

(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2012-525487

(P2012-525487A)

(43) 公表日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.

C08J 3/07 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)

F 1

C08J 3/07
C08G 61/12

テーマコード(参考)

4 F 07 O
4 J 03 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2012-508776 (P2012-508776)
 (86) (22) 出願日 平成22年4月30日 (2010.4.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年12月5日 (2011.12.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2010/033180
 (87) 國際公開番号 WO2010/127253
 (87) 國際公開日 平成22年11月4日 (2010.11.4)
 (31) 優先権主張番号 61/174,828
 (32) 優先日 平成21年5月1日 (2009.5.1)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 507094393
 プレックストロニクス インコーポレーティッド
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ピッツバーグ ウィリアム ピット ウェイ
 2180
 (74) 代理人 100102978
 弁理士 清水 初志
 (74) 代理人 100102118
 弁理士 春名 雅夫
 (74) 代理人 100160923
 弁理士 山口 裕孝
 (74) 代理人 100119507
 弁理士 刑部 俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水性溶媒による水性溶媒の置換法

(57) 【要約】

非水性溶媒中にスルホン化ポリチオフェンを分散する方法を開示するものであり、ポリチオフェンの沈殿を起こさずに水を有機溶媒に交換する工程が含まれる。一旦、非水性溶媒中に分散されると、スルホン化ポリチオフェンはマトリックスポリマーと混合することができる。この材料はOLEDおよびOPV等の有機電子デバイスに使用可能である。溶媒プロセスは粘度の性質を改善できる。スルホン化された位置規則性ポリチオフェンを使用することができる。利点は、有機電子デバイスの構築における溶媒適合性の向上、およびマトリックス材料と共に配合される能力の向上である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

i) 少なくとも一つの水分散液中に少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンを提供する工程；

ii) 分散液に少なくとも一つの非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化ポリチオフェンが混合物中に分散されたままである工程；および
iii) 混合物から水を除去する工程

を含む方法。

【請求項 2】

スルホン化ポリチオフェンが、スルホン化された位置規則性ポリチオフェンを含む、請求項1記載の方法。 10

【請求項 3】

スルホン化ポリチオフェンが、アルキレンオキシ置換基、ポリエーテル置換基、またはその組み合わせを含むスルホン化された位置規則性ポリチオフェンを含む、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記水分散液が、約0.1重量%から約8重量%のスルホン化ポリチオフェンを含む、請求項1記載の方法。

【請求項 5】

非水性溶媒が、メチル2ピロリドン（「NMP」）、ジメチルスルホキシド（「DMSO」）
20
）、ジメチルホルムアミド（「DMF」）、テトラヒドロフラン（「THF」）、1メトキシ
2プロパノールアセテート（「PMA」）、クロロホルム、グリコール、グリコールエーテル、またはその混合物を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 6】

非水性溶媒が、メチル2ピロリドン（「NMP」）、ジメチルスルホキシド（「DMSO」）
）、またはジメチルホルムアミド（「DMF」）を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 7】

水分散液に添加される非水性溶媒の量が、水分散液の約80重量%から約120重量%である、請求項1記載の方法。

【請求項 8】

工程iii)が減圧下で水を除去する工程を含む、請求項1記載の方法。 30

【請求項 9】

工程iii)が約100mmHg以下の圧力下で水を除去する工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 10】

工程iii)が混合物を加熱する工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 11】

工程iii)が混合物を少なくとも約40まで加熱する工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 12】

工程iii)が混合物を減圧下で加熱する工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 13】

工程iii)が混合物を、約100mmHg以下の圧力下で、少なくとも約40まで加熱する工程を含む、請求項1記載の方法。 40

【請求項 14】

工程iii)が混合物を第一の温度に加熱し、次に混合物を第一の温度よりも少なくとも約5高い第二の温度に加熱する工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 15】

工程i)の水分散液中の水が重量で少なくとも80%減少される、請求項1記載の方法。

【請求項 16】

工程iv)を更に含み、工程iv)が工程ii)およびiii)を少なくとも一回繰り返す工程を含む、請求項1記載の方法。 50

【請求項 17】

工程iv) を更に含み、工程iv) が工程ii) およびiii) を少なくとも一回繰り返す工程を含み、かつ工程i) からの水分散液中の水が重量で少なくとも90% 減少される、請求項1記載の方法。

【請求項 18】

工程iv) を更に含み、工程iv) が工程ii) およびiii) を少なくとも一回繰り返す工程を含み、かつ工程ii) が繰り返される際に混合物に添加される非水性溶媒の量が混合物の約5重量% ~ 約50重量% である、請求項1記載の方法。

【請求項 19】

工程iv) を更に含み、工程iv) が工程iii) からの混合物をマトリックスポリマーと合わせる工程を含む、請求項1記載の方法。 10

【請求項 20】

工程iv) およびv) を更に含み、工程iv) が工程ii) およびiii) を少なくとも一回繰り返す工程を含み、かつ工程v) が工程iv) からの混合物をマトリックスポリマーと合わせる工程を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 21】

i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化された位置規則性ポリチオフェンを提供する工程；

ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化された位置規則性ポリチオフェンが混合物中に分散されたままである工程； 20

iii) 混合物から水を除去する工程

を含む方法。

【請求項 22】

スルホン化された位置規則性ポリチオフェンがアルキレンオキシまたはポリエーテル置換基を含むスルホン化ポリチオフェンである、請求項21記載の方法。

【請求項 23】

水分散液が約0.1重量% ~ 約8重量% のスルホン化された位置規則性ポリチオフェンを含む、請求項21記載の方法。

【請求項 24】

非水性溶媒がメチル 2 ピロリドン(「NMP」)、ジメチルスルホキド(「DMSO」)、ジメチルホルムアミド(「DMF」)、テトラヒドロフラン(「THF」)、1 メトキシ 2 プロパノールアセテート(「PMA」)、クロロホルム、グリコール、グリコールエーテル、またはその混合物を含む、請求項21記載の方法。 30

