

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A) (11)特許出願公開番号

特開2003 - 212977

(P2003 - 212977A)

(43)公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18数)

(21)出願番号 特願2002 - 9937(P2002 - 9937)

(22)出願日 平成14年1月18日(2002.1.18)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年8月28日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集50巻13号」に発表

(71)出願人 500031593

東京農工大学長
東京都府中市晴見町3丁目8番地1号

(71)出願人 597007444

柳井化学工業株式会社
東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号

(72)発明者 佐藤 壽彌

東京都小金井市中町2丁目24番16号東京農工
大学生物システム応用化学研究科内

(74)代理人 100078145

弁理士 松村 修

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体および共重合方法

(57)【要約】

【課題】発光能が高く、能率が改善された有機E L素子として用いて好適な高分子共重合体を提供する。

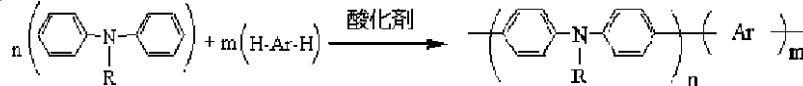
【解決手段】ポリフェニルアミン等のアリールアミン化合物とアントラセン等の多環式アリール化合物化合物とを酸化剤の存在下において共重合させて共重合体を得る。

【特許請求の範囲】

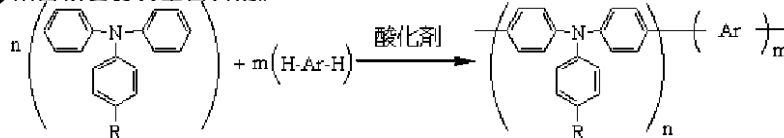
【請求項1】アリールアミン化合物と多環式アリール化合物とを酸化反応により重合させて得られるアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体。

【請求項2】アリールアミン化合物が、ジフェニルアミンまたはトリフェニルアミンであることを特徴とする請求項1に記載のアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体。

【請求項3】多環式アリール化合物が、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、テトラセ



【請求項6】次式によって表わされるアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法。



【請求項7】酸化剤として塩化鉄またはセレンを用いることを特徴とする請求項4～請求項6の何れかに記載のアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法。

【請求項8】アリールアミン化合物と多環式アリール化合物とを共通の溶媒に溶解させて共重合反応を行なうことを特徴とする請求項4～請求項7の何れかに記載のアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法。

【請求項9】溶媒としてクロロフォルム、クロルベンゼン、またはニトロベンゼンが用いられることを特徴とする請求項4～請求項8の何れかに記載のアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体および共重合方法に係り、とくにアリールアミン化合物と多環式アリール化合物とを酸化反応により重合するようにしたアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体および共重合方法に関する。

【0002】

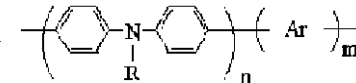
【従来の技術】ナフタレンのような蛍光を持つ化合物に正孔と電子を注入すると発光することが古くから知られていた。Tangらは、電荷輸送と発光を異なる化合物で分担させ、2層の薄膜から成る素子を作成することにより、低電圧で安定に駆動できる素子を作成した(Appl. Phys. Letter, 51, 913 (1987))。ここで正孔輸送性物質として用いられた化合物は、電子写真機の電荷輸送層に一般に用いられてきた

*n、クリセンの内の1種または2種以上の化合物であることを特徴とする請求項1に記載のアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体。

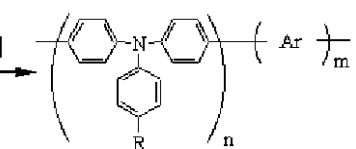
【請求項4】アリールアミン化合物と多環式アリール化合物とを酸化剤の存在下において共重合させることを特徴とするアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法。

【請求項5】次式によって表わされるアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法。

【化1】



*【化2】



級芳香族アミンである。またアルミニウムキノリノール錯体(Alq)は電子輸送能を持つ発光物質である。有機物質から成る電界発光素子は、有機発光ダイオード(Organic Light Emitting Diode: OLED)とも呼ばれている。

【0003】上述のTangらの研究が発端となり、多くの研究者が電界発光素子(EL)の研究を行なうようになった。発光性電子輸送性物質としてオキサジアゾール化合物やトリアゾール化合物が研究された。またこれらの低分子化合物を主鎖や側鎖に導入したポリマを電荷輸送層または発光層として用いた耐熱性の高いEL素子の研究も行なわれている。一方全共役ポリマであるポリフェニレンビニレン、ポリフルオレン等は、電荷輸送性と発光性を持つポリマとしてELに用いられる(Nature, 397, 121 (1999))。近年、ELの研究が盛んになるとともに、これらの全共役ポリマをELに用いる研究も盛んになっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】有機EL素子は、正孔輸送層と電子輸送層とを発光層を間に挟んでサンドイッチ状に積層した構造を有する。そして正孔輸送層の表面に陽極が、電子輸送層の表面に陰極がそれぞれ形成される。正孔が陽極から正孔輸送層を通して発光層に至る。一方陰極から電子が電子輸送層を通して発光層に至る。よって発光層において電子と正孔とがぶつかり合って電氣的に中和し、ここでエネルギーが発生される。このエネルギーが発光層を構成する蛍光体に作用して光を発生する。

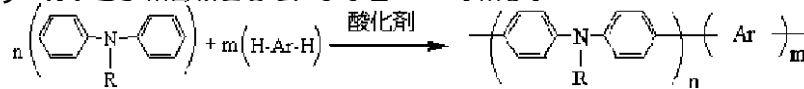
【0005】従来の有機EL素子における発光層を構成する物質は正孔を輸送する機能を有するものの、電子を

輸送する機能に乏しく、このために陽極側から供給される正孔と見合う量の電子を十分に供給することができず、これによって発光能が低くて発光能率が悪い問題があった。

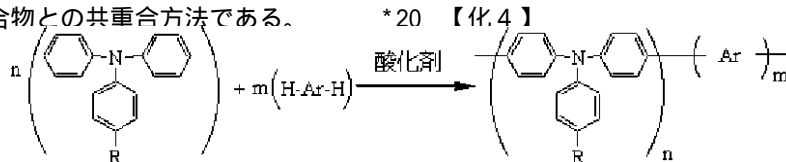
【0006】本発明はとくに電子の輸送能に優れるとともに、発光能が高く、発光効率の優れた有機EL素子に用いて好適なアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体およびその共重合方法を提供することを目的とする。

【0007】

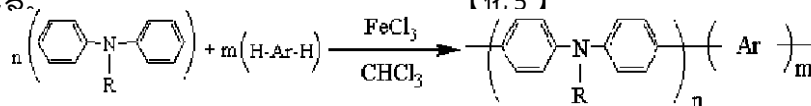
【課題を解決するための手段】共重合体に関する主要な発明は、アリールアミン化合物と多環式アリール化合物とを酸化反応により重合させて得られるアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体に関するものである。ここでアリールアミン化合物として、ジフェニル^{*}



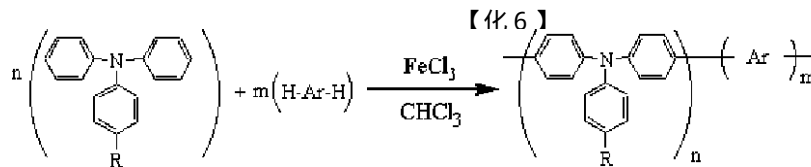
あるいは次式によって表わされるアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法である。



