

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2012-156208
(P2012-156208A)

(43) 公開日 平成24年8月16日(2012.8.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C08G 63/688 (2006.01)	H05B 33/22 B	4J029
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 D	
	C08G 63/688	
	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 54 頁)

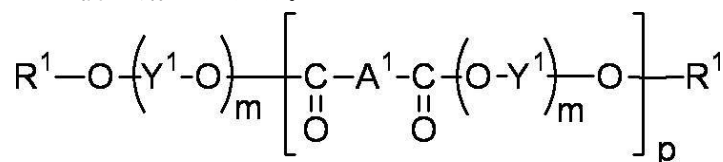
(21) 出願番号 特願2011-12353 (P2011-12353)
(22) 出願日 平成23年1月24日 (2011.1.24)

(71) 出願人 000005496
富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂九丁目7番3号
(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳
(74) 代理人 100084995
弁理士 加藤 和詳
(74) 代理人 100099025
弁理士 福田 浩志
(72) 発明者 廣瀬 英一
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
ゼロックス株式会社内
(72) 発明者 阿形 岳
神奈川県足柄上郡中井町境430 グリー
ンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内
最終頁に続く

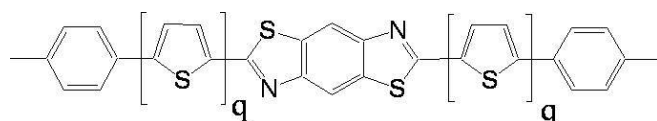
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及び表示媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 素子寿命が長い有機電界発光素子を提供する。
【解決手段】 少なくとも一層が下記一般式(I)で示される電荷輸送性ポリエステルを1種以上含有する一つまたは複数の有機化合物層と、を有する、有機電界発光素子である。一般式(I)中、A¹は下記式(III)で表される基を部分構造に有する芳香族アミンの二価連結基を表す。



(I)



(III)

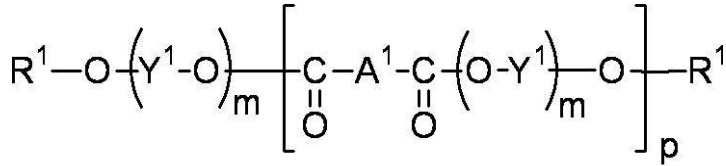
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極と、
 該一対の電極間に挟持され、少なくとも一層が下記一般式 (I) で示される電荷輸送性
 ポリエステルを 1 種以上含有する一つまたは複数の有機化合物層と、
 を有する、有機電界発光素子。

【化 1】



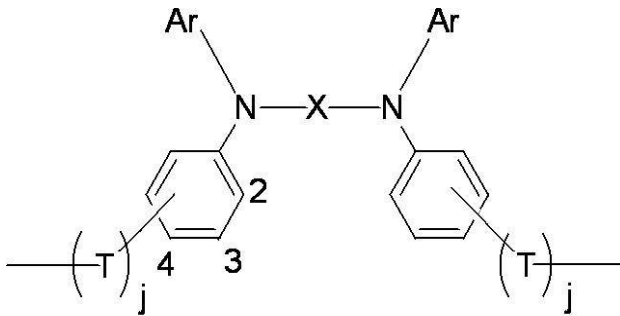
10

(I)

〔前記一般式 (I) 中、 A^1 は下記一般式 (II) で示される構造から選択された少なく
 とも 1 種を表し、 Y^1 は各々独立に置換又は未置換の 2 価の炭化水素基を表し、 m は各々
 独立に 1 以上 5 以下の整数を表し、 p は 5 以上 5000 以下の整数を表す。 R^1 は各々独
 立に水素原子、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、又は置換若しくは未置換
 のアラルキル基を表す。〕

20

【化 2】

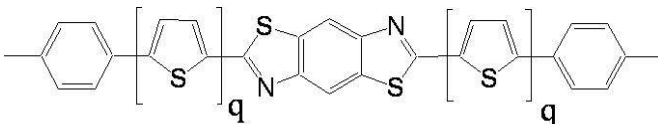


(II)

30

〔前記一般式 (II) 中、 Ar は各々独立に置換若しくは未置換のフェニル基、置換若し
 くは未置換の芳香環数 2 の 1 価の多核芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香環数
 2 若しくは 3 の 1 価の縮合芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の 1 価の芳香族複
 素環基を表し、 j は各々独立に 0 又は 1 を表し、 T は各々独立に炭素数 1 以上 6 以下の 2
 価の直鎖状炭化水素基又は炭素数 2 以上 10 以下の 2 価の分枝鎖状炭化水素基を表し、 X
 は下記式 (III) で表される基を表す。〕

【化 3】



(III)

40

〔前記一般式 (III) 中、 q は各々独立に 0 又は 1 を表す。〕

【請求項 2】

前記有機化合物層が、発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層と、を含

50

み、前記発光層、前記電子輸送層、及び前記電子注入層から選択された少なくとも一層が、前記一般式(Ⅰ)で示される電荷輸送性ポリエステルを1種以上含有する、請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】

前記有機化合物層が、発光層と、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層と、を含み、前記発光層、前記正孔輸送層、及び前記正孔注入層から選択された少なくとも一層が、前記一般式(Ⅰ)で示される電荷輸送性ポリエステルを1種以上含有する、請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】

前記有機化合物層が、発光層と、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層と、を含み、前記発光層、前記正孔輸送層、前記正孔注入層、前記電子輸送層、及び前記電子注入層から選択された少なくとも一層が、前記一般式(Ⅰ)で示される電荷輸送性ポリエステルを1種以上含有する、請求項1に記載の有機電界発光素子。

10

【請求項5】

前記有機化合物層が、電荷輸送機能を持つ発光層のみから構成され、前記電荷輸送機能を持つ発光層が、前記一般式(Ⅰ)で示される電荷輸送性ポリエステルを1種以上含有する、請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】

請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状及びセグメント状の少なくとも一方で配置した、表示媒体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子及び表示媒体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、自発光性の全固体素子である。有機化合物を用いた電界発光素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まったが、その後蒸着法による薄膜化が試みられている(例えば、非特許文献1参照)。

30

これら素子の発光は、電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、素子中の発光材料が高エネルギー準位に励起され、励起された発光体が基底状態に戻る際の余分なエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

有機電界発光素子としては、近年低分子化合物の代わりに高分子材料を用いる電界発光素子についても研究・開発が進められ、ポリ(p-フェニレンビニレン)等の導電性高分子素子(例えば、特許文献1又は非特許文献2参照)、ポリフオスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入した高分子素子(例えば、非特許文献3参照)、正孔輸送性ポリビニルカルバゾール中に電子輸送材料と蛍光色素を混入した素子(例えば、非特許文献4参照)が提案されている。

40

【0004】

また、特定のアミン構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し単位よりなるホール輸送性ポリエステルを有機化合物層とする技術が開示されている(例えば、特許文献2参照)。

さらに、作製法においては、キャスト法によって素子が得られることが報告されている(例えば、非特許文献5及び6参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-92576号公報

50

【特許文献2】特開2002-43066号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Thin Solid Films, 94, 171 (1982)

【非特許文献2】Nature, 357, 477 (1992)

【非特許文献3】第42回高分子討論会予稿集20J21 (1993)

【非特許文献4】第38回応用物理学関係連合講演会予稿集31p-G-12 (1991)

【非特許文献5】第50回応用物理学会学術講演予稿集, 29p-ZP-5 (1989)

【非特許文献6】第51回応用物理学会学術講演予稿集, 28a-PB-7 (1990)

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、素子寿命が長い有機電界発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

請求項1に係る発明は、

少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極と、

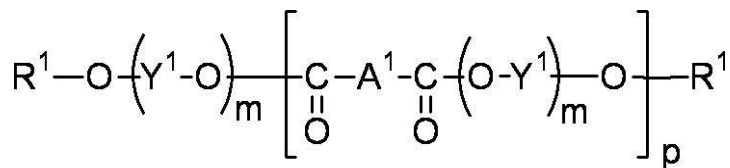
該一対の電極間に挟持され、少なくとも一層が下記一般式(I)で示される電荷輸送性
ポリエステルを1種以上含有する一つまたは複数の有機化合物層と、

20

を有する、有機電界発光素子である。

【0009】

【化1】



(I)

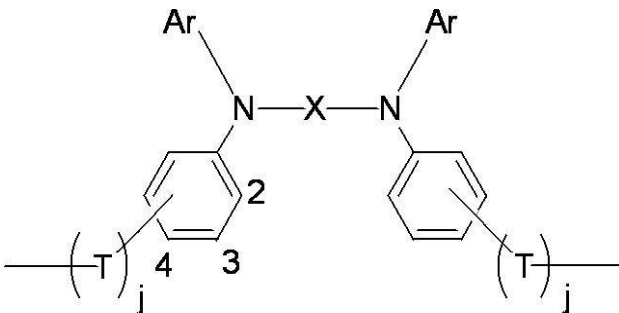
30

【0010】

前記一般式(I)中、A¹は下記一般式(II)で示される構造から選択された少なくとも1種を表し、Y¹は各々独立に置換又は未置換の2価の炭化水素基を表し、mは各々独立に1以上5以下の整数を表し、pは5以上5000以下の整数を表す。R¹は各々独立に水素原子、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す。

【0011】

【化2】



(II)

40

【0012】

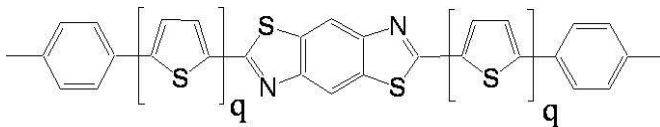
前記一般式(II)中、Arは各々独立に置換若しくは未置換のフェニル基、置換若し

50

くは未置換の芳香環数 2 の 1 価の多核芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香環数 2 若しくは 3 の 1 価の縮合芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の 1 価の芳香族複素環基を表し、j は各々独立に 0 又は 1 を表し、T は各々独立に炭素数 1 以上 6 以下の 2 価の直鎖状炭化水素基又は炭素数 2 以上 10 以下の 2 価の分枝鎖状炭化水素基を表し、X は下記式 (III) で表される基を表す。

【0013】

【化3】



(III)

10

【0014】

前記一般式 (III) 中、q は各々独立に 0 又は 1 を表す。

【0015】

請求項 2 に係る発明は、

前記有機化合物層が、発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層と、を含み、前記発光層、前記電子輸送層、及び前記電子注入層から選択された少なくとも一層が、前記一般式 (I) で示される電荷輸送性ポリエステルを 1 種以上含有する、請求項 1 に記載の有機電界発光素子である。

20

【0016】

請求項 3 に係る発明は、

前記有機化合物層が、発光層と、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層と、を含み、前記発光層、前記正孔輸送層、及び前記正孔注入層から選択された少なくとも一層が、前記一般式 (I) で示される電荷輸送性ポリエステルを 1 種以上含有する、請求項 1 に記載の有機電界発光素子である。

【0017】

請求項 4 に係る発明は、

前記有機化合物層が、発光層と、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層と、を含み、前記発光層、前記正孔輸送層、前記正孔注入層、前記電子輸送層、及び前記電子注入層から選択された少なくとも一層が、前記一般式 (I) で示される電荷輸送性ポリエステルを 1 種以上含有する、請求項 1 に記載の有機電界発光素子である。

30

【0018】

請求項 5 に係る発明は、

前記有機化合物層が、電荷輸送機能を持つ発光層のみから構成され、前記電荷輸送機能を持つ発光層が、前記一般式 (I) で示される電荷輸送性ポリエステルを 1 種以上含有する、請求項 1 に記載の有機電界発光素子である。

【0019】

請求項 6 に係る発明は、

請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状及びセグメント状の少なくとも一方で配置した、表示媒体である。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明の請求項 1 に係る発明によれば、ポリビニルカルバゾールを用いた有機電界発光素子と比べ、素子寿命が長い有機電界発光素子が得られる。

請求項 2 に係る発明によれば、上記層構成を有していない場合に比べ、発光効率が高い有機電界発光素子が得られる。

請求項 3 に係る発明によれば、上記層構成を有していない場合に比べ、耐久性が高い有機電界発光素子が得られる。

50

請求項 4 に係る発明によれば、上記層構成を有していない場合に比べ、より低電圧で駆動する有機電界発光素子が得られる。

請求項 5 に係る発明によれば、上記層構成を有していない場合に比べ、層構成が単純な有機電界発光素子が得られる。

請求項 6 に係る発明によれば、ポリビニルカルバゾールを用いた表示媒体と比べ、耐久性が高い表示媒体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】実施形態の有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【図 2】実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【図 3】実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【図 4】実施形態の有機電界発光素子の層構成の他の一例を示した概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

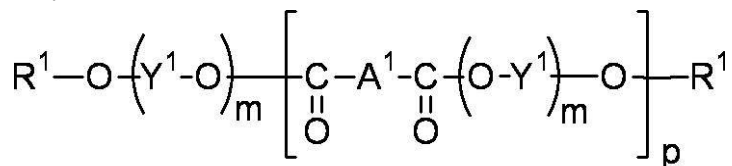
以下、本発明を実施形態により詳細に説明する。

< 有機電界発光素子 >

本実施形態の有機電界発光素子（以下、「有機 EL 素子」という場合がある）は、少なくとも一方が透明または半透明である陽極及び陰極よりなる一对の電極と、該一对の電極間に挟持され、少なくとも一層が下記一般式（I）で示される電荷輸送性ポリエステルを 1 種以上含有する一つまたは複数の有機化合物層と、を有することを特徴とする。

【0023】

【化 4】



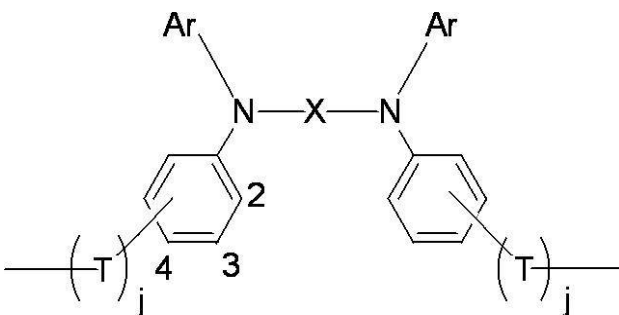
(I)

【0024】

前記一般式（I）中、 A^1 は下記一般式（II）で示される構造から選択された少なくとも 1 種を表し、 Y^1 は各々独立に置換又は未置換の 2 価の炭化水素基を表し、 m は各々独立に 1 以上 5 以下の整数を表し、 p は 5 以上 5000 以下の整数を表す。 R^1 は各々独立に水素原子、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す。

【0025】

【化 5】



(II)

【0026】

前記一般式（II）中、 Ar は各々独立に置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換の芳香環数 2 の 1 価の多核芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香環数 2 若しくは 3 の 1 価の縮合芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の 1 価の芳香族複

10

20

30

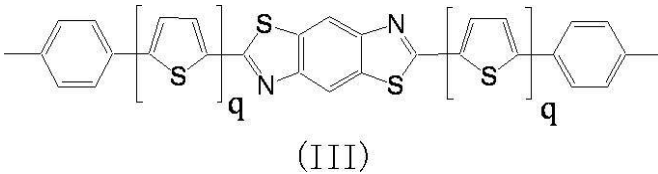
40

50

素環基を表し、j は各々独立に 0 又は 1 を表し、T は各々独立に炭素数 1 以上 6 以下の 2 価の直鎖状炭化水素基又は炭素数 2 以上 10 以下の 2 価の分枝鎖状炭化水素基を表し、X は下記式 (III) で表される基を表す。

【0027】

【化6】



10

【0028】

前記一般式 (III) 中、q は各々独立に 0 又は 1 を表す。

【0029】

本実施形態における電荷輸送性ポリエステルは、フェニレン基及びチオフェン環の少なくとも一方に連結されたベンゾピスチアゾール環を分子構造中に挿入することにより、イオン化ポテンシャルが低くコントロールされるため、電極からの電荷注入性が改善されるものと推測される。さらに上記ベンゾピスチアゾール環を挿入した構造では溶剤や樹脂に対する溶解性及び相溶性に優れている。従って、前記電荷輸送性ポリエステルを用いることで、大面積化され、有機電界発光素子が容易に製造されるものと推測される。

20

【0030】

また、前記電荷輸送性ポリエステルは後述する構造を選択することで、正孔輸送能、電子輸送能のいずれの機能をも付与しうるため、目的に応じて正孔輸送層、発光層、電子輸送層等のいずれの層にも用いられる。さらに、本実施形態における電荷輸送性ポリエステルは、ガラス転移温度が比較的高く、しかも電荷の移動度が大きいことから、電流が流れやすく電圧の上昇が抑制され、発光時に熱が発生しにくくなることで安定性に優れ、素子寿命が長くなるものと推測される。

なお本実施形態において、「電荷輸送性ポリエステル」とは、正孔又は電子を電荷として輸送する半導体であるポリエステルを意味する。

【0031】

(電荷輸送性ポリエステル)

以下、本実施形態における前記電荷輸送性ポリエステルについて詳述する。まず、該電荷輸送性ポリエステルの特徴である一般式 (I) における A¹ の構造について説明する。

30

前記一般式 (II) 中、Ar は各々独立に置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換の芳香環数 2 の 1 価の多核芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の芳香環数 2 若しくは 3 の 1 価の縮合芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の 1 価の芳香族複素環基を表す。尚、一般式 (II) 中に 2 つ存在する Ar は、同一であっても異なっても構わないが、同一である方が製造容易である。

