



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106414399 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201580024632.4

(22)申请日 2015.05.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106414399 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据

14167746.8 2014.05.09 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/060137 2015.05.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/169935 DE 2015.11.12

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 M·克内曼 G·瓦根布拉斯特

S·伊娃诺维茨 R·森德

G·麦特恩 G·韦伯

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51)Int.Cl.

C07C 255/52(2006.01)

C07C 255/57(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 102137902 A, 2011.07.27,

WO 2012094409 A2, 2012.07.12,

CN 103517964 A, 2014.01.15,

JP 特开平11273864 A, 1999.10.08,

审查员 范鑫鑫

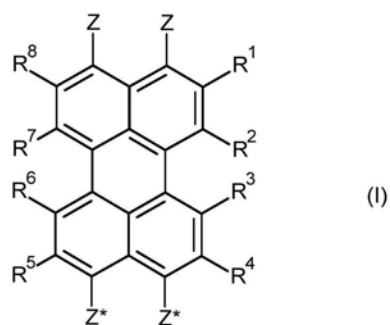
权利要求书12页 说明书34页

(54)发明名称

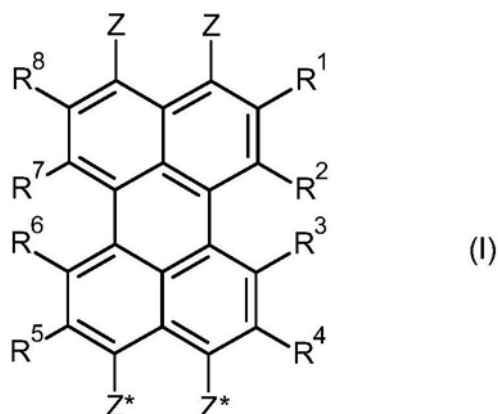
氰化茈系化合物

(57)摘要

本发明涉及一种式(I)的氰化茈系化合物及其混合物,其中Z取代基之一和Z*取代基之一是氰基,且另一Z取代基和另一Z*取代基各自独立地是CO₂R⁹、CONR¹⁰R¹¹、任选取代的烷基、烯基、炔基、环烷基或C₆-C₁₄芳基,其中R⁹、R¹⁰和R¹¹各自如权利要求中所定义。本发明进一步涉及一种包含式(I)的氰化茈系化合物或其混合物的组合物及其制备方法;涉及包含至少一种聚合物作为基体材料及至少一种氰化茈系化合物或其混合物或包含至少一种氰化茈系化合物或其混合物的组合物作为荧光染料的颜色转换器;涉及这些颜色转换器的用途以及包含至少一个LED和至少一个颜色转换器的照明装置。



1. 式I的氰化茈系化合物及其混合物:



其中

Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是 CO_2R^9 、 $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基,其中

$\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^a 取代基,

$\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^b 取代基,和

$\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^{Ar} 取代基;

Z^* 取代基之一是氰基,且另一 Z^* 取代基是 CO_2R^9 、 $\text{CONR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基,其中

$\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^a 取代基,

$\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^b 取代基,和

$\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^{Ar} 取代基;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地选自氢、氰基、溴和氯,

条件是 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 或 R^8 取代基中的1、2、3、4、5、6、7或8个是氰基;

其中

R^9 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基,其中

$\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^a 取代基,

$\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^b 取代基,和

$\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^{Ar} 取代基;

R^{10} 和 R^{11} 各自独立地是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基,其中

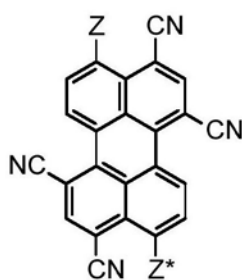
$\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^a 取代基,

$\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^b 取代基,和

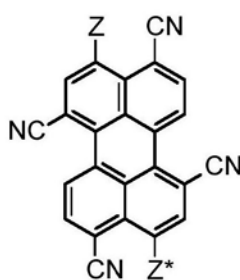
$\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^{Ar} 取代基;

各个 Z^a 独立地是卤素、羟基、 $\text{NR}^{10a}\text{R}^{11a}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤代烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷硫基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^{9a}$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{9a}$ 或 $\text{C}(\text{O})\text{NR}^{10a}\text{R}^{11a}$,其中

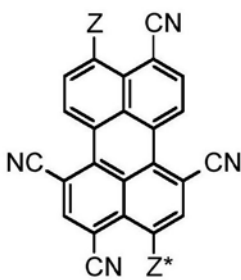
- C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^b取代基,和
C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^{Ar}取代基;
各个Z^b和各个Z^{Ar}独立地是卤素、羟基、NR^{10a}R^{11a}、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基、C₁-C₁₀卤代烷氧基、C₁-C₁₀烷硫基、C(=O)R^{9a};C(=O)OR^{9a}或C(O)NR^{10a}R^{11a};
各个R^a独立地是卤素、羟基、C₁-C₁₀烷氧基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基;
各个R^b独立地是卤素、羟基、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基、C₁-C₁₀卤代烷氧基、C₁-C₁₀烷硫基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基;
各个R^{Ar}独立地是卤素、羟基、C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀烷氧基、C₁-C₁₀卤代烷氧基、C₁-C₁₀烷硫基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基;
R^{9a}是氢、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基;和
R^{10a}、R^{11a}各自独立地是氢、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基。
2. 根据权利要求1的式I的氰化茱系化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷或R⁸取代基中的1、2、3或4个是氰基。
3. 根据权利要求1的式I的氰化茱系化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷或R⁸取代基都不是溴或氯。
4. 根据权利要求2的式I的氰化茱系化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷或R⁸取代基都不是溴或氯。
5. 根据权利要求1的式I的氰化茱系化合物及其混合物,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷或R⁸取代基中的一个或二个是氰基且其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷或R⁸取代基是氢。
6. 根据权利要求1-5中任一项的式I的氰化茱系化合物及其混合物,其中Z取代基之一和Z*取代基之一独立地选自C₁-C₁₀烷基、CO₂R⁹、苯基-C₁-C₁₀烷基和苯基,其中苯基和苯基-C₁-C₁₀烷基的苯基结构部分是未被取代的或带有一个或多个选自C₁-C₆烷基的取代基。
7. 根据权利要求1的式I的氰化茱系化合物,选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物以及它们的混合物:



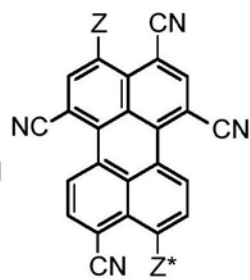
(1)



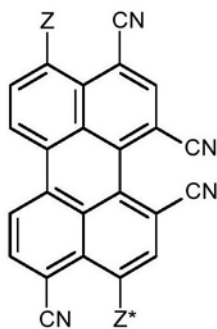
(2)



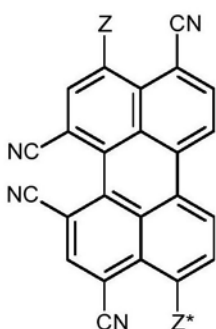
(3)



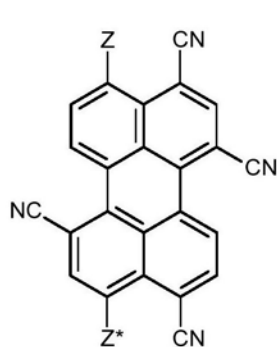
(4)



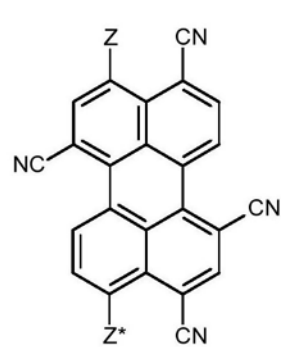
(5)



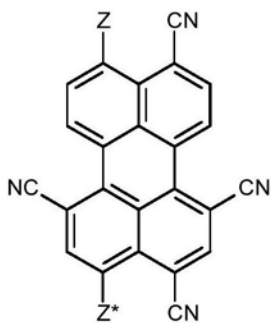
(6)