このような共重合方法において、酸化剤として塩化鉄またはセレンを用いることができる。またアリールアミン化合物と多環式アリール化合物とを共通の溶媒に溶解させて共重合反応を行なうのがよい。ここで溶媒としてクロロフォルム、クロルベンゼン、またはニトロベンゼン³⁰が好ましく用いられる。



【0014】



このような共重合体および共重合方法に用いられる一方の出発原料は、化7式に示すN-アルキルジフェニルアミンである。この物質には、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、N-プロピルジフェニルアミン、N-ブチルジフェニルアミン、N-ペンチルジフェニルアミン、N-ヘキシルジフェニルアミン、N-ペプチルジフェニルアミン、N-オクチルジフェニルアミン等がある。

【0015】

*ニルアミンまたはトリフェニルアミンが好適に用いられる。また多環式アリール化合物が、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、テトラセン、クリセンの内の1種または2種以上の化合物であることが好ましい。

【0008】共重合方法に関する主要な発明は、アリールアミン化合物と多環式アリール化合物とを酸化剤の存在下において共重合させることを特徴とするアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法に関するものである。

【0009】このような共重合方法は、例えば次式によって表わされるアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合方法である。

【0010】

【化3】

*【0011】

【化4】

*【0012】

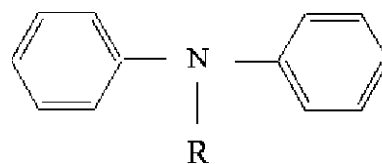
【発明の実施の形態】本願発明に係るアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体および共重合方法の一般式は次式によって表わされる。

【0013】

【化5】

【化6】

【化7】



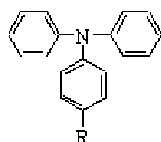
別のアリールアミン化合物は、化8式に示すN-4アルキルトリフェニルアミンである。このようなN-4アルキルトリフェニルアミンとしては、N-4メチルトリフェ

5

ニルアミン、N-4エチルトリフェニルアミン、N-4プロピルトリフェニルアミン、N-4ブチルトリフェニルアミン、N-4ペンチルトリフェニルアミン、N-4ヘキシルトリフェニルアミン、N-4ペブシルトリフェニルアミン、N-4オクチルトリフェニルアミン等が存在する。

【0016】

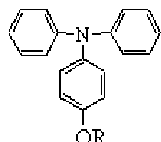
【化8】



さらに別のアリルアミン化合物としては、化9式に示すN-4アルコキシトリフェニルアミンが存在する。この物質には、N-4メトキシトリフェニルアミン、N-4エトキシトリフェニルアミン、N-4プロポキシトリフェニルアミン、N-4ブトキシトリフェニルアミン、N-4ペントキシトリフェニルアミン、N-4ヘキソキシトリフェニルアミン、N-4ヘプトキシトリフェニルアミン、N-4オクトキシトリフェニルアミン等の物質が存在する。

【0017】

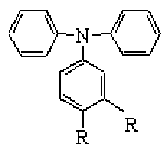
【化9】



さらに別のアリールアミン化合物としては、化10式に示す3,4-ジアルキルトリフェニルアミンがある。N-3,4-ジアルキルトリフェニルアミンには、N-3,4-ジメチルトリフェニルアミン、N-3,4-ジエチルトリフェニルアミン、N-3,4-ジプロピルトリフェニルアミン、N-3,4-ジブチルトリフェニルアミン、N-3,4-ジペンチルトリフェニルアミン、N-3,4-ジヘキシルトリフェニルアミン、N-3,4-ジペブシルトリフェニルアミン、N-3,4-ジオキシルトリフェニルアミン等の物質が存在する。

【0018】

【化10】



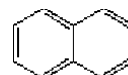
次に他方の出発原料である多環式アリール化合物としては、ナフタレンとその化合物が用いられる。すなわちナフタレン(化11)、1-アルキルナフタレン(化12)、2-アルキルナフタレン(化13)、1,2-ジ

6

アルキルナフタレン(化14)、1,3-ジアルキルナフタレン(化15)、1,4-ジアルキルナフタレン(化16)、2,3-ジアルキルナフタレン(化17)等の物質が用いられる。

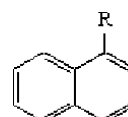
【0019】

【化11】



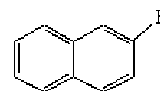
10 【0020】

【化12】



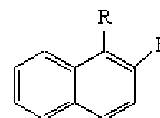
【0021】

【化13】



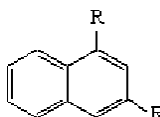
20 【0022】

【化14】



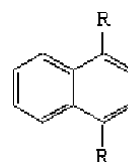
【0023】

【化15】



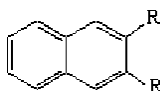
【0024】

【化16】



40 【0025】

【化17】



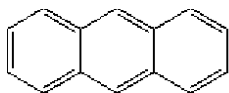
さらに別の多環式アリール化合物としては、アントラセンまたはアントラセン化合物が用いられる。すなわちアントラセン(化18)、1-アルキルアントラセン(化19)、2-アルキルアントラセン(化20)、1,2-ジアルキルアントラセン(化21)、1,3-ジアルキルアントラセン(化22)、1,5-ジアルキルアン

7

トラセン(化23)、1,6-ジアルキルアントラセン(化24)、2,6-ジアルキルアントラセン(化25)、1-アルコキシアントラセン(化26)、2-アルコキシアントラセン(化27)等である。

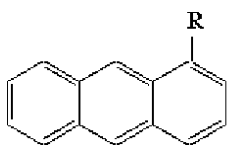
【0026】

【化18】



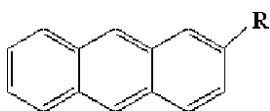
【0027】

【化19】



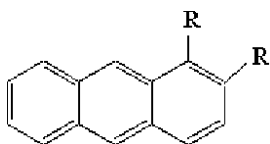
【0028】

【化20】



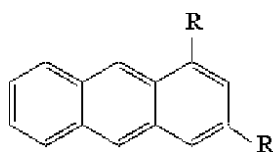
【0029】

【化21】



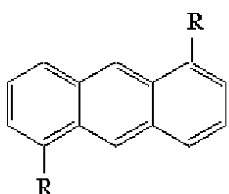
【0030】

【化22】



【0031】

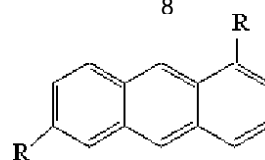
【化23】



【0032】

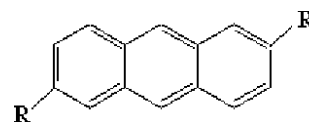
【化24】

8



【0033】

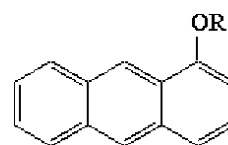
【化25】



10

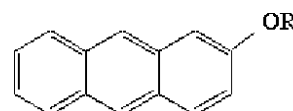
【0034】

【化26】



20 【0035】

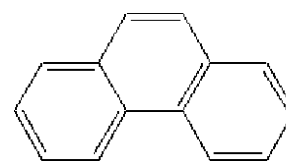
【化27】



別の多環式アリール化合物としては、フェナントレン(化28)とその化合物が用いられる。すなわち1-アルキルフェナントレン(化29)、2-アルキルフェナントレン(化30)、3-アルキルフェナントレン(化31)等の物質が用いられる。