【0032】

ここで、当該多核芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基とは、本実施形態においては、具体的には以下に定義される多環式芳香環 (すなわち、多核芳香族炭化水素又は縮合芳香族炭化水素) を有する基のことを意味する。

40

すなわち、「多核芳香族炭化水素」とは、炭素と水素とから構成される芳香環が 2 個以上存在し、環同士が炭素-炭素結合によって結合している炭化水素を表す。具体的には、ビフェニル等が挙げられる。また、「縮合芳香族炭化水素」とは、炭素と水素とから構成される芳香環が 2 個以上存在し、これらの芳香環同士が隣接して結合する 1 対の炭素原子を共有している炭化水素化合物を表す。具体的には、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン等が挙げられる。

【0033】

さらに一般式 (II) 中において、Ar を表す構造として選択される芳香族複素環基とは、本実施形態においては、以下に定義される芳香族複素環を有する基のことを意味する

50

。

すなわち、「芳香族複素環」とは、炭素と水素以外の元素も含む芳香環を表し、例えば、その環骨格を構成する原子数 (N_r) が、5及び6の少なくともいずれかであるものが挙げられる。また、環骨格を構成する炭素原子以外の原子(異種原子)の種類及び数は特に限定されないが、例えば、硫黄原子、窒素原子、酸素原子等が用いられ、前記環骨格中には2種類以上の異種原子、及び、2個以上の異種原子の少なくともいずれかが含まれてもよい。特に5員環構造をもつ複素環として、例えば、チオフェン、ピロール及びフラン、または、前記化合物の3位及び4位の炭素を窒素で置き換えた複素環が用いられ、6員環構造を持つ複素環として、例えばピリジンが用いられる。

【0034】

更に、前記芳香族複素環基は、上記芳香族複素環を有していればよく、上記芳香族複素環で構成された基のほか、芳香環に上記芳香族複素環が置換した基、及び上記芳香族複素環に芳香環が置換した基の何れも含み、上記芳香環の具体例としては前述の芳香環が挙げられる。

すなわち、前記芳香族複素環基は、例えば、前述の多環式芳香環(すなわち芳香環数2の1価の多核芳香族炭化水素又は芳香環数2若しくは3の1価の縮合芳香族炭化水素)において、1つ以上の芳香環が芳香族複素環に置き換えられた基であってもよく、具体的には、例えば、チオフェニルフェニル基、フェニルピリジン基、フェニルピロール基等が挙げられる。

【0035】

一般式(II)中、 A_r で表されるフェニル基、多核芳香族炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基を更に置換する置換基としては、例えば、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

前記アルキル基としては、例えば炭素数1以上10以下のものが挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

前記アルコキシ基としては、例えば炭素数1以上10以下のものが挙げられ、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

前記アリール基としては、例えば炭素数6以上20以下のものが挙げられ、例えば、フェニル基、トルイル基等が挙げられる、

前記アラルキル基としては、例えば炭素数7以上20以下のものが挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

前記置換アミノ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体例は前述の通りである。

【0036】

一般式(II)中、 T は、各々独立に、炭素数1以上6以下の2価の直鎖状炭化水素基又は炭素数2以上10以下の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、その中でも、例えば炭素数が2以上6以下の2価の直鎖状炭化水素基及び炭素数3以上7以下の2価の分枝鎖状炭化水素基のものが挙げられる。これらの中でもより具体的には、例えば以下に示す2価の炭化水素基が特に挙げられる。

【0037】

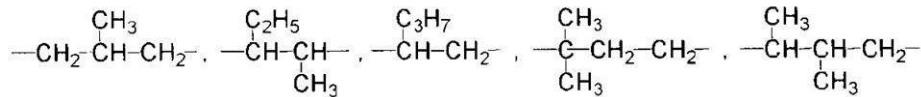
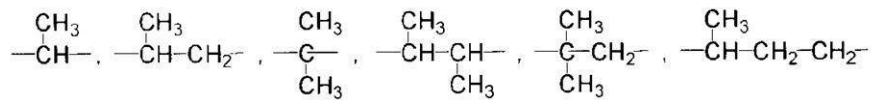
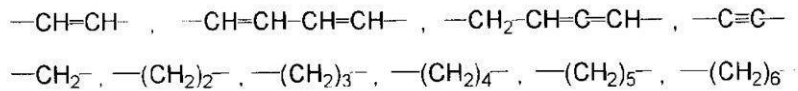
10

20

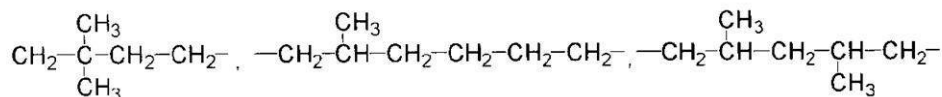
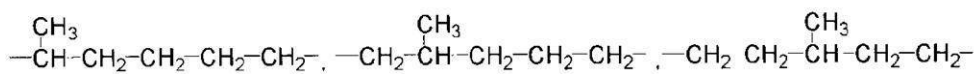
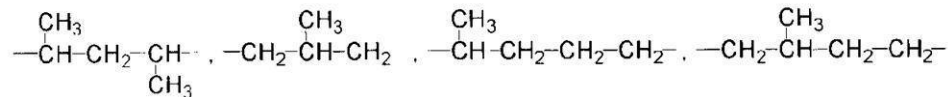
30

40

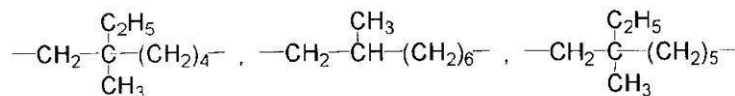
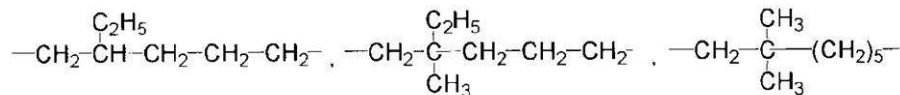
【化7】



10



20



【0038】

一般式(II)中、jは、各々独立に、0又は1を表す。

なお、一般式(II)中に2つ存在するT及びjは、それぞれ同一であっても異なってもかまわないが、いずれも同一である方が、製造容易性が高い。

30

また一般式(III)中、qは、各々独立に、0又は1を表し、一般式(III)中に2つ存在するqは、それぞれ同一であっても異なってもかまわないが、同一である方が、製造容易性が高い。

【0039】

以上説明した一般式(II)で示される構造から選択された少なくとも1種は、前記一般式(I)で示される電荷輸送性ポリエステルにおけるA¹である。

なお、一般式(I)で表される電荷輸送性ポリエステル中に存在する複数のA¹は、同一の構造であっても、異なった構造であってもよい。

【0040】

一般式(I)中、Y¹は、各々独立に、置換若しくは未置換の2価の炭化水素基を表す。Y¹で表される2価の炭化水素基は、2価のアルコール残基であり、例えば、アルキレン基、(ポリ)エチレンオキシ基、(ポリ)プロピレンオキシ基、アリーレン基、2価の複素環基又はこれらの組み合わせが挙げられる。Y¹で表される2価の炭化水素基の炭素数としては、例えば、1以上18以下の範囲が挙げられ、炭素数1以上6以下の範囲であってもよい。

すなわち、Y¹で表される2価の炭化水素基としては、具体的には、例えば、炭素数1以上10以下のアルキレン基、又は炭素数6以上18以下のアリーレン基が挙げられ、炭素数1以上5以下のアルキレン基であってもよい。

Y¹は、具体的には、例えば、下記式(IV-1)から(IV-7)から選択される基

40

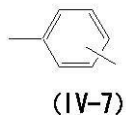
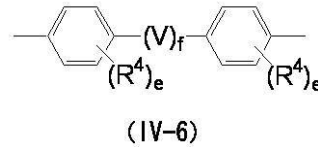
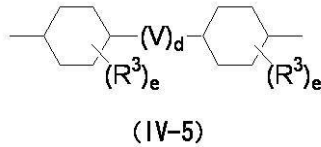
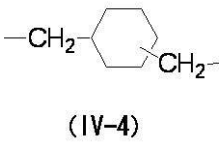
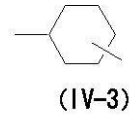
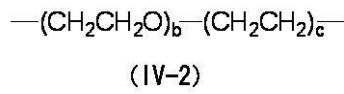
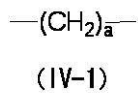
50

が挙げられる。

なお、一般式 (I) で表される電荷輸送性ポリエステル中に存在する複数の Y^1 は、同一であっても異なってもよい。

【0041】

【化8】

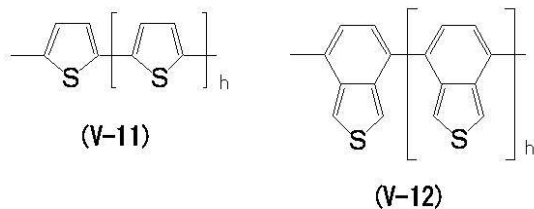
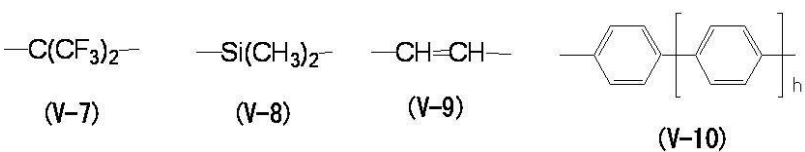
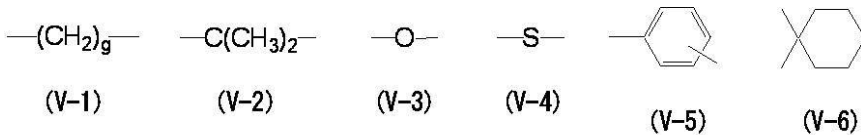


【0042】

上記式 (IV-1)、(IV-2)、(IV-5)、及び (IV-6) 中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ水素原子、置換若しくは未置換の炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、置換若しくは未置換の炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表し、 a 、 b 、及び c はそれぞれ独立に 1 以上 10 以下の整数を表し、 e は 0 以上 2 以下の整数を表し、 d 及び f は 0 又は 1 を表し、 V は下記 (V-1) から (V-12) で表される基を表す。

【0043】

【化9】



【0044】

上記式 (V-1)、(V-10)、(V-11)、及び (V-12) 中、 g は 1 以上 20 以下の整数を、 h は 0 以上 10 以下の整数を表す。

【0045】

一般式 (I) 中、 m は、各々独立に 1 以上 5 以下の整数を表し、一般式 (I) で表される電荷輸送性ポリエステル中に存在する複数の m は、同一であっても異なってもよい。

一般式 (I) 中、 R^1 は、各々独立に水素原子、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す。上記アルキル基、アリール基

10

20

30

40

50

、及びアラルキル基、並びにそれらを置換する置換基の具体例については、上記 Ar の芳香族環を置換する置換基として示した具体例と同様である。

また一般式 (I) 中、R¹ は、上記のなかでも、水素原子又はフェニル基が挙げられ、低コスト化、製造容易性の観点からは水素原子が挙げられる。また一般式 (I) における 2 つの R¹ は、同一でも異なってもよいが、同一である方が製造上容易である。

【0046】

一般式 (I) 中、p は 5 以上 5,000 以下の整数を表すが、10 以上 1000 以下の範囲であってもよい。

より具体的には、前記電荷輸送性ポリエステルは、例えば 5,000 以上 300,000 以下の範囲が挙げられ、10,000 以上 100,000 以下の範囲であってもよい。

上記重量平均分子量 Mw は以下の方法により測定される。すなわち重量平均分子量は、電荷輸送性ポリエステルの 1.0 質量% THF 溶液を調製し、示差屈折率検出器 (RI) を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、標準サンプルとしてスチレンポリマーを用いて測定する。

【0047】

また、前記電荷輸送性ポリエステルのガラス転移温度 (T_g) は、例えば 60 以上 300 以下が挙げられ、100 以上 200 以下であってもよい。

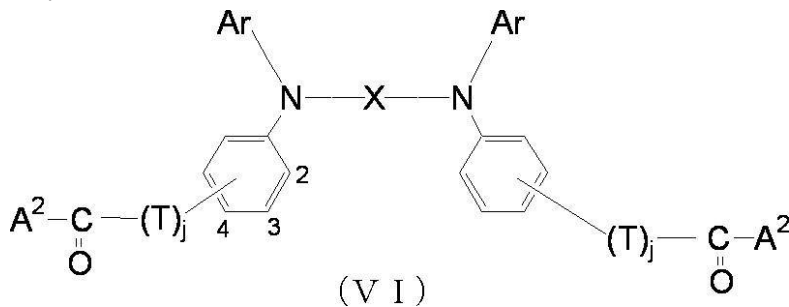
なお、上記ガラス転移温度は、示差走査型熱量計により Al₂O₃ をリファレンスとし、サンプルをゴム状態になるまで昇温し、液体窒素に浸し急冷した後、再度昇温速度 10 / 分の条件で昇温して測定する。

【0048】

一般式 (I) で表される電荷輸送性ポリエステルは、例えば、下記構造式 (VI) で示される電荷輸送性モノマーを、例えば第 4 版実験化学講座 28 巻 (日本化学会編、丸善、1992) などに記載された公知の方法で重合することにより合成される。

【0049】

【化 10】



【0050】

一般式 (VI) 中、Ar、X、T、及び j は、それぞれ前記一般式 (II) における Ar、X、T、及び j と同一である。一般式 (VI) 中 A² は、水酸基、ハロゲン原子、又は -O-R⁵ (R⁵ は、置換若しくは未置換のアルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す) を表す。

ここで、前記一般式 (VI) で示される構造の具体例を、表 1 から表 4 に示す。なお、以下、下記表において化合物番号 (構造番号) を付した電荷輸送性モノマーの各具体例に関し、例えば、5 の番号を付した具体例については「モノマー化合物 (5)」という。

なお、下記表に示した電荷輸送性モノマーの各具体例においては、一般式 (VI) 中に示された 2 つの Ar、T、j、及び A²、並びに一般式 (III) 中に示された 2 つの q が、それぞれ同じである。

【0051】

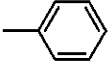
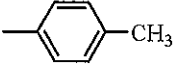
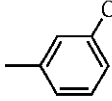
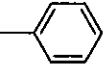
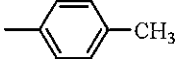
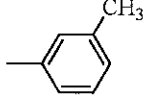
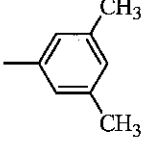
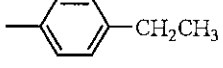
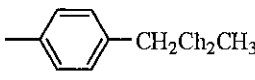
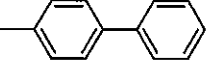
10

20

30

40

【表 1】

構造番号	Ar	j	T	q	A ²
1		0	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
2		0	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
3		0	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
4		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
5		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
6		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
7		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
8		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
9		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
10		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃

10

20

30

40

【 0 0 5 2 】

【表 2】

構造番号	Ar	j	T	q	A ²
11		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
12		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
13		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
14		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
15		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
16		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
17		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
18		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
19		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
20		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃

10

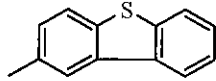
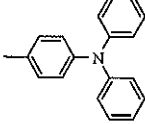
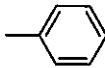
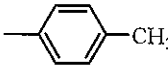
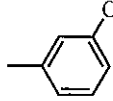
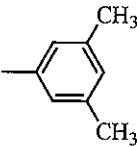
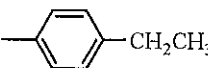
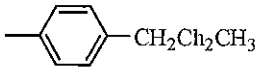
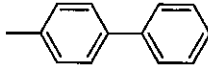
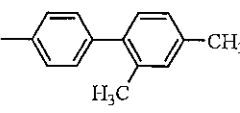
20

30

40

【 0 0 5 3 】

【表 3】

構造番号	Ar	j	T	q	A ²
21		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
22		1	CH ₂ CH ₂	0	OCH ₃
23		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
24		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
25		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
26		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
27		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
28		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
29		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
30		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃

10

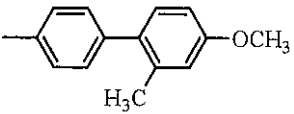
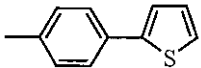
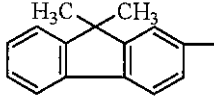
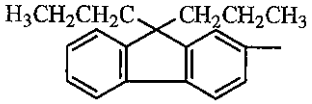
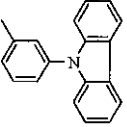
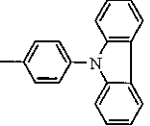
20

30

40

【 0 0 5 4 】

【表 4】

構造番号	Ar	j	T	q	A ²
31		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
32		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
33		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
34		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
35		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃
36		1	CH ₂ CH ₂	1	OCH ₃

10

20

30

【0055】

ここでまず、上記一般式(VI)で示される電荷輸送性モノマーの合成法について説明する。以下に電荷輸送性モノマーの合成法を例示するが、これに限定するものではない。

【0056】

本実施形態においては、例えば、下記一般式(VII)で示されるハロゲン化合物と下記一般式(VIII)で示されるジアリールアミン化合物を銅触媒でカップリング反応を行うか、下記一般式(IX-1)で示されるジアリールアミン化合物と下記一般式(X-1)で示されるハロゲン化合物を銅触媒でカップリング反応を行うか、又は下記一般式(IX-2)で示されるジアリールアミン化合物と下記一般式(X-2)で示されるハロゲン化合物を銅触媒でカップリング反応を行うことにより、下記一般式(XI)で表されるトリアリールアミン誘導体を得る。

