



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I670331 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：104114811

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 08 日

(51)Int. Cl. : C09B3/14 (2006.01)

C09B3/20 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2014/05/09 歐洲專利局

14167746.8

(71)申請人：德商巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：柯內曼 馬汀 (DE)；瓦根布拉斯特 傑哈德 WAGENBLAST, GERHARD (DE)；
伊凡諾為奇 索林 IVANOVICI, SORIN (RO)；宋德 羅伯特 SEND, ROBERT
(DE)；瑪特恩 蓋布利 MATTERN, GABRIELE (DE)；威博 吉得 WEBER, GERD
(DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2012/094409A2

WO 2012/152812A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 75 頁

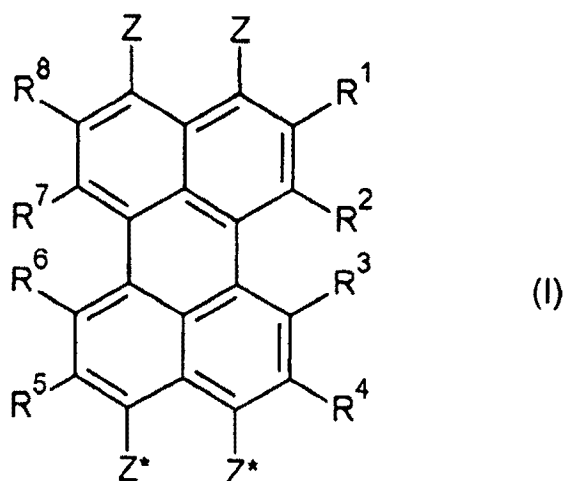
(54)名稱

氰化之芘化合物

CYANATED PERYLENE COMPOUNDS

(57)摘要

本發明係關於一種式 I 之氰化之芘化合物

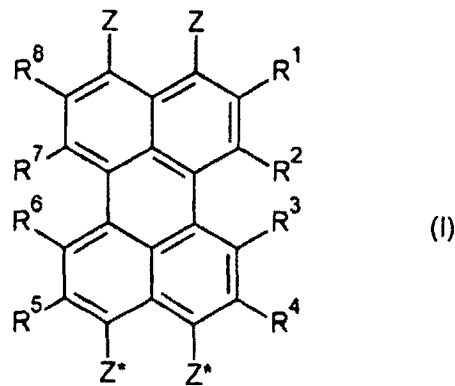


其中 Z 取代基之一與 Z* 取代基之一係氰基及另一 Z 取代基與另一 Z* 取代基各者獨立地係 CO₂R⁹、CONR¹⁰R¹¹、視情況取代之烷基、烯基、炔基、環烷基或 C₆ 至 C₁₄ 芳基，其中 R⁹、R¹⁰ 及 R¹¹ 各者係如技術方案中所定義；及其混合物。

本發明進一步關於一種包括式 I 之氰化之芘化合物或其混合物的組合物及其製備方法；包括至少一種聚合物作為基質材料及至少一種氰化之芘化合物或其混合物或包括至少一種氰化之芘化合物

或其混合物之組合物作為螢光染料之色彩轉換器；此等色彩轉換器之用途及包括至少一 LED 及至少一色彩轉換器之照明裝置。

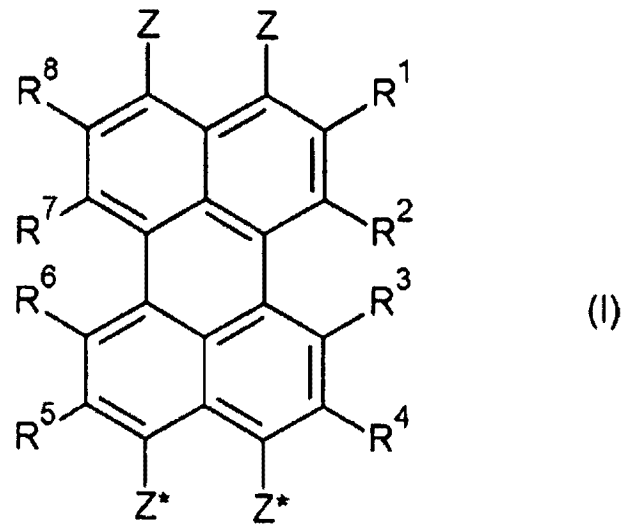
The present invention relates to a cyanated perylene compound of the formula I



in which one of the Z substituents and one of the Z* substituents are cyano and the other Z substituent and the other Z* substituent are each independently CO₂R⁹, CONR¹⁰R¹¹, optionally substituted alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl or C₆-C₁₄-aryl, where R⁹, R¹⁰ and R¹¹ are each as defined in the claims; and mixtures thereof.

The present invention further relates to a composition comprising a cyanated perylene compound of the formula I or mixtures thereof and to a process for preparation thereof; to color converters comprising at least one polymer as matrix material and at least one cyanated perylene compound or mixtures thereof or a composition comprising at least one cyanated perylene compound or mixtures thereof as fluorescent dye; to the use of these color converters and to lighting devices comprising at least one LED and at least one color converter.

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

氰化之芘化合物

CYANATED PERYLENE COMPOUNDS

本發明係關於一種新穎氰化之芘化合物及其混合物、包括至少一種氰化之芘化合物或其混合物之組合物、及其製備方法。本發明進一步關於包括至少一種聚合物作為基質材料及至少一種氰化之芘化合物或其混合物或包括至少一種氰化之芘化合物或其混合物之組合物作為螢光染料之色彩轉換器、此等色彩轉換器之用途及包括至少一LED及至少一色彩轉換器之照明裝置。

由於其低能量消耗，LED(發光二極體，LED)日漸用作例如在辦公場所及住宅之一般照明之光源、或建築照明、資訊標誌、小型電器、及汽車與航空器工業。光發射係基於在半導體前方向pn接面之接面區中電子電洞對(激子)之復合。此半導體能帶間隙之大小決定發射光之近似波長。為產生特殊色彩，可結合具有不同能帶間隙之LED來形成多LED。

或者，輻射轉換發光團(亦稱為磷光體、或螢光著色劑或螢光染料)亦可與LED結合。在本文中，由LED發射之輻射係部分由輻射轉換發光團吸收，其因此引發光致發光。產生之LED的光色彩係自透射之LED光之比例及輻射轉換發光團之放射光譜形成。在一方法中，出於此目的，將包括輻射轉換發光團之聚合材料直接施用於LED光源(LED晶片)。經常將該聚合材料施用於LED晶片，例如，以微滴形式或以半球形式施用，由於其特殊光學效應有助於光發射。此類型其中

聚合基質中之輻射轉換發光團直接且無任何中間空間地施用於LED晶片之裝置亦稱為「在晶片上之磷光體」。在晶片LED上之磷光體中，該使用之輻射轉換發光團一般而言係無機材料。在晶片LED上之磷光體中，該聚合材料及該輻射轉換發光團受到相對高熱應力及輻射應力。出於此原因，有機輻射轉換發光團迄今已經不適用於晶片LED上之磷光體。

在另一方法中，該一般而言包括聚合物層及輻射轉換發光團之色彩轉換器(亦稱為「轉換器」或「光轉換器」)係在距該LED晶片特定距離。此類型裝置稱為「遠程磷光體」。

在初級光源、LED、及色彩轉換器間之空間距離將由熱及輻射產生之應力降低至有機螢光染料亦可用作輻射轉換發光團之程度。此外，根據「遠程磷光體」概念之LED與根據「在晶片上之磷光體」概念之彼等相比係更具有能量效率。在此等轉換器中使用有機螢光染料提供各種優點。首先，使用螢光染料時光之色調具有良好可調性。其次，不需要包括必須藉由採礦及以昂貴及不便捷之方式獲得及係僅於有限程度得到的稀土之材料。

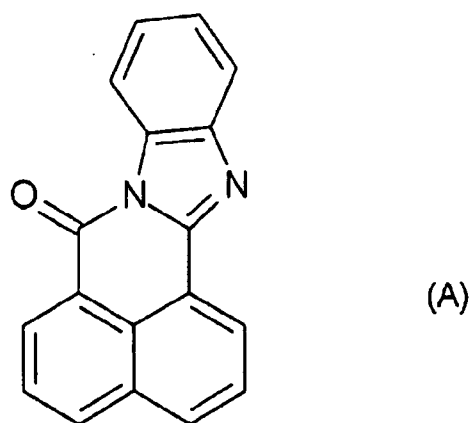
白色發光LED係用於眾多應用部門如照明光源或在全彩顯示器之背光。可使用LED以各種方式產生白光。發射白光之基礎向來係疊加(混合)各種色彩。在稱為多LED者當中，例如，以不同色彩發光之三個發光二極體(一般而言一藍色、一綠色及一紅色)，或以互補色彩發光之二個發光二極體(一藍色及一黃色)係組合於外殼中。由於各種發光二極體之不同亮度及操作條件，該多LED技術上複雜及因此昂貴。此外，該多LED之組分小型化嚴重受限。

亦可藉由將至少一幅射轉換器施加於較佳地發射具有400至500 nm波長藍光之LED來產生白光。該使用之輻射轉換發光團係通常摻雜有鈾之鈹鋁石榴石(在下文中亦稱為Ce:YAG)。Ce係顯示在約560

nm具有最大值之廣泛發射帶的發光團。根據輻射轉換器之濃度，部分由LED發射之藍光被吸收且轉換為大部分係黃色之發光，如此透射之藍光與發射之黃光混合產生白光。該LED之白色色調或色溫因此取決於層厚度及該Ce:YAG輻射轉換器之精確組合。易於製備基於發藍色光LED與Ce:YAG之LED。對於其中演色性及色調係較不重要之簡單應用而言，基於發藍色光Ce:YAG LED之LED具有良好適合性。由於在光譜中缺乏紅色分量，藍色部分主導發射之光。因此，基於發藍色光LED及YAG作為唯一輻射轉換發光團之LED係不適用於眾多應用。對於其中期望高品質演色性之應用而言，在波長範圍460至580 nm之該LED之光輻射係不適當的。另外的缺點係使用包括稀土之材料，諸如Ce:YAG，如上文闡明。

應瞭解演色性指數(CRI)意指給出與理想光源(Planckian輻射器)關於多達14種所列舉參考色彩之演色性(CIE 1974)的品質比較之光源評定的光度參數。CRI值之大小可在0與100間及描述光源能呈現不同參考色彩之色彩的程度。首個市售白光LED具有70至80之演色性。陽光具有多達100之CRI。

WO 2012/168395描述包括至少一種聚合物及至少一有機螢光染料之色彩轉換器，其中該有機螢光染料包括至少一種式(A)之結構單元



其中該結構單元可係由相同或不同取代基單或多取代且其中在

顯示之苯并咪唑結構六元環中一或數個CH基團可由氮替代。氰化之螢光染料未在此文中描述。

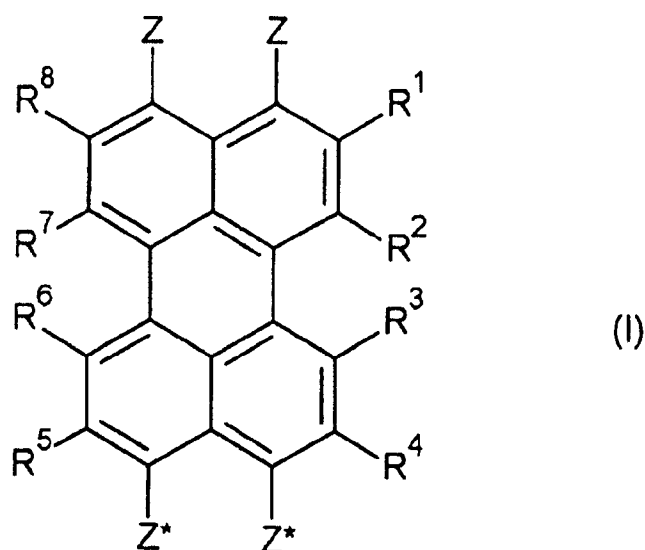
該未公開EP 13179303.6描述氰化之萘苯并咪唑化合物及其混合物、其於色彩轉換器之用途、該色彩轉換器之用途及包括至少一LED及至少一色彩轉化劑之照明裝置。

一些從先前技術得知之有機螢光染料就其關於波長範圍400至500 nm藍光之耐光性及/或聚合基質中之螢光量子產率而言係令人不滿意的。

本發明之目的係提供新穎有機螢光染料。該螢光染料應具有至少一種如下性質：

- 高耐光性，
- 在聚合基質中之高螢光量子產率，
- 與LED製備操作之高相容性，
- 用作替代摻雜有稀土之YAG(尤其是Ce:YAG)的輻射轉換發光團，及
- 改良與另外的發紅色光螢光染料結合之光源的演色性指數。

該目的意外地由如下描述之式I之氰化之芘化合物及其混合物達成：



其中

Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係 CO_2R^9 、 $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基，其中

C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^a 取代基，

C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^b 取代基，及

C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^{Ar} 取代基；

Z^* 取代基之一係氰基及另一 Z^* 取代基係 CO_2R^9 、 $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基，其中

C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^a 取代基，

C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^b 取代基，及

C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^{Ar} 取代基；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者獨立地係選自氫、氰基、溴及氯，

其條件係 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 或 R^8 取代基之1、2、3、4、5、6、7或8個係氰基；

其中

R^9 係氫、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基，其中

C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^a 取代基， C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數

個相同或不同 R^b 取代基及 C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^{Ar} 取代基；

R^{10} 及 R^{11} 各者獨立地係氫、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基，其中

C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^a 取代基， C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^b 取代基及 C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^{Ar} 取代基；

各個 Z^a 獨立地係鹵素、羥基、 $NR^{10a}R^{11a}$ 、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_1 至 C_{10} 鹵代烷氧基、 C_1 至 C_{10} 烷硫基、 C_3 至 C_{12} 環烷基、 C_6 至 C_{14} 芳基、 $C(=O)R^{9a}$ 、 $C(=O)OR^{9a}$ 或 $C(O)NR^{10a}R^{11a}$ ，其中

C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^b 取代基，及

C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^{Ar} 取代基；

各個 Z^b 及各個 Z^{Ar} 獨立地係鹵素、羥基、 $NR^{10a}R^{11a}$ 、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_1 至 C_{10} 鹵代烷氧基、 C_1 至 C_{10} 烷硫基、 $C(=O)R^{9a}$ 、 $C(=O)OR^{9a}$ 或 $C(O)NR^{10a}R^{11a}$ ；

各個 R^a 獨立地係鹵素、羥基、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基；

各個 R^b 獨立地係鹵素、羥基、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_1 至 C_{10} 鹵代烷氧基、 C_1 至 C_{10} 烷硫基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基；

各個 R^{Ar} 獨立地係鹵素、羥基、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_1 至 C_{10} 鹵代烷氧基、 C_1 至 C_{10} 烷硫基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基；

R^{9a} 係氫、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環



烷基或C₆至C₁₄芳基；且

R^{10a}、R^{11a}各者獨立地係氫、C₁至C₁₀烷基、C₂至C₁₀烯基、C₂至C₁₀炔基、C₃至C₁₂環烷基或C₆至C₁₄芳基。

本發明同樣提供一種包括至少一種如上文定義之式I之氰化之芘化合物或其混合物的組合物及其製備方法。

本發明同樣提供如上文定義之式I之氰化之芘化合物及其混合物或包括至少一種如上文定義式I之氰化之芘化合物及其混合物之組合物在色彩轉換器中之用途，用於光學標記、用於產品隱形標示、作為螢光染料(較佳地作為生物分子之螢光標記)、作為顏料、作為在基於螢光轉換之顯示器中的螢光染料；用於視情況與太陽能電池結合之光收集塑膠部件；作為在電泳顯示器中之顏料染料；作為在基於化學發光之應用中的螢光染料。

本發明進一步提供包括至少一種聚合物作為基質及至少一種如上文定義之式I之氰化之芘化合物或其混合物或包括至少一種如上文定義之式I之氰化之芘化合物及其混合物之組合物作為螢光染料之色彩轉換器。

本發明進一步提供色彩轉換器之用途，用於轉換由LED產生之光。

本發明進一步提供一種包括至少一LED及至少一種如上文定義之色彩轉換器的照明裝置。

本發明之式I之氰化之芘化合物及其混合物係意外地光穩定及可有利地用於藍色LED之色彩轉換器。此外，本發明之式I之氰化之芘化合物及其混合物在聚合基質中具有高螢光量子產率。其具有與LED製備方法高相容性。本發明之式I之氰化之芘化合物及其混合物與發紅色光螢光染料結合係特別適用於發藍色光LED中之色彩轉換器以製備具有高於90之CRI之光源。意外地，該新穎螢光染料亦適用作

Ce:YAG之替代輻射轉換發光團，因此可獲得不包括任何稀土作為發光團之白色LED。

在上式中說明之變數的定義使用一般而言代表各自取代基之集合術語。該定義 C_n 至 C_m 給出在各個情況個別取代基或取代基部分中可能之碳原子數量：

鹵素：氟、氯、溴或碘。

在烷氧基及烷硫基中烷基及烷基部分：飽和直鏈或支鏈羥基，其具有1至30(C_1 至 C_{30} 烷基)，通常1至20(C_1 至 C_{20} 烷基)及尤其是1至10(C_1 至 C_{10} 烷基)個碳原子，諸如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基及1-乙基-2-甲基丙基、庚基、1-甲基己基、辛基、1-甲基庚基、2-乙基己基、正壬基、正癸基。

鹵代烷基及在鹵代烷氧基中之全部鹵代烷基部分：直鏈或支鏈烷基，其具有1至30，通常1至20及尤其是1至10個碳原子(如上文表明)，其中在此等基團中數個或全部氫原子可由如上文表明之鹵素原子替代。

術語「伸烷基」包含，原則上，具有1至10個碳原子之直鏈或支鏈基團，諸如伸甲基、1,1-伸乙基、1,2-伸乙基、伸丙-1,2-基、伸丙-1,3-基、伸丁-1,2-基、伸丁-1,3-基、伸丁-1,4-基、2-甲基伸丙-1,3-基、伸戊-1,2-基、伸戊-1,3-基、伸戊-1,4-基、伸戊-1,5-基、伸戊-2,3-基、伸戊-2,4-基、1-甲基伸丁-1,4-基、2-甲基伸丁-1,4-基、伸己-1,3-



基、伸己-2,4-基、伸己-1,4-基、伸己-1,5-基、伸己-1,6-基等等。

烯基：具有2至10(C₂至C₁₀烯基)，例如2至10或3至10個碳原子及一在任何位置之雙鍵的單不飽和直鏈或支鏈烴基，例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基。

炔基：具有2至10(C₂至C₁₀炔基)，例如2至10或3至10個碳原子及在任何位置之三鍵的直鏈或支鏈烴基，例如，乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基。

環烷基：具有3至12個碳環組員之單環、雙環或三環飽和烴基，例如單環C₃至C₈環烷基，諸如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基，雙環C₇至C₁₂環烷基諸如雙環[2.2.1]庚-1-基、雙環[2.2.1]庚-2-基、雙環[2.2.1]庚-7-基、雙環[2.2.2]辛-1-基、雙環[2.2.2]辛-2-基及雙環[3.3.0]辛基，及三環C₁₀至C₁₂環烷基諸如三環[3.3.1.1^{3,7}]癸基。