【請求項 25】

水分散液に添加された非水性溶媒の量が水分散液の約80 重量% から約120重量% である、請求項21記載の方法。

【請求項 26】

工程iii) が減圧下で水を除去する工程を含む、請求項21記載の方法。

【請求項 27】

工程iii) が混合物を加熱する工程を含む、請求項21記載の方法。 40

【請求項 28】

工程i) の水分散液中の水が重量で少なくとも80% 減少される、請求項21記載の方法。

【請求項 29】

工程iv) を更に含み、工程iv) が工程ii) およびiii) を少なくとも一回繰り返す工程を含む、請求項21記載の方法。

【請求項 30】

工程iv) を更に含み、工程iv) が工程iii) からの混合物をマトリックスポリマーと合わせる工程を含む、請求項21記載の方法。

【請求項 31】

i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンを提供する工程；

50

ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化ポリチオフェンが混合物中に分散されたままである工程；および

iii) 混合物を真空に曝露する工程であって、真空への曝露にともない混合物の相対的含水量が増加する工程
を含む方法。

【請求項 3 2】

スルホン化ポリチオフェンがドーピングポリマーと会合していない、請求項31記載の方法。

【請求項 3 3】

水分散液がPEDOTまたはPEDOT:PSSを含まない、請求項31記載の方法。

10

【請求項 3 4】

ポリチオフェンの分散液の粘度を増加させる、請求項31記載の方法。

【請求項 3 5】

マトリックス材料がスルホン化ポリチオフェンに混合されている、請求項31記載の方法。
。

【請求項 3 6】

マトリックスポリマーが、スルホン化ポリチオフェンに混合され、それは非水性溶媒に可溶性である、請求項31記載の方法。

【請求項 3 7】

共沸による水の除去により水含量の増加がもたらされる、請求項31記載の方法。

20

【請求項 3 8】

非水性溶媒が極性、非プロトン性溶媒である、請求項31記載の方法。

【請求項 3 9】

正孔注入層、正孔収集層、または正孔輸送層のためのインクを配合するために使用される、請求項31記載の方法。

【請求項 4 0】

スルホン化ポリチオフェンが正孔輸送材料と混合される、請求項31記載の方法。

【請求項 4 1】

i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンを提供する工程；

ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化ポリチオフェンが混合物中に分散されたままである工程；

30

iii) 混合物から水を除去することにより、スルホン化ポリチオフェンの非水性分散液を提供する工程；および

iv) 非水性分散液をマトリックスポリマーと合わせることにより組成物を形成する工程を含む方法により調製された、組成物。

【請求項 4 2】

スルホン化ポリチオフェンがスルホン化ポリ(3-(アルコキシ)チオフェン)を含む、請求項41記載の方法。

【請求項 4 3】

スルホン化ポリチオフェンがスルホン化ポリ(3-(メトキシエトキシエトキシ)チオフェン)を含む、請求項41記載の方法。

40

【請求項 4 4】

水分散液が約0.1重量%～約8重量%のスルホン化ポリチオフェンを含む、請求項41記載の方法。

【請求項 4 5】

非水性溶媒がメチル2ピロリドン(「NMP」)、ジメチルスルホキド(「DMSO」)、ジメチルホルムアミド(「DMF」)、テトラヒドロフラン(「THF」)、1メトキシ2プロパノールアセテート(「PMA」)、クロロホルム、またはその混合物を含む、請求項41記載の方法。

【請求項 4 6】

50

非水性溶媒がメチル 2 ピロリドン（「NMP」）、ジメチルスルホキド（「DMSO」）、またはジメチルホルムアミド（「DMF」）を含む、請求項41記載の方法。

【請求項 4 7】

水分散液に添加された非水性溶媒の量が水分散液の約80 重量 % から 約120重量 % である、請求項41記載の方法。

【請求項 4 8】

i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化された位置規則性ポリチオフェンを提供する工程；

ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化された位置規則性ポリチオフェンが混合物中に分散されたままである工程；

iii) 混合物から水を除去することにより、スルホン化された位置規則性ポリチオフェンの非水性分散液を提供する工程；および

iv) 非水性分散液をマトリックスポリマーと合わせることにより組成物を形成する工程を含む方法により調製された、組成物。

【請求項 4 9】

請求項1、21、または31記載の方法により調製された組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願

本出願は、2009年5月1日に提出された米国仮特許出願第61/174,828号に対して優先権を主張し、その全内容が参照により本明細書に組み入れられる。

【背景技術】

【0 0 0 2】

背景

有機発光ダイオード（「OLED」）または有機光起電装置（「OPV」）等の有機電子デバイスの正孔注入層（HIL）、正孔収集層（「HCL」）、または正孔輸送層（HTL）は、望ましくは透明度が高く、適切な導電率、例えば、OLED操作中のピクセルのクロストークを防ぐ導電性を有する。これらの種類の層は、共役ポリマーまたは導電性ポリマーを含むことができる。導電性ポリマーを含むHCL、HIL、またはHTLの製作においては、マトリックスポリマーが使用可能である。水に導電性ポリマーを分散した場合、マトリックスポリマーの選択は、極性の高いポリマー、即ち OH、SO₃H等の極性官能基を含むポリマー、に限定され得る。マトリックスポリマー中の極性官能基は、例えば、OLEDの光出力並びに電圧安定性などに関して望ましくない効果を有する可能性があるため、有機溶媒中に分散させた導電性ポリマーよりHIL、HCL、およびHTLを製作し、極性官能基の欠けたマトリックスポリマーの使用を促進し、その結果OLEDの寿命並びにその他のパラメータ、およびOPVを含む有機電子デバイスを潜在的に改善することが有益であり得る。

【発明の概要】

【0 0 0 3】

概要

本明細書においては、組成物およびデバイスを作製する方法、組成物およびデバイス、並びに組成物およびデバイスを使用する方法が提供される。一つの態様は、例えば、非水性溶媒中にスルホン化ポリチオフェンを分散する方法を提供する。

【0 0 0 4】

具体的に、一つの態様は、i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンを提供する工程； ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化ポリチオフェンが混合物中に分散されたままとなる工程；および ii) 混合物から水を除去する工程を含む方法を提供する。また、この方法を含む方法により組成物を調製することができる。