40

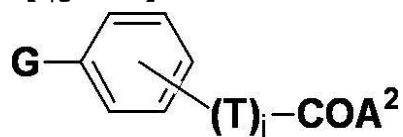
【0057】

次いでトリアリールアミン(XI)をオキシ塩化リンの存在下に、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド等のホルミル化剤と反応させることで、トリアリールアミン誘導体のホルミル体(XII)を得る。このトリアリールアミン誘導体のホルミル体(XII)とジアミノベンゾジチオールとを反応させることにより、ベンゾビスチアゾール化合物(XIII)を得る。

50

【0058】

【化11】



(VII)

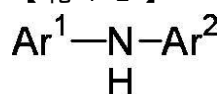
10

【0059】

一般式(VII)中、 A^2 、T、及びjは前述と同様であり、Gは臭素原子またはヨウ素原子を示す。

【0060】

【化12】



(VIII)

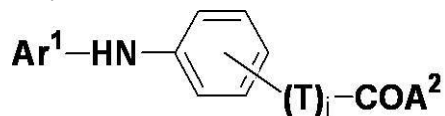
20

【0061】

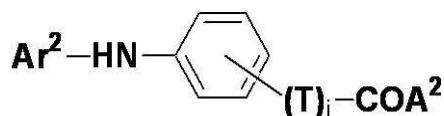
一般式(VIII)中、 Ar^1 は一般式(II)中のArと同様であり、 Ar^2 はフェニル基又はチオフェニルフェニル基を示す。

【0062】

【化13】



(IX-1)



(IX-2)

30

【0063】

一般式(IX-1)及び(IX-2)中、 Ar^1 、 Ar^2 、T、j、及び A^2 は、前述と同様である。

【0064】

【化14】



(X-1) (X-2)

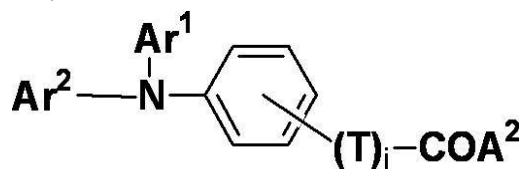
40

【0065】

一般式(X-1)及び(X-2)中、 Ar^1 、 Ar^2 、及びGは、前述と同様である。

【0066】

【化15】



(X I)

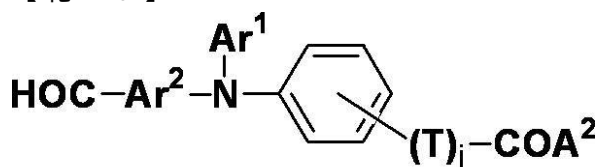
【0067】

一般式(X I)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 T 、 j 、及び A^2 は、前述と同様である。

【0068】

10

【化16】



(X I I)

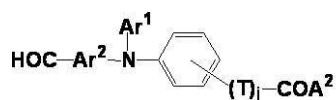
【0069】

一般式(X I I)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 T 、 j 、及び A^2 は、前述と同様である。

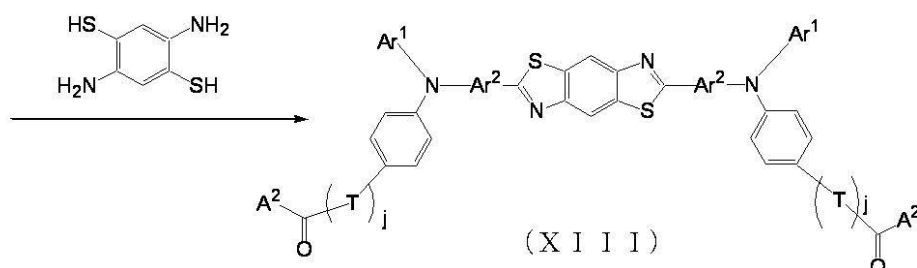
【0070】

20

【化17】



(X I I)



(X I I I)

30

【0071】

一般式(X I I I)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 T 、 j 、及び A^2 は、前述と同様である。

【0072】

上記カップリング反応は、一般式(V I I I)、(I X - 1)、又は(I X - 2)で示される化合物1当量に対して、一般式(V I I)、(X - 1)、又は(X - 2)で示されるハロゲン化合物を、例えば0.5当量以上1.5当量以下の範囲で用いられ、0.7当量以上1.2当量以下で用いてもよい。

40

上記カップリング反応に用いられる上記銅触媒としては、例えば、銅粉、酸化第一銅、硫酸銅等が挙げられる。また上記銅触媒は、一般式(V I I I)、(I X - 1)、又は(I X - 2)で示される化合物1質量部に対して、例えば0.001質量部以上3質量部以下の範囲で用いられ、0.01質量部以上2質量部以下で用いてもよい。

【0073】

上記カップリング反応においては塩基が用いられるが、用いる塩基の具体例としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。また上記塩基は、一般式(V I I I)、(I X - 1)、又は(I X - 2)で示される化合物1当量に対して、例えば0.5当量以上3当量以下の範囲で用いられ、0.7当

50

量以上2当量以下で用いてもよい。

【0074】

上記反応においては、溶媒を用いてもよいし、溶媒を用いなくても良い。溶媒を用いる場合、用いられる溶媒としては、例えば、*n*-トリデカン、テトラリン、*p*-シメン、テルピノレン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤や、*o*-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン等の高沸点のハロゲン系溶剤等が挙げられる。上記溶媒は、一般式(VIII)、(IX-1)、又は(X-2)で示される化合物1質量部に対して、例えば0.1質量部以上3質量部以下の範囲で用いられ、0.2質量部以上2質量部以下の範囲で用いてもよい。

【0075】

また、上記反応は、窒素又はアルゴン等の不活性ガス雰囲気下において、例えば100以上300以下温度範囲で、効率よく攪拌しながら行い、さらに反応中に生成する水を除去しながら反応させる。なお上記温度範囲は、150以上270以下であってもよく、180以上230以下であってもよい。

【0076】

反応終了後には、必要に応じて冷却した後、例えばメタノール、エタノール、*n*-オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、又はグリセリン等の溶剤、及び水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等の塩基を用いて、加水分解を行う。

上記加水分解における溶剤の使用量は、一般式(VIII)、(IX-1)、又は(X-2)で示される化合物1質量部に対して、例えば0.5質量部以上10質量部以下が挙げられ、1質量部以上5質量部以下であってもよい。また上記加水分解における塩基の使用量は、一般式(VIII)、(IX-1)、又は(X-2)で示される化合物1質量部に対して、例えば0.2質量部以上5質量部以下が挙げられ、0.3質量部以上3質量部以下であってもよい。

【0077】

また、上記加水分解反応は、上記カップリング反応を行った後、その反応溶液中に直接上記溶剤及び上記塩基を加え、窒素又はアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、50以上かつ用いる溶剤の沸点以下の温度範囲において、攪拌しながら行う。

また、この場合、溶剤としては、カップリング反応でカルボン酸塩が生成して固化するため、反応温度を上げるためには、例えば、沸点が150以上ものを用いる。

【0078】

加水分解反応の終了後、反応生成物を水に注入し、さらに塩酸等で中和することにより一般式(XI)で示されるトリアリールアミン化合物を遊離させる。この加水分解反応の後処理において、水に注入した後、さらに塩酸等で中和することにより一般式(XI)で示されるトリアリールアミン化合物を遊離させるため、例えば水溶性のエチレングリコール、プロピレングリコール、又はグリセリン等を添加する。

【0079】

次いで、洗浄し、必要に応じて、溶剤に溶解させた後、シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等でカラム精製を行なうか、又は溶液中にこれら吸着剤を添加して不要分を吸着させる等の処理を行う。さらにアセトン、エタノール、酢酸エチル、トルエン等の溶剤から再結晶を行なうか、又はメチルエステル若しくはエチルエステル等にエステル化した後、同様の再結晶の操作を行ってもよい。

【0080】

次いで、上記で得られた一般式(XI)で示されるトリアリールアミン化合物をオキシ塩化リンの存在下に、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルホルムアニリド等のホルミル化剤と反応させることで、トリアリールアミン誘導体のホルミル体(XII)が得られる。この場合、ホルミル化剤を過剰に用いることにより、ホルミル化剤が反応溶媒を兼ねてもよいが、溶媒として*o*-ジクロロベンゼン、ベンゼン、塩化メチレン等の反応に不活性な溶媒を用いてもよい。反応温度としては、例えば、0度以上かつ用いる溶媒の沸点以下の範囲が挙げられ、27以上150以下であってもよい。

10

20

30

40

50

【0081】

次に、一般式(XII)で示されるトリアリールアミン誘導体のホルミル体とジアミノベンゾジチオールとの環化反応を行うことにより、一般式(XIII)で示されるベンゾビスチアゾールの低分子化合物が得られる。

上記一般式(XII)で示されるトリアリールアミン誘導体のホルミル体とジアミノベンゾジチオールとの環化反応において、一般式(XII)で示される化合物1当量に対して、例えば1.5当量以上5当量以下のアミノベンゾジチオールが用いられ、1.7当量以上4当量以下のジアミノベンゾジチオールが用いられてもよい。

【0082】

上記環化反応において、溶剤は必要に応じて使用する。溶剤としては、例えば、n-トリデカン、テトラリン、p-シメン、テルピノレン等の高沸点の非水溶性炭化水素系溶剤、o-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン等の高沸点のハロゲン系溶剤、N、N'-ジメチルホルムアミド、又はジメチルスルホキシド等が挙げられる。上記溶剤は、一般式(XII)で示されるトリアリールアミン誘導体のホルミル体1質量部に対し、例えば0.1質量部以上3質量部以下の範囲で使用され、0.2質量部以上2質量部以下の範囲で使用されてもよい。

10

【0083】

また、この環化反応は、窒素又はアルゴン等の不活性ガス雰囲気下において、例えば100以上300以下、で効率よく攪拌しながら行い、さらに反応中に生成する水を除去しながら反応させる。なお上記温度範囲は、例えば150以上270以下であってもよく、さらに180以上250以下であってもよい。反応の終了後は、反応生成物をトルエン、アイソパー、n-トリデカン等の溶剤に溶解させ、必要に応じて、水洗またはろ過により、不要物を除去し、さらに、シリカゲル、アルミナ、活性白土、活性炭等で、カラム精製するか、または溶液中にこれらの吸着剤を添加し、不要分を吸着させる等の処理を行い、さらに、エタノール、酢酸エチル、トルエン等の溶剤から再結晶させて精製する。ただし、本実施形態における合成法としてはこれらに限定されるものではない。

20

【0084】

以上のようにして得られた一般式(VI)で示される電荷輸送性モノマーを用い、公知の方法で重合することにより、前記一般式(I)で示される電荷輸送性ポリエステルを合成する。

30

具体的には、例えば、前記電荷輸送性モノマーの末端(すなわち一般式(VI)中のA²)に後述する置換基を導入することを行う方法が挙げられ、具体的には以下の合成法が挙げられる。

【0085】

1) A²が水酸基の場合

前記一般式(VI)で表される化合物に、HO-(Y¹-O)_m-Hで表される2価アルコール類を当量(質量比)混合し、酸触媒を用いて重合する。なお、上記Y¹及びmは、前記一般式(I)におけるY¹及びmと同義である。

【0086】

前記酸触媒としては、硫酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等、通常のエステル化反応に用いるものが使用され、モノマー(すなわち一般式(VI)で表される化合物)1質量部に対して、例えば1/10, 000質量部以上1/10質量部以下で用いられ、1/1, 000質量部以上1/50質量部以下の範囲で用いてもよい。

40

重合中に生成する水を除去するために、例えば水と共沸する溶剤を用い、具体的には、例えばトルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、モノマー1質量部に対して、例えば1質量部以上100質量部以下の範囲で用いられ、2質量部以上50質量部以下の範囲で用いてもよい。

反応温度は条件に応じて設定されるが、重合中に生成する水を除去するために、溶剤の沸点で反応させてもよい。

【0087】

50

反応終了後、溶剤を用いなかった場合には溶解する溶剤に溶解させる。溶剤を用いた場合には、反応溶液をそのまま、メタノール、エタノール等のアルコール類や、アセトン等のポリマーが溶解しにくい貧溶剤中に滴下し、ポリエステルを析出させ、ポリエステルの分離した後、水や有機溶剤で洗浄し、乾燥させる。

更に、必要であれば適当な有機溶剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下し、ポリエステルの析出させる再沈殿処理を繰り返してもよい。再沈殿処理の際には、メカニカルスターラー等で、効率よく攪拌しながら行ってもよい。再沈殿処理の際にポリエステルの溶解させる溶剤は、ポリエステル1質量部に対して、例えば1質量部以上100質量部以下で用いられ、2質量部以上50質量部以下の範囲で用いてもよい。また、貧溶剤はポリエステル1質量部に対して、例えば1質量部以上1,000質量部以下で用いられ、10質量部以上500質量部以下の範囲で用いてもよい。

【0088】

2) A^2 がハロゲンの場合

前記一般式(VI)で表される化合物に、 $HO-(Y^1-O)_m-H$ で示される2価アルコール類を当量(質量比)混合し、ピリジンやトリエチルアミン等の有機塩基性触媒を用いて重合する。なお、上記 Y^1 及び m は、前記一般式(I)における Y^1 及び m と同義である。

【0089】

前記有機塩基性触媒は、モノマー1質量部に対して、例えば1質量部以上10質量部以下の範囲で用いられ、2質量部以上5質量部以下の範囲で用いてもよい。

溶剤としては、塩化メチレン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、モノマー(すなわち一般式(VI)で表される化合物)1質量部に対して、例えば1質量部以上100質量部以下の範囲で用いられ、2質量部以上50質量部以下の範囲で用いてもよい。

反応温度は条件に応じて設定される。重合後、前述のように再沈殿処理し、精製する。

【0090】

また、ビスフェノール等の酸性度の高い2価アルコール類を用いる場合には、界面重合法を用いてもよい。すなわち、2価アルコール類を水に加え、当量(質量比)の塩基を加えて溶解させた後、激しく攪拌しながら2価アルコール類と当量のモノマー溶液を加えることによって重合する。この際、水は2価アルコール類1質量部に対して、例えば1質量部以上1,000質量部以下の範囲で用いられ、2質量部以上500質量部以下の範囲で用いてもよい。モノマーを溶解させる溶剤としては、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効である。

反応温度は条件に応じて設定され、反応を促進するために、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の相間移動触媒を用いることが効果的である。相間移動触媒は、モノマー1質量部に対して、例えば0.1質量部以上10質量部以下の範囲で用いられ、0.2質量部以上5質量部以下の範囲で用いてもよい。

【0091】

3) A^2 が $-O-R^5$ の場合

前記一般式(VI)で表される化合物に、 $HO-(Y^1-O)_m-H$ で示される2価アルコール類を過剰に加え、硫酸、リン酸等の無機酸、チタンアルコキシド、カルシウム及びコバルト等の酢酸塩或いは炭酸塩、亜鉛や鉛の酸化物を触媒に用いて加熱し、エステル交換により合成される。なお、上記 Y^1 及び m は、前記一般式(I)における Y^1 及び m と同義である。

【0092】

前記2価アルコール類はモノマー(一般式(VI)で表される化合物)1質量部に対して、例えば2質量部以上100質量部以下の範囲で用いられ、3質量部以上50質量部以下の範囲で用いてもよい。

前記触媒はモノマー1質量部に対して、例えば1/10,000質量部以上1質量部以下の範囲で用いられ、1/1,000質量部以上1/2質量部以下の範囲で用いてもよい

10

20

30

40

50

。

【0093】

反応は、反応温度200以上300以下で行い、 $-O-R^5$ から $-O-(Y^1-O)_m-H$ へのエステル交換終了後は、 $HO-(Y^1-O)_m-H$ の脱離による重合を促進するため、例えば減圧下で反応させる。また、 $HO-(Y^1-O)_m-H$ と共沸する1-クロロナフタレン等の高沸点溶剤を用いて、常圧下で $HO-(Y^1-O)_m-H$ を共沸で除きながら反応させてもよい。

【0094】

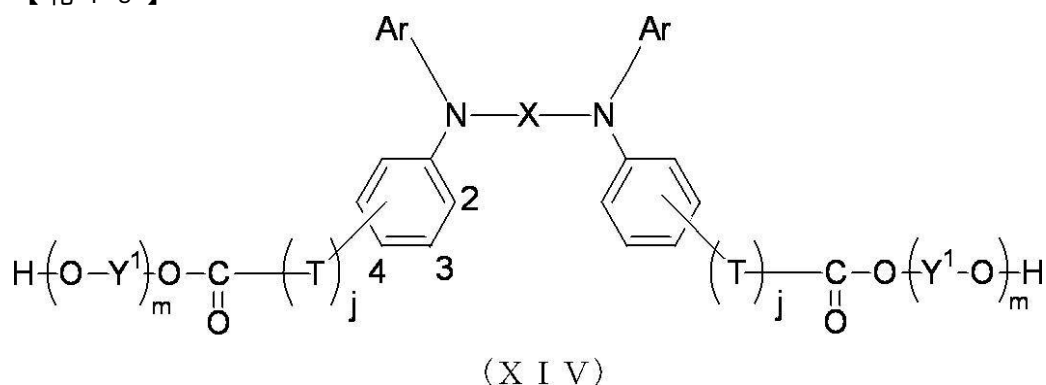
また、次のようにしてポリエステルを合成してもよい。

上記1)から3)のそれぞれの場合において、2価アルコール類を過剰に加えて反応させることによって下記一般式(XIV)で示される化合物を生成した後、この化合物を前記一般式(VI)で示したモノマーの代わりとして用いて、2価カルボン酸又は2価カルボン酸ハロゲン化物等と反応させ、一般式(I)で表されるポリエステルが得られる。