30 【0036】

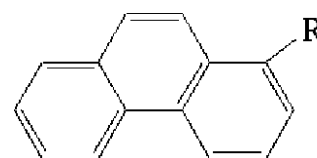
【化28】



【0037】

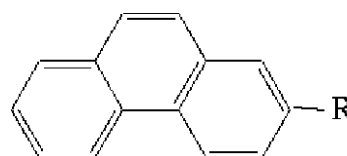
【化29】

40



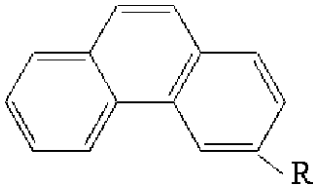
【0038】

【化30】



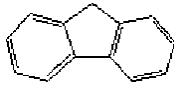
9

【0039】
【化31】

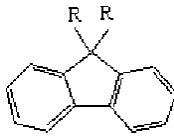


さらに多環式アリール化合物の別の例としては、フルオレンおよびその化合物が存在する。すなわちフルオレン (化32)、9,9-ジアルキルフルオレン (化33)、9,9,1-トリアルキルフルオレン (化34)、9,9,2-トリアルキルフルオレン (化35) 等である。

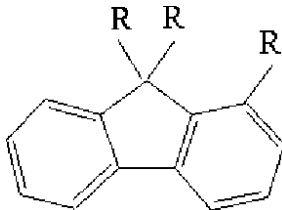
【0040】
【化32】



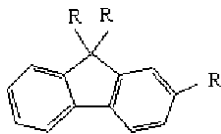
【0041】
【化33】



【0042】
【化34】

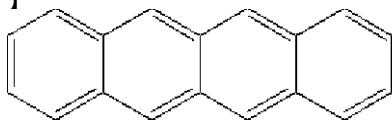


【0043】
【化35】



他の多環式アリール化合物はテトラセン (化36) である。

【0044】
【化36】

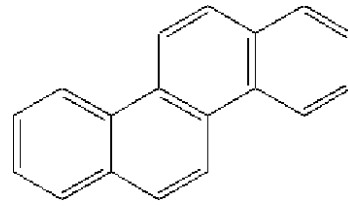


さらに別の多環式アリール化合物はクリセン (化37)、ピレン (化38) 等である。

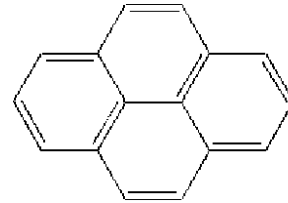
【0045】

10

【化37】



【0046】
【化38】



このようなアリールアミン化合物と多環式アリール化合物の共重合の方法は、酸化剤の存在下における酸化重合である。すなわち酸化反応によって重合を行なうものであって、酸化剤としては塩化鉄 $FeCl_3$ やセレン (4塩化鉛、 $PbCl_4$) 等が好適に用いられる。

【0047】酸化剤の存在下における共重合反応は、酸化剤が還元されるとともに、このときにアリールアミン化合物と多環式アリール化合物の感応基の末端の水素を奪う。従ってアリールアミン化合物の水素がとれた感応基の末端と多環式アリール化合物の水素がとれた感応基の先端とが互いに結合する。この結合の動作が繰返されることによって共重合反応が進行する。

【0048】例えば酸化剤として三塩化鉄 ($FeCl_3$) が用いられる場合には、この三塩化鉄中の鉄が3価から2価に還元されるとともに、このときに塩素 (Cl) が放出される。そして放出された Cl がアリールアミン化合物の感応基の末端の水素を酸化し、あるいはまた多環式アリール化合物の感応基の末端の水素を奪う。従ってともに水素が奪われたアリールアミン化合物の感応基の末端と多環式アリール化合物の末端とが結合されるとともに、このときに副生物として塩酸 (HCl) が生成される。そしてこのような反応を順次繰返すことによって、次第に分子量が増大して共重合体が得られる。

【0049】アリールアミン化合物と多環式アリール化合物は共通の溶剤によって溶解された状態で、上記の酸化剤の存在下で重合反応が行なわれる。共通の溶剤としてはクロロホルム ($CHCl_3$) やクロルベンゼン (C_6H_5Cl)、ジクロルベンゼン ($C_6H_4Cl_2$)、ニトロベンゼン ($C_6H_5NO_2$) 等が用いられる。

【0050】重合の方法は、アリールアミン化合物と多環式アリール化合物の共通の溶剤中に2種類のモノマと酸化剤とを投入してモノマを溶解する。そして室温から溶剤の沸点 (約50~60) まで加温する。すると溶剤中で時間とともに重合が進行する。このような酸化反

応によって分子量が数千～数万の共重合体を得られる。

【0051】共重合反応後に少量のアンモニアを含むメタノールに投入し、沈殿物であるポリマを溶かすクロロフォルム等の溶剤に溶解し、さらにメタノールに投入する。場合によってはクロロフォルム溶液をキレート試薬、例えばEDTA（エチレン-ジアミン四酢酸）を含む水溶液で洗滌後メタノールを投入する。そして得られたポリマを乾燥してアルコールを除けばよい。

【0052】また電解重合の方法によってアリアルアミン化合物と多環式アリアル化合物の共重合を行なうことができる。この場合にはアリアルアミン化合物と多環式アリアル化合物とを共通の溶媒に溶かして電解液とする。そしてこのような電解液中に一对の電極を挿入し、通電を行なうとプラス側の電極の表面に成膜によって共重合体が生成される。なおこのときのプラス側の電極としては白金(Pt)や銅(Cu)を用いることが好ましい。

【0053】

【実施例】実施例1．窒素ライン、マグネティックスターラ、シリンドライバをつけた2口フラスコに2.60g (4mmol)の塩化鉄(III)、356mg(2mmol)のフェナントレン、20mlのクロロホルムを入れ、室温で、攪拌しながらN-4ブチルトリフェニルアミン(n-BuTPA)を604mg(2mmol)含んだクロロフォルム溶液10mlを6時間かけて滴下した。反応は2.4時間続けた。
重合条件と結果

*【0054】反応終了後、メタノールと少量のアンモニア水溶液を加え、茶色の沈殿物を得た。沈殿物はろ過により回収し、メタノールで数回洗浄した。残留物はクロロホルムに溶かし、攪拌した。クロロホルム溶液をろ過し、濾液をエバポレーターにより濃縮した。ここで、ろ過により得た残留物はN-4ブチルトリフェニルアミンとフェナントレンの共重合体のゲル部分であり、重量は239mg(24.9%)であった。また、濃縮液はアセトンにより再沈殿し、茶色の粉末を得た。得られたコポリマーの重量(ゲル部分は含まない)は208mg、収率21.6%であった。共重合体は8.4千の数平均分子量を持ち、フェナントレンを約25%含んでいた。

【0055】表1はブチルトリフェニルアミンとフェナントレンとの共重合の重合条件を変えたときの結果を示している。すなわちここでは2種類のモノマの割合、溶媒の種類、酸化剤の量、反応時間、反応温度を変えて共重合反応を行なっている。この結果によれば、反応温度を高めることによって反応が促進され、共重合体の分子量が増大することが理解される。また溶媒としてクロロホルムを用いるよりもニトロベンゼンを用いた方が反応速度が高く、平均分子量が増大することが確認されている。