【0 0 0 5】

10

20

30

40

50

もう一つの態様は、i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化された位置規則性ポリチオフェンを提供する工程；ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、ポリチオフェンが混合物中に分散されたままとなる工程；およびiii) 混合物から水を除去する工程、を含む方法を提供する。また、この方法を含む方法により組成物を調製することができる。

【0006】

もう一つの態様は、i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンを提供する工程；ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化ポリチオフェンが混合物中に分散されたままとなる工程；およびiii) 混合物を真空に曝露する工程であって、真空への曝露にともない混合物の相対的含水量が増加する工程、を含む方法を提供する。また、この方法を含む方法により組成物を調製することができる。

10

【0007】

もう一つの態様は、i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンを提供する工程；ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化ポリチオフェンが混合物中に分散されたままとなる工程；iii) 混合物から水を除去することにより、少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンの非水性分散液を提供する工程；およびiv) 混合物をマトリックスポリマーと合わせることにより組成物を形成する工程を含む方法により調製された組成物を提供する。

20

【0008】

もう一つの態様は、i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化された位置規則性ポリチオフェンを提供する工程；ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化ポリチオフェンが混合物中に分散されたままとなる工程；iii) 混合物から水を除去することにより、少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンの非水性分散液を提供する工程；およびiv) 混合物をマトリックスポリマーと合わせることにより組成物を形成する工程を含む方法により調製された組成物を提供する。

30

【0009】

少なくとも一つの態様の少なくとも一つの利点は、有機電子デバイスの構築における改善された溶媒適合性である。

【0010】

少なくとも一つの態様の少なくとも一つの利点は、有機電子デバイスの構築における改善された粘度調整である。例えば、粘度を増加させることができる。

【0011】

少なくとも一つの態様の少なくとも一つの更なる利点は、デバイスの寿命、および光出力および／または電圧安定度など、デバイスの他のパラメータの改善である。

【0012】

少なくとも一つの態様の少なくとも一つの更なる利点は、有機可溶性のマトリックスポリマーの使用の改善である。

【0013】

少なくとも一つの態様の少なくとも一つの更なる利点は、デバイスの性能を改善することが可能な、プロトン性官能基を欠くマトリックスポリマーの利用の改善である。

40

【0014】

少なくとも一つの態様の少なくとも一つの更なる利点は、溶媒が切り替えられてもドーピングが維持されることである。

【0015】

少なくとも一つの態様のもう一つの利点には、例えば、分散液の安定性の改善が挙げられる。

【0016】

少なくとも一つの態様のもう一つの利点には、例えば、マトリックスポリマーが存在する場合の、より良い分散が含まれるが、これはスルホン化ポリマーおよびマトリックスポ

50

リマーの両方に対してより良い溶媒質であるためである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

詳細な説明

序論

様々な態様が記載されており、ある態様においては、スルホン化ポリチオフェンを非水性溶媒に分散する方法に関する。当業者は、これらの態様の実施において下記の記述を採用することができる。

【0018】

本明細書において引用される参考文献は全て、参照により本明細書に組み入れられる。

【0019】

スルホン化ポリチオフェン

共役ポリマーは既知であり、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等が含まれる。ポリチオフェンには誘導体化されたポリチオフェンが含まれる。ポリチオフェンは、位置規則性または非位置規則性であってよい。ポリチオフェンは、ホモポリマーまたはブロックコポリマーおよび非ポリチオフェン部分を含むブロックコポリマーを含むコポリマーであってよい。ポリチオフェン上の置換基は、溶解性を提供することができ、例えば酸素などのヘテロ原子を含むことができる。

【0020】

特に、本出願における水性懸濁液中のスルホン化ポリチオフェンは、例えば、その全内容が参照により本明細書に組み入れられるSeshadriらに付与されたPCT公報WO 2008/073149(譲受人:Plextronics)に記載のとおり調製されてもよい。一つの態様は、(i)少なくとも一つの有機置換基、および(ii)ポリチオフェン骨格に直接結合するスルホン酸硫黄を含む少なくとも一つのスルホン酸置換基を含む、水溶性または水に分散可能な位置規則性ポリチオフェンを含む組成物を提供する。

【0021】

ポリチオフェン上の様々な有機置換基が利用できる。例えば、ポリチオフェンは、ポリエーテルまたはアルキレンオキシである置換基を有することができる。置換基は、酸素を介してポリチオフェン鎖に結合することができ、例えば、1、2、3、4、または5個の酸素原子を含むことができる。本出願の一つの態様において、スルホン化ポリチオフェンは、スルホン化ポリ(3-(アルコキシ)チオフェン)を含む。もう一つの態様において、スルホン化ポリチオフェンは、位置規則性スルホン化ポリ(3-(アルコキシ)チオフェン)を含む。もう一つの態様において、スルホン化ポリチオフェンは、位置規則性スルホン化ポリ(3-(メトキシエトキシエトキシ)チオフェン)を含む。

【0022】

本出願の方法は、様々な固体比率のスルホン化ポリチオフェンの水分散液と共に使用されてもよい。本出願の態様において、水分散液は、約0.1重量%~約20重量%のスルホン化ポリチオフェンもしくは約0.1重量%~約8重量%のスルホン化ポリチオフェン、または適切には約0.25重量%~約4重量%のスルホン化ポリチオフェン、または望ましくは約0.5重量%~約1重量%のスルホン化ポリチオフェンを含むことができる。

【0023】

一つの態様において、組成物は、PEDOT(ポリエチレンジオキシチオフェン)およびPEDOT:PSS(PSSはポリスチレンスルホン酸)を実質的にまたは完全に含まない。例えば、米国特許第6,632,472号におけるこれらの用語の使用を参照されたい。例えば、PEDOTまたはPEDOT:PSSの量は1重量%未満、0.1重量%未満、または0.01重量%未満であってよい。

【0024】

一つの態様において、スルホン化ポリチオフェンはドーピングされており、もう一つの態様においてはドーピングされていない。一つの態様において、これはPSS(ポリスチレンスルホン酸)等のポリマー性ドーパントを実質的にまたは完全に含まない。