10

【0095】

【化18】



20

【0096】

一般式(XIV)中、Ar、X、T、及びjはそれぞれ前記一般式(II)におけるAr、X、T、及びjと同一であり、Y¹及びmはそれぞれ前記一般式(I)におけるY¹及びmと同一である。

【0097】

なお、前記1)から3)の合成法のうち、本実施形態における電荷輸送性ポリエステルとしては、1)の合成法によることが製造上容易である。

ここで、一般式(I)で示される電荷輸送性ポリエステルの具体例を表5から表8に示すが、本実施形態における電荷輸送性ポリエステルはこれら具体例に限定されるわけではない。尚、下記表において、モノマーの列のA¹の欄(「一般式(I)A¹の構造」の欄)の番号は、前記一般式(II)で示される構造の具体例の構造番号(表1から表4の電荷輸送性モノマーの「構造番号」)に対応している。

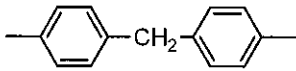
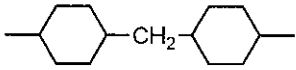
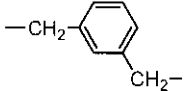
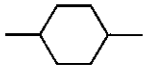
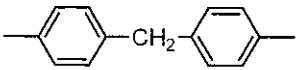
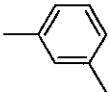
30

以下、下記表において化合物番号(ポリマー番号)を付した電荷輸送性ポリエステルの各具体例に関し、例えば、15の番号を付した具体例については「例示化合物(15)」という。また、下記表に示した電荷輸送性ポリエステルの各具体例においては、一般式(I)中に示された2つのY¹、m、及びR¹は、それぞれ同じである。

40

【0098】

【表 5】

ポリマ —番号	一般式(I) A'の構造	Y ¹	m	R ¹	p
1	1	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	65
2	1	$-(\text{CH}_2)_6-$	1	H	75
3	1		1	H	45
4	1		1	H	38
5	1		1	H	49
6	4	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	81
7	4		1	H	61
8	4		1	H	59
9	4		1	H	87
10	5	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	80

10


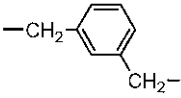
20

30

40

【 0 0 9 9 】

【表 6】

ポリマ 番号	一般式(I) A'の構造	Y'	m	R'	p
11	6	$-(\text{CH}_2)_6-$	1	H	74
12	8	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	67
13	9		1	H	41
14	10	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	74
15	10	$-(\text{CH}_2)_6-$	1	H	49
16	12	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	52
17	13	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	66
18	14	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	55
19	14		1	H	62

【 0 1 0 0 】

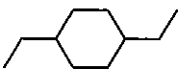

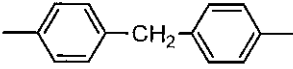
10

20

30

40

【表 7】

ポリマ —番号	一般式(I) A ¹ の構造	Y ¹	m	R ¹	p
20	15	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	49
21	15		1	H	54
22	19	$-(\text{CH}_2)_6-$	1	H	57
23	23	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	83
24	23		1	H	82
25	24		1	H	31
26	25	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	61
27	26	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	78
28	30	$-(\text{CH}_2)_2-$	1	H	75

10

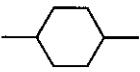
20

30

40

【 0 1 0 1 】

【表 8】

ポリマ —番号	一般式(I) A'の構造	Y'	m	R'	p
29	32	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$	1	H	64
30	32	$\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}$	1	H	57
31	33	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$	1	H	62
32	35		1	H	43
33	37	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$	1	H	58
34	38	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$	1	H	61

10

20

30

40

50

【0102】

次に、本実施形態の有機電界発光素子の構成について詳述する。

本実施形態の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極と、それら電極間に挟まれた一つまたは複数の有機化合物層より構成され、該有機化合物層の少なくとも一層に上記に説明した電荷輸送性ポリエステルを1種含有してなるものであればその層構成は特に限定されない。

【0103】

本実施形態の有機電界発光素子においては、有機化合物層が1つの場合は、有機化合物層は電荷輸送能を持つ発光層を意味し、該発光層が前記電荷輸送性ポリエステルを含有してなる。一方、有機化合物層が複数の場合（即ち、各層が異なる機能を有する機能分離型の場合）は、少なくともいずれか一層が発光層からなり、この発光層は電荷輸送能を持つ発光層であってもよい。この場合、前記発光層あるいは前記電荷輸送能を持つ発光層と、その他の層からなる層構成の具体例としては、下記（1）乃至（3）が挙げられる。

【0104】

（1）発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層と、から構成される層構成。

（2）正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層と、発光層と、電子輸送層及び電子注入層の少なくともいずれかの層と、から構成される層構成。

（3）正孔輸送層及び正孔注入層の少なくともいずれかの層と、発光層と、から形成される層構成。

【0105】

これら層構成(1)乃至(3)の発光層及び電荷輸送能を持つ発光層以外の層は、電荷輸送層や電荷注入層としての機能を有する。

なお、層構成(1)乃至(3)のいずれの層構成においても、いずれか一層に前記電荷輸送性ポリエステルが含まれていればよい。

【0106】

また、本実施形態の有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層は、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性化合物(正孔輸送材料、電子輸送材料)を更に含んでもよい。該電荷輸送性化合物の詳細については後述する。

10

【0107】

以下、図面を参照しつつ、より詳細に説明するが、本実施形態の有機電界発光素子はこれらに限定されるわけではない。

図1乃至図4は、本実施形態の有機電界発光素子の層構成を説明するための模式的断面図であって、図1、図2、図3の場合は、有機化合物層が複数の場合の一例であり、図4の場合は、有機化合物層が1つの場合の例を示す。なお、図1乃至図4において、同一の機能を有するものは同じ符号を付して説明する。

【0108】

図1に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5並びに背面電極7が順次積層されたもので、層構成(1)に相当するものである。但し、符号5で示される層が、電子輸送層及び電子注入層から構成される場合には、発光層4の背面電極7側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極7がこの順に積層される。

20

【0109】

図2に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5並びに背面電極7が順次積層されたもので、層構成(2)に相当するものである。但し、符号3で示される層が、正孔輸送層及び正孔注入層から構成される場合には、透明電極2の背面電極7側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層4がこの順に積層される。また、符号5で示される層が、電子輸送層及び電子注入層から構成される場合には、発光層4の背面電極7側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極7がこの順に積層される。

30

【0110】

図3に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4並びに背面電極7が順次積層されたもので、層構成(3)に相当するものである。但し、符号3で示される層が、正孔輸送層及び正孔注入層から構成される場合には、透明電極2の背面電極7側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層4がこの順に積層される。

【0111】

図4に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、電荷輸送能を持つ発光層6及び背面電極7が順次積層されたものである。

40

また、トップエミッション構造や陰極・陽極共に透明電極を用いて透過型にする場合、さらには図1乃至図4の層構成を複数段積重ねた構造も実現される。

以下、各々を詳しく説明する。

【0112】

本実施形態における前記電荷輸送性ポリエステルには、含有される有機化合物層の機能によって、正孔輸送能、電子輸送能のいずれの機能をも付与される。

例えば、前記電荷輸送性ポリエステルは、図1に示される有機電界発光素子の層構成の場合、発光層4及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5のいずれに含有されてもよく、発光層4及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5としていずれも作用する。また、図2に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層及び正孔注入

50

層の少なくとも一層 3、発光層 4 及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3、発光層 4 及び電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層 5 としていずれも作用する。また、図 3 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3 及び発光層 4 のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層 3 及び発光層 4 としていずれも作用する。さらに、図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層 6 に含有され、電荷輸送能を持つ発光層 6 として作用する。

【0113】

図 1 乃至図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、透明絶縁体基板 1 は、発光を取り出すため透明なものを用いてもよく、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられるがこれに限られるものではない。なお、上記透明とは、可視領域の光の透過率が 10% 以上であることを意味し、更に透過率が 75% 以上であってもよい。以下これに準ずる。

また、透明電極 2 は、透明絶縁体基板に準じて発光を取り出すための透明または半透明であって、且つ正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものを用いてもよく、例えば仕事関数が 4 eV 以上のものが挙げられる。なお、前記半透明とは、可視領域の光の透過率が 70% 以上であることを意味し、更に透過率が 80% 以上であってもよい。以下これに準ずる。

【0114】

具体例として、酸化スズインジウム (ITO)、酸化スズ (NSA)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の酸化膜、及び蒸着或いはスパッタされた金、白金、パラジウム等が用いられるが、これに限られるものではない。電極のシート抵抗は、低いほどよく、数百 /

以下が挙げられ、さらには 100 / 以下であってもよい。また、透明絶縁体基板に準じて、可視領域の光の透過率が 10% 以上で、更に透過率が 75% 以上であってもよい。

【0115】

図 1 乃至図 3 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電子輸送層や正孔輸送層等は、目的に応じて機能 (電子輸送能、正孔輸送能) が付与された前記電荷輸送性ポリエステル単独で形成されていてもよいが、例えば正孔移動度を調節するため、前記電荷輸送性ポリエステル以外の正孔輸送材料を、層を構成する材料全体に対して 0.1 質量% 乃至 50 質量% の範囲で混合分散して形成されてもよい。

前記正孔輸送材料としては、テトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、スピロフルオレン誘導体、アリアルヒドラゾン誘導体、ポルフィリン系化合物が挙げられるが、これらの中では、電荷輸送性ポリエステルとの相溶性がよいものとして、テトラフェニレンジアミン誘導体、スピロフルオレン誘導体、トリフェニルアミン誘導体が挙げられる。

【0116】

また、電子移動度を調整する場合は、層を構成する材料全体に対して電子輸送材料を 0.1 質量% から 50 質量% の範囲で混合分散して形成されてもよい。

前記電子輸送材料として、オキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、シロール誘導体、キレート型有機金属錯体、多核または縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、トリアゾール誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体等が挙げられる。

【0117】

また、正孔移動度及び電子移動度の両方の調整が必要な場合は、前記電荷輸送性ポリエステルに前記正孔輸送材料及び電子輸送材料の両方を一緒に混在させてもよい。

【0118】

さらに、成膜性の向上、ピンホール防止等のため、適切な樹脂 (ポリマー)、添加剤を加えてもよい。具体的な樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポ

10

20

30

40

50

キシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンブタジエン共重合体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、ポリ - N - ビニルカルバゾール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリチオフエン、ポリピロール等の導電性樹脂等を用いることができる。また、添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を用いることができる。

【0119】

また、電荷注入性を向上させる場合は、正孔注入層や電子注入層を用いる場合があるが、正孔注入材料としては、トリフェニルアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、フタロシアニン誘導体、インダンスレン誘導体、ポリアルキレンジオキシチオフエン誘導体等が用いられる。また、これらには、ルイス酸、スルホン酸等を混合してもよい。電子注入材料としては、Li、Ca、Ba、Sr、Ag、Au等の金属、LiF、MgF等の金属フッ化物、MgO、Al₂O₃、LiO等の金属酸化物が用いられる。

10

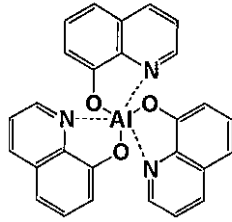
【0120】

また、前記電荷輸送性ポリエステルを発光機能以外で用いる場合は、発光性化合物を発光材料として用いる。発光材料としては、固体状態で高い発光量子効率を示す化合物を用いる。発光材料は、低分子化合物または高分子化合物どちらでもよく、有機低分子である場合の具体例としては、キレート型有機金属錯体、多核または縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が、高分子の場合、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフエン誘導体、ポリ

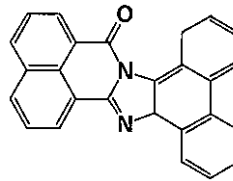
20

【0121】

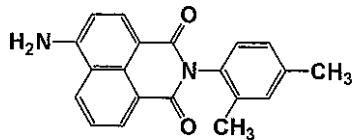
【化 1 9】



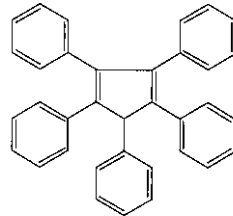
(XV-1)



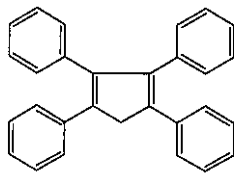
(XV-2)



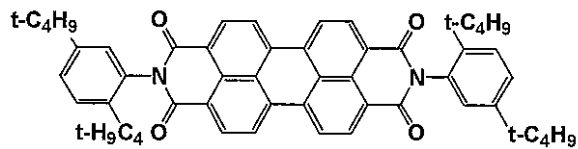
(XV-3)



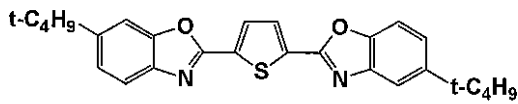
(XV-4)



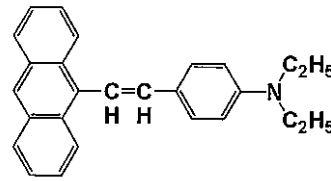
(XV-5)



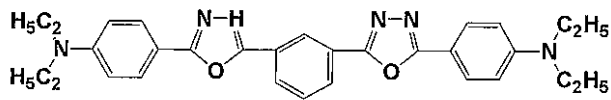
(XV-6)



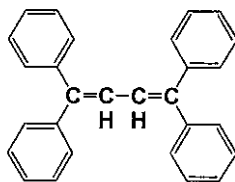
(XV-7)



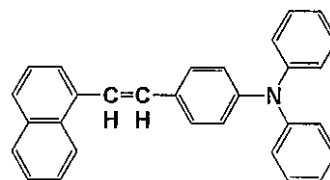
(XV-8)



(XV-9)



(XV-10)



(XV-11)

10

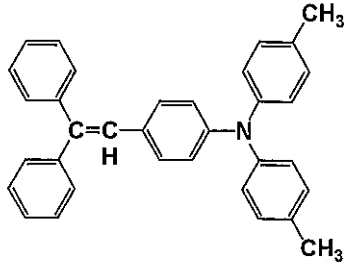
20

30

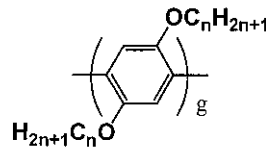
40

【 0 1 2 2】

【化 2 0】

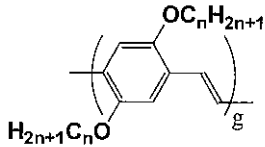


(XV-12)

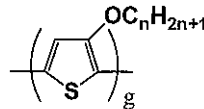


(XV-13)

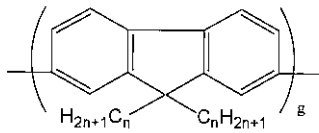
10



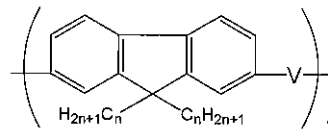
(XV-14)



(XV-15)



(XV-16)



(XV-17)

20

【0123】

なお、上記構造式(XV-13)乃至(XV-17)中、Vは前記Y¹と同一の2価の有機基、n及びgはそれぞれ独立に1以上の整数を表す。

【0124】

また、有機電界発光素子の耐久性向上あるいは発光効率向上を目的として、上記発光材料または前記電荷輸送性ポリエステル中にゲスト材料として発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。該色素化合物のドーピングの割合としては、対象となる層の0.001質量%乃至40質量%が挙げられ、0.01質量%乃至10質量%であってもよい。このドーピングに用いられる色素化合物としては、発光材料との相容性が良く、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、具体的にはクマリン誘導体、DCM誘導体、キナクリドン誘導体、ペリミドン誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサテン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン誘導体、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスニウム、イリジウム、白金、および金などの金属錯体化合物等が挙げられる。

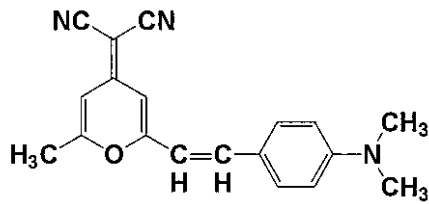
30

40

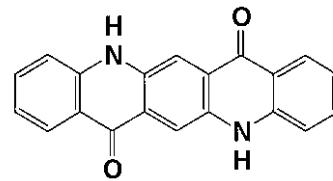
色素化合物の具体例として、下記の化合物(XVI-1)乃至(XVI-6)が挙げられるが、これらに限定されたものではない。

【0125】

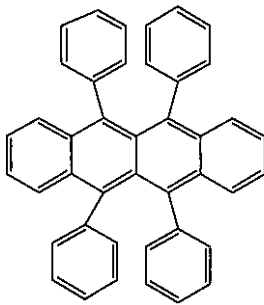
【化 2 1】



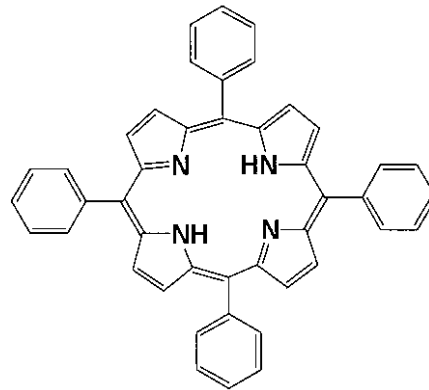
(XVI-1)