芳基：具有6至14及更佳地6至10個碳原子且不包括任何環雜原子之單、雙或三核(單環、雙環或三環)芳香烴基。芳基之實例尤其是苯基、萘基、蒽基、茚基、芴基、蔥基、菲基，及特定而言為苯基或萘基。

C₆至C₁₄芳基-C₁至C₁₀伸烷基：通過如上文定義之C₁至C₁₀伸烷基結合至骨架的如上文定義之C₆至C₁₄芳基。其實例烯苯基-C₁至C₁₀伸烷基(苯基-C₁至C₁₀烷基)及萘基-C₁至C₁₀伸烷基(萘基-C₁至C₁₀烷基)及特定而言苯基-C₁至C₄烷基諸如苄基或2-苯乙基。

C₆至C₁₄芳氧基：通過氧原子(-O-)結合至骨架的如上文定義之C₆至C₁₄芳基。較佳係苯氧基及萘氧基。

雜芳基(雜芳基)：連同作為環組員之碳原子一般而言包括作為環組員之1、2、3或4個選自氧、硫及氮的雜原子之具有5至14個環組員

的單、雙或三核(單環、雙環或三環)芳香環系統，諸如：

- 包括一、二、三或四個選自氧、氮及硫之群的雜原子之五或六員芳香雜環：例如包括一至三個氮原子或一或二個氮原子及/或一個硫或氧原子作為環組員之C鍵接5員雜芳基，諸如2-呋喃基、3-呋喃基、2-噁吩基、3-噁吩基、2-吡咯基、3-吡咯基、3-異噁唑基、4-異噁唑基、5-異噁唑基、3-異噻唑基、4-異噻唑基、5-異噻唑基、3-吡唑基、4-吡唑基、5-吡唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基、1,2,4-噻二唑-3-基、1,2,4-噻二唑-5-基、1,2,4-三唑-3-基、1,3,4-噁二唑-2-基、1,3,4-噻二唑-2-基及1,3,4-三唑-2-基；包括一至三個氮原子作為環組員之氮鍵接5員雜芳基，諸如吡咯-1-基、吡唑-1-基、咪唑-1-基、1,2,3-三唑-1-基及1,2,4-三唑-1-基；包括一至三個氮原子作為環組員之6員雜芳基，諸如吡啶-2-基、吡啶-3-基、吡啶-4-基、3-噻嗪基、4-噻嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、2-吡嗪基、1,3,5-三嗪-2-基及1,2,4-三嗪-3-基；

- 包括一、二、三或四，較佳地一、二或三個來自氧、氮及硫之群的雜原子的苯并稠合五或六員芳香雜環：例如如上文定義之五或六員芳香雜環，其可連同碳原子包括一至四個氮原子或一至三個氮原子及一個硫或氧原子作為環組員，且其中二個相鄰碳環組員或一個氮及一個相鄰碳環組員可由丁-1,3-二烯-1,4-二基橋接，諸如吲哚基、吲唑基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、異苯并呋喃基、苯并苯硫基、二苯并苯硫基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、咔唑基、喹啉基、異喹啉基、喹啉基、喹噁啉基、噌啉基、酞嗪基、嘌呤基、吡啶基、菲啶基、吩嗪基及1,7-菲啉基。

在本發明文中，應瞭解「藍色LED」意指發射在400至500 nm，較佳在420至480 nm及尤其是在440至460 nm波長範圍之光的LED。適



宜的半導體材料係碳化矽、硒化鋅及諸如氮化鋁(AIN)、氮化鎵(GaN)、氮化銦(InN)及氮化銦鎵(InGaN)之氮化物。在本發明文中，應瞭解「白色LED」意指產生白光之LED。白色LED之實例係多LED或與至少一幅射轉換發光團結合之藍色LED。

在本發明文中，應瞭解「色彩轉換器」意指能吸收特殊波長之光及將其轉換為其他波長之光的全部物理裝置。色彩轉換器係例如照明裝置，尤其是採用LED或OLED作為光源之照明裝置的一部分、或螢光轉換太陽能電池之一部分。

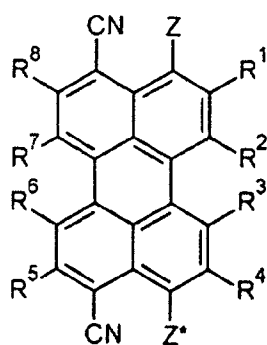
在本發明文中詞語「本質上」包含「完全」、「總體」及「全部」等詞。該詞包含90%或更多之比例，諸如95%或更多，特定而言99%或100%。

與在式I之茈化合物中的Z、Z^{*}、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸取代基(基團)較佳實施例相關之細節獨立地適用於各個取代基，及同樣適用於彼此結合之取代基。

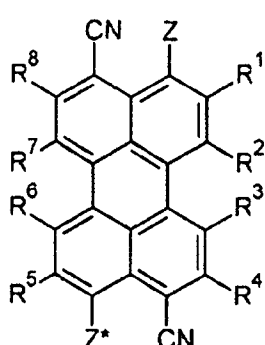
與Z、Z^{*}、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸取代基(基團)較佳實施例相關之細節額外適用於式I之茈化合物，及亦適用於其在色彩轉換器及照明裝置中之用途。

在本發明之式I之茈化合物及其混合物中，Z取代基之一及Z^{*}取代基之一係氰基及另一Z取代基與另一Z^{*}取代基在各個情況下係與氰基不同。本發明包含個別之式I之化合物及其混合物二者。

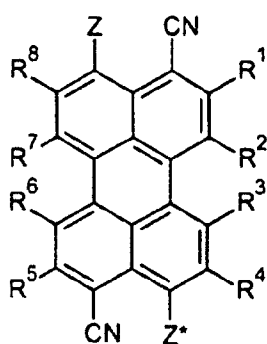
本發明尤其包含個別之下列式I-a及I-b之化合物及式I-c及I-d之化合物及其混合物：



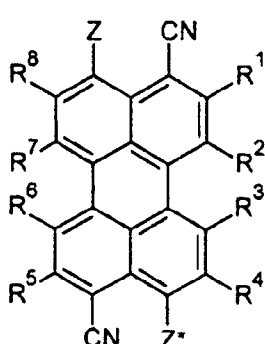
(I-a)



(I-b)



(I-c)



(I-d)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、Z及 Z^* 各者係如上文定義。

更特定而言，在式I-a、I-b、I-c及I-d化合物中，不為氰基或氫之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 取代基全部為氯或全部為溴。

在本發明之式I之芘化合物及其混合物中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基之1、2、3、4、5、6、7或8個係氰基。其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基各者獨立地係氫、溴或氯。更特定而言，其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基各者獨立地係氫或溴。在另一實施例中，其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基各者獨立地係氫或溴。

在第一較佳實施例中，該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基之1、2、3或4個係氰基。其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基各者獨立地係氫、溴或氯。特定而言，該 R^2 、 R^3 、 R^6 及 R^7 取代基

之1、2、3或4個係氰基。在特定實施例中，沒有任何 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 或 R^8 取代基係溴或氯。

在第二較佳實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基之一係氰基，且其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基係氫。特定而言， R^2 、 R^3 、 R^6 及 R^7 取代基之一係氰基，且其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基係氫。

在第三較佳實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基之二者係氰基，及其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基係氫。特定而言， R^2 、 R^3 、 R^6 及 R^7 取代基之二者係氰基，且其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基係氫。

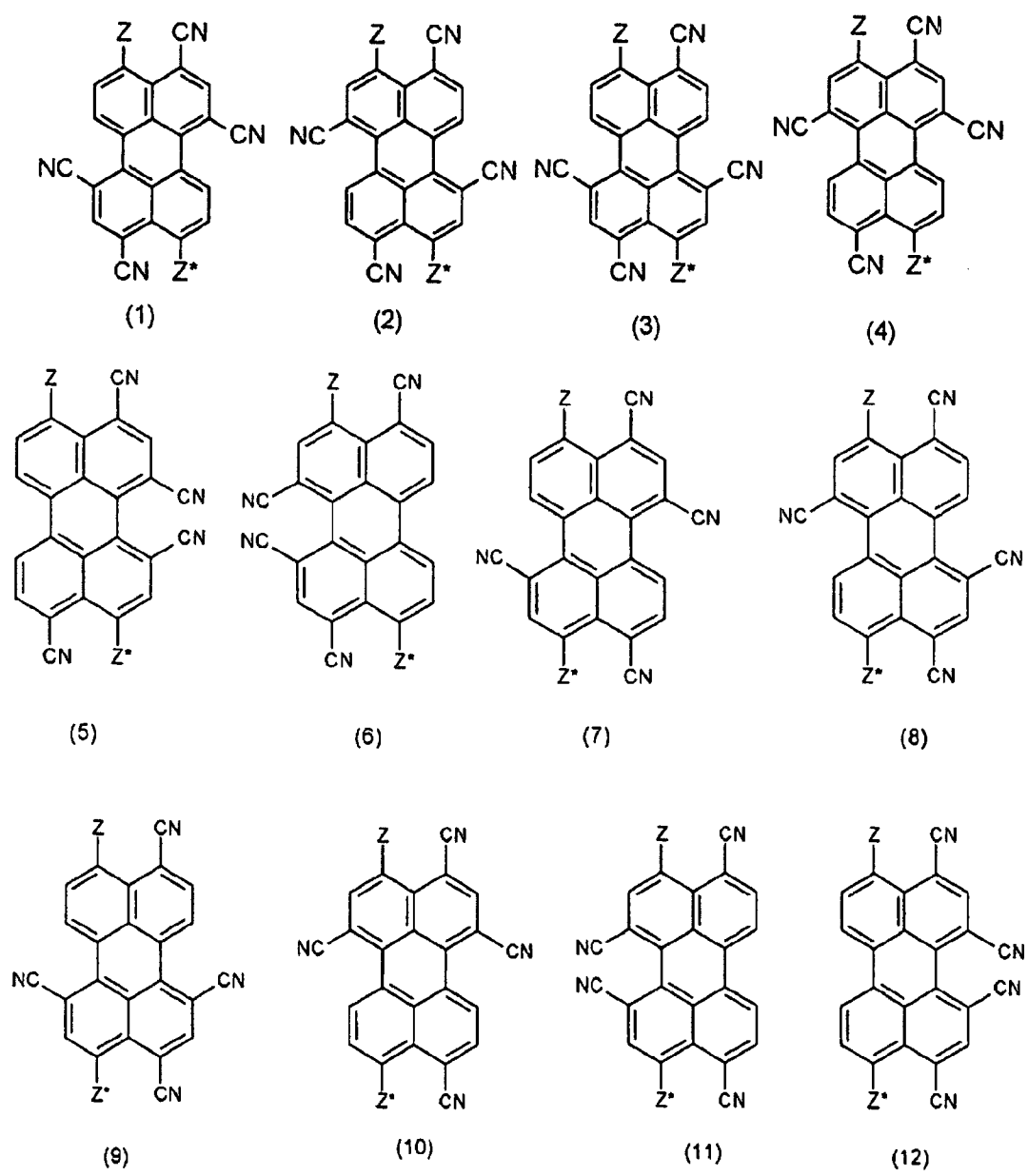
在本發明之式I之茈化合物及其混合物中，Z取代基之一係氰基及 Z^* 取代基之一係氰基。另一Z取代基及另一 Z^* 取代基各者係如上文定義及較佳係獨立地選自 C_1 至 C_{10} 烷基、 CO_2R^9 、苯基- C_1 至 C_{10} 烷基及苯基，其中苯基及苯基- C_1 至 C_{10} 烷基之苯基部分係未經取代或帶有一或數個，例如1、2或3個選自 C_1 至 C_6 烷基之取代基，其中 R^9 係如上文定義。較佳地， R^9 係直鏈或支鏈 C_1 至 C_6 烷基，特定而言甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基或異丁基。

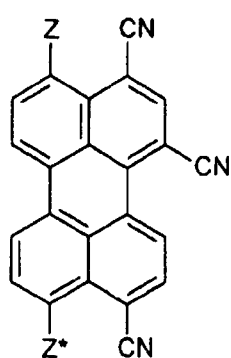
甚至更佳地，Z取代基之一係 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基羰基或未經取代或帶有1、2或3個 C_1 至 C_4 烷基之苯基。特定而言，Z取代基之一係 C_1 至 C_6 烷基諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基， C_1 至 C_6 烷氧基羰基諸如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、異丙氧基羰基、正丁氧基羰基、異丁氧基羰基、苯基、或帶有1、2或3個 C_1 至 C_4 烷基之苯基，諸如2-甲苯基或2,6-二甲苯基。

甚至更佳地， Z^* 取代基之一係 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基羰基或未經取代或帶有1、2或3個 C_1 至 C_4 烷基之苯基。特定而言， Z^* 取代基之一係 C_1 至 C_6 烷基諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁

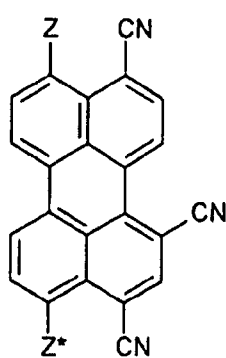
基，C₁至C₆烷氧基羰基諸如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、異丙氧基羰基、正丁氧基羰基、異丁氧基羰基、苯基、2-甲苯基或2,6-二甲苯基。

在特佳實施例中，式I之茈化合物係選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物及其混合物

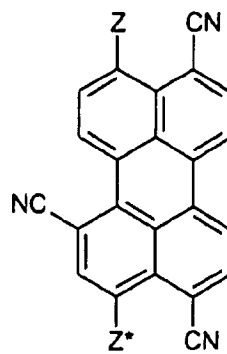




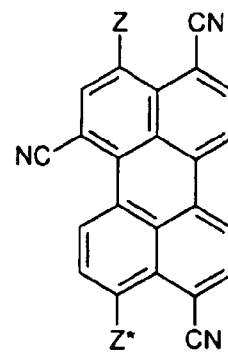
(13)



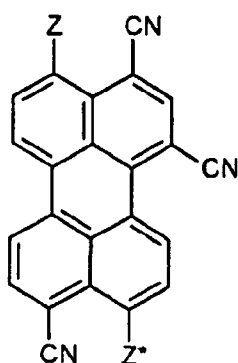
(14)



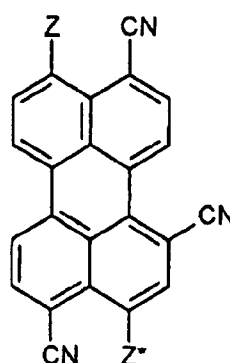
(15)



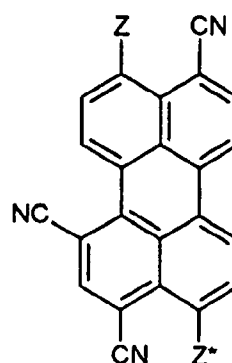
(16)



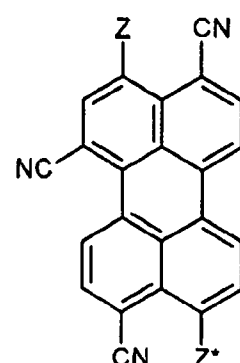
(17)



(18)



(19)



(20)

其中

Z係選自C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基羰基、苯基、及帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基；且

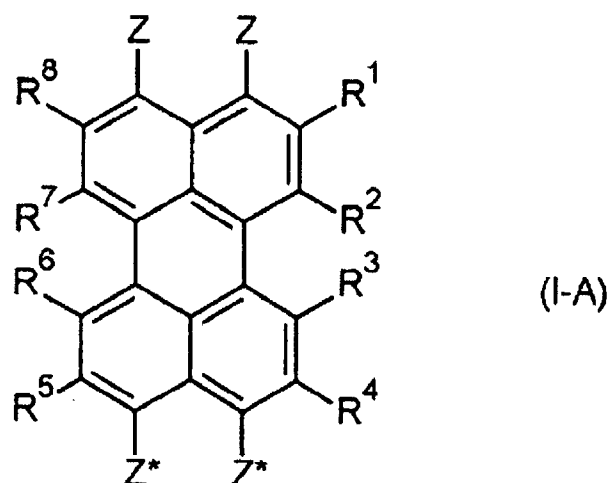
Z*係選自C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基羰基、苯基、及帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基。

其中，特佳係式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之芘化合物，其中Z及Z*具有相同定義。

本發明進一步提供一種包括至少一種如上文定義之式I之氰化之芘化合物或其混合物的組合物。

可藉由熟悉此項技術者已知或如下文中描述之方法來製備式I之芘化合物及其混合物。

本發明進一步提供一種包括至少一種式I-A之氰化之芘化合物或其混合物的組合物



其中

Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係C₁至C₁₈烷基、C₂至C₁₈烯基、C₂至C₁₈炔基、C₃至C₁₂環烷基或C₆至C₁₄芳基，其中

C₁至C₁₈烷基、C₂至C₁₈烯基、C₂至C₁₈炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^a取代基，其中Z^a係如上文定義；

C₃至C₁₂環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^b取代基，其中Z^b係如上文定義；及

C₆至C₁₄芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^{Ar}取代基，其中Z^{Ar}係如上文定義；

Z*取代基之一係氰基及另一Z*取代基係C₁至C₁₈烷基、C₂至C₁₈烯基、C₂至C₁₈炔基、C₃至C₁₂環烷基或C₆至C₁₄芳基，其中

C₁至C₁₈烷基、C₂至C₁₈烯基、C₂至C₁₈炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^a取代基，其中Z^a係如上文定義；

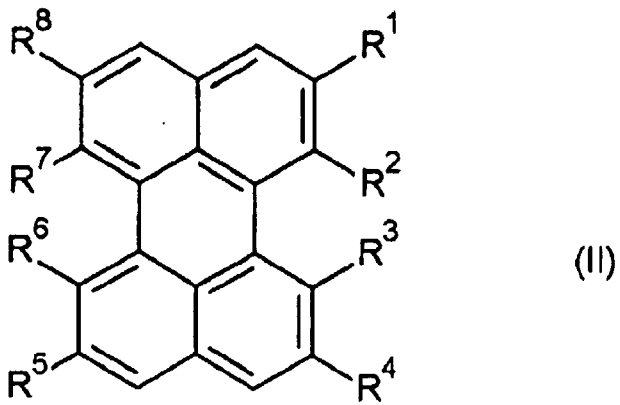
C₃至C₁₂環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^b取代基，其中Z^b係如上文定義；及

C₆至C₁₄芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^{Ar}取代基，其中Z^{Ar}係如上文定義；

R^1 、 R^4 、 R^5 及 R^8 各者係氫；
 R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基之二者係氫；且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基係氰基；