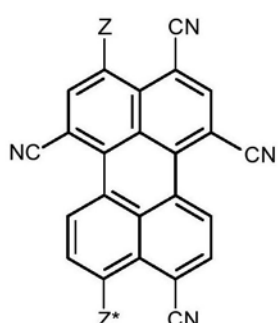
(7)



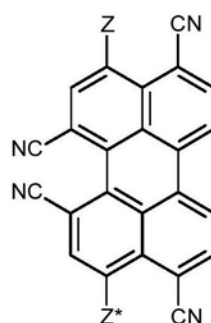
(8)



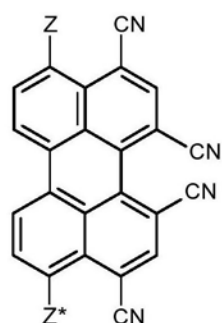
(9)



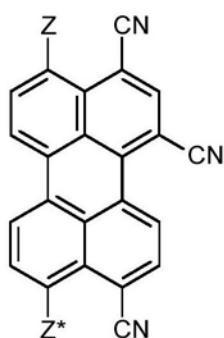
(10)



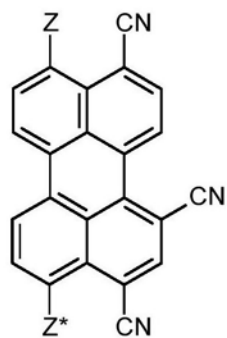
(11)



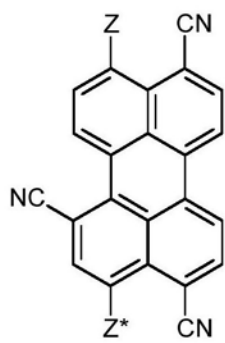
(12)



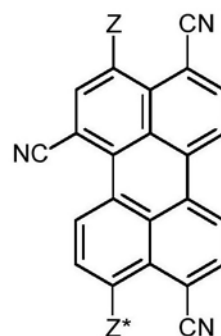
(13)



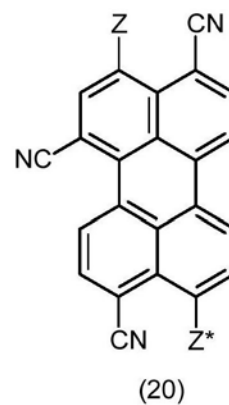
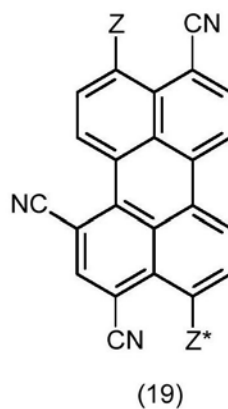
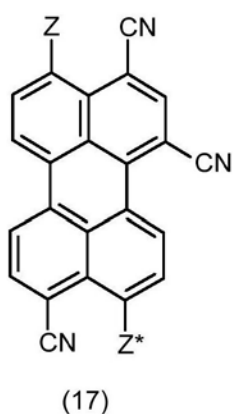
(14)



(15)



(16)



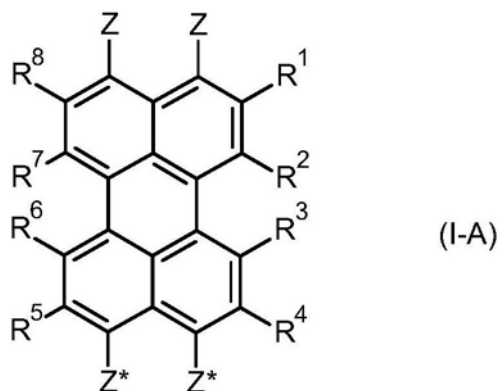
其中

Z选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基、苯基、和带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基；且

Z*选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基、苯基、和带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基。

8. 一种组合物，其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项的式I的氰化蒽系化合物或其混合物。

9. 根据权利要求8的组合物，其包含可通过如下所述方法获得的至少一种式I-A的氰化蒽系化合物或其混合物：



其中

Z取代基之一是氰基，且另一Z取代基是C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基，其中

C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基，其中Z^a如权利要求1中所定义，

C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基，其中Z^b如权利要求1中所定义；和

C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基，其中Z^{Ar}如权利要求1中所定义；

Z*取代基之一是氰基，且另一Z*取代基是C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基，其中

C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基，其中Z^a如权利要求1中所定义，

C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基，其中Z^b如权利要求

求1中所定义；和

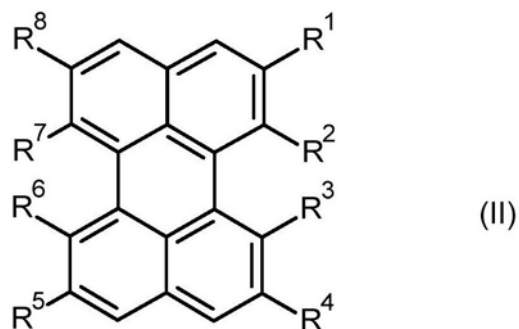
C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基，其中Z^{Ar}如权利要求1中所定义；

R¹、R⁴、R⁵和R⁸各自是氢；

R²、R³、R⁶或R⁷取代基中的二个是氢；且其他R²、R³、R⁶或R⁷取代基是氰基，

所述方法包括：

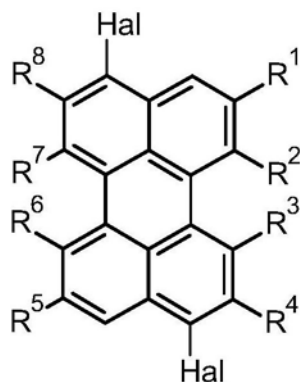
a) 将式II的花卤化



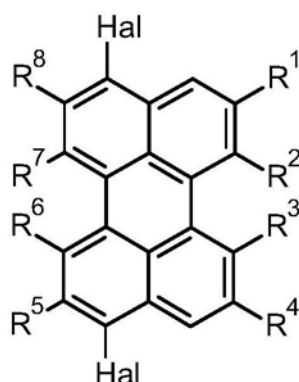
其中

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自是氢，

获得式IIIa的3,9-二卤代花与式IIIb的3,10-二卤代花的混合物



(IIIa)



(IIIb)

其中

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自是氢；且

Hal各自均是氯或溴；

b) 在步骤a) 获得的式IIIa和IIIb化合物的混合物与式IV的有机金属化合物，以及任选地与式V的有机金属化合物反应

Z-Met (IV)

Z*-Met (V)

其中

Z选自C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基和C₆-C₁₄芳基，其中C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基，

C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基，和

C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基；

Z^* 选自 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基、 C_3 - C_{12} 环烷基和 C_6 - C_{14} 芳基,其中 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{18} 烯基、 C_2 - C_{18} 炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^a 取代基,

C_3 - C_{12} 环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^b 取代基,和

C_6 - C_{14} 芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 Z^{Ar} 取代基;

其中 Z^* 也可如对 Z 所定义;

Met是 $B(OH)_2$ 、 $B(OR')(OR'')$ 、 $Zn-Hal$ 或 $Sn(R^*)_3$,

其中

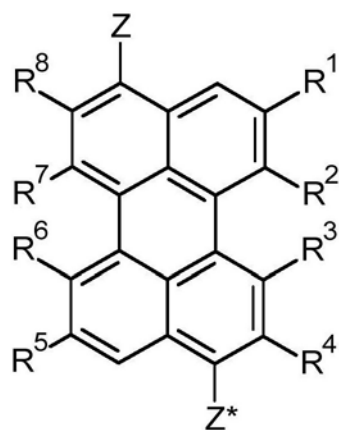
R' 和 R'' 各自独立地是氢、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或杂芳基或

R' 和 R'' 一起是 C_2 - C_4 亚烷基,其任选带有1、2、3、4、5、6、7或8个选自 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基和杂芳基的取代基;