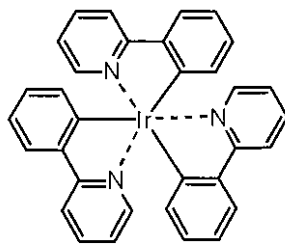
(XVI-2)



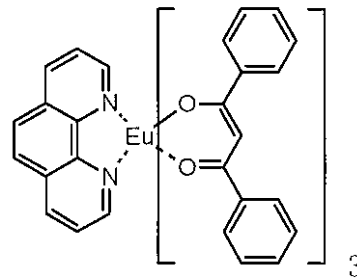
(XVI-3)



(XVI-4)



(XVI-5)



(XVI-6)

【0126】

また、発光層 4 は、前記発光材料単独で形成されていてもよいが、電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で、前記発光材料に前記電荷輸送性ポリエステルを 1 質量%ないし 50 質量%の範囲で混合・分散して形成させてもよい。もしくは前記発光材料中に、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を 1 質量%ないし 50 質量%の範囲で混合・分散して形成させてもよい。また、前記電荷輸送性ポリエステルが発光特性も兼ね備えたものである場合、発光材料として用いてもよく、その場合、電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を 1 質量%ないし 50 質量%の範囲で混合分散して形成させてもよい。

【0127】

図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層 6 は、目的に応じて機能（正孔輸送能、あるいは電子輸送能）が付与された前記電荷輸送性ポリエステル中に、発光材料（具体的には、例えば前記発光材料（XV-1）乃至（XV-17）から選ばれる少なくとも 1 種）を 50 質量%以下で分散させた有機化合物層であるが、有機電界発光素子に注入される正孔と電子のバランスを調節するために前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送材料を 10 質量%乃至 50 質量%分散させてもよい。

10

20

30

40

50

前記電荷輸送材料としては、電子移動度を調節する場合、電子輸送材料としてオキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニデンメタン誘導体等が挙げられる。

【0128】

図1乃至図4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、背面電極7には、真空蒸着され、電子注入を行うため仕事関数の小さな金属、金属酸化物、金属フッ化物等が使用される。金属としてはマグネシウム、アルミニウム、金、銀、インジウム、リチウム、カルシウムおよびこれらの合金が挙げられる。金属酸化物としては、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化スズインジウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛等が挙げられる。また、金属フッ化物としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウムが挙げられる。

10

【0129】

また、背面電極7上には、さらに素子の水分や酸素による劣化を防ぐために保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Alなどの金属、MgO、SiO₂、TiO₂等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法、コーティング法が適用される。

【0130】

これら図1乃至図4に示される有機電界発光素子は、まず透明電極2の上に各有機電界発光素子の層構成に応じた個々の層を順次形成することにより作製される。なお、正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5、或いは、電荷輸送能を持つ発光層6は、上記各材料を真空蒸着法、もしくは、適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いて前記透明電極上にスピンコーティング法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法等により形成される。

20

【0131】

正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層3、発光層4、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5、並びに、電荷輸送能を持つ発光層6の膜厚は、各々10μm以下、特に0.001μm以上5μm以下の範囲が挙げられる。上記各材料（前記非共役系高分子、発光材料等）の分散状態は分子分散状態でも微結晶などの粒子状態でも構わない。塗布液を用いた成膜法の場合、分子分散状態とするために分散溶媒は上記各材料の分散性及び溶解性を考慮して選択する必要がある。粒子状に分散するためには、ボールミル、サンドミル、ペイントシェイカー、アトライター、ホモジナイザー、超音波法等が利用される。

30

【0132】

そして最後に、図1及び図2に示す有機電界発光素子の場合には、電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層5の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより、本実施形態の有機電界発光素子が得られる。また、図3に示す有機電界発光素子の場合には、発光層4の上に、図4に示す有機電界発光素子の場合には、電荷輸送能を持つ発光層6の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより本実施形態の有機電界発光素子が得られる。

40

【0133】

<表示媒体>

本実施形態の表示媒体は、前記本実施形態の有機電界発光素子を、マトリクス状及びセグメント状の少なくとも一方で配置したことを特徴とする。本実施形態において有機電界発光素子をマトリクス状に配置する場合、電極のみをマトリクス状に配置する態様であってもよいし、電極及び有機化合物層の両方をマトリクス状に配置する態様であってもよい。また、本実施形態において有機電界発光素子をセグメント状に配置する場合、電極のみをセグメント状に配置する態様であってもよいし、電極及び有機化合物層の両方をセグメント状に配置する態様であってもよい。

50

【0134】

前記マトリクス状またはセグメント状の有機化合物層は、例えば前述したインクジェット法を用いることにより容易に形成する。

マトリクス状に配置した有機電界発光素子及びセグメント状に配置した有機電界発光素子から構成される表示媒体の駆動装置及び駆動方法としては、従来公知のものが用いられる。

【実施例】

【0135】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。

10

【0136】

<電荷輸送性ポリエステル合成>

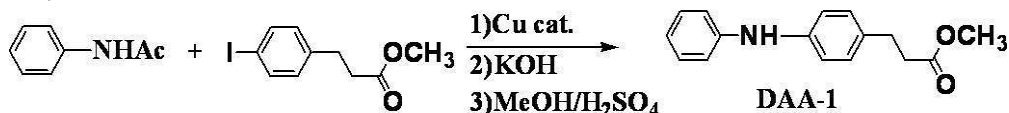
(合成例1 - 例示化合物(6)の合成 -)

アセトアニリド(25.0g)、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル(64.4g)、炭酸カリウム(38.3g)、硫酸銅5水和物(2.3g)、n-トリデカン(50ml)を500mlの三口フラスコに入れ、窒素気流下、230℃で20時間加熱撈拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25℃)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、ヘキサンから再結晶することにより下記DAA-1を36.5g得た。

20

【0137】

【化22】



30

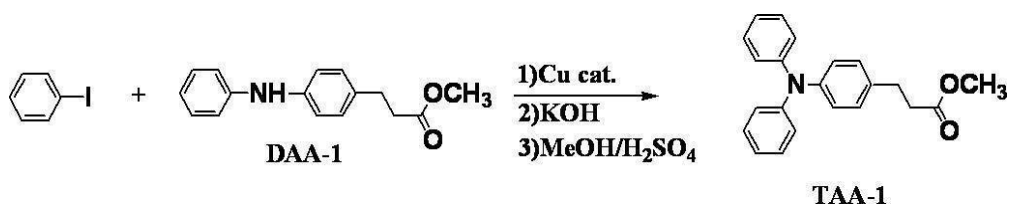
【0138】

次に、ヨードベンゼン(4.8g)、上記DAA-1(5.0g)、硫酸銅(II)五水和物(0.2g)、炭酸カリウム(1.3g)、トリデカン(10ml)の混合液を、210℃で7時間撈拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25℃)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。室温(25℃)に冷却し、トルエンを加えてセライト濾過した。純水で洗浄し、有機相を抽出し、有機溶媒を留去して得られた生成物をシリカゲルカラムクロマト(ヘキサン4:トルエン1)で分離し、下記TAA-1を3.9g得た。

40

【0139】

【化23】



【0140】

TAA-1(3.0g)、N,N-ジメチルホルムアミド(100ml)の混合液を5

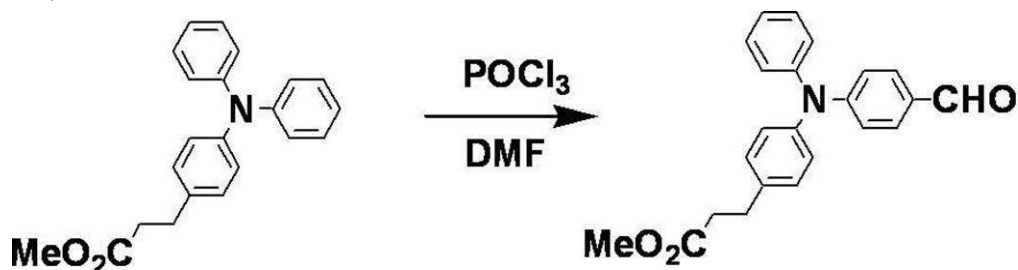
50

00 ml の三口フラスコに入れ、オキシ塩化リン (1 . 7 g) を滴下した後、80 に加温し、7 時間攪拌した。

冷却後、純水に反応溶液を加え、析出した結晶を吸引ろ過によりろ取して、TAA-1 のホルミル体を 2 . 4 g 得た。

【0141】

【化24】



TAA-1

TAA-1 のホルミル体

10

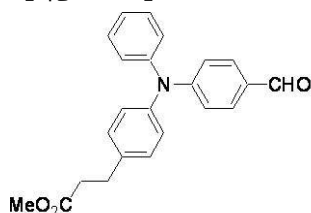
【0142】

窒素雰囲気下、TAA-1 のホルミル体 (1 . 6 g) と 2 , 5 - ジアミノ - 1 , 4 - ベンゾジチオール (0 . 5 g) を m - キシレン (10 ml) に溶解し、15 時間還流した。冷却後、THF (テトラヒドロフラン) 30 ml を加え、反応溶液をろ過した。これをカラムクロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 5 : 1) で精製を行い、モノマー化合物 (4) を 0 . 6 g 得た。

20

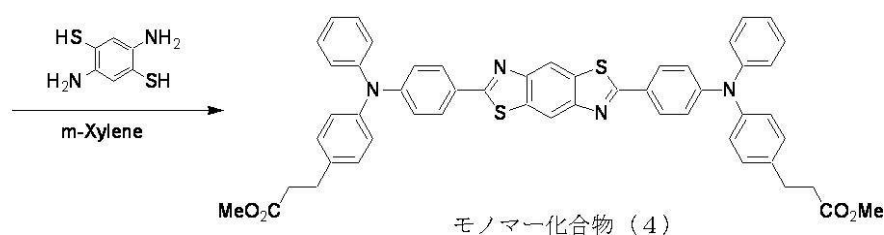
【0143】

【化25】



TAA-1 のホルミル体

30



モノマー化合物 (4)

【0144】

得られたモノマー化合物 (4) を 0 . 5 g 用い、エチレングリコール 10 ml およびテトラブトキシチタン 0 . 01 g とともに 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、200 で 5 時間加熱攪拌した。

40

原料である上記モノマー化合物 (4) が反応して消失したのを TLC により確認した後、50 Pa に減圧してエチレングリコールを留去しながら 210 に加熱し、6 時間反応を続けた。

【0145】

その後、室温 (25) まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 ml に溶解し、不溶物を 0 . 5 μ l のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液を減圧下留去した後、モノクロロベンゼン 300 ml に溶解させ、1 N - HCl 300 ml 、水 500 ml × 3 の順に洗浄した。モノクロロベンゼン溶液を 30 ml まで減圧下留去して、酢酸エチル / メタノール = 1 / 3 : 800 ml 中に滴下し、ポリマーを再沈殿させた

50

。得られたポリマーをろ過し、メタノールで洗浄した後、60 で16時間真空乾燥させ、0.4gの重合体〔例示化合物(6)〕を得た。

【0146】

この重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー社製、HLC-8120GPC)にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 6.9 \times 10^4$ (スチレン換算)、 $M_w/M_n = 1.95$ であり、原料である低分子化合物(モノマー化合物)の分子量から求めた重合度 p は81であった。

【0147】

(合成例2 - 例示化合物(23)の合成 -)

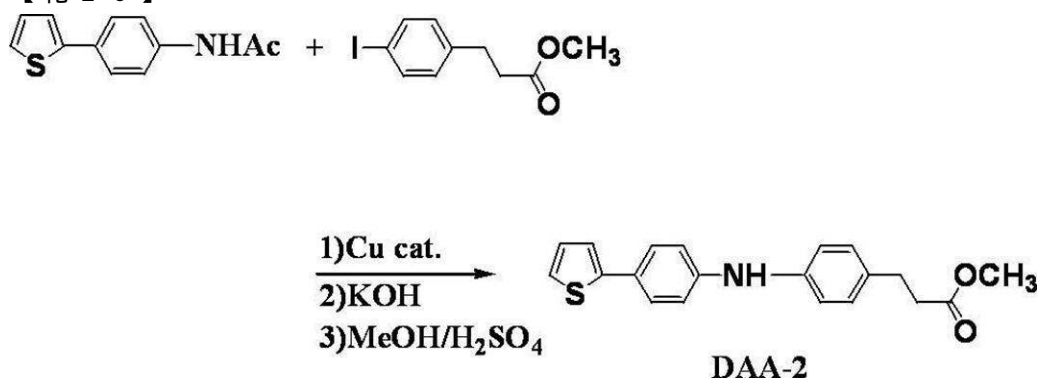
4-(2-チエニル)アセトアニリド(30.0g)、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル(28.5g)、炭酸カリウム(13.6g)、硫酸銅5水和物(2.0g)、1,2-ジクロロベンゼン(50ml)を500mlの三口フラスコに入れ、窒素気流下、230 で20時間加熱撹拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引る過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、ヘキサンから再結晶することによりDAA-2を17.9g得た。

10

20

【0148】

【化26】



30

【0149】

窒素雰囲気下、ヨードベンゼン(3.6g)、DAA-2(5.0g)、硫酸銅(II)五水和物(0.2g)、炭酸カリウム(1.3g)、トリデカン(15ml)の混合液を、210 で15時間撹拌した。

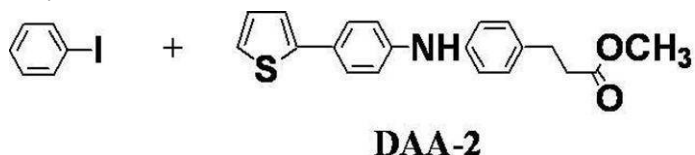
反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引る過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。

40

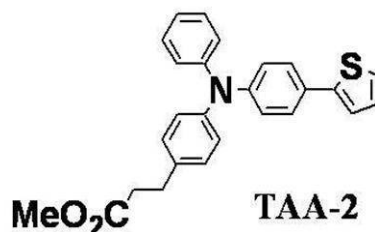
冷却後、トルエンを加えてセライト濾過し、トルエンを留出して得られた生成物をシリカゲルカラムクロマト(ヘキサン2:トルエン1)で分離し、TAA-2を3.2g得た。

【0150】

【化27】



1) Cu cat.
2) KOH
3) MeOH/H₂SO₄



10

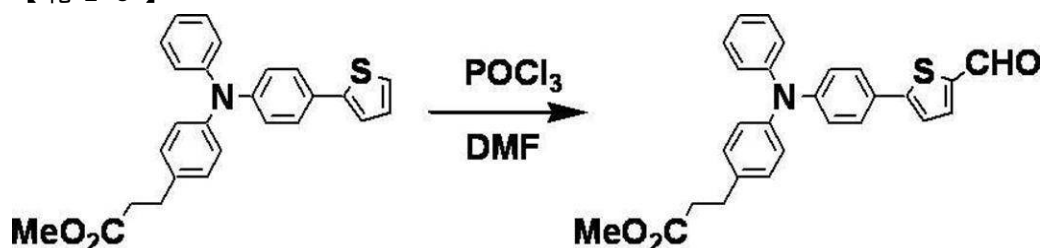
【0151】

TAA-2 (3.0 g) を N, N - ジメチルホルムアミド (5 ml) に溶解し、オキシ塩化リンを滴下した。室温 (25) で 4 時間攪拌後、無水 N, N - ジメチルホルムアミド (3 ml) 追加投入し、さらに 13.5 時間磁気攪拌した。反応終了後、水 (100 ml) と酢酸エチル (100 ml) を入れ攪拌して、有機相を分離し、有機相を飽和食塩水 50 ml で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去し得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 4) で分離し、TAA-2 のホルミル体を 2.5 g 得た。

20

【0152】

【化28】



TAA-2

TAA-2 のホルミル体

30

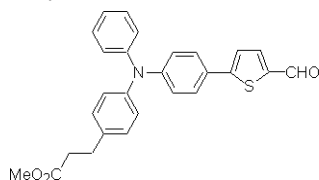
【0153】

TAA-2 のホルミル体 (2.2 g) と 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ベンゾジチオール (0.37 g) を N, N - ジメチルホルムアルデヒド (15 ml) に溶解し、24 時間還流した。N, N - ジメチルホルムアルデヒドを減圧下で留出して得られた固体を、ヘキサンでソックスレー抽出 (6 時間) を行い、不純物を除去した。得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で分離し、トルエンから再結晶してモノマー化合物 (23) を 0.45 g 得た。

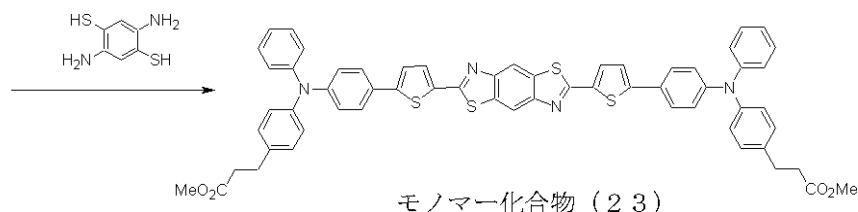
40

【0154】

【化 29】



TAA-2のホルミル体



モノマー化合物 (23)

10

【0155】

得られたモノマー化合物(23)を0.5g用い、エチレングリコール10mlおよびテトラブトキシタン0.01gとともに50mlの三口ナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、200で5時間加熱攪拌した。