可藉由以下方法獲得，其中

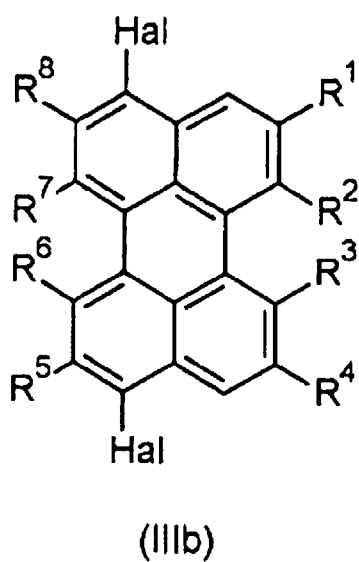
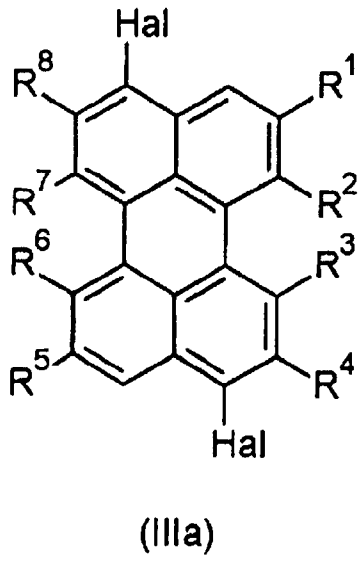
a)式II之芘



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者係氫

係經鹵化以獲得式IIIa之3,9-二鹵代芘及式IIIb之3,10-二鹵代芘的混合物



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者係氫；且

Hal各者全部係氯或溴；

b)在步驟a)獲得之式IIIa及IIIb化合物之混合物與式IV之有機金屬化合物反應

Z-Met(IV)

及視情況與式V之有機金屬化合物反應

Z^{*}-Met(V)

其中

Z係選自C₁至C₁₈烷基、C₂至C₁₈烯基、C₂至C₁₈炔基、C₃至C₁₂環烷基及C₆至C₁₄芳基，其中C₁至C₁₈烷基、C₂至C₁₈烯基、C₂至C₁₈炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^a取代基，

C₃至C₁₂環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^b取代基，及

C₆至C₁₄芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^{Ar}取代基；

Z^{*}係選自C₁至C₁₈烷基、C₂至C₁₈烯基、C₂至C₁₈炔基、C₃至C₁₂環烷基及C₆至C₁₄芳基，其中C₁至C₁₈烷基、C₂至C₁₈烯基、C₂至C₁₈炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^a取代基，

C₃至C₁₂環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^b取代基，及

C₆至C₁₄芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^{Ar}取代基；

其中Z^{*}亦可如Z之定義；

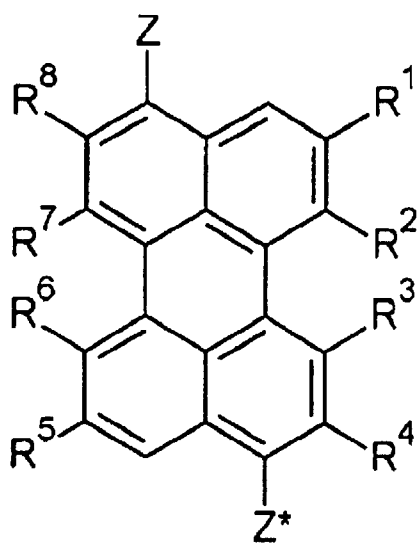
Met係B(OH)₂、B(OR')(OR'')、Zn-Hal或Sn(R^{*})₃，

其中

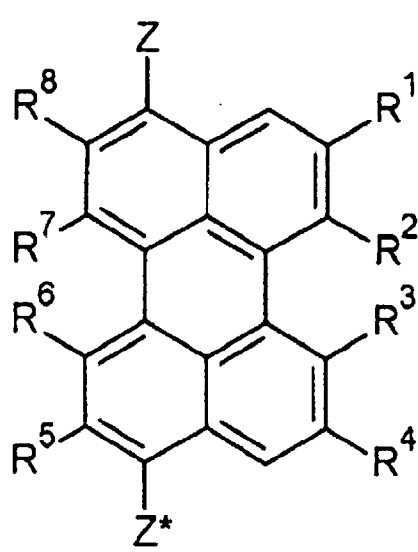
R'及R''各者獨立地係氫、C₁至C₃₀烷基、C₅至C₈環烷基、C₆至C₁₄芳基或雜芳基，或R'及R''一起係C₂至C₄伸烷基，其視情況帶有1、2、3、4、5、6、7或8個選自C₁至C₄烷基、C₅至C₈環烷基、C₆至C₁₄芳基及雜芳基之取代基，

Hal係氯或溴，且

R*係C₁至C₈烷基或苯基，
以獲得式VIa及VIb化合物之混合物，



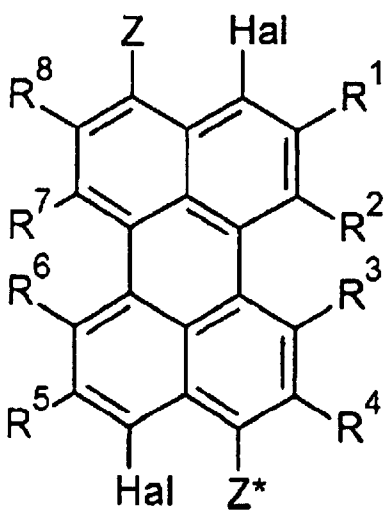
(VIa)



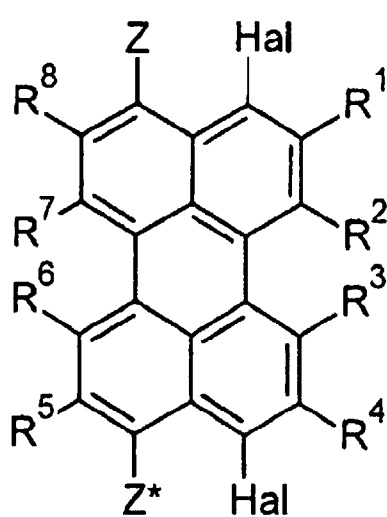
(VIb)

其中
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各者係氫；且
Z及Z*各者係如上文定義；

c)在步驟b)獲得之式VIa及VIb化合物的混合物係經鹵化以獲得包
括式VIIa及VIIb化合物之反應混合物



(VIIa)



(VIIb)

其中

Z及Z*各者係如上文定義；

Hal係選自氯及溴之鹵素，其中該等Hal取代基全部為氯或者全部為溴，

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各者係氫或選自氯及溴之鹵素，其中不為氫之R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸取代基全部為氯或者全部為溴；

d)存在於步驟c)獲得之反應混合物中之式VIIa及VIIb之化合物係經過鹵素取代為氰基，及視情況部分取代為氫，以獲得至少一種式I-A之化合物或其混合物；及

e)存在於步驟d)獲得之反應混合物中之至少一種式I-A化合物或其混合物係視情況經過至少一種分離及/或純化步驟。

步驟a)

通常以溴化試劑或氯化試劑進行式II之鹵化，意指在式IIIa或IIIb之化合物中全部Hal取代基係溴或全部Hal取代基係氯。

通常，使用含在溶劑中之元素態溴作為溴化試劑。另外適宜之溴化試劑係N-溴代丁二醯亞胺及二溴代異三聚氰酸。適宜的溶劑係水或脂肪族單羧酸，及氯化烴諸如氯苯及氯仿。適宜的脂肪族單羧酸係具有2至6個碳原子者，諸如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸及己酸、及其混合物。當使用脂肪族單羧酸作為溶劑時，使用碘作為催化劑會是有利的。

適宜的氯化試劑係含在溶劑中之氯，例如四氯甲烷。同樣適宜的係N-氯代丁二醯亞胺及二氯代異三聚氰酸。較佳地在濃縮之硫酸中，使用二氯代異三聚氰酸進行氯化。

溴化試劑對式II之茈之莫耳比通常係約10:1至2.5:1，更佳係9:1至3.0:1。該莫耳比尤其係8.5:1至3.5:1。

氯化試劑對式II之茈之莫耳比通常係約10:1至2.5:1，更佳係9:1至



3.0:1。該莫耳比尤其係8.5:1至3.5:1。

在反應步驟a)獲得之式IIIa及IIIb之二鹵化化合物一般未經進一步純化即用於步驟b)。

步驟b)

在步驟b)之反應中，在步驟a)獲得之式IIIa及IIIb化合物係與式IV之有機金屬化合物及視情況與式V之有機金屬化合物交叉偶合。

較佳係在觸媒活性量之週期表中過渡族VIII(根據IUPAC第10族)之過渡金屬(例如鎳、鈀或鉑)存在時，尤其是存在鈀催化劑時進行該反應。適宜的催化劑係例如鈀-膦錯合物諸如肆(三苯基膦)鈀(0)、 $\text{PdCl}_2(\text{鄰甲苯基}_3\text{P})_2$ 、氯化雙(三苯基膦)鈀(II)、氯化[1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵]鈀(II)-二氯甲烷錯合物、雙[1,2-雙(二苯基膦)乙烷]鈀(0)及氯化[1,4-雙(二苯基膦)丁烷]鈀(II)、在膦化合物存在時於活性碳載鈀，及在膦化合物諸如三苯基膦、1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵、1,2-雙(二苯基膦)乙烷、1,3-雙(二苯基膦)丙烷及1,4-雙(二苯基膦)丁烷存在時之鈀(II)化合物諸如氯化鈀(II)或氯化雙(乙腈)鈀(II)。催化劑之量通常係基於式IIIa及IIIb之化合物計為10至150 mol%。

尤其適宜的有機金屬化合物IV係經適當取代之芳基硼酸及芳基硼酸酯(化合物IV其中 $\text{Met}=\text{B}(\text{OH})_2$ 或 $\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$)，其中 R' 、 $\text{R}''=\text{C}_1$ 至 C_4 烷基，或 R' 及 R'' 一起係 C_2 至 C_4 伸烷基，視情況帶有1、2、3或4個選自 C_1 至 C_4 烷基之取代基)。

該反應在鈴木(Suzuki)偶合條件下進行，例如，如從Suzuki等人，Chem.Rev.，1995，95，2457-2483及其引用之文獻得知。芳基硼酸及其酯係從該文獻得知、市售、或可由相應芳基鎂化合物藉由與適當硼酸酯反應來製備。適宜的有機金屬化合物IV係額外烷基硼酸或烷基硼酸酯。

適宜的有機金屬化合物IV特別亦係芳基錫烷、環烷基錫烷、炔

基錫烷、烯基錫烷或烷基錫烷(化合物IV，其中 $\text{Met}=\text{Sn}(\text{R}^*)_3$ ，其中 $\text{R}^*=\text{C}_1$ 至 C_4 烷基)。在該情況下，該反應在施蒂勒(Stille)偶合條件下進行，例如，如從D. Milstein、J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 第3636至3638頁或V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, Org. React. 1997, 50, 1-652得知。式IV之錫烷係已知或者可由通常熟知方法製備。

適宜的有機金屬化合物IV係額外之有機鋅化合物(化合物IV，其中 $\text{Met}=\text{Zn}-\text{Hal}$ ，其中 $\text{Hal}=\text{Cl}$ 、 Br ，尤其是 Br)。在該情況下，該反應在Negishi偶合條件下進行，例如從A. Lützen, M. Hapke, Eur. J. Org. Chem., 2002, 2292至2297得知。式IV之芳基鋅化合物或式IV之烷基鋅化合物係已知或者由通常熟知方法製備。

IIIa及IIIb與有機金屬化合物IV之反應，尤其是在鈴木偶合條件下，在該鹼性條件下進行。適宜的鹼係鹼金屬碳酸鹽及鹼金屬碳酸氫鹽諸如碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銫、碳酸氫鈉，鹼土金屬碳酸鹽及鹼土金屬碳酸氫鹽諸如碳酸鎂或碳酸氫鎂，或三級胺諸如三乙胺、三甲胺、三異丙胺或N-乙基-N-二異丙胺。

通常，化合物IIIa及IIIb與化合物IV之偶合係在溶劑中進行。適宜的溶劑係有機溶劑諸如芳香族，例如，甲苯、均三甲苯，非環醚，例如，1,2-二甲氧基乙烷，環醚諸如四氫呋喃或1,4-二噁烷、聚烷二醇諸如二乙二醇，腈諸如乙腈、丙腈，羧醯胺諸如二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺。在鈴木偶合中，先前提及之溶劑亦可作為與水之混合物使用，例如，有機溶劑對水之比可係在5:1至1:5之範圍。

每莫耳待交換之鹵素原子使用至少一莫耳有機金屬化合物IV。每莫耳待交換之鹵素原子使用5至30%莫耳過量之式IV有機金屬化合物會是有利的。

若Z係不同於 Z^* ，隨後進行與式V之有機金屬化合物的進一步偶

合。就該方法而言，該過程係如同式IIIa及IIIb化合物與有機金屬化合物IV之反應。

步驟c)

式VIa及VIb化合物之鹵化通常以溴化試劑或氯化試劑進行。適宜的溴化試劑或氯化試劑係在步驟a)中提及者。一般而言，溴化試劑對待鹵化之調配物VIa與VIb化合物之莫耳比係10:1至30:1，較佳地15:1至25:1。

根據本發明之步驟c)之方法通常在高溫溶劑存在時採用。適宜的溶劑係非質子溶劑諸如經鹵化芳香族諸如氯苯或二氯苯或經鹵化烴。水性非質子溶劑亦係適宜。

在催化量碘存在時進行步驟c)會是有利的。

在步驟c)之反應溫度通常係50°C至高達溶劑之沸點溫度，特定而言80至150°C。

步驟d)

適宜用於氰基去鹵化反應之方法條件係如在J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 第四版, John Wiley及Sons Publishers(1992), 第660至661頁, 及在WO 2004/029028中所描述。此等之一實例係與氰化銅反應。另外之適宜者係鹼金屬氰化物諸如氰化鉀及氰化鈉, 及亦氰化鋅。通常, 該氰化物源係過量使用。該反應一般而言在過渡金屬諸如Pd(II)鹽或Pd錯合物、銅錯合物或鎳錯合物存在時於極性非質子溶劑中進行。該鈀催化劑可由Pd(0)錯合物諸如參(二亞苳基丙酮)二鈀(0)及1,1'-雙(二苳基膦)二茂鐵原位製備。較佳極性非質子溶劑係二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、(CH₃)₂SO、二甲基磺及環丁磺。該反應通常於80至160°C, 較佳係100至140°C, 尤其是130至150°C之溫度進行。待交換之鹵素原子對氰化鋅之莫耳比係通常1:1至1:3, 較佳為1.5:2.5。或者, 在缺乏催化劑時亦能在N-甲基吡咯啉酮或環丁磺中使

用氰化銅。

步驟e)

視情況，在步驟d)獲得之包括至少一種式I-A之茈化合物或其混合物的反應混合物係經過部分或完全分離及/或純化步驟。在步驟e)之分離及/或純化可以熟悉此項技術者已知之慣用方法進行，諸如萃取、蒸餾、再結晶、在適宜固定相上分離、及此等方式之組合。

進行部分或完全分離在反應a)及/或b)及/或c)後獲得之異構體會是有利的。

在本發明之第一具體實施例中，較佳係如下之組合物，其中，在式I-A化合物中，

Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係未經取代苯基；

Z^{*}取代基之一係氰基及另一Z^{*}取代基係未經取代苯基；

R¹、R⁴、R⁵及R⁸各者係氫；

R²、R³、R⁶及R⁷取代基之二者係氰基且其他R²、R³、R⁶及R⁷取代基係氫。

在本發明之第二具體實施例中，較佳係如下之組合物，其中，在式I-A化合物中，

Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基；

Z^{*}取代基之一係氰基及另一Z^{*}取代基係帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基；

R¹、R⁴、R⁵及R⁸各者係氫；

R²、R³、R⁶及R⁷取代基之二者係氰基且其他R²、R³、R⁶及R⁷取代基係氫。

在本發明之第三具體實施例中，較佳係如下之組合物，其中，在式I-A化合物中，

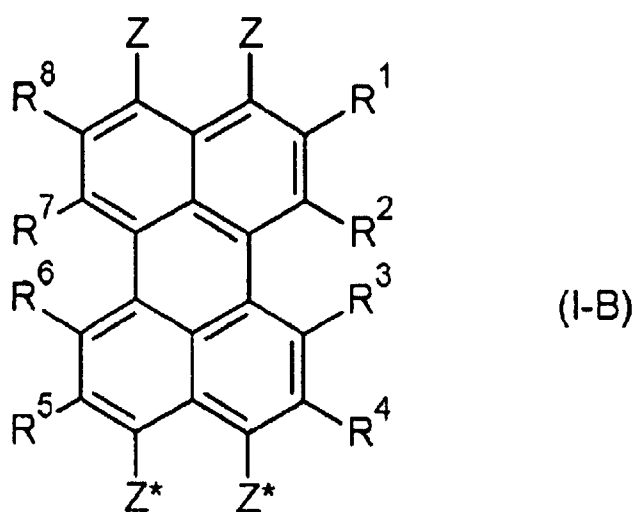
Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係C₁至C₆烷基；

Z^{*}取代基之一係氰基及另一Z^{*}取代基係C₁至C₆烷基；

R¹、R⁴、R⁵及R⁸各者係氫；

R²、R³、R⁶及R⁷取代基之二者係氰基且其他R²、R³、R⁶及R⁷取代基係氫。

本發明進一步提供一種包括至少一與式I-B相應之式I之氰化之茈化合物或其混合物的組合物



其中

Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係COOR⁹；

Z^{*}取代基之一係氰基及另一Z^{*}取代基係COOR⁹；

R¹、R⁴、R⁵及R⁸係氫；

R²、R³、R⁶或R⁷取代基之一係氰基且其他R²、R³、R⁶及R⁷取代基係氫；

R⁹係氫、C₁至C₁₀烷基、C₂至C₁₀烯基、C₂至C₁₀炔基、C₃至C₁₂環烷基或C₆至C₁₄芳基，其中

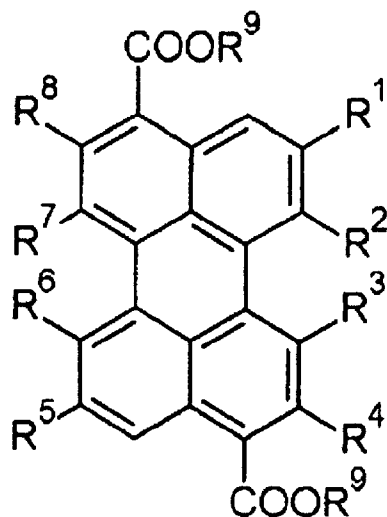
C₁至C₁₀烷基、C₂至C₁₀烯基、C₂至C₁₀炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^a取代基，

C₃至C₁₂環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^b取代基，及

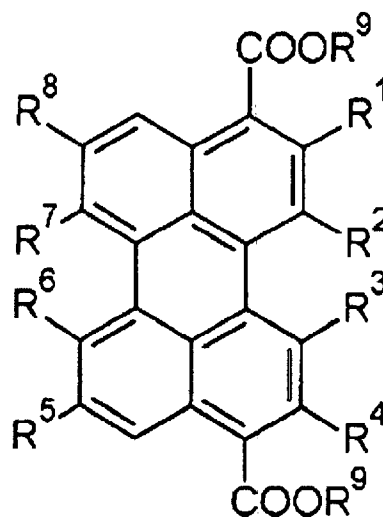
C₆至C₁₄芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^{Ar}取代基，
其中R^a、R^b及R^{Ar}各者係如上文定義，

可藉由以下方法獲得，其中

f)式VIIIa及VIIIb之茈化合物之混合物



(VIIIa)