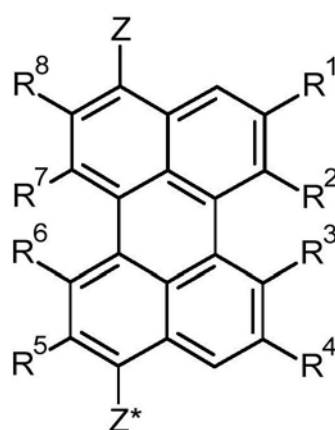
Hal 是氯或溴;且

R^* 是 C_1 - C_8 烷基或苯基;

获得式VIa和VIb化合物的混合物



(VIa)



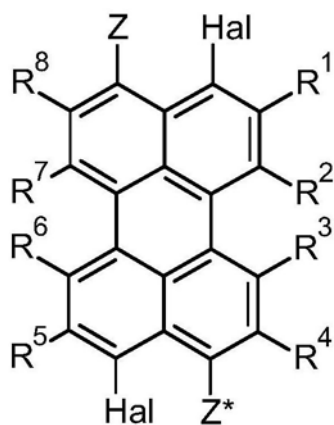
(VIb)

其中

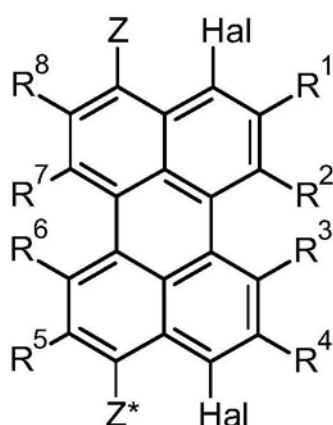
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自是氢;且

Z 和 Z^* 各自如对式IV和式V所定义;

c) 将在步骤b)获得的式VIa和VIb化合物的混合物卤化,获得包含式VIIa和VIIb化合物的反应混合物



(VIIa)



(VIIb)

其中

Z和Z*各自如式IV和式V所定义，

Hal是选自氯和溴的卤素，其中所述Hal取代基全部为氯或者全部为溴；

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自是氢或选自氯和溴的卤素，其中不为氢的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基全部为氯或者全部为溴；

d) 将在步骤c) 获得的反应混合物中存在的式VIIa和VIIb化合物进行卤素替代，替代为氰基以及任选地部分替代为氢，获得至少一种式I-A化合物或其混合物；和

e) 任选对在步骤d) 获得的反应混合物中存在的至少一种式I-A化合物或其混合物进行至少一个分离和/或纯化步骤。

10. 根据权利要求9的组合物，其中，在式I-A中，

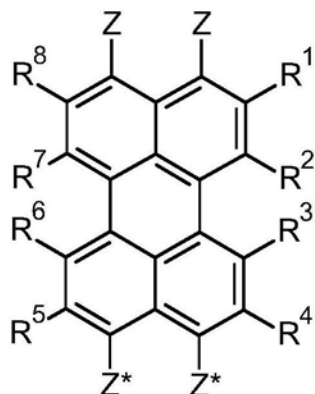
Z取代基之一是氰基，且另一Z取代基是C₁-C₆烷基、苯基、或带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基；

Z*取代基之一是氰基，且另一Z*取代基是C₁-C₆烷基、苯基、或带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基；

R¹、R⁴、R⁵和R⁸各自是氢；

R²、R³、R⁶或R⁷取代基中的二个是氰基，且其他R²、R³、R⁶或R⁷取代基是氢。

11. 根据权利要求8的组合物，包含可通过如下所述方法获得的至少一种式I-B的氰化茚系化合物或其混合物：



(I-B)

其中

Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是COOR⁹;
 Z*取代基之一是氰基,且另一Z*取代基是COOR⁹;
 R¹、R⁴、R⁵和R⁸各自是氢;
 R²、R³、R⁶或R⁷取代基之一是氰基,且其他R²、R³、R⁶或R⁷取代基是氢;且
 R⁹是氢、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基,其中
 C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^a取代基,

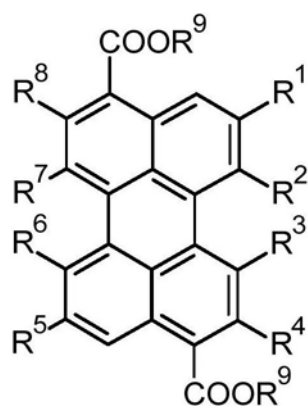
C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^b取代基,和

C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^{Ar}取代基,

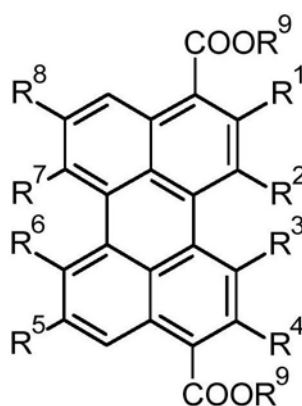
其中R^a、R^b和R^{Ar}各自如权利要求1中所定义,

所述方法包括:

f) 将式VIIIa和VIIIb的花系化合物的混合物卤化



(VIIIa)



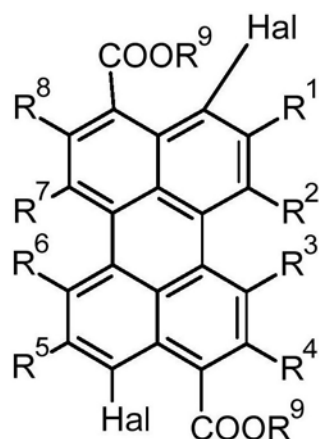
(VIIIb)

其中

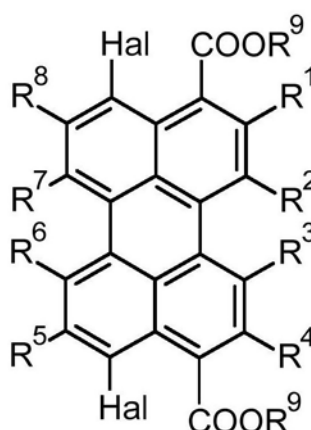
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自是氢;且

R⁹如对式I-B所定义,

获得包含式IXa和IXb化合物的反应混合物



(IXa)



(IXb)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自是氢或选自氯和溴的卤素,其中不为氢的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基全部为氯或者全部为溴;

Ha1是选自氯和溴的卤素,其中所述Ha1取代基全部为氯或者全部为溴;且

R^9 如对式I-B所定义;

g) 将步骤f)获得的反应混合物中存在的式IXa和IXb化合物进行卤素替代,替代为氰基以及任选地部分替代为氢,获得至少一种式I-B化合物或其混合物;和

h) 任选对步骤g)获得的反应混合物中存在的至少一种式I-B化合物或其混合物进行至少一个分离和/或纯化步骤。

12. 根据权利要求11的组合物,其中,在式I-B中,

Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是 C_1 - C_6 烷氧基羰基;

Z^* 取代基之一是氰基,且另一 Z^* 取代基是 C_1 - C_6 烷氧基羰基;

R^1 、 R^4 、 R^5 和 R^8 各自是氢;

R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基之一是氰基,且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基各自是氢。

13. 根据权利要求1至7中任一项的式I的氰化茈系化合物及其混合物或根据权利要求8至12中任一项的组组合物的用途,用在色彩转换器中、用于光学标记、用于产品隐形标示、作为荧光染料、作为颜料、作为基于荧光转换的显示器中的荧光染料;用于任选与太阳能电池组合的光收集塑料部件中;作为在电泳显示器中的颜料染料;作为基于化学发光的应用中的荧光染料。

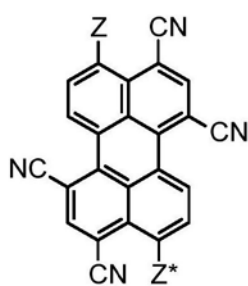
14. 根据权利要求13的用途,所述用途为生物分子的荧光标记。

15. 一种色彩转换器,包含(i)至少一种聚合物作为基体和(ii)至少一种根据权利要求1至7中任一项的式I的氰化茈系化合物或其混合物或根据权利要求8至12中任一项的组合物作为荧光染料。