原料である上記モノマー化合物(23)が反応して消失したのをTLCにより確認した後、50Paに減圧してエチレングリコールを留去しながら210に加熱し、6時間反応を続けた。

20

【0156】

その後、室温(25)まで冷却し、テトラヒドロフラン50mlに溶解し、不溶物を0.5μlのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターにてろ過し、ろ液を減圧下留去した後、モノクロロベンゼン300mlに溶解させ、1N-HCl300ml、水500ml×3の順に洗浄した。モノクロロベンゼン溶液を30mlまで減圧下留去して、酢酸エチル/メタノール=1/3:800ml中に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。

得られたポリマーをろ過し、メタノールで洗浄した後、60で16時間真空乾燥させ、0.3gの重合体〔例示化合物(23)〕を得た。

30

【0157】

この重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー社製、HLC-8120GPC)にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 8.4 \times 10^4$ (スチレン換算)、 $M_w/M_n = 1.98$ であり、原料である低分子化合物(モノマー化合物)の分子量から求めた重合度 p は83であった。

【0158】

(合成例3-例示化合物(10)の合成-)

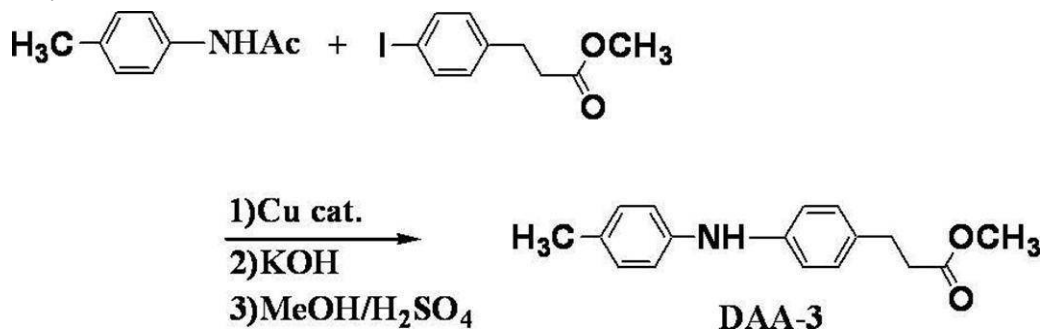
4-メチルアセトアニリド(21.0g)、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル(64.4g)、炭酸カリウム(38.3g)、硫酸銅5水和物(2.3g)、*n*-トリデカン(50ml)を500mlの三口フラスコに入れ、窒素気流下、230で20時間加熱攪拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、ヘキサンから再結晶することにより下記DAA-3を34.1g得た。

40

【0159】

50

【化30】



10

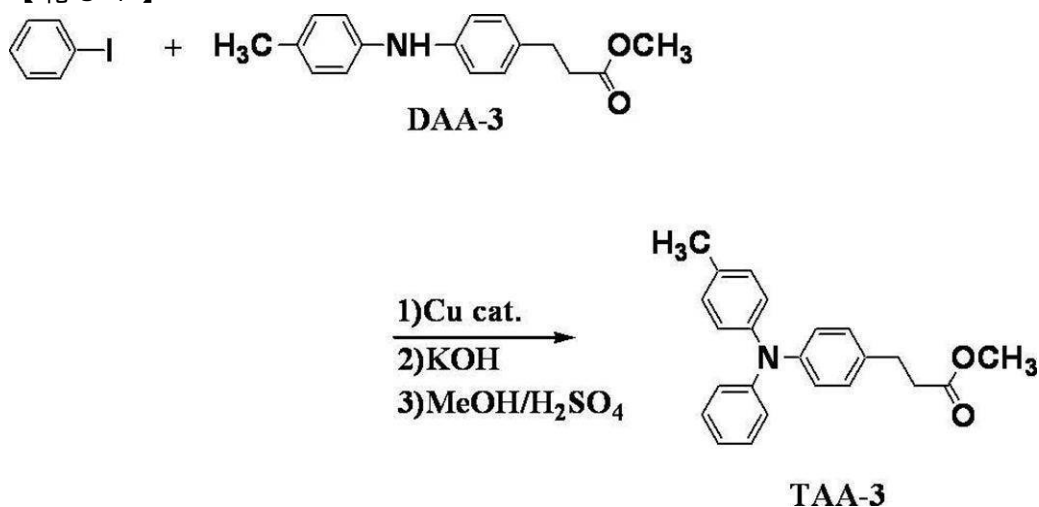
【0160】

次に、ヨードベンゼン（4.8 g）、上記DAA-3（5.0 g）、硫酸銅（II）五水和物（0.2 g）、炭酸カリウム（1.3 g）、トリデカン（10 ml）の混合液を、210 で7時間攪拌した。反応終了後、水酸化カリウム（15.6 g）をエチレングリコール（300 ml）に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温（25 ）まで冷却し、反応液を1 Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1 Lのフラスコに移した。これに、トルエン（500 ml）を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸（1.5 ml）のメタノール（300 ml）溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。室温（25 ）に冷却し、トルエンを加えてセライト濾過した。純水で洗浄し、有機相を抽出し、有機溶媒を留去して得られた生成物をシリカゲルカラムクロマト（ヘキサン4：トルエン1）で分離し、下記TAA-3を3.1 g得た。

20

【0161】

【化31】



30

【0162】

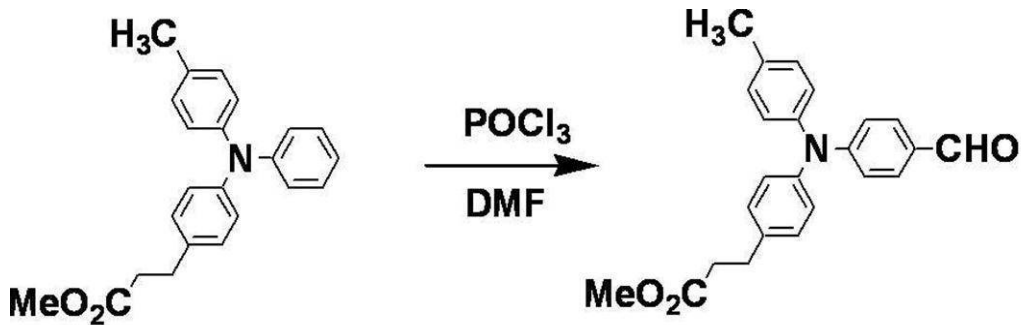
TAA-3（3.0 g）、N,N-ジメチルホルムアミド（100 ml）の混合液を500 mlの三口フラスコに入れ、オキシ塩化リン（1.7 g）を滴下した後、80 に加温し、7時間攪拌した。

40

冷却後、純水に反応溶液を加え、析出した結晶を吸引ろ過によりろ取して、TAA-3のホルミル体を2.7 g得た。

【0163】

【化32】



TAA-3

TAA-3のホルミル体

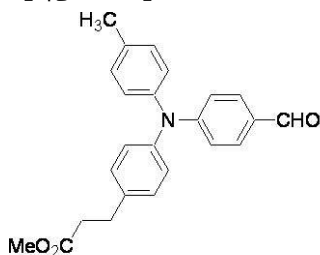
10

【0164】

窒素雰囲気下、TAA-3のホルミル体(2.0g)と2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾジチオール(0.69g)をm-キシレン(10ml)に溶解し、20時間還流した。冷却後、THF(テトラヒドロフラン)30mlを加え、反応溶液をろ過した。これをカラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=5:1)にて精製を行い、モノマー化合物(5)を0.7g得た。

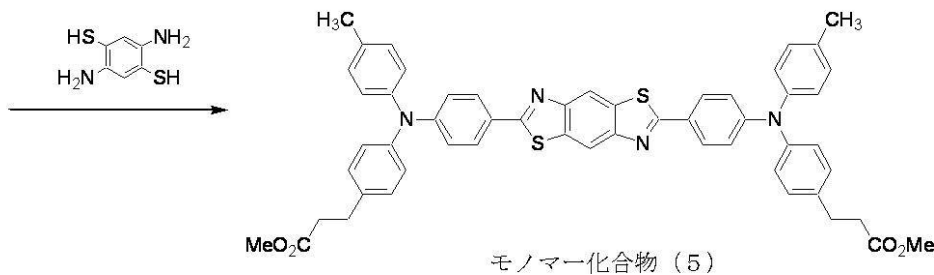
【0165】

【化33】



TAA-3のホルミル体

20



モノマー化合物(5)

30

【0166】

得られたモノマー化合物(5)を0.5g用い、エチレングリコール10mlおよびテトラブトキシチタン0.01gとともに50mlの三口ナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、200℃で5時間加熱攪拌した。

40

原料である上記モノマー化合物(5)が反応して消失したのをTLCにより確認した後、50Paに減圧してエチレングリコールを留去しながら210℃に加熱し、6時間反応を続けた。

【0167】

その後、室温(25℃)まで冷却し、テトラヒドロフラン50mlに溶解し、不溶物を0.5μlのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターにてろ過し、ろ液を減圧下留去した後、モノクロロベンゼン300mlに溶解させ、1N-HCl300ml、水500ml×3の順に洗浄した。モノクロロベンゼン溶液を30mlまで減圧下留去して、酢酸エチル/メタノール=1/3:800ml中に滴下し、ポリマーを再沈殿させた

50

。得られたポリマーをろ過し、メタノールで洗浄した後、60℃で16時間真空乾燥させ、0.4gの重合体〔例示化合物(10)〕を得た。

【0168】

この重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー社製、HLC-8120GPC)にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 7.0 \times 10^4$ (スチレン換算)、 $M_w/M_n = 1.95$ であり、原料である低分子化合物(モノマー化合物)の分子量から求めた重合度 p は80であった。

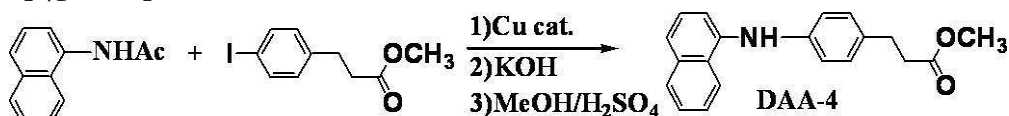
【0169】

(合成例4 - 例示化合物(18)の合成 -)

1-アセトアミドナフタレン(25.0g)、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル(64.4g)、炭酸カリウム(38.3g)、硫酸銅5水和物(2.3g)、*n*-トリデカン(50ml)を500mlの三口フラスコに入れ、窒素気流下、230℃で20時間加熱撹拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、十分に水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、ヘキサンから再結晶することによりDAA-4を36.5g得た。

【0170】

【化34】

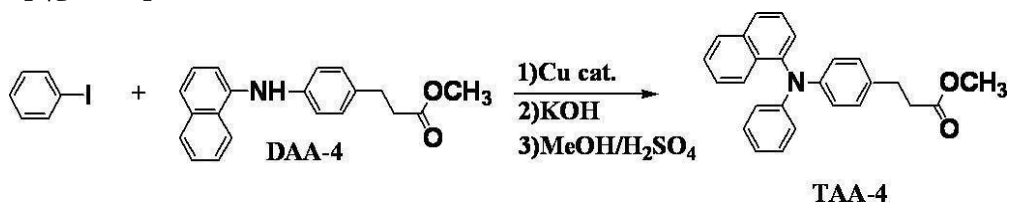


【0171】

次に、ヨードベンゼン(4.8g)、上記DAA-4(5.0g)、硫酸銅(II)五水和物(0.2g)、炭酸カリウム(1.3g)、トリデカン(10ml)の混合液を、210℃で7時間撹拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25℃)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。室温(25℃)に冷却し、トルエンを加えてセライト濾過した。純水で洗浄し、有機相を抽出し、有機溶媒を留去して得られた生成物をシリカゲルカラムクロマト(ヘキサン4:トルエン1)で分離し、下記TAA-4を3.9g得た。

【0172】

【化35】



【0173】

TAA-4(3.0g)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(100ml)の混合液を500mlの三口フラスコに入れ、オキシ塩化リン(1.7g)を滴下した後、80℃に加熱し、7時間撹拌した。

冷却後、純水に反応溶液を加え、析出した結晶を吸引ろ過によりろ取して、TAA-4

10

20

30

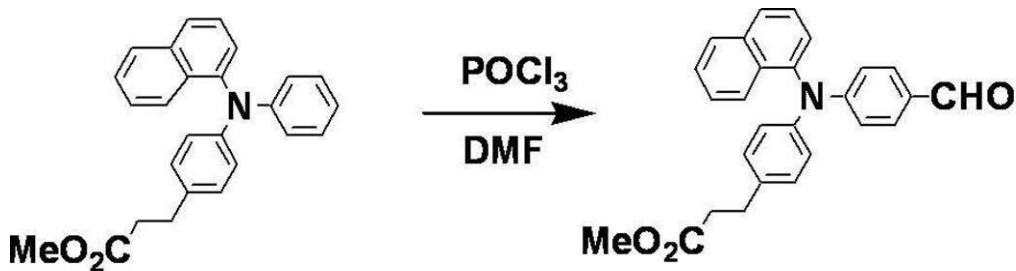
40

50

のホルミル体を 2.4 g 得た。

【0174】

【化36】



TAA-4

TAA-4のホルミル体

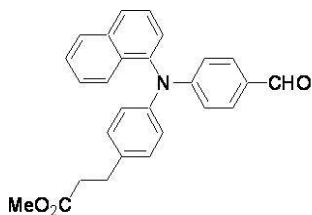
10

【0175】

窒素雰囲気下、TAA-4のホルミル体(2.2g)と2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾジチオール(0.7g)をm-キシレン(10ml)に溶解し、28時間還流した。冷却後、THF(テトラヒドロフラン)30mlを加え、反応溶液をろ過した。これをカラムクロマトグラフィー(トルエン)で精製を行い、モノマー化合物(14)を0.7g得た。

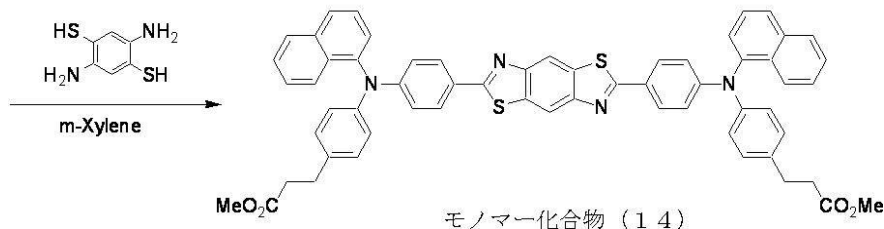
【0176】

【化37】



TAA-4のホルミル体

20



モノマー化合物(14)

30

【0177】

得られたモノマー化合物(14)を1.0g用い、エチレングリコール10mlおよびテトラブトキシタン0.02gとともに50mlの三口ナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、200で5時間加熱撹拌した。

原料である上記モノマー化合物(14)が反応して消失したのをTLCにより確認した後、50Paに減圧してエチレングリコールを留去しながら210に加熱し、6時間反応を続けた。

40

【0178】

その後、室温(25)まで冷却し、テトラヒドロフラン50mlに溶解し、不溶物を0.5μlのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターにてろ過し、ろ液を減圧下留去した後、モノクロロベンゼン300mlに溶解させ、1N-HCl300ml、水500ml×3の順に洗浄した。モノクロロベンゼン溶液を30mlまで減圧下留去して、酢酸エチル/メタノール=1/3:800ml中に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。

得られたポリマーをろ過し、メタノールで洗浄した後、60で16時間真空乾燥させ

50

、0.5 gの重合体〔例示化合物(18)〕を得た。

【0179】

この重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー社製、HLC-8120GPC)にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 5.2 \times 10^4$ (スチレン換算)、 $M_w/M_n = 1.95$ であり、原料である低分子化合物(モノマー化合物)の分子量から求めた重合度 p は55であった。

【0180】

(合成例5 - 例示化合物(26)の合成 -)

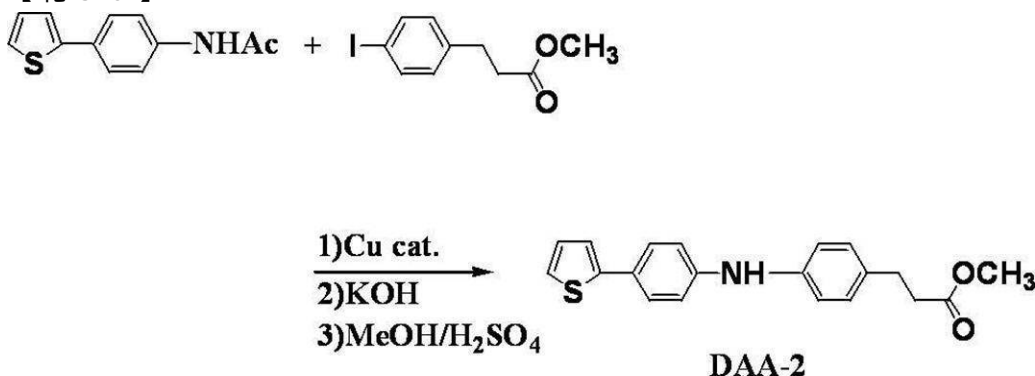
4-(2-チエニル)アセトアニリド(30.0g)、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル(28.5g)、炭酸カリウム(13.6g)、硫酸銅5水和物(2.0g)、1,2-ジクロロベンゼン(50ml)を500mlの三口フラスコに入れ、窒素気流下、230で20時間加熱撹拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機相を純水で洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、ヘキサンから再結晶することによりDAA-2を17.9g得た。