【0025】

10

20

30

40

50

一つの態様において、水分散液中には一つのポリマーのみが使用される。複数のポリマーを含むポリマー複合体は使用されない。

【0026】

非水性溶媒

溶媒およびポリマー用の溶媒は一般的に知られている。例えば、MarchのAdvanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure、第6版を参照されたい；また、Billmeyer, Textbook of Polymer Science、第3版、1984；Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers、H. S. Nalwa編、1997も参照されたい。

【0027】

本出願における非水性溶媒は、スルホン化ポリチオフェンおよびスルホン化ポリチオフェンと混合するマトリックスポリマーと共に使用するのに適した非水性溶媒を含み得る。ある態様において、溶媒は水と共に沸混合物を形成することができる。非水性溶媒は、当技術分野において公知の用語である。例えば、米国特許第7,223,357号を参照されたい。

【0028】

適した非水性溶媒は、例えば、メチル 2 ピロリドン（「NMP」）、ジメチルスルホキシド（「DMSO」）、ジメチルホルムアミド（「DMF」）、ジメチルアセトアミド（DMAc）¹⁰、ピリジンおよびその誘導体、N 置換されたメチル、エチル、ホルミル、およびアセチルで誘導体化されたものを含むピロール、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン等の極性、非プロトン性溶媒を含むことができる。

【0029】

非水性溶媒のその他の例としては、テトラヒドロフラン（「THF」）、1 メトキシ 2 プロパノールアセテート（「PMA」）、クロロホルム、グリコール、グリコールエーテル、またはその混合物が挙げられる。他の例としては、エトキシリグリコールまたはメトキシリグリコールが挙げられる。²⁰

【0030】

また、1級、2級、および3級アミン、を含むアミン化合物、並びに、二つ以上のアミノ基を有するアミン化合物を用いることもできる。これらは、例えば、酸を中和することができる。酸の中和に使用できるアミンの例としては、水酸化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム [CH₃(CH₂)₁₅(CH₃)₃N⁺OH⁻]、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム [(n-C₄H₉)₄N OH]、水酸化テトラエチルアンモニウム [(C₂H₅)₄NOH]、水酸化テトラメチルアンモニウム [(CH₃)₄NOH]、水酸化テトラキス（デシル）アンモニウム [(n-C₁₀H₂₁)₄NOH]、ジメチルエタノールアミン [(CH₃)₂NCH₂CH₂OH]、トリエタノールアミン [N(CH₂CH₂OH)₃]、N-tert-ブチルジエタノールアミン [t-C₄H₉N(CH₂CH₂OH)₂] が挙げられる。³⁰

【0031】

他の例としては、アルキルアミン、例えばエチルアミン [C₂H₅NH₂]、n-ブチルアミン [C₄H₉NH₂]、t-ブチルアミン [C₄H₉NH₂]、n-ヘキシルアミン [C₆H₁₃NH₂]、n-デシルアミン [C₁₀H₂₁NH₂]、ジエチルアミン [(C₂H₅)₂NH]、ジ（n-プロピルアミン）[n-C₃H₉]NH]、ジ（イソプロピルアミン）[(i-C₃H₉)₂NH]、トリメチルアミン [(CH₃)₃N]、トリエチルアミン [(C₂H₅)₃N]、トリ（n-ブチルアミン）、テトラメチルエチレンジアミン [(CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂]、ジメチルエチレンジアミン [CH₃NHCH₂CH₂NHCH₃]、エチレンジアミン [H₂NCH₂CH₂NH₂]、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン [H₂N(CH₂)₆NH(CH₂)₆NH₂]、N,N',N"-トリメチルビス（ヘキサメチレン）トリアミン [CH₃HN(CH₂)₆NH(CH₂)₆NHCH₃] が挙げられる。⁴⁰

【0032】

更に、メタノール、エタノール、プロパノール（n-およびi-）、ブタノール（n-、i-、t-）、ペンタノール等の1級、2級、および3級アルコールを使用できる。

【0033】

更に、他の例としては、類似する一連のエチレングリコールおよびプロピレングリコール、グリセロールおよびそのエーテル化合物であるエチレン／プロピレングリコールモノエーテル（セロソルブ、エチレングリコールモノエーテル、例えば、メチルセロソルブ、⁵⁰

エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ（カルビトール、これらはエチレングリコールモノエーテルであり、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ）（更なる例については、<http://www.dow.com/oxy solvents/prod/index.htm>を参照のこと）が挙げられる。セロソルブおよびカルビトールは、NMP、DMF、DMAc、DMSO、ピリジン、エチレン／プロピレングリコールおよびその上級ホモログ、グリセロール等の他の極性溶媒と一緒に効果的に働くことができる。

【0034】

他の例としては、前記エーテルのギ酸塩および酢酸塩が挙げられる。

【0035】

他の例としては、グリコールエーテル（例えば、セロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、ブチルカルビトール等）およびグリコール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール等）が挙げられる。

10

【0036】

水も様々な量で存在することができ、例えば副溶媒として、0.1重量%～49重量%、または0.5重量%～40重量%、1重量%～33重量%、または1重量%～5重量%で使用することができる。

【0037】

溶媒の沸点は、水を除去し、有機物質の分解を避けるために機能的に有用となるように変化させることができる。例えば、760 mmHgにおける沸点は、例えば、150～240、または180～220であってよい。

20

【0038】

溶媒の組み合わせおよび混合物も使用できる。例えば、前記溶媒の組み合わせは、例えばフィルム成形性、インクジェット用途においては噴出性、スクリーン印刷等の印刷技術用のチキソトロピックな溶媒として、グラビアまたはスロットダイ塗布、基板の濡れやすさ等の一つ以上の性質を改善するために様々な比率で使用できる。

【0039】

更に、溶媒は、主溶媒として、または加工助剤、抵抗力変更因子、粘度変更因子、表面張力変更因子、乾燥促進因子として、およびバンドギャップの調製用に少量で使用できる。

30

【0040】

水の除去 / 溶媒交換

非水性溶媒中にスルホン化ポリチオフェンを分散させる方法が本明細書に記載されている。また、溶媒交換は実施することが可能であり、「溶媒交換」という用語は当技術分野において公知である。例えば、米国特許第6,852,250号を参照されたい。