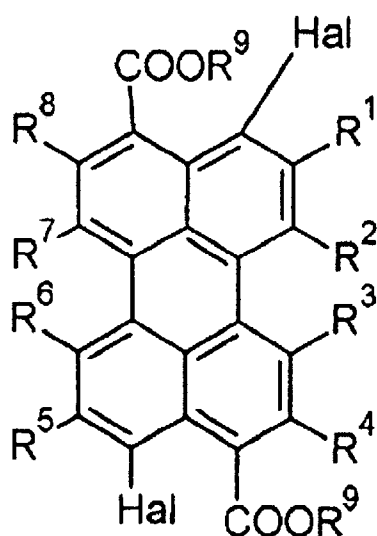
(VIIIb)

其中

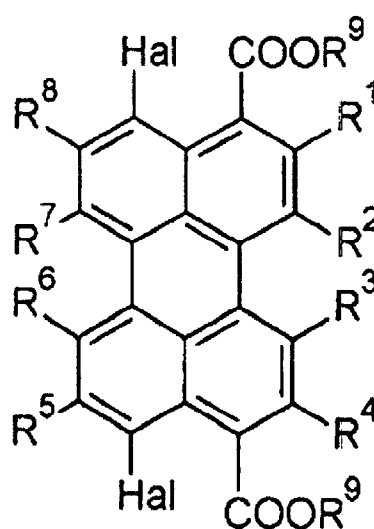
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸係氫；且

R⁹係如上文定義

係經鹵化以獲得包括式IXa及IXb化合物之反應混合物



(IXa)



(IXb)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者係氫或選自氯及溴之鹵素，其中不為氫之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基全部為氯或者全部為溴；

Hal係選自氯及溴之鹵素，其中該等Hal取代基全部為氯或者全部為溴；且

R^9 係如上文定義，

或其混合物

g)存在於步驟f)獲得之反應混合物中的式IXa及IXb化合物係經過鹵素取代為氰基，及視情況部分取代為氫，以獲得至少一種式I-B之化合物或其混合物；及

h)存在於步驟g)獲得之反應混合物中的至少一種式I-B之化合物或其混合物係視情況經過至少一種分離及/或純化步驟。

步驟f)

就該方法而言，步驟f)係如步驟c)進行。

步驟g)

就該方法而言，步驟g)係如步驟d)進行。

在本發明之具體實施例中，較佳係如下之組合物，其中，在式I-B中，

Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係 C_1 至 C_6 烷氧基羰基；

Z^* 取代基之一係氰基及另一 Z^* 取代基係 C_1 至 C_6 烷氧基羰基；

R^1 、 R^4 、 R^5 及 R^8 各者係氫；

R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基之一係氰基且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基各者係氫。

本發明之式I化合物及其混合物或包括至少一種如上文定義式I之氰化之茈化合物及其混合物之組合物係適宜作為在色彩轉換器中之螢

光染料，用於光學標記、用於產品隱形標示、作為螢光染料(較佳地作為生物分子之螢光標記)、作為顏料、作為在基於螢光轉換之顯示器中的螢光染料；用於視情況與太陽能電池結合之光收集塑膠部件；作為在電泳顯示器中之顏料染料；作為在基於化學發光之應用中的螢光染料。

本發明之式I化合物及其混合物或包括至少一種如上文定義之式I之氰化之芘化合物及其混合物的組合物係特別有利地適宜作為在基於螢光轉換之顯示器中之螢光染料。此類型顯示器一般而言包括透明基板、存在於該基板上之螢光染料及輻射源。標準輻射源發射藍光(藍源成彩(color-by-blue))或UV光(UV源成彩(color-by-uv))。該等染料吸收藍光或者UV光及係用作綠色發射體。在此等顯示器中，例如，紅光藉由吸收藍色或UV光之綠色發射體激發紅色發射體而產生。適宜的藍源成彩顯示器，例如，係在WO98/28946中描述。適宜的UV源成彩色顯示器，例如，由W. A. Crossland、I. D. Sprigle及A. B. Davey在Photoluminescent LCD(PL-LCD) using phosphors, Cambridge University and Screen Technology Ltd., Cambridge, UK中描述。

本發明之式I化合物及其混合物或包括至少一種如上文定義式I之氰化之芘化合物及其混合物的組合物亦係特別適宜用作在OLED中之螢光發射體，其中該等螢光發射體係藉由電致發光或者藉由相應磷光發射體通過Förster能量轉移(FRET)而激發。

本發明之式I化合物及其混合物或包括至少一種如上文定義式I之氰化之芘化合物及其混合物的組合物亦係特別適宜於化學發光應用。此等包括「螢光棒」。其可藉由將至少一種式(I)之化合物溶解於例如鄰苯二甲酸烷基酯中而製備。化學發光可藉由混合草酸酯與過氧化氫引發，例如在藉由破壞玻璃管來混合此等起初分離之組分之後引發。產生之反應能量導致染料之激發及螢光。此類螢光棒可用作緊急照

明，例如當釣魚時，海上緊急救援背心或其他安全應用中。

本發明之式I化合物及其混合物或包括至少一種如上文定義之式I之氰化之茈化合物及其混合物的組合物係特別適宜用作在太陽能電池之色彩轉換器中的螢光染料。

本發明進一步提供色彩轉換器，其包括至少一種聚合物作為基質材料及至少一種如上文定義之式I之氰化之茈化合物或其混合物或包括至少一種如上文定義之式I之氰化之茈化合物及其混合物的組合物作為螢光染料。

本發明進一步提供色彩轉換器，其包括(i)至少一種聚合物作為基質材料及(ii)至少一種本發明之式I之氰化之茈化合物或其混合物或包括至少一種如上文定義之式I之氰化之茈化合物及其混合物的組合物作為螢光染料。

組分(i)

適宜的聚合物原則上係能以充足量溶解或均勻分布該至少一種式I之氰化之茈化合物或其混合物的所有聚合物。

適宜的聚合物可係無機聚合物或有機聚合物。

適宜的無機聚合物係例如矽酸鹽或二氧化矽。使用無機聚合物之前提係該至少一種式I之氰化之茈化合物或其混合物可溶解或均勻分布於其中而不分解。在矽酸鹽或二氧化矽情況下，例如，此可藉由從水玻璃溶液沉積聚合物來達成。

在較佳實施例中，該有機聚合物本質上由以下組成：聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚丁烯、聚乙二醇、聚矽氧、聚丙烯酸酯、環氧樹脂、聚乙烯醇、乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚苯乙烯丙烯腈(SAN)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丁酸乙烯酯(PVB)、聚氯

乙烯(PVC)、聚醯胺、聚甲醛、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺或其混合物。

較佳地，該至少一種聚合物本質上由聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或其混合物組成。

最佳地，該至少一種聚合物本質上由聚對苯二甲酸乙二酯、聚苯乙烯或聚碳酸酯組成。

聚對苯二甲酸乙二酯係可藉由乙二醇與對苯二酸縮合來獲得。

此處應理解聚苯乙烯尤其意指由苯乙烯及/或苯乙烯衍生物聚合產生產生之均聚物或共聚物。苯乙烯之衍生物係例如烷基苯乙烯(諸如 α -甲基苯乙烯、鄰-、間-、對-甲基苯乙烯、對丁基苯乙烯，尤其是對第三丁基苯乙烯)、烷氧基苯乙烯(諸如對甲氧基苯乙烯、對丁氧基苯乙烯、對第三丁氧基苯乙烯)。

一般而言，適宜的聚苯乙烯具有10 000至1 000 000 g/mol(由GPC測定)之平均莫耳質量 M_n ，較佳為20 000至750 000 g/mol，更佳為30 000至500 000 g/mol。

在較佳實施例中，該色彩轉換器之基質本質上或完全由苯乙烯或苯乙烯衍生物之均聚物組成。

在本發明之另一較佳實施例中，該基質本質上或完全由苯乙烯共聚物組成，在此說明書全文中其同樣稱為聚苯乙烯。苯乙烯共聚物可包括作為另外的組分之例如丁二烯、丙烯腈、順丁烯二酐、乙烯基吡啶或作為單體之丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸。適宜的苯乙烯共聚物一般而言包括至少20重量%之苯乙烯，較佳地至少40重量%及更佳地至少60重量%之苯乙烯。在另一實施例中，其包括至少90重量%之苯乙烯。

較佳苯乙烯共聚物係苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯-1,1'-二苯乙烯共聚物、丙烯酸酯-苯



乙烯-丙烯腈共聚物(ASA)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(MABS)。

另一較佳聚合物係 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物(AMSAN)。

可製備該苯乙烯均聚物或共聚物，例如，藉由自由基聚合、陽離子聚合、陰離子聚合或在有機金屬催化劑影響下(例如齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)催化)製備。這可產生等規、間規或無規聚苯乙烯或共聚物。其可較佳地藉由自由基聚合製備。該聚合可作為懸浮聚合、乳化聚合、溶液聚合或整體聚合進行。

適宜的聚苯乙烯之製備係例如在Oscar Nuyken, *Polystyrenes and Other Aromatic Polyvinyl Compounds*, Kricheldorf, Nuyken, Swift, New York 2005, 第73至150頁及其引用之參考；及在Elias, *Macromolecules*, Weinheim 2007, 第269至275頁中描述。

聚碳酸酯係碳酸與芳香族或脂肪族二羥基化合物之聚酯。較佳二羥基化合物係例如亞甲基二仲苯基二羥基化合物，例如雙酚A。

一種製備聚碳酸酯之方式係適宜的二羥基化合物與光氣在界面聚合中反應。另一方式係在縮聚中與碳酸二酯諸如碳酸二苯酯反應。

適宜的聚碳酸酯之製備係例如在Elias, *Macromolecules*, Weinheim 2007, 第343至347頁中描述。

在較佳實施例中，使用在排除氧之情況下聚合之聚合物。較佳地，在聚合期間單體包括總數不超過1000 ppm之氧，更佳係不超過100 ppm及特佳係不超過10 ppm。

適宜的聚合物可包括添加劑諸如阻燃劑、抗氧化劑、光穩定劑、UV吸收劑、自由基清除劑、抗靜電劑作為另外的組分。此類穩定劑係熟悉此項技術者已知。

適宜的抗氧化劑或自由基清除劑係例如苯酚，尤其是位阻苯酚諸如丁基羥基苯甲醚(BHA)或丁基羥基甲苯(BHT)，或位阻胺

(HALS)。此類穩定劑係例如由BASF以Irganox[®]商品名稱售賣。在一些情況下，抗氧化劑及自由基清除劑可由第二穩定劑諸如亞磷酸鹽或亞麟酸鹽來補充，例如由BASF以Irgafos[®]商品名稱售賣者。

適宜的UV吸收劑係例如苯并三唑諸如2-(2-羟基苯基)-2H-苯并三唑(BTZ)，三嗪諸如(2-羟基苯基)-s-三嗪(HPT)、羟基二苯甲酮(BP)或草醯替苯胺(oxalanilides)。此類UV吸收劑係例如由BASF以Uvinul[®]商品名稱售賣。

在較佳實施例中，TiO₂係用作唯一UV吸收劑。

在本發明之較佳實施例中，適宜的聚合物不包括任何抗氧化劑或自由基清除劑。

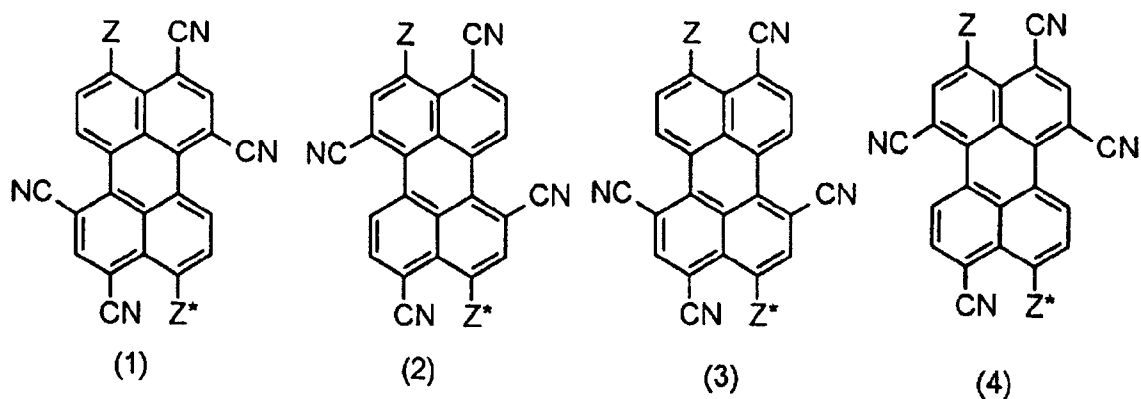
在本發明另一實施例中，適宜的聚合物係透明聚合物。

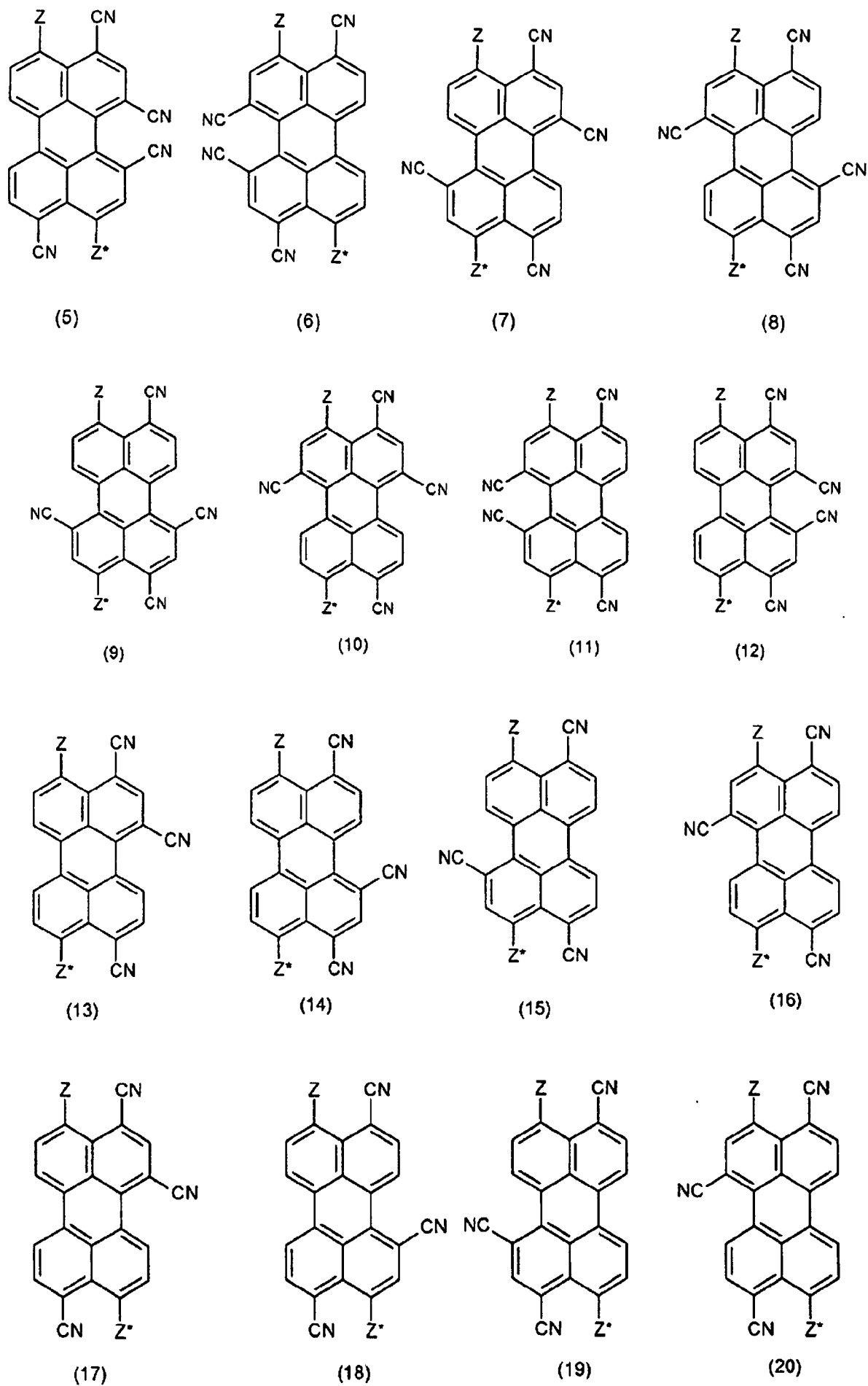
在另一實施例中，適宜的聚合物係不透明聚合物。

提及之聚合物充當適宜的有機螢光染料之基質材料。

組分(ii)

組分(ii)包括至少式I—氰化之芘化合物及其混合物或包括至少一種式I之氰化之芘化合物或其混合物的組合物。特佳地，該式I之氰化之芘化合物係選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物





其中

Z係選自C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基羰基、苯基、及帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基；且

Z*係選自C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基羰基、苯基、及帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基。

其中特佳者係其中Z及Z*各者具有相同定義的式(1)至(20)氰化之茈化合物。

特佳者係其中Z及Z*各者係異丙基的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之氰化之茈化合物及其混合物。

同樣地特佳者係其中Z及Z*各者係苯基的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之氰化之茈化合物及其混合物。

同樣地特佳者係其中Z及Z*各者係2-甲苯基的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之氰化之茈化合物及其混合物。

同樣地特佳者係其中Z及Z*各者係2,6-二甲苯基的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之氰化之茈化合物及其混合物。

同樣地特佳者係其中Z及Z*各者係異丁基羧基的式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之氰化之茈化合物及其混合物。

式I之氰化之茈化合物或其混合物或包括至少一種式I之氰化之茈化合物及其混合物的組合物可溶解於聚合物中或呈均勻分布之混合物形式。較佳地，該式I之茈化合物或其混合物係溶解於該聚合物中。同樣較佳地，包括至少一種式I之氰化之茈化合物或其混合物的組合物係溶解於該聚合物中。

在較佳實施例中，本發明之色彩轉換器包括另外的螢光著色

劑。適宜的另外之螢光著色劑係例如發紅色螢光之螢光著色劑。在眾多情況下，螢光著色劑彼此結合使得獲得可將藍光轉換為具有良好演色性白光的色彩轉換器。

適宜的另外之螢光著色劑係例如無機螢光著色劑。其中特佳的係獲自該類摻雜有稀土之鋁酸鹽、矽酸鹽、氮化物及石榴石者。另外的無機照明著色劑係例如在「Luminescence - from Theory to Applications」，Cees Ronda [編]，Wiley-VCH，2008，第7章，「Luminescent Materials for Phosphor-Converted LEDs」，Th. Jüstel，第179至190頁中所提及之彼等。

石榴石係通式 $X_3Y_2[ZO_4]_3$ 之化合物，其中Z係二價陽離子諸如Ca、Mg、Fe、Mn，Y係三價陽離子諸如Al、Fe、Cr，稀土，且Z係Si、Al、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 。該石榴石較佳地係摻雜有 Ce^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Tb^{3+} 或其混合物之鉍鋁石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$ 。