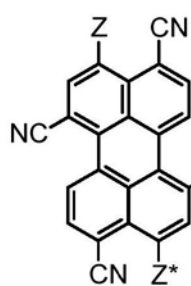
16. 根据权利要求15的色彩转换器,其中组分(i)主要由聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚丁烯、聚乙二醇、聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚乙烯醇、乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚苯乙烯丙烯腈(SAN)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丁酸乙烯酯(PVB)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺、聚甲醛、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或其混合物组成。

17. 根据权利要求16的色彩转换器,其中组分(i)由聚碳酸酯、聚苯乙烯或聚对苯二甲酸乙二酯组成。

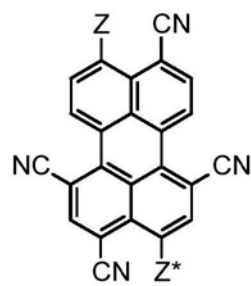
18. 根据权利要求15的色彩转换器,其中组分(ii)包含至少一种选自式(1)至(20)化合物的氰化茈系化合物以及它们的混合物:



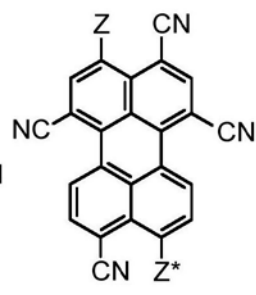
(1)



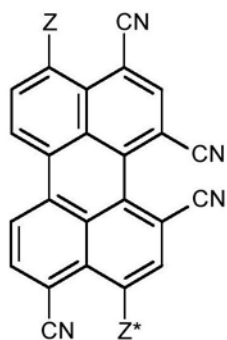
(2)



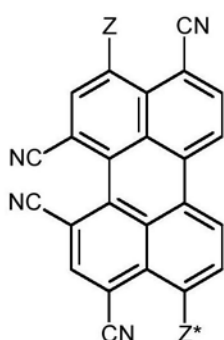
(3)



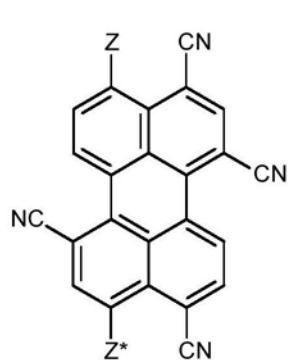
(4)



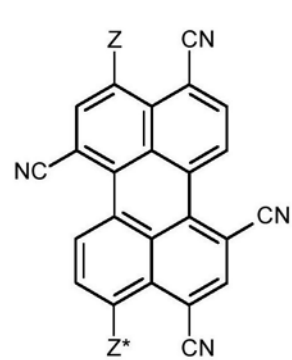
(5)



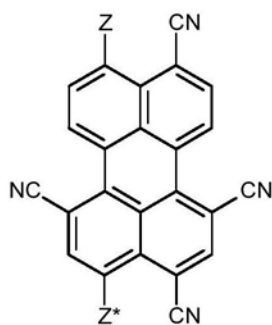
(6)



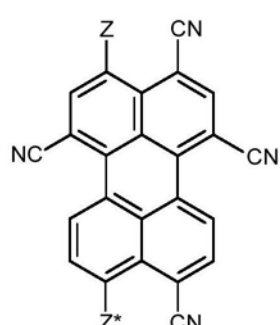
(7)



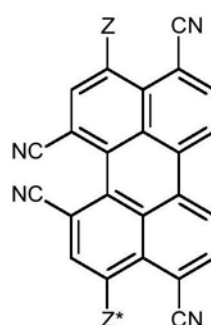
(8)



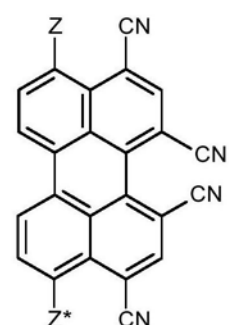
(9)



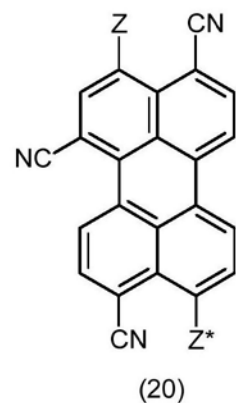
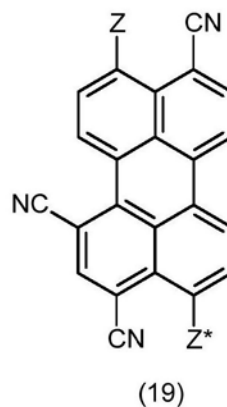
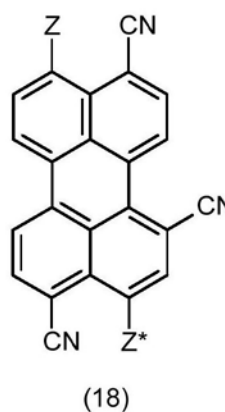
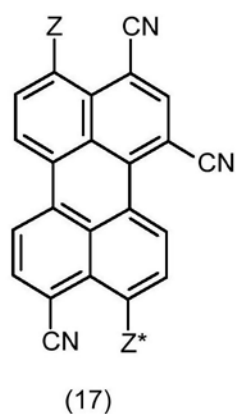
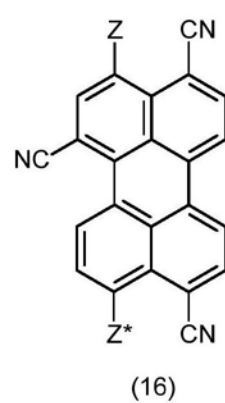
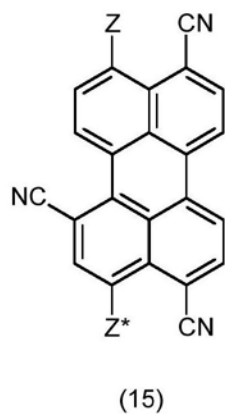
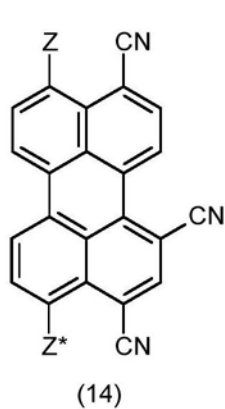
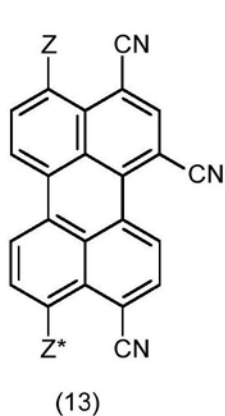
(10)



(11)



(12)



其中

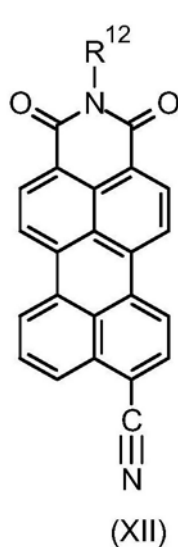
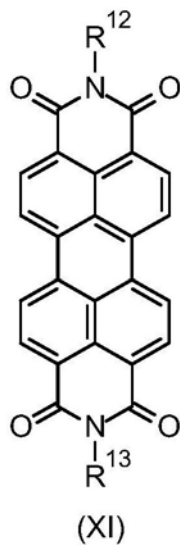
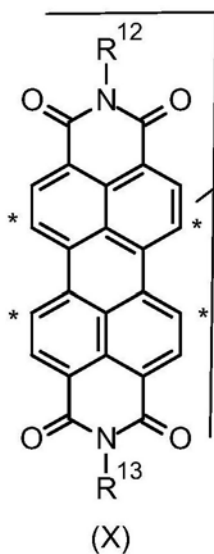
Z选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基、苯基、和带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基；且

Z*选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基、苯基、和带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基，

或组分(ii)包含

包含至少一种选自化合物(1)至(20)的式I的氰化芘系化合物及其混合物的组合物。

19. 根据权利要求15至18中任一项的色彩转换器，包含至少一种选自式X、XI和XII化合物或混合物的另外的有机荧光染料：



其中

p是1至4,

R^{12} 、 R^{13} 各自独立地是 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基、杂芳基、 C_6 - C_{14} 芳基- C_1 - C_{10} 亚烷基,其中在后三种基团中的芳环是未被取代的或被 C_1 - C_{10} 烷基单或多取代的,

