C08G C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 102 11 648 A1 (BASF AG) 25. September 2003 (2003-09-25) Ansprüche 6,7,18	1-8
Y	WO 2005/033051 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; DOETZ, FLORIAN; SCHWALM, REINHOLD; ROESCH, JO) 14. April 2005 (2005-04-14) Ansprüche 1,5,6,8-11	1-8
X	WO 2004/095888 A (TDK CORPORATION; SHIRAI, SATOSHI; EBISAWA, AKIRA; SHINKAI, MASAHIRO; K) 4. November 2004 (2004-11-04) das ganze Dokument	9-15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Juni 2006		06/07/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 940-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 940-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lehnert, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/061282

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GHOSH K ET AL: "SYNTHESIS OF ARYLATED FLUORANTHENE DERIVATIVES" INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, JODHPUR, IN, Bd. 16B, Nr. 2, 1. Februar 1978 (1978-02-01), Seiten 152-153, XP000570586 das ganze Dokument	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/061282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10211648	A1	25-09-2003	EP 1345477 A2	17-09-2003
			US 2003181617 A1	25-09-2003
WO 2005033051	A	14-04-2005	DE 10345583 A1	19-05-2005
			EP 1673322 A1	28-06-2006
WO 2004095888	A	04-11-2004	JP 2004303488 A	28-10-2004

フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 G 61/00 (2006.01)		C 0 8 G 61/00		
H 0 1 L 51/50 (2006.01)		H 0 5 B 33/14	B	

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

(74) 代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74) 代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス = ラインハルト

(74) 代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72) 発明者 フローリアン デッツ

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ケプラーシュトラッセ 14

(72) 発明者 ジーモン ノルト

ドイツ連邦共和国 レーマーベルク マルンハイマー ヴェーク 9

(72) 発明者 ホルスト ヴァイス

ドイツ連邦共和国 ノイホーフェン ヴォークシュトラッセ 30

(72) 発明者 ヨアヒム レッシュ

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン フリーゼンシュトラッセ 16

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB06 BB08 CC03 CC04 CC22 DD62 GG06

4H006 AA02 AC21 AC24 AC25

4J032 BB01 BB03 CA12 CA14 CB01 CB04 CC01 CD02 CD07 CE03

CE22 CG01