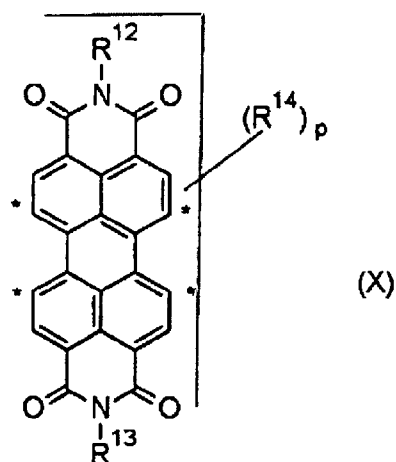
適宜的氮化物係例如在US 8,274,215中描述，其全文以引用的方式併入本文中。適宜的矽酸鹽係例如在US 7,906,041及US 7,311,858中所描述，其全文以引用的方式併入本文中。

適宜的鋁酸鹽係例如在US 7,755,276中描述，其全文以引用的方式併入本文中。

其中x係在0.01至0.15範圍之值的適宜之式 $SrLu_{2-x}Al_4O_{12}:Ce_x$ 鋁酸鹽磷光體係從WO2012010244得知。組合物之發光團 $MLn_2QR_4O_{12}$ (其中M係元素Mg、Ca、Sr或Ba中至少一者；Ln係元素Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu中至少一者；Q係元素Si、Ge、Sn、及Pb之一，且最後，R係元素B、Al、Ga、In及Tl中至少一者)係從US 2004/0062699得知。

此外，全部有機紅色或粉色螢光染料係特別適宜。在另一實施例中，另外的螢光著色劑包括另外的發橘色或黃色螢光之螢光染料。

適宜的有機螢光紅色染料具有例如通式X



其中

p係1至4，

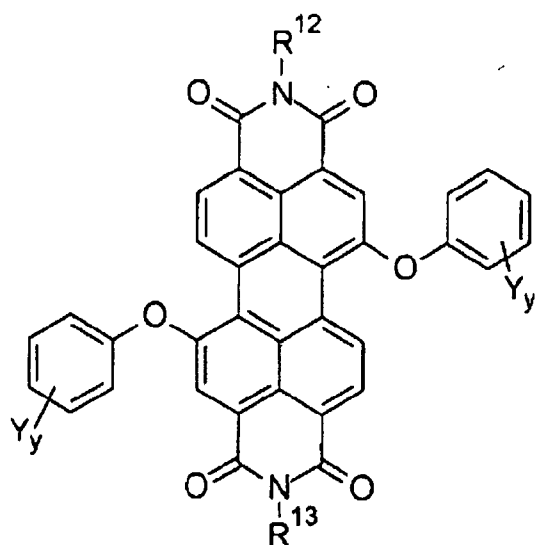
R^{12} 、 R^{13} 各者獨立地係 C_1 至 C_{30} 烷基、 C_3 至 C_8 環烷基、 C_6 至 C_{14} 芳基、雜芳基、 C_6 至 C_{14} 芳基- C_1 至 C_{10} 伸烷基，其中在後三者基團中之芳香環係未經取代或由 C_1 至 C_{10} 烷基單或多取代，且

R^{14} 係 C_1 至 C_{30} 烷氧基或 C_6 至 C_{14} 芳氧基，其係未經取代或由 C_1 至 C_{10} 烷基單或多取代，其中 R^{14} 基團係在由*表明之一或數個位置。

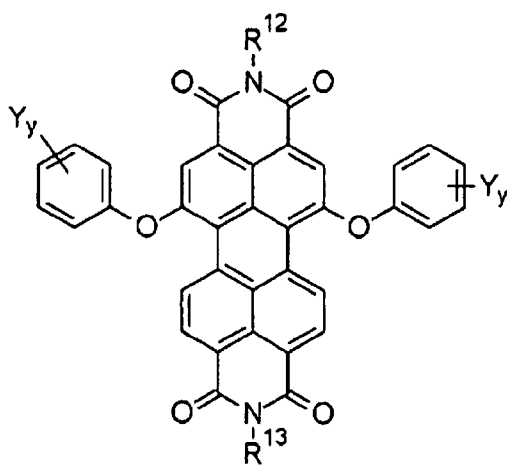
較佳地， R^{12} 及 R^{13} 各者獨立地選自 C_1 至 C_{10} 烷基、2,6-二(C_1 至 C_{10} 烷基)芳基及2,4-二(C_1 至 C_{10} 烷基)芳基。更佳地， R^{12} 及 R^{13} 係相同。非常特別地， R^{12} 及 R^{13} 各者係2,6-二異丙基苯基或2,4-二-第三丁基苯基。

R^{14} 較佳地係苯氧基或 C_1 至 C_{10} 烷基苯氧基，更佳地2,6-二烷基苯氧基、2,4-二烷基苯氧基。特佳地， R^{14} 係苯氧基、2,6-二異丙基苯氧基、2,4-二-第三丁基苯氧基或4-第三辛基苯氧基。

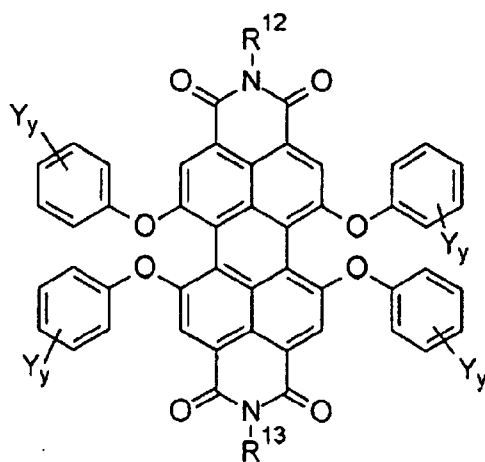
更特定而言，適宜的另外之有機螢光染料係選自式X-1、X-2及X-3之化合物



(X-1)



(X-2)



(X-3)

其中，

R^{12} 及 R^{13} 各者係如上文定義及尤其係如上文較佳之定義，

Y係直鏈或支鏈 C_1 至 C_{10} 烷基；且

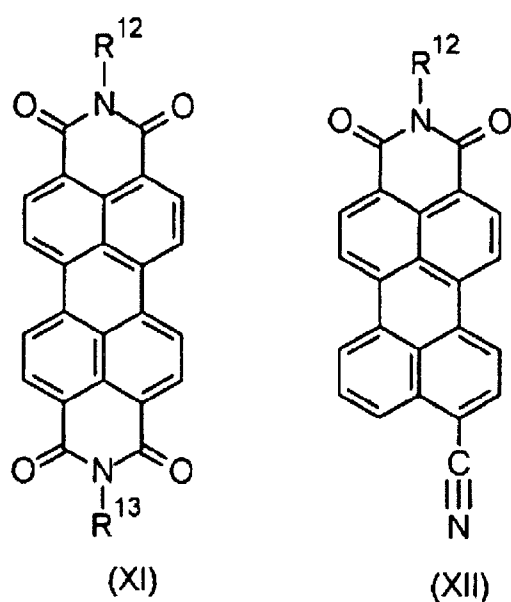
y係0、1、2、或3。

特別適宜的另外之有機螢光染料之其他實例係在WO2007/006717第1頁第5行至第22頁第6行中表明之茚衍生物。

特別適宜之另外的有機螢光染料係：N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基茚-3,4;9,10-四甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)茚-3,4;9,10-四甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)茚-3,4;9,10-四甲醯亞胺、

N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(對-第三辛基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(對-第三辛基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二苯氧基芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二苯氧基芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺。較佳地，該另外的有機螢光染料係選自N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺及其混合物。

在另一實施例中，本發明之色彩轉換器額外包括至少另外一種式XI及XII之有機螢光染料



其中 R^{12} 及 R^{13} 各者係如上文定義。

在本發明一實施例中，本發明之色彩轉換器具有層狀結構。其可具有單層結構或者多層結構，一般而言由複數個包括一或數個螢光著色劑及/或散射體之聚合物層構成。

在一實施例中，該色彩轉換器由複數個已經層壓在一起以形成複合物之聚合物層組成且其中各種螢光著色劑及/或散射體可存在於不同聚合物層中。

若本發明之色彩轉換器包括多於一種螢光著色劑，在本發明一實施例中可能複數種螢光著色劑在一層中彼此並排存在。

在另一實施例中，各種螢光著色劑係存在於各種層。

在較佳實施例中，本發明之色彩轉換器額外包括至少另外一種式(X)有機螢光染料、基於 TiO_2 之散射體及至少一種本質上由聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)或聚碳酸酯組成之聚合物。

在另一較佳實施例中，本發明之色彩轉換器額外包括至少另外一種式(X)有機螢光染料及至少另外一種式(XI)或(XII)有機螢光染料、基於 TiO_2 之散射體及至少一種本質上由聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯或聚碳酸酯組成之聚合物。

在特佳實施例中，本發明之色彩轉換器包括至少一種式I之化合物或其混合物或包括至少一種式I之化合物或其混合物的組合物、另外的紅色有機螢光染料，其選自N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基芘-3,4;9,10-二甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-二甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-二甲醯亞胺，及至少另外一種有機螢光染料，其選自N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)芘-3,4;9,10-二甲醯亞胺或N'-(2,6-二異丙基苯基)-芘-9-氰基-3,4-二甲醯亞胺，基於 TiO_2 之散射體，及至少一種本質上由聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯或聚碳酸酯組成之聚合物。

通常，本發明之式I有機螢光染料或其混合物之濃度在各個情況下基於所使用之聚合物的量計為0.001至0.5重量%，較佳為0.005至0.2重量%，最佳為0.01至0.1重量%。通常，該紅色有機螢光染料之濃度基於所使用之聚合物的量計為0.0001至0.5重量%，較佳為0.002至0.1重量%，最佳為0.005至0.05重量%。

至少一種本發明之式I有機螢光染料或其混合物對至少另外一種

紅色有機螢光染料之比係通常在4:1至15:1之範圍，較佳為6:1至12:1。

在非常佳實施例中，本發明之色彩轉換器包括

- 至少一種本發明之式I化合物，較佳地選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之化合物及其混合物，或包括至少一種式I之氰化之茈化合物，較佳地選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之化合物及其混合物的組合物作為有機螢光染料；

- 額外N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲醯亞胺及/或N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲醯亞胺作為紅色有機螢光染料；

- 基於TiO₂之散射體；及

- 至少一種本質上由聚苯乙烯組成之聚合物。

其中，特佳者係式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之茈化合物及其混合物，其中Z及Z*各者具有相同定義。

在另一非常佳實施例中，本發明之色彩轉換器包括

- 至少一種本發明之式I化合物，較佳地選自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物及其混合物，或包括至少一種式I之氰化之茈化合物，較佳地選自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物及其混合物的組合物作為有機螢光染料；

- 額外N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲醯亞胺及/或N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲醯亞胺作為紅色有機螢光染料；

- 基於TiO₂之散射體；及

- 至少一種本質上由聚苯乙烯組成之聚合物。

其中，特佳者係式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之芘化合物及其混合物，其中Z及Z^{*}各者具有相同定義。

在另一非常佳實施例中，本發明之色彩轉換器包括

- 至少一種本發明之式I化合物，較佳地選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之化合物及其混合物，或包括至少一種式I之氰化之芘化合物，較佳地選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之化合物及其混合物的組合物作為有機螢光染料；

- 額外N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺及/或N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺作為紅色有機螢光染料；

- 基於TiO₂之散射體；及

- 至少一種本質上由PET組成之聚合物。

其中，特佳者係式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之芘化合物及其混合物，其中Z及Z^{*}各者具有相同定義。

在另一非常佳實施例中，本發明之色彩轉換器包括

- 至少一種本發明之式I之化合物，較佳地選自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物及其混合物，或包括至少一種式I之氰化之芘化合物，較佳地選自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物及其混合物的組合物作為有機螢光染料；

- 額外N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺及/或N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺作為紅色有機螢光染料；

- 基於TiO₂之散射體；及
- 至少一種本質上由PET組成之聚合物。

其中，特佳者係式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之茈化合物及其混合物，其中Z及Z*各者具有相同定義。

在另一非常佳實施例中，本發明之色彩轉換器包括

- 至少一種本發明之式I化合物，較佳地選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之化合物及其混合物，或包括至少一種式I之氰化之茈化合物，較佳地選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之化合物及其混合物的組合物作為有機螢光染料；

- 額外N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲醯亞胺及/或N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲醯亞胺作為紅色有機螢光染料；

- 基於TiO₂之散射體；及
- 至少一種本質上由聚碳酸酯組成之聚合物。

其中，特佳者係式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)之茈化合物及其混合物，其中Z及Z*各者具有相同定義。

在另一非常佳實施例中，本發明之色彩轉換器包括

- 至少一種本發明之式I化合物，較佳地選自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物及其混合物，或包括至少一種式I之氰化之茈化合物，較佳地選自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物及其混合物的組合物作為有機螢光染料；

- 額外N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲醯亞胺及/或N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異



丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺作為紅色有機螢光染料；

- 基於 TiO_2 之散射體；及
- 至少一種本質上由聚碳酸酯組成之聚合物。

其中，特佳者係式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之芘化合物及其混合物，其中Z及Z*各者具有相同定義。

若該色彩轉換器具有多層結構，在一實施例中，一層包括至少一紅色螢光染料及另一層包括至少一種本發明之式I螢光染料或其混合物。

在一實施例中，該至少一紅色有機螢光染料係在面對LED之色彩轉換器之層中。在另一實施例中，該至少一綠色或綠色/黃色螢光染料係在面對LED之色彩轉換器之層中。

在另一實施例中，散射體存在於面對LED之層中，其上為色彩轉換器及其上依次視情況為含有散射體之另外層。

在較佳實施例中，該色彩轉換器具有發紅色螢光層及發綠色/黃色螢光層之雙層結構，其包括至少一依照本發明存在之螢光染料，同時該紅色層面對藍光光源。在此實施例中，此二層均包括作為散射體之 TiO_2 。

色彩轉換器之另一較佳實施例具有單層結構，具有至少一依照本發明存在之式I螢光染料及其混合物及至少一種式(XII)之紅色螢光染料及包含於一層之散射體。該散射體較佳地係二氧化鈦。在此實施例中，該聚合物較佳地由聚苯乙烯、PET或聚碳酸酯組成。

在一實施例中，該色彩轉換器之至少一種聚合物層已使用玻璃纖維機械性強化。

本發明之色彩轉換器可以任何期望之幾何排列。該色彩轉換器可例如呈膜、薄片或斑塊之形式。同樣地，包括有機螢光著色劑之基質可呈微滴形式或半球形式或呈具有凸面及/或凹面、平面或球體表

面之透鏡形式。

「鑄件」指其中使用包括有機螢光染料之聚合物澆鑄或完全包覆LED或包括LED之組件的實施例。

在本發明之一實施例中，包括有機螢光染料之聚合物層(基質)係25至200微米厚，較佳為35至150 μm 及特定而言為50至100 μm 。

在另一實施例中，包括有機螢光染料之聚合物層係0.2至5毫米厚，較佳為0.3至3 mm及更佳為0.4至1 mm。

若該色彩轉換器由一層組成或其具有層狀結構，在較佳實施例中，該等個別層係連續且不具有任何洞或中斷。

在聚合物中之有機螢光染料之濃度的設定與色彩轉換器厚度及聚合物類型相關。若使用薄聚合物層，有機螢光染料之濃度一般而言高於厚聚合物層之情況。

在較佳實施例中，包括螢光染料之至少一層或基質包括光之散射體。

在多層結構之另一較佳實施例中，存在包括螢光染料之複數個層及包括散射體而不包括螢光染料之一或數個層。

適宜的散射體係無機白色顏料，例如二氧化鈦、硫酸鋇、鋅鋁白、氧化鋅、硫化鋅、碳酸鈣，彼等具有根據DIN 13320為0.01至10 μm 之平均粒度，較佳為0.1至1 μm ，更佳為0.15至0.4 μm 。

散射體通常係以在各個情況下基於在包括散射體之層中的聚合物計為0.01至4.0重量%之量存在，較佳為0.05至2重量%，更佳為0.1至1重量%。

本發明之色彩轉換器可視情況包括另外之組分諸如背襯層。

背襯層用於賦予色彩轉換器機械穩定性。只要其係透明及具有期望機械強度，用於背襯層之材料類型係不重要。用於背襯層之適宜材料係例如玻璃或透明剛性有機聚合物諸如聚碳酸酯、聚苯乙烯或聚



丙烯酸甲酯或聚甲基丙烯酸甲酯。

背襯層一般而言具有0.1 mm至10 mm之厚度，較佳地0.3 mm至5 mm，更佳地0.5 mm至2 mm。

在本發明一實施例中，本發明之色彩轉換器具有至少一抗氧及/或水之障壁層，如在WO 2012/152812中所揭示。適宜用於障壁層之障壁材料之實例係例如玻璃、石英、金屬氧化物、 SiO_2 、由 Al_2O_3 及 SiO_2 層之交替層構成的多層系統、氮化鈦、 SiO_2 /金屬氧化物多層材料、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯(PVDC)、液晶聚合物(LCP)、聚苯乙烯-丙烯腈(SAN)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸丁二酯(PBN)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚丁酸乙烯酯(PBT)、聚氯乙烯(PVC)、聚醯胺、聚甲醛、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、環氧樹脂、由乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)衍生之聚合物及由乙烯-烯醇(EVOH)衍生之聚合物。

用於障壁層之較佳材料係玻璃或由 Al_2O_3 及 SiO_2 層之交替層構成的多層系統。

較佳地，適宜的障壁層具有對於氧之低滲透性。

更佳地，適宜的障壁層具有對於氧與水之低滲透性。

本發明之色彩轉換器尤其適宜用於將藍光轉換至綠/黃光。

更特定而言，其適宜用於轉換由藍色LED發射之光。適宜的LED係例如彼等基於氮化鎵(GaN)或氮化鎵(InGaN)者。同樣能用於轉換由水銀燈、由橘色發光二極體(OLED)或由UV LED產生之光。

其係額外適用於作為在光伏打裝置及螢光轉換太陽能電池中之光收集系統(螢光收集器)之應用。

在另一實施例中，本發明之色彩轉換器係用於轉換藍光。

在另一實施例中，色彩轉換器係使用至少一種式I之化合物或其混合物作為螢光染料而不是Ce:YAG作為輻射轉換器，或包括至少一

種式I之化合物或其混合物的組合物用於轉換由藍色二極體產生之光。較佳地，除本發明之式I之化合物或其混合物之外，該色彩轉換器包括紅色有機螢光染料作為螢光染料。該紅色有機螢光染料係較佳地選自式X、XI及XII之化合物。在此實施例中，該藍色LED及色彩轉換器係呈遠程磷光體排列。此LED之演色性滿足高需求。

在另一實施例中，該色彩轉換器係合併使用至少一種式I之化合物或其混合物或包括至少一種式I之化合物或其混合物的組合物作為螢光染料與至少一種選自摻雜有稀土之鋁酸鹽、矽酸鹽、氮化物及石榴石(尤其是摻雜有鈾之鈮鋁石榴石)的無機螢光著色劑而用於轉換由藍色二極體產生之光。在此實施例中，該藍色LED及色彩轉換器係呈遠程磷光體排列。

本發明之色彩轉換器於以光(尤其是以藍色LED光)照射時顯示高量子產率。此外，其在以藍光照明時具有高耐光性。此外，其對氧與水穩定。其發射具有良好演色性之舒適光。另外之優點係可提供不包括稀土之色彩轉換器。包括式I之氰化之化合物或其混合物或包括至少一種式I之化合物或其混合物之組合物的本發明色彩轉換器與摻雜有稀土之無機螢光劑一起改良使用藍色LED製造且包括Ce:YAG作為轉換器材料之照明裝置的演色性值。