R^{14} 是 C_1 - C_{30} 烷氧基或未被取代或被 C_1 - C_{10} 烷基单或多取代的 C_6 - C_{14} 芳氧基,

其中 R^{14} 基团在一个或多个由*指示的位置。

20. 根据权利要求19的色彩转换器,其中所述另外的有机荧光染料选自N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(对-叔辛基苯氧基)蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(对-叔辛基苯氧基)蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二苯氧基蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二苯氧基蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺及其混合物。

21. 根据权利要求15至18中任一项的色彩转换器,包含至少一种选自稀土掺杂的铝酸盐、硅酸盐、氮化物和石榴石的无机荧光着色剂作为另外的荧光着色剂。

22. 根据权利要求21的色彩转换器,其中石榴石是铈掺杂的钇铝石榴石。

23. 如权利要求15至22中任一项中所定义的色彩转换器的用途,用于转换由LED产生的光。

24. 一种照明装置,包含至少一个LED和至少一个根据权利要求15至22中任一项的色彩转换器。

氰化茈系化合物

[0001] 本发明涉及一种新的氰化茈系化合物及其混合物、包含至少一种氰化茈系化合物或其混合物的组合物、及其制备方法。本发明进一步涉及包含至少一种聚合物作为基体材料及至少一种氰化茈系化合物或其混合物或包含至少一种氰化茈系化合物或其混合物的组合物作为荧光染料的颜色转换器、这些颜色转换器的用途以及包含至少一个LED以及至少一个颜色转换器的照明装置。

[0002] 由于其低能量消耗,LED(发光二极管,LED)日渐用作例如在办公场所及住宅的一般照明的光源、或建筑照明、信息标志、小型电器、及汽车与航空器工业。光发射是基于在半导体向前方向推动的pn结的结区中电子空穴对(激子)的复合。此半导体带隙的大小决定了发射光的近似波长。为产生特殊色彩,可组合具有不同带隙的LED来形成多LED。

[0003] 或者,辐射转换发光体(也称为无机发光材料、或荧光着色剂或荧光染料)也可与LED组合。在本文中,由LED发射的辐射部分地被辐射转换发光体吸收,其因此引发光致发光。产生的LED光色彩由透射的LED光的比例及辐射转换发光体的发射光谱形成。在一个方法中,出于此目的,将包含辐射转换发光体的聚合物材料直接施用于LED光源(LED芯片)。所述聚合物材料经常以例如液滴形式或以半球形式施用于LED芯片,因此特殊的光学效应有助于光发射。聚合物基体中的辐射转换发光体直接地无任何中间空间地施用于LED芯片的这种类型装置也称为“芯片上的无机发光材料”。在“芯片上的无机发光材料”LED中,使用的辐射转换发光体一般是无机材料。在“芯片上的无机发光材料”LED中,聚合物材料和辐射转换发光体受到相对高的热应力和辐射应力。出于此原因,有机辐射转换发光体迄今尚不适用于“芯片上的无机发光材料”LED。

[0004] 在另一方法中,通常包含聚合物层和辐射转换发光体的颜色转换器(也称为“转换器”或“光转换器”)与LED芯片有一定距离。此类型装置称为“远程无机发光材料”。

[0005] 在一次光源、LED、和颜色转换器之间的空间距离将由热和辐射产生的应力降低至有机荧光染料也可用作辐射转换发光体的程度。此外,根据“远程无机发光材料”概念的LED与根据“在芯片上的无机发光材料”概念的那些相比更具有能量效率。在这些转换器中使用有机荧光染料提供各种优点。首先,使用荧光染料时光的色调具有良好可调性。其次,不需要包含稀土的材料,而稀土必须通过采矿和以昂贵且不便捷的方式获得并且仅以有限程度得到。

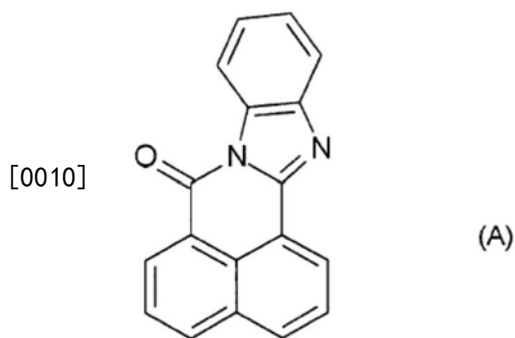
[0006] 发白光LED是用于众多应用领域作为照明光源或作为全彩显示器的背光。可使用LED以各种方式产生白光。发射白光的基础一直是迭加(混合)各种色彩。在称为多LED的类型中,例如,将发射不同色彩光的三个发光二极管(一般是一个蓝、一个绿和一个红),或将发射互补色光的两个发光二极管(一个蓝和一个黄)组合于外壳中。由于各种发光二极管的不同亮度和操作条件,多LED技术上复杂并因此昂贵。此外,所述多LED的组件小型化严重受限。

[0007] 也可通过将至少一个辐射转换器应用于优选地发射具有400至500nm波长蓝光的LED来产生白光。使用的辐射转换发光体通常是铈掺杂的钇铝石榴石(在下文中也称为Ce:YAG)。Ce是呈现在约560nm具有最大值的宽发射带的发光体。根据辐射转换器的密集度,部

分由LED发射的蓝光被吸收且转换为大部分是黄色的发光,因此透射的蓝光与发射的黄光混合产生白光。所述LED的白色色调或色温因此取决于所述Ce:YAG辐射转换器的层厚度以及确切组合。基于发蓝光LED与Ce:YAG的LED易于制备。对于其中演色性(color rendering)和色调不太重要的简单应用而言,基于发蓝光Ce:YAG LED的LED具有良好适用性。由于在光谱中缺乏红色分量,蓝光部分主导发射的光。因此,基于发蓝光LED和YAG作为唯一辐射转换发光体的LED不适用于众多应用。对于其中期望高品质演色性的应用而言,所述LED在波长范围460至580nm的光辐射是不足够的。另外的缺点是使用包含稀土的材料,如Ce:YAG,原因上文所解释。

[0008] 应理解,演色性指数(CRI)意指给出就多达14种所列举参考色彩的演色性(CIE 1974)的品质而言与理想光源(Planckian辐射器)相比的光源评价的光度参数。CRI值的大小可在0与100之间,描述了光源能够显现不同色彩的参考色彩的程度。首批市售白光LED具有70至80的演色性。阳光具有多达100的CRI。

[0009] WO 2012/168395描述了包含至少一种聚合物和至少一种有机荧光染料的颜色转换器,其中所述有机荧光染料包含至少一个式(A)的结构单元



[0011] 其中所述结构单元可被相同或不同取代基单或多取代且其中在所示的苯并咪唑结构六元环中的一个或多个CH基团可被氮替代。在此文中并未描述氰化的荧光染料。

[0012] 未公开的EP 13179303.6描述了氰化的萘苯并咪唑化合物及其混合物、其在色彩转换器中的用途、所述色彩转换器的用途以及包含至少一个LED和至少一个色彩转换器的照明装置。

[0013] 一些由先前技术已知的有机荧光染料就其对400至500nm波长范围内蓝光的耐光性和/或聚合物基体中的荧光量子产率而言并未令人满意。

[0014] 本发明的目的是提供新的有机荧光染料。所述荧光染料应具有至少一种如下性能:

[0015] -高耐光性,

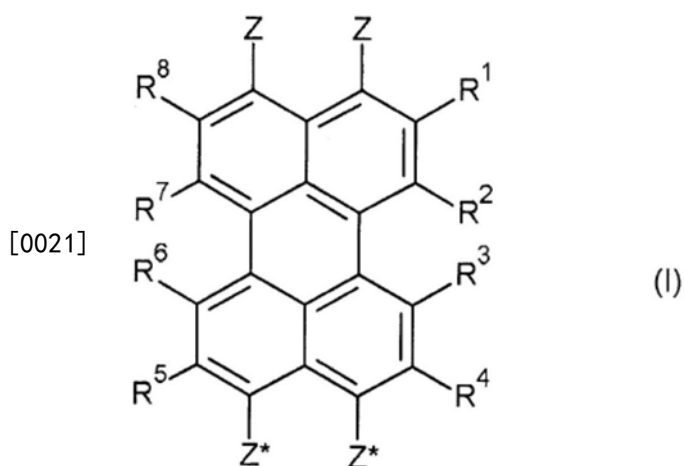
[0016] -在聚合物基体中的高荧光量子产率,

[0017] -与LED制备操作的高兼容性,

[0018] -替代稀土掺杂的YAG(尤其是Ce:YAG)用作辐射转换发光体,以及

[0019] -与另外的发红色光荧光染料组合改进光源的演色性指数。

[0020] 所述目的意外地由如下描述的式I的氰化花系化合物及其混合物实现:



[0022] 其中

[0023] Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是CO₂R⁹、CONR¹⁰R¹¹、C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基,其中

[0024] C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基,

[0025] C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基,和

[0026] C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基;

[0027] Z*取代基之一是氰基,且另一Z*取代基是CO₂R⁹、CONR¹⁰R¹¹、C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基,其中

[0028] C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基,

[0029] C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基,和

[0030] C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基;R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自独立地选自氢、氰基、溴和氯,

[0031] 条件是R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷或R⁸取代基中的1、2、3、4、5、6、7或8个是氰基;

[0032] 其中

[0033] R⁹是氢、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基,其中

[0034] C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^a取代基,C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^b取代基,以及C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^{Ar}取代基;

[0035] R¹⁰和R¹¹各自独立地是氢、C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基,其中

[0036] C₁-C₁₀烷基、C₂-C₁₀烯基、C₂-C₁₀炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^a取代基,C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^b取代基,以及C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^{Ar}取代基;

[0037] 各个Z^a独立地是卤素、羟基、NR^{10a}R^{11a}、C₁-C₁₀烷氧基、C₁-C₁₀卤代烷氧基、C₁-C₁₀烷硫基、C₃-C₁₂环烷基、C₆-C₁₄芳基、C(=O)R^{9a}、C(=O)OR^{9a}或C(O)NR^{10a}R^{11a},其中

[0038] C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^b取代基,和

[0039] C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的R^{Ar}取代基;

[0040] 各个 Z^b 和各个 Z^{Ar} 独立地是卤素、羟基、 $NR^{10a}R^{11a}$ 、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_1-C_{10} 卤代烷氧基、 C_1-C_{10} 烷硫基、 $C(=O)R^{9a}$ 、 $C(=O)OR^{9a}$ 或 $C(O)NR^{10a}R^{11a}$;

[0041] 各个 R^a 独立地是卤素、羟基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_3-C_{12} 环烷基或 C_6-C_{14} 芳基;

[0042] 各个 R^b 独立地是卤素、羟基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_1-C_{10} 卤代烷氧基、 C_1-C_{10} 烷硫基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{12} 环烷基或 C_6-C_{14} 芳基;

[0043] 各个 R^{Ar} 独立地是卤素、羟基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、 C_1-C_{10} 卤代烷氧基、 C_1-C_{10} 烷硫基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{12} 环烷基或 C_6-C_{14} 芳基;

[0044] R^{9a} 是氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{12} 环烷基或 C_6-C_{14} 芳基;以及

[0045] R^{10a} 、 R^{11a} 各自独立地是氢、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{12} 环烷基或 C_6-C_{14} 芳基。

[0046] 本发明还提供了一种包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物或其混合物的组合物及其制备方法。

[0047] 本发明还提供了如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物的用途,用在色彩转换器中、用于光学标记、用于产品隐形标示、作为荧光染料(优选地作为生物分子的荧光标记)、作为颜料、作为在基于荧光转换的显示器中的荧光染料;用于任选与太阳能电池组合的光收集塑料部件中;作为在电泳显示器中的颜料染料;作为在基于化学发光的应用中的荧光染料。

[0048] 本发明进一步提供了一种色彩转换器,其包含至少一种聚合物作为基体和至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物或其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物作为荧光染料。

[0049] 本发明进一步提供了色彩转换器的用途,用于转换LED产生的光。

[0050] 本发明进一步提供了一种包含至少一个LED和至少一个如上文定义的色彩转换器的照明装置。

[0051] 出乎意料地,本发明的式I的氰化茈系化合物及其混合物是光稳定的并可有利地用于蓝光LED的色彩转换器中。此外,本发明的式I的氰化茈系化合物及其混合物在聚合物基体中具有高荧光量子产率。它们具有与LED制备方法的高兼容性。本发明的式I的氰化茈系化合物及其混合物适于与发红色光荧光染料组合来制备具有高于90的CRI的光源,特别是适用于发蓝光LED中的色彩转换器。出乎意料地,所述新的荧光染料还适用作Ce:YAG的替代辐射转换发光体,因此可获得不包含任何稀土作为发光体的白光LED。

[0052] 在上面结构式说明的变量的定义使用集合术语,这些术语一般是各取代基的代表。定义 C_n-C_m 给出在每种情况下在相应取代基或取代基结构部分中可能的碳原子数:

[0053] 卤素:氟、氯、溴或碘。

[0054] 在烷氧基和烷硫基中的烷基和烷基结构部分:饱和直链或支化烃基,其具有1至30个碳原子(C_1-C_{30} 烷基),通常1至20个碳原子(C_1-C_{20} 烷基),尤其是1至10个碳原子(C_1-C_{10} 烷基),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

和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。

[0055] 卤代烷基和在卤代烷氧基中的全部卤代烷基结构部分：直链或支化烷基，其具有1至30，通常1至20，尤其是1至10个碳原子(如上文所述)，其中在这些基团中一些或全部氢原子可被如上文所述的卤素原子替代。

[0056] 术语“亚烷基”原则上包括具有1至10个碳原子的直链或支化基团，如亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、亚丙-1,2-基、亚丙-1,3-基、亚丁-1,2-基、亚丁-1,3-基、亚丁-1,4-基、2-甲基亚丙-1,3-基、亚戊-1,2-基、亚戊-1,3-基、亚戊-1,4-基、亚戊-1,5-基、亚戊-2,3-基、亚戊-2,4-基、1-甲基亚丁-1,4-基、2-甲基亚丁-1,4-基、亚己-1,3-基、亚己-2,4-基、亚己-1,4-基、亚己-1,5-基、亚己-1,6-基等等。

[0057] 烯基：具有2至10个碳原子(C₂-C₁₀烯基)，例如2至10或3至10个碳原子和在任意位置的一个双键的单不饱和直链或支化烃基，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。

[0058] 炔基：具有2至10个碳原子(C₂-C₁₀炔基)，例如2至10或3至10个碳原子和在任意位置的三键的直链或支化烃基，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。

[0059] 环烷基：具有3至12个碳环成员的单环、双环或三环饱和烃基，例如单环C₃-C₈环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基，双环C₇-C₁₂环烷基如双环[2.2.1]庚-1-基、双环[2.2.1]庚-2-基、双环[2.2.1]庚-7-基、双环[2.2.2]辛-1-基、双环[2.2.2]辛-2-基和双环[3.3.0]辛基，以及三环C₁₀-C₁₂环烷基如三环[3.3.1.1^{3,7}]癸基。

[0060] 芳基：具有6至14，更优选地6至10个碳原子且不含任何环杂原子的单、双或三核(单环、双环或三环)芳烃基。芳基的实例尤其是苯基、萘基、茚基、芴基、蒽基、菲基，特别是苯基或萘基。

[0061] C₆-C₁₄芳基-C₁-C₁₀亚烷基：经由如上文定义的C₁-C₁₀亚烷基键合至骨架的如上文定义的C₆-C₁₄芳基。其实例是苯基-C₁-C₁₀亚烷基(苯基-C₁-C₁₀烷基)和萘基-C₁-C₁₀亚烷基(萘基-C₁-C₁₀烷基)，特别是苯基-C₁-C₄烷基如苄基或2-苯乙基。

