



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103460428 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201280015865. 4

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(22) 申请日 2012. 03. 27

公司 11021

(30) 优先权数据

2011-070410 2011. 03. 28 JP

代理人 蒋亭

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 09. 27

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2012/058021 2012. 03. 27

C07C 69/94 (2006. 01)

C07F 5/02 (2006. 01)

C08G 61/00 (2006. 01)

H05B 33/10 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02012/133465 JA 2012. 10. 04

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 田中正信 石川墨 榊原显

东村秀之

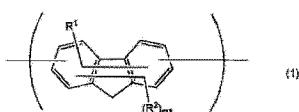
权利要求书21页 说明书92页

(54) 发明名称

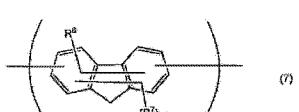
电子设备、高分子化合物、有机化合物及高分子化合物的制备方法

(57) 摘要

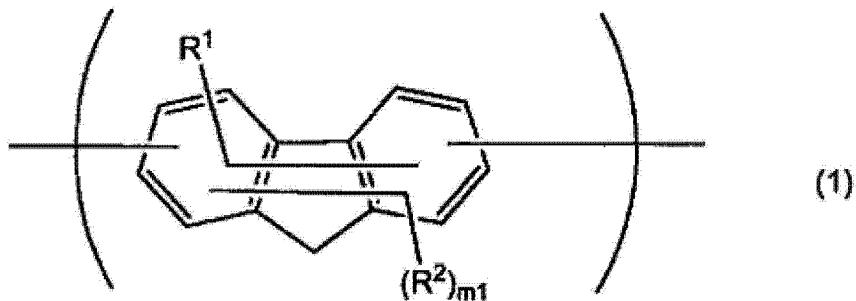
本发明提供成为高亮度发光的电致发光元件的电子设备等。具体地，本发明提供具备下述层来作为电荷注入层和 / 或电荷传输层的电子设备等，所述层含有具有选自式(1)所表示的结构单元及式(7)所表示的结构单元中的1种以上的结构单元的高分子化合物。(在式(1)中，R¹表示规定的基团，R²表示规定的基团，m1表示0以上的整数。有多个R²时其可相同或不同。式(1)中的氢原子可以被除了R¹、R²以外的取代基取代。)(在式(7)中，R⁶表示规定的基团，R⁷表示规定的基团，m5表示0以上的整数。有多个R⁷时其可相同或不同。式(7)中的氢原子可以被除了R⁶、R⁷以外的取



代基取代。)



1. 一种电子设备,其具备下述层来作为电荷注入层和 / 或电荷传输层,所述层含有具有选自式(1)所表示的结构单元及式(7)所表示的结构单元中的 1 种以上的结构单元的高分子化合物,



在式(1)中,

R^1 表示式(2)或式(3)所表示的基团,

R^2 表示式(4)所表示的基团,

m_1 表示 0 以上的整数,有多个 R^2 时其可相同或不同,

式(1)中的氢原子可以被除了 R^1 、 R^2 以外的取代基取代,

$-R^3-\{(Q^1)_{n_1}-Y^1(M^1)_{a_1}(Z^1)_{b_1}\}_{m_2}$ (2)

在式(2)中,

R^3 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_2)$ 价的有机基团,

Q^1 表示 2 价的有机基团,

Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$,

M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子,

Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ,

n_1 表示 0 以上的整数, a_1 表示 1 以上的整数, b_1 表示 0 以上的整数,其中,按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a_1 及 b_1 ,

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

m_2 表示 1 以上的整数,其中, R^3 为单键时, m_2 表示 1,

Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 n_1 、 a_1 、 b_1 分别有多个时,可相同或不同,

$-R^4-\{(Q^2)_{n_2}-Y^2(M^2)_{a_2}(Z^2)_{b_2}\}_{m_3}$ (3)

在式(3)中,

R^4 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_3)$ 价的有机基团,

Q^2 表示 2 价的有机基团,

Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子,

M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ,

Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子,

n_2 表示 0 以上的整数, a_2 表示 1 以上的整数, b_2 表示 0 以上的整数, 其中, 按照式(3)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a_2 及 b_2 ,

R^b 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

m_3 表示 1 以上的整数, 其中, R^4 为单键时, m_3 表示 1,

Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 a_2 、 b_2 分别有多个时, 可相同或不同,

$-R^5-\{(Q^3)_{n_3}-Y^3\}_{m_4}$ (4)

在式(4)中,

R^5 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_4)$ 价的有机基团,

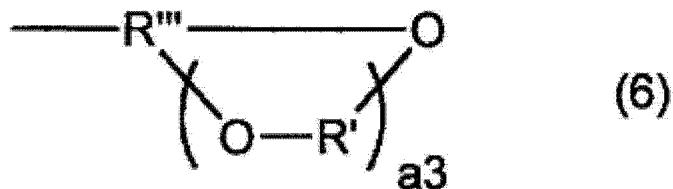
Q^3 表示 2 价的有机基团,

Y^3 表示氰基、或者式(5)或式(6)所表示的基团,

n_3 表示 0 以上的整数, m_4 表示 1 以上的整数, 其中, R^5 为单键时, m_4 表示 1,

Q^3 、 Y^3 及 n_3 分别有多个时, 可相同或不同,

$-O-(R' O)_{a_3}-R''$ (5)



在式(5)及(6)中,

R' 表示可以具有取代基的 2 价烃基,

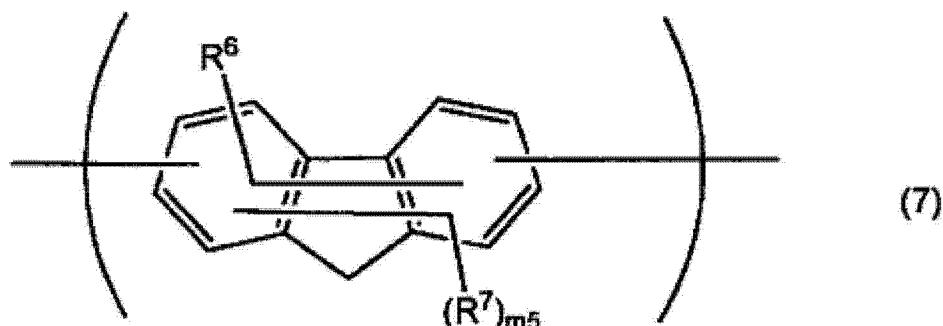
R'' 表示氢原子、可以具有取代基的 1 价烃基、羧基、磺基、羟基、巯基、 $-NR^c_2$ 、氰基或 $-C(=O)NR^c_2$,

R''' 表示可以具有取代基的 3 价烃基,

a_3 表示 1 以上的整数,

R^c 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

R' 、 R'' 及 R''' 分别有多个时, 可相同或不同,



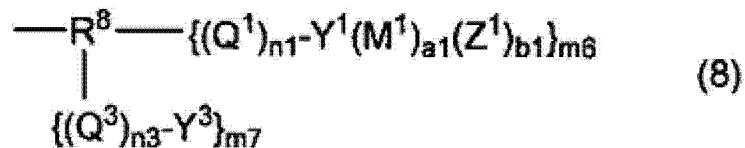
在式(7)中,

R^6 表示式(8)或式(9)所表示的基团,

R^7 表示所述式(4)所表示的基团,

m_5 表示 0 以上的整数, 有多个 R^7 时, 其可相同或不同,

式(7)中的氢原子可以被除了 R^6 、 R^7 以外的取代基取代,



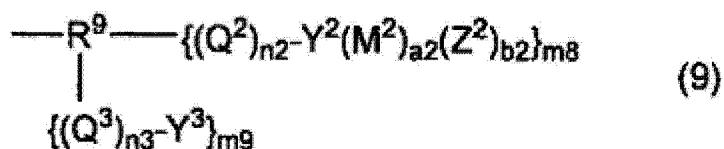
在式(8)中,

R^8 表示可以具有取代基的 $(1+m6+m7)$ 价的有机基团,

Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $n3$ 、 $a1$ 及 $b1$ 表示与上述相同的意思,

$m6$ 及 $m7$ 分别独立地表示 1 以上的整数,

Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $n3$ 、 $a1$ 及 $b1$ 分别有多个时, 可相同或不同,



在式(9)中,

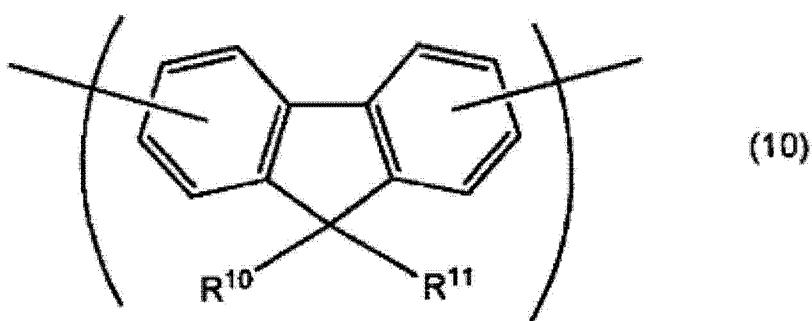
R^9 表示可以具有取代基的 $(1+m8+m9)$ 价的有机基团,

Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $a2$ 及 $b2$ 表示与上述相同的意思,

$m8$ 及 $m9$ 分别独立地表示 1 以上的整数,

Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $a2$ 及 $b2$ 分别有多个时, 可相同或不同。

2. 根据权利要求 1 所述的电子设备, 其中, 所述高分子化合物含有选自式(10)所表示的结构单元及式(11)所表示的结构单元中的 1 种以上的结构单元,

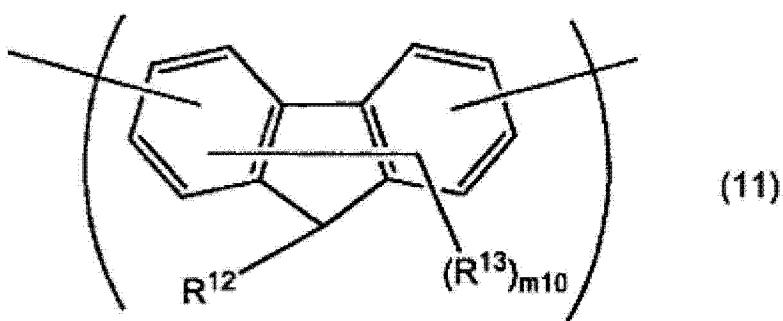


在式(10)中,

R^{10} 表示所述式(2)或所述式(3)所表示的基团,

R^{11} 表示所述式(4)所表示的基团,

式(10)中的氢原子可以被除了 R^{10} 、 R^{11} 以外的取代基取代,



在式(11)中，

R^{12} 表示所述式(8)或所述式(9)所表示的基团，

R^{13} 表示所述式(4)所表示的基团，

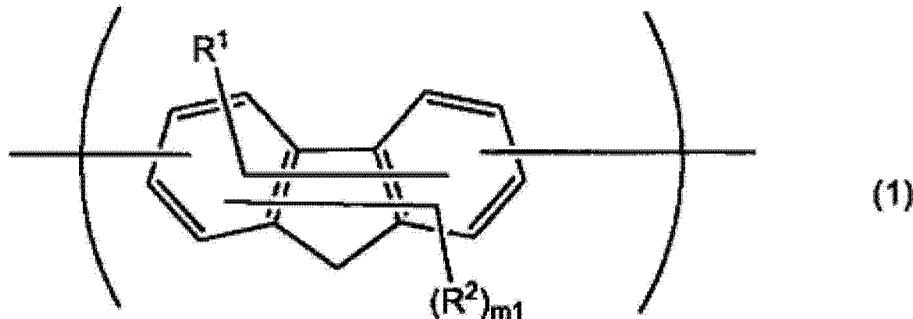
$m10$ 表示 0 以上的整数，有多个 R^{13} 时，其可相同或不同，

式(11)中的氢原子可以被除了 R^{12} 、 R^{13} 以外的取代基取代。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电子设备，其中，含有所述高分子化合物的层是电子注入层和 / 或电子传输层。

4. 根据权利要求 1 至 3 中的任一项所述的电子设备，其为电致发光元件。

5. 一种高分子化合物，其含有选自式(1)所表示的结构单元及式(7)所表示的结构单元中的 1 种以上的结构单元，



在式(1)中，

R^1 表示式(2)或式(3)所表示的基团，

R^2 表示式(4)所表示的基团，

$m1$ 表示 0 以上的整数，有多个 R^2 时其可相同或不同，

式(1)中的氢原子可以被除了 R^1 、 R^2 以外的取代基取代，

$-R^3-\{(Q^1)_{n1}-Y^1(M^1)_{a1}(Z^1)_{b1}\}_{m2}$ (2)

在式(2)中，

R^3 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m2)$ 价的有机基团，

Q^1 表示 2 价的有机基团，

Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$ ，

M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

$n1$ 表示 0 以上的整数， $a1$ 表示 1 以上的整数， $b1$ 表示 0 以上的整数，其中，按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 $a1$ 及 $b1$ ，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

$m2$ 表示 1 以上的整数，其中， R^3 为单键时， $m2$ 表示 1，

Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 分别有多个时，可相同或不同，

$-R^4-\{(Q^2)_{n2}-Y^2(M^2)_{a2}(Z^2)_{b2}\}_{m3}$ (3)

在式(3)中,

R^4 表示单键或可以具有取代基的(1+m3)价的有机基团,

Q^2 表示2价的有机基团,

Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子,

M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ,

Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子,

n_2 表示0以上的整数, a_2 表示1以上的整数, b_2 表示0以上的整数, 其中, 按照式(3)所表示的基团的电荷变成0的方式选择 a_2 及 b_2 ,

R^b 表示可以具有取代基的碳原子数1~30的烷基或可以具有取代基的碳原子数6~50的芳基,

m_3 表示1以上的整数, 其中, R^4 为单键时, m_3 表示1,

Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 a_2 、 b_2 分别有多个时, 可相同或不同,

$-R^5-\{(Q^3)_{n_3}-Y^3\}_{m_4}$ (4)

在式(4)中,

R^5 表示单键或可以具有取代基的(1+m4)价的有机基团,

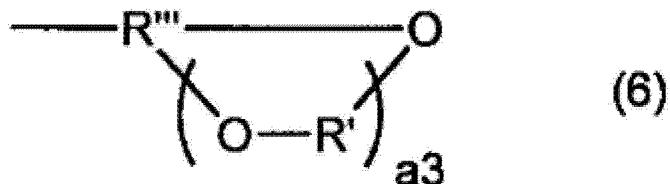
Q^3 表示2价的有机基团,

Y^3 表示氰基、或者式(5)或式(6)所表示的基团,

n_3 表示0以上的整数, m_4 表示1以上的整数, 其中, R^5 为单键时, m_4 表示1,

Q^3 、 Y^3 及 n_3 分别有多个时, 可相同或不同,

$-O-(R' O)_{a_3}-R''$ (5)



在式(5)及(6)中,

R' 表示可以具有取代基的2价烃基,

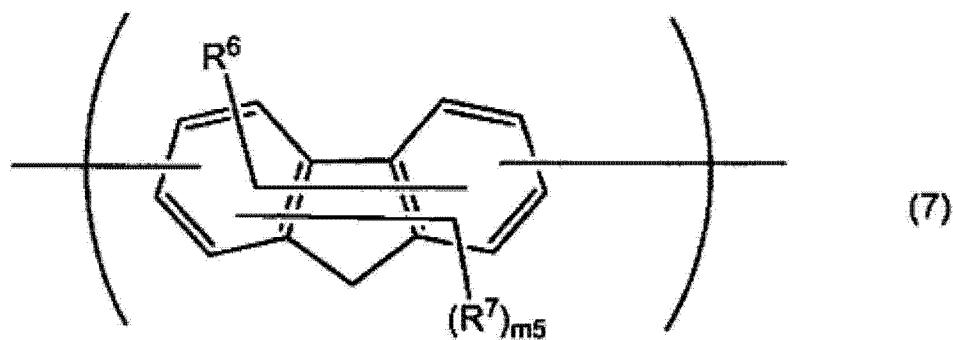
R'' 表示氢原子、可以具有取代基的1价烃基、羧基、磺基、羟基、巯基、 $-NR^c_2$ 、氰基或 $-C(=O)NR^c_2$,

R''' 表示可以具有取代基的3价烃基,

a_3 表示1以上的整数,

R^c 表示可以具有取代基的碳原子数1~30的烷基或可以具有取代基的碳原子数6~50的芳基,

R' 、 R'' 及 R''' 分别有多个时, 可相同或不同,



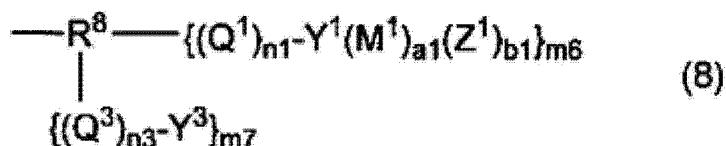
在式(7)中，

R^6 表示式(8)或式(9)所表示的基团，

R^7 表示所述式(4)所表示的基团，

m_5 表示 0 以上的整数，有多个 R^7 时，其可相同或不同，

式(7)中的氢原子可以被除了 R^6 、 R^7 以外的取代基取代，



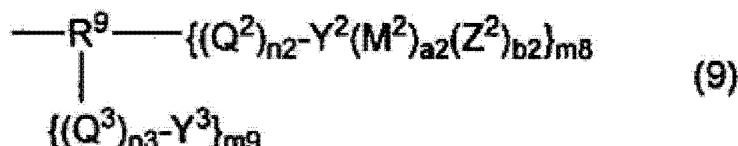
在式(8)中，

R^8 表示可以具有取代基的 $(1+m_6+m_7)$ 价的有机基团，

Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 n_1 、 n_3 、 a_1 及 b_1 表示与上述相同的意思，

m_6 及 m_7 分别独立地表示 1 以上的整数，

Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 n_1 、 n_3 、 a_1 及 b_1 分别有多个时，可相同或不同，



在式(9)中，

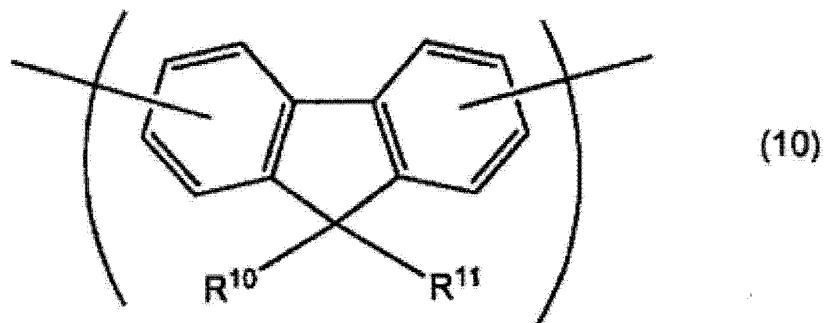
R^9 表示可以具有取代基的 $(1+m_8+m_9)$ 价的有机基团，

Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 n_3 、 a_2 及 b_2 表示与上述相同的意思，

m_8 及 m_9 分别独立地表示 1 以上的整数，

Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 n_3 、 a_2 及 b_2 分别有多个时，可相同或不同。

6. 根据权利要求 5 所述的高分子化合物，所述高分子化合物含有选自式(10)所表示的结构单元及式(11)所表示的结构单元中的 1 种以上的结构单元，

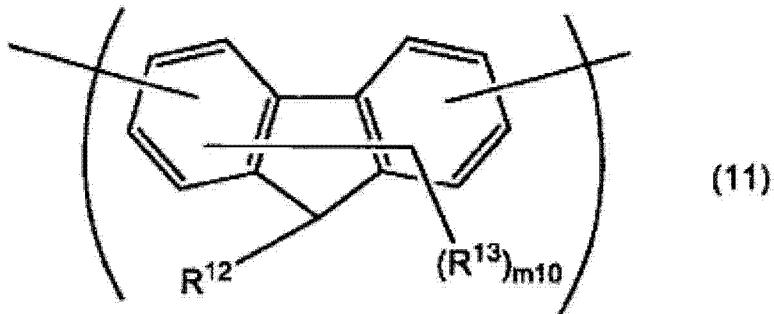


在式(10)中，

R^{10} 表示所述式(2)或所述式(3)所表示的基团，

R^{11} 表示所述式(4)所表示的基团，

式(10)中的氢原子可以被除了 R^{10} 、 R^{11} 以外的取代基取代，



在式(11)中，

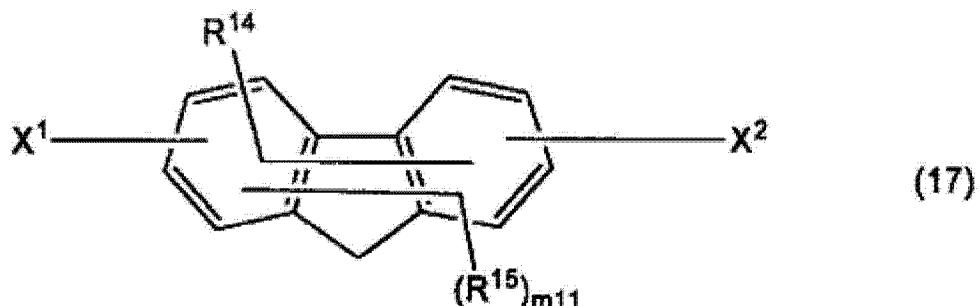
R^{12} 表示所述式(8)或所述式(9)所表示的基团，

R^{13} 表示所述式(4)所表示的基团，

$m10$ 表示 0 以上的整数，有多个 R^{13} 时，其可相同或不同，

式(11)中的氢原子可以被除了 R^{12} 、 R^{13} 以外的取代基取代。

7. 一种用式(17)或式(20)表示的有机化合物，



在式(17)中，

R^{14} 表示式(2)所表示的基团、式(3)所表示的基团、式(18)所表示的基团或式(19)所表示的基团，

R^{15} 表示式(4)所表示的基团，

$m11$ 表示 0 以上的整数，

X^1 及 X^2 分别独立地表示参与缩聚的基团，

有多个 R^{15} 时其可相同或不同，

式(17)中的氢原子可以被除了 R^{14} 、 R^{15} 以外的取代基取代，

$-R^3-\{(Q^1)_{n1}-Y^1(M^1)_{a1}(Z^1)_{b1}\}_{m2}$ (2)

在式(2)中，

R^3 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m2)$ 价的有机基团，

Q^1 表示 2 价的有机基团，

Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$ ，

M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、

NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

$n1$ 表示 0 以上的整数, $a1$ 表示 1 以上的整数, $b1$ 表示 0 以上的整数, 其中, 按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 $a1$ 及 $b1$,

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

$m2$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^3 为单键时, $m2$ 表示 1,

Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 分别有多个时, 可相同或不同,

$-R^4-\{(Q^2)_{n2}-Y^2(M^2)_{a2}(Z^2)_{b2}\}_{m3}$ (3)

在式(3)中,

R^4 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m3)$ 价的有机基团,

Q^2 表示 2 价的有机基团,

Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子,

M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $\text{B}(\text{R}^b)_4^-$ 、 R^bSO_3^- 、 R^bCOO^- 、 ClO_4^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- ,

Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子,

$n2$ 表示 0 以上的整数, $a2$ 表示 1 以上的整数, $b2$ 表示 0 以上的整数, 其中, 按照式(3)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 $a2$ 及 $b2$,

R^b 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

$m3$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^4 为单键时, $m3$ 表示 1,

Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 分别有多个时, 可相同或不同,

$\text{---R}^{16}\text{---}\{(Q^4)_{n4}-Y^4\}_{m12}$ (18)

在式(18)中,

R^{16} 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m12)$ 价的有机基团,

Q^4 表示 2 价的有机基团,

Y^4 表示 $-\text{CO}_2\text{R}^x$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^x$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^x$ 、 $-\text{PO}_3(\text{R}^x)_2$ 或 $-\text{B}(\text{R}^x)_2$,

$n4$ 表示 0 以上的整数,

R^x 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

$m12$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^{16} 为单键时, $m12$ 表示 1,

Q^4 、 Y^4 、 $n4$ 、 R^x 分别有多个时, 可相同或不同,

$\text{---R}^{17}\text{---}\{(Q^5)_{n5}-Y^5\}_{m13}$ (19)

在式(19)中,

R^{17} 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m13)$ 价的有机基团,

Q^5 表示 2 价的有机基团,

Y^5 表示卤代烷基、卤原子、 $-\text{N}(\text{R}^\delta)_2$ 、 $-\text{P}(\text{R}^\delta)_2$ 、 $-\text{SR}^\delta$,

n_5 表示 0 以上的整数,

R^8 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

m_{13} 表示 1 以上的整数, 其中, R^{17} 为单键时, m_{13} 表示 1,

Q^5 、 Y^5 、 n_5 、 R^8 分别有多个时, 可相同或不同,

$-R^5-\{(Q^3)_{n_3}-Y^3\}_{m_4}$ (4)

在式(4)中,

R^5 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_4)$ 价的有机基团,

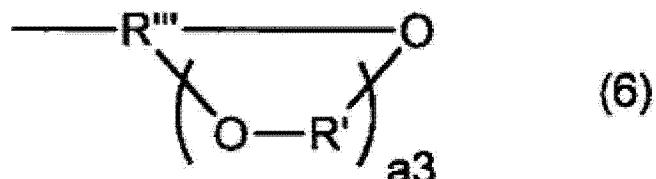
Q^3 表示 2 价的有机基团,

Y^3 表示氰基、或者式(5)或式(6)所表示的基团,

n_3 表示 0 以上的整数, m_4 表示 1 以上的整数, 其中, R^5 为单键时, m_4 表示 1,

Q^3 、 Y^3 及 n_3 分别有多个时, 相同或不同,

$-O-(R' O)_{a_3}-R''$ (5)



在式(5)及(6)中,

R' 表示可以具有取代基的 2 价烃基,

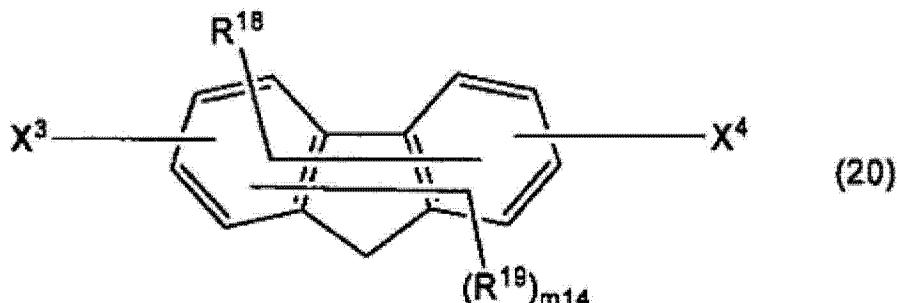
R'' 表示氢原子、可以具有取代基的 1 价烃基、羧基、磺基、羟基、巯基、 $-NR^c_2$ 、氰基或 $-C(=O)NR^c_2$,

R''' 表示可以具有取代基的 3 价烃基,

a_3 表示 1 以上的整数,

R^c 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

R' 、 R'' 及 R''' 分别有多个时, 可相同或不同,



在式(20)中,

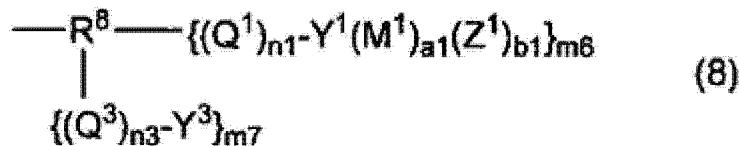
R^{18} 表示式(8)所表示的基团、式(9)所表示的基团、式(21)所表示的基团或式(22)所表示的基团,

R^{19} 表示所述式(4)所表示的基团,

m_{14} 表示 0 以上的整数,

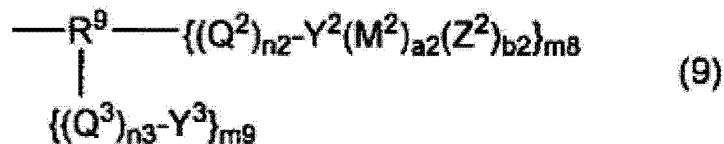
X^3 及 X^4 分别独立地表示参与缩聚的基团,

有多个 R^{19} 时其可相同或不同，
式(20)中的氢原子可以被除了 R^{18} 、 R^{19} 以外的取代基取代，



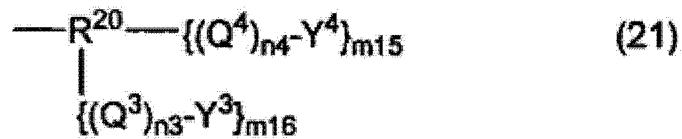
在式(8)中，

R^8 表示可以具有取代基的 $(1+m6+m7)$ 价的有机基团，
 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $n3$ 、 $a1$ 及 $b1$ 表示与上述相同的意思，
 $m6$ 及 $m7$ 分别独立地表示 1 以上的整数，
 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $n3$ 、 $a1$ 及 $b1$ 分别有多个时，可相同或不同，



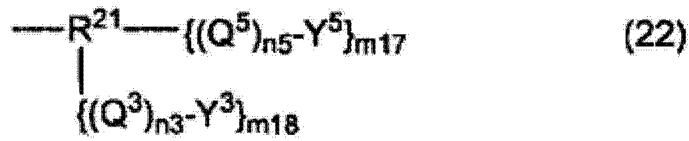
在式(9)中，

R^9 表示可以具有取代基的 $(1+m8+m9)$ 价的有机基团，
 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $a2$ 及 $b2$ 表示与上述相同的意思，
 $m8$ 及 $m9$ 分别独立地表示 1 以上的整数，
 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $a2$ 及 $b2$ 分别有多个时，可相同或不同，



在式(21)中，

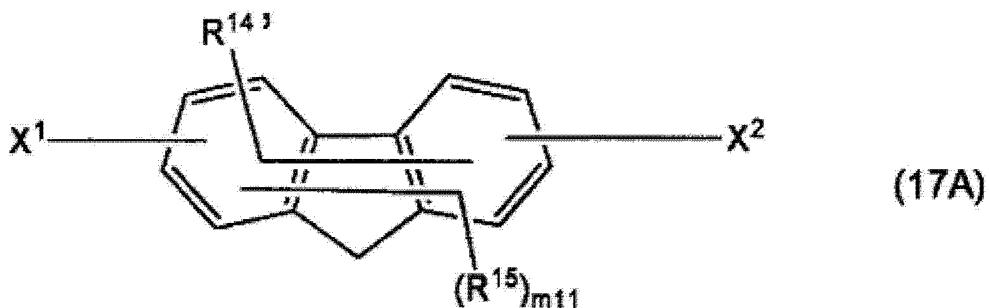
R^{20} 表示可以具有取代基的 $(1+m15+m16)$ 价的有机基团，
 Q^4 、 $n4$ 、 Y^4 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 表示与上述相同的意思，
 $m15$ 及 $m16$ 分别独立地表示 1 以上的整数，分别有多个 Q^4 、 $n4$ 、 Y^4 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 时，其可相同或不同，



在式(22)中，

R^{21} 表示可以具有取代基的 $(1+m17+m18)$ 价的有机基团，
 Q^5 、 $n5$ 、 Y^5 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 表示与上述相同的意思，
 $m17$ 及 $m18$ 分别独立地表示 1 以上的整数，分别有多个 Q^5 、 $n5$ 、 Y^5 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 时，其可相同或不同。

8. 一种具有式(1)所表示的结构单元的高分子化合物的制备方法，其包括：使式(17A)所表示的有机化合物聚合，制得具有式(1)所表示的结构单元的高分子化合物的工序，



在式(17A)中，

$R^{14'}$ 表示式(2)所表示的基团或式(3)所表示的基团，

R^{15} 表示式(4)所表示的基团，

$m11$ 表示 0 以上的整数，

X^1 及 X^2 分别独立地表示参与缩聚的基团，

有多个 R^{15} 时其可相同或不同，

式(17A)中的氢原子可以被除了 $R^{14'}$ 、 R^{15} 以外的取代基取代，

$-R^3-\{(Q^1)_{n1}-Y^1(M^1)_{a1}(Z^1)_{b1}\}_{m2}$ (2)

在式(2)中，

R^3 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m2)$ 价的有机基团，

Q^1 表示 2 价的有机基团，

Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$ ，

M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

$n1$ 表示 0 以上的整数， $a1$ 表示 1 以上的整数， $b1$ 表示 0 以上的整数，其中，按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 $a1$ 及 $b1$ ，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

$m2$ 表示 1 以上的整数，其中， R^3 为单键时， $m2$ 表示 1，

Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 分别有多个时，可相同或不同，

$-R^4-\{(Q^2)_{n2}-Y^2(M^2)_{a2}(Z^2)_{b2}\}_{m3}$ (3)

在式(3)中，

R^4 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m3)$ 价的有机基团，

Q^2 表示 2 价的有机基团，

Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子，

M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

$n2$ 表示 0 以上的整数， $a2$ 表示 1 以上的整数， $b2$ 表示 0 以上的整数，其中，按照式(3)

所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a2 及 b2,

R^b 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

$m3$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^4 为单键时, $m3$ 表示 1,

Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 分别有多个时, 可相同或不同,

$-R^5-\{(Q^3)_{n3}-Y^3\}_{m4}$ (4)

在式(4)中,

R^5 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m4)$ 价的有机基团,

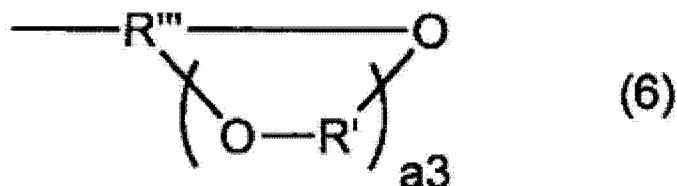
Q^3 表示 2 价的有机基团,

Y^3 表示氰基、或者式(5)或式(6)所表示的基团,

$n3$ 表示 0 以上的整数, $m4$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^5 为单键时, $m4$ 表示 1,

Q^3 、 Y^3 及 $n3$ 分别有多个时, 可相同或不同,

$-O-(R'0)_{a3}-R''$ (5)



在式(5)及(6)中,

R' 表示可以具有取代基的 2 价烃基,

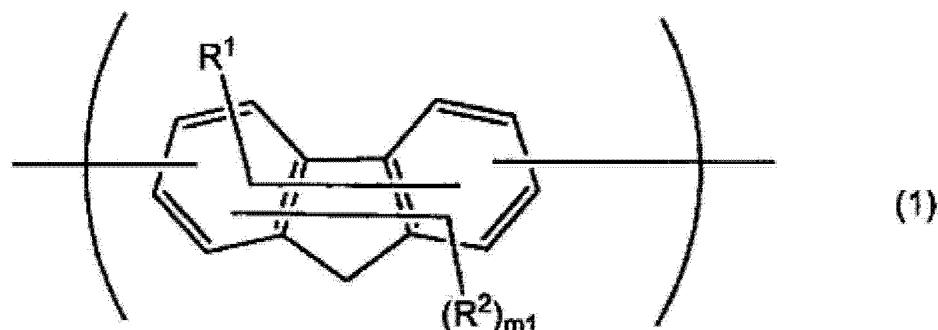
R'' 表示氢原子、可以具有取代基的 1 价烃基、羧基、磺基、羟基、巯基、 $-NR^c_2$ 、氰基或 $-C(=O)NR^c_2$,

R''' 表示可以具有取代基的 3 价烃基,

$a3$ 表示 1 以上的整数,

R^c 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

R' 、 R'' 及 R''' 分别有多个时, 可相同或不同,



在式(1)中,

R^1 表示所述式(2)或所述式(3)所表示的基团,

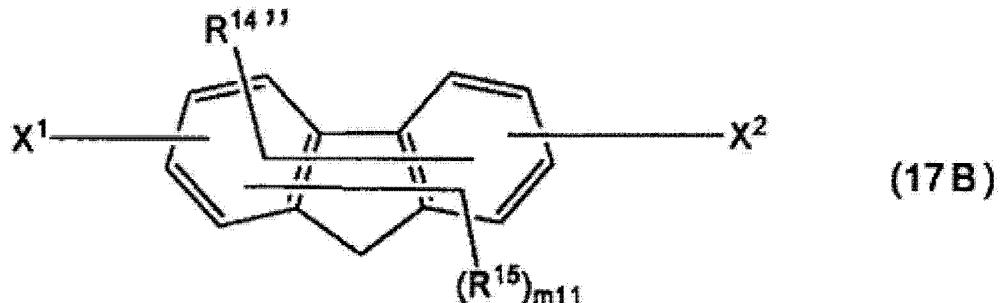
R^2 表示所述式(4)所表示的基团,

$m1$ 表示 0 以上的整数, 有多个 R^2 时其可相同或不同,

式(1)中的氢原子可以被除了 R^1 、 R^2 以外的取代基取代。

9. 一种具有式(1)所表示的结构单元的高分子化合物的制备方法, 其包括:(i) 使式(17B)所表示的有机化合物聚合, 制得具有式(17B')所表示的结构单元的高分子化合物的工序; 以及

(ii) 使具有式(17B')所表示的结构单元的高分子化合物离子化, 制得具有式(1)所表示的结构单元的高分子化合物的工序,



在式(17B)中,

R¹⁴”表示式(18)所表示的基团或式(19)所表示的基团,

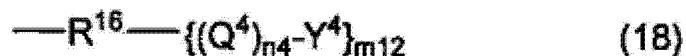
R¹⁵ 表示式(4)所表示的基团,

m11 表示 0 以上的整数,

X¹ 及 X² 分别独立地表示参与缩聚的基团,

有多个 R¹⁵ 时其可相同或不同,

式(17B)中的氢原子可以被除了 R¹⁴”、R¹⁵ 以外的取代基取代,



在式(18)中,

R¹⁶ 表示单键或可以具有取代基的(1+m12)价的有机基团,

Q⁴ 表示 2 价的有机基团,

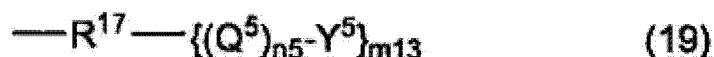
Y⁴ 表示 -CO₂R^x、-SO₃R^x、-SO₂R^x、-PO₃(R^x)₂ 或 -B(R^x)₂,

n4 表示 0 以上的整数,

R^x 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

m12 表示 1 以上的整数, 其中, R¹⁶ 为单键时, m12 表示 1,

Q⁴、Y⁴、n4、R^x 分别有多个时, 可相同或不同,



在式(19)中,

R¹⁷ 表示单键或可以具有取代基的(1+m13)价的有机基团,

Q⁵ 表示 2 价的有机基团,

Y⁵ 表示卤代烷基、卤原子、-N(R⁸)₂、-P(R⁸)₂、-SR⁸,

n5 表示 0 以上的整数,

R⁸ 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

m13 表示 1 以上的整数, 其中, R¹⁷ 为单键时, m13 表示 1,

Q^5 、 Y^5 、 $n5$ 、 R^8 分别有多个时, 可相同或不同,

$-R^5-\{(Q^3)_{n3}-Y^3\}_{m4}$ (4)

在式(4)中,

R^5 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m4)$ 价的有机基团,

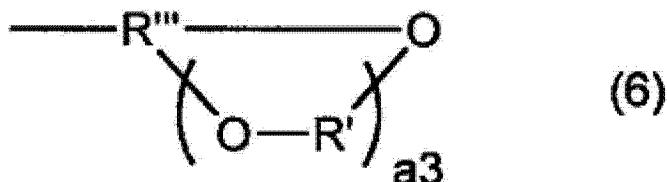
Q^3 表示 2 价的有机基团,

Y^3 表示氰基、或者式(5)或式(6)所表示的基团,

$n3$ 表示 0 以上的整数, $m4$ 表示 1 以上的整数, 其中, R^5 为单键时, $m4$ 表示 1,

Q^3 、 Y^3 及 $n3$ 分别有多个时, 可相同或不同,

$-O-(R'0)_{a3}-R''$ (5)



在式(5)及(6)中,

R' 表示可以具有取代基的 2 价烃基,

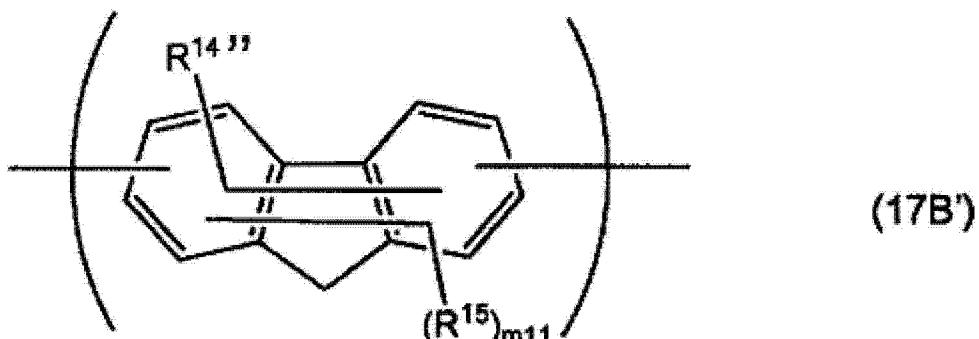
R'' 表示氢原子、可以具有取代基的 1 价烃基、羧基、磺基、羟基、巯基、 $-NR^c_2$ 、氰基或 $-C(=O)NR^c_2$,

R''' 表示可以具有取代基的 3 价烃基,

$a3$ 表示 1 以上的整数,

R^c 表示可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 30$ 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 $6 \sim 50$ 的芳基,

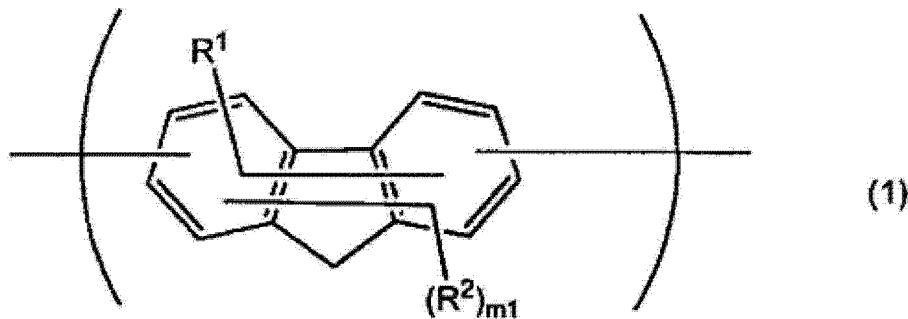
R' 、 R'' 及 R''' 分别有多个时, 可相同或不同,



在式(17B')中,

$R^{14''}$ 表示所述式(18)所表示的基团或所述式(19)所表示的基团, R^{15} 及 $m11$ 表示与上述相同的意思,

式(17B')中的氢原子可以被除了 $R^{14''}$ 、 R^{15} 以外的取代基取代,



在式(1)中，

R^1 表示式(2)或式(3)所表示的基团，

R^2 表示所述式(4)所表示的基团，

m_1 表示 0 以上的整数，有多个 R^2 时其可相同或不同，

式(1)中的氢原子可以被除了 R^1 、 R^2 以外的取代基取代，

$-R^3-\{(Q^1)_{n_1}-Y^1(M^1)_{a_1}(Z^1)_{b_1}\}_{m_2}$ (2)

在式(2)中，

R^3 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_2)$ 价的有机基团，

Q^1 表示 2 价的有机基团，

Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$ ，

M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

n_1 表示 0 以上的整数， a_1 表示 1 以上的整数， b_1 表示 0 以上的整数，其中，按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a_1 及 b_1 ，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

m_2 表示 1 以上的整数，其中， R^3 为单键时， m_2 表示 1，

Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 n_1 、 a_1 、 b_1 分别有多个时，可相同或不同，

$-R^4-\{(Q^2)_{n_2}-Y^2(M^2)_{a_2}(Z^2)_{b_2}\}_{m_3}$ (3)

在式(3)中，

R^4 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_3)$ 价的有机基团，

Q^2 表示 2 价的有机基团，

Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子，

M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

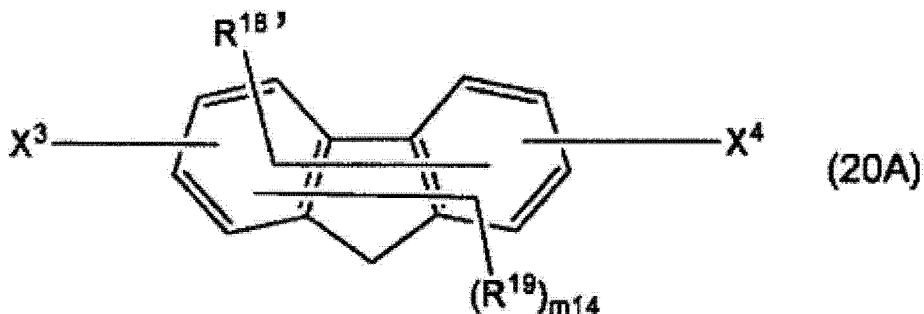
n_2 表示 0 以上的整数， a_2 表示 1 以上的整数， b_2 表示 0 以上的整数，其中，按照式(3)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a_2 及 b_2 ，

R^b 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~

50 的芳基，

m_3 表示 1 以上的整数，其中， R^4 为单键时， m_3 表示 1，
 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 a_2 、 b_2 分别有多个时，可相同或不同。

10. 一种具有式(7)所表示的结构单元的高分子化合物的制备方法，其包括：使式(20A)所表示的有机化合物聚合，制得具有式(7)所表示的结构单元的高分子化合物的工序，



在式(20A)中，

$R^{18'}$ 表示式(8)所表示的基团或式(9)所表示的基团，

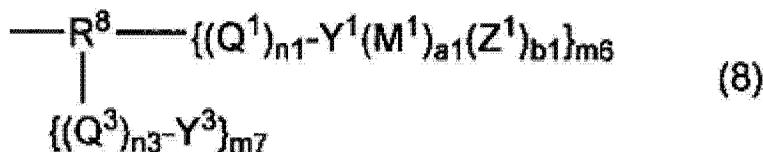
R^{19} 表示式(4)所表示的基团，

m_{14} 表示 0 以上的整数，

X^3 及 X^4 分别独立地表示参与缩聚的基团，

有多个 R^{19} 时其可相同或不同，

式(20A)中的氢原子可以被除了 $R^{18'}$ 、 R^{19} 以外的取代基取代，



在式(8)中，

R^8 表示可以具有取代基的 $(1+m_6+m_7)$ 价的有机基团，

Q^1 表示 2 价的有机基团，

Q^3 表示 2 价的有机基团，

Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$ ，

Y^3 表示氰基、或者式(5)或式(6)所表示的基团，

M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

n_1 表示 0 以上的整数， a_1 表示 1 以上的整数， b_1 表示 0 以上的整数，其中，按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a_1 及 b_1 ，

n_3 表示 0 以上的整数，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

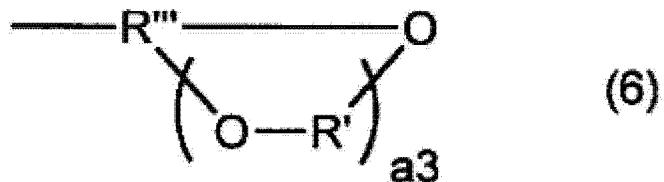
R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~

50 的芳基，

m_6 及 m_7 分别独立地表示 1 以上的整数，

$Q^1, Q^3, Y^1, Y^3, M^1, Z^1, n_1, n_3, a_1$ 及 b_1 分别有多个时，可相同或不同，

$-O-(R' O)_{a_3} R''$ (5)



在式(5)及(6)中，

R' 表示可以具有取代基的 2 价烃基，

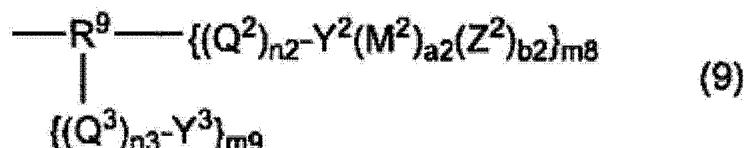
R'' 表示氢原子、可以具有取代基的 1 价烃基、羧基、磺基、羟基、巯基、 $-NR_2^c$ 、氨基或 $-C(=O)NR_2^c$ ，