本發明之色彩轉換器可藉由不同方法製備。

在一實施例中，製備發明色彩轉換器之方法包括在溶劑中溶解至少一種聚合物及至少一有機螢光染料及隨後移除該溶劑。

在另一實施例中，製備本發明色彩轉換器之方法包括擠製至少一有機螢光染料與至少一種聚合物。

本發明進一步提供包括至少一LED及至少一種本發明色彩轉換器之照明裝置。該至少一LED較佳地係藍色及發射較佳地具有400至500 nm，較佳為420至480 nm，更佳為440至470 nm，最佳為445至460 nm



波長範圍之光。

在一實施例中，本發明之照明裝置包括正好一LED。在另一實施例中，本發明之照明裝置包括二個或數個LED。

在一實施例中，本發明之照明裝置包括複數個LED，其全部係藍色。在另一實施例中，本發明之照明裝置包括複數個LED，至少一LED係藍色及至少一LED不為藍色但是發射另一色彩之光，例如紅色。

此外，使用之LED類型對於本發明之照明裝置係不重要。在較佳實施例中，使用之LED之功率密度係低於 20 mW/cm^2 ，較佳地低於 15 mW/cm^2 。較高功率密度(諸如 25 或 30 mW/cm^2)LED之使用同樣係可能。然而，LED之較高功率密度可降低螢光染料及色彩轉換器之壽命。

本發明之色彩轉換器可與實際上任何幾何形式之LED結合使用以及不考慮照明裝置之結構。

在一實施例中，色彩轉換器及LED係在晶片排列上之磷光體中。

較佳地，本發明之色彩轉換器係用於遠程磷光體設置中。在此情況下，該色彩轉換器係與該LED空間分離。一般而言，LED與色彩轉換器間之距離係 0.1 cm 至 50 cm ，較佳係 0.2 至 10 cm 及最佳係 0.5 至 2 cm 。色彩轉換器及LED間可為不同介質諸如空氣、稀有氣體、氬或其他氣體或其混合物。

該色彩轉換器可例如環繞該LED同心排列或具有平面幾何形狀。其可採用例如斑塊、薄片或膜之形式，呈微滴形式或採用鑄件形式。

本發明之照明裝置係適用於室內照明、室外照明、辦公室之照明、載具之照明、用於噴燈、遊戲托架、街燈、交通標誌。

本發明之照明裝置顯示高量子產率。此外，其具有長壽命，尤其在使用藍光照明時具有高耐光性。其發射具有良好演色性之舒適

光。

實例

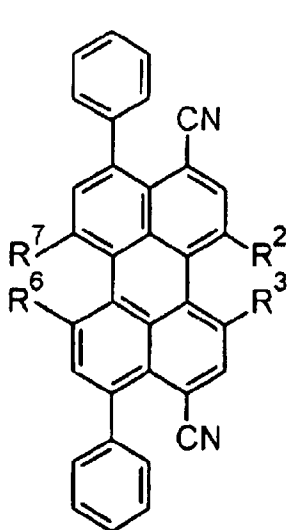
合成各種螢光染料。根據該等實例製造之螢光染料係用於製造色彩轉換器。出於此目的，如下文描述將此等螢光染料結合至由聚合物構成之基質。使用之聚合物係PMMA(獲自Evonik之Plexiglas® 6N)、聚苯乙烯(獲自BASF之PS168 N)及PC(獲自Bayer之Macrolon® 2808)。

製造用於測試染料之色彩轉換器：將約2.5 g聚合物及在各個情況下基於所使用之聚合物的量計為0.02重量%染料溶解於約5 ml二氯甲烷，及將0.5重量%TiO₂分散於其中。將獲得之溶液/分散液使用施料器框架塗覆在玻璃表面上(濕膜厚度400 μm)。在該溶劑乾燥後，從玻璃拆離該膜及該真空乾燥小箱中於50°C乾燥整夜。從各個厚度為80至85 μm之膜衝出二個具有15 mm直徑之圓形膜小片，且此等係充當分析樣品。

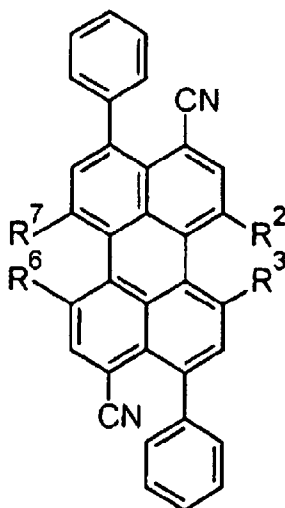
使用C9920-02量子產率測量系統(獲自Hamamatsu)測量分析樣品之螢光量子產率(FQY)。此藉由在積分球(烏布利希(Ulbricht)球)中以450至455 nm之光照明各個樣品來完成。藉由與在不具有樣品之烏布利希球中之參考測量比較，該激發光之未被吸收部分及由樣品發射之螢光係藉由CCD光譜儀方式來測定。未被吸收之激發光之光譜的強度積分或發射之螢光的強度積分給出各個樣品之吸收度或螢光強度或螢光量子產率。

實例1

式(1.a)及(1.b)化合物之混合物



(1.a)



(1.b)

其中

R^2 、 R^3 、 R^6 及 R^7 取代基之二者係氫；且

R^2 、 R^3 、 R^6 及 R^7 取代基之二者係氰基。

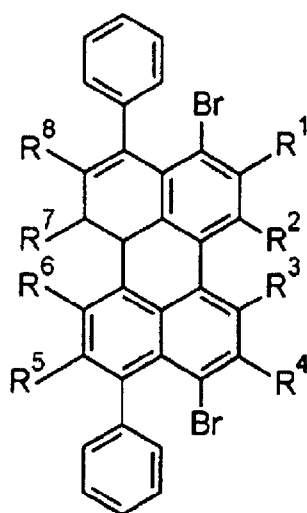
1.1 3,9-二溴代芘及3,10-二溴代芘

將14.9 g(59 mmol)芘、400 ml乙酸及18.9 g(236 mmol)溴之混合物於40℃攪拌四小時。隨後藉由添加硫代硫酸鈉溶液破壞過量溴。過濾沉澱物，使用水沖洗及在低壓下乾燥。此獲得25.46 g(質量)淡黃色沉澱物之標題化合物。

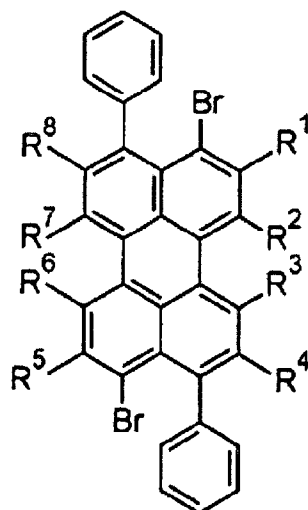
1.2 3,9-二苯基芘及3,10-二苯基芘

將1.23 g(3 mmol)獲自實例1.1之3,9-二溴代芘及3,10-二溴代芘、30 ml甲苯、1.46 g(12 mmol)苯基硼酸、2.49 g(18 mmol)碳酸鉀、8 ml水、0.24 g(0.2 mmol)肆(三苯基膦)鈰之混合物加熱至90℃持續60小時。在該反應混合物冷卻之後，使用甲苯稀釋，將相分離及藉由使用矽膠之管柱過濾純化甲苯相。此獲得1.1 g(92%)黃色固體標題化合物。Rf(石油醚：甲苯為5:1)=0.31。

1.3 式(1.3a)及(1.3b)化合物之混合物



(1.3a)



(1.3b)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基中至少二者係溴，及其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基係氫。

在202 mg(0.5 mmol)獲自實例1.2之3,9-二苯基芘及3,10-二苯基芘及25 ml氯苯之混合物中添加5 ml水、10 ml氯苯及800 mg(10 mmol)溴，及將該混合物在回流下加熱22小時。冷卻反應混合物。此後，於室溫添加200 ml稀釋之硫代硫酸鈉溶液，將該混合物與乙酸乙酯摻合，及將相分離與濃縮以獲得Rf(石油醚：甲苯為5:1)=0.61之標題化合物。

1.4 式(1.a)及(1.b)化合物之混合物

將280 mg(0.5 mmol)在1.3獲得之混合物、896 mg(10 mmol)氰化銅及30 ml NMP(N-甲基吡咯啉酮)於100°C攪拌6 h及於150°C另外攪拌16 h。在冷卻至室溫之後，使用稀HCl沉澱該混合物，及使用吸力過濾該沉澱物，使用水沖洗及於60°C在低壓下乾燥。在矽膠(溶析液：甲苯：乙酸乙酯為100:1)上層析殘留物。此獲得17 mg標題化合物。

吸收： $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ：497 nm；

發射： $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ：563 nm

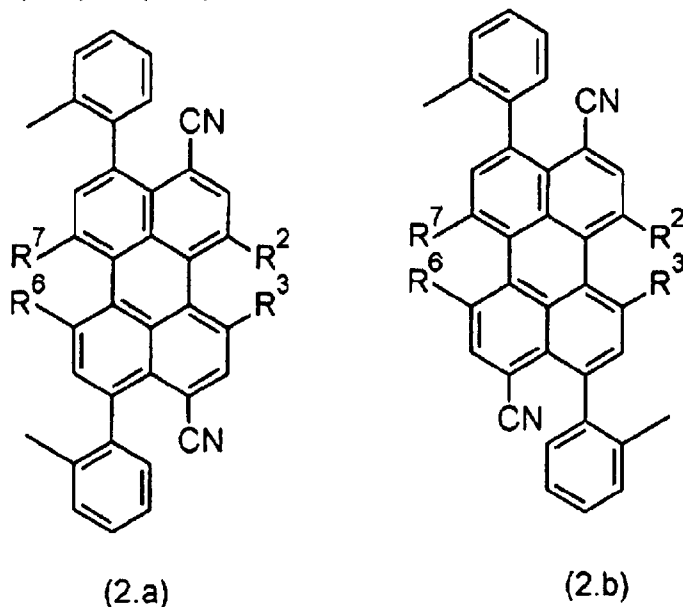


FQY(聚苯乙烯)：92%

T80半衰期(80 mW/cm²)：在聚苯乙烯中59天

實例2

式(2.a)及(2.b)化合物之混合物



其中

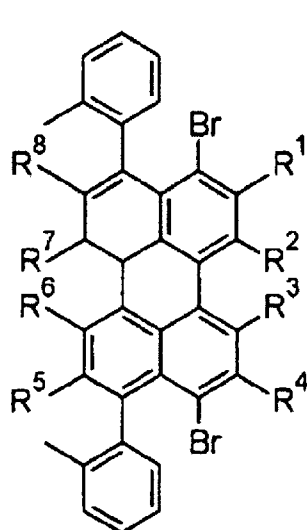
R²、R³、R⁶及R⁷取代基之二者係氫；且

R²、R³、R⁶及R⁷取代基之二者係氰基。

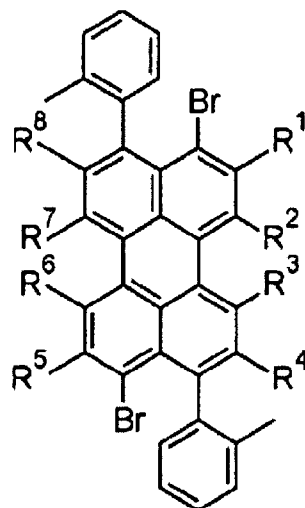
2.1 3,9-雙(鄰-甲苯基)芘及3,10-雙(鄰-甲苯基)芘

將4.10 g(10 mmol)獲自實例1.1之3,9-二溴代芘及3,10-二溴代芘、100 ml甲苯，5.44 g(40 mmol)2-甲苯基硼酸、8.3 g(60 mmol)碳酸鉀、15 ml水、2.32 g(2 mmol)肆(三苯基膦)鈰混合物加熱至90℃持續34小時。在該反應混合物冷卻之後，使用甲苯稀釋，將相分離及藉由使用矽膠之管柱過濾純化甲苯相。此獲得5.54 g Rf(石油醚：甲苯為5:1)=0.33的黃色固體標題化合物，及Rf(石油醚：甲苯為5:1)=0.09之副產物。

2.2 式(2.2a)及(2.2b)化合物之混合物



(2.2a)



(2.2b)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基中至少二者係溴，及其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基係氫。

於40℃在100 ml氯苯中從實例2.1分離之3,9-雙(鄰-甲苯基)芘及3,10-雙(鄰-甲苯基)芘(1.30 g, 3 mmol)之混合物中添加10 ml水、10 ml氯苯及4.8 g(60 mmol)溴。將該混合物於70℃攪拌16小時及於80℃攪拌7小時。靜置該混合物以冷卻至室溫及使用200 ml甲苯稀釋，添加稀硫酸代硫酸鈉溶液，及將相分離與濃縮以獲得殘留物。形成之主要產物係三溴化及四溴化3,9-雙(鄰-甲苯基)芘及三溴化及四溴化3,10-雙(鄰-甲苯基)芘，及形成之副產物係二溴化及五溴化3,9-雙(鄰-甲苯基)芘及3,10-雙(鄰-甲苯基)芘。Rf(石油醚：甲苯為5:1)=0.49、0.61、0.38。

2.3 式(2.a)及(2.b)化合物之混合物

將1.12 g在實例2.2獲得之殘留物、2.69 mg(30 mmol)氰化銅及50 ml N-甲基吡咯啉酮於100℃攪拌3小時及隨後於150℃攪拌16小時。靜置該混合物以冷卻至室溫及添加稀HCl。使用吸力過濾沉澱物固體，使用水沖洗及於60℃在低壓下乾燥。在矽膠上(溶析液：石油醚：

THF為10:1)純化粗製之標題化合物。

Rf(石油醚：THF為5:1)=0.19。

吸收： $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ：489 nm；

發射： $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ：547 nm

FQY(聚苯乙烯)：90至91%；

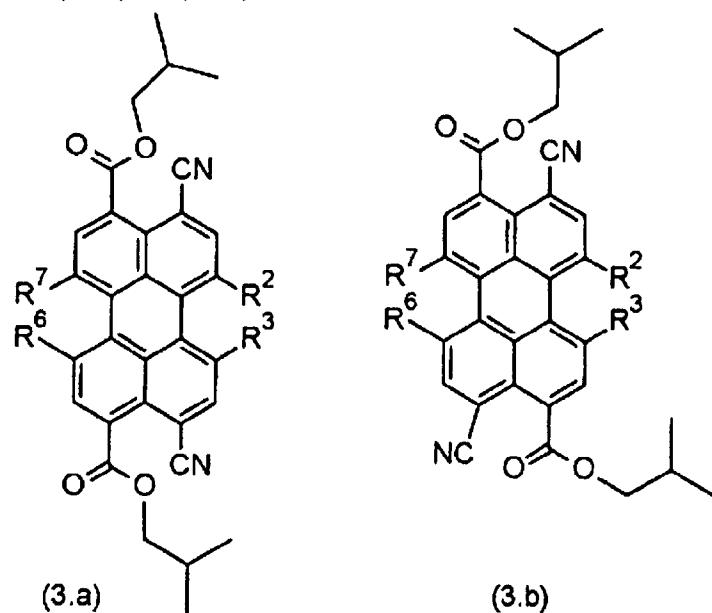
FQY(聚碳酸酯)：90至91%；

T80半衰期(80 mW/cm²)：在聚苯乙烯中50天；

T80半衰期(80 mW/cm²)：在聚碳酸酯中61天。

實例3

式(3.a)及(3.b)化合物之混合物

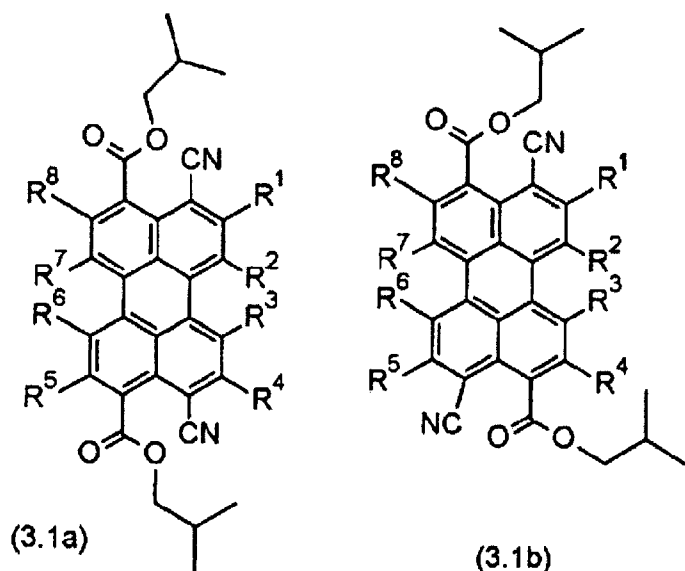


其中

R²、R³、R⁶及R⁷取代基之三者係氫；且

R²、R³、R⁶及R⁷取代基之一者係氰基。

3.1 式(3.1a)及(3.1b)化合物之混合物



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基中至少一者係溴，及其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基係氫。

將4.52 g(10 mmol)二異丁基芘-3,9-二羧酸酯及二異丁基芘-3,10-二羧酸酯、150 ml氯苯、100 ml水、16 g(200 mmol)溴及少量碘混合物在溫和回流(約87°C)下攪拌3 h。此後，該反應混合物冷卻及倒在稀HCl上，及將相分離。將該有機相濃縮。殘留物具有Rf(甲苯：乙酸乙酯為10:1)=0.73。

3.2 製備式(3.a)及(3.b)化合物之混合物

將6 g(7.8 mmol)在實例3.1獲得之殘留物、6.9 g(6.9 mmol)氰化Cu(I)及150 ml NMP之混合物於170°C攪拌4 h。將該反應混合物冷卻至室溫，添加氨水及以二氯甲烷進行萃取。藉由管柱過濾通過矽膠(溶析液：甲苯)來純化結合有機相之殘留物。

吸收： $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ：481 nm；

發射： $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ：511 nm

T80半衰期(80 mW/cm²)：在聚苯乙烯中13天；

T80半衰期(80 mW/cm²)：在聚碳酸酯中40天。

FQY(聚 苯 乙 烯)：93%；

FQY(聚 碳 酸 酯)：93%。

【圖式簡單說明】

無

【符號說明】

無

I670331

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

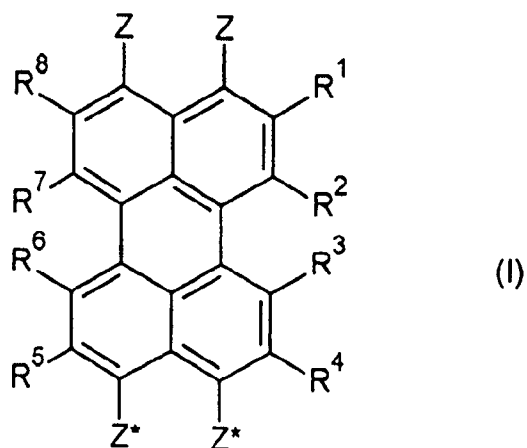
【發明名稱】

氰化之芘化合物

CYANATED PERYLENE COMPOUNDS

【中文】

本發明係關於一種式I之氰化之芘化合物



其中

Z取代基之一與Z*取代基之一係氰基及另一Z取代基與另一Z*取代基各者獨立地係 CO_2R^9 、 $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、視情況取代之烷基、烯基、炔基、環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基，其中 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 各者係如技術方案中所定義；

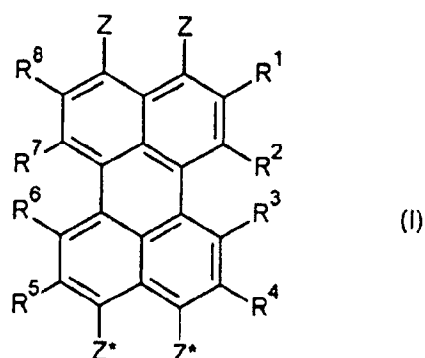
及其混合物。

本發明進一步關於一種包括式I之氰化之芘化合物或其混合物的組合物及其製備方法；包括至少一種聚合物作為基質材料及至少一種氰化之芘化合物或其混合物或包括至少一種氰化之芘化合物或其混合物之組合物作為螢光染料之色彩轉換器；此等色彩轉換器之用途及包

括至少一LED及至少一色彩轉換器之照明裝置。

【英文】

The present invention relates to a cyanated perylene compound of the formula I



in which

one of the Z substituents and one of the Z* substituents are cyano and the other Z substituent and the other Z* substituent are each independently CO₂R⁹, CONR¹⁰R¹¹, optionally substituted alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl or C₆-C₁₄-aryl, where R⁹, R¹⁰ and R¹¹ are each as defined in the claims; and mixtures thereof.