【0041】

本出願の一つの態様は、i) 水分散液中に少なくとも一つのスルホン化ポリチオフェンを提供する工程；ii) 分散液に非水性溶媒を添加することにより混合物を提供する工程であって、スルホン化ポリチオフェンが混合物中に分散されたままとなる工程；およびiii) 混合物から水を除去する工程を含む方法を提供する。

40

【0042】

ある態様において、工程i)のスルホン化ポリチオフェンは、例えば、スルホン化ポリ(3-(アルコキシ)チオフェン)、スルホン化ポリ(3-(メトキシエトキシエトキシ)チオフェン)、位置規則性スルホン化ポリ(3-(アルコキシ)チオフェン)、または位置規則性スルホン化ポリ(3-(メトキシエトキシエトキシ)チオフェン)を含むことができる。

【0043】

ある態様において、工程i)の水分散液は、例えば、約0.1重量%～約20重量%のスルホン化ポリチオフェン、約0.1重量%～約8重量%のスルホン化ポリチオフェン、約0.25重量%～約4重量%のスルホン化ポリチオフェン、または約0.5重量%～約1重量%のスルホン

50

化ポリチオフェンを含むことができる。

【0044】

ある態様において、工程ii)の非水性溶媒は、有機または無機溶媒を含むことができる非プロトン性溶媒を含むことが可能である。ある態様において、非水性溶媒は、NMP、DMSO、DMF、THF、PMA、クロロホルム、またはその混合物等の溶媒を含むことができる。工程ii)の非水性溶媒は、例えば、水分散液の約30重量%～約140重量%、水分散液の約60重量%～約130重量%、または水分散液の約80重量%～約120重量%の量で水分散液に添加することができる。範囲は、例えば、約30重量%～約40重量%であってよい。

【0045】

水を除去する工程iii)は、当業者に公知の方法により達成され得る。例えば、水は、混合物より蒸発によって除去することができる。蒸発による水の除去は大気圧より低圧で実施してもよい。例えば、蒸発は、最大約500 mmHg、最大約100 mmHg、最大約50 mmHg、最大約25 mmHg、最大約10 mmHg、最大約5 mmHgの圧力、または5 mmHg未満の圧力で起こることが可能である。圧力は、例えば、5～10mmHg (torr) であってよい。蒸発による水の除去は、混合物の加熱により、一般的には外界温度よりも高い温度で起こり得る。例えば、混合物は、少なくとも約30°、少なくとも約40°、少なくとも約50°、少なくとも約60°、少なくとも約70°、少なくとも約80°、少なくとも約90°、または少なくとも約100°、まで加熱してもよい。ある態様においては、混合物を少なくとも約30°、少なくとも約40°、少なくとも約50°、少なくとも約60°、少なくとも約70°、少なくとも約80°、または少なくとも約90°に加熱して蒸発を開始し、ある期間後、例えば、少なくとも約30分、少なくとも約1時間、または少なくとも約2時間後、混合物の温度を少なくとも約5°、少なくとも約10°、または少なくとも約15°上昇させることが望ましいと考えられる。蒸発による水の除去は、工程iii)における減圧および混合物の加熱の両方により起こることが可能である。本出願の態様において適した圧力と温度の組み合わせは、前記のとおりである。

【0046】

一つの態様において、水の除去のための温度は、80°以下、70°以下、または60°以下に維持される。

【0047】

前記のとおり方法を実施した後、工程i)の水分散液中のスルホン化ポリチオフェンに含まれる水は、一般的には、例えば、約10%～60%、または例えば少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、少なくとも98重量%、少なくとも99重量%、または99重量%以上減少させることができる。

【0048】

本明細書のある態様においては、本出願の方法において更なる工程iv)、を実施することが望ましいと考えられ、工程iv)は前記方法の工程ii)およびiii)を少なくとも一回繰り返すことを含む。工程iv)で添加される非水性溶媒は、混合物の約0.1重量%～約100重量%、混合物の約1重量%～約70重量%、混合物の約5重量%～約50重量%、混合物の約10重量%～約40重量%、または混合物の約15重量%～約35重量%の量で混合物に添加することができる。

【0049】

前記のとおり、工程iv)を含む本出願の方法を実施した後、工程i)の水分散液中のスルホン化ポリチオフェンに含まれる水は、一般的に少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、少なくとも98重量%、少なくとも99重量%、または99重量%以上減少させることができる。

【0050】

他の態様

別の態様において、溶媒交換は、固体ポリマーを非水性溶媒（例えば、N-メチルピロリドン）中に再度分散または溶解することにより実施できる。

10

20

50

30

40

50

【 0 0 5 1 】

更に、製剤は、置換されてもよいアミン（1°、2°、3°）、置換されてもよい水酸化アンモニウム、水、置換されてもよいアルコール、グリコール、またはグリセロール、置換されてもよいケトン等の他のプロトン性溶媒を含むことも可能である。

【 0 0 5 2 】

別の態様において、固体のスルホン化ポリチオフェンは、ポリマーを凍結乾燥するか、または適切な非溶媒中に沈殿させることにより得ることができる。例えば、スルホン化されたポリチオフェンは、アセチル硫酸塩、ピリジン 三酸化硫黄錯体、非水性溶媒中の濃硫酸等のスルホン化剤を使用した後にアルコール中に沈殿することにより調製できる。

【 0 0 5 3 】

加えて、前記溶媒中における溶解性または再分散性も、ポリチオフェンの分子量および / または多分散指数、および / またはポリマー中のスルホン酸比率を目的の値に合わせることにより制御できる。更に、溶媒とスルホン化ポリマーの相互作用を増加させるために、ポリマーの位置規則性も低下させることができる。前記のポリマーの特徴（即ち、分子量、多分散、スルホン化比率）の制御は、透明度、導電性、可動性等のフィルム特性の制御を補助することができる。