R''' 表示可以具有取代基的 3 价烃基，

a_3 表示 1 以上的整数，

R^c 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

R', R'' 及 R''' 分别有多个时，可相同或不同，



在式(9)中，

R^9 表示可以具有取代基的 $(1+m_8+m_9)$ 价的有机基团，

Q^3, Y^3 及 n_3 表示与上述相同的意思，

Q^2 表示 2 价的有机基团，

Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子，

M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

n_2 表示 0 以上的整数， a_2 表示 1 以上的整数， b_2 表示 0 以上的整数，其中，按照式(3)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a_2 及 b_2 ，

R^b 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

m_8 及 m_9 分别独立地表示 1 以上的整数，

$Q^2, Q^3, Y^2, Y^3, M^2, Z^2, n_2, n_3, a_2$ 及 b_2 分别有多个时，可相同或不同，

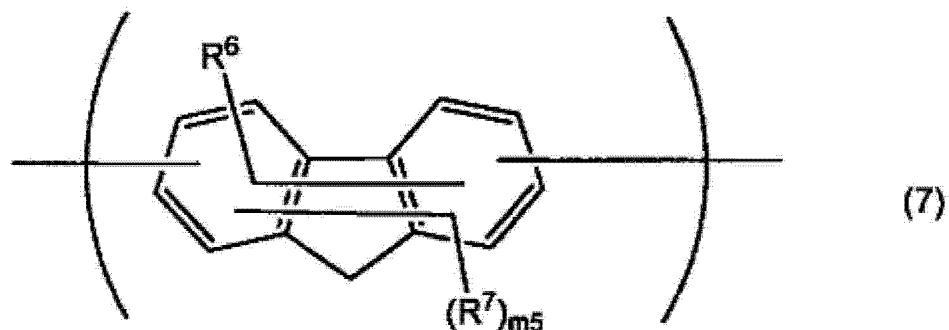
$-R^5-\{(Q^3)_{n3}, Y^3\}_{m4}$ (4)

在式(4)中，

R^5 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_4)$ 价的有机基团，

Q^3, Y^3 及 n_3 表示与上述相同的意思，

m_4 表示 1 以上的整数, 其中, R^5 为单键时, m_4 表示 1,
 Q^3 , Y^3 及 n_3 分别有多个时, 可相同或不同,



在式(7)中,

R^6 表示所述式(8)或所述式(9)所表示的基团,

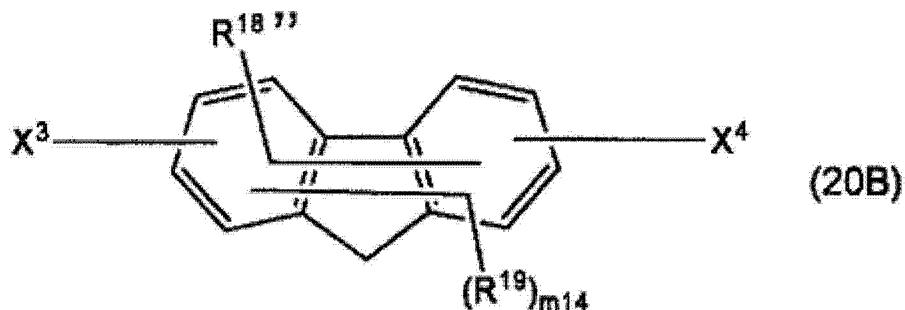
R^7 表示所述式(4)所表示的基团,

m_5 表示 0 以上的整数, 有多个 R^7 时其可相同或不同,

式(7)中的氢原子可以被除了 R^6 、 R^7 以外的取代基取代。

11. 一种具有式(7)所表示的结构单元的高分子化合物的制备方法, 其包括:(i')使式(20B)所表示的有机化合物聚合, 制得具有式(20B')所表示的结构单元的高分子化合物的工序; 以及

(ii')使具有式(20B')所表示的结构单元的高分子化合物离子化, 制得具有式(7)所表示的结构单元的高分子化合物的工序,



在式(20B)中,

$R^{18''}$ 表示式(21)所表示的基团或式(22)所表示的基团,

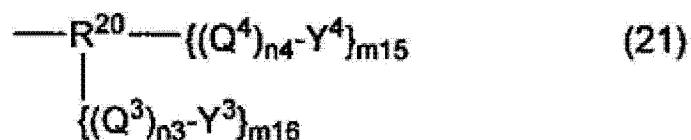
R^{19} 表示式(4)所表示的基团,

m_{14} 表示 0 以上的整数,

X^3 及 X^4 分别独立地表示参与缩聚的基团,

有多个 R^{19} 时其可相同或不同,

式(20B)中的氢原子可以被除了 $R^{18''}$ 、 R^{19} 以外的取代基取代,



在式(21)中,

R^{20} 表示可以具有取代基的 $(1+m_{15}+m_{16})$ 价的有机基团,

Q^4 表示 2 价的有机基团,

Y^4 表示 $-CO_2R^x$ 、 $-SO_3R^x$ 、 $-SO_2R^x$ 、 $-PO_3(R^x)_2$ 或 $-B(R^x)_2$,

$n4$ 表示 0 以上的整数,

Q^3 表示 2 价的有机基团,

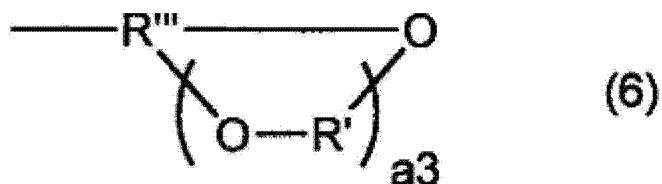
Y^3 表示氯基、或者式(5)或式(6)所表示的基团,

$n3$ 表示 0 以上的整数,

R^x 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

$m15$ 及 $m16$ 分别独立地表示 1 以上的整数, 分别有多个 Q^4 、 $n4$ 、 Y^4 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 时, 其可相同或不同,

$-O-(R' O)_{a3}-R''$ (5)



在式(5)及(6)中,

R' 表示可以具有取代基的 2 价烃基,

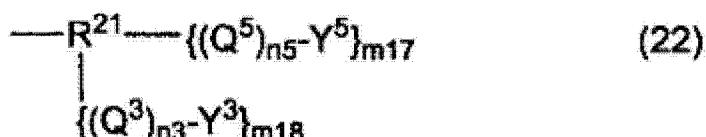
R'' 表示氢原子、可以具有取代基的 1 价烃基、羧基、磺基、羟基、巯基、 $-NR^c_2$ 、氨基或 $-C(=O)NR^c_2$,

R''' 表示可以具有取代基的 3 价烃基,

$a3$ 表示 1 以上的整数,

R^c 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

R' 、 R'' 及 R''' 分别有多个时, 可相同或不同,



在式(22)中,

R^{21} 表示可以具有取代基的 $(1+m17+m18)$ 价的有机基团,

Q^3 、 Y^3 及 $n3$ 表示与上述相同的意思,

Q^5 表示 2 价的有机基团,

Y^5 表示卤代烷基、卤原子、 $-N(R^\delta)_2$ 、 $-P(R^\delta)_2$ 、 $-SR^\delta$,

$n5$ 表示 0 以上的整数,

R^δ 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基,

$m17$ 及 $m18$ 分别独立地表示 1 以上的整数, 分别有多个 Q^5 、 $n5$ 、 Y^5 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 时, 可相同或不同,

$-R^5-\{(Q^3)_{n3}-Y^3\}_{m4}$ (4)

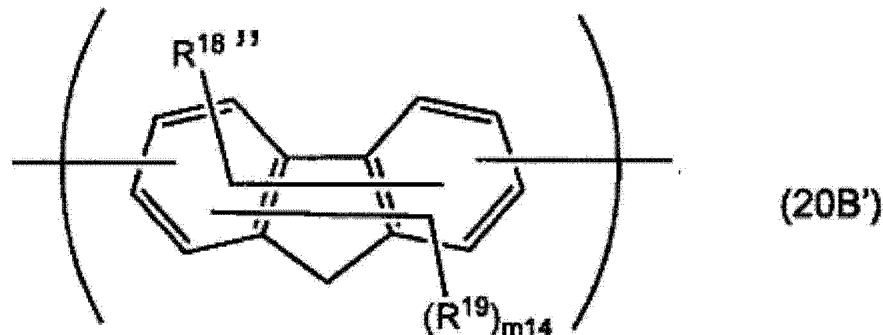
在式(4)中，

R^5 表示单键或可以具有取代基的(1+m4)价的有机基团，

Q^3 、 Y^3 及 n_3 表示与上述相同的意思，

m_4 表示 1 以上的整数，其中， R^5 为单键时， m_4 表示 1，

Q^3 、 Y^3 及 n_3 分别有多个时，可相同或不同，

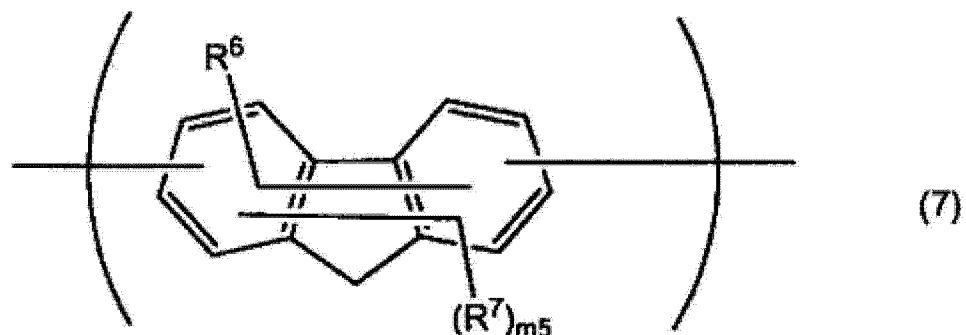


在式(20B')中，

$R^{18''}$ 表示所述式(21)所表示的基团或所述式(22)所表示的基团，

R^{19} 及 m_{14} 表示与上述相同的意思，

式(20B')中的氢原子可以被除了 $R^{18''}$ 、 R^{19} 以外的取代基取代，



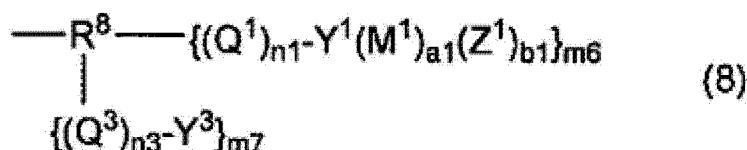
在式(7)中，

R^6 表示式(8)或式(9)所表示的基团，

R^7 表示所述式(4)所表示的基团，

m_5 表示 0 以上的整数，有多个 R^7 时其可相同或不同，

式(7)中的氢原子可以被除了 R^6 、 R^7 以外的取代基取代，



在式(8)中，

R^8 表示可以具有取代基的(1+m6+m7)价的有机基团，

Q^3 、 Y^3 及 n_3 表示与上述相同的意思，

Q^1 表示 2 价的有机基团，

Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$ ，

M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B (R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

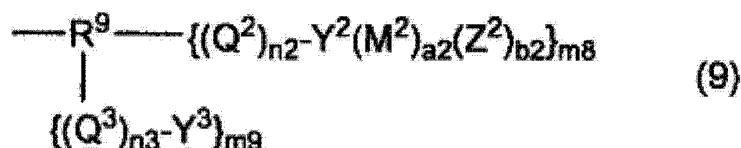
$n1$ 表示 0 以上的整数, $a1$ 表示 1 以上的整数, $b1$ 表示 0 以上的整数, 其中, 按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 $a1$ 及 $b1$ ，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

$m6$ 及 $m7$ 分别独立地表示 1 以上的整数，

Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $n3$ 、 $a1$ 及 $b1$ 分别有多个时, 可相同或不同,



在式(9)中,

R^9 表示可以具有取代基的 $(1+m8+m9)$ 价的有机基团，

Q^3 、 Y^3 及 $n3$ 表示与上述相同的意思，

Q^2 表示 2 价的有机基团，

Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子，

M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B (R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- ，

Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子，

$n2$ 表示 0 以上的整数, $a2$ 表示 1 以上的整数, $b2$ 表示 0 以上的整数, 其中, 按照式(3)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 $a2$ 及 $b2$ ，

R^b 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基，

$m8$ 及 $m9$ 分别独立地表示 1 以上的整数，

Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $a2$ 及 $b2$ 分别有多个时, 可相同或不同。

电子设备、高分子化合物、有机化合物及高分子化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电子设备及用于该电子设备的高分子化合物。

背景技术

[0002] 为了使电致发光元件的特性提高,进行了在发光层与电极之间插入各种各样的层的研究。已知,例如在发光层与电极之间具有包含非共轭高分子化合物的层的电致发光元件,所述非共轭高分子化合物含有具有阳离子和2个杂原子的取代基(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2003-530676号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 但是,上述电致发光元件的亮度仍不充分。

[0008] 本发明的目的在于,提供成为高亮度发光的电致发光元件的电子设备。

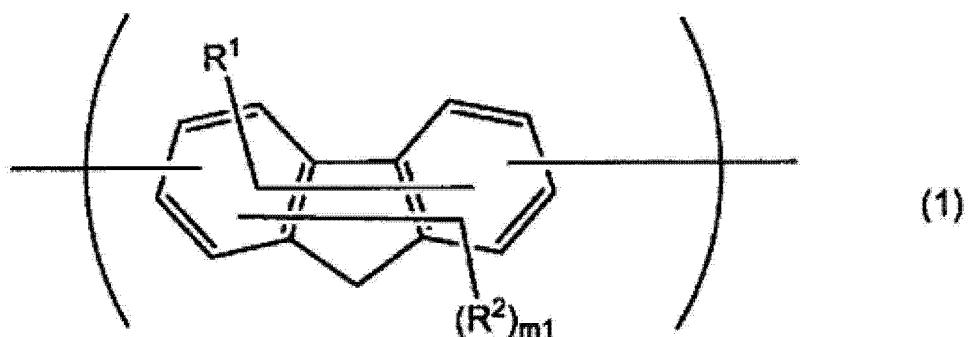
[0009] 解决问题的手段

[0010] 本发明者等发现,利用以下的电子设备等可达成上述目的,完成了本发明。

[0011] 即,本发明提供具备下述层作为电荷注入层和/或电荷传输层的电子设备等,所述层含有具有选自式(1)所表示的结构单元及式(7)所表示的结构单元中的1种以上的结构单元的高分子化合物。式(1)所表示的结构单元及式(7)所表示的结构单元分别为二价的结构单元。

[0012] [化1]

[0013]



[0014] (在式(1)中, R¹ 表示式(2)或式(3)所表示的基团, R² 表示式(4)所表示的基团, m₁ 表示 0 以上的整数。有多个 R² 时其可相同或不同。式(1)中的氢原子可以被除了 R¹、R² 以外的取代基取代。)

[0015] $-R^3-\{(Q^1)_{n1}-Y^1(M^1)_{a1}(Z^1)_{b1}\}_{m2}$ (2)

[0016] (在式(2)中, R³ 表示单键或可以具有取代基的(1+m₂)价的有机基团, Q¹ 表示 2 价

的有机基团, Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$, M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子, Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- , $n1$ 表示 0 以上的整数, $a1$ 表示 1 以上的整数, $b1$ 表示 0 以上的整数。其中, 按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 $a1$ 及 $b1$ 。 R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, $m2$ 表示 1 以上的整数。其中, R^3 为单键时, $m2$ 表示 1。 Q^1 、 Y^1 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $a1$ 、 $b1$ 分别有多个时, 可相同或不同。)

[0017] $-R^4-\{(Q^2)_{n2}-Y^2(M^2)_{a2}(Z^2)_{b2}\}_{m3}$ (3)

[0018] (在式(3)中, R^4 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m3)$ 价的有机基团, Q^2 表示 2 价的有机基团, Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、磷阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子, M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- , Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子, $n2$ 表示 0 以上的整数, $a2$ 表示 1 以上的整数, $b2$ 表示 0 以上的整数。其中, 按照式(3)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 $a2$ 及 $b2$ 。 R^b 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, $m3$ 表示 1 以上的整数。其中, R^4 为单键时, $m3$ 表示 1。 Q^2 、 Y^2 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $a2$ 、 $b2$ 分别有多个时, 可相同或不同。)

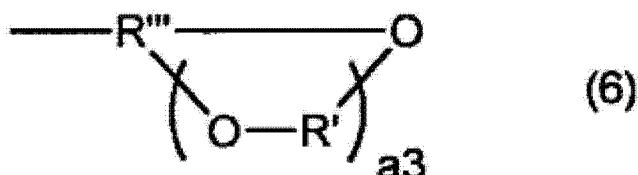
[0019] $-R^5-\{(Q^3)_{n3}-Y^3\}_{m4}$ (4)

[0020] (在式(4)中, R^5 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m4)$ 价的有机基团, Q^3 表示 2 价的有机基团, Y^3 表示式(5)或式(6)所表示的基团, $n3$ 表示 0 以上的整数, $m4$ 表示 1 以上的整数。其中, R^5 为单键时, $m4$ 表示 1。 Q^3 、 Y^3 及 $n3$ 分别有多个时, 可相同或不同。)

[0021] $-O-(R' O)_{a3}-R''$ (5)

[0022] [化 2]

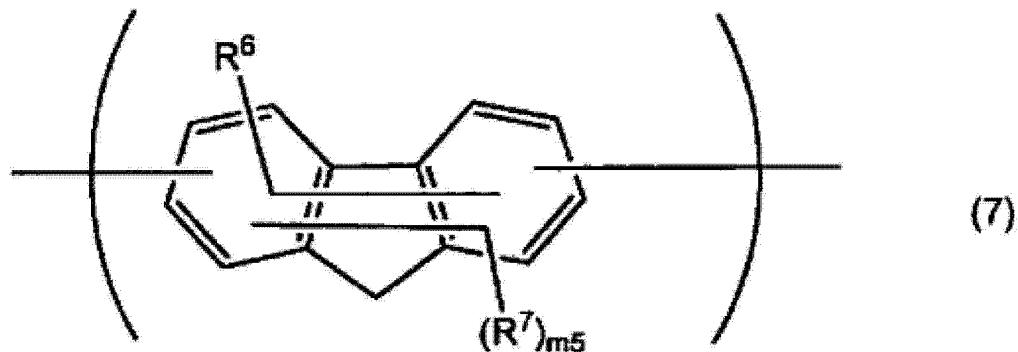
[0023]



[0024] (在式(5)及(6)中, R' 表示可以具有取代基的 2 价烃基, R'' 表示氢原子、可以具有取代基的 1 价烃基、羧基、磺基、羟基、巯基、 $-NR^c_2$ 、氰基或 $-C(=O)NR^c_2$, R''' 表示可以具有取代基的 3 价烃基, $a3$ 表示 1 以上的整数, R^c 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基。 R' 、 R'' 及 R''' 分别有多个时, 可相同或不同。)

[0025] [化 3]

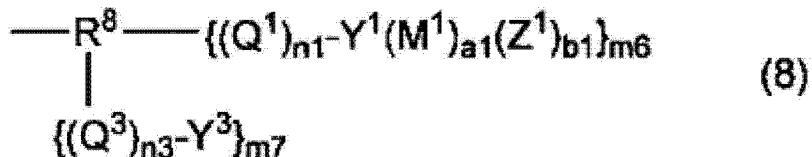
[0026]



[0027] (在式(7)中, R^6 表示式(8)或式(9)所表示的基团, R^7 表示所述式(4)所表示的基团, $m5$ 表示 0 以上的整数。有多个 R^7 时, 其可相同或不同。式(7)中的氢原子可以被除了 R^6 、 R^7 以外的取代基取代。)

[0028] [化 4]

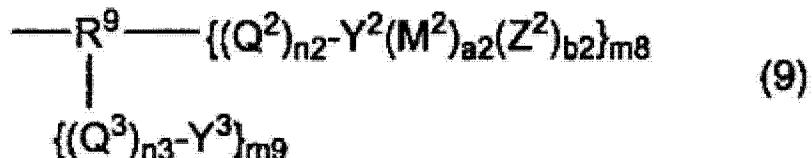
[0029]



[0030] (在式(8)中, R^8 表示可以具有取代基的 $(1+m6+m7)$ 价的有机基团, Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $n3$ 、 $a1$ 及 $b1$ 表示与上述相同的意思, $m6$ 及 $m7$ 分别独立地表示 1 以上的整数。 Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 $n1$ 、 $n3$ 、 $a1$ 及 $b1$ 分别有多个时, 可相同或不同。)

[0031] [化 5]

[0032]



[0033] (在式(9)中, R^9 表示可以具有取代基的 $(1+m8+m9)$ 价的有机基团, Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $a2$ 及 $b2$ 表示与上述相同的意思, $m8$ 及 $m9$ 分别独立地表示 1 以上的整数。 Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $a2$ 及 $b2$ 分别有多个时, 可相同或不同。)

[0034] 发明效果

[0035] 本发明的电子设备成为高亮度发光的电致发光元件。

具体实施方式

[0036] 以下, 对本发明加以详细说明。

[0037] <高分子化合物>

[0038] 本发明的高分子化合物是具有选自上述式(1)所表示的结构单元及上述式(7)所表示的结构单元中的 1 种以上的结构单元的高分子化合物。在全部结构单元中, 上述高分子化合物优选具有 15 ~ 100 摩尔 % 上述式(1)所表示的结构单元和 / 或上述式(7)所表示的结构单元。

[0039] • 式(1)所表示的结构单元

[0040] 在式(1)中, R^1 表示式(2)或式(3)所表示的基团, R^2 表示式(4)所表示的基团, m_1 表示 0 以上的整数。 m_1 优选为 0 ~ 3, 更优选为 0 ~ 2。

[0041] 上述式(1)所表示的结构单元可以含有两种以上上述式(2)所表示的基团, 可以含有两种以上上述式(3)所表示的基团, 可以含有两种以上上述式(4)所表示的基团。

[0042] 上述式(1)中的氢原子可以被除了 R^1 、 R^2 以外的取代基取代。作为该取代基, 可列举如: 烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、芳烯基、芳炔基、氨基、取代氨基、甲硅烷基、取代甲硅烷基、卤原子、酰基、酰氧基、亚胺残基、酰胺基、酰亚胺基、1 价杂环基、羟基、取代羧基、氰基、硝基及交联基等, 存在多个上述取代基时, 它们可相同或不同。

[0043] 以下, 对取代基加以说明。此外, “ $C_m \sim C_n$ ” (m, n 是满足 $m < n$ 的正整数) 这样的术语表示与该术语一并记载的有机基团的碳原子数为 $m \sim n$ 。例如, 若为 $C_m \sim C_n$ 烷基, 则表示烷基的碳原子数为 $m \sim n$, 若为 $C_m \sim C_n$ 烷基芳基, 则表示烷基的碳原子数为 $m \sim n$, 若为芳基 $-C_m \sim C_n$ 烷基, 则表示烷基的碳原子数为 $m \sim n$ 。此外, 下述术语也有用于除了上述取代基以外的基团的情况。另外, 可以具有取代基的规定的基团是指具有取代基的规定的基团或不具有取代基的规定的基团。

[0044] 烷基可以为直链状或支链状, 还可以是环烷基。烷基的碳原子数通常为 1 ~ 20 (环烷基的情况下通常为 3 ~ 20), 优选为 1 ~ 10 (环烷基的情况下为 3 ~ 10)。烷基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0045] 作为烷基, 可列举如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基等。上述烷基中的氢原子可以被氟原子取代。作为该氟原子取代的烷基, 可列举如: 三氟甲基、五氟乙基、全氟丁基、全氟己基、全氟辛基等。此外, 作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, 可列举如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基。

[0046] 烷氧基(Alkoxy group) (也称为 Alkyloxy group) 可以为直链状或支链状, 还可以为环烷氧基。烷氧基的碳原子数通常为 1 ~ 20 (环烷氧基的情况下通常为 3 ~ 20), 优选为 1 ~ 10 (环烷氧基的情况下为 3 ~ 10)。烷氧基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0047] 作为烷氧基, 可列举如: 甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、月桂氧基等。上述烷氧基中的氢原子可以被氟原子取代。作为该氟原子取代的烷氧基, 可列举如: 三氟甲氧基、五氟乙氧基, 全氟丁氧基, 全氟己氧基, 全氟辛氧基等。另外, 该烷氧基还包括甲氧基甲氧基、2-甲氧基乙氧基。此外, 作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基, 可列举如: 甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、3, 7-二甲基辛氧基、月桂氧基。

[0048] 烷硫基可以为直链状或支链状, 还可以为环烷硫基。烷硫基的碳原子数通常为 1 ~ 20 (环烷硫基的情况下通常为 3 ~ 20), 优选为 1 ~ 10 (环烷硫基的情况下为 3 ~ 10)。烷硫基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0049] 作为烷硫基, 可列举如: 甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、己硫基、环己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基、月桂硫基

等。上述烷硫基中的氢原子可以被氟原子取代。作为该氟原子取代的烷硫基,可列举如三氟甲硫基等。

[0050] 芳基是从芳香族烃除去1个与构成环(优选为芳香环)的碳原子键合的氢原子后剩下的原子团,包括具有苯环的基团、具有稠环的基团、2个以上独立的苯环或稠环借助单键或2价有机基团例如亚乙烯基等亚烯基键合而成的基团。芳基的碳原子数通常为6~60,优选为6~48。芳基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0051] 作为芳基,可列举如:苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基等。上述芳基中的氢原子可以被氟原子取代。作为该氟原子取代的芳基,可列举如五氟苯基等。在芳基之中,优选为苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基。

[0052] 在上述芳基之中,作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基,可列举如:甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、异丙氧基苯基、丁氧基苯基、异丁氧基苯基、仲丁氧基苯基、叔丁氧基苯基、戊氧基苯基、己氧基苯基、环己氧基苯基、庚氧基苯基、辛氧基苯基、2-乙基己氧基苯基、壬氧基苯基、癸氧基苯基、3,7-二甲基辛氧基苯基、月桂氧基苯基等。

[0053] 在上述芳基之中,作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基,可列举如:甲基苯基、乙苯基、二甲基苯基、丙基苯基、均三甲苯基、甲基乙苯基、异丙基苯基、丁基苯基、异丁基苯基、叔丁基苯基、戊基苯基、异戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基等。

[0054] 芳氧基的碳原子数通常为6~60,优选为6~48。芳氧基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0055] 作为芳氧基,可列举如:苯氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基、五氟苯氧基等。在芳氧基之中,优选苯氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯氧基及 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯氧基。

[0056] 在上述芳氧基之中,作为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯氧基,可列举如:甲氧基苯氧基、乙氧基苯氧基、丙氧基苯氧基、异丙氧基苯氧基、丁氧基苯氧基、异丁氧基苯氧基、仲丁氧基苯氧基、叔丁氧基苯氧基、戊氧基苯氧基、己氧基苯氧基、环己氧基苯氧基、庚氧基苯氧基、辛氧基苯氧基、2-乙基己氧基苯氧基、壬氧基苯氧基、癸氧基苯氧基、3,7-二甲基辛氧基苯氧基、月桂氧基苯氧基等。

[0057] 芳硫基是上述芳基与硫元素键合而成的基团。芳硫基的碳原子数通常为6~60,优选为6~30。芳硫基虽在上述芳基的芳香环上可以具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0058] 作为芳硫基,可列举如:苯硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯硫基、1-萘硫基、2-萘硫基、五氟苯硫基等。

[0059] 芳烷基是上述芳基与上述烷基键合而成的基团。芳烷基的碳原子数通常为7~60,优选为7~30。芳烷基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0060] 作为芳烷基,可列举如:苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基等。

[0061] 芳烷氧基(phenyl alkoxy group)(也称为phenyl alkyloxy group。)是上述芳

基与上述烷氧基键合而成的基团。芳烷氧基的碳原子数通常为 7 ~ 60, 优选为 7 ~ 30。芳烷氧基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0062] 作为芳烷氧基, 可列举如: 苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基等。

[0063] 芳烷硫基是上述芳基与上述烷硫基键合而成的基团。芳烷硫基的碳原子数通常为 7 ~ 60, 优选为 7 ~ 30。芳烷硫基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0064] 作为芳烷硫基, 可列举如: 苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷硫基等。

[0065] 芳烯基是上述芳基与烯基键合而成的基团。芳烯基的碳原子数通常为 8 ~ 60, 优选为 8 ~ 30。芳烯基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0066] 作为芳烯基, 可列举如: 苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、1-萘基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、2-萘基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基等, 优选为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、 $C_2 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 烯基。此外, 作为 $C_2 \sim C_{12}$ 烯基, 可列举如: 乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、1-辛烯基。

[0067] 芳炔基是上述芳基与炔基键合而成的基团。芳炔基的碳原子数通常为 8 ~ 60, 优选为 8 ~ 30。芳炔基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0068] 作为芳炔基, 可列举如: 苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、1-萘基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、2-萘基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基等, 优选为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_2 \sim C_{12}$ 炔基。此外, 作为 $C_2 \sim C_{12}$ 炔基, 可列举如: 乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、1-己炔基、2-己炔基、1-辛炔基。

[0069] 取代氨基是指氨基之中的至少 1 个氢原子被选自烷基、芳基、芳烷基及 1 价杂环基中的 1 或 2 个基团取代而成的氨基。该烷基、芳基、芳烷基或 1 价杂环基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在取代氨基的碳原子数中。在不包含该烷基、芳基、芳烷基或 1 价杂环基可以具有的取代基的碳原子数的情况下, 取代氨基的碳原子数通常为 1 ~ 60, 优选为 2 ~ 48。

[0070] 作为取代氨基, 可列举如: 甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基、二丙基氨基、异丙基氨基、二异丙基氨基、丁基氨基, 异丁基氨基, 仲丁基氨基, 叔丁基氨基, 戊基氨基, 己基氨基、环己基氨基、庚基氨基、辛基氨基、2-乙基己基氨基、壬基氨基、癸基氨基、3,7-二甲基辛基氨基、月桂基氨基、环戊基氨基、二环戊基氨基、环己基氨基、二环己基氨基、双三氟甲基氨基、苯基氨基、二苯基氨基、($C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基)氨基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基)氨基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基)氨基、1-萘基氨基、2-萘基氨基、五氟苯基氨基、吡啶基氨基、哒嗪基氨基、嘧啶基氨基、吡嗪基氨基、三嗪基氨基、(苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基、($C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基、($C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基、二($C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)氨基。

1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基氨基、2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基氨基等。

[0071] 取代甲硅烷基是指甲硅烷基之中的至少1个氢原子被选自烷基、芳基、芳烷基及1价杂环基中的1~3个基团取代而成的甲硅烷基。该烷基、芳基、芳烷基或1价杂环基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在取代甲硅烷基的碳原子数中。在不包含该烷基、芳基、芳烷基或1价杂环基可以具有的取代基的碳原子数的情况下,取代甲硅烷基的碳原子数通常为1~60,优选为3~48。

[0072] 作为取代甲硅烷基,可列举如:三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、异丙基二甲基甲硅烷基、异丙基二乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基、庚基二甲基甲硅烷基、辛基二甲基甲硅烷基、2-乙基己基二甲基甲硅烷基、壬基二甲基甲硅烷基、癸基二甲基甲硅烷基、3,7-二甲基辛基二甲基甲硅烷基、月桂基二甲基甲硅烷基、(苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、($C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、($C_1 \sim C_{12}$ 烷基苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、(1-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、(2-萘基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)甲硅烷基、(苯基- $C_1 \sim C_{12}$ 烷基)二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三(对二甲苯基)甲硅烷基、三苄基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基等。

[0073] 作为卤原子,可列举如:氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0074] 酰基(也称为烷基羰基)的碳原子数通常为2~20,优选为2~18。酰基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0075] 作为酰基,可列举如:乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、苯甲酰基、三氟乙酰基、五氟苯甲酰基等。

[0076] 酰氧基(也称为烷基羰基)的碳原子数通常为2~20,优选为2~18。酰氧基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

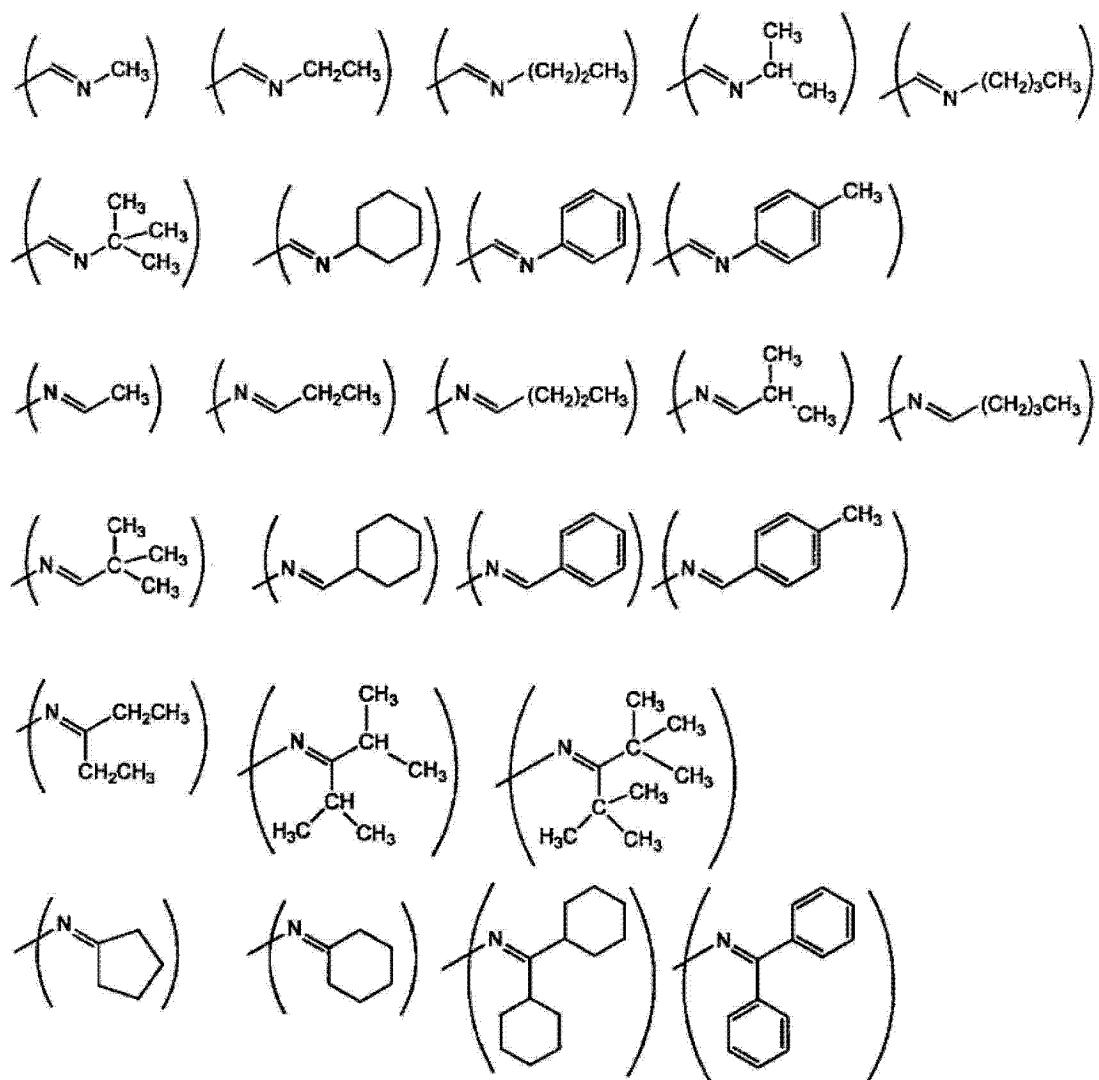
[0077] 作为酰氧基,可列举如:乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、异丁酰氧基、新戊酰氧基、苯甲酰氧基、三氟乙酰氧基、五氟苯甲酰氧基等。

[0078] 亚胺残基是指从具有式: $H-N=C<$ 及式: $-N=CH-$ 的至少一种所表示的结构的亚胺化合物除去1个该结构中的氢原子后的基团。作为这样的亚胺化合物,可列举如:醛亚胺,酮亚胺及与醛亚胺中的氮原子键合的氢原子被烷基、芳基、芳烷基、芳烯基、芳炔基等取代而成的化合物。亚胺残基的碳原子数通常为2~20,优选为2~18。亚胺残基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0079] 作为亚胺残基,可列举如通式: $-CR^{\beta}=N-R^{\gamma}$ 或通式: $-N=C(R^{\gamma})_2$ (式中, R^{β} 表示氢原子、烷基、芳基、芳烷基、芳烯基或芳炔基, R^{γ} 独立地表示烷基、芳基、芳烷基、芳烯基或芳炔基, 其中, 存在2个 R^{γ} 时, 2个 R^{γ} 可相互键合连成一体以2价的基团, 例如亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基等碳原子数2~18的亚烷基的形式来形成环。)所表示的基团。作为亚胺残基,可列举如以下的基团。

[0080] [化6]

[0081]



[0082] 酰胺基的碳原子数通常为 1 ~ 20, 优选为 2 ~ 18。酰胺基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

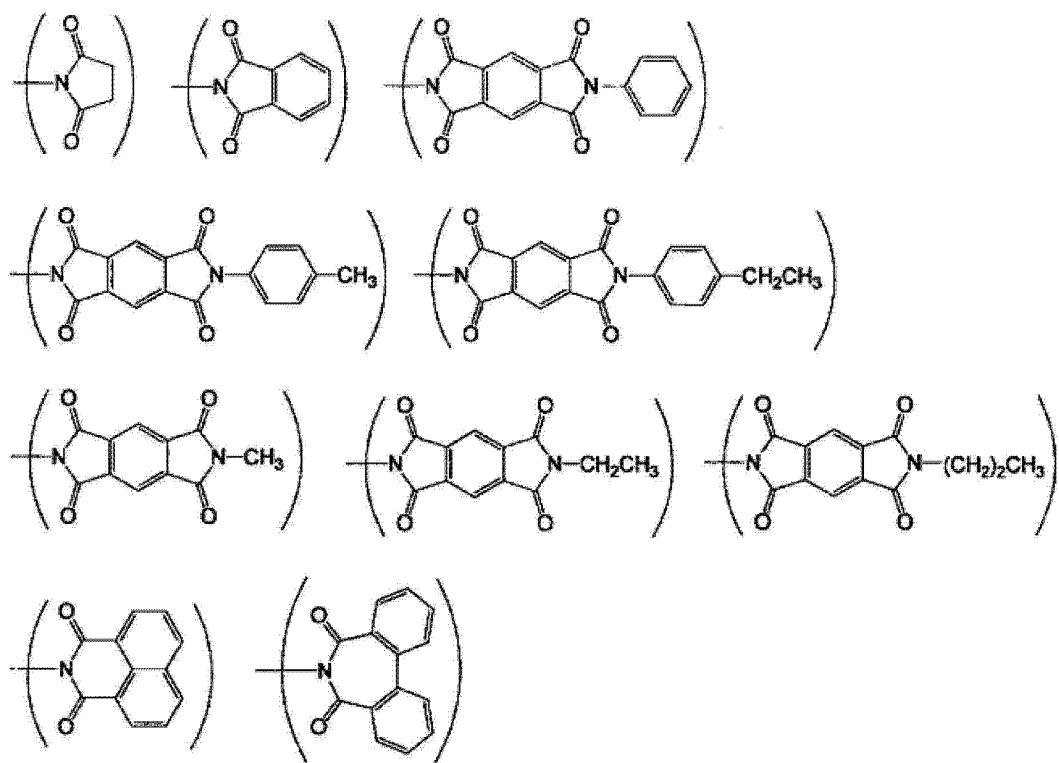
[0083] 作为酰胺基, 可列举如: 甲酰胺基、乙酰胺基、丙酰胺基、丁酰胺基、苯甲酰胺基、三氟乙酰胺基、五氟苯甲酰胺基、二甲酰胺基、二乙酰胺基、二丙酰胺基、二丁酰胺基、二苯甲酰胺基、双三氟乙酰胺基(Ditrifluoroacetamide group)、双五氟苯甲酰胺基(Dipentafluorobenzamide group)等。

[0084] 酰亚胺基是指从酰亚胺除去与其氮原子键合的氢原子而得的基团。酰亚胺基的碳原子数通常为 4 ~ 20, 优选为 4 ~ 18。酰亚胺基虽可具有取代基, 但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0085] 作为酰亚胺基, 可列举如以下的基团。

[0086] [化 7]

[0087]



[0088] 1 价杂环基是指从杂环式化合物除去 1 个与构成环的碳原子键合的氢原子后剩下的原子团。此处,杂环式化合物是指,在具有环式结构的有机化合物之中,除了碳原子以外,还含有氧原子、硫原子、氮原子、磷原子、硼原子、硅原子、硒原子、碲原子、砷原子等杂原子作为构成环的元素的有机化合物。1 价杂环基的碳原子数通常为 3 ~ 60,优选为 3 ~ 20。此外,设在 1 价杂环基的碳原子数中不包含取代基的碳原子数。1 价杂环基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0089] 作为这样的 1 价杂环基,可列举如:噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩基、吡咯基、呋喃基、吡啶基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基、异喹啉基,其中,优选噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基噻吩基、吡啶基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基吡啶基及三嗪基。此外,作为 1 价杂环基,优选 1 价芳香族杂环基。

[0090] 取代羧基是指羧基中的氢原子被烷基、芳基、芳烷基或 1 价杂环基取代而成的羧基,即式: $-C(=O)OR^*$ (式中, R^* 为烷基、芳基、芳烷基或 1 价杂环基) 所表示的基团。取代羧基的碳原子数通常为 2 ~ 60,优选为 2 ~ 48。上述烷基、芳基、芳烷基或 1 价杂环基虽可具有取代基,但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0091] 作为取代羧基,可列举如:甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基、异丁氧基羰基、仲丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、戊氧基羰基、己氧基羰基、环己氧基羰基、庚氧基羰基、辛氧基羰基、2-乙基己氧基羰基、壬氧基羰基、癸氧基羰基、3,7-二甲基辛氧基羰基、十二烷氧基羰基、三氟甲氧基羰基、五氟乙氧基羰基、全氟丁氧基羰基、全氟己氧基羰基、全氟辛氧基羰基、苯氧基羰基、萘氧基羰基、吡啶氧基羰基等。

[0092] 交联基是指,在热、光、热聚合引发剂或光聚合引发剂的作用下进行聚合反应,由此可在 2 个分子以上的分子之间形成键的基团。

[0093] 作为该交联基,可列举如:含有乙烯基、乙炔基、丁烯基、丙烯酰基、丙烯酰氧基

(Acrylate group)、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰氧基(Methacrylate group)、甲基丙烯酰胺基、乙烯氧基、乙烯基氨基、羟基甲硅烷基及小元环(例如环丙烷、环丁烷、苯并环丁烯、环氧化物、氧杂环丁烷、双烯酮、硫杂丙环(thiirane)、内酯、内酰胺等)的结构的官能团、含有硅氧烷衍生物的结构的官能团等。另外,除了上述基团以外,还可利用可形成酯键或酰胺键的基团的组合等。作为可形成酯键或酰胺键的基团的组合,可列举如:酯基和氨基、酯基和羟基等的组合。

[0094] -式(2)所表示的基团-

[0095] 在式(2)中, R^3 表示单键或可以具有取代基的(1+m2)价的有机基团。式(2)所表示的基团为一价的基团。

[0096] 在式(2)中,作为 R^3 所表示的可以具有取代基的(1+m2)价的有机基团,可列举如:从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数1~20的烷基除去m2个氢原子而成的基团;从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数6~30的芳基除去m2个氢原子而成的基团;从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数1~50的烷氧基除去m2个氢原子而成的基团;从具有含有碳原子的取代基的氨基除去m2个氢原子而成的基团;从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去m2个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发,优选从烷基除去m2个氢原子而成的基团、从芳基除去m2个氢原子而成的基团、从烷氧基除去m2个氢原子而成的基团。

[0097] 作为上述取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时,它们可相同或不同。

[0098] 在式(2)中, $m2$ 表示1以上的整数(例如,1、2、3),其中, R^3 为单键时, $m2$ 表示1。

[0099] 在式(2)中,作为 Q^1 所表示的2价有机基团,可列举如:亚甲基、亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,9-亚壬基、1,12-亚十二烷基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数1~50的2价链状饱和烃基;亚乙烯基、亚丙烯基、3-亚丁烯基、2-亚丁烯基、2-亚戊烯基、2-亚己烯基、2-亚壬烯基、2-亚十二烯基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数2~50的亚烯基、以及包括亚乙炔基的可以具有取代基的碳原子数2~50的2价链状不饱和烃基;环亚丙基、环亚丁基、环亚戊基、环亚己烯基、环亚壬基、环亚十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数3~50的2价环状饱和烃基;1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基、2,6-亚萘基、联苯基-4,4'-二基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数6~50的亚芳基;亚甲氧基、亚乙氧基、亚丙氧基、亚丁氧基、亚戊氧基、亚己氧基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有

取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚烷氧基(即, 式: $-R^d-O-$ (式中, R^d 为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚烷基) 所表示的 2 价有机基团); 具有含有碳原子的取代基的亚氨基; 具有含有碳原子的取代基的亚甲硅烷基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从成为高分子化合物的原料的单体(在本说明书中, 称为“原料单体”。) 的合成的容易程度的观点出发, 优选 2 价的链状饱和烃基、亚芳基、亚烷氧基。

[0100] 作为上述 Q^1 所表示的 2 价有机基团的例子而列举出的基团可以具有取代基, 作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。

[0101] 在式(2)中, Y^1 表示 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$ 。作为 Y^1 , 从高分子化合物的酸度的观点出发优选为 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$, 更优选为 $-CO_2^-$, 从高分子化合物的稳定性观点出发, 优选为 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 或 $-PO_3^{2-}$ 。 R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。作为 R^a , 可列举如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基; 苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基等碳原子数 6 ~ 30 的芳基等。

[0102] 在式(2)中, M^1 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子。作为金属阳离子, 优选 1 价、2 价或 3 价的离子, 可列举出 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。另外, 作为铵阳离子可以具有的取代基, 可列举如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数 1 ~ 10 的烷基; 苯基、1-萘基、2-萘基等碳原子数 6 ~ 60 的芳基。

[0103] 在式(2)中, Z^1 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- 。 R^a 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。作为 R^a , 优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基; 苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基等碳原子数 6 ~ 30 的芳基。