【0056】

【表1】

No.	モノマの割合 BT PA : TP A	溶媒 a	酸化剤 FeCl ₃ の量 (モノマに 対する割合)	時間 hour	温度 ℃	収率/% (%)	共重合体中 の組成比 TPA/フェナトレン	Mn/10 ³
1	1:1	C	3	24	室温	42 (20)	1:2.90	0.54
2	1:1	C	4	6	40	60 (19)	1:1.36	0.95
3	2:1	C	4	6	40	66 (48)	1:0.82	1.2
4	1:1	N	4	20	室温	56 (0)	1:1.14	8.7

a : 溶媒 C : クロロホルム N : ニトロベンゼン

実施例2．上記実施例1におけるアリアルアミン化合物としてブチルトリフェニルアミン(BTPA)に代えてメチルトリフェニルアミン(MTPA)を用い、フェナントレンとの共重合を行なった。なおこのときの他の条件は上記実施例1と同様である。重合条件と重合結果を表2に示す。

【0057】得られた共重合物について紫外線吸収特性

を測定したところ、図1に示すように265nm付近にシャープな最大吸収波長を示した。また得られた共重合物のH-NMRスペクトルとサイクリックボルタングラムを図2および図3に示す。

【0058】

【表2】

重合条件と結果

溶媒	反応時間 (h)	モノマの割合 FeCl ₃ / MTPA	収率 (%)		共重合体中 の組成比 MTPA/ フェナトレン	Mn × 10 ³	Mw × 10 ³	PD
			可容	非容				
C	7	4	64	10	1 : 0.28	14.6	29.8	2.04
N	30	2	12	12	1 : 0.83	7.6	13.1	1.74
N	20	4	56	0	1 : 1.14	8.7	13.1	1.50

溶媒 C : クロロホルム N : ニトロベンゼン

実施例3. フェナトレンの代わりにアントラセンを用い実施例1と同様の方法によって重合を行った。クロロホルム可溶部の収率は約50%であり、これは、数平均分子量13.4千であり、アントラセンを約33%含んでいた。

【0059】ここでは約50%のクロロホルム中でN-4ブチルトリフェニルアミン(n-BTPA)とアントラセンの酸化重合を、酸化鉄(III)を酸化剤を用いて行なった。蒸留水とヒドラジンを用いて合成した物質から触媒成分を除去し、メタノール中で再沈殿精製しポリマを得た。クロロホルムに可溶性成分を抽出し、測定

サンプルとして用いた。分子量は標準ポリスチレン検量線を用いて算出した。
【0060】重合結果は表3に示される。アントラセンの仕込み組成比が高くなると重合し易くなり、収率が増大し、ゲルが生じ易くなっている。ゲル以外のポリマ成分は、クロロホルムに良い溶解性を示した。そして図4に示すH-NMRシグナルの比較によって、表3中のNo. 1のサンプルでは、トリフェニルアミンユニット10個に対してアントラセンが8.8個の割合で存在していることが分かった。また共重合体中のH-NMR測定およびC-NMR測定において、N-4ブチルトリフェニルアミンホモポリマのNMR測定では観測されないシグ

ナルが現われたことから、アントラセンユニットがトリフェニルアミンポリマ中に含まれていることが確認された。

【0061】プラチナ電極上に作製した共重合体フィルムについて、アセトニトリル中、AgCl参照電極を用いて行なったサイクリックボルタングラム測定の結果を図5に示す。正と負の電解領域にそれぞれ1つずつの酸化還元ピークが現われた。+1.06Vの酸化ピークと+0.85Vの還元ピークは、トリフェニルアミン誘導体のホモポリマの酸化還元領域に比較的近いことから、共重合体中のブチルトリフェニルアミンユニットに由来する酸化還元ピークであると考えられる。また-1.10Vの還元ピークと-0.55Vの酸化ピークはアントラセンユニットに対応したものであると考えられる。共重合体を構成する2つの要素に由来する酸化還元ピークが、それぞれ独立して現われたことから、合成した共重合体はブチルトリフェニルアミンとアントラセン双方の電気化学的特性をともに備えた化学物質であることが立証された。

【0062】

【表3】

重合条件と収率

No.	アントラセン (mol%)	酸化剤の量 (a*)	Mn ($\times 10^3$)	Mw/Mn	収率 (%) 【b*】
1	50	2.8	4.7	7	95【67】
2	30	2.0	2.2	6	52
3	30	2.8	4.0	6	90【32】
4	30	4.0	5.2	7	99【77】
5	10	3.6	4.4	6	91【38】
6	0	4.0	7.0	5	90【20】

a* : 全モノマに対するモル比率 / b* : ゲル (%) / 反応温度 50 °C / 時間 24 hour

実施例4 . 上記実施例3においてアントラセンと共重合されるアリールアミン化合物として、ブチルトリフェニルアミン (BTPA) に代えてメチルトリフェニルアミン (MTPA) を用いて上記実施例3と同様の条件で共重合を行なった。重合条件と重合結果を表4に示す。

【0063】共重合物の紫外線吸収特性が図1中錯線に*

重合条件と結果

*よって示される。またこの共重合物についてのH-NMRスペクトルとサイクリックボルタングラムとを図6および図7に示す。

【0064】

【表4】

溶媒	反応時間 (h)	モノマの割合 FeCl ₃ / MTPA	収率 (%)		共重合体中 の組成比 MTPA / アントラセン	Mn $\times 10^3$	Mw $\times 10^3$	PD
			可容	非容				
C	12	4	12	48	1 : 0.064	18.5	26.8	1.45
N	30	2	5	0	1 : 11.8	7.8	11.8	1.51
N	20	4	23	42	1 : 8.37	12.1	30.4	2.51

溶媒 C : クロロホルム N : ニトロベンゼン

実施例5 . メチルトリフェニルアミン (MTPA) と1,4-ジメチルナフタレン (DMN) をモル比1 : 1で共重合した結果を表5に示す。なおここでは溶媒としてクロロホルムまたはニトロベンゼンを用いている。高い分子量の共重合物が合成されるとともに、酸化剤の量に応じて分

子量が大きく変化することが理解される。なお共重合物のH-NMRスペクトルとサイクリックボルタングラムとを図8および図9に示す。

【0065】

【表5】

共重合の結果

FeCl ₃ /MT PA (モル比)	溶媒 a	時間 b	収率 (%) c	数平均分子 量/10 ³	重量平均 分子量 /10 ³	DMNの 割合 (モル%)
4	CF	24 (6)	88 (78)	23.7	79.4	50
4	NB	24 (6)	95 (28)	19.1	32.5	50
4	NB	7 (2.5)	82 (47)	20.8	66.3	42
2	NB	24 (6)	12 (22)	14.6	18.5	43

a : CF クロロホルム NB ニトロベンゼン

b : 全反応時間、() はMTPAを滴下するのに要した時間

c : () は不溶部

実施例6 . メチルトリフェニルアミン (MTPA) とクリセンをモル比 1 : 1 で共重合した結果を表6に示す。なおこのときにはニトロベンゼンを溶媒として使い、20時間の反応を行なった。表6から明らかのように分子量が 11.3×10^3 の共重合体が得られている。な*

共重合の結果

*お共重合物のH-NMRスペクトルとサイクリックボルトグラムを図10および図11に示す。

【0066】

【表6】

FeCl ₃ /MT PA (モル比)	溶媒	時間	収率 (%)	数平均分子 量/10 ³	重量平均 分子量 /10 ³	クリセンの 割合 (モル%)
2	NB	20	40 (2)	11.3	16.7	67%