[0062] C₆-C₁₄芳氧基：经由氧原子(-O-)键合至骨架的如上文定义的C₆-C₁₄芳基。优选苯氧基和萘氧基。

[0063] 杂芳基：具有5至14个环成员的单、双或三核(单环、双环或三环)芳环体系，其包含作为环成员的碳原子，以及作为环成员的通常1、2、3或4个选自氧、硫和氮的杂原子，如：

[0064] -包含一、二、三或四个选自氧、氮和硫的杂原子的五或六员杂芳环：例如包含一至三个氮原子或一或二个氮原子和/或一个硫或氧原子作为环成员的C键合5员杂芳基，如2-呋喃基、3-呋喃基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-吡咯基、3-吡咯基、3-异噁唑基、4-异噁唑基、5-异噁唑基、3-异噻唑基、4-异噻唑基、5-异噻唑基、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-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-基和1,3,4-三唑-2-基；包含一至三个氮原子作为环成员的氮键合5员杂芳基，如吡咯-1-基、吡唑-1-基、咪唑-1-基、1,2,3-三唑-1-基和1,2,4-三唑-1-基；包含一至三个氮原子作为环成员的6员杂芳基，如吡啶-2-基、吡啶-3-基、

吡啶-4-基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、2-吡嗪基、1,3,5-三嗪-2-基和1,2,4-三嗪-3-基；

[0065] -包含一、二、三或四，优选地一、二或三个选自氧、氮和硫的杂原子的苯并稠合五或六员芳杂环：例如如上文定义的五或六员芳杂环，其可包含碳原子以及一至四个氮原子或一至三个氮原子和一个硫或氧原子作为环成员，且其中二个相邻碳环成员或一个氮和一个相邻碳环成员可由丁-1,3-二烯-1,4-二基桥接，如吡啶基、吡嗪基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、异苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、咪唑基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹噁啉基、噌啉基、酞嗪基、嘌呤基、吡啶基、菲啶基、吩嗪基和1,7-菲啉基。

[0066] 在本发明上下文中，“蓝光LED”应被理解为意指发射在400至500nm，优选在420至480nm，尤其是在440至460nm波长范围的光的LED。合适的半导体材料是碳化硅、硒化锌和诸如氮化铝(AlN)、氮化镓(GaN)、氮化铟(InN)和氮化铟镓(InGaIn)的氮化物。在本发明上下文中，“白光LED”应被理解为意指产生白光的LED。白光LED的实例是多LED或与至少一个辐射转换发光体组合的蓝光LED。

[0067] 在本发明上下文中，“色彩转换器”应被理解为意指能吸收特定波长的光并将其转换为其他波长的光的所有物理装置。色彩转换器是例如照明装置，尤其是采用LED或OLED作为光源的照明装置的一部分、或荧光转换太阳能电池的一部分。

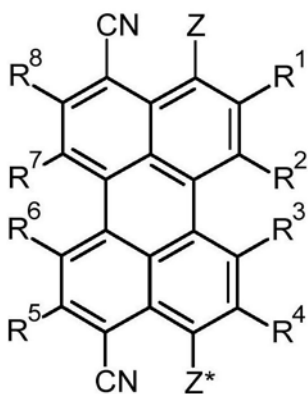
[0068] 在本发明上下文中词语“主要”涵盖了“完全”、“总体”和“所有”等词。该表述涵盖90%或更多的比例，如95%或更多，特别是99%或100%。

[0069] 与在式I的花系化合物中的Z、Z*、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基(基团)的优选实施方案相关的细节独立地适用于各取代基，以及同样适用于彼此组合的取代基。

[0070] 与Z、Z*、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基的优选实施方案相关的细节额外适用于式I的花系化合物，以及也适用于其在色彩转换器和照明装置中的用途。

[0071] 在本发明的式I的花系化合物及其混合物中，Z取代基之一和Z*取代基之一是氰基，且另一Z取代基和另一Z*取代基在各个情况下与氰基不同。本发明既包括单独的式I的化合物也包括其混合物。

[0072] 本发明尤其包含单独的下列式I-a和I-b的化合物和式I-c和I-d的化合物以及它们的混合物：

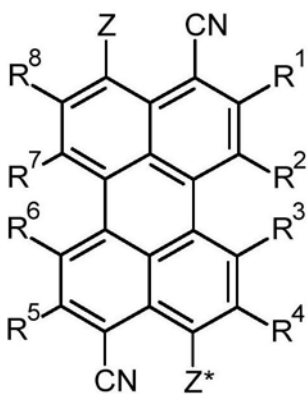


(I-a)

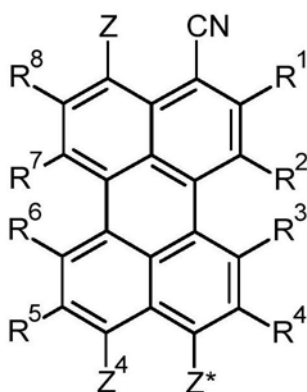


(I-b)

[0073]



(I-c)



(I-d)

[0074] 其中

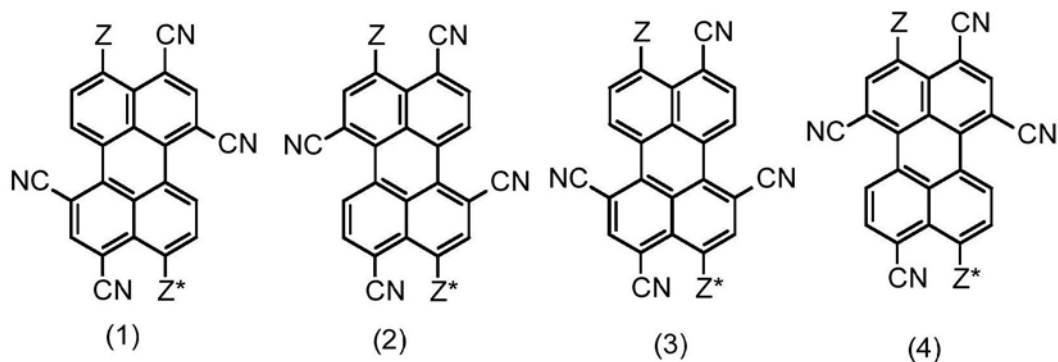
[0075] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、Z和Z*各自如上文定义。[0076] 更特别地,在式I-a、I-b、I-c和I-d化合物中,不为氰基或氢的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸取代基全部为氯或全部为溴。[0077] 在本发明的式I的花系化合物及其混合物中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基中的1、2、3、4、5、6、7或8个是氰基。其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基各自独立地是氢、溴或氯。更特别地,其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基各自独立地是氢或溴。在另一实施方案中,其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基各自独立地是氢或溴。[0078] 在第一优选实施方案中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基中的1、2、3或4个是氰基。其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基各自独立地是氢、溴或氯。特别地,R²、R³、R⁶和R⁷取代基中的1、2、3或4个是氰基。在特定实施方案中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷或R⁸取代基都不是溴或氯。[0079] 在第二优选实施方案中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基之一是氰基,且其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基是氢。特别地,R²、R³、R⁶和R⁷取代基之一是氰基,且其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基是氢。[0080] 在第三优选实施方案中,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基中的两个是氰基,其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基是氢。特别地,R²、R³、R⁶和R⁷取代基中的二个是氰基,且其他R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸取代基是氢。

[0081] 在本发明的式I的花系化合物及其混合物中,Z取代基之一是氰基和Z*取代基之一是氰基。另一Z取代基和另一Z*取代基各自如上文定义且优选独立地选自C₁-C₁₀烷基、CO₂R⁹、苯基-C₁-C₁₀烷基和苯基,其中苯基和苯基-C₁-C₁₀烷基的苯基结构部分是未被取代的或带有一个或多个,例如1、2或3个选自C₁-C₆烷基的取代基,其中R⁹如上文定义。优选地,R⁹是直链或支化C₁-C₆烷基,特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。