[0104] 在式(2)中, n_1 表示 0 以上的整数, 从原料单体的合成的观点出发, 优选为 0 至 8 的整数, 更优选为 0 至 2 的整数。

[0105] 在式(2)中, a_1 表示 1 以上的整数(例如, 1 ~ 10 的整数), b_1 表示 0 以上的整数(例如, 0 ~ 10 的整数)。

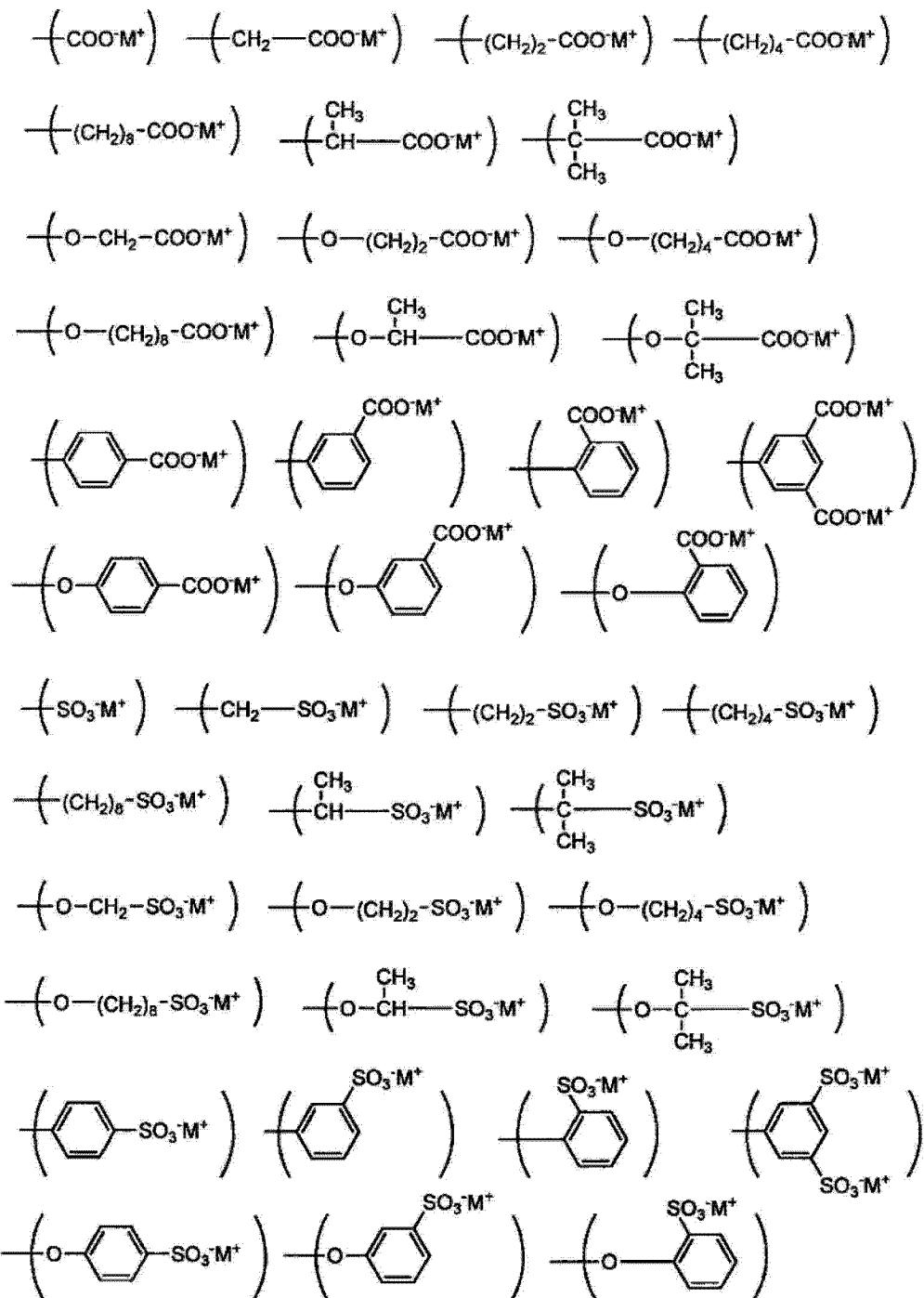
[0106] 按照式(2)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a_1 及 b_1 。例如, Y^1 为 $-CO_2^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-PO_3^{2-}$ 或 $-B(R^a)_3^-$, M^1 表示 1 价金属阳离子, 或是具有取代基的铵阳离子, 且 Z^1 为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^a)_4^-$ 、 $R^aSO_3^-$ 、 R^aCOO^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- 。

ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- 时, 选择 a1 及 b1 以满足 $a1=b1+1$ 。 Y^1 为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 或 $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$, M^1 为 2 价金属阳离子且 Z^1 为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $\text{B}(\text{R}^a)_4^-$ 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- 时, 选择 a1 及 b1 以满足 $b1=2 \times a1-1$ 。 Y^1 为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 或 $-\text{PO}_3^{2-}$, M^1 为 3 价金属阳离子且 Z^1 为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $\text{B}(\text{R}^a)_4^-$ 、 R^aSO_3^- 、 R^aCOO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 、 BF_4^- 或 PF_6^- 时, 选择 a1 及 b1 以满足 $b1=3 \times a1-1$ 。 Y^1 为 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 或 $-\text{B}(\text{R}^a)_3^-$, M^1 为 1 价金属阳离子, 或是可以具有取代基的铵阳离子, 且 Z^1 为 SO_4^{2-} 或 HPO_4^{2-} 时, 选择 a1 及 b1 以满足 $a1=2 \times b1+1$ 。在表示 a1 与 b1 的关系的上述任意数学公式中, a1 优选为 1 至 5 的整数, 更优选为 1 或 2。

[0107] 作为上述式(2)所表示的基团, 可列举如下式所表示的基团(式中, M 表示 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 或 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$)。

[0108] [化 8]

[0109]



[0110] - 式(3)所表示的基团 -

[0111] 在式(3)中, R^4 表示单键或可以具有取代基的(1+m3)价的有机基团。式(3)所表示的基团为一价的基团。

[0112] 在式(3)中, 作为 R^4 所表示的可以具有取代基的(1+m3)价的有机基团, 可列举如: 从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数1~20的烷基除去m3个氢原子而成的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数6~30的芳基除去m3个氢原子而成的基团; 从甲氧基、乙氧基、

丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基除去 m_3 个氢原子而成的基团；从具有含有碳原子的取代基的氨基除去 m_3 个氢原子而成的基团；从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去 m_3 个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发，优选从烷基除去 m_3 个氢原子而成的基团、从芳基除去 m_3 个氢原子而成的基团、从烷氧基除去 m_3 个氢原子而成的基团。

[0113] 作为上述取代基，可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时，它们可相同或不同。

[0114] 在式(3)中， m_3 表示 1 以上的整数(例如，1、2、3)，其中， R^4 为单键时， m_3 表示 1。

[0115] 在式(3)中，作为 Q^2 所表示的 2 价有机基团，可列举如关于上述 Q^1 所表示的 2 价有机基团而举例示出的基团相同的基团，从原料单体的合成的容易程度的观点出发，优选 2 价的链状饱和烃基、亚芳基、亚烷氧基。

[0116] 作为上述 Q^2 所表示的 2 价有机基团的例子而列举出的基团可以具有取代基，作为该取代基，可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时，它们可相同或不同。

[0117] 在式(3)中， Y^2 表示碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子或𬭸阳离子。

[0118] 作为碳阳离子，可列举如 $-C^+R_2$ 所表示的基团。

[0119] (式中， R 表示上述烷基或芳基。存在的多个 R 可相同或不同。)

[0120] 作为铵阳离子，可列举如 $-N^+R_3$ 所表示的基团。

[0121] (式中， R 表示与上述相同的意思。存在的多个 R 可相同或不同。)

[0122] 作为𬭸阳离子，可列举如 $-P^+R_3$ 所表示的基团。

[0123] (式中， R 表示与上述相同的意思。存在的多个 R 可相同或不同。)

[0124] 作为锍阳离子，可列举如 $-S^+R_2$ 所表示的基团。

[0125] (式中， R 表示与上述相同的意思。存在的多个 R 可相同或不同。)

[0126] 作为𬭸阳离子，可列举如 $-I^+R_2$ 所表示的基团。

[0127] (式中， R 表示与上述相同的意思。存在的多个 R 可相同或不同。)

[0128] 在式(2)中，从原料单体的合成的容易程度以及原料单体及高分子化合物对空气、湿气或热的稳定性的观点出发， Y^2 优选为碳阳离子、铵阳离子、𬭸阳离子、锍阳离子，更优选为铵阳离子。

[0129] 在式(3)中， M^2 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $B(R^b)_4^-$ 、 $R^bSO_3^-$ 、 R^bCOO^- 、 ClO_4^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 N_3^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 BF_4^- 或 PF_6^- 。 R^b 表示可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。作为该取代基，可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时，它们可相同或不同。更具体地，作为 R^b ，可列举如：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基；苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基等碳原子数 6 ~ 30 的芳基等。

[0130] 在式(3)中, Z^2 表示金属阳离子或可以具有取代基的铵阳离子。作为 Z^2 所表示的金属阳离子、可以具有取代基的铵阳离子, 可列举如与就上述 M^1 所表示的金属阳离子、可以具有取代基的铵阳离子而举例示出的阳离子相同的阳离子。

[0131] 在式(3)中, n_2 表示 0 以上的整数, 优选为 0 至 6 的整数, 更优选为 0 至 2 的整数。

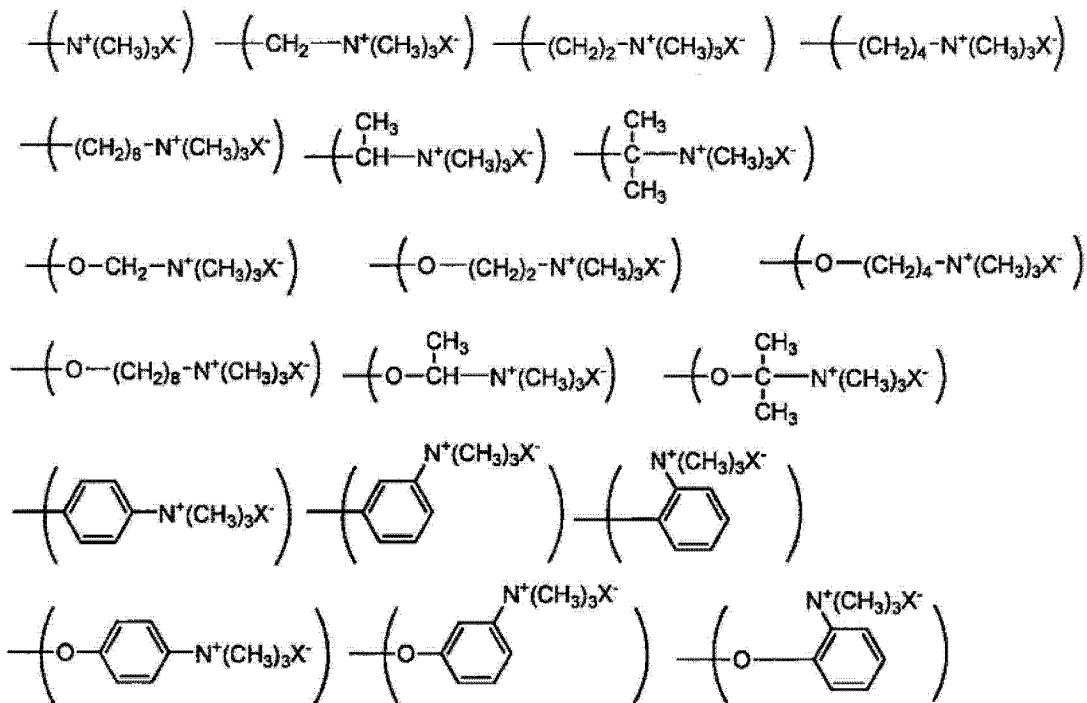
[0132] 在式(3)中, a_2 表示 1 以上的整数(例如, 1 ~ 10 的整数), b_2 表示 0 以上的整数(例如, 0 ~ 10 的整数)。 a_2 优选为 1 至 5 的整数, 更优选为 1 或 2。

[0133] 与式(2)的 a_1 及 b_1 同样地, 按照使式(3)所表示的基团的电荷变成 0 的方式选择 a_2 及 b_2 。

[0134] 作为上述式(3)所表示的基团, 可列举如下式所表示的基团。在下式中, X 表示 F、Cl、Br、I、B(C₆H₅)₄、CH₃COO 或 CF₃SO₃。

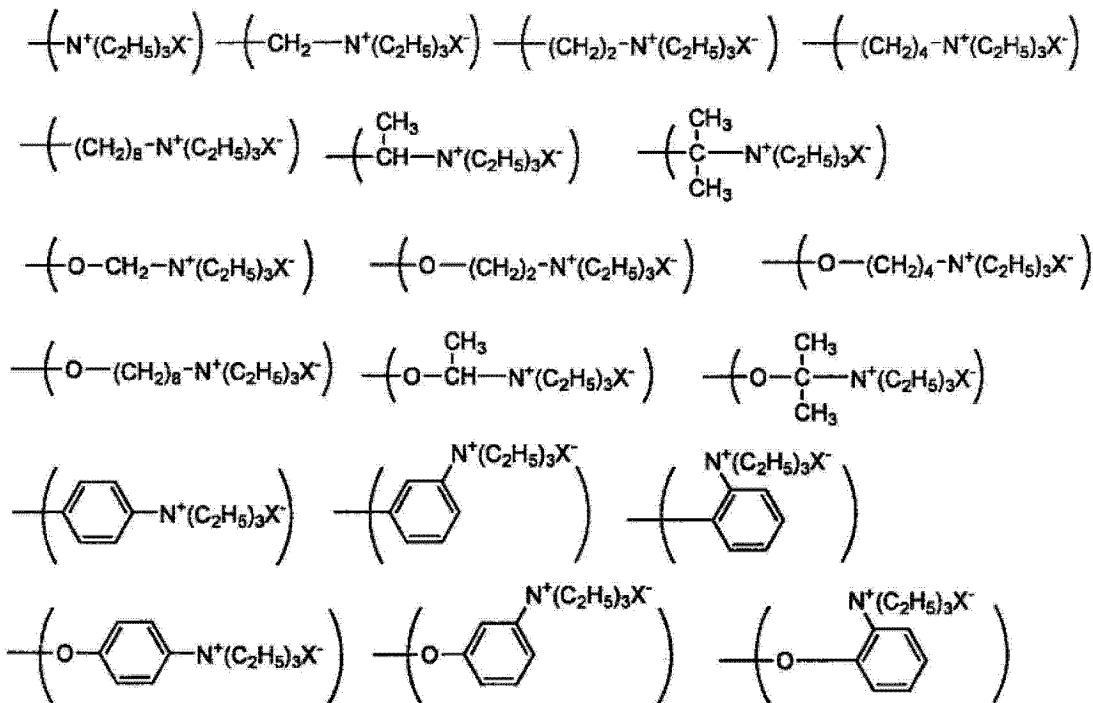
[0135] [化 9]

[0136]



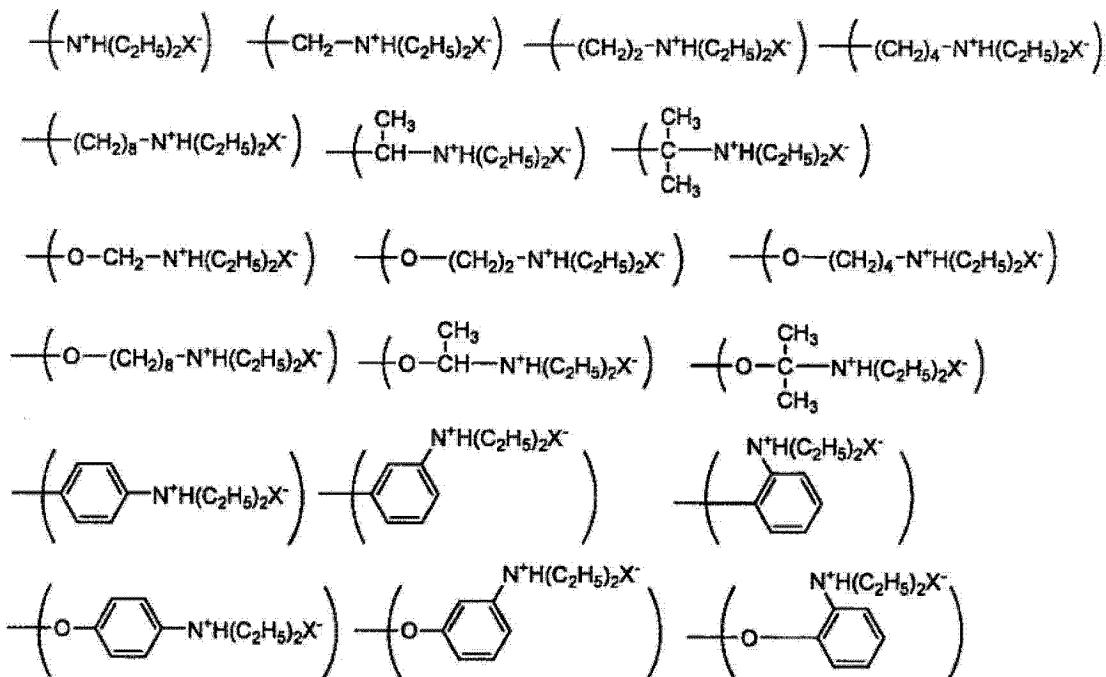
[0137] [化 10]

[0138]



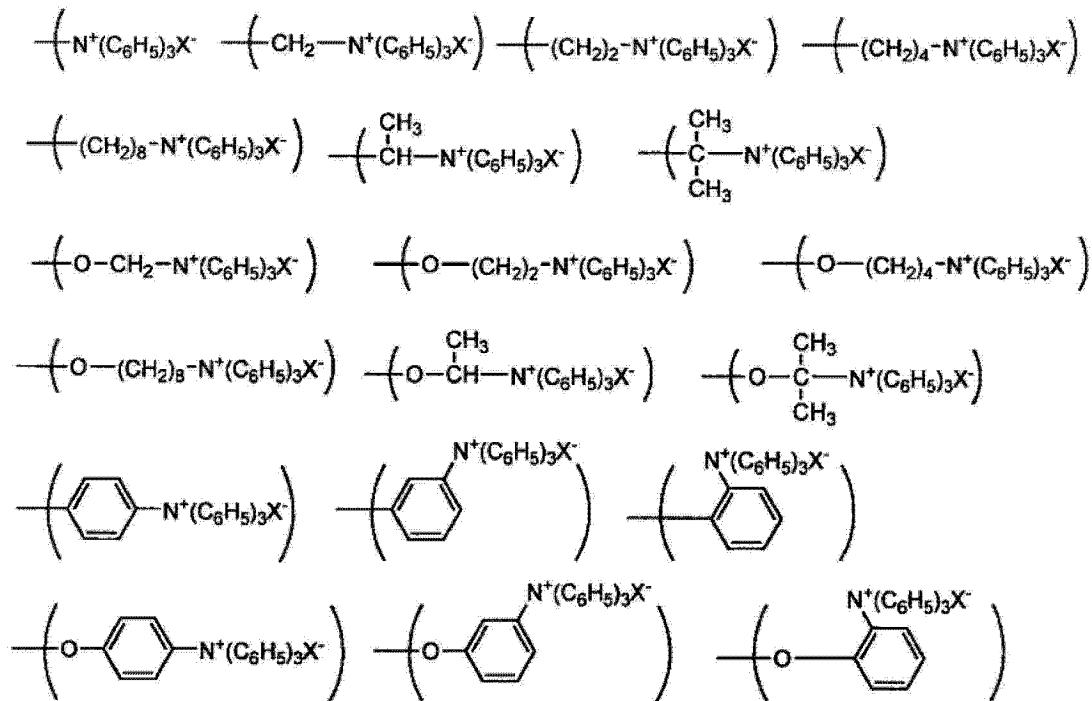
[0139] [化 11]

[0140]



[0141] [化 12]

[0142]



[0143] - 式(4)所表示的基团 -

[0144] 在式(4)中, R^5 表示单键或可以具有取代基的(1+m4)价的有机基团。式(4)所表示的基团为一价的基团。

[0145] 在式(4)中, 作为 R^5 所表示的可以具有取代基的(1+m4)价的有机基团, 可列举如: 从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基除去 m4 个氢原子而成的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基除去 m4 个氢原子而成的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基除去 m4 个氢原子而成的基团; 从具有含有碳原子的取代基的氨基除去 m4 个氢原子而成的基团; 从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去 m4 个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发, 优选从烷基除去 m4 个氢原子而成的基团、从芳基除去 m4 个氢原子而成的基团、从烷氧基除去 m4 个氢原子而成的基团。

[0146] 作为上述取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时, 它们可相同或不同。

[0147] 在式(4)中, m4 表示 1 以上的整数(例如, 1、2、3)。其中, R^5 为单键时, m4 表示 1。

[0148] 在式(4)中, 作为 Q^3 所表示的 2 价有机基团, 可列举如关于上述 Q^1 所表示的 2 价有机基团而举例示出的基团相同的基团, 从原料单体的合成的容易程度的观点出发, 优选 2 价的链状饱和烃基、亚芳基、亚烷氧基。

[0149] 作为上述 Q^3 所表示的 2 价有机基团的例子而列举出的基团可以具有取代基, 作为

该取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时,它们可相同或不同。

[0150] 在式(4)中, n_3 表示 0 以上的整数, 优选为 0 至 20 的整数, 更优选为 0 至 8 的整数。

[0151] 在式(4)中, Y^3 表示氰基、或者式(5)或式(6)所表示的基团。式(5)所表示的基团及式(6)所表示的基团为一价的基团。

[0152] 在式(5)、(6)中, 作为 R' 所表示的可以具有取代基的 2 价烃基, 可列举如: 亚甲基、亚乙基、1, 2- 亚丙基、1, 3- 亚丙基、1, 2- 亚丁基、1, 3- 亚丁基、1, 4- 亚丁基、1, 5- 亚戊基、1, 6- 亚己基、1, 9- 亚壬基、1, 12- 亚十二烷基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的 2 价链状饱和烃基; 亚乙烯基、亚丙烯基、3- 亚丁烯基、2- 亚丁烯基、2- 亚戊烯基、2- 亚己烯基、2- 亚壬烯基、2- 亚十二烯基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 2 ~ 50 的亚烯基、以及包括亚乙炔基的可以具有取代基的碳原子数 2 ~ 50 的 2 价链状不饱和烃基; 环亚丙基、环亚丁基、环亚戊基、环亚己烯基、环亚壬基、环亚十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 3 ~ 50 的 2 价环状饱和烃基; 1, 3- 亚苯基、1, 4- 亚苯基、1, 4- 亚萘基、1, 5- 亚萘基、2, 6- 亚萘基、联苯基-4, 4'-二基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的亚芳基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。

[0153] 作为上述取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。

[0154] 在式(5)中, 作为 R'' 所表示的可以具有取代基的 1 价烃基, 可列举如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基; 苯基、1- 萍基、2- 萍基、1- 莪基、2- 莪基、9- 莪基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基等。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从高分子化合物的溶解性的观点出发, 优选甲基、乙基、苯基、1- 萍基、2- 萍基。作为上述取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。

[0155] 在式(6)中, 作为 R''' 所表示的可以具有取代基的 3 价烃基, 可列举出次甲基、乙三基、1, 2, 3- 丙三基、1, 2, 4- 丁三基、1, 2, 5- 戊三基、1, 3, 5- 戊三基、1, 2, 6- 己三基、1, 3, 6- 己三基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷烃三基; 1, 2, 3- 苯三基、1, 2, 4- 苯三基、1, 3, 5- 苯三基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳烃三基等。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从高分子化合物的溶解性的观点出发, 优选次甲基、乙三基、1, 2, 4- 苯三基、1, 3, 5- 苯三基。作为上述取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。

[0156] 关于作为 R'' 的例子的 $-NR^c_2$ 及 $-C(=O)NR^c_2$, R^c 表示可以具有取代基的碳原子数

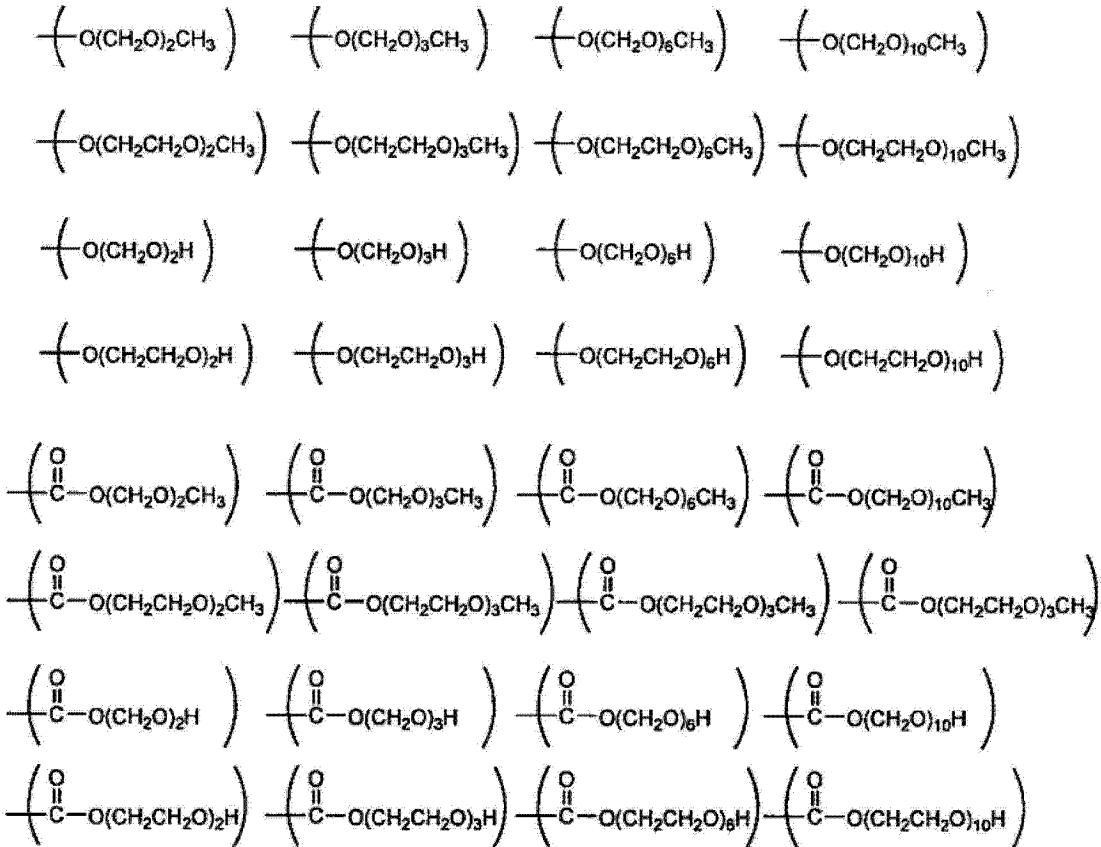
1~30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6~50 的芳基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。在式(5)中, 作为 R^c, 从高分子化合物的溶解性的观点出发, 优选甲基、乙基、苯基、1-萘基、2-萘基。

[0157] 在式(5)及式(6)中, a₃ 表示 1 以上的整数, 优选为 3~10 的整数。

[0158] 作为 Y³, 从原料单体的合成的容易程度的观点出发, 特别优选以下的基团。

[0159] [化 13]

[0160]

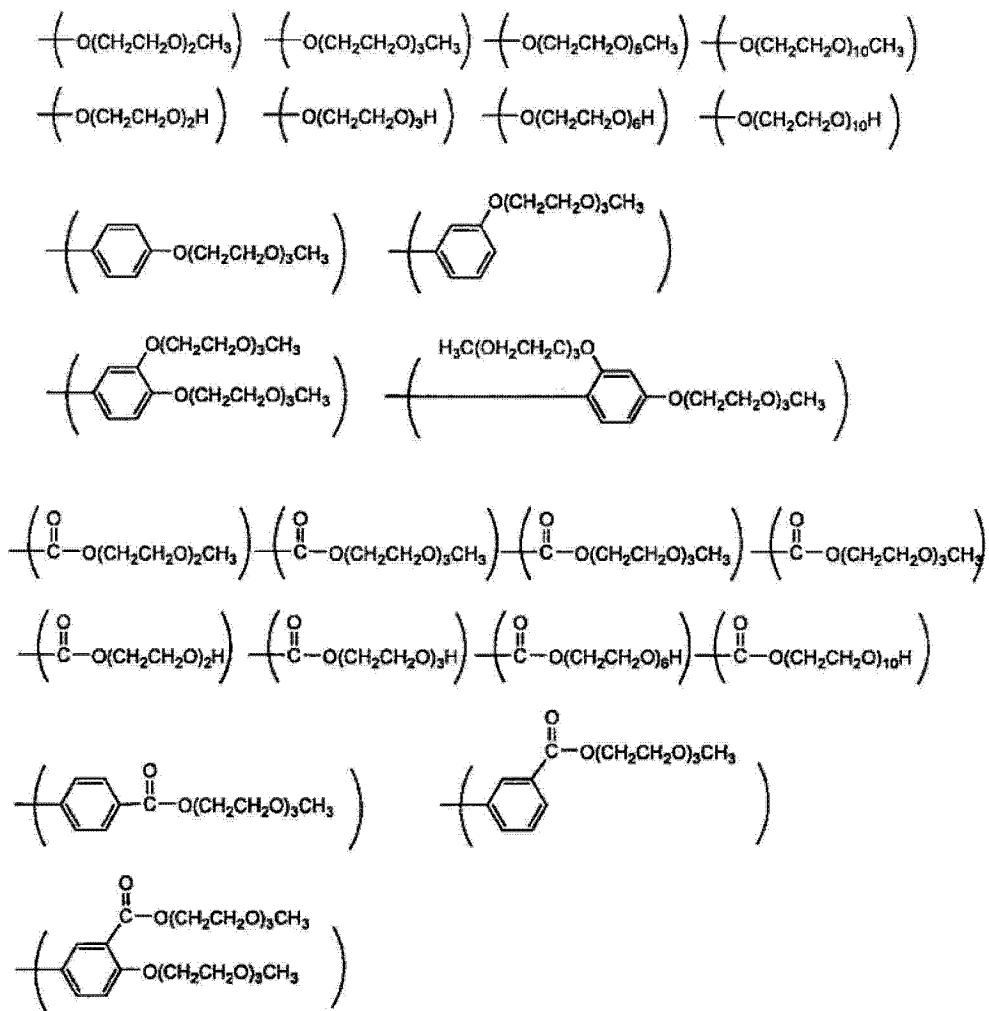


[0161] [式(4)所表示的基团的具体例子]

[0162] 作为上述式(4)所表示的基团, 可列举如下式所表示的基团。

[0163] [化 14]

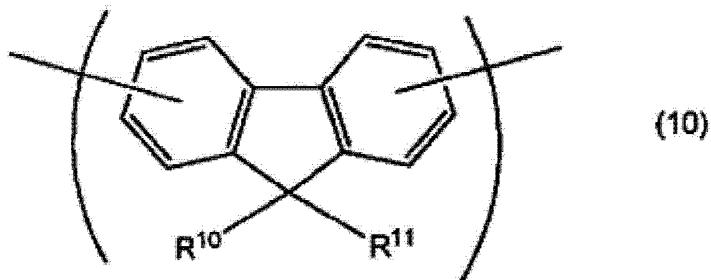
[0164]



[0165] 作为式(1)所表示的结构单元,从高分子化合物的稳定性的观点出发,优选为式(10)所表示的结构单元。式(10)所表示的结构单元为二价的结构单元。

[0166] [化 15]

[0167]

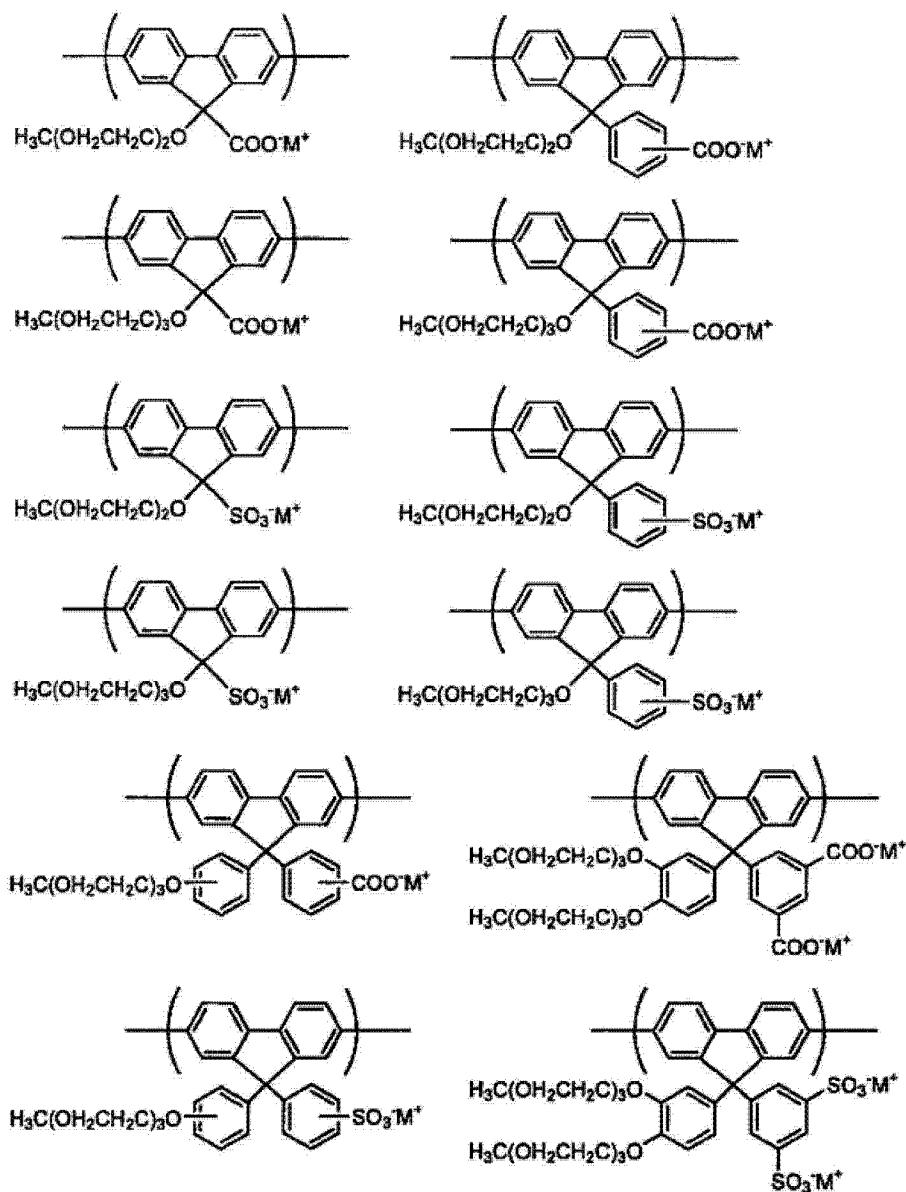


[0168] 在式(10)中, R¹⁰ 为上述式(2)或上述式(3)所表示的基团,从本发明的高分子化合物对电子流的稳定性的观点出发,优选为式(2)所表示的基团。R¹¹ 为上述式(4)所表示的基团,式(10)中的氢原子可以被除了 R¹⁰、R¹¹ 以外的与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基取代,存在多个上述取代基时,它们可相同或不同。

[0169] 作为式(10)所表示的结构单元,可列举如可以具有下式所表示的取代基的结构单元。在下式中,M 表示与上述相同的意思,作为上述取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时,它们可相同或不同。

[0170] [化 16]

[0171]



[0172] • 式(7)所表示的结构单元

[0173] 在式(7)中, R^6 为上述式(8)或上述式(9)所表示的基团, R^7 为上述式(4)所表示的基团, m_5 表示 0 以上的整数。 m_5 优选为 0 ~ 3, 更优选为 0 ~ 2。

[0174] 上述式(7)所表示的结构单元可以含有两种以上上述式(8)所表示的基团, 可以含有两种以上上述式(9)所表示的基团, 可以含有两种以上上述式(4)所表示的基团。

[0175] 上述式(7)中的氢原子可以被除了 R^6 、 R^7 以外的取代基取代。作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基, 作为上述取代基, 从溶解性的观点出发优选烷基、烷氧基、芳基、芳氧基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。

[0176] - 式(8)所表示的基团 -

[0177] 在式(8)中, R^8 表示可以具有取代基的 $(1+m_6+m_7)$ 价的有机基团。式(8)所表示的基团为一价的基团。

[0178] 在式(8)中, 作为 R^8 所表示的可以具有取代基的 $(1+m_6+m_7)$ 价的有机基团, 可列举

如：从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基除去(m_6+m_7)个氢原子而成的基团；从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基除去(m_6+m_7)个氢原子而成的基团；从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基除去(m_6+m_7)个氢原子而成的基团；从具有含有碳原子的取代基的氨基除去(m_6+m_7)个氢原子而成的基团；从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去(m_6+m_7)个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发，优选从烷基除去(m_6+m_7)个氢原子而成的基团、从芳基除去(m_6+m_7)个氢原子而成的基团、从烷氧基除去(m_6+m_7)个氢原子而成的基团。

[0179] 作为上述取代基，可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时，它们可相同或不同。

[0180] 在式(8)中， m_6 、 m_7 分别独立地表示 1 以上的整数(例如，分别为 1、2、3)。

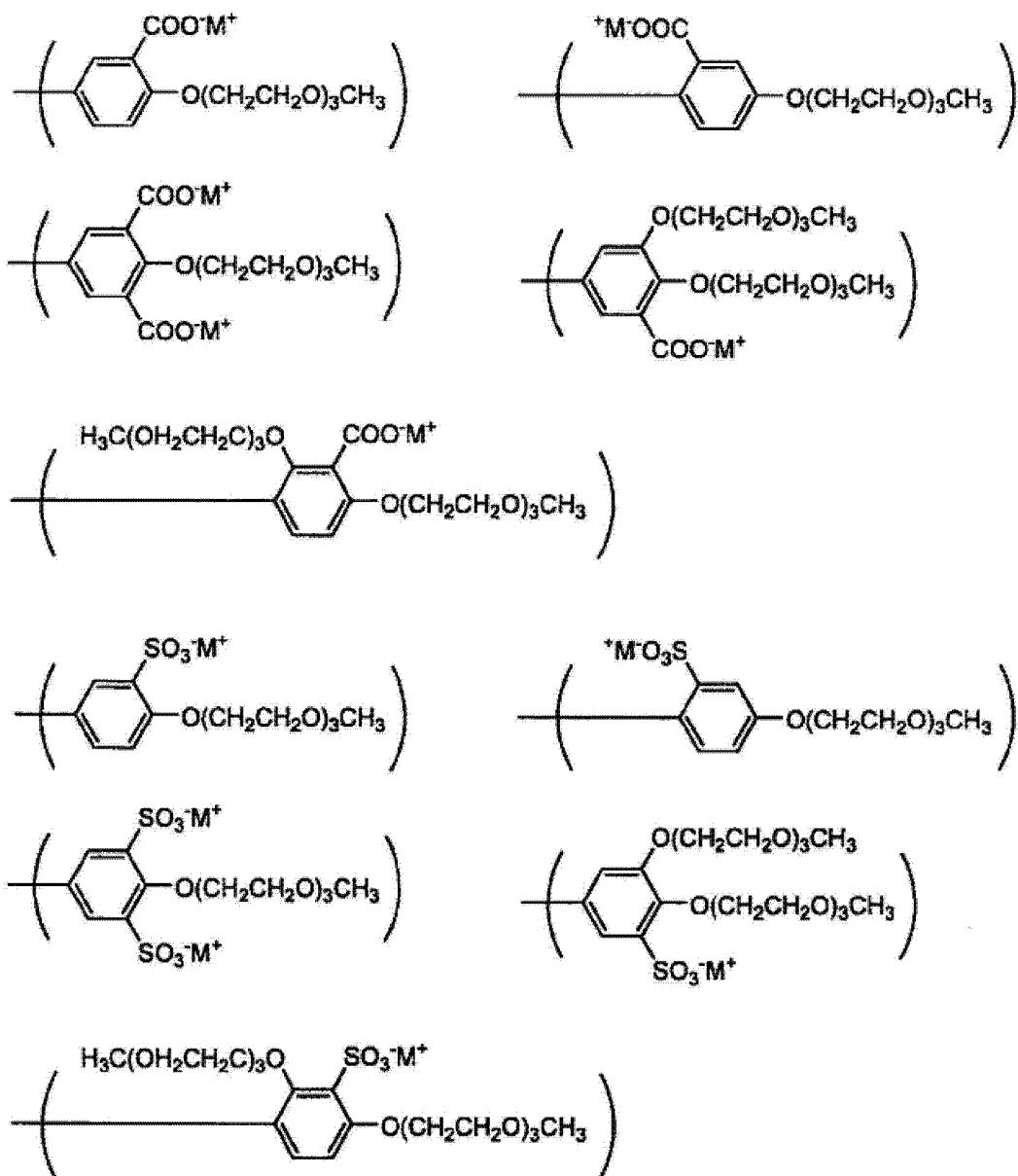
[0181] 在式(8)中， Q^1 、 Q^3 、 Y^1 、 Y^3 、 M^1 、 Z^1 、 n_1 、 n_3 、 a_1 及 b_1 表示与上述相同的意思。

[0182] [式(8)所表示的基团的具体例子]

[0183] 作为上述式(8)所表示的基团，可列举如下式所表示的基团。在下式中， M 表示与上述相同的意思。

[0184] [化 17]

[0185]



[0186] - 式(9)所表示的基团 -

[0187] 在式(9)中, R^9 表示可以具有取代基的 $(1+m_8+m_9)$ 价的有机基团。式(9)所表示的基团为一价的基团。

[0188] 在式(9)中, 作为 R^9 所表示的可以具有取代基的 $(1+m_8+m_9)$ 价的有机基团, 可列举如: 从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基除去 (m_8+m_9) 个氢原子而成的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $6 \sim 30$ 的芳基除去 (m_8+m_9) 个氢原子而成的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的烷氧基除去 (m_8+m_9) 个氢原子而成的基团; 从具有含有碳原子的取代基的氨基除去 (m_8+m_9)

个氢原子而成的基团；从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去(m_8+m_9)个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发，优选从烷基除去(m_8+m_9)个氢原子而成的基团、从芳基除去(m_8+m_9)个氢原子而成的基团、从烷氧基除去(m_8+m_9)个氢原子而成的基团。

[0189] 作为上述取代基，可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时，它们可相同或不同。

[0190] 在式(9)中， m_8 、 m_9 分别独立地表示 1 以上的整数(例如，分别为 1、2、3)。

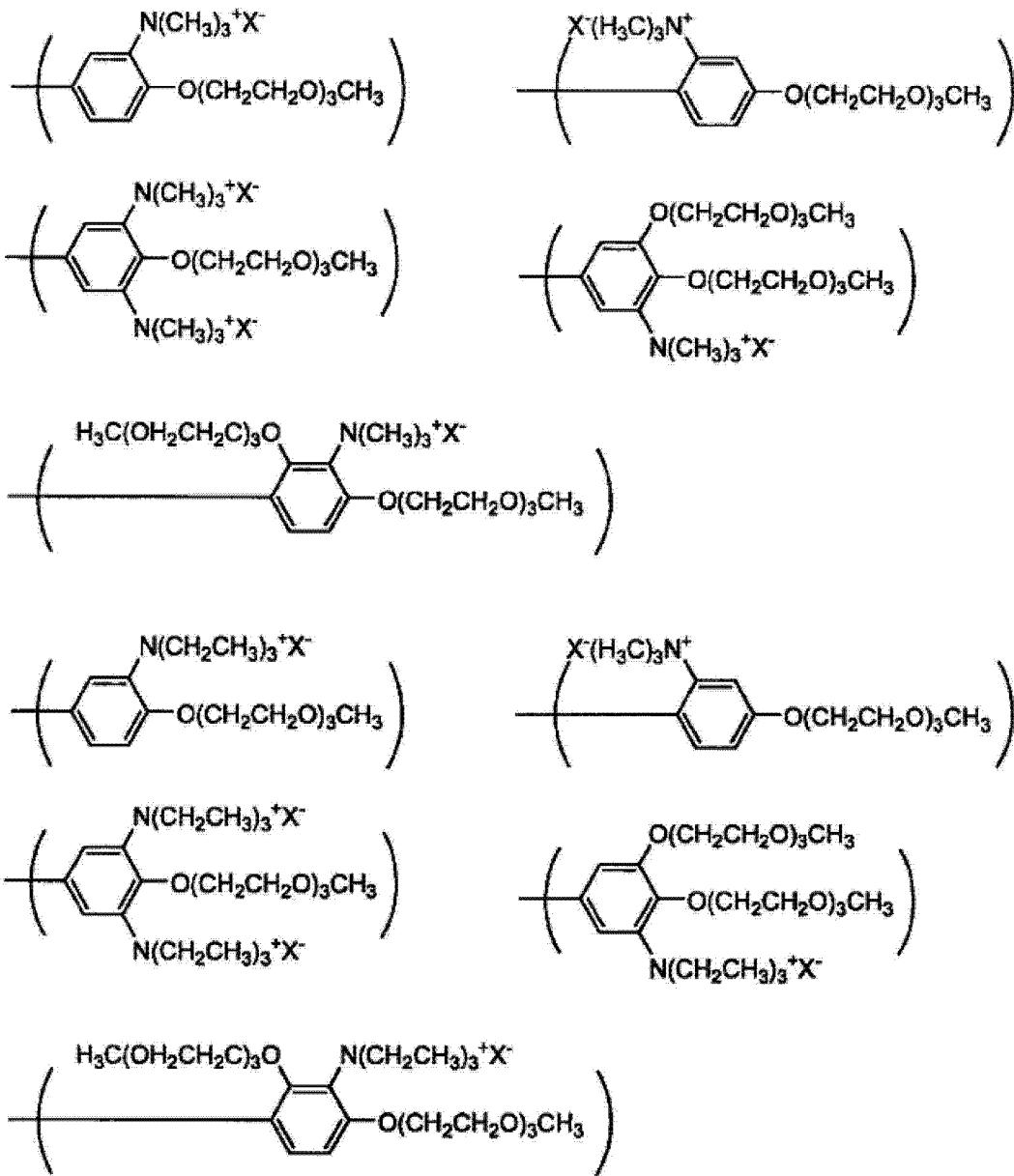
[0191] 在式(9)中， Q^2 、 Q^3 、 Y^2 、 Y^3 、 M^2 、 Z^2 、 n_2 、 n_3 、 a_2 及 b_2 表示与上述相同的意思。

[0192] [式(9)所表示的基团的具体例子]

[0193] 作为上述式(9)所表示的基团，可列举如下式所表示的基团。在下式中， X 表示与上述相同的意思。

[0194] [化 18]

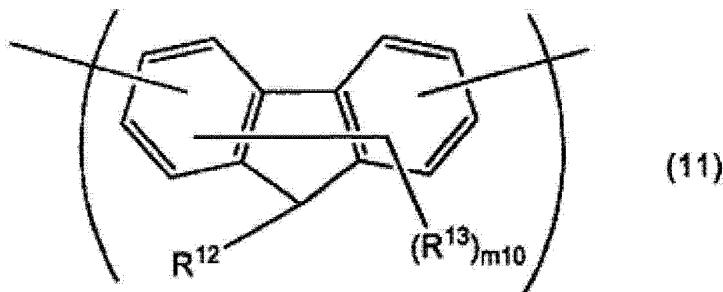
[0195]



[0196] 作为式(7)所表示的结构单元,从高分子化合物的稳定性的观点出发,优选式(11)所表示的结构单元。式(11)所表示的结构单元为二价的结构单元。

[0197] [化 19]

[0198]