【 0 0 5 4 】マトリックス材料およびポリマー

ポリマー、オリゴマー、および低分子化合物を含むマトリックス材料は、平坦化剤を含め、当技術分野において公知である。マトリックス材料およびポリマーは、本明細書に記載の溶媒系に可溶性であってよい。また、これらは有機ポリマーであってもよい。これらは、有機側鎖を有する炭素骨格を含むことができる。例としては、極性非プロトン性ポリマーが挙げられる。他の例としては、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリアリールアミド、ポリスチレンック、ポリアクリレート等およびその誘導体が挙げられる。アリールアミン化合物を含む、正孔輸送ポリマーおよび低分子量化合物は、使用可能である。

【 0 0 5 5 】

ある態様において、本出願のマトリックス材料またはポリマーは、OHまたはSO₃H等の極性官能基を含まないと考えられる。望ましくは、マトリックス材料またはポリマーは、例えば、N,N,N',N' テトラフェニル 4,4' ジアミノビフェニル（「TPD」）、ポリエーテルスルホン（「PES」）、N,N' ビス（1 ナフチル）N,N' ジフェニル 1,1' ビフェニル 4,4' ジアミン（「NPB」）、ポリ(2 ビニルナフタレン)（「P2VN」）、ポリ(N ビニルカルバゾール)（「PVK」）またはその混合物を含み得る。

【 0 0 5 6 】

一般的に、前記のマトリックスポリマーは、例えば、NMP、DMSO、DMF、THF、PMA、クロロホルム、またはその混合物等の非水性溶媒中に、約1重量%～約10重量%、約1.5重量%～約8重量%、約2重量%～約6重量%、または約2.5重量%～約4.5重量%の濃度で分散することができる。

【 0 0 5 7 】

マトリックスポリマーの例は、例えば、2006年8月17日に公表されたPCT公報WO 2006/086,480、ならびに2008年10月27日に提出された米国仮特許出願第61/108,844号；2008年10月27日に提出された第61/108,851号；および2008年11月18日に提出された第61/115,877号、ならびに2009年2月27日に提出された米国通常出願第12/395,327号；2009年3月5日に提出された第12/399,006号；および2009年4月10日に提出された第12/422,159号に見られる。また、マトリックスポリマー、オリゴマー、材料、および成分を含むPCT公報WO 2008/073149も参照されたい。

【 0 0 5 8 】HIL / HCL / HTL組成物：インクおよびコーティング／レイヤー

インク組成物を形成し、これらインク組成物より溶媒を除去することにより完全にまたは部分的に乾燥したコーティングおよび層を得ることができる。導電性および非導電性の

基板、および金属、ガラス、ポリマー、複合体、セラミック、および他の固体材料を含む基板などの、コートされた基板を提供できる。

【0059】

例えば、前記の方法により非水性溶媒に分散されたスルホン化ポリチオフェンは、例えば、OLEDまたはOPV等の有機電子デバイスの正孔輸送層、正孔収集層、または正孔注入層（「HIL」）等の層を製作するために使用できる組成物を形成するために前記のマトリックスポリマーと合わせてもよい。具体的には、非水性溶媒に分散したスルホン化ポリチオフェンは、マトリックスポリマーまたはマトリックスポリマーの混合物に攪拌しながら添加することができ、更に非水性溶媒または非水性溶媒の混合物に分散することにより、例えばHIL組成物を形成することができる。

10

【0060】

インク組成物用に、共役ポリマーは、例えば、0.5重量%～40重量%のインク組成物を含むことができる。

【0061】

例えば、スルホン化ポリチオフェンは、組成物中に約0.4重量%～99重量%、もしくは0.4重量%～40重量%、または約1重量%～約30重量%の固体、5重量%～約25重量%の固体、または約10重量%～約20重量%の固体を含むことが可能である。

【0062】

更なる態様において、ポリマーは乾燥した固体に凍結乾燥することができ、最適な溶媒系に再度分散することができる。

20

【0063】

応用

本明細書に記載のとおりに調製した材料は、例えば、OLEDS、PLEDS、SMOLEDs、OFET、透明電極、活性層を含むエレクトロクロミックウィンドウ、OPVにおける正孔抽出層、OLEDにおける正孔注入層および正孔輸送層を含む様々な電子デバイスにおいて使用可能である。

【0064】

例えば、スピノコーティングおよびインクジェット印刷を含む当技術分野において公知の方法により、インクをパターン化および印刷できる。

30

【0065】

ポリマーは用途に適した方法で架橋されていてもよい。

【0066】

OLEDは、例えば、Organic Light-Emitting Materials and Devices、LiおよびMeng編、2007に記載されている。

【0067】

OPVは、例えば、Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices、SunおよびSarciftci編、2005に記載されている。

【0068】

他の応用としては、例えば、金属 金属オキシドコンデンサ、ポリマー ポリマーコンデンサ、プリント回路用シード層（例えば、金属が導電性ポリマーに印刷された線上に電気化学的に堆積されたもの）が挙げられる。

40

実施例

【0069】

更なる記述は以下の限定されない実施例により提供される。

【0070】

実施例1

100mL容丸底フラスコに0.74重量%スルホン化ポリ(3-(メトキシエトキシエトキシ)チオフェン 2,5-ジイル)（「P3MEET-S」）水溶液を25g入れ、これに無水N₂メチル2ピロリドン（「NMP」）を25g添加した。約25gの溶媒を回転式エバボレーター内で60にて減圧下で蒸発させ、その後更に10gのNMPを丸底フラスコに添加した。減圧下にて60

50

で更に蒸発させた結果0.54重量%のP3MEET-Sを含むNMP分散液を34.14g得た。

【0071】

実施例2

2.00重量%のN,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(「TPD」)を含むNMP原溶液を10.125g容器に入れ、更に無水NMPを0.708g容器に添加した。TPD溶液を激しく攪拌しながら、0.54重量%のP3MEET-Sを含むNMP分散液を4.157g添加した。沈殿は見られなかった。