10

20

【0181】

【化38】



30

【0182】

窒素雰囲気下、3-メチルヨードベンゼン(4.0g)、DAA-2(5.0g)、硫酸銅(II)五水和物(0.2g)、炭酸カリウム(1.3g)、トリデカン(15ml)の混合液を、210で15時間撹拌した。

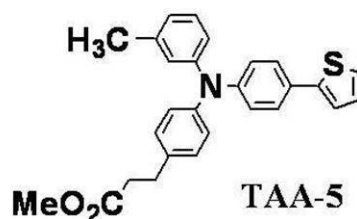
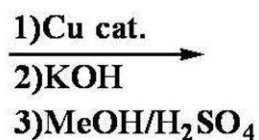
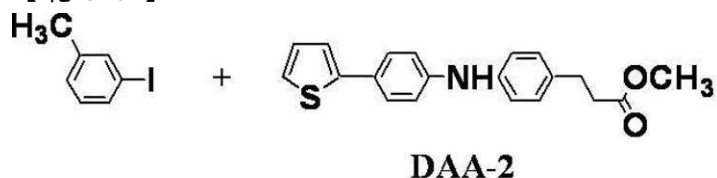
反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。

40

冷却後、トルエンを加えてセライト濾過し、トルエンを留出して得られた生成物をシリカゲルカラムクロマト(ヘキサン2:トルエン1)で分離し、TAA-5を3.0g得た。

【0183】

【化39】



10

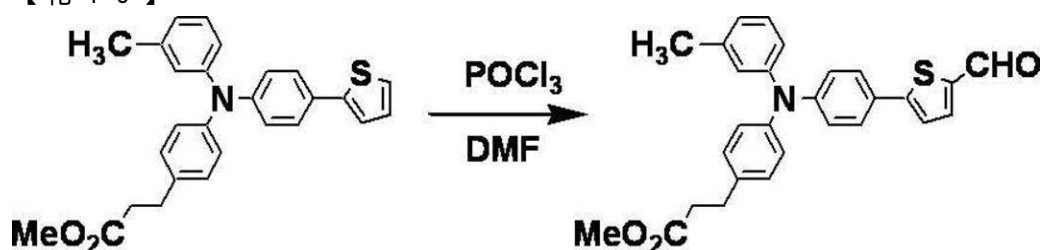
【0184】

TAA-5 (3.0 g) を N, N - ジメチルホルムアミド (5 ml) に溶解し、オキシ塩化リンを滴下した。室温 (25) で 4 時間攪拌後、無水 N, N - ジメチルホルムアミド (3 ml) 追加投入し、さらに 13.5 時間磁気攪拌した。反応終了後、水 (100 ml) と酢酸エチル (100 ml) を入れ攪拌して、有機相を分離し、有機相を飽和食塩水 50 ml で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去し得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 4) で分離し、TAA-5 のホルミル体を 2.5 g 得た。

20

【0185】

【化40】



TAA-5

TAA-5 のホルミル体

30

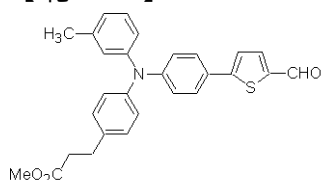
【0186】

TAA-5 のホルミル体 (2.5 g) と 2,5 - ジアミノ - 1,4 - ベンソジチオール (0.7 g) を N, N - ジメチルホルムアルデヒド (15 ml) に溶解し、30 時間還流した。N, N - ジメチルホルムアルデヒドを減圧下で留出して得られた固体を、ヘキサンでソックスレー抽出 (5 時間) を行い、不純物を除去した。得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で分離し、トルエンから再結晶してモノマー化合物 (25) を 0.6 g 得た。

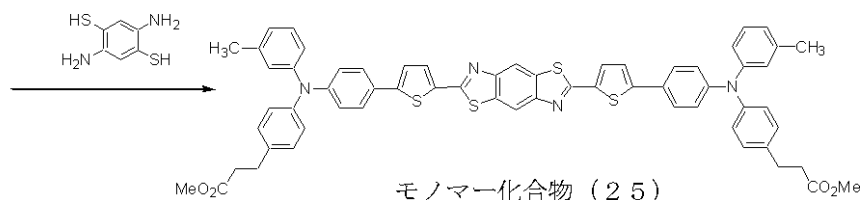
40

【0187】

【化 4 1】



TAA-5 のホルミル体



モノマー化合物 (25)

10

【0188】

得られたモノマー化合物(25)を0.5g用い、エチレングリコール10mlおよびテトラブトキシチタン0.01gとともに50mlの三口ナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、200℃で5時間加熱撹拌した。

原料である上記モノマー化合物(25)が反応して消失したのをTLCにより確認した後、50Paに減圧してエチレングリコールを留去しながら210℃に加熱し、6時間反応を続けた。

20

【0189】

その後、室温(25℃)まで冷却し、テトラヒドロフラン50mlに溶解し、不溶物を0.5μlのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターにてろ過し、ろ液を減圧下留去した後、モノクロロベンゼン300mlに溶解させ、1N-HCl300ml、水500ml×3の順に洗浄した。モノクロロベンゼン溶液を30mlまで減圧下留去して、酢酸エチル/メタノール=1/3:800ml中に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。

得られたポリマーをろ過し、メタノールで洗浄した後、60℃で16時間真空乾燥させ、0.5gの重合体〔例示化合物(26)〕を得た。

30

【0190】

この重合体の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー社製、HLC-8120GPC)にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 6.3 \times 10^4$ (スチレン換算)、 $M_w/M_n = 2.05$ であり、原料である低分子化合物(モノマー化合物)の分子量から求めた重合度 p は61であった。

【0191】

(合成例6-例示化合物(14)の合成-)

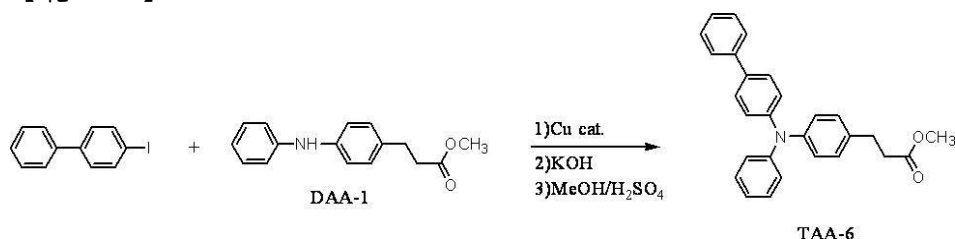
4-ヨードビフェニル(6.6g)、DAA-1(5.0g)、硫酸銅(II)五水和物(0.2g)、炭酸カリウム(1.3g)、トリデカン(10ml)の混合液を、210℃で7時間撹拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25℃)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。室温に冷却し、トルエンを加えてセライト濾過した。純水で洗浄し、有機層を抽出し、有機溶媒を留去して得られた生成物をシリカゲルカラムクロマト(ヘキサン4:トルエン=1)で分離し、TAA-6を4.5g得た。

40

【0192】

50

【化42】



【0193】

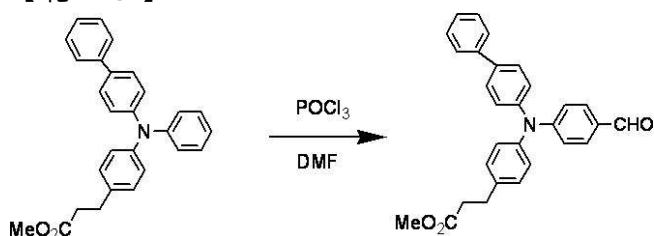
10

TAA-6 (4.0 g)、N,N-ジメチルホルムアミド (100 ml) の混合液を 500 ml の三口フラスコに入れ、オキシ塩化リン (2.4 g) を滴下した後、80 に加温し、8 時間撹拌した。

冷却後、純水に反応溶液を加え、析出した結晶を吸引ろ過によりろ取して、TAA-6 のホルミル体を 2.8 g 得た。

【0194】

【化43】



20

【0195】

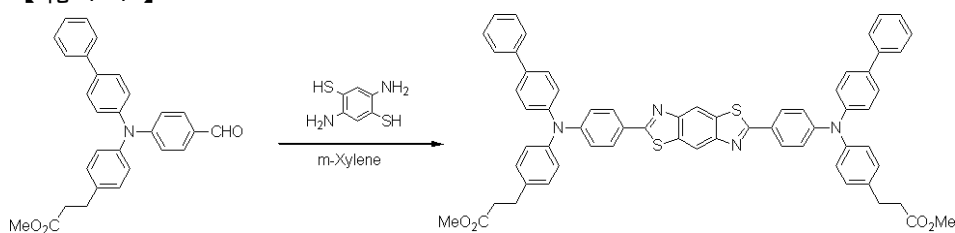
窒素雰囲気下、TAA-6 のホルミル体 (2.0 g)、2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾジチオール (0.7 g)、m-キシレン (10 ml) を 15 時間還流した。冷却後、THF を加え、反応溶液をろ過した。

これをカラムクロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 5 : 1) にて精製を行い、モノマー化合物 (10) 0.6 g を得た。

【0196】

30

【化44】



【0197】

40

得られたモノマー化合物 (10) を 0.6 g、エチレングリコール 10 ml およびテトラブトキシチタン 0.01 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、200 で 5 時間加熱撹拌した。

原料である上記モノマー化合物 (10) が消失したのを TLC により確認した後、50 Pa に減圧してエチレングリコールを留去しながら 210 に加熱し、6 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μl のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液を減圧下留去した後、モノクロロベンゼン 300 ml に溶解させ、1 N-HCl 300 ml、水 500 ml × 3 の順に洗浄した。モノクロロベンゼン溶液を 30 ml まで減圧下留去して、酢酸エチル/メタノール = 1/3 : 800 ml 中に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。得られ

50

たポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、60℃で16時間真空乾燥させ、0.4gのポリマー〔例示ポリマー：(14)〕を得た。

【0198】

このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー社製、HLC-8120GPC)にて測定したところ、 $M_w = 7.5 \times 10^4$ (スチレン換算)、 $M_w / M_n = 2.08$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は74であった。

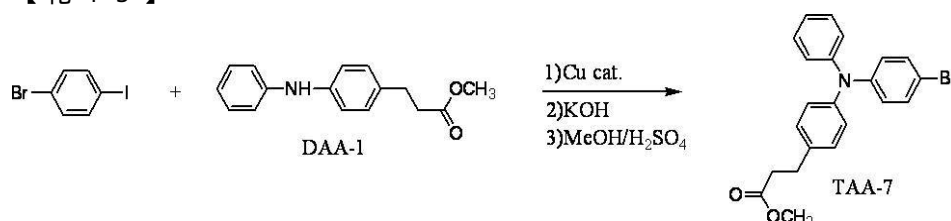
【0199】

(合成例7 - 例示化合物(17)の合成 -)

次に、ブロモヨードベンゼン(6.6g)、DAA-1(5.0g)、硫酸銅(II)五水和物(0.2g)、炭酸カリウム(1.3g)、トリデカン(10ml)の混合液を、210℃で7時間撹拌した。反応終了後、水酸化カリウム(15.6g)をエチレングリコール(300ml)に溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温(25℃)まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン(500ml)を加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸(1.5ml)のメタノール(300ml)溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。室温に冷却し、トルエンを加えてセライト濾過した。純水で洗浄し、有機層を抽出し、有機溶媒を留去して得られた生成物をシリカゲルカラムクロマト(ヘキサン4:トルエン1)で分離し、TAA-7を4.3g得た。

【0200】

【化45】



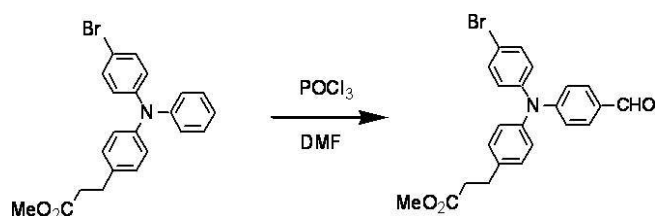
【0201】

TAA-7(3.0g)、N,N-ジメチルホルムアミド(100ml)の混合液を500mlの三口フラスコに入れ、オキシ塩化リン(2.3g)を滴下した後、80℃に加温し、7時間撹拌した。

冷却後、純水に反応溶液を加え、析出した結晶を吸引ろ過によりろ取して、TAA-7のホルミル体を2.5g得た。

【0202】

【化46】



【0203】

窒素雰囲気下、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.42g)を磁気撹拌下トルエン(12ml)に溶解させた。TAA-7のホルミル体(5.0g)、2M炭酸水素ナトリウム水溶液(6ml)、チオフェン-2-ボロン酸(1.9g)/エタノール(3ml)溶液の順に加えた。その後、4時間撹拌還流した。反応終了後、室温まで冷却し水層とトルエン層を分液し、トルエン層を飽和食塩水(約25ml×3)で洗浄した。減圧下、トルエンを留去し、粗生成物を得た。これを少量のトルエンに溶解させ、シリカゲルコーティングカラム(ヘキサンのみ、内径4cm、高さ2

10

20

30

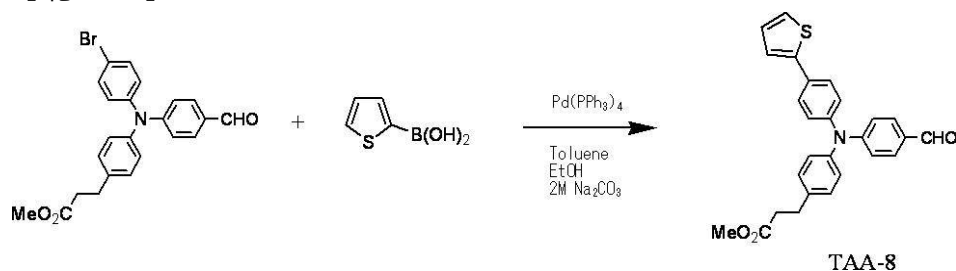
40

50

8 cm)をおこない、溶媒を減圧下ロータリーエバポレーターにて留去してTAA-8を1.3 g得た。

【0204】

【化47】



10

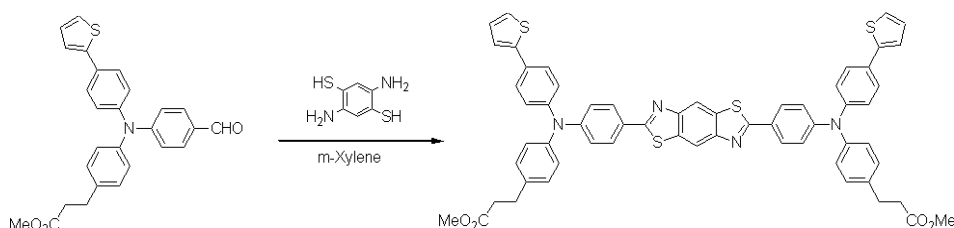
【0205】

窒素雰囲気下、TAA-8 (1.2 g)、2,5-ジアミノ-1,4-ベンソジチオール (0.5 g)、m-キシレン (10 ml) を15時間還流した。冷却後、THFを加え、反応溶液をろ過した。

これをカラムクロマトグラフィー (トルエン : 酢酸エチル = 5 : 1) にて精製を行い、モノマー化合物 (13) 0.5 gを得た。

【0206】

【化48】



20

【0207】

得られたモノマー化合物 (13) を0.5 g、エチレングリコール 10 ml およびテトラヒドロフラン 0.01 g を50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、200 で5時間加熱攪拌した。

30

原料であるモノマー化合物 (13) が消失したのをTLCにより確認した後、50 Pa に減圧してエチレングリコールを留去しながら210 に加熱し、6時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、テトラヒドロフラン 50 ml に溶解し、不溶物を0.5 μl のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液を減圧下留去した後、モノクロロベンゼン 300 ml に溶解させ、1 N - HCl 300 ml、水 500 ml × 3 の順に洗浄した。モノクロロベンゼン溶液を30 ml まで減圧下留去して、酢酸エチル/メタノール = 1/3 : 800 ml 中に滴下し、ポリマーを再沈殿させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、60 で16時間真空乾燥させ、0.3 g のポリマー [例示ポリマー : (17)] を得た。

40

【0208】

このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) (東ソー社製、HLC-8120 GPC) にて測定したところ、 $M_w = 6.8 \times 10^4$ (スチレン換算)、 $M_w / M_n = 2.11$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は66であった。

【0209】

<実施例1>

透明絶縁基板上に形成されたITO (三容真空社製) を短冊状のフォトマスクを用いてフォトリソグラフィによりパターンニングし、さらにエッチング処理することにより短冊状のITO電極 (幅 2 mm) を形成した。次に、このITOガラス基板を中性洗剤、超純水

50

、アセトン（電子工業用、関東化学製）及びイソプロパノール（電子工業用、関東化学製）で超音波を各5分間加えて洗浄した後、スピコートで乾燥させた。

前記基板に、正孔輸送層として、前記電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物（6）〕の5質量%モノクロロベンゼン溶液を調製し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過した後、ディップ法により厚さ0.050 μm の薄膜を形成した。発光材料として前記例示化合物（XV-1）を蒸着して、厚さ0.055 μm の発光層を形成した。続いて短冊状の穴が設けられている金属性マスクを設置してLiFを0.0001 μm 蒸着し、続いてAlを0.150 μm 蒸着して、2mm幅、0.15 μm 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04 cm^2 であった。