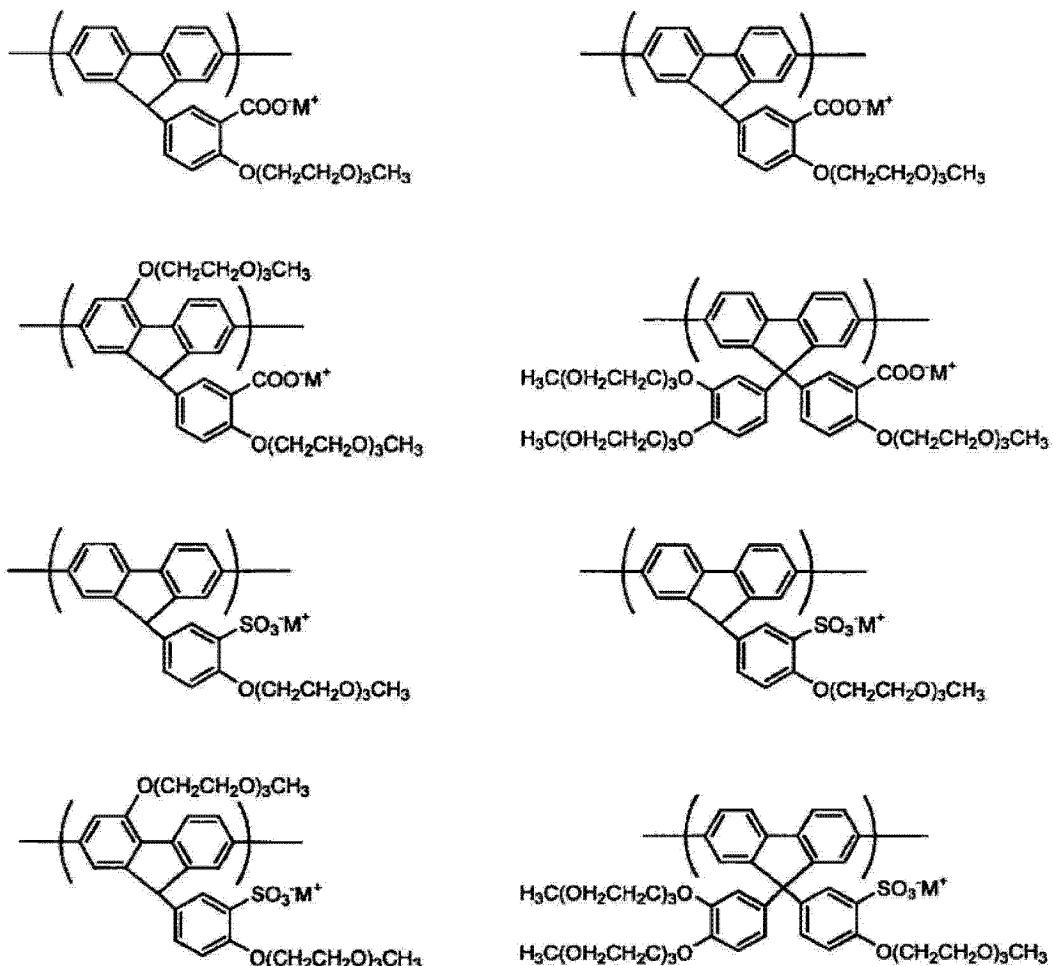


[0199] 在式(11)中, R^{12} 表示所述式(8)或所述式(9)所表示的基团,从本发明的高分子化合物对电子流的稳定性的观点出发优选为式(8)所表示的基团, R^{13} 表示所述式(4)所表示的基团, $m10$ 表示 0 以上的整数,式(11)中的氢原子可以被除了 R^{12} 、 R^{13} 以外的与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基取代,存在多个上述取代基时,它们可相同或不同。 $m10$ 优选为 0 ~ 3,更优选为 0 ~ 2。

[0200] 作为式(11)所表示的结构单元,可列举如下式所表示的可以具有取代基的结构单元。在下式中, M 表示与上述相同的意思,作为上述取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时,它们可相同或不同。

[0201] [化 20]

[0202]

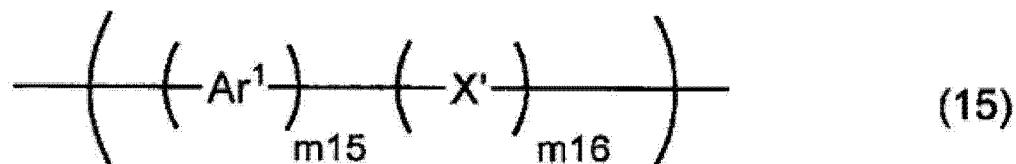


[0203] • 其他结构单元

[0204] 本发明的高分子化合物还可具有 1 种以上式(15)所表示的结构单元。

[0205] [化 21]

[0206]



[0207] (在式(15)中, Ar^1 表示可以具有取代基的 2 价芳香族基或可以具有取代基的 2 价芳香族胺残基, X' 表示可以具有取代基的亚氨基、可以具有取代基的亚甲硅烷基、可以具有取代基的亚乙烯基或亚乙炔基, m15 及 m16 分别独立地表示 0 或 1, m15 及 m16 的至少 1 个为 1。)

[0208] 作为式(15)中的 Ar^1 所表示的 2 价芳香族基, 可列举如: 2 价芳香族烃基、2 价芳香族杂环基。作为该 2 价芳香族基, 可列举出除去 2 个与由苯环、吡啶环、1, 2-二嗪环、1, 3-二嗪环、1, 4-二嗪环、1, 3, 5-三嗪环、呋喃环、吡咯环、噻吩环、吡唑环、咪唑环、噁唑环、噁二唑环、氮杂二唑(azadiazole)环等单环式芳香环构成环的碳原子键合的氢原子而成的 2 价基团; 除去 2 个与由选自该单环式芳香环的二个以上稠合而成的稠合多环式芳香环构成环的碳原子键合的氢原子而成的 2 价基团; 除去 2 个与由选自该单环式芳香环及该稠合多环式芳香环的 2 个以上的芳香环通过单键、亚乙烯基或亚乙炔基连接而成的芳香环集合构成

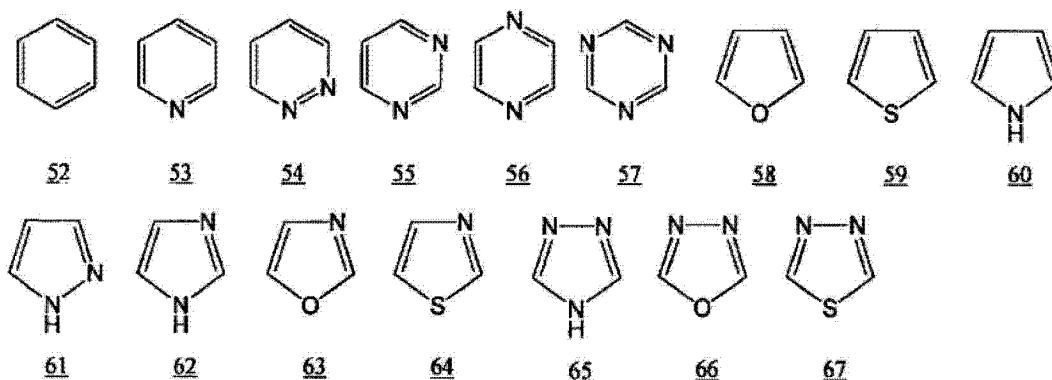
的环的碳原子键合的氢原子而成的 2 价基团；除去 2 个与由具有交联结构的有桥多环式芳香环构成的环的碳原子键合的氢原子而成的 2 价基团，其中，所述交联结构是使该稠合多环式芳香环或该芳香环集合的相邻 2 个芳香环通过亚甲基、亚乙基、羰基、亚氨基等 2 价基团桥联成的结构；等。

[0209] 在上述稠合多环式芳香环中，从高分子化合物的溶解性的观点出发，稠合的单环式芳香环的数目优选为 2 ~ 4，更优选为 2 或 3，进一步优选为 2。在上述联苯型多环芳烃中，从溶解性的观点出发，连接的芳香环的数目优选为 2 ~ 4，更优选为 2 或 3，进一步优选为 2。在上述有桥多环式芳香环中，从高分子化合物的溶解性的观点出发，桥联的芳香环的数目优选为 2 ~ 4，更优选为 2 或 3，进一步优选为 2。

[0210] 作为上述单环式芳香环，可列举如以下的环。

[0211] [化 22]

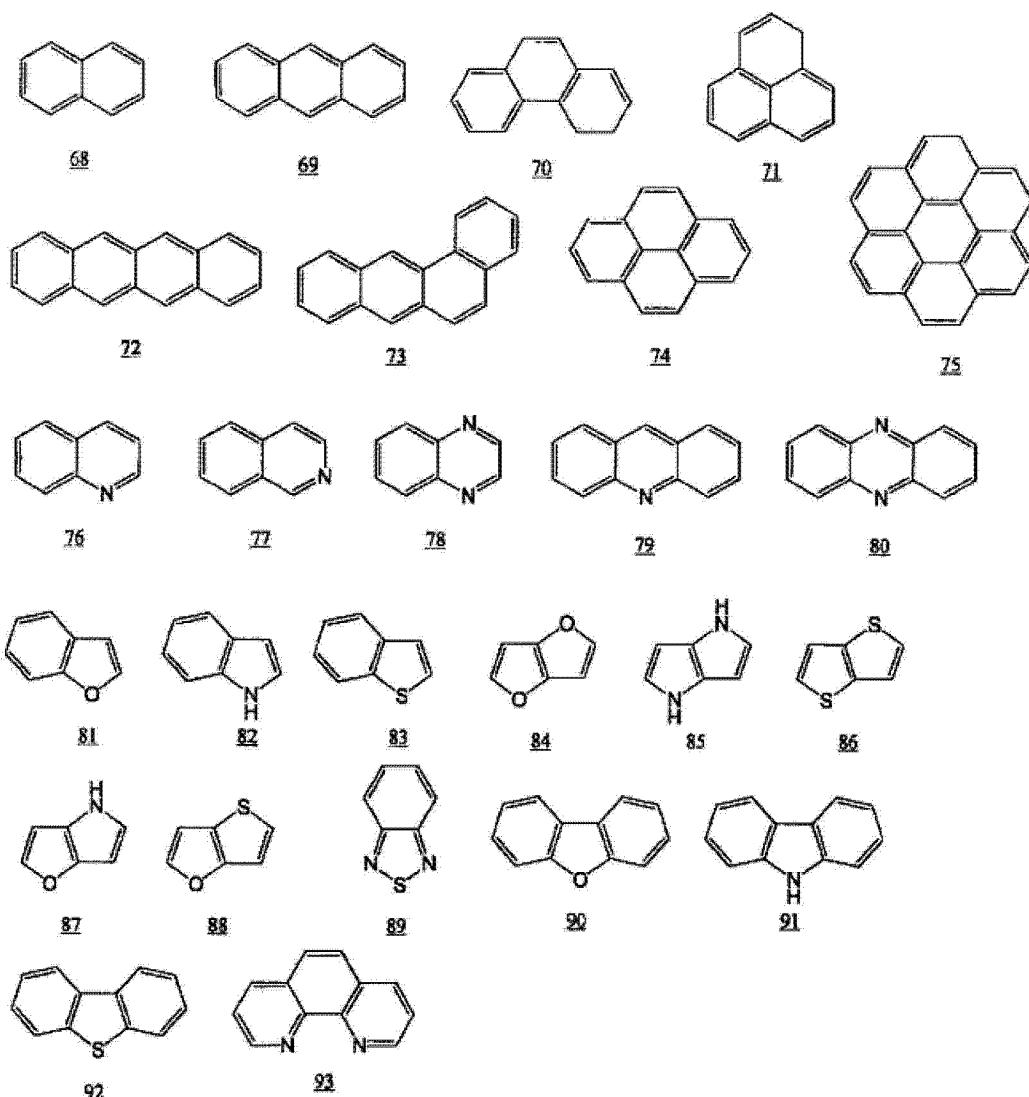
[0212]



[0213] 作为上述稠合多环式芳香环，可列举如以下的环。

[0214] [化 23]

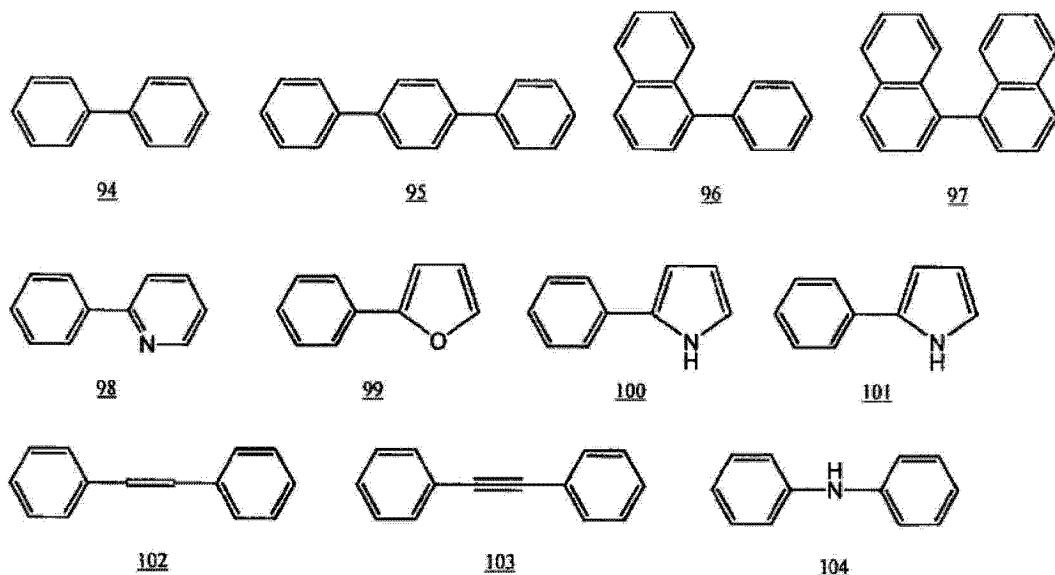
[0215]



[0216] 作为上述联苯型多环芳烃, 可列举如以下的环。

[0217] [化 24]

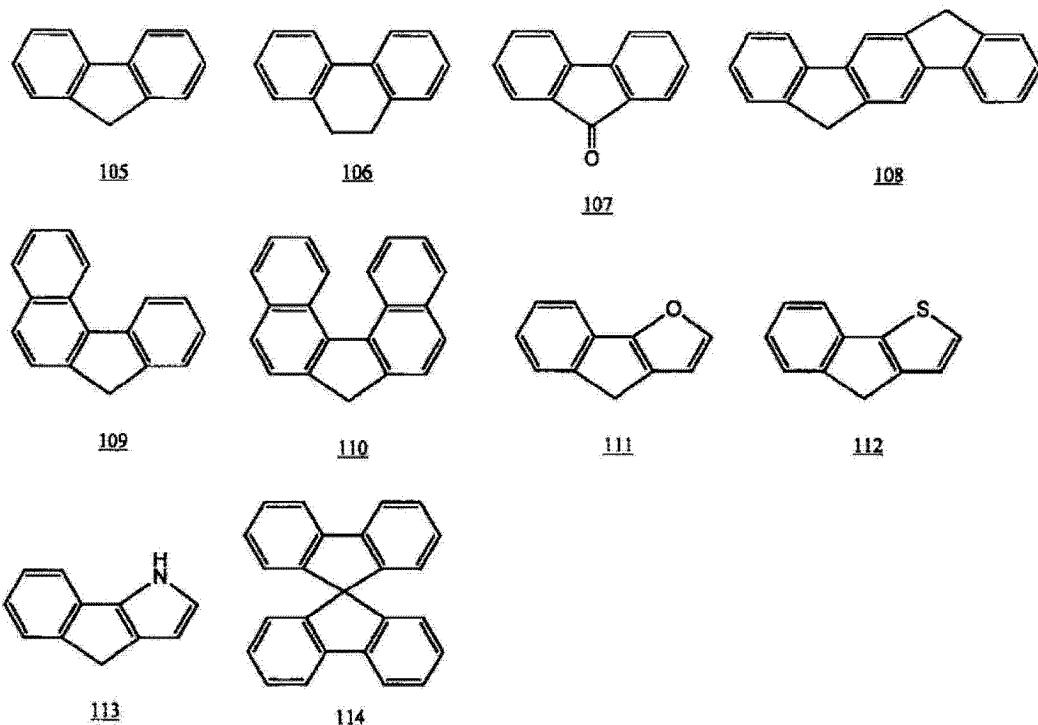
[0218]



[0219] 作为上述有桥多环式芳香环,可列举如以下的环。

[0220] [化 25]

[0221]



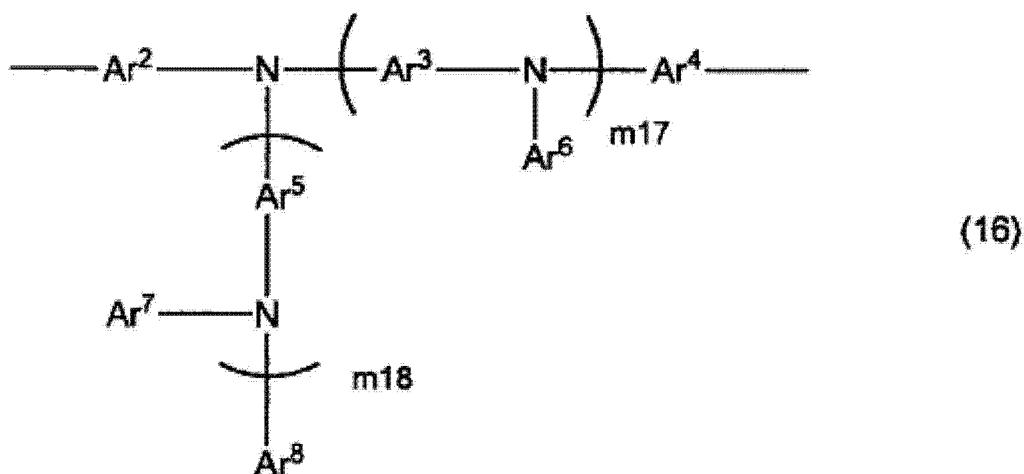
[0222] 从上述高分子化合物的吸电子性及空穴接受性的任一个或两个的观点考虑, Ar^1 所表示的 2 价芳香族基优选为从式 52 ~ 67、68 ~ 83、89 ~ 93、104 ~ 106、108 或 109 所表示的环除去 2 个氢原子而成的 2 价基团, 更优选为从式 52 ~ 57、66、67、89、91、93、104、105、108 或 109 所表示的环除去 2 个氢原子而成的 2 价基团。

[0223] 上述 2 价芳香族基可以具有取代基。作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。

[0224] 作为式(15)中的 Ar^1 所表示的 2 价芳香族胺残基, 可列举如式(16)所表示的基团。

[0225] [化 26]

[0226]



[0227] (在式(16)中, Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 及 Ar^5 分别独立地表示可以具有取代基的亚芳基或可

以具有取代基的 2 价杂环基, Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 分别独立地表示可以具有取代基的芳基或可以具有取代基的 1 价杂环基, $m17$ 及 $m18$ 分别独立地表示 0 或 1。)

[0228] 作为上述亚芳基、芳基、2 价杂环基、1 价杂环基可以具有的取代基, 可列举如: 卤原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳烷基、芳烷氧基、芳烷硫基、烯基、炔基、芳烯基、芳炔基、酰基、酰氧基、酰胺基、酰亚胺基、亚胺残基、取代氨基、取代甲硅烷基、取代甲硅烷氧基、取代甲硅烷硫基、取代甲硅烷氨基、氰基、硝基、1 价杂环基、杂芳氧基、杂芳硫基、烷氧羰基、芳氧羰基、芳基烷氧羰基、杂芳氧基羰基及羧基等。该取代基可以是含有乙烯基、乙炔基、丁烯基、丙烯酰基、丙烯酰氧基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰氧基、甲基丙烯酰胺基、乙烯基醚基、乙烯基氨基、硅烷醇基、具有小元环(环丙基、环丁基、环氧基、氧杂环丁基、双烯酮基、环硫基等) 的基团、内酯基、内酰胺基或硅氧烷衍生物的结构的基团等的交联基。

[0229] $m17$ 为 0 时, Ar^2 中的碳原子可与 Ar^4 中的碳原子直接键合, 也可借助 $-0-$ 、 $-S-$ 等 2 价基团键合。

[0230] 作为 Ar^6 、 Ar^7 及 Ar^8 所表示的芳基、1 价杂环基, 与在上述作为取代基说明、举例示出的芳基、1 价杂环基相同。

[0231] Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 所表示的亚芳基是除去 2 个与由芳香族烃构成环(优选为芳香环)的碳原子键合的氢原子后剩下的原子团, 可列举如: 具有苯环的基团、具有稠环的基团、2 个以上独立的苯环或稠环借助单键或 2 价有机基团, 例如亚乙烯基等亚烯基键合而成的基团等。亚芳基的碳原子数通常为 6 ~ 60, 优选为 7 ~ 48。作为亚芳基的具体例子, 可列举出亚苯基、亚联苯基、 $C_1 \sim C_{17}$ 烷氧基亚苯基、 $C_1 \sim C_{17}$ 烷基亚苯基、1-亚萘基、2-亚萘基、1-亚蒽基、2-亚蒽基、9-亚蒽基。上述芳基中的氢原子可以被氟原子取代。作为该氟原子取代芳基, 可列举如四氟亚苯基等。在芳基之中, 优选亚苯基、亚联苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基亚苯基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基亚苯基。

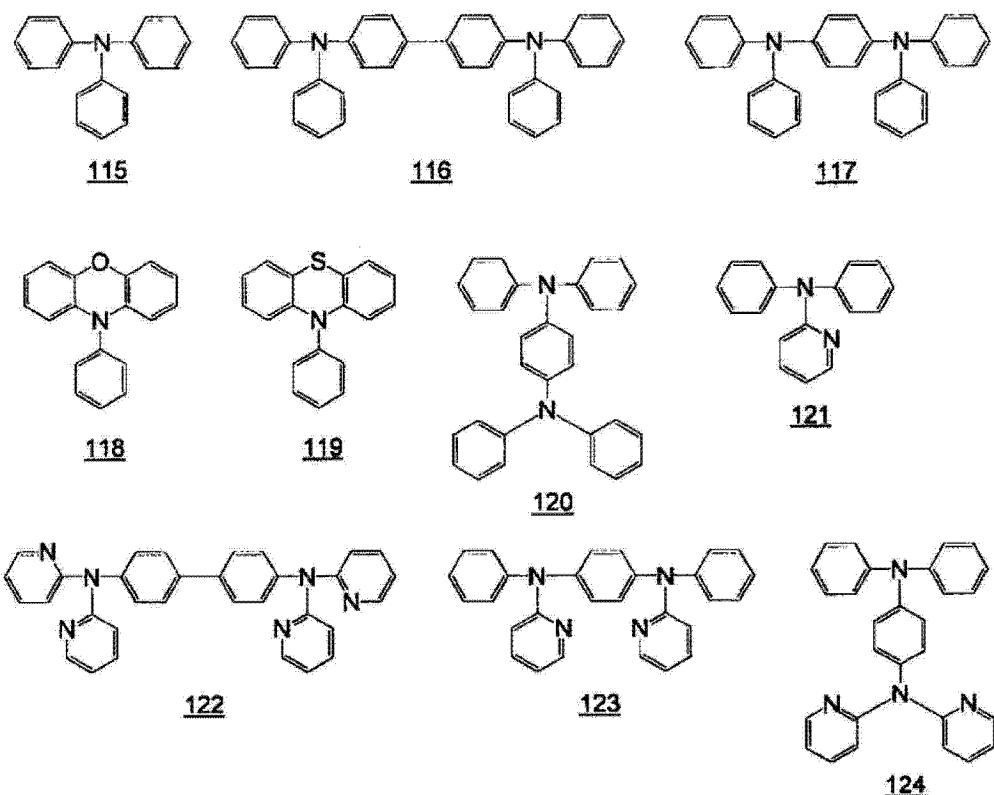
[0232] 作为 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 所表示的 2 价杂环基, 可列举如除去 2 个与由杂环式化合物构成的环的碳原子键合的氢原子后剩下的原子团。此处, 杂环式化合物是指, 在具有环式结构的有机化合物之中, 作为构成环的元素除了碳原子以外, 还含有氧原子、硫原子、氮原子、磷原子、硼原子、硅原子、硒原子、碲原子、砷原子等杂原子的有机化合物。2 价杂环基可以具有取代基。2 价杂环基的碳原子数通常为 4 ~ 60, 优选为 4 ~ 20。此外, 2 价杂环基的碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为这样的 2 价杂环基, 可列举如: 亚噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基亚噻吩基、亚吡咯基、亚呋喃基、亚吡啶基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基亚吡啶基、亚哒嗪基、亚嘧啶基、亚吡嗪基、亚三嗪基、亚吡咯烷基、亚哌啶基、亚喹啉基、亚异喹啉基, 其中, 更优选亚噻吩基、 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基亚噻吩基、亚吡啶基及 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基亚吡啶基。

[0233] 含有 2 价芳香族胺残基作为结构单元的高分子化合物还可具有其他结构单元。作为其他结构单元, 可列举如: 亚苯基、亚芳基等的亚芳基等。

[0234] 作为式(16)所表示的 2 价芳香族胺残基, 可举例示出从下述式 115 ~ 124 所表示的芳香族胺除去 2 个氢原子而成的基团, 从上述高分子化合物对空穴电流的稳定性的观点出发, 优选从式 115、116、117、120 所表示的芳香族胺除去 2 个氢原子而成的基团。

[0235] [化 27]

[0236]



[0237] 在式 115 ~ 124 所表示的芳香族胺可生成 2 价芳香族胺残基的范围内可以具有取代基, 作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基, 存在多个取代基时, 它们可相同或不同。

[0238] 在式(15)中, X' 表示可以具有取代基的亚氨基、可以具有取代基的亚甲硅烷基、可以具有取代基的亚乙烯基或亚乙炔基。作为亚氨基、甲硅烷基或亚乙烯基可以具有的取代基, 可列举如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、3,7-二甲基辛基、月桂基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基; 苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基等碳原子数 6 ~ 30 的芳基等, 存在多个取代基时, 它们可相同或不同。

[0239] 从上述高分子化合物对空气、湿气或热的稳定性的观点出发, X' 优选为亚氨基、亚乙烯基、亚乙炔基。

[0240] 从上述高分子化合物的电子传输性的观点出发, 优选 m_{15} 为 1、 m_{16} 为 0。

[0241] • 结构单元的比例

[0242] 就在本发明的高分子化合物中包含的式(1)所表示的结构单元、式(7)所表示的结构单元、式(10)所表示的结构单元、式(11)所表示的结构单元的总比例而言, 从电致发光元件的发光效率的观点出发, 在除去了末端的结构单元的该高分子化合物中包含的在全部结构单元中, 更优选为 30 ~ 100 摩尔 %。

[0243] • 末端的结构单元

[0244] 此外, 作为本发明的高分子化合物的末端的结构单元(末端基), 可列举如: 氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、

3,7-二甲基辛氧基、月桂氧基、甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、戊硫基、己硫基、环己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基、月桂硫基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、异丙氧基苯基、丁氧基苯基、异丁氧基苯基、仲丁氧基苯基、叔丁氧基苯基、戊氧基苯基、己氧基苯基、环己氧基苯基、庚氧基苯基、辛氧基苯基、2-乙基己氧基苯基、壬氧基苯基、癸氧基苯基、3,7-二甲基辛氧基苯基、月桂氧基苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲基苯基、丙基苯基、均三甲苯基、甲基乙基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、异丁基苯基、叔丁基苯基、戊基苯基、异戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基、甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、丙基氨基、二丙基氨基、异丙基氨基、二异丙基氨基、丁基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基、戊基氨基、己基氨基、环己基氨基、庚基氨基、辛基氨基、2-乙基己基氨基、壬基氨基、癸基氨基、3,7-二甲基辛基氨基、月桂基氨基、环戊基氨基、二环戊基氨基、环己基氨基、二环己基氨基、双三氟甲基氨基、苯基氨基、二苯基氨基、(C₁～C₁₂烷氧基苯基)氨基、二(C₁～C₁₂烷氧基苯基)氨基、二(C₁～C₁₂烷基苯基)氨基、1-萘基氨基、2-萘基氨基、五氟苯基氨基、吡啶基氨基、哒嗪基氨基、嘧啶基氨基、吡嗪基氨基、三嗪基氨基、(苯基-C₁～C₁₂烷基)氨基、(C₁～C₁₂烷氧基苯基-C₁～C₁₂烷基)氨基、(C₁～C₁₂烷基苯基-C₁～C₁₂烷基)氨基、二(C₁～C₁₂烷氧基苯基-C₁～C₁₂烷基)氨基、二(C₁～C₁₂烷基苯基-C₁～C₁₂烷基)氨基、1-萘基-C₁～C₁₂烷基氨基、2-萘基-C₁～C₁₂烷基氨基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、异丙基二甲基甲硅烷基、异丙基二乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基、庚基二甲基甲硅烷基、辛基二甲基甲硅烷基、2-乙基己基二甲基甲硅烷基、壬基二甲基甲硅烷基、癸基二甲基甲硅烷基、3,7-二甲基辛基二甲基甲硅烷基、月桂基二甲基甲硅烷基、(苯基-C₁～C₁₂烷基)甲硅烷基、(C₁～C₁₂烷氧基苯基-C₁～C₁₂烷基)甲硅烷基、(C₁～C₁₂烷基苯基-C₁～C₁₂烷基)甲硅烷基、(1-萘基-C₁～C₁₂烷基)甲硅烷基、(2-萘基-C₁～C₁₂烷基)甲硅烷基、(苯基-C₁～C₁₂烷基)二甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、三(对二甲苯基)甲硅烷基、三苄基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、噻吩基、C₁～C₁₂烷基噻吩基、吡咯基、呋喃基、吡啶基、C₁～C₁₂烷基吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基、异喹啉基、羟基、巯基、氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。存在多个上述末端的结构单元时，它们可相同或不同。

[0245] - 高分子化合物的特性 -

[0246] 高分子化合物是指，聚苯乙烯换算的重均分子量为1×10³以上的化合物。

[0247] 从由本发明的高分子化合物的涂布引起的成膜性的观点出发，该高分子化合物的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为1×10³以上，更优选为2×10³以上，进一步优选为3×10³以上，特别优选为5×10³以上，该重均分子量的上限优选为1×10⁸以下，更优选为1×10⁷以下，该重均分子量的范围优选为1×10³～1×10⁸，更优选为2×10³～1×10⁷，进一步优选为3×10³～1×10⁷，特别优选为5×10³～1×10⁷。另外，从高分子化合物的纯度的观点出发，聚苯乙烯换算的数均分子量优选为1×10³以上，该数均分子量的上限优选为5×10⁷以下，更优选为1×10⁷以下，进一步优选为5×10⁶以下，该数均分子量的范围优选为1×10³～5×10⁷，更优选为1×10³～1×10⁷，进一步优选为1×10³～5×10⁶。另外，从高分子化合物的溶解性的观点出发，聚苯乙烯换算的重均分子量优选为1×10³以上，该重均分

子量的上限优选为 5×10^5 以下, 更优选为 5×10^4 以下, 进一步优选为 3×10^3 以下, 该重均分子量的范围优选为 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$, 更优选为 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$, 进一步优选为 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3$ 。本发明的高分子化合物的聚苯乙烯换算的数均分子量及重均分子量例如可使用凝胶渗透色谱法(GPC)来求出。

[0248] 在本发明中使用的高分子化合物优选为共轭高分子化合物。在本发明中使用的高分子化合物为共轭高分子化合物是指, 该高分子化合物在主链中含有多重键、或者氮原子、氧原子等所具有的非共用电子对隔着1个单键相连的区域。该高分子化合物为共轭高分子化合物时, 从共轭高分子化合物的电子传输性的观点出发, 由{(在多重键、或者氮原子、氧原子等所具有的非共用电子对隔着1个单键相连的区域中包含的主链上的原子的数目)/(主链上的全部原子的数目)} $\times 100\%$ 计算出的比优选为50%以上, 更优选为60%以上, 进一步优选为70%以上, 特别优选为80%以上, 尤其优选为90%以上。

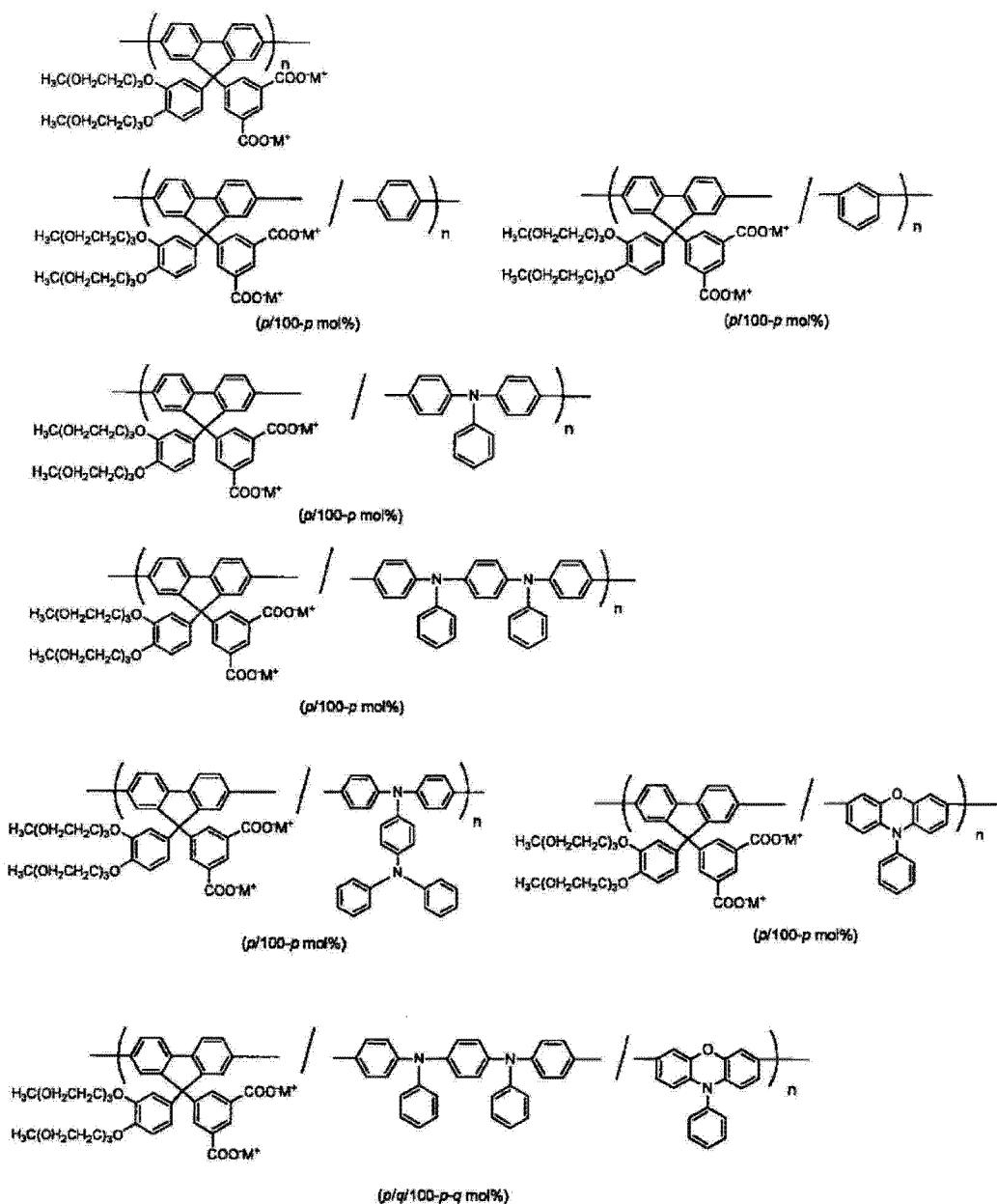
[0249] 从本发明的高分子化合物的吸电子性、空穴接受性的观点出发, 该高分子化合物的最低未占有分子轨道(LUMO)的轨道能量优选为-5.0eV以上, 更优选为-4.5eV以上, LUMO的轨道能量的上限优选为-2.0eV以下, LUMO的轨道能量的范围优选为-5.0eV以上且-2.0eV以下, 更优选为-4.5eV以上且-2.0eV以下。另外, 从同样的观点出发, 该高分子化合物的最高占有分子轨道(HOMO)的轨道能量优选为-6.0eV以上, 更优选为-5.5eV以上, HOMO的轨道能量的上限优选为-3.0eV以下, HOMO的轨道能量的范围优选为-6.0eV以上且-3.0eV以下, 更优选为-5.5eV以上且-3.0eV以下。其中, HOMO的轨道能量比LUMO的轨道能量低。此外, 可通过测定高分子化合物的电离势, 将得到的电离势作为该轨道能量来求出高分子化合物的HOMO的轨道能量。另一方面, 可通过求出HOMO与LUMO的能量差, 将该值与在上述中测定的电离势之和作为该轨道能量来求出高分子化合物的LUMO的轨道能量。在电离势的测定中使用光电子分光装置。另外, 利用紫外·可见·近红外分光光度计测定高分子化合物的吸收光谱, 由其吸收末端求出HOMO与LUMO的能量差。

[0250] 作为上述高分子化合物, 从本发明的高分子化合物的稳定性的观点出发, 优选:包含式(10)所表示的结构单元的高分子化合物、包含选自式(10)所表示的结构单元及从式52~57、66、67、89、91、93、104、105、108、109、115、116、117或120所表示的化合物除去2个氢原子而成的结构单元中的1种以上的结构单元的高分子化合物、包含式(11)所表示的结构单元的高分子化合物、包含选自式(11)所表示的结构单元及从式52~57、66、67、89、91、93、104、105、108、109、115、116、117或120所表示的化合物除去2个氢原子而成的结构单元中的1种以上的结构单元的高分子化合物。

[0251] 作为上述高分子化合物, 可列举如具有下述式所表示的结构单元的高分子化合物。在它们之中, 在具有多个结构被斜线“/”隔开的式所表示的结构单元的高分子化合物中, 左侧的结构单元的比例为p摩尔%, 右侧的结构单元的比例为(100-p)摩尔%, 这些结构单元随机排列。此外, 可进一步包含除了下式所表示的结构单元以外的结构单元, 在此情况下, 也可如下同样地写出来。此外, 在下式中, M表示与上述相同的意思, n表示聚合度, 式中的任意的氢原子在可合成的范围内可以被取代基取代。作为上述取代基, 可列举如与可在上述式(1)上取代的基团相同的基团。

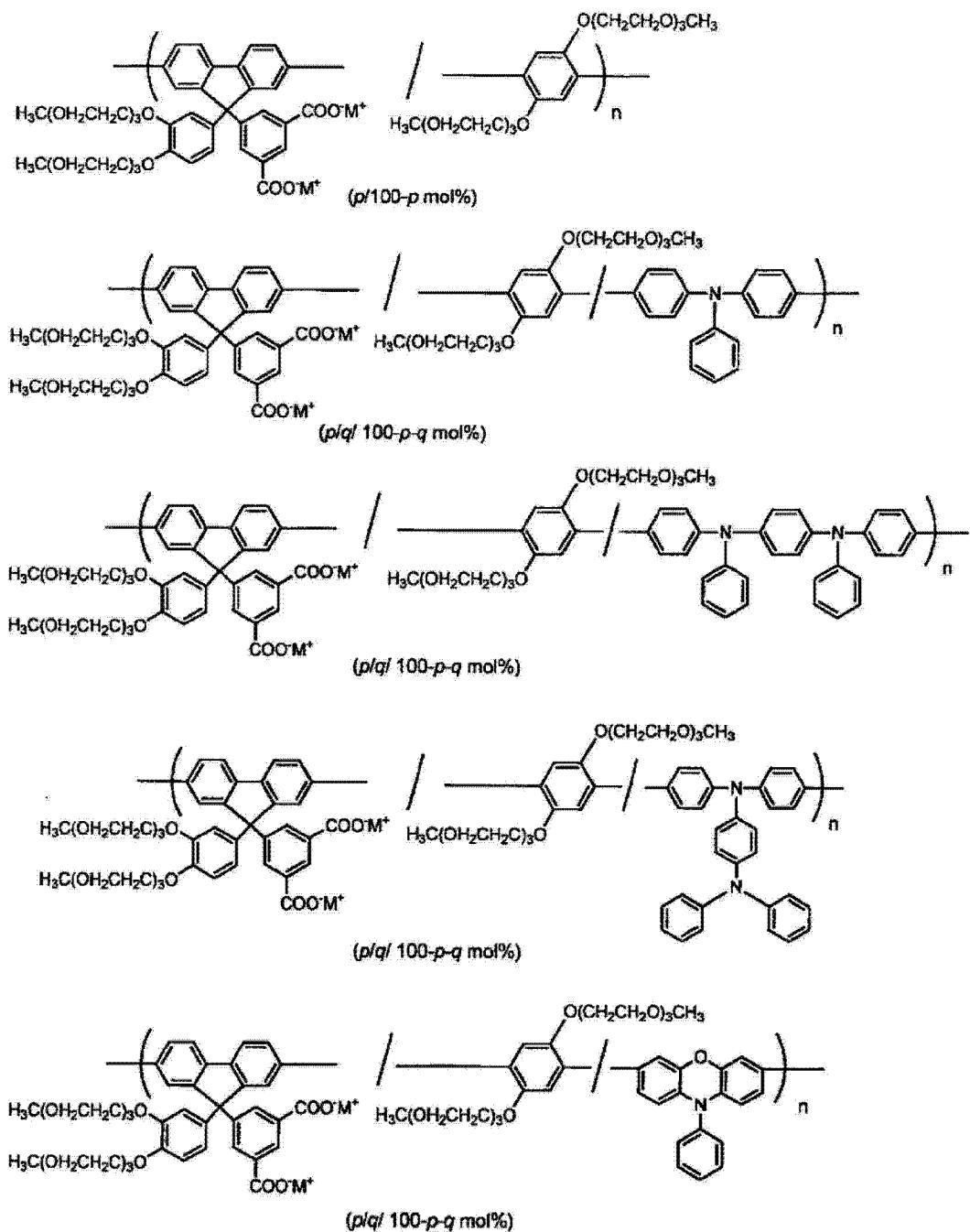
[0252] [化28]

[0253]



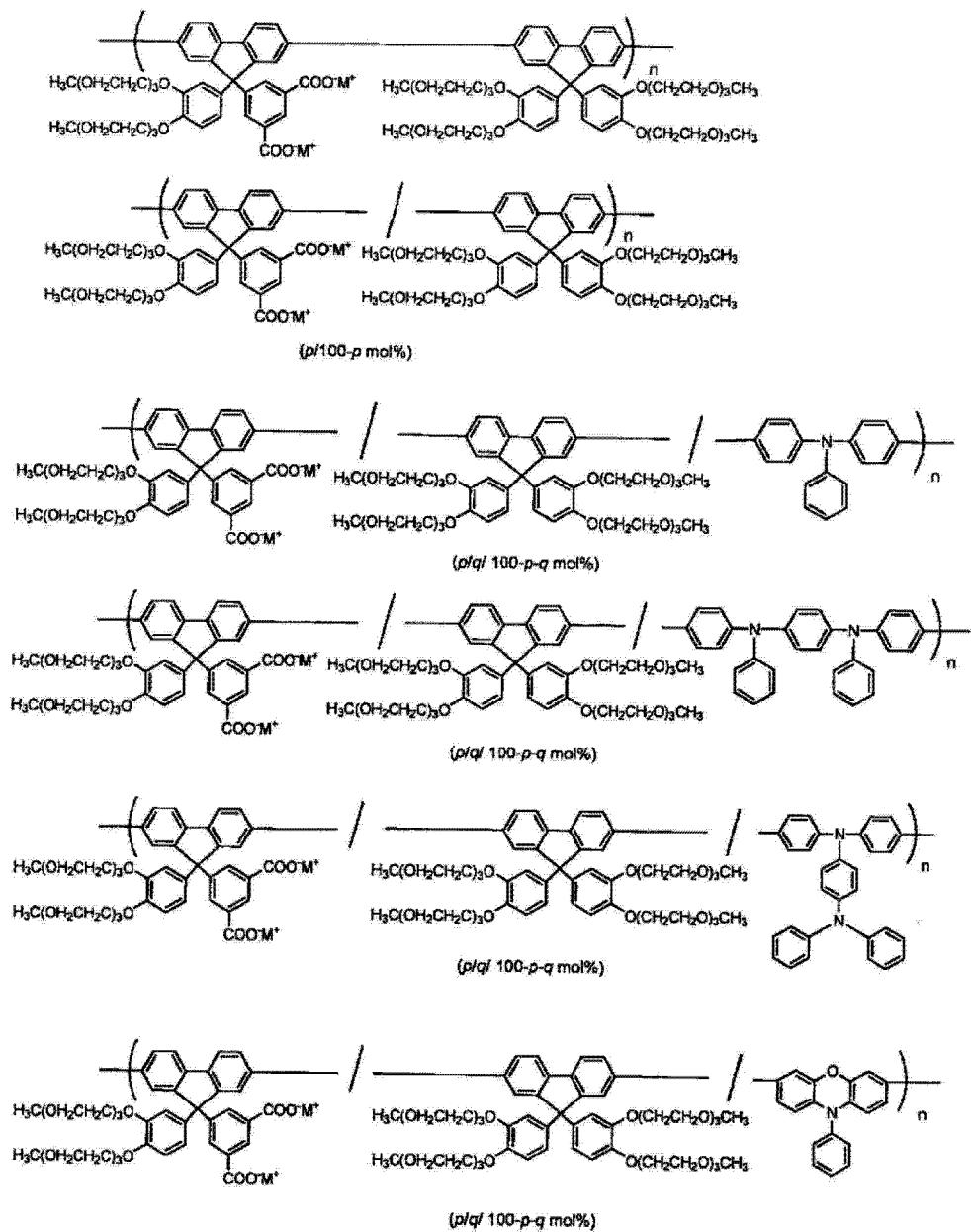
[0254] [化 29]

[0255]



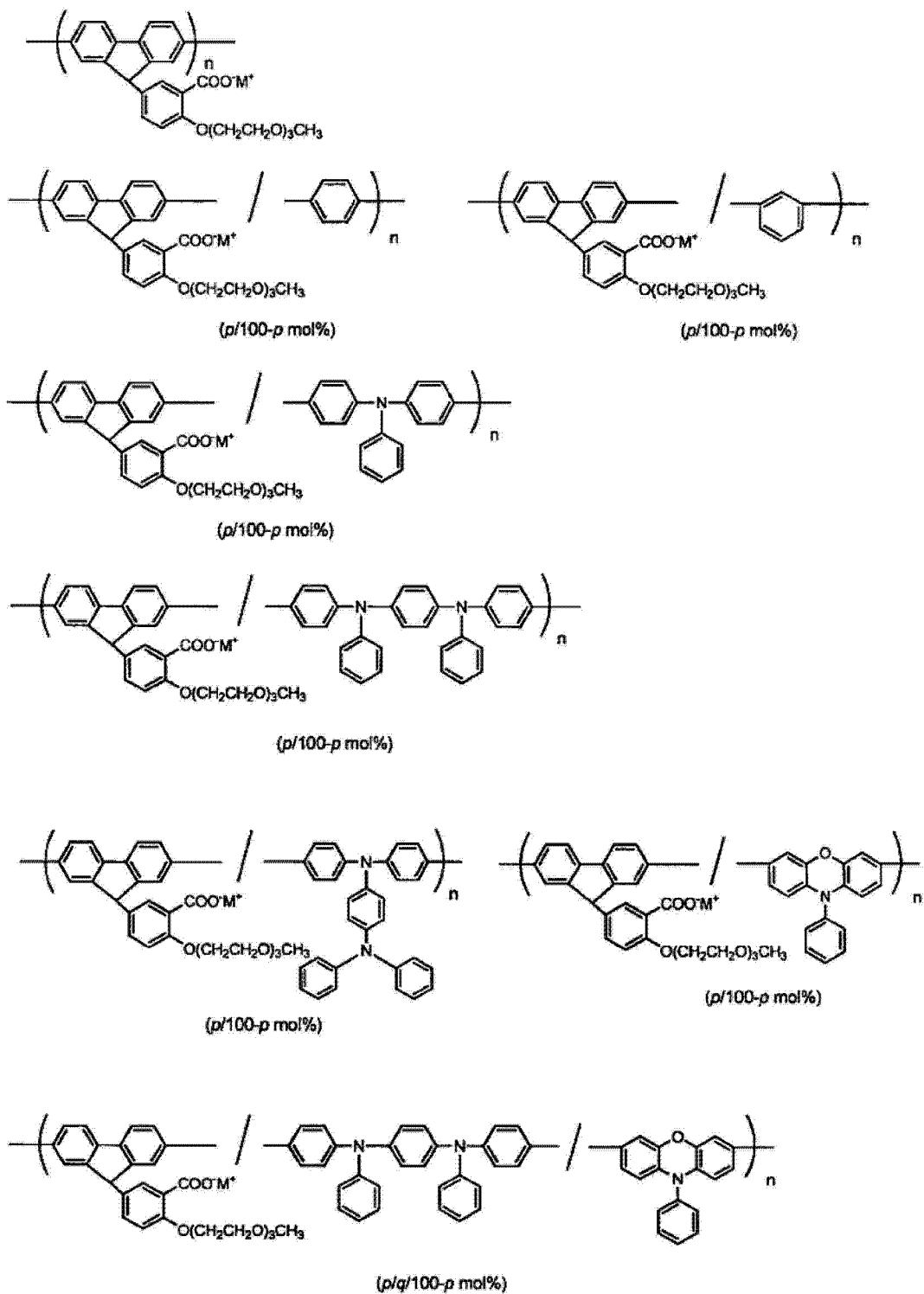
[0256] [化 30]