【0072】

実施例3

2.00重量%のTPDを含むNMP原溶液を7.788g容器に入れ、更に無水NMPを0.001g容器に添加した。TPD溶液を激しく攪拌しながら、0.54重量%のP3MEET-Sを含むNMP分散液を7.211g添加した。

【0073】

実施例4

500mL容丸底フラスコに0.74重量%P3MEET-S水溶液を119.79g入れ、これにNMPを100.39g添加した。溶媒を減圧下で60にて1時間蒸発させた後、減圧下で70にて15分間更に蒸発させた。その結果、0.65重量%のP3MEET-Sを含むNMP分散液が得られた。

【0074】

実施例5～9

実施例5～9の各々に使用される配合は下記の表1に示されている。実施例5～9の各々の手順は、下記のとおりである：ある量の3.5重量%のポリエーテルスルホン(「PES」)を含むNMP原溶液、および/または、3.5重量%N,N'-ビス-(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(「NPB」)を容器に入れ、これに更に無水NMPを1.582g添加した。PES/NPB溶液を激しく攪拌しながら、0.65重量%のP3MEET-Sを含むNMP分散液を13.846g添加した。沈殿は見られなかった。

【0075】

【表1】

実施例	PES (g)	NPB (g)	NMP (g)	P3MEET-S (g)
5	0.510	0.000	29.400	0.090
6	0.450	0.060	29.400	0.090
7	0.390	0.120	29.400	0.090
8	0.330	0.180	29.400	0.090
9	0.270	0.240	29.400	0.090

【0076】

実施例10

500mL容丸底フラスコに0.74重量%P3MEET-S水溶液を109.73g入れ、これにジメチルスルホキシド(「DMSO」)を119.79g添加した。溶媒を減圧下で60にて約1時間蒸発させた後、減圧下で約70～75にて1.5時間更に蒸発させた。粘性液体は、別の容器に移した。丸底フラスコを13.63gのDMSOですすぎ、すすぎに使用したDMSOも粘性溶液を含む容器に移した。得られた溶液は、0.62重量%のP3MEET-Sを含むDMSO分散液であった。このものは、目詰まりや沈殿を起こすこと無く、2.7ミクロンのガラスフィルターで濾過された。

【0077】

実施例11

250mL容丸底フラスコに0.74重量%P3MEET-S水溶液を36g入れ、これにジメチルホルムアミド(「DMF」)を36g添加した。溶媒を減圧下(約10mmHg)で55にて37gの溶媒が除去されるまで蒸発させた。丸底フラスコに10gのDMFを添加した後、更に減圧下(約10mmHg)

10

20

30

40

50

で55にて10gの溶媒が除去されるまで蒸発させた。また更に10gのDMFを丸底フラスコに添加した後、更に減圧下（約10mmHg）で55にて1gの溶媒が除去されるまで蒸発させた。得られた分散液を60mL容シリング内ガラスファイバーメッシュで濾過することにより0.6重量%のP3MEET-Sを含むDMF分散液が得られた。

【0078】

実施例12

1L容丸底フラスコに0.74重量%P3MEET-S水溶液を189g入れ、これにジメチルホルムアミド（DMF）を189g添加した。溶媒を減圧下（約10mmHg）で55にて218gの溶媒が除去されるまで蒸発させた。丸底フラスコに50gのDMFを、20gおよび30gの二つのロットに分けて添加した後、更に減圧下（約10mmHg）で55にて10gの溶媒が除去されるまで蒸発させた。
得られた200gの分散液を30gのDMFで希釈することにより、0.6重量%のP3MEET-Sを含むDMF分散液を得た。分散液を室温で15分間攪拌した。

10

【0079】

実施例13～18

実施例13～18の各々に使用される配合は下記の表2に示されている。実施例13～18の各々の手順は、下記のとおりである：3.5重量%のマトリックスポリマー、即ちポリエーテルスルホン（「PES」）、ポリ（2-ビニルナフタレン）（「P2VN」）、またはポリ（N-ビニルカルバゾール）（「PVK」）を含むDMF溶液を7.286g容器に入れた。実施例18以外においては、追加の量のDMFおよび/またはNMPを容器に添加した。マトリックスポリマー溶液を激しく攪拌しながら、0.60重量%のP3MEET-Sを含むDMF分散液を7.500g添加した。沈殿は見られなかった。

20

【0080】

【表2】

実施例	P2VN (g)	PES (g)	PVK (g)	DMF (g)	NMP (g)	P3MEET-S (g)
13	0.255	0.000	0.000	14.700	0.000	0.045
14	0.000	0.255	0.000	14.700	0.000	0.045
15	0.000	0.000	0.255	14.700	0.000	0.045
16	0.255	0.000	0.000	13.030	1.67	0.045
17	0.000	0.255	0.000	13.030	1.67	0.045
18	0.000	0.000	0.255	10.950	3.75	0.045

30

【0081】

実施例19

インクの粘度を増加させる目的で、P3MEET-S溶液（「溶液A」）を148g、エトキシトリグリコール148gと混合した。混合物を、回転式エバボレーター（Buchi Rotavapor R200）に装着されたフラスコ内に添加した。溶媒の除去は、70で約1時間行った。P3MEET-Sを含む残留した溶液を回収（147g）することにより0.882重量%の固体を含む溶液が得られた。実質的に類似した手法をメトキシトリグリコール（1.333重量%固体）に使用した。