溶媒: NB ニトロベンゼン

時間: 全反応時間

収率: () 内は不溶部

実施例7 . ブチルトリフェニルアミン (BTFA) とジブチルフルオレンとをモル比 1 : 1 で共重合させた結果を表7に示す。なおこのときには溶媒としてニトロベンゼンを用いている。収率が45%であって分子量が1

2.2×10^3 の共重合体が得られた。

【0067】

【表7】

共重合の結果

FeCl ₃ /BT PA (モル比)	溶媒	時間	収率 (%)	数平均分子 量/10 ³	重量平均 分子量 /10 ³	フルオレン の割合 (モル%)
2	NB	20	45 (6)	12.2	18.5	55%

溶媒: NB ニトロベンゼン

時間: 全反応時間、()内はBT PAを満すのに要した時間

収率: ()内は不溶部

【発明の効果】本願の主要な発明は、アリールアミン化合物と多環式アリール化合物とを酸化反応によって重合させるアリールアミン化合物と多環式アリール化合物との共重合体および共重合方法に関するものである。

【0068】このような共重合体を構成する一方の多環式アリール化合物が電子吸引性基を持つ化合物であって電子を受取り易い性格を持っている。従ってこのような物質を含む共重合体とすることによって電子の輸送能が改善され、発光能が高くなるとともに発光能率が改善される。従って有機EL素子として用いるのに好適な高分子共重合体を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】共重合物質の赤外線吸収特性のグラフである。

【図2】メチルトリフェニルアミンとフェナントレンの共重合物質のH-NMR吸収スペクトルのグラフである。

【図3】メチルトリフェニルアミンとフェナントレンの共重合物質のサイクリックボルタングラム測定の結果を示すグラフである。

【図4】ブチルトリフェニルアミンとアントラセンの共

重合物質のH-NMR吸収スペクトルのグラフである。

【図5】ブチルトリフェニルアミンとアントラセンの共重合物質のサイクリックボルタングラム測定の結果を示すグラフである。

【図6】メチルトリフェニルアミンとアントラセンの共重合物質のH-NMR吸収スペクトルのグラフである。

【図7】メチルトリフェニルアミンとアントラセンの共重合物質のサイクリックボルタングラム測定の結果を示すグラフである。

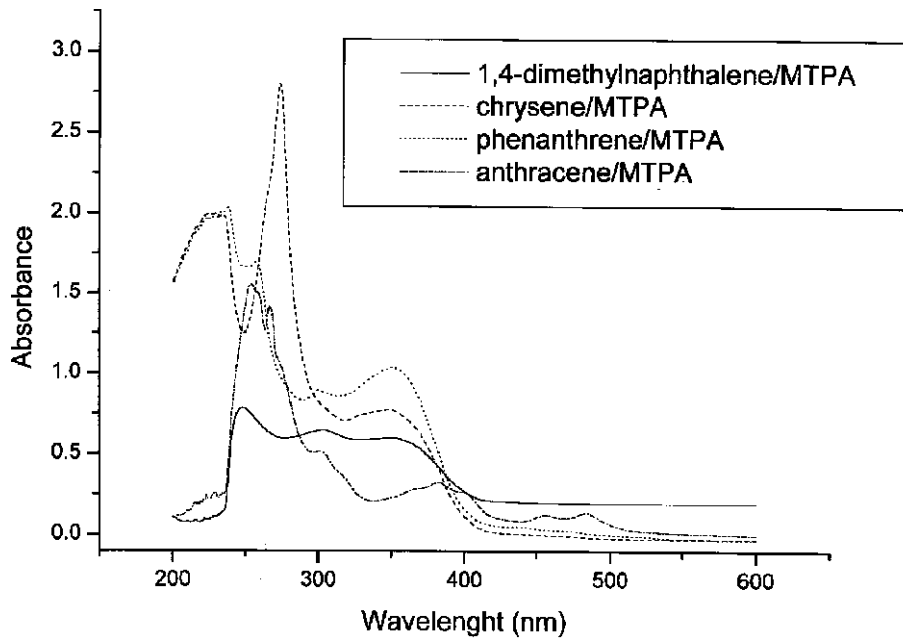
【図8】メチルトリフェニルアミンと1,4ジメチルナフタレンの共重合物質のH-NMR吸収スペクトルのグラフである。

【図9】メチルトリフェニルアミンと1,4ジメチルナフタレンの共重合物質のサイクリックボルタングラム測定の結果を示すグラフである。

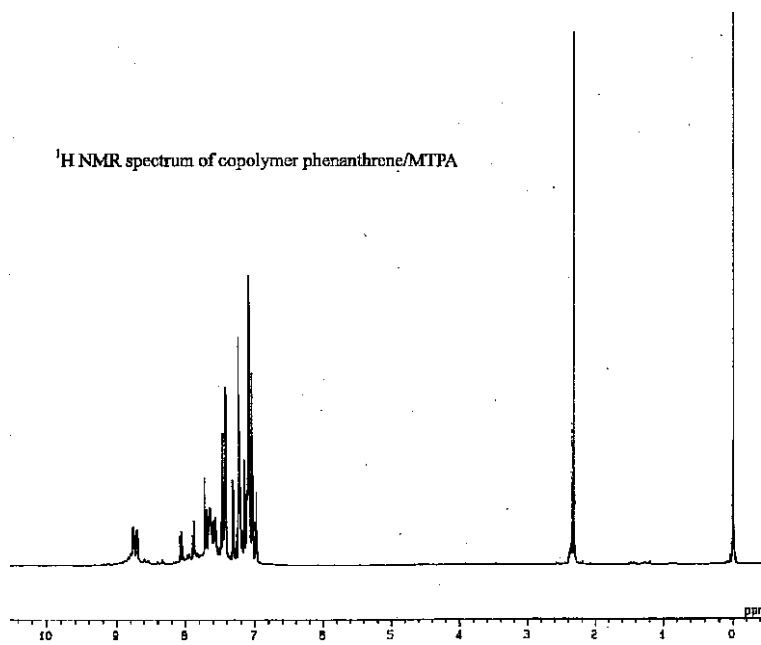
【図10】メチルトリフェニルアミンとクリセンの共重合物質のH-NMR吸収スペクトルのグラフである。