[0257]



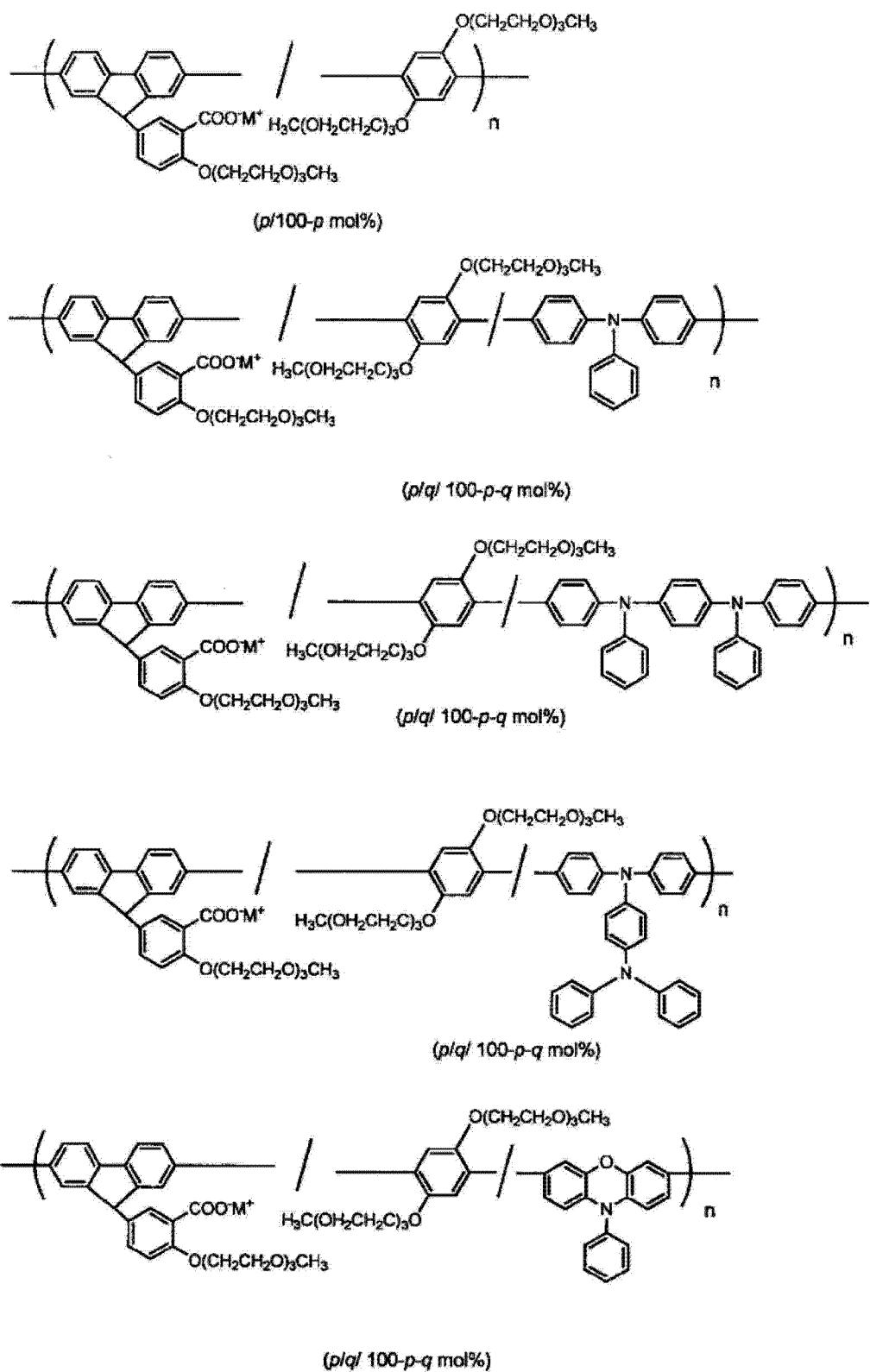
[0258] [化 31]

[0259]



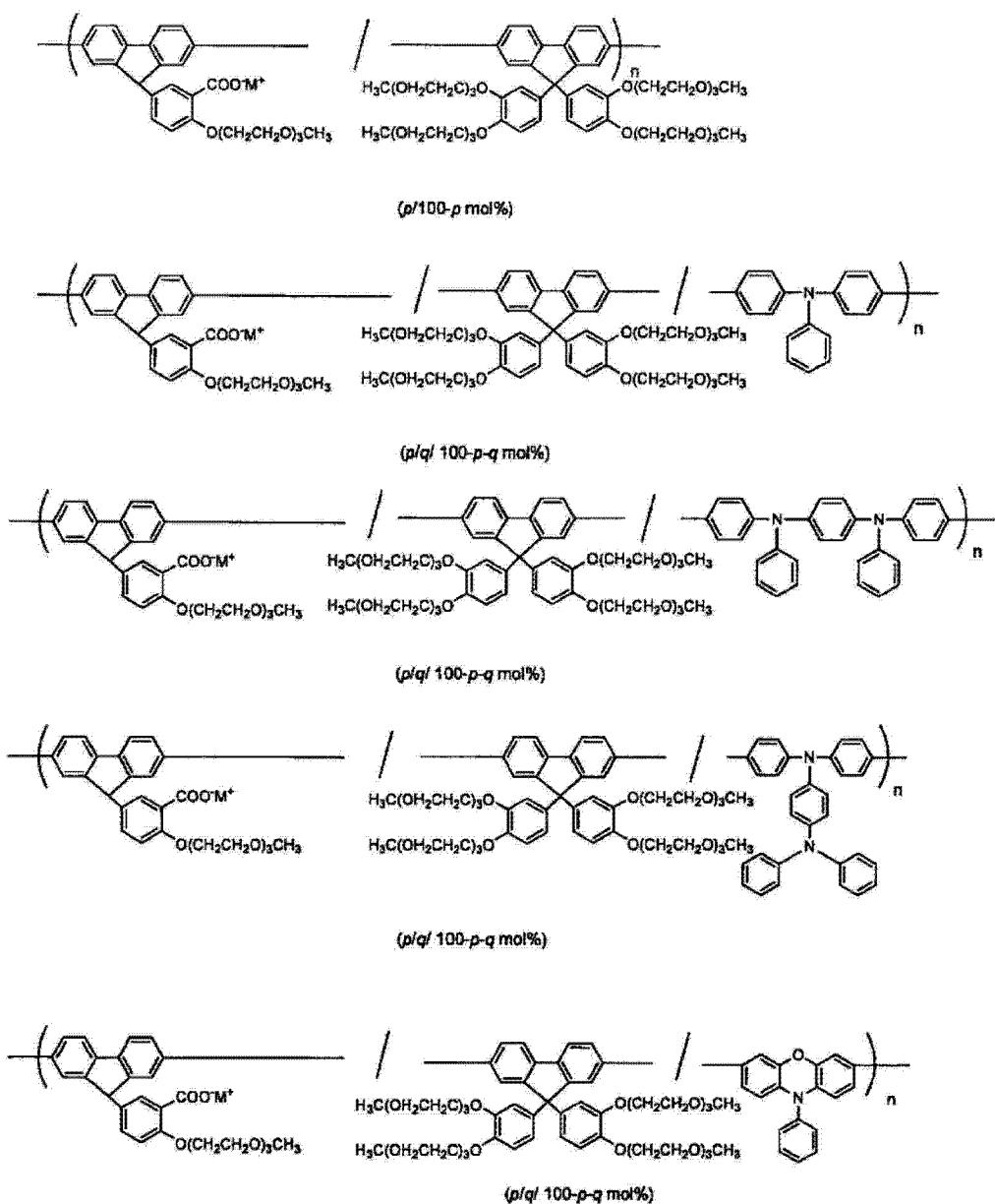
[0260] [化 32]

[0261]



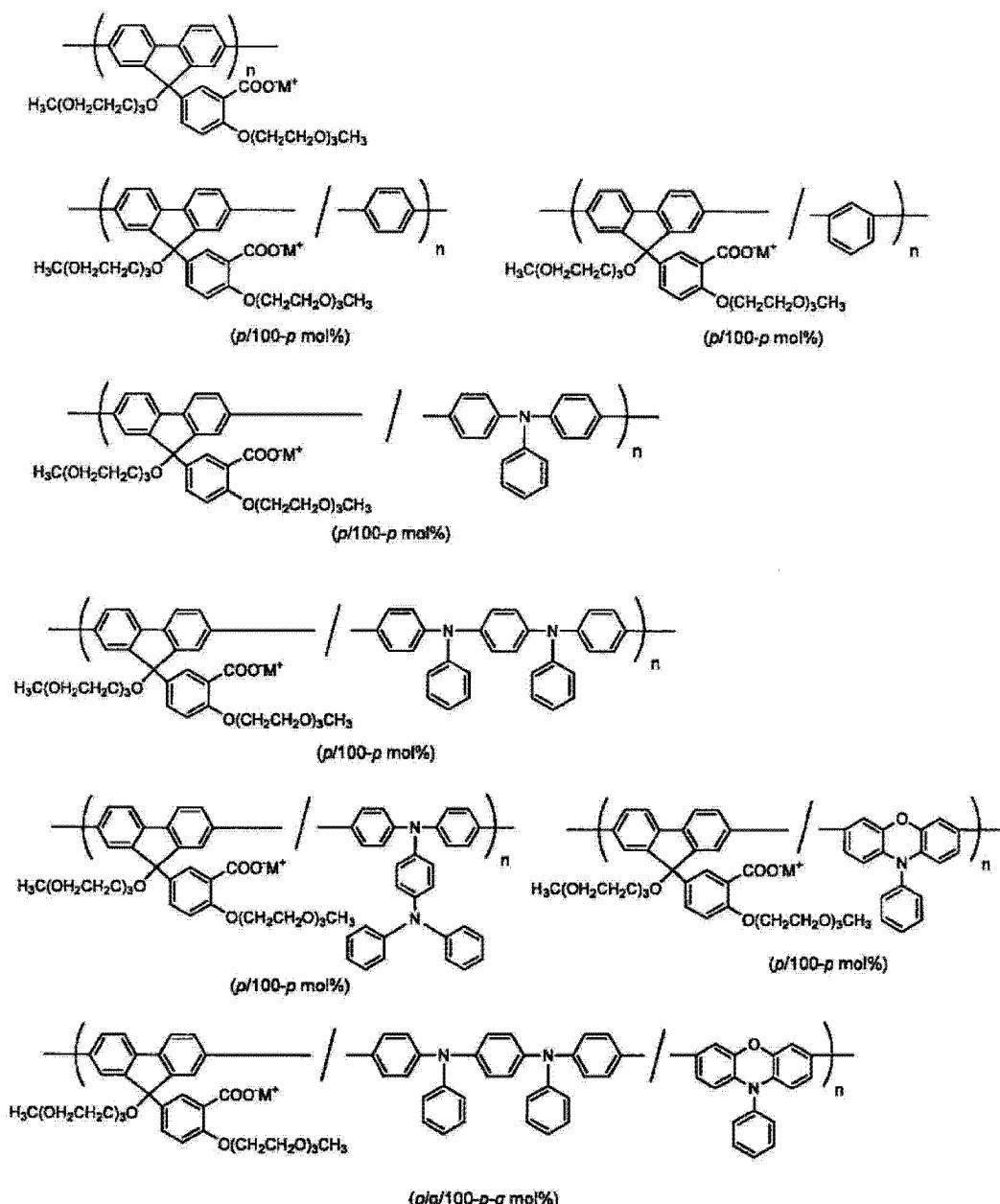
[0262] [化 33]

[0263]



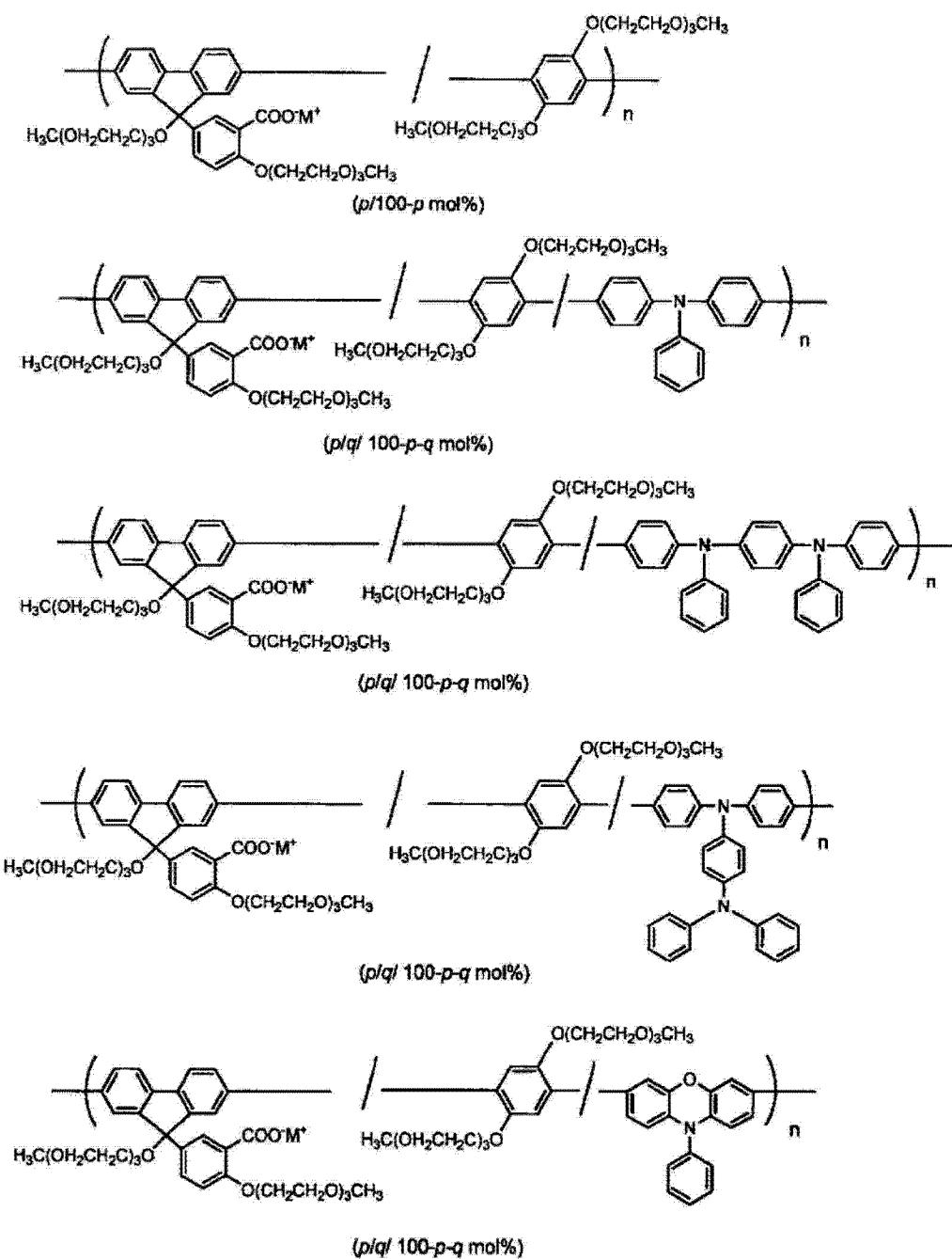
[0264] [化 34]

[0265]



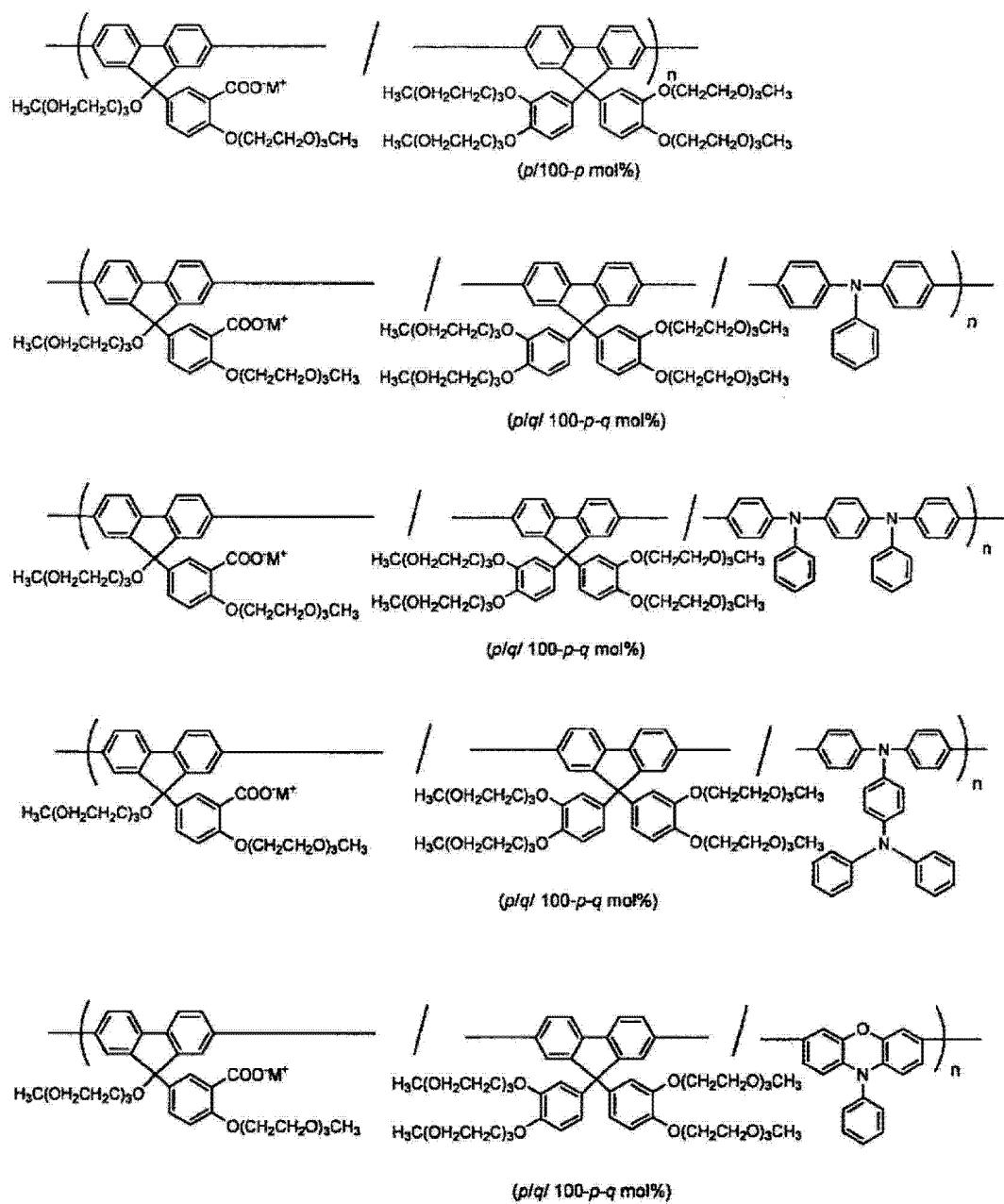
[0266] [化 35]

[0267]



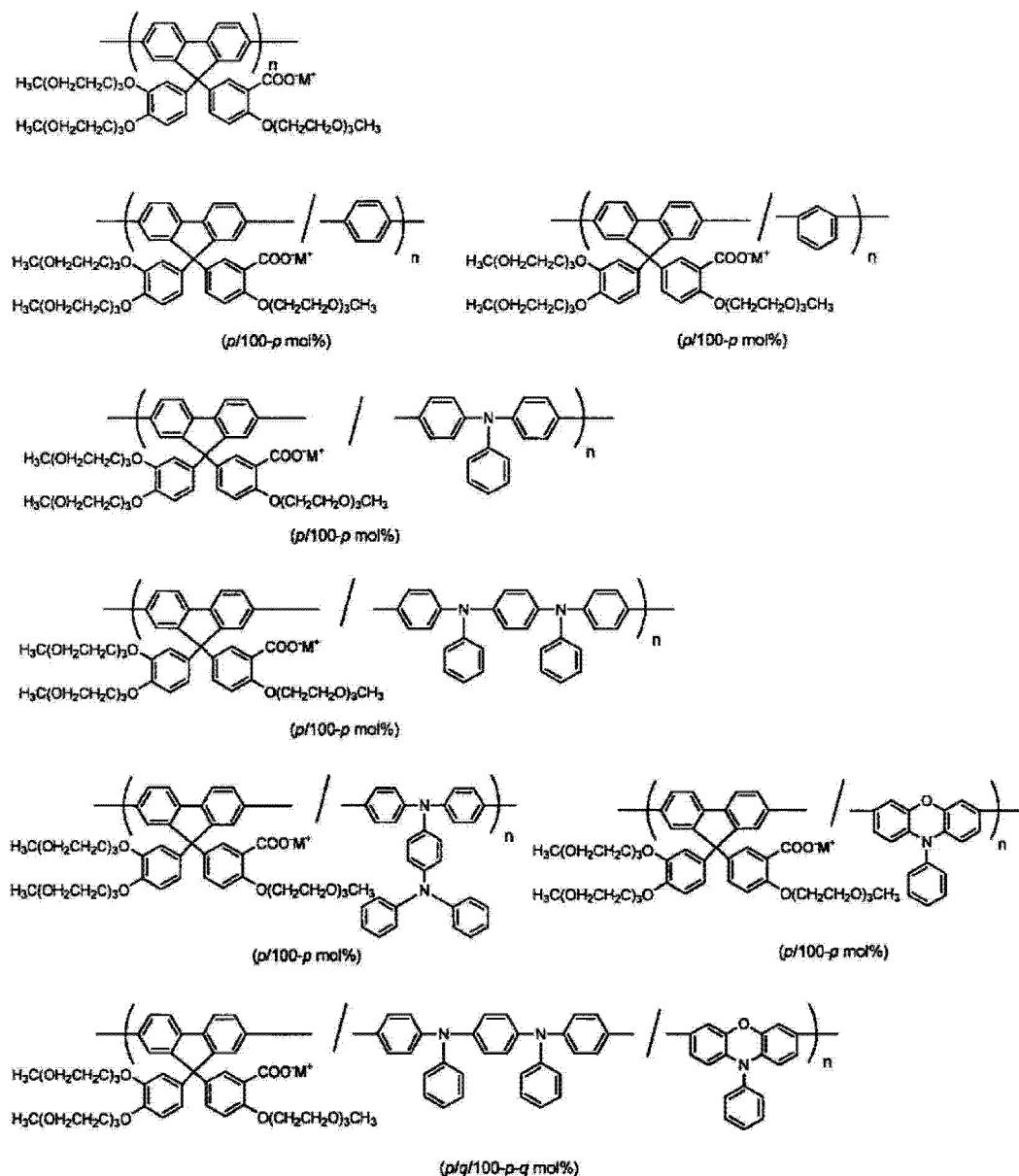
[0268] [化 36]

[0269]



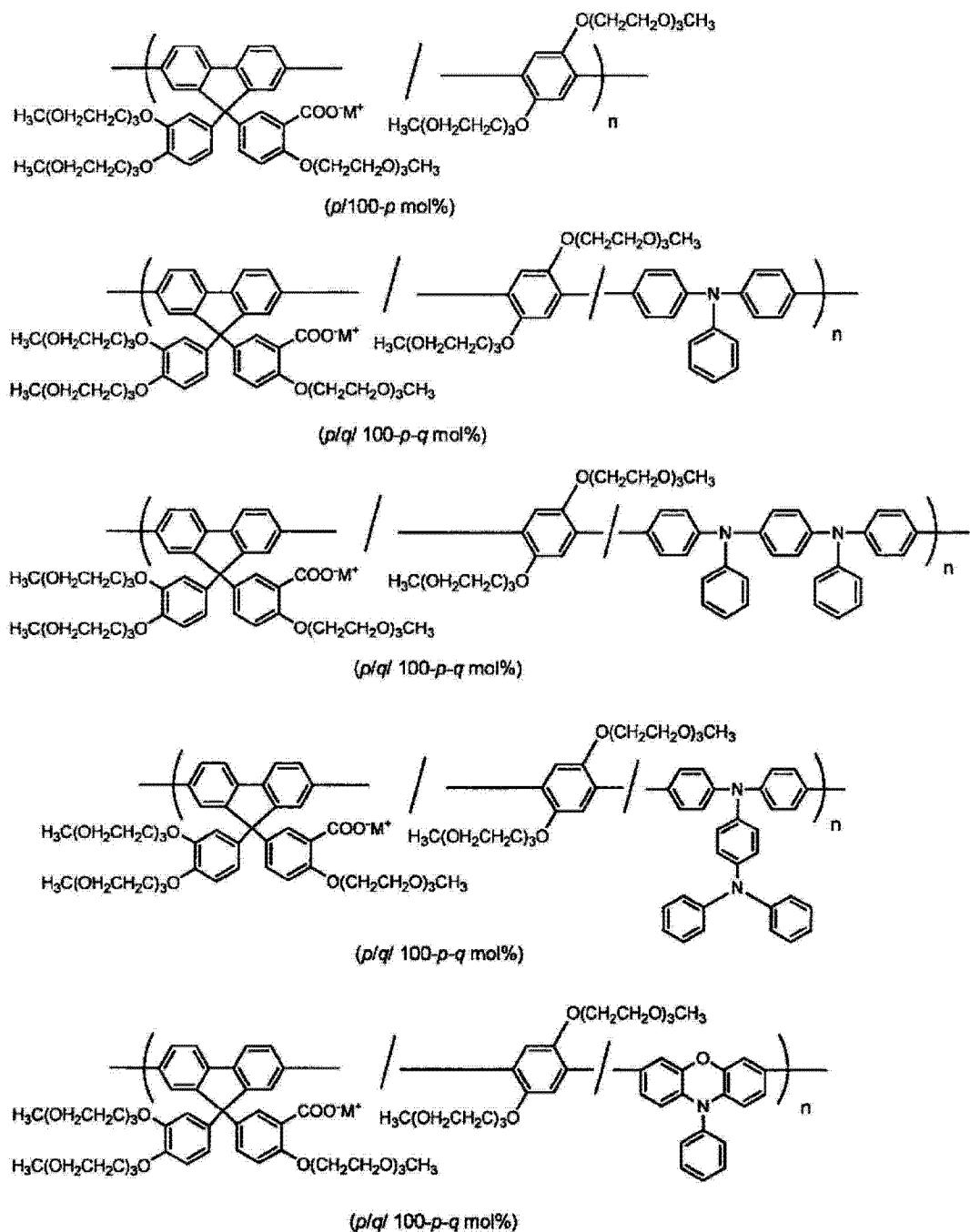
[0270] [化 37]

[0271]



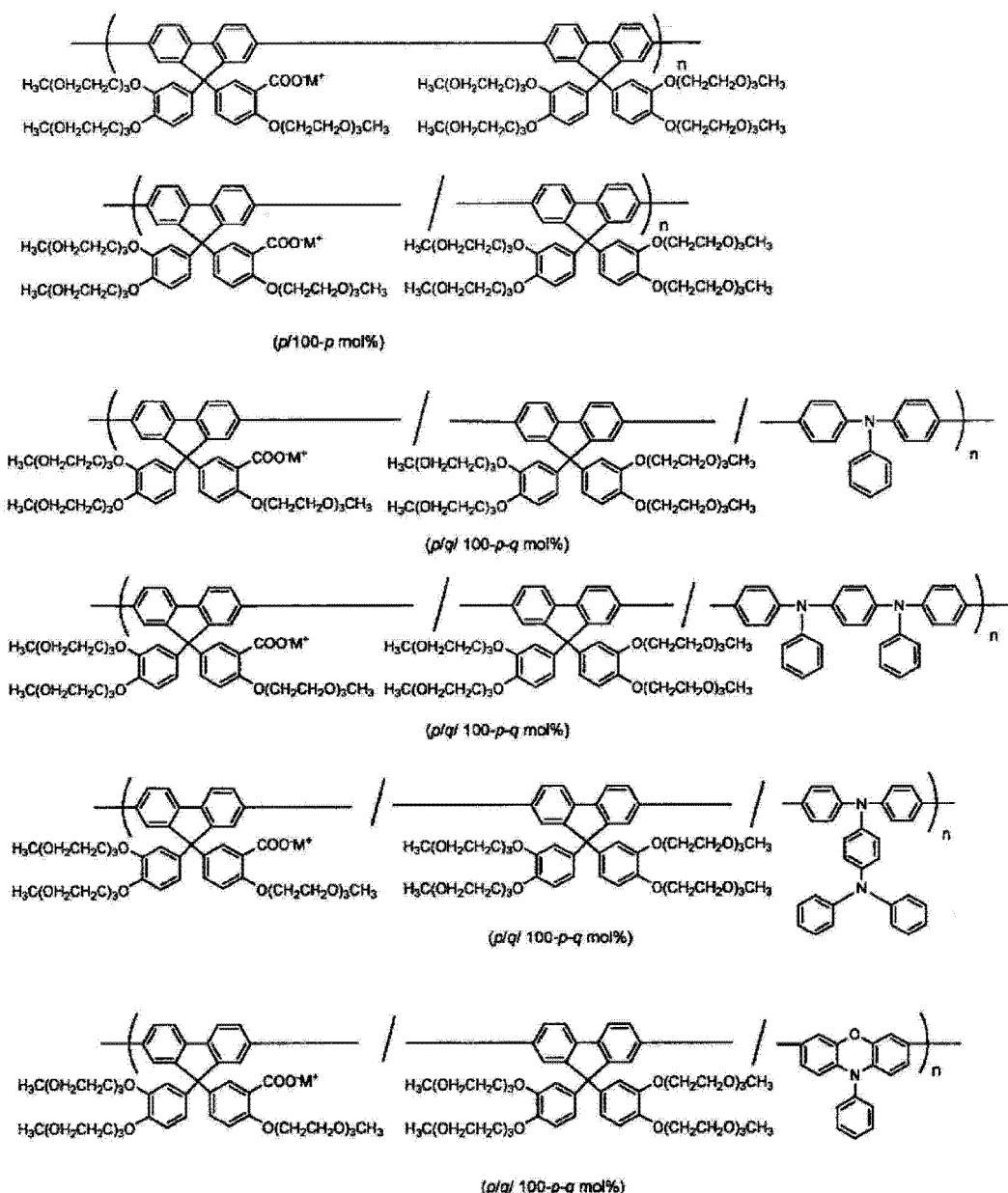
[0272] [化 38]

[0273]



[0274] [化 39]

[0275]

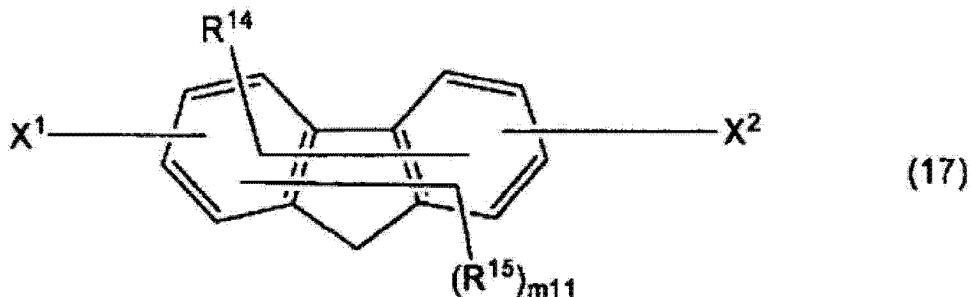


[0276] - 高分子化合物的制备方法 -

[0277] 接下来,对制备本发明的高分子化合物的方法加以说明。作为制备本发明的高分子化合物用的适宜的方法,可列举如:将下述通式(17)所表示的化合物和 / 或式(20)所表示的化合物用作原料,使其聚合的方法(高分子化合物的制备方法1)、在第一工序中合成不含离子性基团的高分子化合物,在第二工序中由该高分子化合物合成含离子性基团的高分子化合物的方法(高分子化合物的制备方法2)。此外,就成为本发明的高分子化合物的原料的式(17)所表示的化合物和 / 或式(20)所表示的化合物而言,可根据需要制备其来使用。

[0278] [化 40]

[0279]



[0280] (在式(17)中, R^{14} 表示上述式(2)所表示的基团、上述式(3)所表示的基团、上述式(18)所表示的基团或上述式(20)所表示的基团, R^{15} 表示所述式(4)所表示的基团, m_{11} 表示 0 以上的整数, X^1 及 X^2 分别独立地表示参与缩聚的基团。有多个 R^{15} 时其可相同或不同。式(17)中的氢原子可以被除了 R^{14} 、 R^{15} 以外的取代基取代。)

[0281] [化 41]

[0282] $-R^{16}-\{(Q^4)_{n_4}-Y^4\}_{m_{12}}$ (18)

[0283] (在式(18)中, R^{16} 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_{12})$ 价的有机基团, Q^4 表示 2 价的有机基团, Y^4 表示 $-CO_2R^x$ 、 $-SO_3R^x$ 、 $-SO_2R^x$ 、 $-PO_3(R^x)_2$ 或 $-B(R^x)_2$, n_4 表示 0 以上的整数, R^x 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, m_{12} 表示 1 以上的整数。其中, R^{16} 为单键时, m_{12} 表示 1。分别存在多个 Q^4 、 Y^4 、 n_4 、 R^x 时, 它们可相同或不同。)

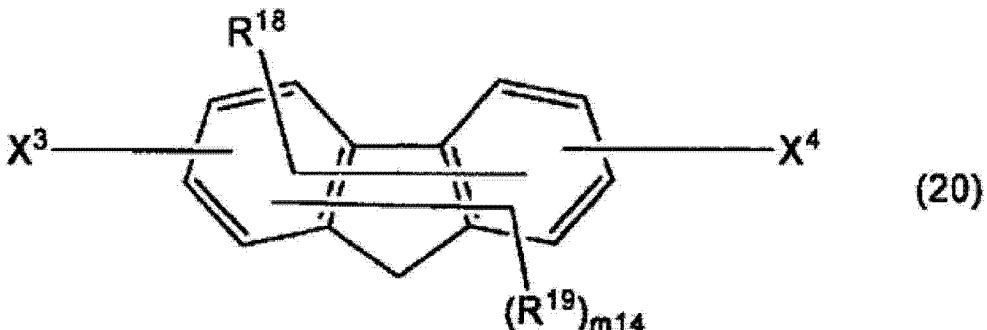
[0284] [化 42]

[0285] $-R^{17}-\{(Q^5)_{n_5}-Y^5\}_{m_{13}}$ (19)

[0286] (在式(19)中, R^{17} 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m_{13})$ 价的有机基团, Q^5 表示 2 价的有机基团, Y^5 表示卤代烷基、卤原子、 $-N(R^{\delta})_2$ 、 $-P(R^{\delta})_2$ 、 $-SR^{\delta}$, n_5 表示 0 以上的整数, R^{δ} 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基, m_{13} 表示 1 以上的整数。其中, R^{17} 为单键时, m_{13} 表示 1。分别存在多个 Q^5 、 Y^5 、 n_5 、 R^{δ} 时, 它们可相同或不同。)

[0287] [化 43]

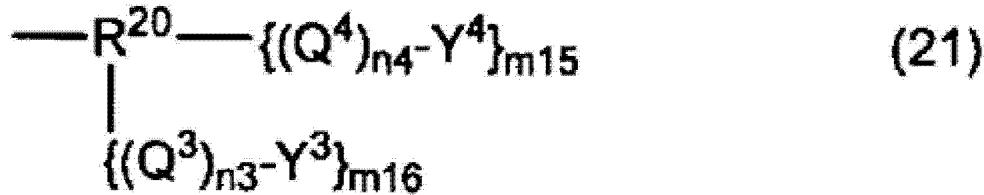
[0288]



[0289] (在式(20)中, R^{18} 表示上述式(8)所表示的基团、上述式(9)所表示的基团、式(21)所表示的基团或式(22)所表示的基团, R^{19} 表示所述式(4)所表示的基团, m_{14} 表示 0 以上的整数, X^3 及 X^4 分别独立地表示参与缩聚的基团。有多个 R^{19} 时其可相同或不同。式(20)中的氢原子可以被除了 R^{18} 、 R^{19} 以外的取代基取代。)

[0290] [化 44]

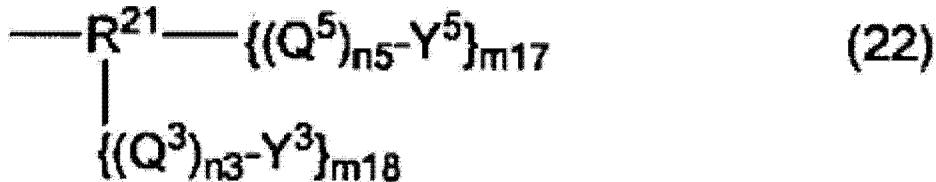
[0291]



[0292] (在式(21)中, R^{20} 表示可以具有取代基的 $(1+m15+m16)$ 价的有机基团, Q^4 、 $n4$ 、 Y^4 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 表示与上述相同的意思, $m15$ 及 $m16$ 分别独立地表示 1 以上的整数, 分别存在多个 Q^4 、 $n4$ 、 Y^4 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 时, 它们可相同或不同。)

[0293] [化 45]

[0294]



[0295] (在式(22)中, R^{21} 表示可以具有取代基的 $(1+m17+m18)$ 价的有机基团, Q^5 、 $n5$ 、 Y^5 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 表示与上述相同的意思, $m15$ 及 $m16$ 分别独立地表示 1 以上的整数, 分别存在多个 Q^5 、 $n5$ 、 Y^5 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 时, 它们可相同或不同。)

[0296] - 式(17)所表示的化合物 -

[0297] 在式(17)中, R^{14} 表示上述式(2)所表示的基团、上述式(3)所表示的基团、上述式(18)所表示的基团或上述式(20)所表示的基团, R^{15} 表示上述式(4)所表示的基团。 $m11$ 表示 0 以上的整数, X^1 及 X^2 分别独立地表示参与缩聚的基团。 $m11$ 优选为 0 ~ 3, 更优选为 0 ~ 2。作为除了 R^{14} 、 R^{15} 以外的取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时, 它们可相同或不同。

[0298] - 式(18)所表示的基团 -

[0299] 在式(18)中, R^{16} 表示单键或可以具有取代基的 $(1+m12)$ 价的有机基团。式(18)所表示的基团为一价的基团。

[0300] 在式(18)中, 作为 R^3 所表示的可以具有取代基的 $(1+m12)$ 价的有机基团, 可列举如: 从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基除去 $m12$ 个氢原子而成的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基除去 $m12$ 个氢原子而成的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基除去 $m12$ 个氢原子而成的基团; 从具有含有碳原子的取代基的氨基除去 $m12$ 个氢原子而成的基团; 从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去 $m12$ 个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发, 优选

从烷基除去 m_{12} 个氢原子而成的基团、从芳基除去 m_{12} 个氢原子而成的基团、从烷氧基除去 m_{12} 个氢原子而成的基团。

[0301] 作为上述取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时, 它们可相同或不同。

[0302] 在式(18)中, m_{12} 表示 1 以上的整数。其中, R^{16} 为单键时, m_{12} 表示 1。从合成的容易程度的观点出发, m_{12} 优选为 1 ~ 4, 更优选为 1 ~ 3。

[0303] 在式(18)中, 作为 Q^4 所表示的 2 价有机基团, 可列举如: 亚甲基、亚乙基、1, 2- 亚丙基、1, 3- 亚丙基、1, 2- 亚丁基、1, 3- 亚丁基、1, 4- 亚丁基、1, 5- 亚戊基、1, 6- 亚己基、1, 9- 亚壬基、1, 12- 亚十二烷基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的 2 价链状饱和烃基; 包含亚乙烯基、亚丙烯基、3- 亚丁烯基、2- 亚丁烯基、2- 亚戊烯基、2- 亚己烯基、2- 亚壬烯基、2- 亚十二烯基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 2 ~ 50 的亚烯基及亚乙炔基的可以具有取代基的碳原子数 2 ~ 50 的 2 价链状不饱和烃基; 环亚丙基、环亚丁基、环亚戊基、环亚己烯基、环亚壬基、环亚十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 3 ~ 50 的 2 价环状饱和烃基; 1, 3- 亚苯基、1, 4- 亚苯基、1, 4- 亚萘基、1, 5- 亚萘基、2, 6- 亚萘基、联苯基-4, 4'-二基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的亚芳基; 亚甲氧基、亚乙氧基、亚丙氧基、亚丁氧基、亚戊氧基、亚己氧基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚烷氧基(即, 式: $-R^d-O-$ (式中, R^d 为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的亚烷基) 所表示的 2 价有机基团); 具有含有碳原子的取代基的亚氨基; 具有含有碳原子的取代基的亚甲硅烷基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从合成的容易程度的观点出发, 优选 2 价的链状饱和烃基、亚芳基、亚烷氧基。

[0304] 作为上述 Q^4 所表示的 2 价有机基团的例子而列举出的基团可以具有取代基, 作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。

[0305] 在式(18)中, Y^4 表示 $-CO_2R^x$ 、 $-SO_3R^x$ 、 $-SO_2R^x$ 、 $-PO_3(R^x)_2$ 或 $-B(R^x)_2$ 。 R^x 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。作为该取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时, 它们可相同或不同。作为 R^x , 可列举如: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基; 苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒽基、2- 蒽基、9- 蒽基等碳原子数 6 ~ 30 的芳基等。

[0306] 在式(18)中, n_4 表示 0 以上的整数, 从原料单体的合成的观点出发, 优选为 0 至 8 的整数, 更优选为 0 至 2 的整数。

[0307] - 式(19)所表示的基团 -

[0308] 在式(19)中, R^{17} 表示单键或可以具有取代基的(1+ m_{13}) 价的有机基团。式(19)

所表示的基团为一价的基团。

[0309] 在式(19)中,作为 R^{17} 所表示的可以具有取代基的($1+m13$)价的有机基团,可列举如:从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基除去 $m13$ 个氢原子而成的基团;从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $6 \sim 30$ 的芳基除去 $m13$ 个氢原子而成的基团;从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的烷氧基除去 $m13$ 个氢原子而成的基团;从具有含有碳原子的取代基的氨基除去 $m13$ 个氢原子而成的基团;从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去 $m13$ 个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发,优选从烷基除去 $m13$ 个氢原子而成的基团、从芳基除去 $m13$ 个氢原子而成的基团、从烷氧基除去 $m13$ 个氢原子而成的基团。

[0310] 作为上述取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时,它们可相同或不同。

[0311] 在式(19)中, $m13$ 表示1以上的整数。其中, R^{17} 为单键时, $m13$ 表示1。从合成的容易程度的观点出发, $m13$ 优选为 $1 \sim 4$,更优选为 $1 \sim 3$ 。

[0312] 在式(19)中,作为 Q^5 所表示的2价有机基团,可列举如:亚甲基、亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,9-亚壬基、1,12-亚十二烷基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的2价链状饱和烃基;包含亚乙烯基、亚丙烯基、3-亚丁烯基、2-亚丁烯基、2-亚戊烯基、2-亚己烯基、2-亚壬烯基、2-亚十二烯基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $2 \sim 50$ 的亚烯基及亚乙炔基的可以具有取代基的碳原子数 $2 \sim 50$ 的2价链状不饱和烃基;环亚丙基、环亚丁基、环亚戊基、环亚己基、环亚壬基、环亚十二烷基、亚降冰片基、亚金刚烷基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $3 \sim 50$ 的2价环状饱和烃基;1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基、2,6-亚萘基、联苯基-4,4'-二基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $6 \sim 50$ 的亚芳基;亚甲氧基、亚乙氧基、亚丙氧基、亚丁氧基、亚戊氧基、亚己氧基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的亚烷氧基(即,式: $-R^d-O-$ (式中, R^d 为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、这些基团之中的至少1个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的亚烷基)所表示的2价有机基团);具有含有碳原子的取代基的亚氨基;具有含有碳原子的取代基的亚甲硅烷基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从合成的容易程度的观点出发,优选2价的链状饱和烃基、亚芳基、亚烷氧基。

[0313] 作为上述 Q^5 所表示的2价有机基团的例子而列举出的基团可以具有取代基,作为

该取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时,它们可相同或不同。

[0314] 在式(19)中, Y^5 表示卤代烷基、卤原子、 $-N(R^8)_2$ 、 $-P(R^8)_2$ 、 $-SR^8$ 。 R^8 表示氢原子、可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 30 的烷基或可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 50 的芳基。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。作为该取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个取代基时,它们可相同或不同。作为 R^8 ,可列举如:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基;苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基等碳原子数 6 ~ 30 的芳基等。卤代烷基中的烷基与上述烷基相同。关于卤代烷基中的卤代的卤原子,其与上述卤原子相同。作为卤代烷基,可列举如:卤代甲基、卤代乙基、卤代丙基、卤代丁基等。

[0315] 在式(19)中, n_5 表示 0 以上的整数,从原料单体的合成的观点出发,优选为 0 至 8 的整数,更优选为 0 至 2 的整数。

[0316] - 式(20)所表示的化合物 -

[0317] 在式(20)中, R^{18} 表示上述式(8)所表示的基团、上述式(9)所表示的基团、上述式(21)所表示的基团或上述式(22)所表示的基团, R^{19} 表示所述式(4)所表示的基团。 m_{14} 表示 0 以上的整数, X^3 及 X^4 分别独立地表示参与缩聚的基团。 m_{14} 优选为 1 ~ 4,更优选为 1 ~ 3。作为 R^{18} 、 R^{19} 以外的取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时,它们可相同或不同。

[0318] - 式(21)所表示的基团 -

[0319] 在式(21)中, R^{20} 表示可以具有取代基的 $(1+m_{15}+m_{16})$ 价的有机基团。式(21)所表示的基团为一价的基团。

[0320] 在式(21)中,作为 R^{20} 所表示的可以具有取代基的 $(1+m_{15}+m_{16})$ 价的有机基团,可列举如:从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 20 的烷基除去 $(m_{15}+m_{16})$ 个氢原子而成的基团;从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 6 ~ 30 的芳基除去 $(m_{15}+m_{16})$ 个氢原子而成的基团;从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 1 ~ 50 的烷氧基除去 $(m_{15}+m_{16})$ 个氢原子而成的基团;从具有含有碳原子的取代基的氨基除去 $(m_{15}+m_{16})$ 个氢原子而成的基团;从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去 $(m_{15}+m_{16})$ 个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发,优选从烷基除去 $(m_{15}+m_{16})$ 个氢原子而成的基团、从芳基除去 $(m_{15}+m_{16})$ 个氢原子而成的基团、从烷氧基除去 $(m_{15}+m_{16})$ 个氢原子而成的基团。