10

【0210】

<実施例2>

前記電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物（23）〕1質量部、ポリ（N-ビニルカルバゾール）4質量部、及び前記例示化合物（XV-1）0.02質量部の10質量%ジクロロエタン溶液を調製し、0.1 μm のPTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、実施例1に準じて短冊状のITO電極をエッチングし、洗浄し、乾燥したガラス基板上に、スピコート法により膜厚0.15 μm の薄膜を形成した。充分乾燥させた後、短冊状の穴が設けられている金属製マスクを設置してLiFを0.0001 μm 蒸着し、続いてAlを0.150 μm 蒸着して、2mm幅、0.15 μm 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04 cm^2 であった。

20

【0211】

<実施例3>

実施例1に準じてエッチング、洗浄し、乾燥したITOガラス基板上に、実施例1に準じて前記電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物（10）〕を用いて厚さ0.050 μm の正孔輸送層を形成した。次いで、発光層として前記例示化合物（XV-1）と前記例示化合物（XVI-1）との混合物（質量比：99/1）を用いて厚さ0.065 μm の層を形成し、電子輸送層として前記例示化合物（XV-9）を用いて厚さ0.030 μm の層を形成した。充分乾燥させた後、短冊状の穴が設けられている金属製マスクを設置してLiFを0.0001 μm 蒸着し、続いてAlを0.150 μm 蒸着して、2mm幅、0.15 μm 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04 cm^2 であった。

30

【0212】

<実施例4>

実施例1に準じてエッチング、洗浄したITOガラス基板上に、実施例1に準じて正孔輸送層として、電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物（18）〕を用いて厚さ0.050 μm の層をインクジェット法（ピエゾインクジェット方式）により形成した。次いで、発光層として前記例示化合物（XVI-5）を5質量%含んだ前記例示化合物（XV-16、 $n=8$ 、 $g=185$ ）の層（すなわち、例示化合物（XVI-5）を5質量%、例示化合物XV-16を95質量%含んだ層）を厚さ0.065 μm でスピコート法により形成した。充分乾燥させた後、Caを厚さ0.08 μm 、Alを厚さ0.15 μm に蒸着して、2mm幅、合計0.23 μm 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04 cm^2 であった。

40

【0213】

<実施例5>

実施例2で用いた電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物（23）〕の代わりに、前記電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物（6）〕を用いた以外は、実施例2に準じて有機電界発光素子を作製した。

【0214】

<実施例6>

50

実施例 2 で用いた電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(23)〕の代わりに、前記電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(26)〕を用いた以外は、実施例 2 に準じて有機電界発光素子を作製した。

【0215】

<実施例 7>

電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(6)〕の 1.5 質量%ジクロロエタン溶液を調製し、0.1 μm の PTFE フィルターで濾過した。この溶液を用いて、実施例 1 に準じてエッチング、洗浄し、乾燥した ITO ガラス基板に、インクジェット法により膜厚 0.05 μm の薄膜を形成した。次いで、発光材料として前記例示化合物(XVI-5)を 5 質量%含んだ前記例示化合物(XV-16、n=8、g=185)をスピンコート法により厚さ 0.050 μm の発光層(例示化合物(XVI-5)を 5 質量%、例示化合物 XV-16 を 95 質量%含んだ層)を形成した。充分乾燥させた後、Ca を厚さ 0.08 μm、Al を厚さ 0.15 μm に蒸着して、2 mm 幅、合計 0.23 μm 厚の背面電極を ITO 電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は 0.04 cm² であった。

10

【0216】

<実施例 8>

実施例 1 に準じてエッチング、洗浄し、乾燥した ITO ガラス基板の上に、発光層として前記例示化合物(XV-16、n=8、g=185)を厚さ 0.050 μm となるように形成した。電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(6)〕の 1.5 質量%ジクロロエタン溶液を調製し、0.1 μm の PTFE フィルターで濾過した。この溶液を用いて、前記発光層上にスピンコート法により厚さ 0.015 μm の電子輸送層を形成した。充分乾燥させた後、短冊状の穴が設けられている金属製マスクを用いて、LiF を 0.0001 μm 蒸着し、続いて Al を 0.150 μm 蒸着して、2 mm 幅、0.15 μm 厚の背面電極を ITO 電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は 0.04 cm² であった。

20

【0217】

<実施例 9>

実施例 1 で用いた電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(6)〕の代わりに、前記電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(14)〕を用いた以外は、実施例 1 に準じて有機電界発光素子を作製した。

30

【0218】

<実施例 10>

実施例 1 で用いた電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(6)〕の代わりに、前記電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(17)〕を用いた以外は、実施例 1 に準じて有機電界発光素子を作製した。

【0219】

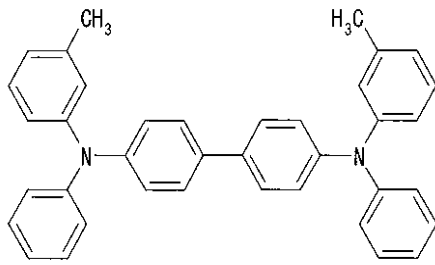
<比較例 1>

実施例 1 で用いた電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(6)〕の代わりに、下記構造式(XVII)で示される化合物を用いた他は、実施例 1 に準じて有機 EL 素子を作製した。

40

【0220】

【化49】



(XVII)

10

【0221】

< 比較例 2 >

電荷輸送性ポリマーとしてポリビニルカルバゾール(PVK)を2質量部、発光材料として前記例示化合物(XV-1)を0.1質量部、電子輸送材料として前記化合物(XV-9)を1質量部混合し、10質量%ジクロロエタン溶液を調製し、0.1 μ mのPTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、ディップ法により塗布して膜厚0.15 μ mの正孔輸送層を形成した。十分乾燥させた後、短冊状の穴が設けられている金属製マスクを用いて、LiFを0.0001 μ m蒸着し、続いてAlを0.150 μ m蒸着して、2mm幅、0.15 μ m厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

20

【0222】

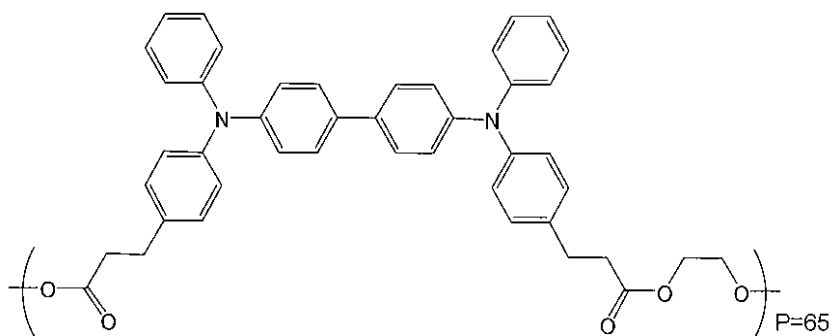
< 比較例 3 >

電荷輸送性ポリマーとして下記構造式(XVII)で示される構造を有する化合物(末端基:H)を2質量部、発光材料として前記例示化合物(XV-1)を0.1質量部、電子輸送材料として前記化合物(XV-9)を1質量部混合し、10質量%ジクロロエタン溶液を調製し、0.1 μ mのPTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、ディップ法により塗布して膜厚0.15 μ mの正孔輸送層を形成した。十分乾燥させた後、短冊状の穴が設けられている金属製マスクを用いて、LiFを0.0001 μ m蒸着し、続いてAlを0.150 μ m蒸着して、2mm幅、0.15 μ m厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

30

【0223】

【化50】



(XVIII)

40

【0224】

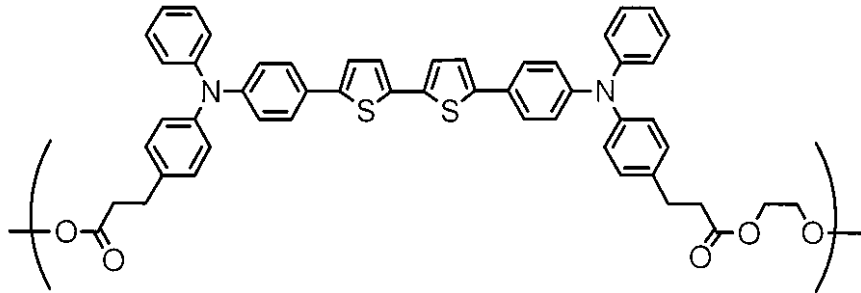
< 比較例 4 >

50

実施例 1 で用いた電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(6)〕の代わりに、下記構造式(XIX)で示される構造を有する化合物(重量平均分子量： 5.1×10^4 、末端基：H)を用いた他は実施例 1 に準じて有機 EL 素子を作製した。

【0225】

【化51】



10

(XIX)

【0226】

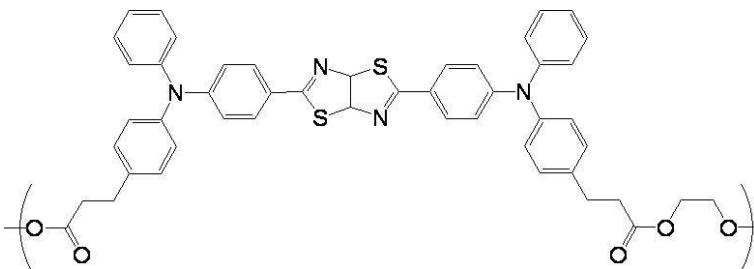
< 比較例 5 >

実施例 1 で用いた電荷輸送性ポリエステル〔例示化合物(6)〕の代わりに、下記構造式(XX)で示される構造を有する化合物(重量平均分子量： 3.9×10^4 、末端基：H)を用いた他は実施例 1 に準じて有機 EL 素子を作製した。

20

【0227】

【化52】



30

(XX)

【0228】

以上のように作製した有機 EL 素子を、乾燥窒素中で、ITO 電極側をプラス、背面電極をマイナスとして直流電圧を印加して測定を行った

発光寿命の評価は、室温(25)において直流駆動方式(DC 駆動)で初期輝度を 1000 cd/m^2 とし、比較例 1 の素子の輝度(初期輝度 L_0 ： 1000 cd/m^2)が輝度 L / 初期輝度 $L_0 = 0.5$ となった時点の駆動時間を 1.0 とした場合の相対時間、及び、素子の輝度が輝度 L / 初期輝度 $L_0 = 0.5$ となった時点での電圧上昇分(=電圧 / 初期駆動電圧)により評価した。結果を表 9 に示す。

40

【0229】

【表 9】

	電圧上昇 (@ $L/L_0=0.5$)	相対時間 ($L/L_0=0.5$)
実施例 1	1. 11	1. 81
実施例 2	1. 19	1. 45
実施例 3	1. 13	1. 71
実施例 4	1. 15	1. 78
実施例 5	1. 20	1. 55
実施例 6	1. 15	1. 40
実施例 7	1. 21	1. 21
実施例 8	1. 22	1. 24
実施例 9	1. 14	1. 68
実施例 10	1. 16	1. 65
比較例 1	1. 32	1. 00
比較例 2	1. 25	1. 08
比較例 3	1. 25	1. 15
比較例 4	1. 30	1. 20
比較例 5	1. 24	1. 20

10

【0230】

上記の結果から、本実施例における電荷輸送性ポリエステルを用いた有機電界発光素子では、発光寿命が比較例の電荷輸送性ポリマーを用いたものよりも良好であることがわかる。

20

なお、上記実施例においてはすべて末端基（すなわち一般式（I）における R^1 ）が水素原子である例を示したが、例えば特開特開2005-158561号公報の実施例で示されているように、上記末端基を水素原子以外の置換基に変えても、上記末端基以外の構造が同じであれば同等又はそれ以上の特性（発光寿命）が得られることがわかる。

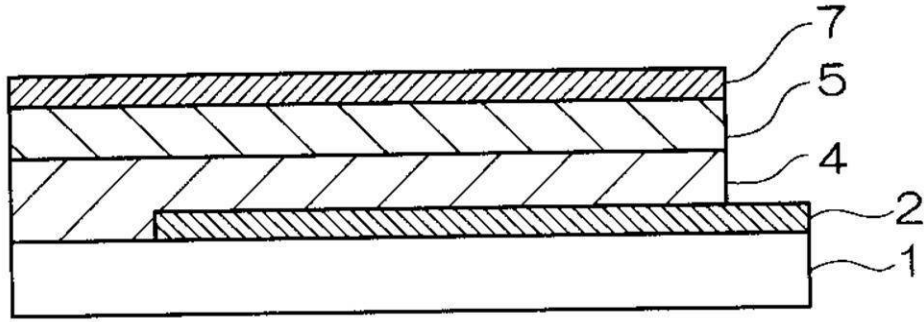
【符号の説明】

【0231】

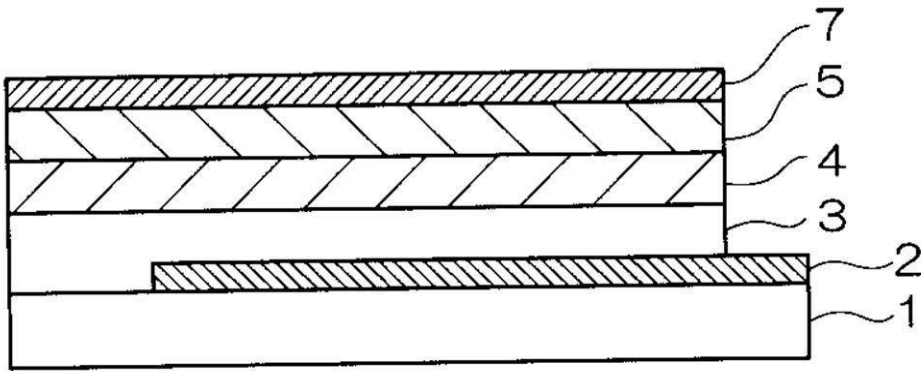
- 1 透明絶縁体基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層及び電子注入層の少なくとも一層
- 6 電荷輸送能を有する発光層
- 7 背面電極

30

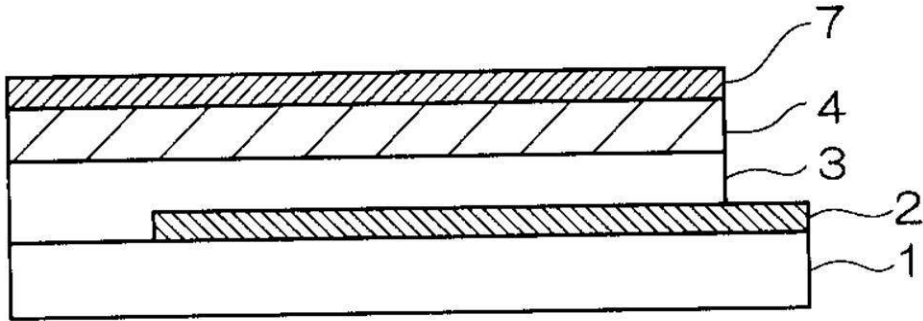
【図 1】



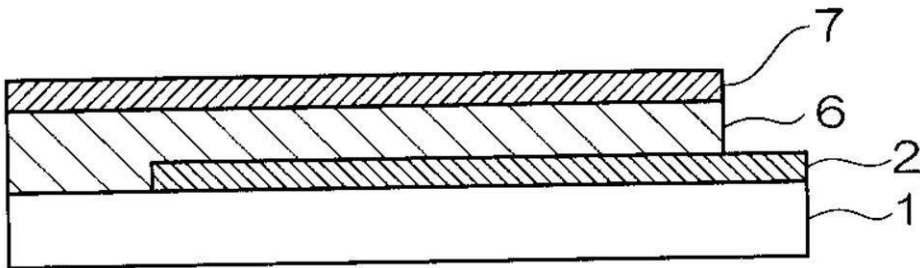
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 克洋

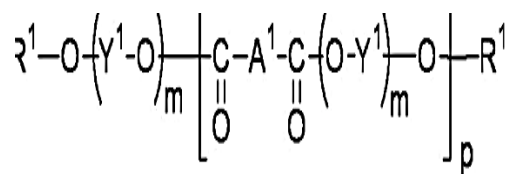
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC21 DD62 DD72 DD75 DD79 EE08 FF14 FF18
4J029 AA03 AB07 AC01 AD01 AE18 BA03 CH01 CH02 DA09 DB06
DB17 HA01 HB03A JB131 JF321 KE08 KH05

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示介质		
公开(公告)号	JP2012156208A	公开(公告)日	2012-08-16
申请号	JP2011012353	申请日	2011-01-24
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	廣瀬英一 阿形岳 佐藤克洋		
发明人	廣瀬 英一 阿形 岳 佐藤 克洋		
IPC分类号	H01L51/50 C08G63/688 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C08G63/688 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/DD62 3K107/DD72 3K107/DD75 3K107/DD79 3K107/EE08 3K107/FF14 3K107/FF18 4J029/AA03 4J029/AB07 4J029/AC01 4J029/AD01 4J029/AE18 4J029/BA03 4J029/CH01 4J029/CH02 4J029/DA09 4J029/DB06 4J029/DB17 4J029/HA01 4J029/HB03A 4J029/JB131 4J029/JF321 4J029/KE08 4J029/KH05		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
其他公开文献	JP5655588B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了具有长器件寿命的有机电致发光器件。一种有机电致发光器件，其具有至少一层和一个或多个有机化合物层，所述有机化合物层包含至少一种由以下通式(I)表示的电荷传输性聚酯。在通式(I)中，A1表示具有由下式(III)表示的基团作为部分结构的芳族胺的二价连接基团。[选择图]无



(I)