40

「溶液A」は、P3MEETを0.665重量%、並びに水を99.335%含むものであった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT										
				International application No PCT/US2010/033180						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J3/09 C08K5/18 C08L25/02 C08L39/04 C08L81/06 ADD. C08L65/00										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> C08G C08J C08K C08L C09D H01B H01L H05B										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched										
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 60%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 30%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X, P</td> <td> WO 2009/111339 A1 (PLEXTRONICS INC [US]; BROWN CHRISTOPHER TYLER [US]; SESHADRI VENKATARA) 11 September 2009 (2009-09-11) cited in the application page 8, line 4 – page 10, line 2 page 17, line 24 – page 25, line 10 examples 1-3 ----- -/-- </td> <td> 1-4, 10, 11, 14, 15, 19-24, 27, 28, 30, 41-44, 48, 49 </td> </tr> </tbody> </table>					Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X, P	WO 2009/111339 A1 (PLEXTRONICS INC [US]; BROWN CHRISTOPHER TYLER [US]; SESHADRI VENKATARA) 11 September 2009 (2009-09-11) cited in the application page 8, line 4 – page 10, line 2 page 17, line 24 – page 25, line 10 examples 1-3 ----- -/--	1-4, 10, 11, 14, 15, 19-24, 27, 28, 30, 41-44, 48, 49
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X, P	WO 2009/111339 A1 (PLEXTRONICS INC [US]; BROWN CHRISTOPHER TYLER [US]; SESHADRI VENKATARA) 11 September 2009 (2009-09-11) cited in the application page 8, line 4 – page 10, line 2 page 17, line 24 – page 25, line 10 examples 1-3 ----- -/--	1-4, 10, 11, 14, 15, 19-24, 27, 28, 30, 41-44, 48, 49								
<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 "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed										
Date of the actual completion of the international search 28 July 2010		Date of mailing of the international search report 06/08/2010								
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5018 Patenlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Meiners, Christian								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2010/033180

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*		Relevant to claim No.
X	WO 2008/073149 A2 (PLEXRONICS INC [US]; MATHAI MATHEW [US]; LAIRD DARIN [US]; GRECO CHRIS) 19 June 2008 (2008-06-19) cited in the application	1-7,10, 11,14, 15, 19-25, 27,28, 30,41-49
Y	page 21, line 1 - line 17 page 23, line 1 - page 29, line 19 page 43, line 12 - page 55, line 7 claims 41-51	1-49
X	US 2007/264551 A1 (MATSUMAGA ATSUSHI [JP]) 15 November 2007 (2007-11-15) paragraphs [0078] - [0086], [0193], [0196]	1,4, 7-18, 31-34, 37-39,49
X	US 2005/202274 A1 (ELSCHNER ANDREAS [DE] ET AL) 15 September 2005 (2005-09-15) paragraphs [0025] - [0046], [0066] - [0086], [0106], [0107], [0117], [0118], [0164], [0172]; claims 1,10-14	1-42, 44-49
X	US 2006/071201 A1 (JONAS FRIEDRICH [DE] ET AL) 6 April 2006 (2006-04-06) paragraphs [0001] - [0003], [0009], [0014] - [0048], [0075] - [0090]; examples 1-3	1,4-20, 31-42, 44-49 1-49
X	WO 03/048227 A1 (AGFA GEVAERT [BE]) 12 June 2003 (2003-06-12) examples 23-34 table 18A claims 1,6 page 5, line 30 - page 6, line 24 page 8, line 35 - page 12, line 5 page 13, line 26 - page 18, line 2 page 49, line 12 - line 28	1-42, 44-49
A	EP 1 950 246 A1 (NAGASE CHEMTEX CORP [JP]) 30 July 2008 (2008-07-30) paragraph [0033] - paragraph [0034]; claim 1	1-49

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/US2010/033180

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2009111339	A1	11-09-2009	US 2010072462 A1		25-03-2010
WO 2008073149	A2	19-06-2008	CA 2658181 A1 EP 2049582 A2 JP 201050505 T KR 20090042800 A US 2008248313 A1		19-06-2008 22-04-2009 18-02-2010 30-04-2009 09-10-2008
US 2007264551	A1	15-11-2007	NONE		
US 2005202274	A1	15-09-2005	AT 465216 T CA 2496173 A1 CN 1654542 A DE 102004006583 A1 EP 1564250 A1 IL 166738 A JP 2005226072 A KR 20060041802 A MX PA05001554 A RU 2382809 C2		15-05-2010 10-08-2005 17-08-2005 01-09-2005 17-08-2005 29-12-2008 25-08-2005 12-05-2006 12-08-2005 27-02-2010
US 2006071201	A1	06-04-2006	AT 294828 T CN 1496382 A DE 10111790 A1 WO 02072660 A1 EP 1373356 A1 ES 2240731 T3 HK 1063641 A1 JP 4225785 B2 JP 2004532298 T JP 2009046687 A RU 2299893 C2 TW 247016 B US 2002173579 A1		15-05-2005 12-05-2004 26-09-2002 19-09-2002 02-01-2004 16-10-2005 03-02-2006 18-02-2009 21-10-2004 05-03-2009 27-05-2007 11-01-2006 21-11-2002
WO 03048227	A1	12-06-2003	AU 2002349041 A1 AU 2002350722 A1 CN 1599766 A DE 60219197 T2 DE 60226067 T2 WO 03048228 A1 JP 4049744 B2 JP 2005511808 T JP 4251451 B2 JP 2005511809 T KR 20050044681 A		17-06-2003 17-06-2003 23-03-2005 03-01-2008 25-06-2009 12-06-2003 20-02-2008 28-04-2005 08-04-2009 28-04-2005 12-05-2005
WO 03048227	A1		KR 20050058270 A		16-06-2005
EP 1950246	A1	30-07-2008	CN 101309965 A WO 2007058119 A1 KR 20080072053 A US 2009120775 A1		19-11-2008 24-05-2007 05-08-2008 14-05-2009

フロントページの続き

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

(74)代理人 100142929
弁理士 井上 隆一
(74)代理人 100148699
弁理士 佐藤 利光
(74)代理人 100128048
弁理士 新見 浩一
(74)代理人 100129506
弁理士 小林 智彦
(74)代理人 100130845
弁理士 渡邊 伸一
(74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人
(74)代理人 100114889
弁理士 五十嵐 義弘
(74)代理人 100121072
弁理士 川本 和弥
(72)発明者 セシャドリ ベンカタラマナン
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 モンローヴィル ドーヴィル コート 8171
(72)発明者 ヤン エドワード エス.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 チェスウィック リー ドライブ 5003
F ターム(参考) 4F070 AA58 AC35 AC45 AE28 BA02 BA09 BB03 CA16 CB03 FA02
FB05 FC07
4J032 BA04 BB01 BB03 BD02 CA61 CB03 CG01