[0321] 作为上述取代基,可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时,它们可相同或不同。

[0322] 在式(21)中, m_{15} 、 m_{16} 分别独立地表示 1 以上的整数(例如,分别为 1、2、3)。

[0323] 在式(21)中, Q^4 、 $n4$ 、 Y^4 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 表示与上述相同的意思, 分别存在多个 Q^4 、 $n4$ 、 Y^4 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 时, 它们可相同或不同。

[0324] - 式(22)所表示的基团 -

[0325] 在式(22)中, R^{21} 表示可以具有取代基的 $(1+m17+m18)$ 价的有机基团。式(22)所表示的基团为一价的基团。

[0326] 在式(22)中, 作为 R^{21} 所表示的可以具有取代基的 $(1+m17+m18)$ 价的有机基团, 可列举如: 从甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、月桂基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 20$ 的烷基除去 $(m17+m18)$ 个氢原子而成的基团; 从苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $6 \sim 30$ 的芳基除去 $(m17+m18)$ 个氢原子而成的基团; 从甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、壬氧基、十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环壬氧基、环十二烷氧基、降冰片氧基、金刚烷氧基、这些基团之中的至少 1 个氢原子被取代基取代而成的基团等的可以具有取代基的碳原子数 $1 \sim 50$ 的烷氧基除去 $(m17+m18)$ 个氢原子而成的基团; 从具有含有碳原子的取代基的氨基除去 $(m17+m18)$ 个氢原子而成的基团; 从具有含有碳原子的取代基的甲硅烷基除去 $(m17+m18)$ 个氢原子而成的基团。但该取代基的碳原子数不包含在上述碳原子数中。从原料单体的合成的容易程度的观点出发, 优选从烷基除去 $(m17+m18)$ 个氢原子而成的基团、从芳基除去 $(m17+m18)$ 个氢原子而成的基团、从烷氧基除去 $(m17+m18)$ 个氢原子而成的基团。

[0327] 作为上述取代基, 可列举如与在涉及上述式(1)的说明中举例示出的取代基相同的取代基。存在多个上述取代基时, 它们可相同或不同。

[0328] 在式(22)中, $m17$ 、 $m18$ 表示 1 以上的整数(例如, 分别为 1、2、3)。

[0329] 在式(22)中, Q^5 、 $n5$ 、 Y^5 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 表示与上述相同的意思, 分别存在多个 Q^5 、 $n5$ 、 Y^5 、 Q^3 、 $n3$ 、 Y^3 时, 它们可相同或不同。

[0330] 另外, 在本发明的高分子化合物中含有选自上述式(1)所表示的结构单元、上述式(7)所表示的结构单元、上述式(10)所表示的结构单元及上述式(11)所表示的结构单元中的 1 种以上的结构单元的同时, 还含有除了上述式(1)所表示的结构单元、上述式(7)所表示的结构单元、上述式(10)所表示的结构单元及上述式(11)所表示的结构单元以外的结构单元时, 除了上述式(17)、(20)所表示的化合物以外, 通过使式(23)所表示的化合物缩聚, 可制备进一步具有 $-A_a-$ 所表示的结构单元的高分子化合物。

[0331] $X^5-A_a-X^6$ (23)

[0332] (式(23)中, A_a 表示上述 Ar^1 所表示的可以具有取代基的 2 价芳香族基或可以具有取代基的 2 价芳香族胺残基, X^5 及 X^6 分别独立地表示参与缩聚的基团。)

[0333] 作为参与 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 及 X^6 所表示的缩聚的基团, 可列举如: 氢原子、卤原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基、芳基烷基磺酸酯基、硼酸酯残基、锍甲基、𬭸甲基、膦酸酯甲基、一卤代甲基、 $-B(OH)_2$ 、甲酰基、氰基、乙烯基等。

[0334] 作为可选择作为参与缩聚的基团的卤原子, 可列举如: 氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0335] 作为可选择作为上述参与缩聚的基团的烷基磺酸酯基, 可举例示出甲磺酸酯基、

乙烷磺酸酯基、三氟甲磺酸酯基。

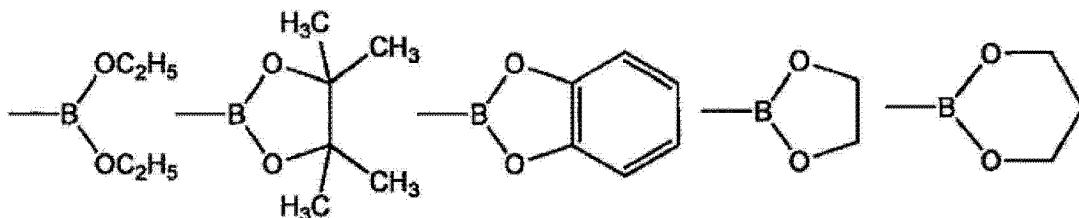
[0336] 作为可选择作为上述参与缩聚的基团的芳基磺酸酯基, 可举例示出苯磺酸酯基、对甲苯磺酸酯基。

[0337] 作为可选择作为上述参与缩聚的基团的芳基烷基磺酸酯基, 可举例示出苄基磺酸酯基。

[0338] 作为可选择作为上述参与缩聚的基团的硼酸酯残基, 可举例示出下述式所表示的基团。

[0339] [化 46]

[0340]



[0341] 作为可选择作为上述参与缩聚的基团的锍甲基, 可举例示出下述式所表示的基团:

[0342] $-\text{CH}_2\text{S}^+\text{Me}_2\text{E}^-$ 或 $-\text{CH}_2\text{S}^+\text{Ph}_2\text{E}^-$ 。

[0343] (式中, E 表示卤原子。Ph 表示苯基, 下同。)

[0344] 作为可选择作为上述参与缩聚的基团的𬭸甲基, 可举例示出下述式所表示的基团:

[0345] $-\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{E}^-$ 。

[0346] (式中, E 表示与上述相同的意思。)

[0347] 作为可选择作为上述参与缩聚的基团的膦酸酯甲基, 可举例示出下述式所表示的基团:

[0348] $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OR}^j)_2$

[0349] (式中, R_j 表示烷基、芳基或芳烷基。)

[0350] 作为可选择作为上述参与缩聚的基团的一卤代甲基, 可举例示出氟代甲基、氯代甲基、溴代甲基、碘代甲基。

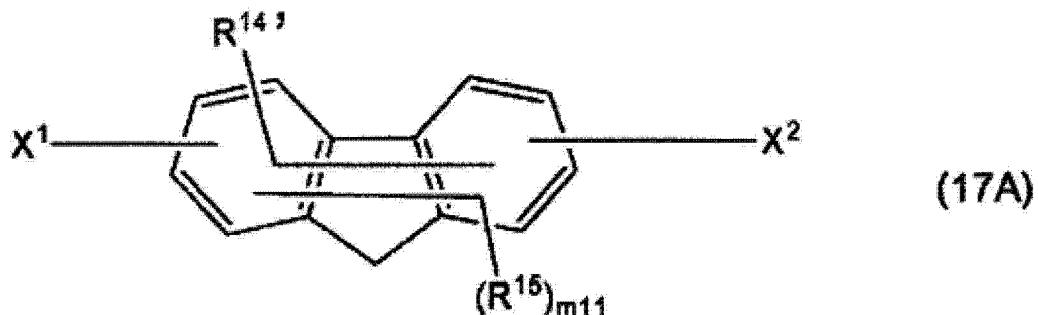
[0351] 就作为参与缩聚的基团而适宜的基团而言, 其根据聚合反应的种类不同而不同, 例如, 在使用 Yamamoto 偶联反应等的 0 价镍络合物时, 可列举出卤原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基、芳基烷基磺酸酯基。另外, 在使用铃木 (Suzuki) 偶联反应等的镍催化剂或钯催化剂时, 可列举出烷基磺酸酯基、卤原子、硼酸酯残基、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 等, 利用氧化剂或电化学进行氧化聚合时, 可列举出氢原子。

[0352] 作为上述高分子化合物的制备方法 1, 可列举如高分子化合物的制备方法 1-1 及 1-2。

[0353] 高分子化合物的制备方法 1-1 是包括使下述式(17A) 所表示的有机化合物聚合, 制得具有上述式(1) 所表示的结构单元的高分子化合物的具有上述式(1) 所表示的结构单元的高分子化合物的制备方法,

[0354] [化 47]

[0355]



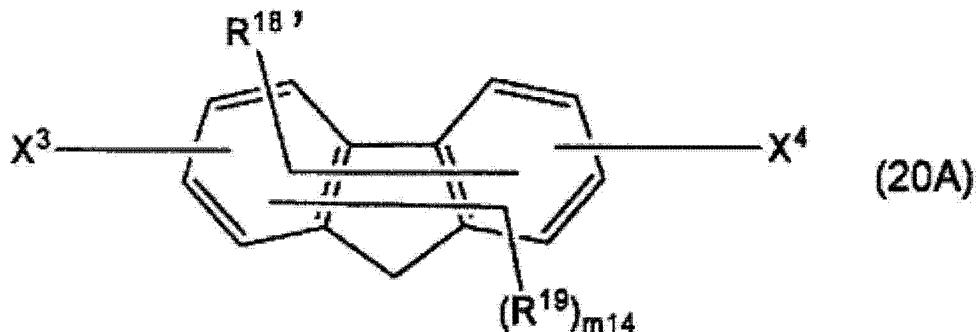
[0356] (在式(17A)中, $R^{14'}$ 表示上述式(2)所表示的基团或上述式(3)所表示的基团。 R^{15} 、 $m11$ 、 X^1 及 X^2 表示与上述相同的意思。式(17A)中的氢原子可以被除了 $R^{14'}$ 、 R^{15} 以外的取代基取代。)。

[0357] 式(17A)所表示的有机化合物中的基团的详细情况与式(17)所表示的有机化合物的基团相同。在制备方法 1-1 中,除了式(17A)所表示的有机化合物,还可进一步使选自式(17)所表示的有机化合物、式(20)所表示的有机化合物及式(23)所表示的有机化合物中的 1 种或两种以上的其他有机化合物聚合。在制备方法 1-1 中,式(17A)所表示的有机化合物中的 $R^{14'}$ 、 R^{15} 、 $m11$ 分别与具有式(1)所表示的结构单元的高分子化合物中的 R^1 、 R^2 、 $m1$ 对应。

[0358] 高分子化合物的制备方法 1-2 是包括使下述式(20A)所表示的有机化合物聚合,制得具有上述式(7)所表示的结构单元的高分子化合物的具有上述式(7)所表示的结构单元的高分子化合物的工序的制备方法,

[0359] [化 48]

[0360]



[0361] (在式(20A)中, $R^{18'}$ 表示上述式(8)所表示的基团或上述式(9)所表示的基团。 R^{19} 、 $m14$ 、 X^3 及 X^4 表示与上述相同的意思。在式(20A)中的氢原子可以被除了 $R^{18'}$ 、 R^{19} 以外的取代基取代。)。

[0362] 式(20A)所表示的有机化合物中的基团的详细情况与式(20)所表示的有机化合物的基团相同。在制备方法 1-2 中,除了式(20A)所表示的有机化合物,还可进一步使选自式(17)所表示的有机化合物、式(20)所表示的有机化合物及式(23)所表示的有机化合物中的 1 种或两种以上的其他有机化合物聚合。在制备方法 1-2 中,式(20A)所表示的有机化合物中的 $R^{18'}$ 、 R^{19} 、 $m14$ 分别对应于具有式(7)所表示的结构单元的高分子化合物中的 R^6 、 R^7 、 $m5$ 。

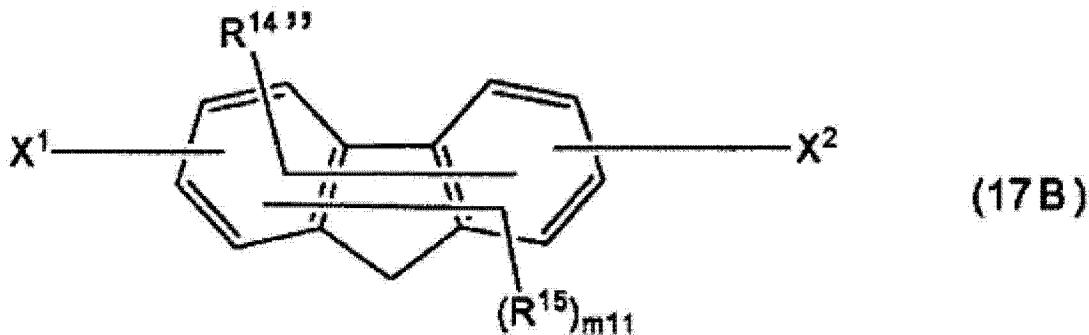
[0363] 另外,作为上述高分子化合物的制备方法 2,可列举如高分子化合物的制备方法

2-1 及 2-2。

[0364] 高分子化合物的制备方法 2-1 是包括(i)使下述式(17B)所表示的有机化合物聚合,制得具有下述式(17B')所表示的结构单元的高分子化合物以及(ii)将具有式(17B')所表示的结构单元的高分子化合物离子化,制得具有上述式(1)所表示的结构单元的高分子化合物的具有上述式(1)所表示的结构单元的高分子化合物的制备方法,

[0365] [化 49]

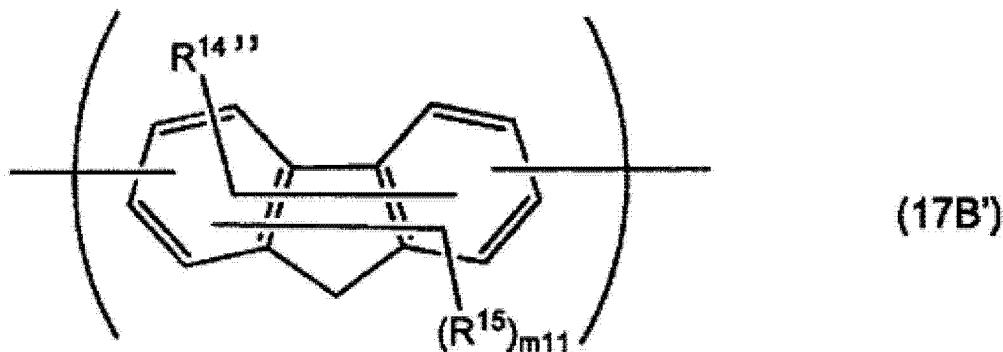
[0366]



[0367] (在式(17B)中, R^{14'''}表示上述式(18)所表示的基团或上述式(19)所表示的基团。R¹⁵、m11、X¹ 及 X² 表示与上述相同的意思。式(17B)中的氢原子可以被除了 R^{14'''}、R¹⁵ 以外的取代基取代。),

[0368] [化 50]

[0369]



[0370] (在式(17B')中, R^{14'''}表示上述式(18)所表示的基团或上述式(19)所表示的基团。R¹⁵ 及 m11 表示与上述相同的意思。式(17B')中的氢原子可以被除了 R^{14'''}、R¹⁵ 以外的取代基取代。),

[0371] 本发明还提供具有式(17B')所表示的结构单元的高分子化合物。式(17B')所表示的结构单元为二价的结构单元。

[0372] 式(17B)、(17B')所表示的有机化合物中的基团的详细情况与式(17)所表示的有机化合物的基团相同。在制备方法 2-1 的工序(i)中,除了式(17B)所表示的有机化合物,还可进一步使选自式(17)所表示的有机化合物、式(20)所表示的有机化合物及式(23)所表示的有机化合物的 1 种或两种以上的其他有机化合物。在制备方法 2-1 中,式(17B)、(17B')所表示的有机化合物中的 R^{14'''}、R¹⁵、m11 分别对应于具有式(1)所表示的结构单元的高分子化合物中的 R¹、R²、m1。

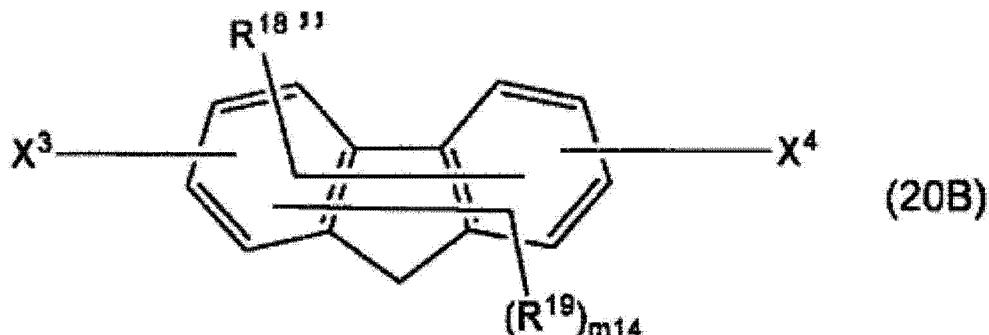
[0373] 在制备方法 2-1 的工序(ii)中,通过将具有式(17B')所表示的结构单元的高分子

化合物离子化,对于 $R^{14''}$,式(18)所表示的基团或式(19)所表示的基团(非离子性基团)变成式(2)所表示的基团或式(3)所表示的基团(离子性基团)。

[0374] 高分子化合物的制备方法2-2是包括(i')使下述式(20B)所表示的有机化合物聚合,得到具有下述式(20B')所表示的结构单元的高分子化合物以及(ii')将具有式(20B')所表示的结构单元的高分子化合物离子化,得到具有上述式(7)所表示的结构单元的高分子化合物的具有上述式(7)所表示的结构单元的高分子化合物的制备方法。

[0375] [化51]

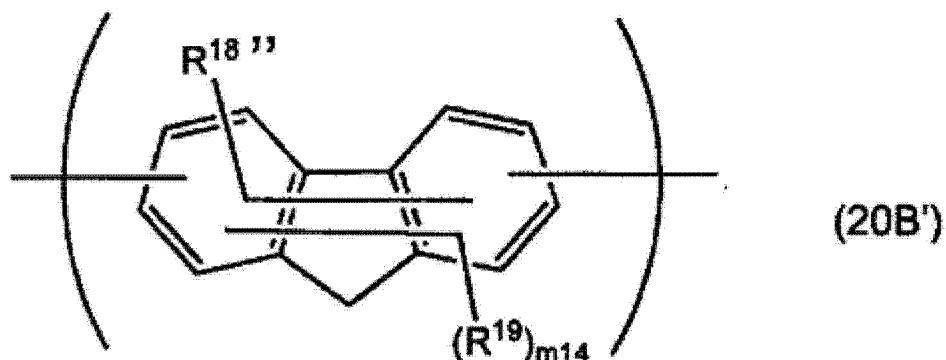
[0376]



[0377] (在式(20B)中, $R^{18''}$ 表示上述式(21)所表示的基团或上述式(22)所表示的基团。 R^{19} 、 $m14$ 、 X^3 及 X^4 表示与上述相同的意思。在式(20B)中的氢原子可以被除了 $R^{18''}$ 、 R^{19} 以外的取代基取代。)

[0378] [化52]

[0379]



[0380] (式(20B')中, $R^{18''}$ 表示上述式(21)所表示的基团或上述式(22)所表示的基团。 R^{19} 及 $m14$ 表示与上述相同的意思。式(20B')中的氢原子可以被除了 $R^{18''}$ 、 R^{19} 以外的取代基取代。)

[0381] 本发明还提供具有式(20B')所表示的结构单元的高分子化合物。式(20B')所表示的结构单元为二价的结构单元。

[0382] 式(20B)、(20B')所表示的有机化合物中的基团的详细情况可与式(20)所表示的有机化合物的基团相同。在制备方法2-2的工序(i)中,除了式(20B)所表示的有机化合物,还可进一步使选自式(17)所表示的有机化合物、式(20)所表示的有机化合物及式(23)所表示的有机化合物的1种或两种以上的其他有机化合物聚合。在制备方法2-2中,式(20B)、(20B')所表示的有机化合物中的 $R^{18''}$ 、 R^{19} 、 $m14$ 分别对应于具有式(7)所表示的结构单元的高分子化合物中的 R^6 、 R^7 、 $m5$ 。

[0383] 在制备方法 2-2 的工序(ii')中,通过使具有式(20B')所表示的结构单元的高分子化合物离子化,对于R¹⁸,式(21)所表示的基团或式(22)所表示的基团(非离子性基团)变成式(8)所表示的基团或式(9)所表示的基团(离子性基团)。

[0384] 作为制备方法 2-1 的工序(ii)、制备方法 2-2 的工序(ii')中的离子化,可列举如:阳离子化、阴离子化。作为离子化,可列举出将工序(i)所制得的高分子化合物和金属氢氧化物、金属碳酸盐、烷基氢氧化铵等试剂,或卤代烷基、SbF₅等试剂一起,根据需要溶解于水、有机溶剂中,在有机溶剂的熔点以上且沸点以下的温度下使其反应的方法。

[0385] 制备本发明的高分子化合物时,例如可采用下述方法:将具有多个参与缩聚的基团的上述通式(17)或(20)所表示的化合物(单体)根据需要溶解于有机溶剂,使用碱或适当的催化剂,在有机溶剂的熔点以上且沸点以下的温度下使其反应的聚合方法。作为这样的聚合方法,可采用例如在“Organic Reactions (有机反应)”,第 14 卷,第 270-490 页,John Wiley&Sons, Inc. (约翰·威利父子出版公司),1965 年;“Organic Syntheses (有机合成)”,Collective Volume VI(合订本第 6 卷),第 407-411 页 John Wiley&Sons, Inc. (约翰·威利父子出版公司),1988 年;化学评论(Chem. Rev.),第 95 卷,第 2457 页(1995 年);J. Organomet. Chem. (有机金属化学期刊),第 576 卷,第 147 页(1999 年);Macromol. Chem., Macromol. Symp. (高分子化学高分子研讨会),第 12 卷,第 229 页(1987 年)中记载的公知的方法。

[0386] 制备本发明的高分子化合物时,对应于参与缩聚的基团,可采用已知的缩聚反应。作为这样的聚合方法,可列举如:通过铃木偶联反应使该单体聚合的方法、通过格氏反应进行聚合的方法、利用 Ni (0) 络合物进行聚合的方法、通过 FeCl₃ 等氧化剂进行聚合方法、电化学地进行氧化聚合的方法、利用具有适当的离去基团的中间体高分子的分解的方法等。在这样的聚合反应之中,通过铃木偶联反应进行聚合的方法、通过格氏反应进行聚合的方法及通过镍 0 价络合物进行聚合的方法因易控制得到的高分子化合物的结构故而优选。

[0387] 本发明的高分子化合物优选的制备方法的 1 个形态是:使用具有选自卤原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基及芳基烷基磺酸酯基的基团的原料单体作为参与缩聚的基团,在镍 0 价络合物的存在下缩聚,制备高分子化合物的方法。作为用于这样的方法的原料单体,可列举如:二卤代化合物、双(烷基磺酸酯)化合物、双(芳基磺酸酯)化合物、双(芳基烷基磺酸酯)化合物、卤-烷基磺酸酯化合物、卤-芳基磺酸酯化合物、卤-芳基烷基磺酸酯化合物、烷基磺酸酯-芳基磺酸酯化合物、烷基磺酸酯-芳基烷基磺酸酯化合物及芳基磺酸酯-芳基烷基磺酸酯化合物。

[0388] 上述高分子化合物的优选的制备方法的其他形态是:可使用具有选自卤原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基、芳基烷基磺酸酯基、-B(OH)₂ 及硼酸酯残基的基团作为参与缩聚的基团,全部原料单体所具有的卤原子、烷基磺酸酯基、芳基磺酸酯基及芳基烷基磺酸酯基的摩尔数的合计(J)与-B(OH)₂ 及硼酸酯残基的摩尔数的合计(K)之比实质为 1(通常 K/J 在 0.7 ~ 1.2 的范围)的原料单体,在镍催化剂或钯催化剂的存在下进行缩聚,制备高分子化合物的方法。

[0389] 作为上述有机溶剂,其也根据使用的化合物、反应的不同而不同,但通常为了抑制副反应而优选使用充分实施了脱氧处理的有机溶剂。制备高分子化合物时,优选使用这样的有机溶剂在不活泼性气氛下使反应进行。另外,在上述有机溶剂中,优选与上述脱氧处理

同样地进行脱水处理。其中,铃木偶联反应等的在与水的双相体系中进行反应的情况下没有该限制。

[0390] 作为上述有机溶剂,可举例示出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷等饱和烃;苯、甲苯、乙苯、二甲苯等不饱和烃;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇等醇类;甲酸、乙酸、丙酸等羧酸类;二甲醚、二乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷等醚类;三甲胺、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺、吡啶等胺类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基吗啉氧化物等酰胺类。这些有机溶剂可以单独1种或两种以上混合使用。另外,在这样的有机溶剂之中,从反应性的观点出发更优选醚类,进一步优选四氢呋喃、二乙醚,从反应速度的观点出发优选甲苯、二甲苯。

[0391] 在制备上述高分子化合物时,为了使原料单体反应,优选添加碱或适当的催化剂。这样的碱或催化剂只要根据采用的聚合方法等进行选择即可。作为这样的碱或催化剂,优选充分溶解于在反应中使用的溶剂中的物质。另外,作为混合上述碱或催化剂的方法,可举例示出边将反应液在氩气、氮气等不活泼性气氛下搅拌边慢慢添加碱或催化剂的溶液,或者在碱或催化剂的溶液中慢慢添加反应液的方法。

[0392] 在本发明的高分子化合物中,若在末端基上直接残留聚合活性基团,则因有得到的发光元件的发光特性、寿命特性降低的可能性,故可用稳定的基团来保护末端基。像这样用稳定的基团来保护末端基的情况下,本发明的高分子化合物为共轭高分子化合物时,优选具有与该高分子化合物的主链的共轭结构连续的共轭键,作为该结构,可列举如芳基或杂环基隔着碳-碳键键合着的结构。作为保护这样的末端基的稳定的基团,可列举如1价的芳香族基。

[0393] 作为制备含有上述离子性基团的高分子化合物的优选的方法,可列举如:在第1工序中将不具有阳离子性基团的高分子化合物聚合,在第2工序中由该高分子化合物制备含有阳离子性基团的高分子化合物的方法。作为将第1工序的不具有阳离子性基团的高分子化合物聚合的方法,可列举如上述的缩聚反应。作为第2工序的反应,可列举如:将第1工序所制得的高分子化合物和金属氢氧化物、金属碳酸盐、烷基氢氧化铵等试剂根据需要溶解于水、有机溶剂中,在有机溶剂的熔点以上且沸点以下的温度下使其反应的方法。

[0394] 作为制备含有上述离子性基团的高分子化合物的其他优选的方法,可列举如:在第1工序中将不具有阴离子性基团的高分子化合物聚合,在第2工序中由该高分子化合物制备含有阴离子性基团的高分子化合物的方法。作为将第1工序的不具有阴离子性基团的高分子化合物聚合的方法,可列举如上述的缩聚反应。作为第2工序的反应,可列举如:将卤代烷基、SbF₅等试剂根据需要溶解于水、有机溶剂中,在有机溶剂的熔点以上且沸点以下的温度下使其反应的方法。

[0395] 含有上述离子性基团的高分子化合物可以根据需要通过利用水、有机溶剂的洗涤、再沉淀等处理来除去杂质。

[0396] 含有本发明的高分子化合物的层用于电致发光元件时,优选其实质上为非发光性。此处,含有规定的高分子化合物的层实质上为非发光性是指如下所述的意思。首先,在下述实施例35中,除了使用成为对象的高分子化合物来代替共轭高分子化合物1以外,与实施例35同样地制作电致发光元件A。另一方面,如下述比较例1的记载来制作电致发光元件C1。电致发光元件A具有含有规定的高分子化合物的层,电致发光元件C1仅是在不具

有含有规定的高分子化合物的层这一点上,电致发光元件 A 与电致发光元件 C1 不同。接下来,对电致发光元件 A 及电致发光元件 C1 施加 10V 的顺向电压来测定发光光谱。求出在对电致发光元件 C1 得到的发光光谱中给予最大峰值的波长 λ 。将波长 λ 中的发光强度设为 1,将对电致发光元件 C1 得到的发光光谱标准化,对波长积分来计算标准化发光量 S_0 。另一方面,将波长 λ 中的发光强度设为 1,再将对电致发光元件 A 得到的发光光谱标准化,对波长积分来计算标准化发光量 S。由 $(S-S_0)/S_0 \times 100\%$ 计算出的值在 30% 以下时,即,与不具有含有规定的高分子化合物的层的电致发光元件 C1 的标准化发光量相比,具有含有规定的高分子化合物的层的电致发光元件 A 的标准化发光量的增加部分在 30% 以下时,将含有使用的高分子化合物的层视为实质上非发光性的层,由 $(S-S_0)/S_0 \times 100$ 计算出的值优选为 15% 以下,更优选为 10% 以下。

[0397] <电子设备>

[0398] 接下来,对本发明的电子设备加以说明。

[0399] 本发明的电子设备具备含有具有选自式(1)所表示的结构单元及式(7)所表示的结构单元中的 1 种以上的结构单元的高分子化合物的层作为电荷注入层和 / 或电荷传输层。

[0400] 作为本发明的电子设备,可列举如:电致发光元件、光电转换元件。

[0401] 使用电致发光元件作为电子设备时(以下,有称之为“本发明的电致发光元件”的情况。),该电子设备具有发光层。使用光电转换元件作为电子设备时(以下,有称之为“本发明的光电转换元件”的情况。),该电子设备具有电荷分离层。

[0402] <电致发光元件>

[0403] 本发明的电致发光元件具有例如阴极、阳极、位于上述阴极与上述阳极之间的发光层以及位于上述发光层与上述阴极或上述阳极之间,含有在本发明中使用的高分子化合物的层。作为任意的构成要件,本发明的电致发光元件可以具有基板,可将其设计成在这样的基板面上设置了上述阴极、阳极、发光层及含有在本发明中使用的高分子化合物的层以及任意的构成要件的构成。

[0404] 作为本发明的电致发光元件的一个实施方式,在基板上设置阳极,在其上层层叠发光层,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,再在其上层层叠阴极。作为其他方式,在基板上设置阳极,其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,层叠发光层,再在其上层层叠阴极。

[0405] 作为其他方式,在基板上设置阳极,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,层叠发光层,再在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,再在其上层层叠阴极。作为其他方式,将阴极设置在基板上,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,在其上层层叠发光层,再在其上层层叠阳极。作为其他方式,将阴极设置在基板上,在其上层层叠发光层,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,再在其上层层叠阳极。进一步作为其他方式,将阴极设置在基板上,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,在其上层层叠发光层,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,进一步在其上层层叠阳极。另外,在这些方式中,可进一步设置保护层、缓冲层、反射层等具有其他功能的层。此外,关于电致发光元件的构成,在下面另行详细叙述。电致发光元件可进一步被密封膜或密封基板覆盖,形成电致发光元件与外部空气隔断了的发光装置。

[0406] 含有本发明的高分子化合物的层可与公知的高分子或低分子的电荷传输材料；石墨烯、富勒烯、碳纳米管等导电性碳；金属、合金、金属氧化物、金属硫化物等导电性化合物以及它们的混合物等混合。作为电荷传输材料，可使用在以下的空穴传输层、电子传输层中使用的材料，作为金属、合金、金属氧化物、金属硫化物，可使用在以下的阳极或阴极中使用的物质。进一步，在不损害作为发光元件的发光功能的范围内，可混合不具有发光、电荷传输功能的有机材料。

[0407] 本发明的电致发光元件可以是从基板侧采光的所谓的底部发光型、从与基板的相反侧采光的所谓的顶部发光型、两面采光型的任一种类型的电致发光元件。

[0408] 作为形成含有高分子化合物的层的方法，可列举如：使用含有高分子化合物的溶液来成膜的方法。

[0409] 作为用于由这样的溶液进行的成膜的溶剂，优选水、醇类、醚类、酯类、腈化合物类、硝基化合物类、卤代烷基类、卤代芳基类、硫醇类、硫醚类、亚砜类、硫酮类、酰胺类、羧酸类等溶解度参数在 9.3 以上的溶剂。作为该溶剂的例子（各括弧内的值表示各溶剂的溶解度参数的值），可列举出水（21.0）、甲醇（12.9）、乙醇（11.2）、2-丙醇（11.5）、1-丁醇（9.9）、叔丁醇（10.5）、乙腈（11.8）、1,2-乙二醇（14.7）、N,N-二甲基甲酰胺（11.5）、二甲基亚砜（12.8）、乙酸（12.4）、硝基苯（11.1）、硝基甲烷（11.0）、1,2-二氯乙烷（9.7）、二氯甲烷（9.6）、氯苯（9.6）、溴苯（9.9）、二噁烷（9.8）、碳酸丙二醇酯（13.3）、吡啶（10.4）、二硫化碳（10.0）及这些溶剂的混合溶剂。（溶解度参数的值参照“溶剂ハンドブック 第 14 刷（株）講談社”（溶剂手册第 14 次印刷（株）讲谈社）。此处，若对混合两种溶剂（假设为溶剂 1、溶剂 2）而成的混合溶剂加以说明，则该混合溶剂的溶解度参数（ δ_m ）通过 $\delta_m = \delta_1 \times \Phi_1 + \delta_2 \times \Phi_2$ 来求出（ δ_1 为溶剂 1 的溶解度参数， Φ_1 为溶剂 1 的体积分率， δ_2 为溶剂 2 的溶解度参数， Φ_2 为溶剂 2 的体积分率。）。

[0410] 作为由溶液进行的成膜方法，可列举如：旋涂法、浇铸法、微凹版印刷法、凹版印刷法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、浸渍法、狭缝涂布法、盖（cap）涂法、喷雾涂布法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法、喷嘴涂布法等的涂布法。

[0411] 含有高分子化合物的层的厚度根据使用的高分子化合物的不同而最佳值不同，故只要使驱动电压和发光效率变成适当的值来选择即可，优选为 1nm～1μm，更优选为 2nm～500nm，进一步优选为 2nm～200nm。从保护发光层的观点出发，该厚度优选为 5nm～1μm。

[0412] 虽然电致发光元件具有阴极及阳极，在阴极和阳极之间具有发光层，但还可具备构成要件。

[0413] 例如，在阳极和发光层之间可具有空穴注入层、空穴传输层之中的 1 层以上。存在空穴注入层时，在发光层和空穴注入层之间可具有 1 层以上空穴传输层。

[0414] 另一方面，在阴极和发光层之间可具有电子注入层、电子传输层之中的 1 层以上。存在电子注入层时，在发光层和电子注入层之间可具有 1 层以上电子传输层。

[0415] 含有本发明所使用的组合物的层可用于空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层等。将含有组合物的层用作空穴注入层、空穴传输层时，第 1 电极成为阳极，第 2 电极成为阴极。将含有组合物的层用作电子注入层、电子传输层时，第 1 电极成为阴极，第 2 电极成为阳极。

[0416] 此处，阳极是对空穴注入层、空穴传输层、发光层等供给空穴的电极，阴极是对电

子注入层、电子传输层、发光层等供给电子的电极。

[0417] 发光层是指,提供:在施加电场时,从阳极或与阳极侧邻接的层接受空穴和从阴极或与阴极侧邻接的层接受电子的功能;使接受的电荷在电场力的作用下移动的功能;电子与空穴再次结合的场所,具有使其与发光相关的功能的层。

[0418] 电子注入层是与阴极邻接的层,是具有从阴极接受电子的功能的层,是指进一步根据需要具有传输电子的功能、隔断从阳极注入的空穴的功能、对发光层供给电子的功能的任一功能的层。电子传输层是主要具有传输电子的功能的层,是指进一步根据需要具有从阴极接受电子的功能、隔断从阳极注入的空穴的功能、对发光层供给电子的功能的任一功能的层。

[0419] 空穴注入层是与阳极邻接的层,是指具有从阳极接受空穴的功能的层,是指进一步根据需要具有传输空穴的功能、对发光层供给空穴的功能、隔断从阴极注入的电子的功能的任一功能的层。空穴传输层是主要具有传输空穴的功能的层,是指进一步根据需要具有从阳极接受空穴的功能、对发光层供给空穴的功能、隔断从阴极注入的电子的功能的任一功能的层。

[0420] 此外,有将电子传输层和空穴传输层统称为电荷传输层的情况。另外,有将电子注入层和空穴注入层统称为电荷注入层的情况。

[0421] 即,本发明的电致发光元件可以具有下述的层构成(a),也可具有从层构成(a)省去了空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层的1层以上的层构成。在层构成(a)中,含有本发明的高分子化合物的层可用作选自空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层中的1种以上的层。

[0422] (a)阳极-空穴注入层-(空穴传输层)-发光层-(电子传输层)-电子注入层-阴极

[0423] 此处,符号“-”表示各层邻接并层叠。“(空穴传输层)”表示含有1层以上空穴传输层的层构成。“(电子传输层)”表示含有1层以上电子传输层的层构成。在以下的层构成的说明中也一样。

[0424] 进一步,本发明的电致发光元件在1个层叠结构中可具有两层发光层。在该情况下,电致发光元件可具有下述的层构成(b),也可具有从层构成(b)省去空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、电极的1层以上的层构成。在层构成(b)中,含有本发明的高分子化合物的层可用作存在于阳极与距阳极最近的发光层之间的层,或是用作存在于阴极与距阴极最近的发光层之间的层。

[0425] (b)阳极-空穴注入层-(空穴传输层)-发光层-(电子传输层)-电子注入层-电极-空穴注入层-(空穴传输层)-发光层-(或电子传输层)-电子注入层-阴极

[0426] 进一步,本发明的电致发光元件在1个层叠结构中可具有3层以上发光层。在该情况下,电致发光元件可具有下述的层构成(c),也可具有从层构成(c)省去空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、电极的1层以上的层构成。在层构成(c)中,含有本发明的高分子化合物的层可用作存在于阳极与距阳极最近的发光层之间的层,或是用作存在于阴极和距阴极最近的发光层之间的层。

[0427] (c)阳极-空穴注入层-(空穴传输层)-发光层-(电子传输层)-电子注入层-重复单元A-重复单元A…-阴极

[0428] 此处,“重复单元 A”表示电极 - 空穴注入层 - (空穴传输层) - 发光层 - (电子传输层) - 电子注入层的层构成的单元。

[0429] 作为本发明的电致发光元件的优选的层构成,可列举如下述的构成。在下述层构成中,含有本发明的高分子化合物的层可用作选自空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层的 1 种以上的层。

[0430] (a) 阳极 - 空穴注入层 - 发光层 - 阴极

[0431] (b) 阳极 - 发光层 - 电子注入层 - 阴极

[0432] (c) 阳极 - 空穴注入层 - 发光层 - 电子注入层 - 阴极

[0433] (d) 阳极 - 空穴注入层 - 空穴传输层 - 发光层 - 阴极

[0434] (e) 阳极 - 空穴注入层 - 空穴传输层 - 发光层 - 电子注入层 - 阴极

[0435] (f) 阳极 - 发光层 - 电子传输层 - 电子注入层 - 阴极

[0436] (g) 阳极 - 空穴注入层 - 发光层 - 电子传输层 - 电子注入层 - 阴极

[0437] (h) 阳极 - 空穴注入层 - 空穴传输层 - 发光层 - 电子传输层 - 电子注入层 - 阴极

[0438] 含有本发明的高分子化合物的层优选为电子注入层或电子传输层。

[0439] 含有高分子化合物的层为电子注入层或电子传输层时,第 1 电极为阴极。

[0440] 就本发明的电致发光元件而言,为了进一步提高与电极的密合性、改善由电极注入电荷,可与电极邻接设置绝缘层,另外,为了提高与界面的密合性、防止混合等,可在电荷传输层或发光层的界面上插入薄的缓冲层。关于层叠的层的顺序、数目及各层的厚度,可斟酌发光效率、元件寿命再使用。

[0441] 接下来,对构成本发明的电致发光元件的各层材料及形成方法加以更详细的说明。

[0442] - 基板 -

[0443] 构成本发明的电致发光元件的基板只要是在形成电极、形成有机层时不发生化学变化的基板即可,可使用例如玻璃、塑料、高分子膜、金属膜、硅等基板;将它们层叠而成的基板。作为上述基板,可从市面获得,或可通过公知的方法制备。

[0444] 本发明的电致发光元件构成显示装置的像素时,可在该基板上设置像素驱动用电路,也可在该驱动电路上设置平坦化膜。设置平坦化膜时,该平坦化膜的中心线平均粗糙度(Ra) 优选满足 Ra<10nm。

[0445] Ra 可基于日本工业标准 JIS 的 JIS-B0601-2001,参考 JIS-B0651、JIS-B0656 及 JIS-B0671-1 等来计量。

[0446] - 阳极 -

[0447] 就构成本发明的电致发光元件的阳极而言,从对用于空穴注入层、空穴传输层、夹层、发光层等的有机半导体材料的空穴供给性的观点出发,这样的阳极的发光层侧表面的工作函数优选为 4.0eV 以上。

[0448] 在阳极材料中,可使用金属、合金、金属氧化物、金属硫化物等导电性化合物以及它们的混合物等。可具体列举出氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化钼等导电性金属氧化物以及金、银、铬、镍等金属、它们的导电性金属氧化物与金属的混合物等。

[0449] 上述阳极可以是包含这些材料的 1 种或两种以上的单层结构,也可以是包含同一

组成或不同组成的多层的多层结构。为多层结构时,更优选将工作函数在 4.0eV 以上的材料用在发光层侧的最表面层。

[0450] 作为阳极制作方法,可利用公知的方法,可列举出利用真空蒸镀法、溅射法、离子电镀法、电镀法、由溶液进行成膜的方法(可使用与高分子粘合剂的混合溶液)等。

[0451] 阳极的厚度通常为 $10\text{nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$, 优选为 $40\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。

[0452] 另外,从防止短路等电连接不良的观点出发,优选阳极的发光层侧表面的中心线平均粗糙度(Ra)满足 $\text{Ra} < 10\text{nm}$,更优选满足 $\text{Ra} < 5\text{nm}$ 。

[0453] 进一步,就该阳极而言,在利用上述方法制作之后,可利用 UV 臭氧、硅烷偶联剂、含 2, 3, 5, 6- 四氟 -7, 7, 8, 8- 四氰基醌二甲烷等的电子接受性化合物的溶液等进行表面处理。通过表面处理,可改善与该阳极相接的层的电连接。

[0454] 在本发明的电致发光元件中将阳极用作光反射电极时,这样的阳极优选为使含有包含高光反射性金属的光反射层和具有 4.0eV 以上的工作函数的材料的高工作函数材料层组合而成的多层结构。

[0455] 作为这样的阳极的构成,可举例示出:

[0456] (i) $\text{Ag}-\text{MoO}_3$

[0457] (ii) ($\text{Ag}-\text{Pd}-\text{Cu}$ 合金) - (ITO 和 / 或 IZO)

[0458] (iii) ($\text{Al}-\text{Nd}$ 合金) - (ITO 和 / 或 IZO)

[0459] (iv) ($\text{Mo}-\text{Cr}$ 合金) - (ITO 和 / 或 IZO)

[0460] (v) ($\text{Ag}-\text{Pd}-\text{Cu}$ 合金) - (ITO 和 / 或 IZO) - MoO_3 。

[0461] 为了获得充分的光反射率, Al 、 Ag 、 Al 合金、 Ag 合金、 Cr 合金等高光反射性金属层的厚度优选为 50nm 以上,更优选为 80nm 以上。 ITO 、 IZO 、 MoO_3 等高工作函数材料层的厚度通常在 $5\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 的范围内。

[0462] - 空穴注入层 -

[0463] 在本发明的电致发光元件中,作为除了本发明的高分子化合物以外的形成空穴注入层的材料,可适宜地使用咔唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、芴衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳香胺衍生物、树枝状胺、酞菁衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、芴酮衍生物、腙衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二亚甲基系化合物、卟啉系化合物、聚硅烷系化合物、聚(N - 乙烯基咔唑)衍生物、有机硅烷衍生物、及包含它们的聚合物;氧化钒、氧化钽、氧化钨、氧化钼、氧化钌、氧化铝等导电性金属氧化物;聚苯胺、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩等导电性高分子及低聚物;聚(3, 4- 亚乙基二氧噻吩)•聚苯乙烯磺酸、聚吡咯等有机导电性材料及含有它们的聚合物;无定形碳;四氰基醌二甲烷衍生物(例如,2, 3, 5, 6- 四氟 -7, 7, 8, 8- 四氰基醌二甲烷)、1, 4- 萘醌衍生物、联苯醌衍生物、聚硝基化合物等接受性有机化合物;十八烷基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂。

[0464] 上述材料能以单一成分或包括多种成分的组合物的形式使用。另外,上述空穴注入层可以是仅包含上述材料的单层结构,也可以是包含同一组成或不同组成的多层的多层结构。另外,作为可用于空穴传输层或夹层的材料而举例示出的材料也可用于空穴注入层。

[0465] 作为空穴注入层的制作方法,可利用公知的方法。用于空穴注入层的空穴注入材料为无机材料时,可利用真空蒸镀法、溅射法、离子电镀法等,为低分子有机材料时,可利用

真空蒸镀法、激光转印或热转印等转印法、由溶液进行成膜的方法(可使用与高分子粘合剂的混合溶液)等。另外,空穴注入材料为高分子有机材料时,可利用由溶液进行成膜的方法。

[0466] 空穴注入材料为吡唑啉衍生物、芳香胺衍生物、芪衍生物、三苯基二胺衍生物等低分子有机材料时,优选利用真空蒸镀法来形成空穴注入层。

[0467] 另外,还可使用使高分子化合物粘合剂和上述低分子有机材料分散而成的混合溶液来将空穴注入层成膜。

[0468] 作为所混合的高分子化合物粘合剂,优选为不会极度阻碍电荷传输的高分子化合物粘合剂,另外可适宜地使用对可见光吸收不强的化合物。作为该高分子化合物粘合剂,可举例示出聚(N-乙烯基咔唑)、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚对苯乙炔及其衍生物、聚2,5-噻吩乙炔及其衍生物、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚硅氧烷。

[0469] 作为用于由溶液进行的成膜的溶剂,只要是可使空穴注入材料溶解的溶剂即可。作为该溶剂,可举例示出水、氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等含氯溶剂;四氢呋喃等醚溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂;丙酮、甲乙酮等酮溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纤剂乙酸酯等酯溶剂。

[0470] 作为由溶液进行的成膜方法,可使用由溶液进行的旋涂法、浇铸法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、浸渍法、狭缝涂布法、毛细管涂布法(Capillary coating method)、喷雾涂布法、喷嘴涂布法等涂布法;微凹版印刷法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨印刷法等印刷法等的涂布法。在易形成图案这样的点上,优选凹版印刷法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、反转印刷法、喷墨印刷法等印刷法或喷嘴涂布法。

[0471] 紧接着空穴注入层,形成空穴传输层、发光层等有机化合物层时,特别是通过涂布法形成两个层时,有时,之前涂布的层溶解于之后涂布的层的溶液所包含的溶剂中从而变得不能制作层叠结构。在该情况下,可采用使下层对溶剂不溶化的方法。作为对溶剂不溶化的方法,可列举出在高分子化合物中引入交联基,使其交联的不溶化方法;将以芳香族双叠氮化物为代表的具有芳香环的持有交联基的低分子化合物作为交联剂混合,使其交联的不溶化方法;将以丙烯酰氧基为代表的不具有芳香环的持有交联基的低分子化合物作为交联剂混合,使其交联的不溶化方法;使下层在紫外光中感光并交联,对用于上层的制备的有机溶剂不溶化的方法;对下层加热使其交联,对用于上层的制备的有机溶剂不溶化的方法等。对下层加热时的加热温度通常为100℃~300℃,时间通常为1分钟~1小时。

[0472] 另外,作为除了交联以外不使下层溶解来进行层叠的其他方法,有在相邻的层的制备中使用不同极性的溶液的方法,例如有:下层使用水溶性的高分子化合物,上层使用油溶性的高分子化合物,使得即使涂布,下层也不溶解的方法等。