【図11】メチルトリフェニルアミンとクリセンの共重合物質のサイクリックボルタングラム測定の結果を示すグラフである。

【図1】

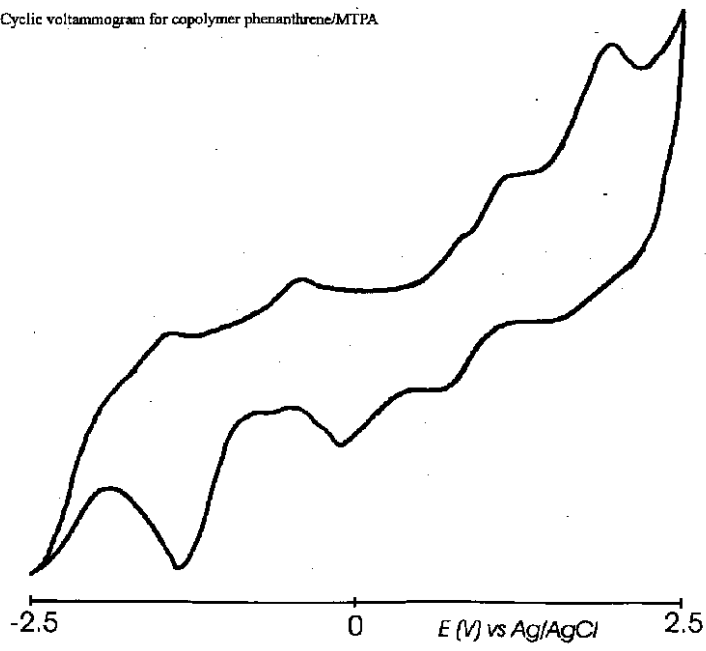


【図2】



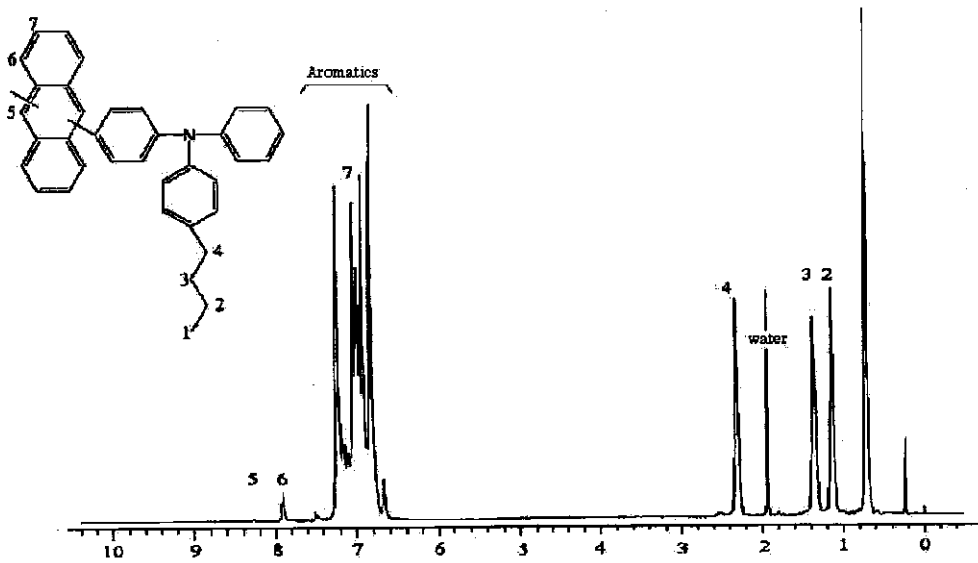
【図3】

Cyclic voltammogram for copolymer phenanthrene/MTPA

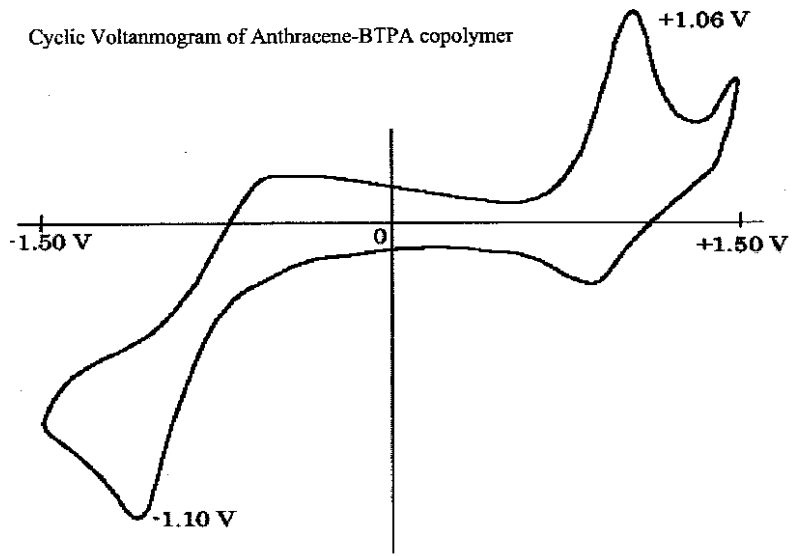


【図4】

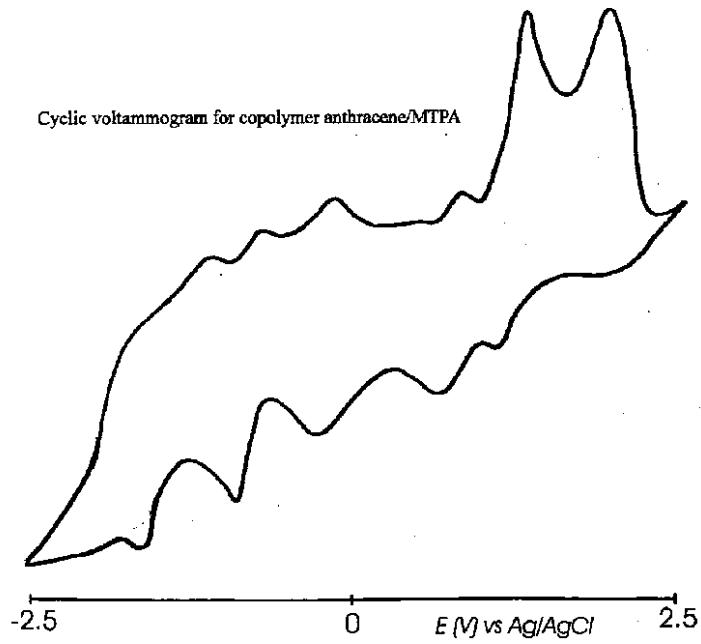
¹H-NMR spectrum of BTPA-Anthracene copolymer