The present invention further relates to a composition comprising a cyanated perylene compound of the formula I or mixtures thereof and to a process for preparation thereof; to color converters comprising at least one polymer as matrix material and at least one cyanated perylene compound or mixtures thereof or a composition comprising at least one cyanated perylene compound or mixtures thereof as fluorescent dye; to the use of these color converters and to lighting devices comprising at least one LED and at least one color converter.

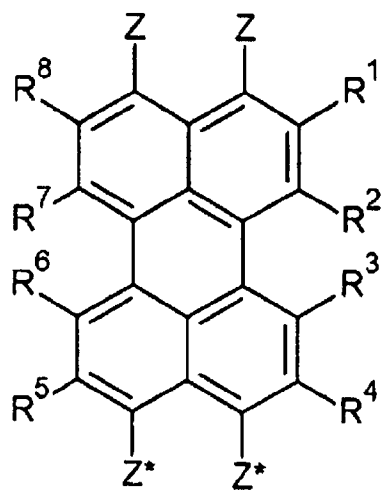
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

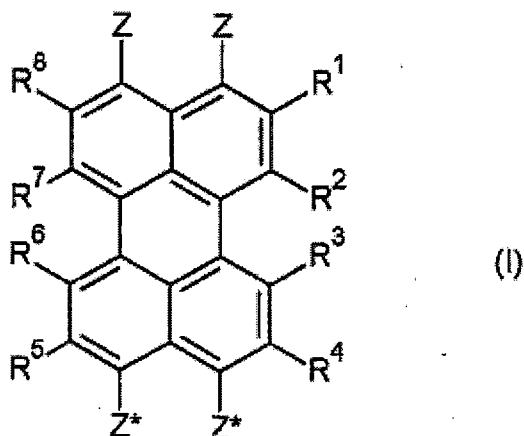
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(I)

申請專利範圍

1. 一種式I之氰化之芘化合物



其中

Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係 CO_2R^9 、 $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基，其中

C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^a 取代基，

C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^b 取代基，及

C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^{Ar} 取代基；

Z^* 取代基之一係氰基及另一 Z^* 取代基係 CO_2R^9 、 $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基，其中

C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^a 取代基，

C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^b 取代基，及

C₆至C₁₄芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同Z^{Ar}取代基；

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各者獨立地係選自氫、氰基、溴及氯，其條件係R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷或R⁸取代基之1、2、3、4、5、6、7或8個係氰基；

其中

R⁹係氫、C₁至C₁₀烷基、C₂至C₁₀烯基、C₂至C₁₀炔基、C₃至C₁₂環烷基或C₆至C₁₄芳基，其中

C₁至C₁₀烷基、C₂至C₁₀烯基、C₂至C₁₀炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^a取代基，

C₃至C₁₂環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^b取代基，及

C₆至C₁₄芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^{Ar}取代基；

R¹⁰及R¹¹各者獨立地係氫、C₁至C₁₀烷基、C₂至C₁₀烯基、C₂至C₁₀炔基、C₃至C₁₂環烷基或C₆至C₁₄芳基，其中

C₁至C₁₀烷基、C₂至C₁₀烯基、C₂至C₁₀炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^a取代基，

C₃至C₁₂環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^b取代基，及

C₆至C₁₄芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^{Ar}取代基；

各個Z^a獨立地係鹵素、羥基、NR^{10a}R^{11a}、C₁至C₁₀烷氧基、C₁至C₁₀鹵代烷氧基、C₁至C₁₀烷硫基、C₃至C₁₂環烷基、C₆至C₁₄芳基、C(=O)R^{9a}；C(=O)OR^{9a}或C(O)NR^{10a}R^{11a}，其中

C₃至C₁₂環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同R^b取代

基，及

C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^{Ar} 取代基；

各個 Z^b 及各個 Z^{Ar} 獨立地係鹵素、羥基、 $NR^{10a}R^{11a}$ 、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_1 至 C_{10} 鹵代烷氧基、 C_1 至 C_{10} 烷硫基、 $C(=O)R^{9a}$ ； $C(=O)OR^{9a}$ 或 $C(O)NR^{10a}R^{11a}$ ；

各個 R^a 獨立地係鹵素、羥基、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基；

各個 R^b 獨立地係鹵素、羥基、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_1 至 C_{10} 鹵代烷氧基、 C_1 至 C_{10} 烷硫基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基；

各個 R^{Ar} 獨立地係鹵素、羥基、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 C_1 至 C_{10} 鹵代烷氧基、 C_1 至 C_{10} 烷硫基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基；

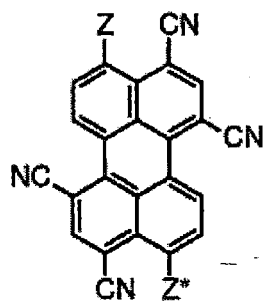
R^{9a} 係氫、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基；且

R^{10a} 、 R^{11a} 各者獨立地係氫、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基；

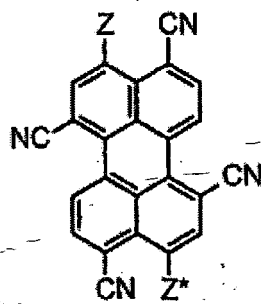
及其混合物。

2. 如請求項1之式I之氰化之茈化合物及其混合物，其中該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 或 R^8 取代基之1、2、3或4個係氰基。
3. 如請求項1或2之式I之氰化之茈化合物及其混合物，其中沒有任何 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 或 R^8 取代基係溴或氯。
4. 如請求項1或2之式I之氰化之茈化合物及其混合物，其中該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 或 R^8 取代基中一或二者係氰基及其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 或 R^8 取代基係氫。

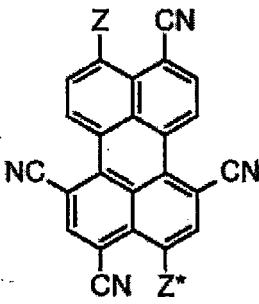
5. 如請求項1或2之式I之氰化之茈化合物及其混合物，其中Z取代基之一及Z^{*}取代基之一獨立地係選自C₁至C₁₀烷基、CO₂R⁹、苯基-C₁至C₁₀烷基及苯基，其中苯基及苯基-C₁至C₁₀烷基之苯基部分係未經取代或帶有一或數個選自C₁至C₆烷基之取代基，其中R⁹係如請求項1所定義。
6. 如請求項1或2之式I之氰化之茈化合物，係選自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)之化合物



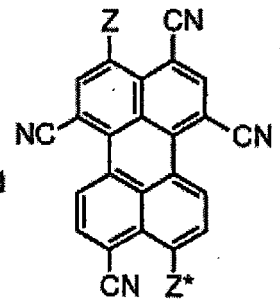
(1)



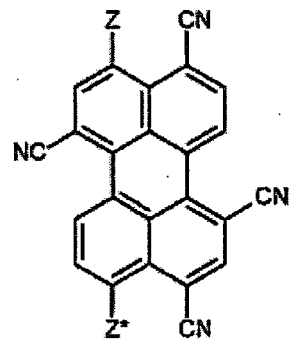
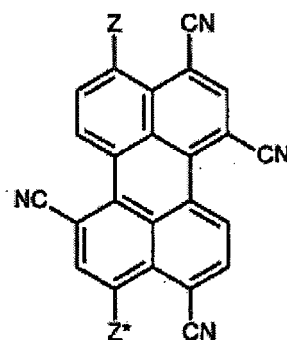
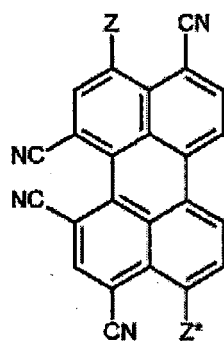
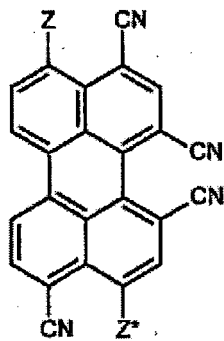
(2)

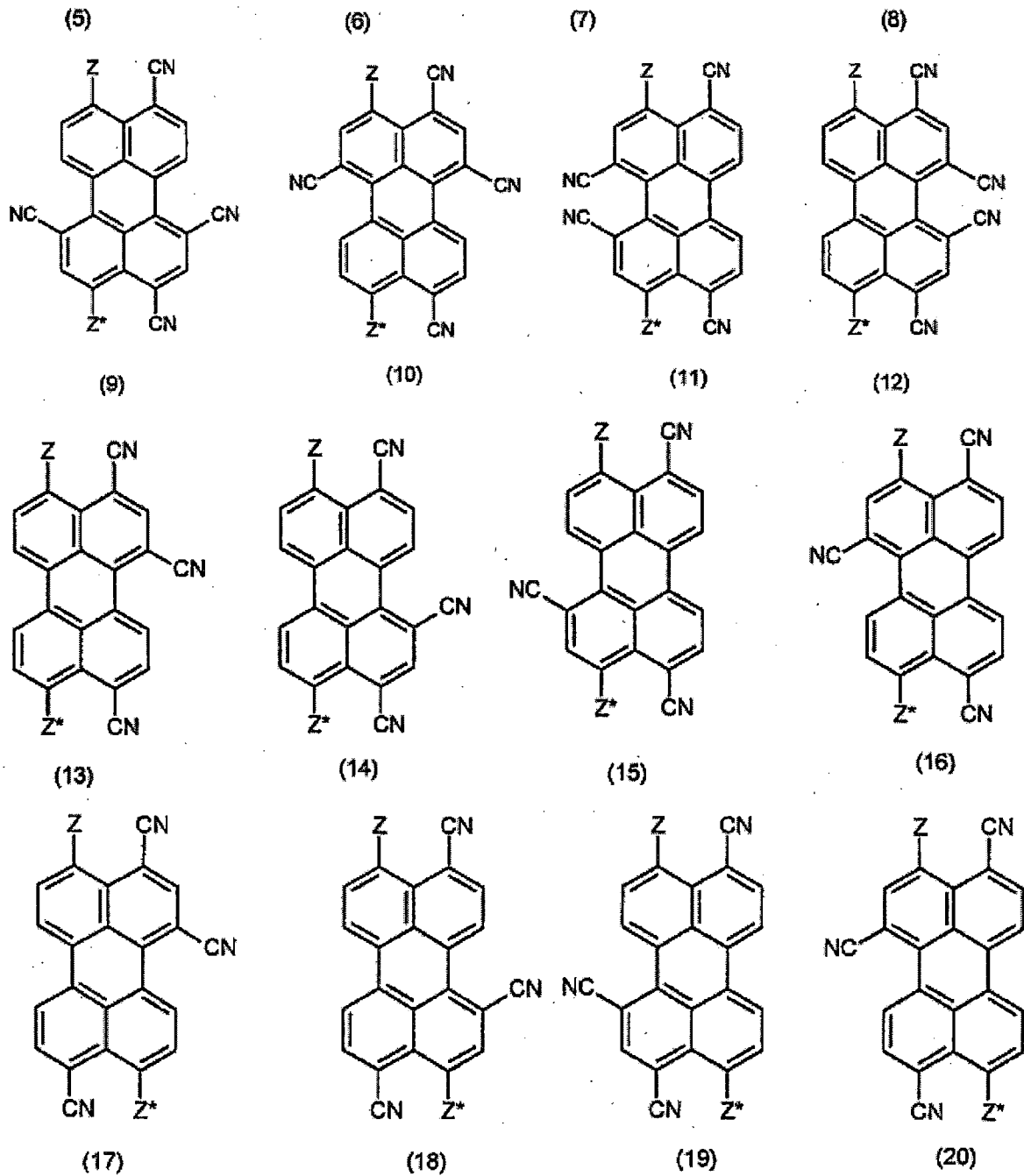


(3)



(4)





其中

Z係選自C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基羰基、苯基、及帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基；且

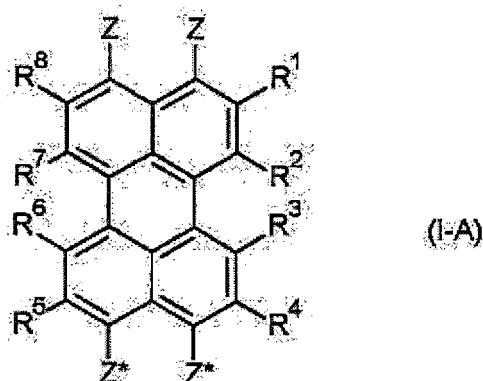
Z*係選自C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基羰基、苯基、及帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基；

及其混合物。

7. 一種組合物，其包括至少一種如請求項1至6中任一項之式I之氘

化之茈化合物或其混合物。

8. 如請求項 7 之組合物，其包括至少一種式 I-A 之氰化之茈化合物



其中

Z 取代基之一係氰基及另一 Z 取代基係 C₁ 至 C₁₈ 烷基、C₂ 至 C₁₈ 烯基、C₂ 至 C₁₈ 炔基、C₃ 至 C₁₂ 環烷基或 C₆ 至 C₁₄ 芳基，其中

C₁ 至 C₁₈ 烷基、C₂ 至 C₁₈ 烯基、C₂ 至 C₁₈ 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^a 取代基，其中 Z^a 係如請求項 1 所定義，

C₃ 至 C₁₂ 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^b 取代基，其中 Z^b 係如請求項 1 所定義；及

C₆ 至 C₁₄ 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^{Ar} 取代基，其中 Z^{Ar} 係如請求項 1 所定義；

Z^{*} 取代基之一係氰基及另一 Z^{*} 取代基係 C₁ 至 C₁₈ 烷基、C₂ 至 C₁₈ 烯基、C₂ 至 C₁₈ 炔基、C₃ 至 C₁₂ 環烷基或 C₆ 至 C₁₄ 芳基，其中

C₁ 至 C₁₈ 烷基、C₂ 至 C₁₈ 烯基、C₂ 至 C₁₈ 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^a 取代基，其中 Z^a 係如請求項 1 所定義，

C₃ 至 C₁₂ 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^b 取代基，其中 Z^b 係如請求項 1 所定義；及

C₆ 至 C₁₄ 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^{Ar} 取代基，其中 Z^{Ar} 係如請求項 1 所定義；

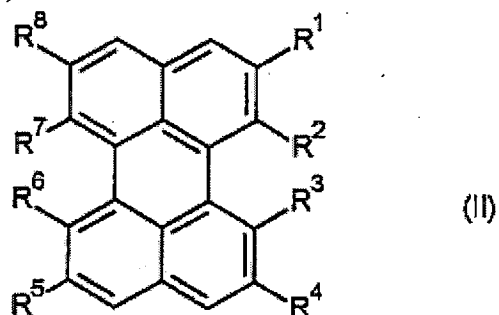
R¹、R⁴、R⁵ 及 R⁸ 各者係氫；

R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基之二者係氫；且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基係氰基；

或其混合物，

其可藉由包含以下步驟之方法獲得：

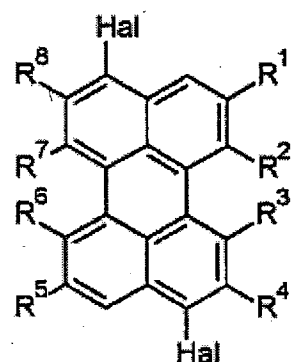
a) 鹵化式II之芘



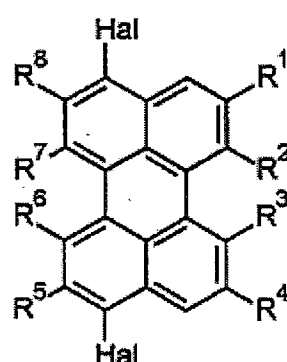
其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者係氫；

以獲得式IIIa之3,9-二鹵代芘與式IIIb之3,10-二鹵代芘的混合物



(IIIa)



(IIIb)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者係氫；且

Hal各者全部係氯或溴；

b) 使在步驟a)獲得之式IIIa及IIIb化合物之混合物與式IV之有機金屬化合物反應

Z-Met(IV)

及視情況與式V之有機金屬化合物反應

$Z^*-\text{Met}(\text{V})$

其中

Z係選自 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基及 C_6 至 C_{14} 芳基，其中 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^a 取代基，

C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^b 取代基，及

C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^{Ar} 取代基；

Z^* 係選自 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基及 C_6 至 C_{14} 芳基，其中 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_2 至 C_{18} 烯基、 C_2 至 C_{18} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^a 取代基，

C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^b 取代基，及

C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 Z^{Ar} 取代基；

其中 Z^* 亦可如Z之定義；

Met係 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 、 Zn-Hal 或 $\text{Sn}(\text{R}^*)_3$ ，

其中

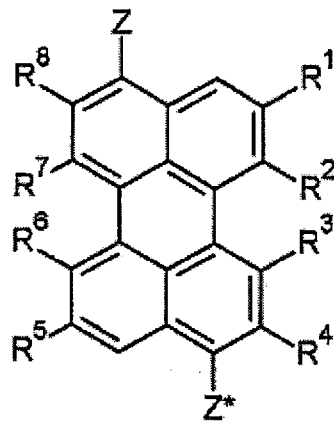
R' 及 R'' 各者獨立地係氫、 C_1 至 C_{30} 烷基、 C_5 至 C_8 環烷基、 C_6 至 C_{14} 芳基或雜芳基或

R' 及 R'' 一起係 C_2 至 C_4 伸烷基，其視情況帶有1、2、3、4、5、6、7或8個選自 C_1 至 C_4 烷基、 C_5 至 C_8 環烷基、 C_6 至 C_{14} 芳基及雜芳基之取代基；