[0473] 空穴注入层的厚度根据使用的材料的不同而最佳值不同,其只要以驱动电压和发光效率变成适当的值的方式来选择即可,通常为1nm~1μm,优选为2nm~500nm,进一步优选为10nm~100nm。

[0474] - 空穴传输层 -

[0475] 在本发明的电致发光元件中,作为除了本发明的高分子化合物以外的构成空穴传输层的材料,可列举如:咔唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、

芳衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳香胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、芴酮衍生物、腙衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二亚甲基系化合物、卟啉系化合物、聚硅烷系化合物、聚(N-乙烯基咔唑)衍生物、有机硅烷衍生物以及含有这些结构的聚合物；苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩等导电性高分子及低聚物；聚吡咯等有机导电性材料。

[0476] 上述材料可以是单一的成分，也可以是包含多种成分的高分子化合物。另外，上述空穴传输层可以是仅包含上述材料的单层结构，也可以是包含同一组成或不同组成的多层的多层结构。另外，作为可用于空穴注入层的材料而举例示出的材料也可用于空穴传输层。

[0477] 作为空穴传输层及夹层的成膜方法，可列举如与空穴注入层的成膜相同的方法。作为由溶液进行的成膜方法，可列举如：旋涂法、浇铸法、棒涂法、狭缝涂布法、喷雾涂布法、喷嘴涂布法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔版印刷法、喷墨印刷法等涂布法及印刷法，使用升华性化合物材料时，可列举出真空蒸镀法、转印法。作为用于由溶液进行的成膜的溶剂，可列举如在空穴注入层的成膜方法中举例示出过的溶剂。

[0478] 紧接着空穴传输层，在通过涂布法形成发光层等有机层时，下层溶解于之后涂布的层的溶液所包含的溶剂的情况下，可通过与在空穴注入层的成膜方法中所举例示出的同样的方法来使下层对溶剂不溶。

[0479] 空穴传输层的厚度根据使用的材料不同而最佳值不同，其只要以驱动电压和发光效率变成适当的值的方式来选择即可，通常为 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ ，优选为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$ ，进一步优选为 $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。

[0480] - 发光层 -

[0481] 在本发明的电致发光元件中，发光层含有高分子化合物时，作为该高分子化合物，可适宜地使用聚芳衍生物、聚对苯乙炔衍生物、聚亚苯基衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚二烷基芴、聚芴苯并噻二唑、聚烷基噻吩等共轭高分子化合物。

[0482] 含有上述高分子化合物的发光层可含有花系色素、香豆素系色素、罗丹明系色素等高分子系色素化合物或红荧烯、花、9,10-二苯基蒽、四苯基丁二烯、尼罗红、香豆素6、喹吖啶酮等低分子色素化合物。另外，该发光层可含有萘衍生物、蒽及其衍生物、花及其衍生物、聚次甲基系、咕吨系、香豆素系、花青系等色素类；8-羟基喹啉及其衍生物的金属络合物、芳香族胺、四苯基环戊二烯及其衍生物、以及四苯基丁二烯及其衍生物、三(2-苯基吡啶)铱等发出磷光的金属络合物。

[0483] 本发明的电致发光元件所具有的发光层可包含非共轭高分子化合物与上述有机色素、上述金属络合物等的发光性有机化合物的组合物。作为非共轭高分子化合物，可列举如：聚乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚酯、聚砜、聚苯醚、聚丁二烯、聚(N-乙烯基咔唑)、烃树脂、酮树脂、苯氧基树脂、聚酰胺、乙基纤维素、乙酸乙烯酯、ABS树脂、聚氨酯、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、环氧树脂、硅树脂。上述非共轭高分子化合物可在侧链具有选自咔唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、芴衍生物、聚芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳香胺衍生物、氨基取代查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、芴酮衍生物、腙衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二亚甲基化合物、卟啉化合物以及有机硅烷衍生物的1种以上的衍生物或化合物的结构。

[0484] 发光层含有低分子化合物时,作为该低分子化合物,可列举如:红荧烯、茋、9,10-二苯基蒽、四苯基丁二烯、尼罗红、香豆素6、咔唑、喹吖啶酮等低分子色素化合物;萘衍生物、蒽及其衍生物、茋及其衍生物、聚次甲基系、咕吨系、香豆素系、花菁系、靛蓝系等色素类;8-羟基喹啉及其衍生物的金属络合物、酞菁及其衍生物的金属络合物、芳香族胺、四苯基环戊二烯及其衍生物以及四苯基丁二烯及其衍生物等。

[0485] 发光层含有发出磷光的金属络合物时,作为该金属络合物,可列举如:三(2-苯基吡啶)铱、含噻吩基吡啶配体的铱络合物、含苯基喹啉配体的铱络合物、含三氮杂环壬烷骨架的铽络合物等。

[0486] 上述材料可以是单一的成分,也可以是包含多种成分的组合物。另外,上述发光层可以是包含上述材料的1种或两种以上的单层结构,也可以是包含同一组成或不同组成的多层的多层结构。

[0487] 作为发光层的成膜方法,可列举出与空穴注入层的成膜同样的方法。作为由溶液进行的成膜方法,可列举如:旋涂法、浇铸法、棒涂法、狭缝涂布法、喷雾涂布法、喷嘴涂布法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔版印刷法、喷墨印刷法等上述涂布法及印刷法,使用升华性化合物材料时,可列举出真空蒸镀法、转印法等。

[0488] 作为用于由溶液进行的成膜的溶剂,可列举如在空穴注入层的成膜方法中举例示出过的溶剂。

[0489] 紧接着发光层,通过涂布法形成电子传输层等有机化合物层时,下层溶解于之后涂布的层的溶液所包含的溶剂的情况下,可通过与在空穴注入层的成膜方法中所举例示出的同样的方法使下层对溶剂不溶。

[0490] 发光层的厚度根据使用的材料的不同而最佳值不同,其只要以驱动电压和发光效率变成适当的值的方式来选择即可,通常为5nm~1μm,优选为10nm~500nm,进一步优选为30nm~200nm。

[0491] - 电子传输层 -

[0492] 在本发明的电致发光元件中,作为除了本发明的高分子化合物以外的构成电子传输层的材料,可使用公知的材料,可列举出三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、芴衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蒽醌及其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷及其衍生物、芴酮衍生物、二苯基二氰基乙烯及其衍生物、联苯醌衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、噻吩二氧化物衍生物、碳二亚胺衍生物、亚芴基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘、茋等的芳香环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或金属酞菁、以苯并噁唑或苯并噻唑为配体的金属络合物所代表的各种金属络合物、有机硅烷衍生物、8-羟基喹啉及其衍生物的金属络合物、聚喹啉及其衍生物、聚喹喔啉及其衍生物、聚芴及其衍生物等。在它们之中,优选三唑衍生物、噁二唑衍生物、苯醌及其衍生物、蒽醌及其衍生物、以及8-羟基喹啉及其衍生物的金属络合物、聚喹啉及其衍生物、聚喹喔啉及其衍生物、聚芴及其衍生物。

[0493] 上述材料可以是单一的成分,也可以是包含多种成分的组合物。另外,上述电子传输层可以是包含上述材料的1种或两种以上的单层结构,也可以是包含同一组成或不同组成的多层的多层结构。另外,作为可用于电子注入层的材料而举例示出的材料也可用于电子传输层。

[0494] 作为电子传输层的成膜方法,可列举如与空穴注入层的成膜同样的方法。作为由溶液进行的成膜方法,可列举出旋涂法、浇铸法、棒涂法、狭缝涂布法、喷雾涂布法、喷嘴涂布法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔版印刷法、喷墨印刷法等上述涂布法及印刷法,使用升华性化合物材料时,可列举出真空蒸镀法、转印法等。

[0495] 作为用于由溶液进行的成膜的溶剂,可列举如在空穴注入层的成膜方法中举例示出过的溶剂。

[0496] 紧接着电子传输层,通过涂布法形成电子注入层等的有机化合物层时,下层溶解于之后涂布的层的溶液所包含的溶剂的情况下,可通过与空穴注入层的成膜方法所举例示出的同样的方法使下层对溶剂不溶。

[0497] 电子传输层的厚度根据使用的材料的不同而最佳值不同,其只要以驱动电压和发光效率变成适当的值来选择即可,通常为 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$,优选为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$,进一步优选为 $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。

[0498] - 电子注入层 -

[0499] 在本发明的电致发光元件中,作为除了本发明的高分子化合物以外的构成电子注入层的材料,可使用公知的化合物,可列举出三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、芳衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蒽醌及其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷及其衍生物、芴酮衍生物、二苯基二氰基乙烯及其衍生物、联苯醌衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺衍生物、亚芴基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘、菲等的芳香环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物或金属酞菁、以苯并噁唑或苯并噻唑为配体的金属络合物所代表的各种金属络合物、有机硅烷衍生物等。

[0500] 上述材料可以是单一的成分,也可以是包含多种成分的组合物。另外,上述电子注入层可以是仅包含上述材料的单层结构,也可以是包含同一组成或不同组成的多层的多层结构。另外,作为可用于电子传输层及空穴阻挡层的材料而举例示出的材料也可用于电子注入层。

[0501] 作为电子注入层的成膜方法,可列举如与空穴注入层的成膜同样的方法。作为由溶液进行的成膜方法,可列举出旋涂法、浇铸法、棒涂法、狭缝涂布法、喷雾涂布法、喷嘴涂布法、凹版印刷法、丝网印刷法、柔版印刷法、喷墨印刷法等上述涂布法及印刷法,使用升华性化合物材料时,可列举出真空蒸镀法、转印法等。

[0502] 作为用于由溶液进行的成膜的溶剂,可列举如在空穴注入层的成膜方法中举例示出过的溶剂。

[0503] 电子注入层的厚度根据使用的材料的不同而最佳值不同,其只要以驱动电压和发光效率变成适当的值来选择即可,通常为 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$,优选为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$,进一步优选为 $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。

[0504] - 阴极 -

[0505] 在本发明的电致发光元件中,阴极可以是包含单一的材料或多种材料的单层结构,也可以是包含多层的多层结构。阴极为单层结构时,作为阴极材料,可列举如:金、银、铜、铝、铬、锡、铅、镍、钛等低电阻金属及含有它们的合金;氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化钼等导电性金属氧化物;这些导电性金属氧化物与金属的

混合物,优选为铝及含有铝的合金。为多层结构时,优选为第1阴极层与阴极保护层的两层结构,或第1阴极层、第2阴极层及阴极保护层的3层结构。此处,第1阴极层是指在阴极中最靠近发光层侧的层,两层结构时阴极保护层指覆盖第1阴极层的层,3层结构时指覆盖第1阴极层和第2阴极层的层。从电子供给能力的观点出发,优选第1阴极层材料的工作函数为3.5eV以下。另外,工作函数为3.5eV以下的金属的氧化物、氟化物、碳酸盐、复合氧化物等也可适宜地用作第1阴极层材料。在阴极保护层的材料中,可适宜地使用电阻率低,对水分的耐腐蚀性高的金属、金属氧化物等。

[0506] 作为第1阴极层材料,可列举如选自碱金属或碱土金属、含有1种以上上述金属的合金、上述金属的氧化物、卤化物、碳酸盐、复合氧化物以及它们的混合物的1种以上的材料等。作为碱金属或其氧化物、卤化物、碳酸盐、复合氧化物的例子,可列举出锂、钠、钾、铷、铯、氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化铷、氧化铯、氟化锂、氟化钠、氟化钾、氟化铷、氟化铯、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯、钼酸钾、钛酸钾、钨酸钾、钼酸铯。作为碱土金属或其氧化物、卤化物、碳酸盐、复合氧化物的例子,可列举出镁、钙、锶、钡、氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氟化镁、氟化钙、氟化锶、氟化钡、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锶、碳酸钡、钼酸钡、钨酸钡。作为含有1种以上碱金属或碱土金属的合金的例子,可列举出Li-Al合金、Mg-Ag合金、Al-Ba合金、Mg-Ba合金、Ba-Ag合金、Ca-Bi-Pb-Sn合金。另外,作为第1阴极层材料而举例示出的材料与作为构成电子注入层的材料而举例示出的材料的组合物也可用于第1阴极层。作为第2阴极层材料,可举例示出与第1阴极层材料同样的材料。

[0507] 作为阴极保护层的材料的例子,可列举出金、银、铜、铝、铬、锡、铅、镍、钛等低电阻金属及含有它们的合金;金属纳米粒子、金属纳米线;氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化铟等导电性金属氧化物;这些导电性金属氧化物与金属的混合物;导电性金属氧化物的纳米粒子、石墨烯、富勒烯、碳纳米管等导电性碳。

[0508] 作为阴极为多层结构时的例子,可列举出Mg/Al、Ca/Al、Ba/Al、NaF/Al、KF/Al、RbF/Al、CsF/Al、Na₂CO₃/Al、K₂CO₃/Al、Cs₂CO₃/Al等第1阴极层与阴极保护层的两层结构;LiF/Ca/Al、NaF/Ca/Al、KF/Ca/Al、RbF/Ca/Al、CsF/Ca/Al、Ba/Al/Ag、KF/Al/Ag、KF/Ca/Ag、K₂CO₃/Ca/Ag等第1阴极层、第2阴极层及阴极保护层的3层结构。此处,符号“/”表示各层相邻接。此外,第2阴极层材料优选对第1阴极层材料具有还原作用。此处,就材料之间的还原作用的有无和程度而言,例如,可根据化合物之间的键离解能(ΔrH°)来估计。也就是说,在由构成第2阴极层的材料引起的对构成第1阴极层的材料的还原反应中,在键离解能为正的组合的情况下,第2阴极层材料对第1阴极层材料具有还原作用。键离解能可参照例如“電気化学便覧第5版”(电化学便览第5版)(丸善,2000年发行)、“熱力学データベース M A L T”(热力学数据库 MALT)(科学技术社,1992年发行)。

[0509] 作为阴极的制作方法可利用公知的方法,可举例示出真空蒸镀法、溅射法、离子电镀法、由溶液进行的成膜的方法(可使用与高分子粘合剂的混合溶液)。使用金属、金属氧化物、氟化物、碳酸盐时多采用真空蒸镀法,使用高沸点的金属氧化物、金属复合氧化物或氧化铟锡(ITO)等导电性金属氧化物时,多采用溅射法、离子电镀法。将金属、金属氧化物、氟化物、碳酸盐、高沸点的金属氧化物、金属复合氧化物、导电性金属氧化物两种以上并用来成膜时,可采用共蒸镀法、溅射法、离子电镀法等。在金属纳米粒子、金属纳米线、导电性金属氧化物纳米粒子的情况下,多采用由溶液进行的成膜的方法。特别是在将低分子有机化

合物与金属或金属氧化物、氟化物、碳酸盐的组合物成膜的情况下适用共蒸镀法。

[0510] 阴极的厚度根据使用的材料、层结构的不同而最佳值不同,其只要以驱动电压、发光效率、元件寿命变成适当的值的方式来选择即可,通常,第1阴极层的厚度为0.5nm~20nm,阴极保护层的厚度为10nm~1μm。例如,在第1阴极层中使用Ba或Ca,在阴极保护层中使用Al时,Ba或Ca的厚度优选为2nm~10nm,Al的厚度优选为10nm~500nm,第1阴极层使用NaF或KF,阴极保护层使用Al时,NaF或KF的厚度优选为1nm~8nm,Al的厚度优选为10nm~500nm。

[0511] 在本发明的电致发光元件中将阴极用作光透过性电极时,阴极保护层的可见光透过率优选为40%以上,更优选为50%以上。或是使用氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化钼等透明导电性金属氧化物作为阴极保护层材料,或是将使用了金、银、铜、铝、铬、锡、铅等低电阻金属及含有它们的合金的阴极保护层的厚度设置在30nm以下,由此可实现该可见光透过率。

[0512] 另外,以使从阴极侧的光透过率提高为目的,还可在阴极的阴极保护层上设置防反射层。作为用于防反射层的材料,优选折射率为1.8~3.0,作为满足该折射率的材料,可列举如:ZnS、ZnSe、WO₃。防反射层的厚度根据材料的组合的不同而不同,但通常为10nm~150nm。

[0513] - 绝缘层 -

[0514] 本发明的电致发光元件可任意具有的厚度5nm以下的绝缘层是具有提高与电极的密合性、改善由电极注入电荷、防止与邻接层的混合等功能的层。作为上述绝缘层的材料,可列举如:金属氟化物、金属氧化物、有机绝缘材料(聚甲基丙烯酸甲酯等)等。作为设置了厚度5nm以下的绝缘层的电致发光元件,可列举如:与阴极邻接设置了厚度5nm以下的绝缘层的元件、与阳极邻接设置了厚度5nm以下的绝缘层的元件。

[0515] - 其他构成要件 -

[0516] 上述装置还可夹着发光层等在与基板的相反侧具有密封构件。另外,还可具有滤色器、荧光转换滤光器等滤光器;像素的驱动所需的电路及布线等的构成显示装置用的任意的构成要件。

[0517] - 电致发光元件的制造方法 -

[0518] 本发明的电致发光元件例如可通过在基板上依次层叠各层来制造。具体地,在基板上设置阳极,在其上设置空穴注入层、空穴传输层等层,在其上设置发光层,在其上设置电子传输层、电子注入层等层,进一步在其上层叠阴极,由此可制造电致发光元件。作为其他制造方法,在基板上设置阴极,在其上电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层等层,进一步在其上层叠阳极,由此可制造电致发光元件。进一步作为其他制造方法,使阳极或在阳极上层叠各层而成的阳极侧基材与阴极或在阴极上层叠各层而成的阴极侧基材相向而置并接合,由此可制造电致发光元件。

[0519] - 电致发光元件的应用 -

[0520] 使用本发明的电致发光元件可制备显示装置。该显示装置具备电致发光元件作为一个像素单元。可将像素单元的排列的方式设置成在电视等显示装置中通常采用的排列,可设置成多个像素在共同的基板上排列的方式。在本发明的装置中,在基板上排列的像素可以在由存储体(bank)规定的像素区域内形成。另外本发明的电致发光元件可用于平面状、

曲面状的照明装置。

[0521] <光电转换元件>

[0522] 本发明的光电转换元件具有例如阴极、阳极、位于上述阴极与上述阳极之间的电荷分离层以及位于上述电荷分离层与上述阴极或上述阳极之间的含有本发明的高分子化合物的层。本发明的光电转换元件可具有基板作为任意的构成要件,可将其设置成在这样的基板的面上设置了上述阴极、阳极、电荷分离层及含有在本发明中使用的高分子化合物的层以及任意的构成要件的构成。

[0523] 作为本发明的光电转换元件的一个实施方式,在基板上设置阳极,在其上层层叠电荷分离层,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,进一步在其上层层叠阴极。作为其他方式,在基板上设置阳极,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,层叠电荷分离层,进一步在其上层层叠阴极。作为其他方式,在基板上设置阳极,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,层叠电荷分离层,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,进一步在其上层层叠阴极。作为其他方式,在基板上设置阴极,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,在其上层层叠电荷分离层,进一步在其上层层叠阳极。作为其他方式,在基板上设置阴极,在其上层层叠电荷分离层,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,进一步在其上层层叠阳极。进一步作为其他方式,在基板上设置阴极,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,在其上层层叠电荷分离层,在其上层层叠含有本发明的高分子化合物的层,进一步在其上层层叠阳极。另外,在这些方式中,还可设置除了含有本发明的高分子化合物的层及电荷分离层以外的层。此外,关于光电转换元件的构成,在下面另行详细叙述。

[0524] 含有本发明的高分子化合物的层可混合公知的供电子性化合物和 / 或电子接受性化合物、金属纳米粒子、金属氧化物纳米粒子。

[0525] 作为形成含有高分子化合物的层的方法,可列举如使用含有高分子化合物的溶液来成膜的方法。

[0526] 作为这样的用于由溶液进行的成膜的溶剂,在水、醇、醚、酯、羧酸、烷基卤化物、杂环芳香族化合物、硫醇、硫醚、硫酮、亚砜、硝基化合物、腈化合物以及它们的混合溶剂等的溶剂之中,优选为溶解度参数在 9.3 以上的溶剂。该溶剂的例子及溶解度参数同上。

[0527] 作为由溶液进行的成膜方法,可列举如:旋涂法、浇铸法、微凹版印刷法、凹版印刷法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、浸渍法、狭缝涂布法、盖涂法、喷雾涂布法、丝网印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法、喷嘴涂布法等的涂布法。

[0528] 含有高分子化合物的层的厚度根据使用的高分子化合物的不同而最佳值不同,故只要以光电转换效率变成适当的值的方式来选择即可,优选为 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$,更优选为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$,进一步优选为 $2\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。

[0529] 具有含有本发明的高分子化合物的层的光电转换元件具有阴极、阳极、以及位于阴极与阳极之间的电荷分离层,优选在电荷分离层与阳极之间、以及在电荷分离层与阴极之间的任一者或两者具有含有该高分子化合物的层,进一步优选在阴极与电荷分离层之间具有含有该高分子化合物的层。

[0530] 在具有含有本发明的高分子化合物的层的光电转换元件的电荷分离层中优选含有供电子性化合物和电子接受性化合物。

[0531] 上述电荷分离层可单独含有供电子性化合物和电子接受性化合物各一种或组合含有两种以上。此外,上述供电子性化合物、上述电子接受性化合物由这些化合物的能级的能量水平来相对地决定。

[0532] 作为上述供电子性化合物,可列举如:吡唑啉衍生物、芳香胺衍生物、芪衍生物、三苯基二胺衍生物、共轭高分子化合物,作为上述共轭高分子化合物,可列举如:低聚噻吩及其衍生物、聚芴及其衍生物、聚乙烯基咔唑及其衍生物、聚硅烷及其衍生物、在侧链或主链具有芳香族胺的聚硅氧烷衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚苯乙炔及其衍生物、聚噻吩乙炔及其衍生物等。

[0533] 作为上述电子接受性化合物,可列举如:噁二唑衍生物、蒽醌二甲烷及其衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蒽醌及其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷及其衍生物、芴酮衍生物、二苯基二氰基乙烯及其衍生物、联苯醌衍生物、8-羟基喹啉及其衍生物的金属络合物、聚喹啉及其衍生物、聚喹喔啉及其衍生物、聚芴及其衍生物、C₆₀等富勒烯类及其衍生物、浴铜灵等菲衍生物、氧化钛等金属氧化物、碳纳米管等。作为电子接受性化合物,优选为氧化钛、碳纳米管、富勒烯、富勒烯衍生物,特别优选为富勒烯、富勒烯衍生物。

[0534] 电荷分离层的厚度通常为1nm~100μm,更优选为2nm~1000nm,进一步优选为5nm~500nm,更优选为20nm~200nm。

[0535] <电荷分离层的制造方法>

[0536] 上述电荷分离层的制造方法可以是任意方法,可列举如:由溶液进行的成膜或利用真空蒸镀法的成膜方法。

[0537] 在由溶液进行的成膜中,可采用旋涂法,浇铸法、微凹版涂布法、凹版涂布法、棒涂法、辊涂法、线棒涂布法、浸渍法、喷雾涂布法、丝网印刷法、凹版印刷法、柔版印刷法、胶版印刷法、喷墨印刷法、分配器印刷法、喷嘴涂布法、毛细管涂布法等的涂布法,优选为旋涂法、柔版印刷法、凹版印刷法、喷墨印刷法、分配器印刷法。

[0538] 具有含有本发明的高分子化合物的层的光电转换元件通常在基板上形成。

[0539] 该基板只要是在形成电极、形成有机物的层时不发生变化的基板即可。作为基板的材料,可列举如:玻璃、塑料、高分子膜、硅等。在不透明的基板的情况下,优选相反的电极(即,离基板远的方向的电极)为透明或半透明。

[0540] 作为上述的透明或半透明的电极材料,可列举如:导电性的金属氧化物膜、半透明的金属薄膜等。可具体使用:使用包含氧化铟、氧化锌、氧化锡以及作为它们的复合体的铟·锡·氧化物(ITO)、铟·锌·氧化物等的导电性材料来制作的膜、NESA、或者金、铂金、银、铜等,优选为ITO、铟·锌·氧化物、氧化锡。作为电极的制作方法,可列举如:真空蒸镀法、溅射法、离子电镀法、镀敷法等。

[0541] 另外,作为电极材料,可使用聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物等有机透明导电膜。进一步作为电极材料,可使用金属、导电性高分子等,优选为一对电极之中一个电极的工作函数小的材料。可使用例如锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡、铝、钪、钒、锌、钇、铟、铈、铕、铽、镱等的金属以及它们之中2个以上的合金或者它们之中1种以上与金、银、铂金、铜、锰、钛、钴、镍、钨、锡之中1种以上的合金、石墨或石墨层间化合物。作为合金,可列举如镁-银合金、镁-铟合金、镁-铝合金、铟-银合金、锂-铝合金、锂-镁合金、锂-铟合金、钙-铝合金等。

[0542] 作为使光电转换效率提高用的方法,除了含有本发明的高分子化合物的层以外,还可使用除了电荷分离层以外的附加的中间层。作为用作中间层的材料,可使用氟化锂等的碱金属、碱土金属的卤化物、氧化物等。另外,可列举出氧化钛等无机半导体的微粒、PEDOT(聚-3,4-亚乙基二氧噻吩)等。

[0543] <元件的用途>

[0544] 就具有含有本发明的高分子化合物的层的光电转换元件而言,通过从透明或半透明的电极照射太阳光等的光,在电极间发生光伏发电,可使光电转换元件作为有机薄膜太阳能电池工作。通过将多个有机薄膜太阳能电池集成,还可用作有机薄膜太阳能电池模块。

[0545] 另外,在电极间施加电压的状态下或不施加电压的状态下,通过从透明或半透明的电极照射光,产生光电流,可使光电转换元件作为有机光传感器工作。通过将多个有机光传感器集成,还可用作有机图像传感器。

[0546] <太阳能电池模块>

[0547] 有机薄膜太阳能电池可采取与以往的太阳能电池模块基本相同的模块结构。太阳能电池模块通常采取:在金属、陶瓷等支撑基板上构成电池,用填充树脂、保护玻璃等覆盖其上,从支撑基板的相反侧取得光的结构;也可采取:支撑基板使用钢化玻璃等透明材料,在其上构成电池,从该透明的支撑基板侧取得光的结构。具体地,已知被称为覆盖式、基底式、灌封式的模块结构;在无定形硅太阳能电池等中使用的基板一体型模块结构等。本发明的有机薄膜太阳能电池也可根据使用目的或使用场所及环境来适当选择这些模块结构。

[0548] 代表性的覆盖式或基底式模块成为下述结构:在一侧或两侧为透明且实施了防反射处理的支撑基板之间以一定间隔配置电池,相邻的电池彼此通过金属引线或柔性布线等连接,在外缘部配置着集电极,将产生的电导出至外部。在基板与电池之间,为了保护电池、提高集电效率,根据目的可将乙烯乙酸乙烯酯(EVA)等各种各样的种类的塑料材料以膜或填充树脂的形式使用。

[0549] 另外,在来自外部的冲击少的地方等无需用硬的原材料覆盖表面的地方使用时,能够以透明塑料膜构成表面保护层,或通过使上述填充树脂固化来赋予保护功能,从而省去一侧的支撑基板。为了确保内部的密封及模块的刚度,用金属制的架子以三明治状固定支撑基板的周围,用密封材料将支撑基板与架子之间密封。另外,电池本身、支撑基板、填充材料及密封材料若使用弹性的原材料,则还可在曲面上构成太阳能电池。

[0550] 使用了聚合物膜等弹性支承体的太阳能电池的情况下,边将辊状的支承体送出边依次形成电池,切断成所希望的尺寸后,可通过用弹性且具有防湿性的原材料密封周缘部来制作电池主体。另外,还可制成被称为在 Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p383-391 中记载的“SCAF”的模块结构。进一步,还可将使用了弹性支承体的太阳能电池粘接固定于曲面玻璃等来使用。

[0551] 实施例

[0552] 以下,虽然基于实施例及比较例对本发明加以更具体的说明,但本发明不限于以下的实施例。

[0553] 高分子化合物的重均分子量(M_w)及数均分子量(M_n)采用凝胶渗透色谱法(GPC)(东曹株式会社制:HLC-8220GPC),以聚苯乙烯换算的重均分子量及数均分子量的形式求出。另外,将测定的样品以变成约0.5重量%的浓度的方式溶解于四氢呋喃中,在 GPC 中进

样 50 μ L。进一步, 使用四氢呋喃作为 GPC 的流动相, 以 0.5mL/ 分钟的流速流动。高分子化合物的结构分析通过使用了 Varian 社制 300MHz NMR 波谱仪的 1 H-NMR 解析来进行。另外, 以变成 20mg/mL 的浓度的方式使样品溶解于可溶的重溶剂(溶剂分子中的氢原子被重氢原子取代而成的溶剂)来进行测定。通过测定高分子化合物的电离势, 将得到的电离势作为该轨道能量来求出高分子化合物的 HOMO 的轨道能量。另一方面, 通过求出 HOMO 与 LUMO 的能量差, 将其值与由上述测定得到的电离势的和作为该轨道能量来求出高分子化合物的 LUMO 的轨道能量。在电离势的测定中使用了光电子分光装置(理研计器株式会社制:AC-2)。另外, 使用紫外·可见·近红外分光光度计(Varian 社制:Cary5E)测定高分子化合物的吸收光谱, 根据其吸收末端求出 HOMO 与 LUMO 的能量差。

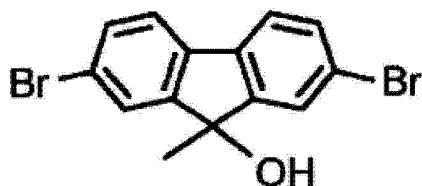
[0554] [实施例 1]

[0555] 化合物 A 的合成

[0556] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 混合 2,7-二溴-9-芴酮(92.0g, 272mmol)及二乙醚(3.7L), 冷却至 0 $^{\circ}$ C, 滴入 1mol/L 碘化甲基镁·二乙醚溶液(0.5L, 545mmol)并搅拌 3 小时。在得到的反应混合物中加入氯化铵水溶液并除去水层, 用无水硫酸钠干燥有机层并减压浓缩。用硅胶柱色谱法精制得到的粗产物, 得到化合物 A (92.81g, 262mmol, 收率 96%)。

[0557] [化 53]

[0558]



化合物 A

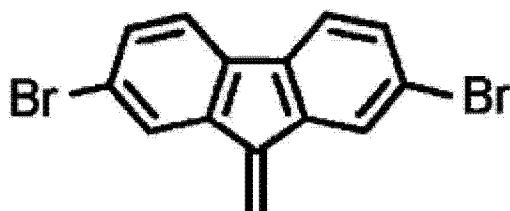
[0559] [实施例 2]

[0560] 化合物 B 的合成

[0561] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 A (83.0g, 234mmol)、对甲苯磺酸一水合物(4.49g, 23.6mmol)及氯仿(2.5L)回流 1 小时, 在得到的反应混合物中加入氯化铵水溶液并除去水层。用无水硫酸钠干燥有机层并减压浓缩, 得到化合物 B (73.6g, 219mmol, 收率 93%)。

[0562] [化 54]

[0563]



化合物 B

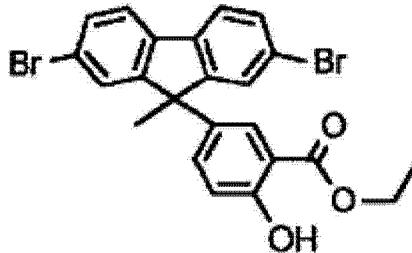
[0564] [实施例 3]

[0565] 化合物 C 的合成

[0566] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 B (70.0g, 208mmol)、水杨酸乙酯 (104g, 625mmol)、巯基乙酸 (4.20g, 45.6mmol) 及甲磺酸 (1214g) 并在 70℃下搅拌 8 小时, 将得到的反应混合物滴入冰水中并过滤回收析出的固体, 用甲醇洗涤。用硅胶柱色谱法精制粗产物, 得到化合物 C (52.14g, 104mmol, 收率 50%)。

[0567] [化 55]

[0568]



化合物 C

[0569] [实施例 4]

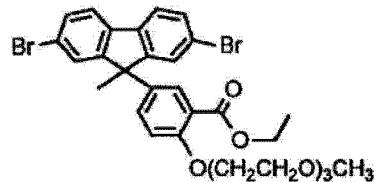
[0570] 化合物 D 的合成

[0571] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 C (41.2g, 82.0mmol)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙基-对甲苯磺酸酯 (75.8g, 238mmol)、二甲基甲酰胺 (214g)、碳酸钾 (54.4g, 394mmol) 及 1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷 (也有称之为“18-冠-6”的情况。) (4.68g, 18mmol) 并在 105℃下搅拌 2 小时, 将得到的反应混合物加入水中并用乙酸乙酯萃取。用无水硫酸钠干燥有机层, 减压浓缩并用硅胶柱色谱法精制得到的粗产物, 得到化合物 D (40.2g, 62.0mmol, 收率 76%)。

[0572] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , rt) δ (ppm) 1.37 (3H), 1.84 (3H), 3.36 (3H), 3.53 (2H), 3.58-3.79 (6H), 3.73 (2H), 4.12 (2H), 4.34 (2H), 6.80 (1H), 6.90 (1H), 7.28 (2H), 7.48 (2H), 7.58 (2H), 7.70 (1H).

[0573] [化 56]

[0574]



化合物 D

[0575] [实施例 5]

[0576] 化合物 E 的合成

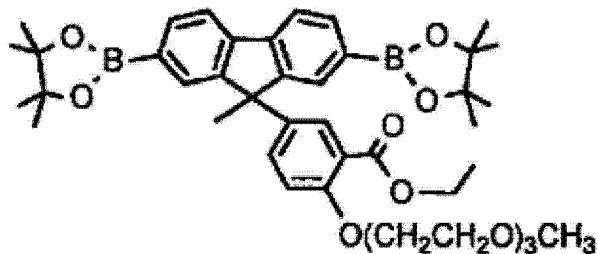
[0577] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 D (28.4g, 43.8mmol)、双(频哪醇合)二硼 (24.30g, 95.7mol)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]钯(II)二氯化物二氯

甲烷加合物 (0.35g, 0.4mmol)、1, 1' - 双 (二苯基膦基) 二茂铁 (0.24g, 0.4mmol)、乙酸钾 (25.60g, 260mmol), 及 1, 4- 二噁烷 (480mL) 并在 120℃下搅拌 17 小时, 将得到的反应混合物过滤并用乙酸乙酯洗涤。减压浓缩滤液并用硅胶柱色谱法精制, 接着通过重结晶精制, 得到化合物 E (18.22g, 24.5mmol, 收率 56%)。

[0578] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , rt) δ (ppm) 1.30–1.47 (27H)、1.88 (3H)、3.35 (3H)、3.53 (2H)、3.60–3.69 (4H)、3.73 (2H)、3.84 (2H)、4.10 (2H)、4.34 (2H)、6.74 (1H)、6.87 (1H)、7.58 (2H)、7.72–7.89 (5H)。

[0579] [化 57]

[0580]



化合物 E

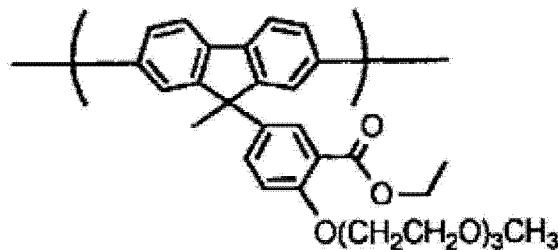
[0581] [实施例 6]

[0582] 高分子化合物 A 的合成

[0583] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后, 将化合物 D (0.47g)、化合物 E (0.48g)、二氯双(三苯基膦) 钯 (0.6mg)、四丁基溴化铵 (6mg)、甲苯 (6mL)、2mol/L 碳酸钠水溶液 (2mL) 并在 105℃下搅拌 6 小时, 接着加入苯基硼酸 (35mg) 并在 105℃下搅拌 14 小时。在得到的反应混合物中加入二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物 (0.65g) 和水 (13mL) 并在 80℃下搅拌 2 小时, 将混合物滴入甲醇中然后过滤回收析出物并干燥。使固体溶解在氯仿中, 通过氧化铝及硅胶色谱法精制, 将洗脱液滴入甲醇然后过滤回收析出物并干燥, 得到高分子化合物 A (0.57g)。高分子化合物 A 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.0×10^4 。高分子化合物 A 包含式 (A) 所表示的结构单元。

[0584] [化 58]

[0585]



(A)

[0586] [实施例 7]

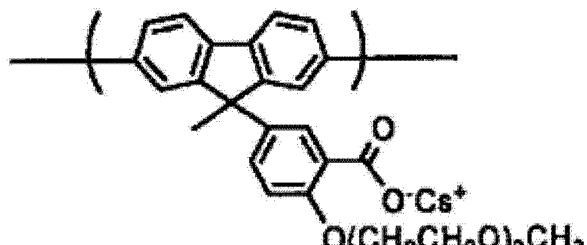
[0587] 高分子化合物 A 的铯盐(共轭高分子化合物 1) 的合成

[0588] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后, 将高分子化合物 A (0.20g)、四氢呋喃

(18mL)、甲醇(9mL)、氢氧化铯一水合物(97mg),及水(1mL)并在65℃下搅拌2小时,加入接着甲醇(52mL)并在65℃下搅拌6小时。将得到的反应混合物浓缩干燥,在固体中加入甲醇并过滤,将滤液滴入异丙醇中然后过滤回收固体并干燥,得到共轭高分子化合物1(0.20g)。共轭高分子化合物1包括式(B)所表示的结构单元。

[0589] [化59]

[0590]



(B)

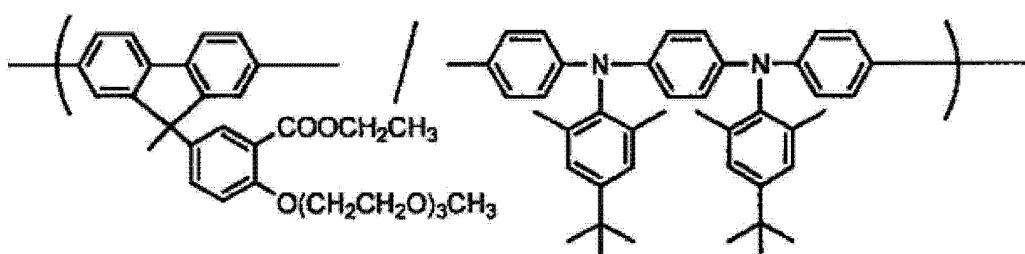
[0591] [实施例8]

[0592] 高分子化合物B的合成

[0593] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后,将化合物D(0.528g)、化合物E(0.493g)、二氯双(三苯基膦)钯(0.56mg)、N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基-2,6-二甲基苯基)1,4-苯二胺(35.8mg)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich制,商品名Aliquat336(注册商标))(8.10mg,0.0200mmol)、甲苯(20mL)、2mol/L碳酸钠水溶液(10mL)并在105℃下搅拌6小时,接着加入苯基硼酸(35mg)并在105℃下搅拌14小时。在得到的反应混合物中加入二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(0.72g)和水(14mL)并在80℃下搅拌2小时,将混合物滴入甲醇中然后过滤回收析出物并干燥。使得到的固体溶解在氯仿中,通过氧化铝及硅胶色谱法精制,使洗脱液浓缩·干燥。使浓缩物溶解在甲苯中,将其滴入甲醇中然后过滤回收析出物并干燥,得到高分子化合物B(0.31g)。高分子化合物B的聚苯乙烯换算的数均分子量为 1.8×10^4 。高分子化合物B包括式(C)所表示的结构单元。

[0594] [化60]

[0595]



(95:5 mol%)

(C)

[0596] [实施例9]

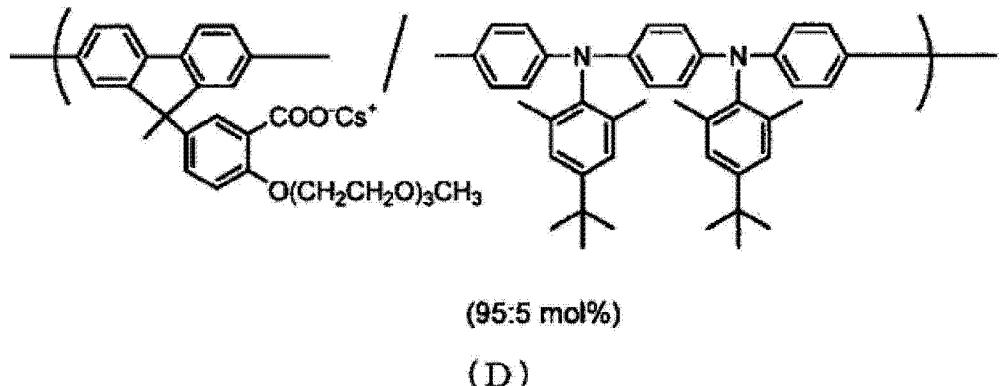
[0597] 高分子化合物B的铯盐(共轭高分子化合物2)的合成

[0598] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后,加入高分子化合物B(0.15g)、四氢呋喃

(20mL)、甲醇(10mL)、氢氧化铯一水合物(103mg)及水(1mL)并在65℃下搅拌2小时,接着加入甲醇(20mL)并在65℃下搅拌2小时。将得到的反应混合物浓缩干燥,在固体中加入甲醇并过滤,将滤液滴入异丙醇中然后过滤回收固体并干燥,得到共轭高分子化合物2(0.15g)。共轭高分子化合物2包括式(D)所表示的结构单元。

[0599] [化61]

[0600]



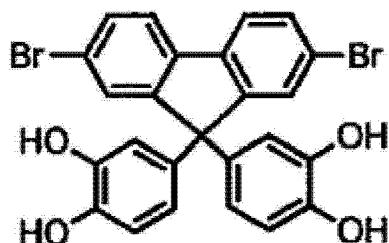
[0601] [实施例10]

[0602] 化合物F的合成

[0603] 将反应容器内设置在氮气气流下之后,将2,7-二溴-9-芴酮(121.9g)、邻苯二酚(883.1g)以及3-巯基丙酸(4.87g)、浓硫酸(18.4g)混合,在125℃下搅拌2小时。将得到的混合物自然冷却,将其添加入冰水中并过滤出生成的固体。使得到的固体溶解在乙醇中,通过将乙醇溶液添加至己烷中并过滤出生成的固体,得到化合物F(168.1g)。

[0604] [化62]

[0605]



化合物F

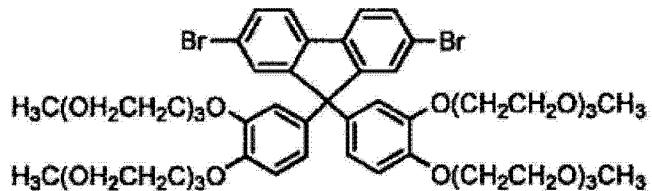
[0606] [实施例11]

[0607] 化合物G的合成

[0608] 将反应容器内设置在氮气气流下之后,将化合物F(138.4g)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]乙基对甲苯磺酸酯(408.6g)、碳酸钾(358.5g)、乙腈(2.5L)混合,加热回流3小时。自然冷却后,过滤出得到的反应混合物,减压浓缩滤液并用硅胶柱色谱法精制,得到化合物G(109.4g)。

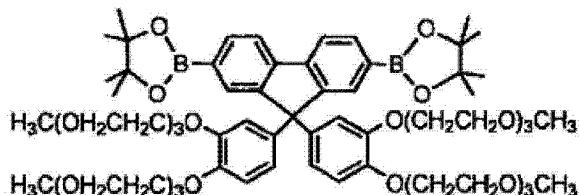
[0609] [化63]

[0610]



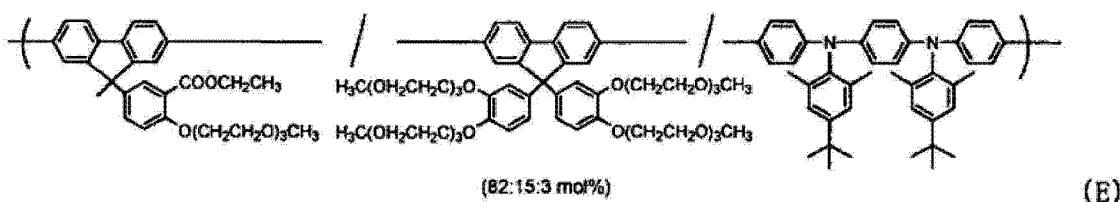
化合物 G

- [0611] [实施例 12]
- [0612] 化合物 H 的合成
- [0613] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 G(101.2g)、双(频哪醇合)二硼(53.1g)、[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯钯(II)二氯甲烷络合物(3.7g)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(5.4g)、乙酸钾(90.6g)、二噁烷(900mL)混合, 加热至 110℃, 使其加热回流 8 小时。自然冷却后, 过滤得到的反应液, 减压浓缩滤液并用硅胶柱色谱法精制, 得到化合物 H(51.4g)。
- [0614] [化 64]
- [0615]



化合物 H

- [0616] [实施例 13]
- [0617] 高分子化合物 C 的合成
- [0618] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 加入化合物 E(0.360g)、化合物 H(0.273g)、化合物 G(0.493g)、N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基-2,6-二甲基苯基)1,4-苯二胺(35.8mg)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich 制, 商品名 Aliquat336(注册商标))(8.10mg)、双(三苯基膦)二氯钯(1,12mg)、2mol/L 碳酸钠水溶液(15mL)、甲苯(20mL)并在 105℃下搅拌 6 小时, 接着加入苯基硼酸(39mg)并在 105℃下搅拌 6 小时。在得到的反应混合物中加入二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(0.72g)和水(14mL)并在 80℃下搅拌 2 小时, 将得到的混合物滴入甲醇中然后过滤回收析出物并干燥。使得到的固体溶解在氯仿中, 通过氧化铝及硅胶色谱法精制, 使洗脱液浓缩·干燥。使浓缩物溶解在甲苯中, 将其滴入甲醇中然后过滤回收析出物并干燥, 得到高分子化合物 C(0.41g)。高分子化合物 C 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.0×10^4 。高分子化合物 C 包含式(E)所表示的结构单元。
- [0619] [化 65]
- [0620]



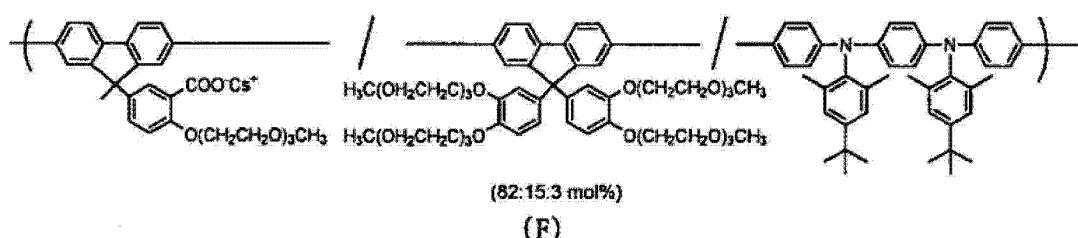
[0621] [实施例 14]

[0622] 高分子化合物 C 的铯盐(共轭高分子化合物 3)的合成

[0623] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后,将高分子化合物 C (0.15g)、四氢呋喃 (20mL)、甲醇 (10mL)、氢氧化铯一水合物 (103mg) 及水 (1mL) 并在 65℃下搅拌 2 小时,接着加入甲醇 (20mL) 并在 65℃下搅拌 2 小时。将得到的反应混合物浓缩干燥,在固体中加入甲醇并过滤,将滤液滴入异丙醇中然后过滤回收固体并干燥,得到共轭高分子化合物 3 (0.17g)。共轭高分子化合物 3 包含式 (F) 所表示的结构单元。

[0624] [化 66]

[0625]