【図5】

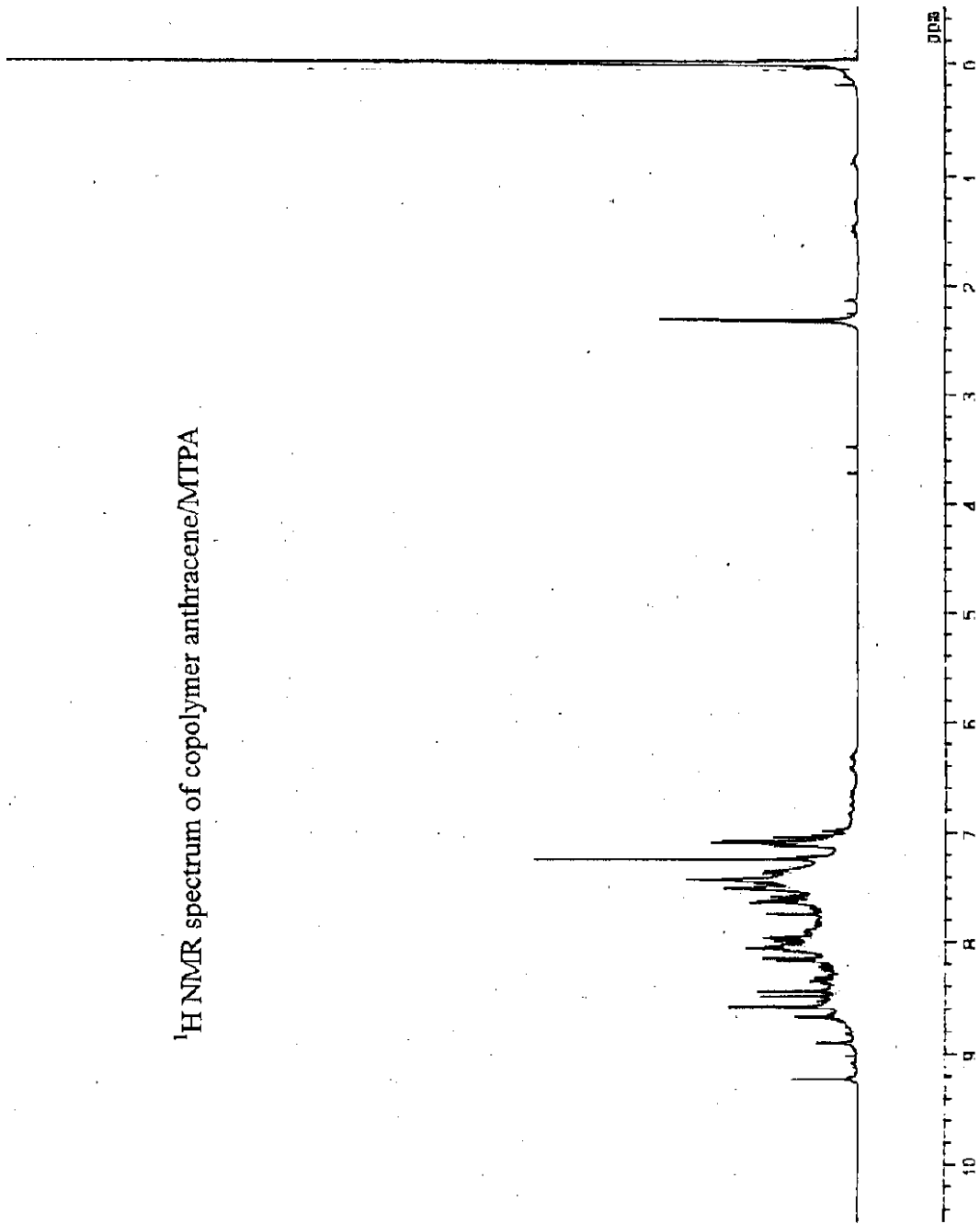


【図7】



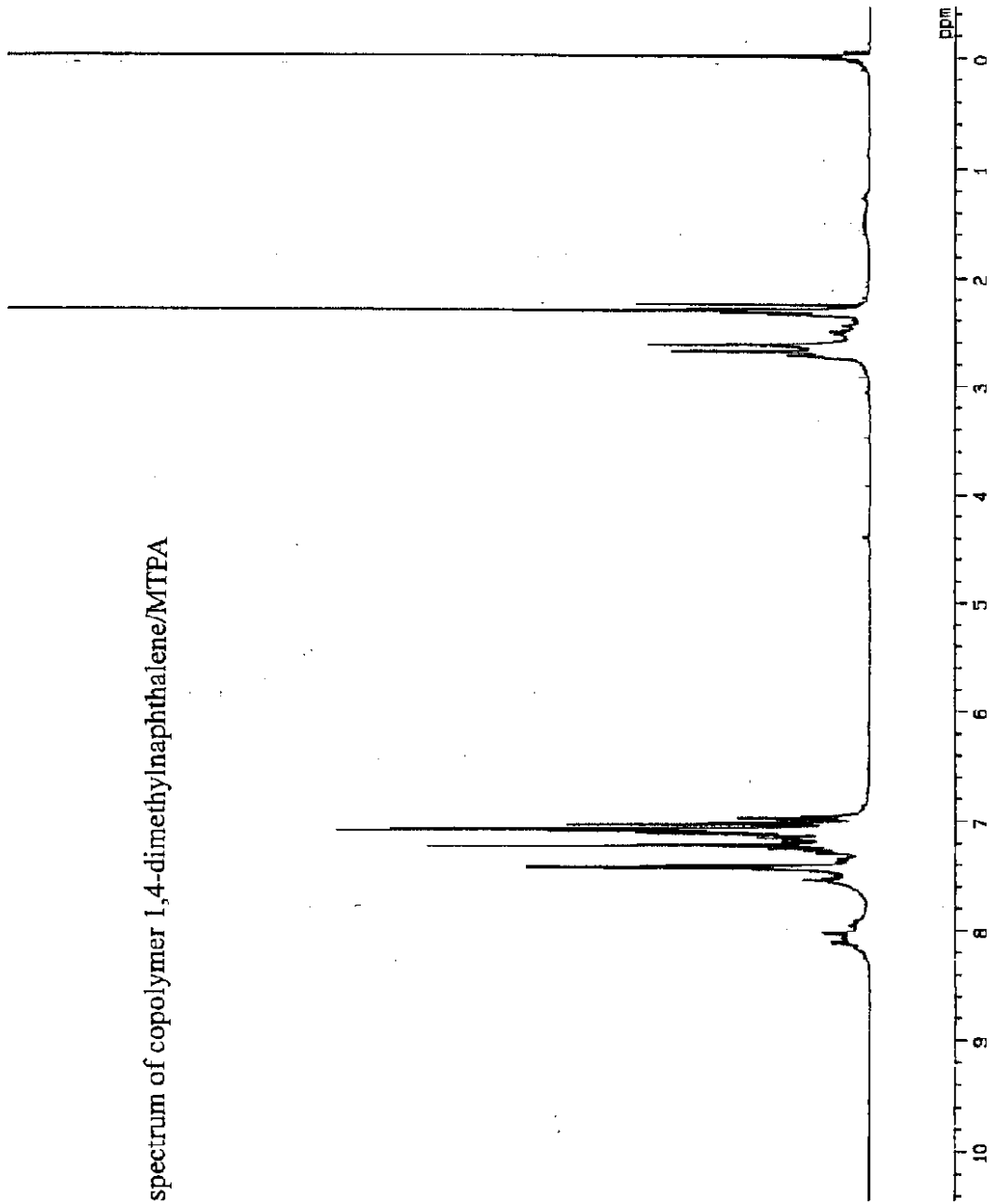
【図6】

¹H NMR spectrum of copolymer anthracene/MTPA

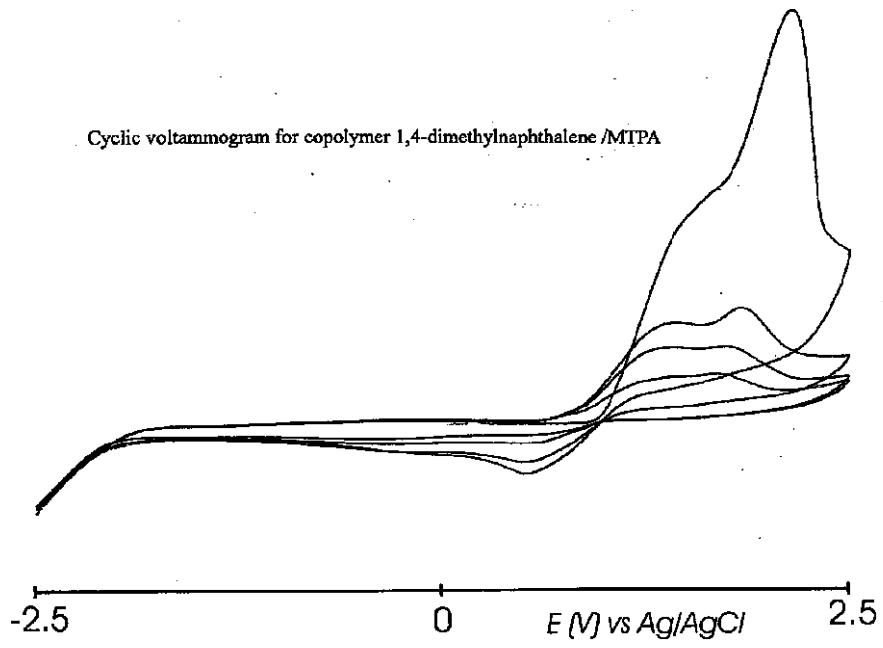


【図8】

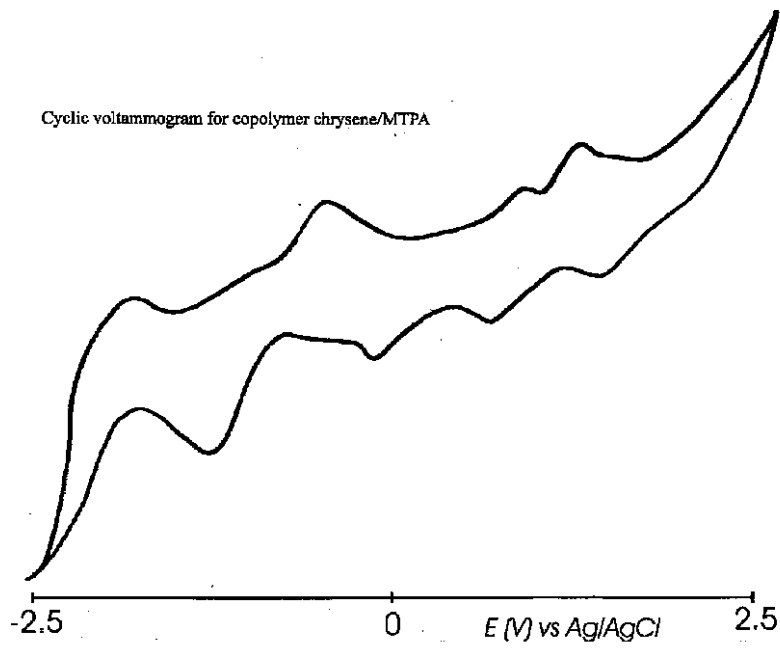
¹H NMR spectrum of copolymer 1,4-dimethylnaphthalene/MTPA



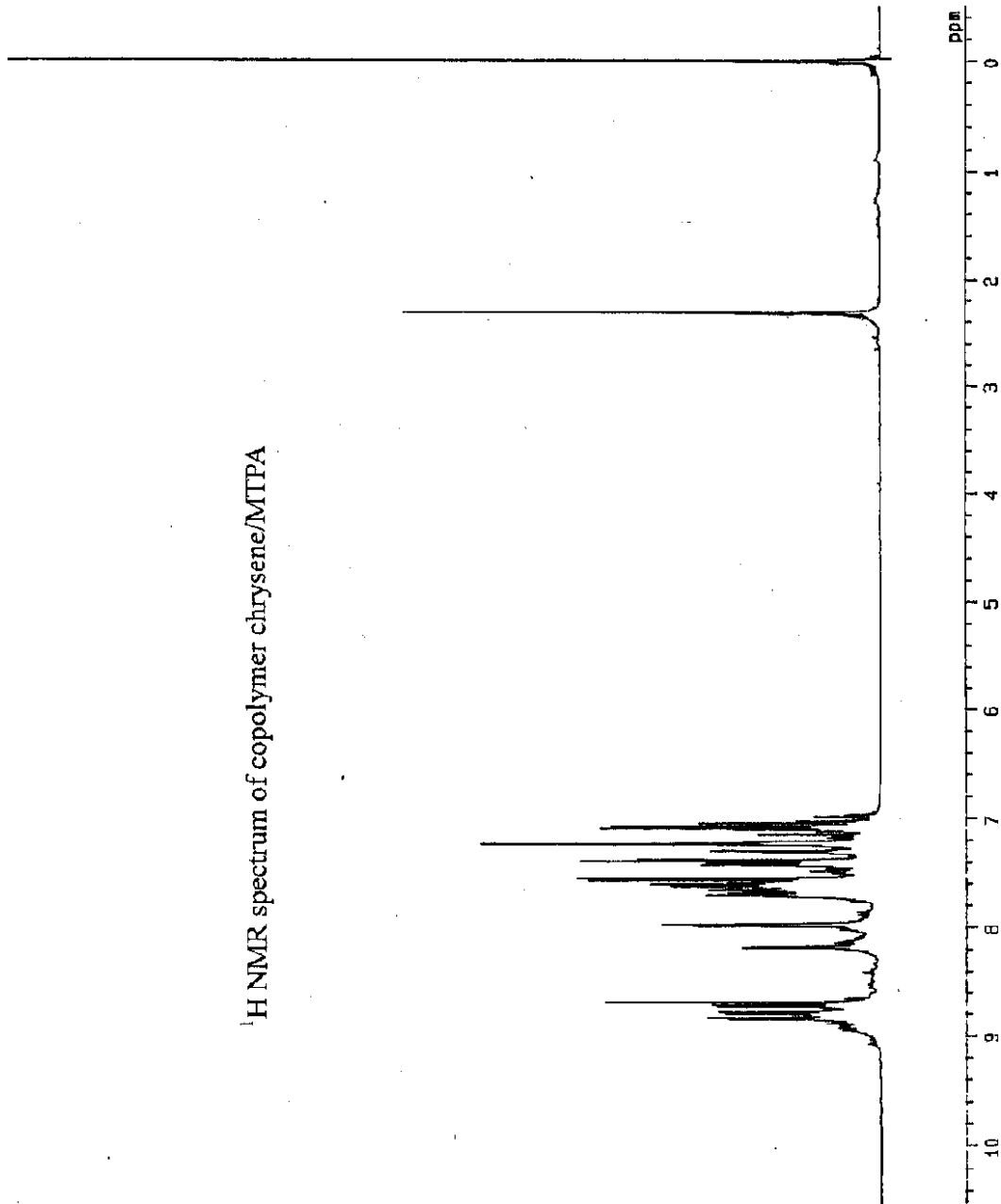
【図9】



【図11】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 良一
東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号
柳井化学工業株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 DB03
4J032 CA03 CA12 CA53 CA54 CB04
CB12 CD02 CE03 CE22 CE24
CG03

专利名称(译)	芳胺化合物与多环芳基化合物的共聚物和共聚方法		
公开(公告)号	JP2003212977A	公开(公告)日	2003-07-30
申请号	JP2002009937	申请日	2002-01-18
申请(专利权)人(译)	东京农工大学长 柳井化学工业株式会社		
[标]发明人	佐藤 壽彌 山口 良一		
发明人	佐藤 壽彌 山口 良一		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 H05B33/14		
FI分类号	C08G61/12 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/DB03 4J032/CA03 4J032/CA12 4J032/CA53 4J032/CA54 4J032/CB04 4J032/CB12 4J032/CD02 4J032/CE03 4J032/CE22 4J032/CE24 4J032/CG03 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/DD62		
代理人(译)	松村修		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供适合作具有高发光能力和改进效率的有机EL元件的聚合物共聚物。 溶液：通过在氧化剂的存在下使芳基胺化合物如聚苯胺和多环芳基化合物如蒽共聚而得到共聚物。

【請求項6】次式によって表わされるアリールアミン化 *【化2】
 合物と多環式アリール化合物との共重合方法。