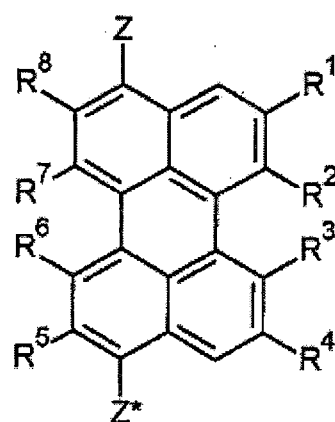
Hal係氯或溴；且

R* 係C₁至C₈烷基或苯基；

以獲得式VIa及VIb化合物之混合物



(VIa)



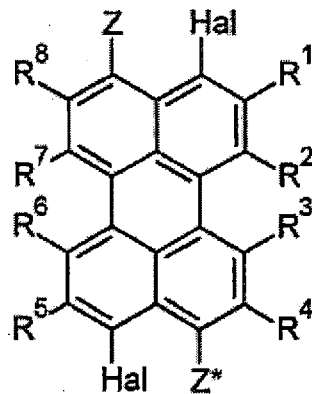
(VIb)

其中

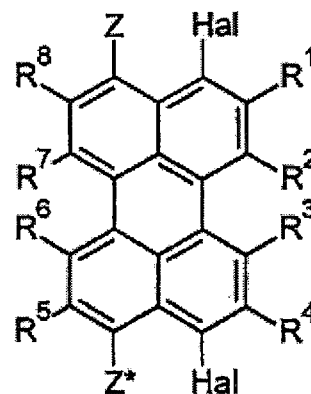
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各者係氫；且

Z及Z* 各者係如上文定義；

c) 鹵化在步驟b)獲得之式VIa及VIb化合物之混合物以獲得包括式VIIa及VIIb化合物之反應混合物



(VIIa)



(VIIb)

其中

Z及Z* 各者係如上文定義，

Hal係選自氯及溴之鹵素，其中該等Hal取代基全部為氯或者全部為溴；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者係氫或選自氯及溴之鹵素，其中不為氫之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基全部為氯或者全部為溴；

d)使存在於步驟c)獲得之反應混合物中之式VIIa及VIIb化合物經過鹵素取代為氰基，及視情況部分取代為氫，以獲得至少一種式I-A之化合物或其混合物；及

e)視情況使存在於步驟d)獲得之反應混合物中之至少一種式I-A化合物或其混合物經過至少一種分離及/或純化步驟。

9. 如請求項8之組合物，其中，在式I-A中，

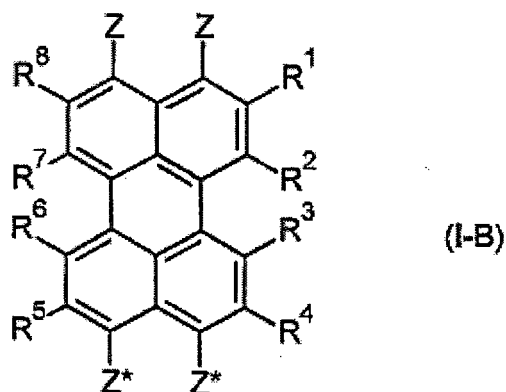
Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係 C_1 至 C_6 烷基、苯基、或帶有1、2或3個 C_1 至 C_4 烷基之苯基；

Z^* 取代基之一係氰基及另一 Z^* 取代基係 C_1 至 C_6 烷基、苯基、或帶有1、2或3個 C_1 至 C_4 烷基之苯基；

R^1 、 R^4 、 R^5 及 R^8 各者係氫；

R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基之二者係氰基且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基係氫。

10. 如請求項7之組合物，包括至少一種式I-B之氰化之芘化合物



其中

Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係 $COOR^9$ ；

Z^* 取代基之一係氰基及另一 Z^* 取代基係 $COOR^9$ ；

R^1 、 R^4 、 R^5 及 R^8 各者係氫；

R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基之一係氰基且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基係氫；且

R^9 係氫、 C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基、 C_3 至 C_{12} 環烷基或 C_6 至 C_{14} 芳基，其中

C_1 至 C_{10} 烷基、 C_2 至 C_{10} 烯基、 C_2 至 C_{10} 炔基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^a 取代基，

C_3 至 C_{12} 環烷基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^b 取代基，及

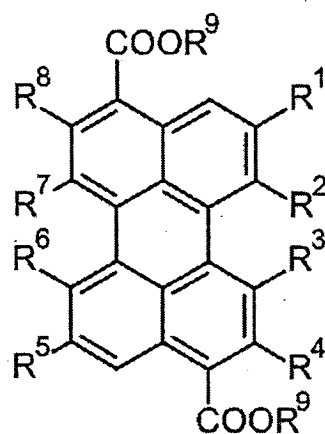
C_6 至 C_{14} 芳基係未經取代或帶有一或數個相同或不同 R^{Ar} 取代基，

其中 R^a 、 R^b 及 R^{Ar} 各者係如請求項1所定義；

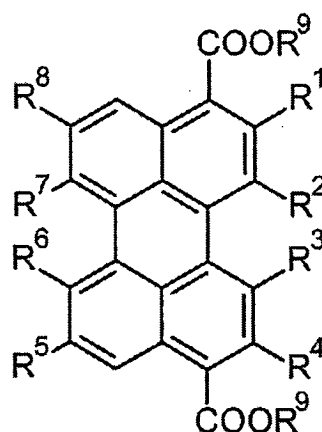
或其混合物，

可藉由包含以下步驟之方法獲得：

f) 鹵化式VIIIa及VIIIb之茈化合物之混合物



(VIIIa)



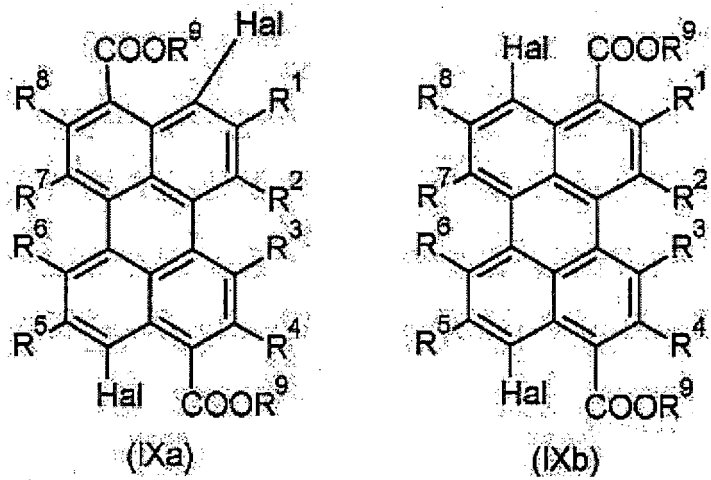
(VIIIb)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者係氫；且

R^9 係如上文定義

以獲得包括式IXa及IXb化合物之反應混合物



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各者係氫或選自氯及溴之鹵素，其中不為氫之 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 取代基全部為氯或者全部為溴；

Hal係選自氯及溴之鹵素，其中該等Hal取代基全部為氯或者全部為溴；且

R^9 係如上文定義；

g)使存在於步驟f)獲得之反應混合物中之式IXa及IXb化合物經過鹵素取代為氰基，及視情況部分取代為氫，以獲得至少一種式I-B之化合物或其混合物；及

h)視情況使存在於步驟g)獲得之反應混合物中之至少一種式I-B之化合物或其混合物經過至少一種分離及/或純化步驟。

11. 如請求項10之組合物，其中，在式I-B中，

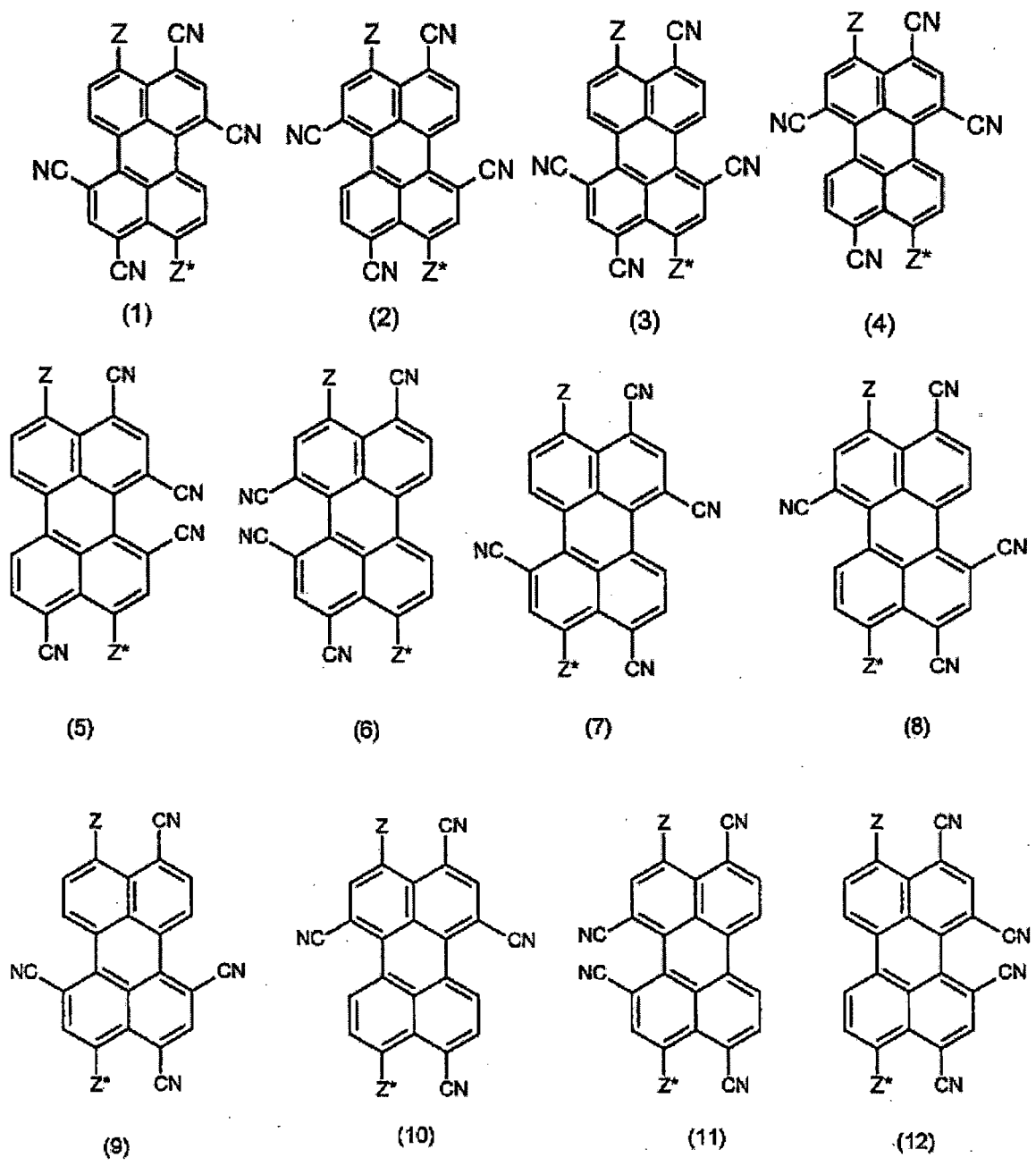
Z取代基之一係氰基及另一Z取代基係 C_1 至 C_6 烷氧基羰基；

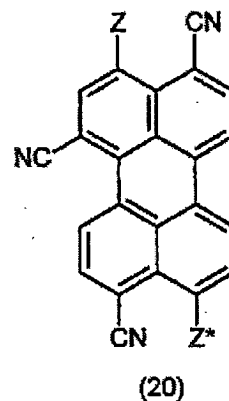
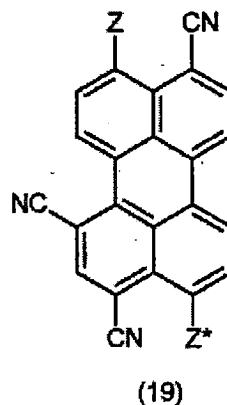
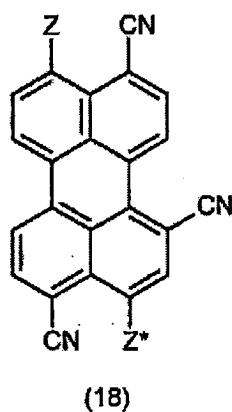
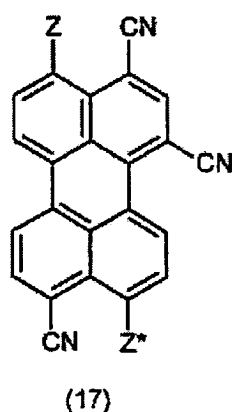
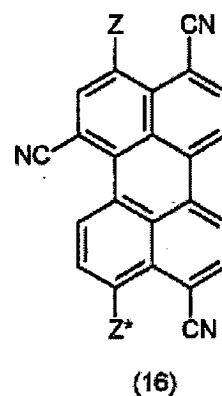
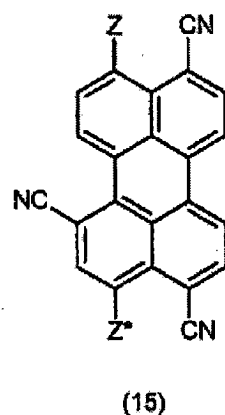
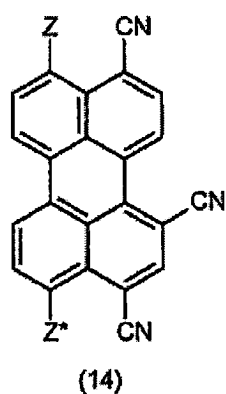
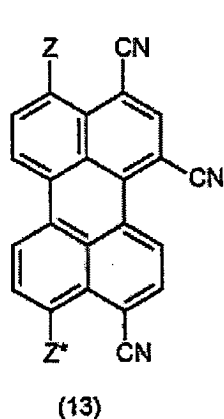
Z^* 取代基之一係氰基及另一 Z^* 取代基係 C_1 至 C_6 烷氧基羰基；

R^1 、 R^4 、 R^5 及 R^8 各者係氫；

R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基之一係氰基且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基各者係氫。

12. 一種如請求項1至6中任一項之式I之氰化之芘化合物及其混合物或如請求項7至11中任一項之組合物在色彩轉換器中之用途，用於光學標記、用於產品隱形標示、作為螢光染料、作為顏料、作為基於螢光轉換之顯示器中的螢光染料；用於視情況與太陽能電池結合之光收集塑膠部件；作為在電泳顯示器中之顏料染料；作為基於化學發光之應用中之螢光染料。
13. 如請求項12之用途，其係作為生物分子之螢光標記。
14. 一種色彩轉換器，包括(i)至少一種聚合物作為基質及(ii)至少一種如請求項1至6中任一項之式I氰化芘之化合物或其混合物或如請求項7至11中任一項之組合物作為螢光染料。
15. 如請求項14之色彩轉換器，其中組分(i)本質上由以下組成：聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚丁烯、聚乙二醇、聚矽氧、聚丙烯酸酯、環氧樹脂、聚乙烯醇、乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚苯乙烯丙烯腈(SAN)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丁酸乙烯酯(PVB)、聚氯乙烯(PVC)、聚醯胺、聚甲醛、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺或其混合物。
16. 如請求項15之色彩轉換器，其中組分(i)本質上由聚碳酸酯、聚苯乙烯或聚對苯二甲酸乙二酯之混合物組成。
17. 如請求項14至16中任一項之色彩轉換器，其中組分(ii)包括至少一種選自式(1)至(20)化合物之氰化之芘化合物





其中

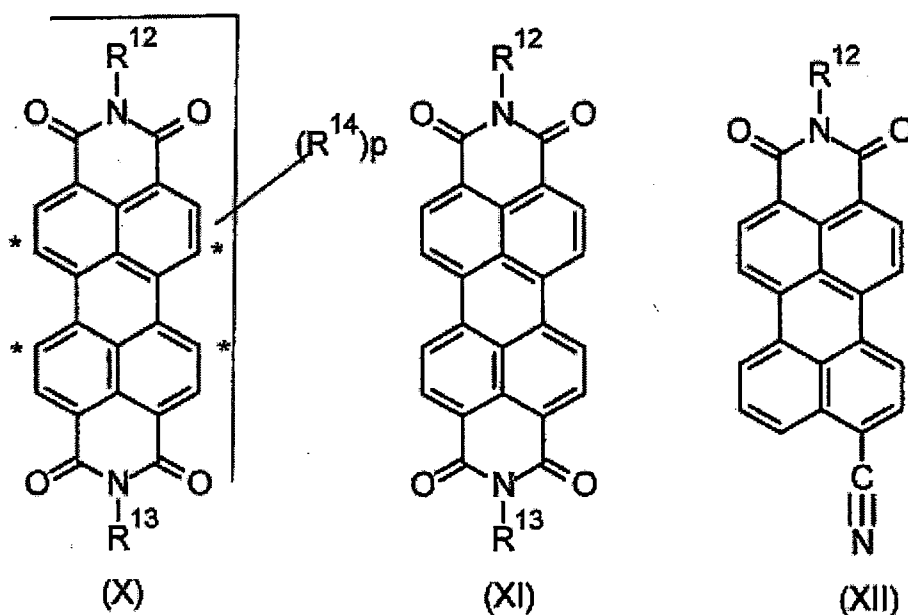
Z係選自C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基羰基、苯基、及帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基；且

Z*係選自C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基羰基、苯基、及帶有1、2或3個C₁至C₄烷基之苯基

及其混合物，

或包括至少一種選自化合物(1)至(20)之式I之氰化之芘化合物及其混合物的組合物。

18. 根據請求項14至16中任一項之色彩轉換器，包括至少另外一種選自式X、XI、XII化合物或混合物之有機螢光染料



其中

p係1至4，

R^{12} 、 R^{13} 各者獨立地係 C_1 至 C_{30} 烷基、 C_3 至 C_8 環烷基、 C_6 至 C_{14} 芳基、雜芳基、 C_6 至 C_{14} 芳基- C_1 至 C_{10} 伸烷基，其中在後三者基團中之芳香環係未經取代或由 C_1 至 C_{10} 烷基單或多取代，

R^{14} 係 C_1 至 C_{30} 烷氧基或未經取代或由 C_1 至 C_{10} 烷基單或多取代之 C_6 至 C_{14} 芳氧基，

其中 R^{14} 基團係位於一或數個由*表明之位置。

19. 如請求項18之色彩轉換器，其中該另外的有機螢光染料係選自
 N,N' -雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、 N,N' -雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、 N,N' -雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(2,6-二異丙基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、 N,N' -雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二(對-第三辛基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、 N,N' -雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二(對-第三辛基苯氧基)芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺、 N,N' -雙(2,6-二異丙基苯基)-1,7-二苯氧基芘-3,4;9,10-四

甲醯亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,6-二苯氧基芘-3,4;9,10-四甲醯亞胺及其混合物。

20. 如請求項14至16中任一項之色彩轉換器，包括作為另外的螢光著色劑之至少一種選自摻雜有稀土之鋁酸鹽、矽酸鹽、氮化物及石榴石之無機螢光著色劑。
21. 如請求項20之色彩轉換器，其中該無機螢光著色劑選自摻雜有鈾之釔鋁石榴石。
22. 一種如請求項14至21中任一項定義之色彩轉換器之用途，用於轉換由LED產生之光。
23. 一種照明裝置，包括至少一LED及至少一種如請求項14至21中任一項之色彩轉換器。