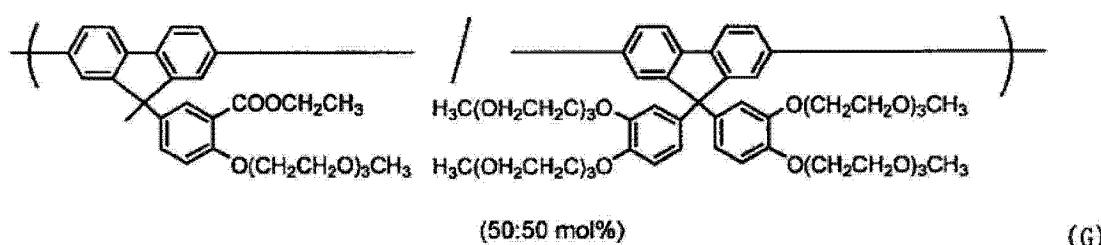
[0626] [实施例 15]

[0627] 高分子化合物 D 的合成

[0628] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后,加入化合物 H (0.715g)、化合物 D (0.426g)、甲基三辛基氯化铵 (Aldrich 制,商品名 Aliquat336 (注册商标)) (6.60mg)、双(三苯基膦)二氯钯 (0.460mg)、2mol/L 碳酸钠水溶液 (10mL)、甲苯 (20mL),在 105℃下搅拌。将甲苯 (20mL) 在 105℃下搅拌 5 小时,接着加入苯基硼酸 (32mg) 并在 105℃下搅拌 6 小时。在得到的反应混合物中加入二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物 (0.72g) 和水 (14mL) 并在 80℃下搅拌 2 小时,将混合物滴入甲醇中然后过滤回收析出物并干燥。使得到的固体溶解在氯仿中,通过氧化铝及硅胶色谱法精制,使洗脱液浓缩·干燥。使浓缩物溶解在甲苯中,将其滴入甲醇中然后过滤回收析出物并干燥,得到高分子化合物 D (0.55g)。高分子化合物 D 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 2.3×10^4 。高分子化合物 D 包含式 (G) 所表示的结构单元。

[0629] [化 67]

[0630]



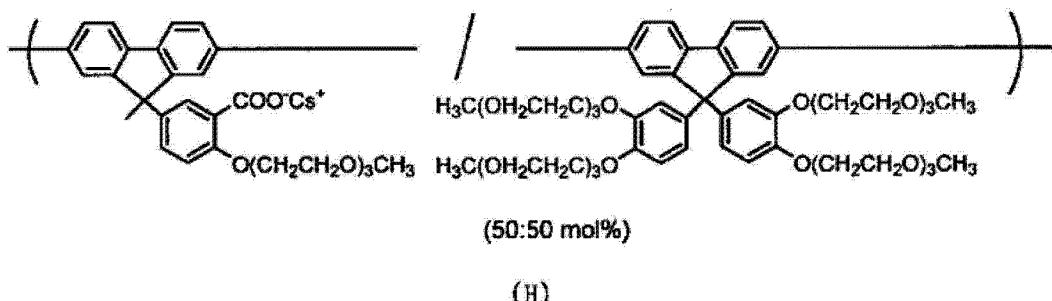
[0631] [实施例 16]

[0632] 高分子化合物 D 的铯盐(共轭高分子化合物 4)的合成

[0633] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后,将高分子化合物 D (0.15g)、四氢呋喃 (20mL)、甲醇 (10mL)、氢氧化铯一水合物 (103mg) 及水 (1mL) 在 65℃下搅拌 2 小时,接着加入甲醇 (20mL) 并在 65℃下搅拌 2 小时。将得到的反应混合物浓缩干燥,在固体中加入甲醇并过滤。将得到的滤液浓缩并干燥,用水洗涤得到的固体之后,通过使其干燥,得到共轭高分子化合物 12 (0.14g)。共轭高分子化合物 4 包含式 (H) 所表示的结构单元。

[0634] [化 68]

[0635]



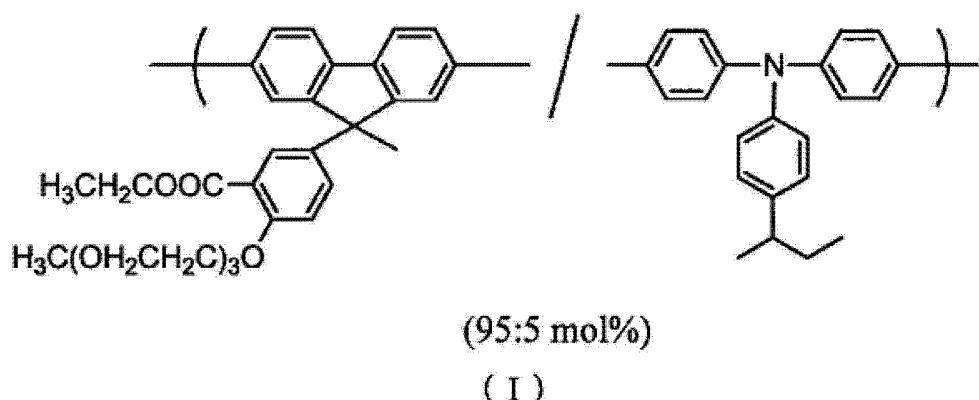
[0636] [实施例 17]

[0637] 高分子化合物 E 的合成

[0638] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后,将化合物 E (0.534g, 0.712mmol)、化合物 D (0.472g, 0.720mmol)、双(4-溴苯基)[4-(1-甲基丙基)苯基]胺 (38.2mg, 0.082mmol)、甲基三辛基氯化铵 (Aldrich 制, 商品名 Aliquat336 (注册商标)) (8.10mg, 0.0200mmol)、双(三苯基膦)二氯钯 (0.560mg, 0.800 μmol)、17.5wt% 碳酸钠水溶液 (10mL)、甲苯 (20mL) 投入到二口烧瓶中, 在 105℃下搅拌。4 小时后, 加入 (双(三苯基膦)二氯钯 (0.560mg, 0.800 μmol)、17.5wt% 碳酸钠水溶液 (5mL)、苯基硼酸 (39.0mg, 0.320mmol) 并搅拌 6 小时。在得到的反应混合物中添加二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物 (0.72g) (720mg)、水 (14mL), 在 80℃下搅拌 2 小时。将得到的反应溶液添加至甲醇 (300mL) 中, 过滤出析出的固体并回收, 用水 (50mL) 洗涤后, 使其干燥。使得到的固体溶解在氯仿 (20mL) 中, 用硅胶柱及氧化铝柱精制。使柱洗脱液浓缩·干燥后, 使其溶解在甲苯 (20mL) 中, 过滤。浓缩滤液后, 将其滴入甲醇中然后过滤回收析出物并干燥, 得到高分子化合物 E (611mg)。高分子化合物 E 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 3.8×10^4 。高分子化合物 E 包含式 (I) 所表示的结构单元。

[0639] [化 69]

[0640]



[0641] 此外,根据在 WO2002-45184 中记载的公知的方法合成了双(4-溴苯基)[4-(1-甲基丙基)苯基]胺。

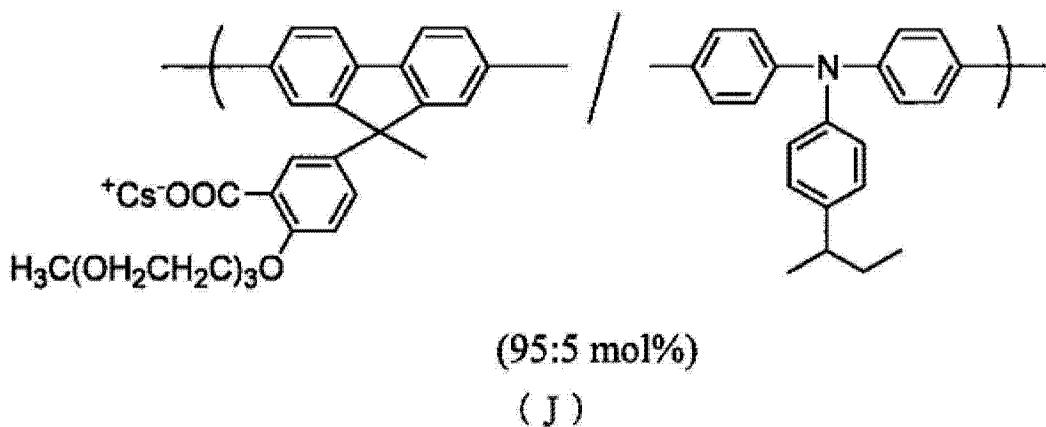
[0642] [实施例 18]

[0643] 高分子化合物 E 的铯盐(共轭高分子化合物 5)的合成

[0644] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后,将高分子化合物 E (200mg)、氢氧化铯一水合物(137mg, 0.816mmol)、四氢呋喃(20mL)、甲醇(10mL)、水(1.6mL)混合,在 65℃下搅拌 2 小时,接着加入甲醇(20mL)并搅拌 2 小时。将反应混合物浓缩·干燥后,在固体中加入甲醇并过滤,浓缩滤液。将浓缩了的滤液滴入异丙醇中,过滤回收析出的固态成分并干燥,得到共轭高分子化合物 5 (142mg)。共轭高分子化合物 5 包含式(J)所表示的结构单元。

[0645] [化 70]

[0646]



[0647] [实施例 19]

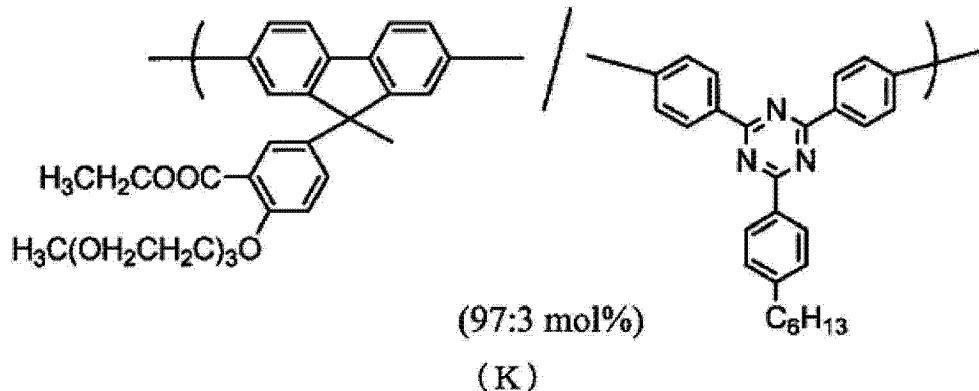
[0648] 高分子化合物 F 的合成

[0649] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后,将化合物 E (534mg, 0.712mmol)、化合物 D (493mg, 0.752mmol)、2,4-双(4-溴苯基)-6-(4-己基苯基)-1,3,5-三嗪(26.7mg, 0.480mmol)、甲基三辛基氯化铵(Aldrich 制,商品名 Aliquat336(注册商标))(8.10mg, 0.0200mmol)、双(三苯基膦)二氯钯(0.560mg, 0.800 μmol)、17.5wt% 碳酸钠水溶液(10mL)、甲苯(20mL)混合,在 105℃下搅拌 4 小时,接着,加入双(三苯基膦)二氯钯(0.560mg, 0.800 μmol)、苯基硼酸(39.0mg, 0.320mmol)、甲苯(3.0mL)并搅拌 3 小时。在得到的反应混合物中添加二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(720mg)、水(14mL),在 80℃下搅拌 2 小时。将得到的反应溶液滴入甲醇中,过滤回收析出的固态成分,使固体溶解在氯仿

(40mL) 中, 使液体通过硅胶柱及氧化铝柱后, 使洗脱液浓缩 · 干燥后, 使得到的固体溶解在甲苯(30mL) 中并过滤, 浓缩滤液。通过使浓缩了的滤液滴入至甲醇中, 过滤回收析出的固态成分, 通过使其干燥, 得到高分子化合物 F (412mg)。高分子化合物 F 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 4.2×10^4 。高分子化合物 F 包含式(K) 所表示的结构单元。

[0650] [化 71]

[0651]



[0652] 此外, 根据在例如 WO2009-131255 中记载的公知的方法合成了 2, 4- 双(4- 溴苯基) -6- (4- 己基苯基) -1, 3, 5- 三嗪。

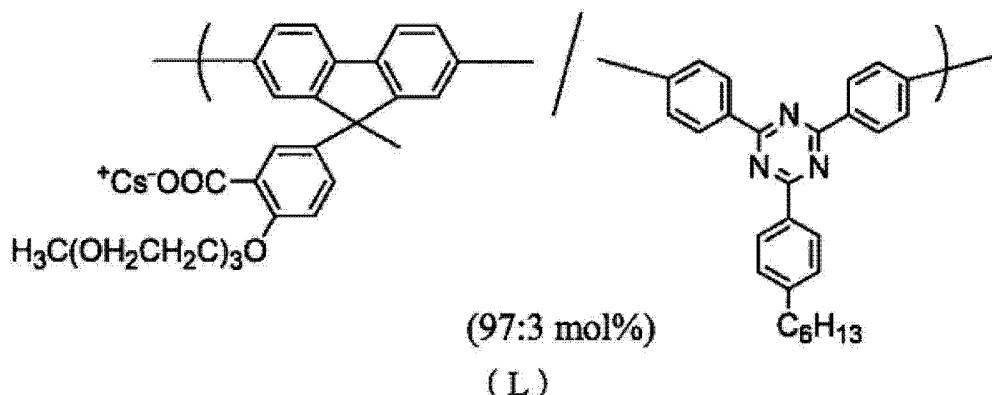
[0653] [实施例 20]

[0654] 高分子化合物 F 的铯盐(共轭高分子化合物 6) 的合成

[0655] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将高分子化合物 F (200mg)、氢氧化铯一水合物(137mg, 0. 816mmol)、四氢呋喃(20mL)、甲醇(10mL)、水(1. 6mL)混合, 在 65℃下搅拌 1 小时, 进一步加入甲醇(100mL) 并搅拌 2 小时。将得到的溶液浓缩 · 干燥后, 使固体溶解在甲醇(80mL) 中, 过滤。浓缩滤液后, 将其滴入异丙醇中, 过滤回收析出的固态成分通过使其干燥, 得到共轭高分子化合物 6 (207mg)。共轭高分子化合物 6 包含式(L) 所表示的结构单元。

[0656] [化 72]

[0657]



[0658] [实施例 21]

[0659] 化合物 I 的合成

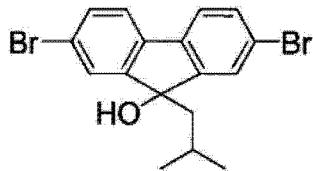
[0660] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将 2, 7- 二溴 -9- 萍酮(82. 3g, 244mmol) 及四氢呋喃(3. 8L) 混合并冷却至 0℃, 滴入 1mol/L 的溴化异丁基镁 · 四氢呋喃溶液

(0.475L, 475mmol) 并搅拌 1 小时。在得到的反应混合物中加入氯化铵水溶液并除去水层, 用无水硫酸钠干燥有机层并减压浓缩。用硅胶柱色谱法精制得到的粗产物, 得到目标化合物 I (51.9g, 131mmol, 收率 54%)。

[0661] $^1\text{H}\text{NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , rt) δ (ppm) 0.60 (6H), 1.17 (1H), 2.04 (1H), 2.09 (2H), 7.43–7.51 (4H), 7.62 (2H).

[0662] [化 73]

[0663]



化合物 I

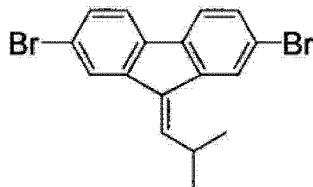
[0664] [实施例 22]

[0665] 化合物 J 的合成

[0666] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 I (49.6g, 125mmol)、甲烷甲苯磺酸 (99.1g, 1032mmol) 及氯仿 (0.51L) 回流 1 小时, 在得到的反应混合物中加入氯化铵水溶液并除去水层。用无水硫酸钠干燥有机层并减压浓缩, 得到目标化合物 J (36.4g, 96.3mmol, 收率 77%)。

[0667] $^1\text{H}\text{NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , rt) δ (ppm) 1.27 (6H), 3.41 (1H), 6.60 (1H), 7.45–7.60 (4H), 7.80 (1H), 7.97 (1H). [化 74]

[0668]



化合物 J

[0669] [实施例 23]

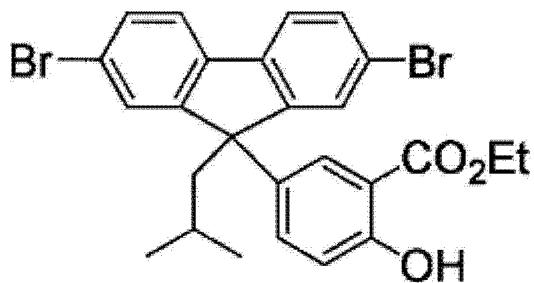
[0670] 化合物 K 的合成

[0671] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 J (36.4g, 96.3mmol)、水杨酸乙酯 (32.0g, 193mmol)、巯基乙酸 (1.86g, 20.2mmol) 及甲磺酸 (465g) 在 70℃下搅拌 6 小时, 将得到的反应混合物滴入冰水中并过滤回收析出的固体, 用甲醇洗涤。用硅胶柱色谱法精制粗产物, 得到目标化合物 K (39.6g, 72.8mmol, 收率 75.6%)。

[0672] $^1\text{H}\text{NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , rt) δ (ppm) 0.53 (6H), 0.98 (1H), 1.44 (3H), 2.41 (2H), 4.44 (2H), 6.74 (1H), 6.80 (1H), 7.30 (2H), 7.47 (2H), 7.60 (2H), 7.84 (1H), 10.8 (1H).

[0673] [化 75]

[0674]



化合物 K

[0675] [实施例 24]

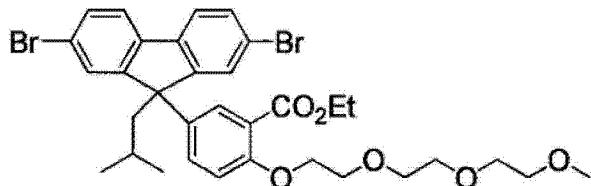
[0676] 化合物 L 的合成

[0677] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 K (39.6g, 72.8mmol)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-乙基-对甲苯磺酸酯(67.1g, 210mmol)、二甲基甲酰胺(198g)、碳酸钾(48.2g, 349mmol) 及 1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷(也有称之为“18-冠-6”的情况。) (3.82g, 14.5mmol) 在 105℃下搅拌 1 小时, 将得到的反应混合物加入水中并用乙酸乙酯萃取。用无水硫酸钠干燥有机层, 减压浓缩并用硅胶柱色谱法精制得到的粗产物, 得到目标化合物 L (47.4g, 68.6mmol, 收率 94%)。

[0678] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , rt) δ (ppm) 0.51 (2H), 1.00 (1H), 1.38 (3H), 2.44 (2H), 3.36 (3H), 3.53 (2H), 3.58-3.73 (6H), 3.72 (2H), 4.13 (2H), 4.34 (2H), 6.75 (1H), 6.85 (1H), 7.32 (2H), 7.48 (2H), 7.58 (2H), 7.70 (1H).

[0679] [化 76]

[0680]



化合物 L

[0681] [实施例 25]

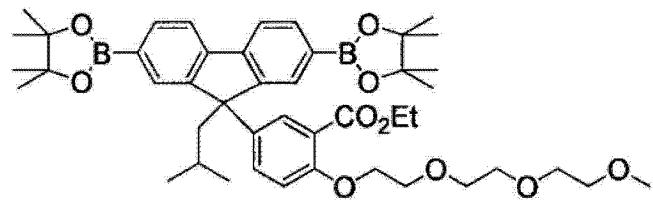
[0682] 化合物 M 的合成

[0683] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 L (18.0g, 26.1mmol)、双(频哪醇合)二硼(14.7g, 57.4mmol)、带有 1 分子二氯甲烷的 [1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁] 钯(II) 二氯化物 (0.21g, 0.26mmol)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁 (0.14g, 0.26mmol)、乙酸钾 (15.4g, 156mmol) 及 1,4-二噁烷 (290mL) 在 120℃下搅拌 24 小时, 将得到的反应混合物过滤并用乙酸乙酯洗涤。减压浓缩滤液并用硅胶柱色谱法精制, 接着通过重结晶精制得到目标化合物 M (11.6g, 14.8mmol, 收率 57%)。

[0684] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , rt) δ (ppm) 0.44 (6H), 0.99 (1H), 1.30-1.43 (27H), 2.55 (2H), 3.35 (3H), 3.53 (2H), 3.60-3.69 (4H), 3.74 (2H), 3.85 (2H), 4.08 (2H), 4.34 (2H), 6.70 (1H), 6.79 (1H), 7.56 (2H), 7.75-7.83 (5H).

[0685] [化 77]

[0686]



化合物 M

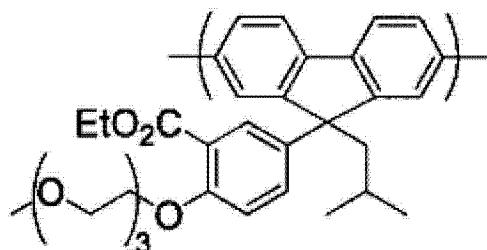
[0687] 『实施例 261

[0688] 高分子化合物 G 的合成

[0689] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 M(573.6mg, 0.728mmol)、化合物 L(567mg, 0.800mmol)、甲基三辛基氯化铵 (Aldrich 制, 商品名 Aliquat336(注册商标)) (0.20g, Aldrich 制) (8.10mg, 0.0200mmol)、双 (三苯基膦) 二氯钯 (0.560mg, 0.798 μmol)、17.5wt% Na₂CO₃aq. (10mL)、甲苯 (20mL) 投入二口烧瓶中, 在 105℃下搅拌。4 小时后, 加入双 (三苯基膦) 二氯钯 (0.560mg, 0.798 μmol)、17.5wt% 碳酸钠水溶液 (3.0mL)、苯基硼酸 (39.0mg, 0.320mmol)、甲苯 (3.0mL) 并搅拌 6 小时。之后, 添加二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物 (720mg) 水溶液, 在 80℃下搅拌 2 小时。将得到的反应溶液添加至甲醇中, 使固态成分析出。过滤出得到的固态成分后, 使其溶解在氯仿 (40mL) 中, 使液体通过硅胶柱及氧化铝柱。使得到的溶液浓缩·干燥后, 使其溶解在甲苯 (30mL) 中, 过滤, 浓缩滤液。将该溶液滴入甲醇中并回收得到的析出物。通过使得到的固态成分干燥, 得到高分子化合物 G(0.44g)。高分子化合物 G 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 3.5×10^4 。高分子化合物 G 包含式 (M) 所表示的结构单元。

[0690] [化 78]

[0691]



(M)

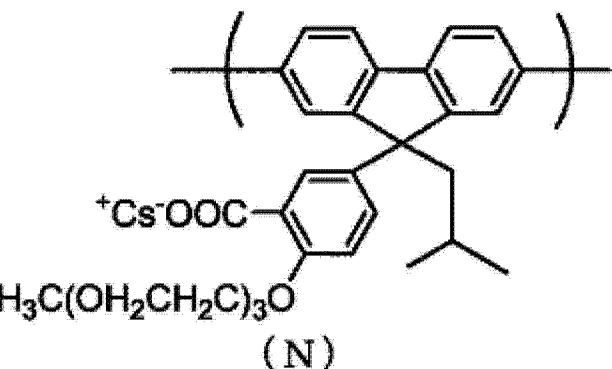
[0692] [实施例 27]

[0693] 高分子化合物 G 的铯盐(共轭高分子化合物 7)的合成

[0694] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后, 将高分子化合物 G (0.20g)、四氢呋喃 (20mL)、甲醇 (10mL)、氢氧化铯一水合物 (126mg) 及水 (1mL) 在 65℃下搅拌 4 小时。将得到的反应混合物浓缩干燥, 用水洗涤得到的固体之后, 通过使其干燥, 得到共轭高分子化合物 7 (0.21g)。共轭高分子化合物 7 包含式 (N) 所表示的结构单元。

[0695] [化 79]

[0696]



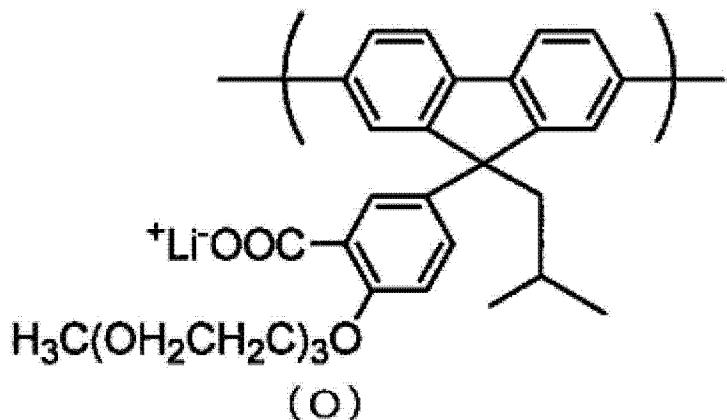
[0697] [实施例 28]

[0698] 高分子化合物 G 的锂盐(共轭高分子化合物 8)的合成

[0699] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后,将高分子化合物 G (0.15g)、四氢呋喃 (10mL)、甲醇 (7mL)、氢氧化锂一水合物 (23.6mg) 及水 (0.3mL) 在 65℃下搅拌 4 小时。将得到的反应混合物浓缩干燥,用水洗涤得到的固体之后,通过使其干燥,得到共轭高分子化合物 8 (0.13g)。共轭高分子化合物 8 包含式 (O) 所表示的结构单元。

[0700] [化 80]

[0701]



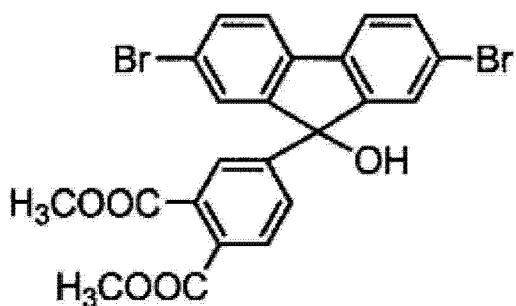
[0702] [实施例 29]

[0703] 化合物 L 的合成

[0704] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后,将 5- 碘间苯二甲酸二甲酯 (101.1g)、脱水四氢呋喃 (284mL), 冷却至 -20℃后, 滴入异丙基氯化镁 (1M 四氢呋喃溶液) (336mL), 搅拌 30 分钟。在反应溶液中添加 2,7- 二溴 -9- 萍酮 (70.9g), 搅拌 3 小时。在得到的反应混合物中添加氯化铵水溶液 (560mL), 加入甲基叔丁基醚 (560mL) 后使反应混合物恢复至室温, 通过分液萃取有机层。用硫酸钠干燥有机层后过滤, 浓缩滤液。在得到的固体中加入甲苯 (650g) 并混合, 将混合物过滤并用己烷洗涤得到的固体, 通过使其干燥, 得到化合物 L (100.8g)。

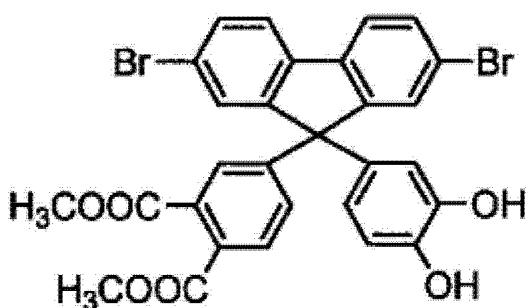
[0705] [化 81]

[0706]



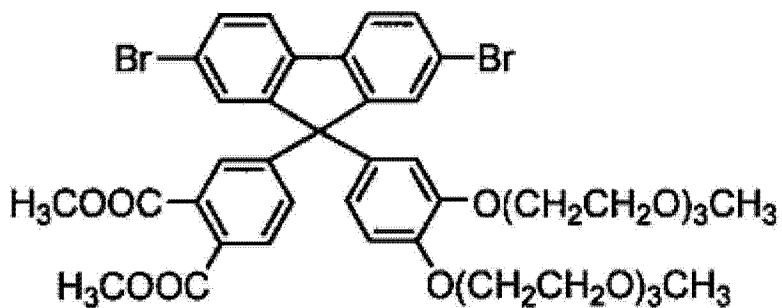
化合物 L

[0707] [实施例 30]
 [0708] 化合物 M 的合成
 [0709] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后,将化合物 L (95.9g)、邻苯二酚(59.0g)、巯基乙酸(3.45mL)及甲磺酸(725mL)混合,在 75℃下搅拌 3 小时。自然冷却后,将得到的混合物自然冷却,将其添加入冰水中并过滤出生成的固体。用甲醇洗涤得到的固体,通过使其干燥,得到化合物 M (107.8g)。
 [0710] [化 82]
 [0711]



化合物 M

[0712] [实施例 31]
 [0713] 化合物 N 的合成
 [0714] 将反应容器内设置在氮气气流下之后,将化合物 M (66.2g)、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基对甲苯磺酸酯(97.6g)、碳酸钾(70.1g)、N,N'-二甲基甲酰胺(264mL)混合,在 105℃下加热回流 2 小时。自然冷却后,将得到的反应混合物添加至冰水中,用乙酸乙酯萃取回收有机层。用硫酸钠干燥回收的有机层后过滤,减压浓缩滤液并用硅胶柱色谱法精制,得到化合物 N (114g)。
 [0715] [化 83]
 [0716]



化合物 N

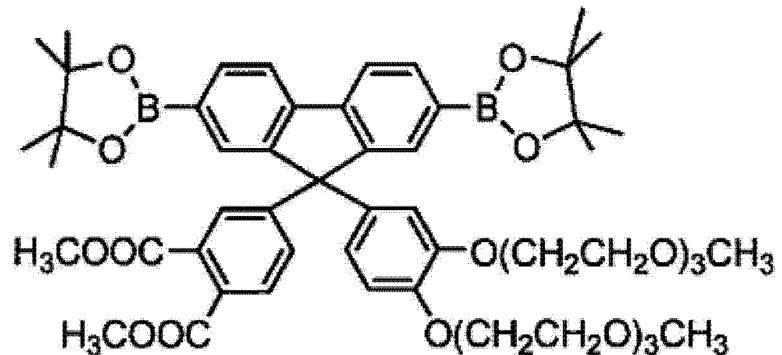
[0717] [实施例 32]

[0718] 化合物 O 的合成

[0719] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 N (25.3g)、双(频哪醇合)二硼 (15.4g)、[1,1' - 双(二苯基膦基) 二茂铁] 钷(II) 二氯化物 (0.23g)、1,1' - 双(二苯基膦基) 二茂铁 (0.15g)、乙酸钾 (16.3g) 及 1,4- 二噁烷 (420mL) 在 120℃下搅拌 24 小时, 将得到的反应混合物过滤并用乙酸乙酯洗涤。减压浓缩滤液并用硅胶柱色谱法精制, 接着通过重结晶精制得到目标化合物 O (11.4g)。

[0720] [化 84]

[0721]



化合物 O

[0722] [实施例 33]

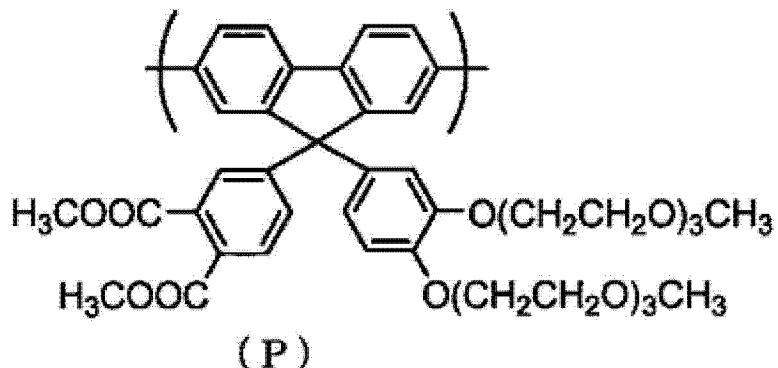
[0723] 高分子化合物 H 的合成

[0724] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将化合物 N (0.63g)、化合物 O (0.62g)、甲基三辛基氯化铵 (Aldrich 制, 商品名 Aliquat336 (注册商标)) (0.20g, Aldrich 制) (7mg)、双(三苯基膦)二氯钯 (0.56mg)、12.0wt% 碳酸钠水溶液 (2.7mL)、甲苯 (20mL) 投入到二口烧瓶中, 在 105℃下搅拌。9 小时后, 加入双(三苯基膦)二氯钯 (0.6mg)、12.0wt% 碳酸钠水溶液 (1mL)、苯基硼酸 (33.4mg)、甲苯 (1.5mL) 并搅拌 16 小时。之后, 添加二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物 (720mg) 水溶液, 在 80℃下搅拌 2 小时。将得到的反应溶液添加至甲醇中, 使固态成分析出。过滤出得到的固态成分后, 使其溶解在氯仿 (45mL) 中, 进行分液萃取。浓缩干燥有机层后, 使其溶解在氯仿 (22mL) 中, 使液体通过硅胶柱及氧化铝柱。使得到的溶液浓缩·干燥后, 使其溶解在氯仿 (20mL) 中, 过滤, 浓缩滤液。将该溶液滴入甲醇中并回收得到的析出物。通过使得到的固态成分干燥, 得到高分子化合物 H (0.59g)。高分

子化合物 H 的聚苯乙烯换算的数均分子量为 3.5×10^4 。高分子化合物 H 包含式 (P) 所表示的结构单元。

[0725] [化 85]

[0726]



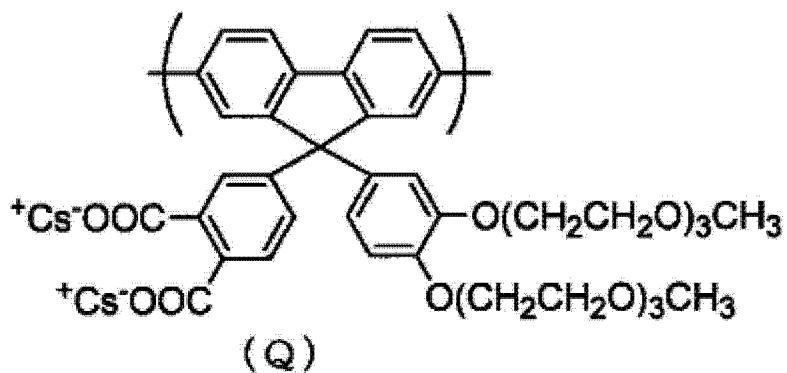
[0727] [实施例 34]

[0728] 高分子化合物 H 的铯盐(共轭高分子化合物 9)的合成

[0729] 将反应容器内设置在氩气气氛下之后, 将高分子化合物 H (0.20g)、四氢呋喃 (4.2mL)、甲醇 (4.8mL)、氢氧化铯一水合物 (178mg)、及水 (0.8mL) 在 65℃ 下搅拌 4 小时。进一步加入甲醇 (5.0mL) 并搅拌 2 小时, 将得到的反应混合物浓缩, 将其滴入异丙醇中, 过滤回收析出的固态成分通过使其干燥, 得到共轭高分子化合物 9 (0.20g)。共轭高分子化合物 9 包含式 (Q) 所表示的结构单元。

[0730] [化 86]

[0731]



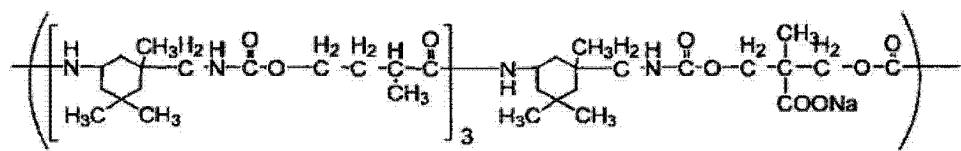
[0732] [参考例 1]

[0733] 聚氨酯钠盐(非共轭高分子化合物 1)的合成

[0734] 将反应容器内部设置在氮气气氛下之后, 将 1,3-丁二醇 (1.0g)、二丁基锡二月桂酸酯 (7.5mg) 及二羟甲基丙酸 (0.5g) 投入到 100mL 烧瓶中, 添加 DMF (50mL), 在 90℃ 下搅拌 30 分钟。之后, 加入异佛尔酮二异氰酸酯 (3.3g), 在 90℃ 下加热 3 小时。对于含有该阶段所制得的高分子化合物的溶液, 根据上述方法进行 GPC 测定, 测定高分子化合物的分子量, 结果聚苯乙烯换算的数均分子量为 1.9×10^3 , 聚苯乙烯换算的重均分子量为 3.0×10^3 。之后, 将得到的反应液降温至 60℃, 加入 1M 氢氧化钠水溶液将其中和。进一步在 60℃ 下搅拌 1 小时后, 通过从反应液蒸馏除去溶剂得到白色固体 (2.0g)。将得到的白色固体称为非共轭高分子化合物 1。此外, 非共轭高分子化合物 1 包含式 (I) 所表示的结构单元。

[0735] [化 87]

[0736]



(1)

[0737] [实施例 35]

[0738] 电致发光元件 1 的制作

[0739] 在玻璃基板表面成膜形成图案的 ITO 阳极(厚度:45nm)上涂布空穴注入材料溶液,通过旋涂法以厚度变成60nm的方式将空穴注入层成膜。将空穴注入层成膜而成的玻璃基板在不活泼性气氛下(氮气气氛下)、在200℃下加热10分钟来使空穴注入层不溶化,使基板自然冷却至室温,得到形成了空穴注入层的基板。

[0740] 此处,在空穴注入材料溶液中,使用从 Plextronics 社购得的作为聚噻吩·磺酸系的空穴注入材料的 AQ-1200。

[0741] 接下来,将空穴传输性高分子材料和二甲苯混合,得到含有0.7重量%的空穴传输性高分子材料的空穴传输层形成用组合物。

[0742] 此处,通过以下的方法合成空穴传输性高分子材料。

[0743] 将反应容器内的气体设置在惰性气体气氛下后,将2,7-二溴-9,9-二(辛基)芴(1.4g)、2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-9,9-二(辛基)芴(6.4g)、N,N-双(4-溴苯基)-N',N'-双(4-丁基苯基)-1,4-苯二胺(4.1g)、双(4-溴苯基)苯并环丁烯胺(0.6g)、四乙基氢氧化铵(1.7g)、乙酸钯(4.5mg)、三(2-甲氧基苯基)膦(0.03g)、甲苯(100mL)混合,将得到的混合物在100℃下加热搅拌2小时。接着,添加苯基硼酸(0.06g),将得到的混合物搅拌10小时。自然冷却后,除去水层,添加二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液并搅拌后,除去水层,用水、3容量%乙酸水洗涤有机层。将有机层注入甲醇中使固体沉淀后,使过滤取得的固体再次溶解在甲苯中,使液体通过硅胶及氧化铝的柱。回收含有固体的溶出甲苯溶液,将回收的上述甲苯溶液注入甲醇中使固体沉淀。过滤取得沉淀的固体后在50℃下真空干燥,得到空穴传输性高分子材料。空穴传输性高分子材料的聚苯乙烯换算的重均分子量为 3.0×10^5 。

[0744] 在形成了由上述得到的空穴注入层的基板的空穴注入层之上,通过旋涂法涂布空穴传输层形成用组合物,得到厚度20nm的涂膜。将设置了该涂膜的基板在不活泼性气氛下(氮气气氛下)、180℃下加热60分钟,使涂膜不溶化后,使其自然冷却至室温,得到形成了空穴传输层的基板。

[0745] 接下来,将发光高分子材料和二甲苯混合,得到含有1.4重量%的发光高分子材料的发光层形成用组合物。

[0746] 此处,发光高分子材料通过以下的方法合成。

[0747] 反应容器内的气体设置在惰性气体气氛下之后,将2,7-二溴-9,9-二(辛基)芴(9.0g)、N,N'-双(4-溴苯基)-N,N'-双(4-叔丁基-2,6-二甲基苯基)1,4-苯二胺(1.3g)、2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)-9,9-二(4-己基苯基)芴(13.4g)、四乙基氢氧化铵(43.0g)、乙酸钯(8mg)、三(2-甲氧基苯基)膦(0.05g)、甲苯

(200mL)混合,将得到的混合物在90℃下加热搅拌8小时。接着,添加苯基硼酸(0.22g),将得到的混合物搅拌14小时。自然冷却后,除去水层,添加二乙基二硫代氨基甲酸钠水溶液并搅拌后,除去水层,用水、3容量%乙酸水洗涤有机层。将有机层注入甲醇使固体沉淀后,将过滤取得的固体再次溶解在甲苯中,使液体通过硅胶及氧化铝的柱。回收含有固体的溶出甲苯溶液,将回收的上述甲苯溶液注入甲醇中使固体沉淀。将沉淀的固体在50℃下真空干燥,得到发光高分子材料(12.5)g。利用凝胶渗透色谱法,得到的发光高分子材料的聚苯乙烯换算的重均分子量为 3.1×10^5 。

[0748] 在形成了由上述得到的空穴传输层的基板的空穴传输层之上,通过旋涂法涂布发光层形成用组合物,得到厚度80nm的涂膜。将设置了该涂膜的基板在氮气气氛下、130℃下加热10分钟,使溶剂蒸发后,使其自然冷却至室温,得到形成了发光层的基板。

[0749] 混合甲醇和共轭高分子化合物1,得到含有0.2重量%的共轭高分子化合物1的溶液。在形成了由上述得到的发光层的基板的发光层之上,通过旋涂法涂布上述溶液,得到厚度10nm的涂膜。将设置了该涂膜的基板在氮气气氛下、130℃下加热10分钟,使溶剂蒸发后,使其自然冷却至室温,得到形成了含有共轭高分子化合物1的层的基板。

[0750] 将形成了由上述得到的含有共轭高分子化合物1的层的基板插入真空蒸镀装置内,利用真空蒸镀法在该层之上将Al以80nm的厚度成膜,使阴极形成,制备出层叠结构体1。

[0751] 通过真空装置取出由上述得到的层叠结构体1,在氮气气氛下,用密封玻璃和双液混合型环氧树脂密封,得到电致发光元件1。

[0752] [实施例36]

[0753] 电致发光元件2的制作

[0754] 在实施例35中,除了使用共轭高分子化合物2来代替共轭高分子化合物1以外,与实施例35同样地得到电致发光元件2。

[0755] [实施例37]

[0756] 电致发光元件3的制作

[0757] 在实施例35中,除了使用共轭高分子化合物3来代替共轭高分子化合物1以外,与实施例35同样地得到电致发光元件3。

[0758] [实施例38]

[0759] 电致发光元件4的制作

[0760] 在实施例35中,除了使用共轭高分子化合物4来代替共轭高分子化合物1以外,与实施例35同样地得到电致发光元件4。

[0761] [实施例39]

[0762] 电致发光元件5的制作

[0763] 在实施例35中,除了使用共轭高分子化合物5来代替共轭高分子化合物1以外,与实施例35同样地得到电致发光元件5。

[0764] [实施例40]

[0765] 电致发光元件6的制作

[0766] 在实施例35中,除了使用共轭高分子化合物6来代替共轭高分子化合物1以外,与实施例35同样地得到电致发光元件6。

[0767] [实施例 41]

[0768] 电致发光元件 7 的制作

[0769] 在实施例 35 中,除了使用共轭高分子化合物 7 来代替共轭高分子化合物 1 以外,与实施例 35 同样地得到电致发光元件 7。

[0770] [实施例 42]

[0771] 电致发光元件 8 的制作

[0772] 在实施例 35 中,除了使用共轭高分子化合物 8 来代替共轭高分子化合物 1 以外,与实施例 35 同样地得到电致发光元件 8。

[0773] [实施例 43]

[0774] 电致发光元件 9 的制作

[0775] 在实施例 35 中,除了使用共轭高分子化合物 9 来代替共轭高分子化合物 1 以外,与实施例 35 同样地得到电致发光元件 9。

[0776] [实施例 44]

[0777] 电致发光元件 5 的制作

[0778] 在实施例 35 中,除了使用 Ag 来代替 Al 以外,与实施例 35 同样地得到电致发光元件 10。

[0779] [比较例 1]

[0780] 电致发光元件 C1 的制作

[0781] 在实施例 35 中,不使含有共轭高分子化合物 1 的层形成,直接使阴极形成,除此以外,与实施例 35 同样地得到电致发光元件 C1。

[0782] [比较例 2]

[0783] 电致发光元件 C2 的制作

[0784] 在实施例 44 中,不使含有共轭高分子化合物 1 的层形成,直接使阴极形成,除此以外,与实施例 44 同样地得到电致发光元件 C2。

[0785] [比较例 3]

[0786] 电致发光元件 C3 的制作

[0787] 在实施例 35 中,除了使用非共轭高分子化合物 1 来代替共轭高分子化合物 1 以外,与实施例 35 同样地得到电致发光元件 C3。

[0788] [测定]

[0789] 对上述所制得的电致发光元件 1 ~ 10、C1 ~ C3 施加 10V 的顺向电压,测定发光亮度和发光效率。结果示于表 1。

[0790] [表 1]

[0791]

	共轭高分子化合物	阴极	发光亮度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)
实施例 35 (电致发光元件 1)	共轭高分子化合物 1	Al	4716.4	4.20
实施例 36 (电致发光元件 2)	共轭高分子化合物 2	Al	2987.9	3.56
实施例 37 (电致发光元件 3)	共轭高分子化合物 3	Al	4800.0	4.08

实施例 38(电致发光元件 4)	共轭高分子化合物 4	A1	4745. 2	4. 09
实施例 39(电致发光元件 5)	共轭高分子化合物 5	A1	207. 8	1. 35
实施例 40(电致发光元件 6)	共轭高分子化合物 6	A1	95. 9	0. 65
实施例 41(电致发光元件 7)	共轭高分子化合物 7	A1	4493. 8	5. 44
实施例 42(电致发光元件 8)	共轭高分子化合物 8	A1	8671. 3	6. 18
实施例 43(电致发光元件 9)	共轭高分子化合物 9	A1	3608. 6	4. 87
实施例 44(电致发光元件 10)	共轭高分子化合物 1	Ag	29. 7	0. 71
比较例 1(电致发光元件 C1)	无	A1	15	0. 01
比较例 2(电致发光元件 C2)	无	Ag	12. 8	0. 5
比较例 3(电致发光元件 C3)	非共轭高分子化合物 1	A1	0. 7	0. 01

专利名称(译)	电子设备、高分子化合物、有机化合物及高分子化合物的制备方法		
公开(公告)号	CN103460428A	公开(公告)日	2013-12-18
申请号	CN201280015865.4	申请日	2012-03-27
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	田中正信 石川墨 榎原显 东村秀之		
发明人	田中正信 石川墨 榎原显 东村秀之		
IPC分类号	H01L51/50 C07C69/94 C07F5/02 C08G61/00 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0039 C07C69/76 C07C69/94 C07C2603/18 C08G61/02 C08G61/12 C08G61/122 C08G2261/124 C08G2261/142 C08G2261/1424 C08G2261/1426 C08G2261/3142 C08G2261/3221 C08G2261/411 C08G2261/512 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L51/5056 H01L51/5088		
优先权	2011070410 2011-03-28 JP		
其他公开文献	CN103460428B		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供成为高亮度发光的电致发光元件的电子设备等。具体地，本发明提供具备下述层来作为电荷注入层和/或电荷传输层的电子设备等，所述层含有具有选自式(1)所表示的结构单元及式(7)所表示的结构单元中的1种以上的结构单元的高分子化合物。(在式(1)中，R1表示规定的基团，R2表示规定的基团，m1表示0以上的整数。有多个R2时其可相同或不同。式(1)中的氢原子可以被除了R1、R2以外的取代基取代。)(在式(7)中，R6表示规定的基团，R7表示规定的基团，m5表示0以上的整数。有多个R7时其可相同或不同。式(7)中的氢原子可以被除了R6、R7以外的取代基取代。)



代基取代。)