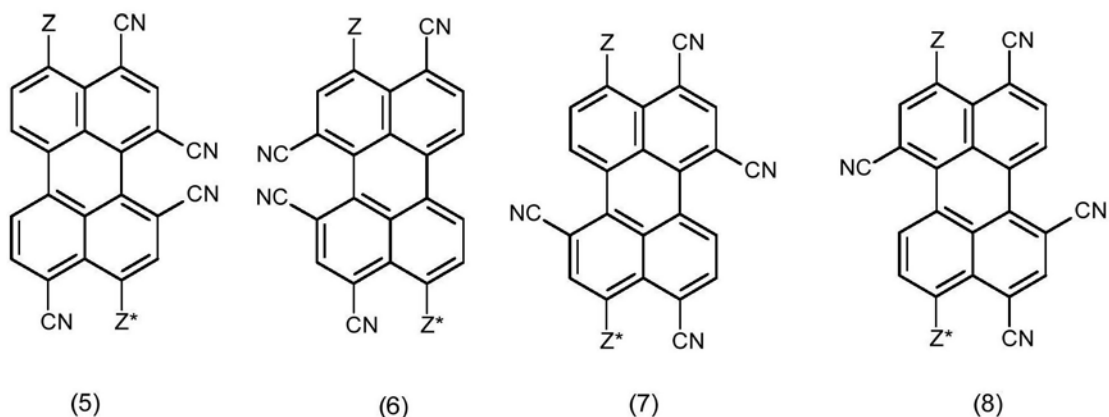
[0082] 甚至更优选地,Z取代基之一是C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基或未被取代或带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基。特别地,Z取代基之一是C₁-C₆烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基,C₁-C₆烷氧基羰基如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、异丁氧基羰基、苯基、或带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基,如2-甲基苯基或2,6-二甲基苯基。

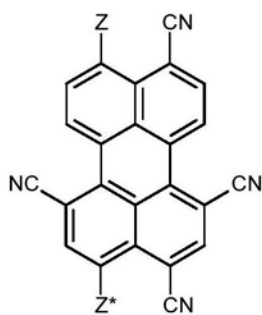
[0083] 甚至更优选地,Z*取代基之一是C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基或未被取代或带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基。特别地,Z*取代基之一是C₁-C₆烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基,C₁-C₆烷氧基羰基如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、异丁氧基羰基、苯基、2-甲基苯基或2,6-二甲基苯基。

[0084] 在一个特别优选的实施方案中,式I的花系化合物选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物,以及它们的混合物:

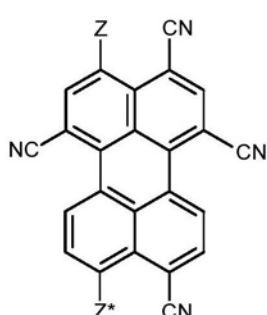


[0085]

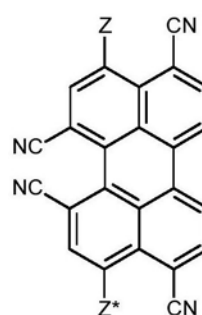




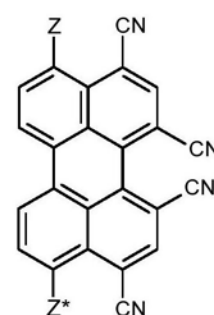
(9)



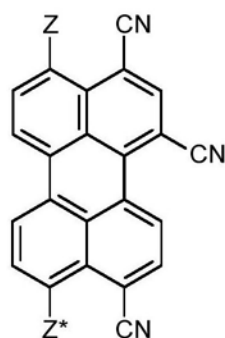
(10)



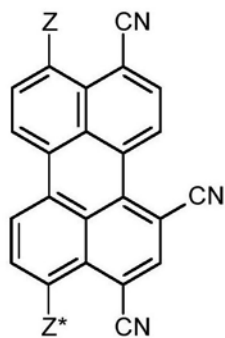
(11)



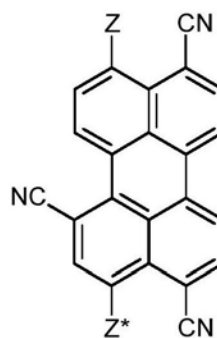
(12)



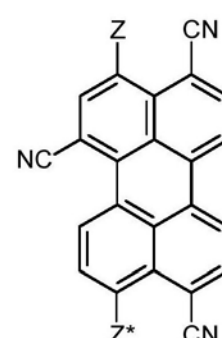
(13)



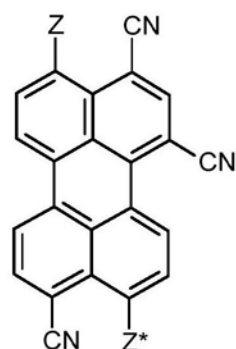
(14)



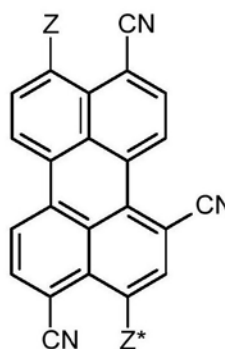
(15)



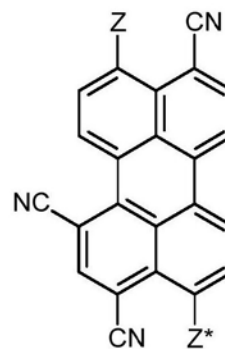
(16)



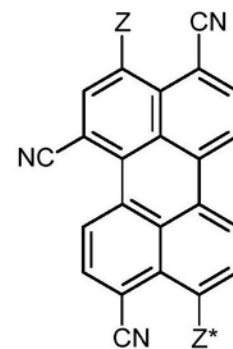
(17)



(18)



(19)



(20)

[0086]

[0087] 其中

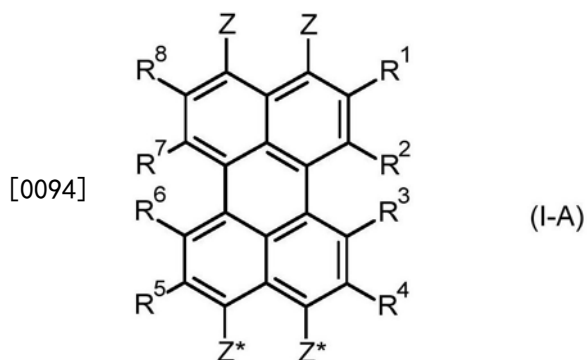
[0088] Z选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基、苯基、和带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基；且[0089] Z*选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基、苯基、和带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基。

[0090] 其中，特别优选其中Z和Z*具有相同定义的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的花系化合物。

[0091] 本发明进一步提供了一种包含至少一种如上文定义的式I的氰化花系化合物或其混合物的组合物。

[0092] 可通过本领域技术人员已知或如下文中描述的方法来制备式I的花系化合物及其混合物。

[0093] 本发明进一步提供了一种组合物，其包含可通过如下所述的方法获得的至少一种式I-A的氰化花系化合物或其混合物：



[0095] 其中

[0096] Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基,其中

[0097] C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基,其中Z^a如上文定义;

[0098] C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基,其中Z^b如上文定义;和

[0099] C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基,其中Z^{Ar}如上文定义;

[0100] Z*取代基之一是氰基,且另一Z*取代基是C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基或C₆-C₁₄芳基,其中

[0101] C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基,其中Z^a如上文定义;

[0102] C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基,其中Z^b如上文定义;和

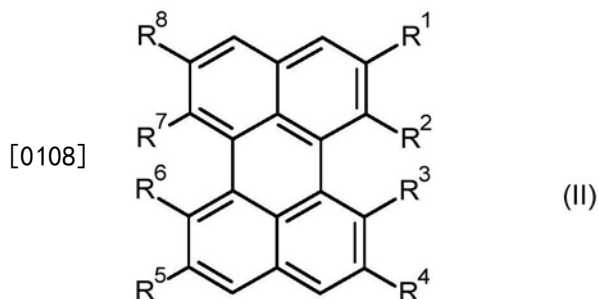
[0103] C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基,其中Z^{Ar}如上文定义;

[0104] R¹、R⁴、R⁵和R⁸各自是氢;

[0105] R²、R³、R⁶或R⁷取代基中的二个是氢;且其他R²、R³、R⁶或R⁷取代基是氰基;

[0106] 所述方法包括:

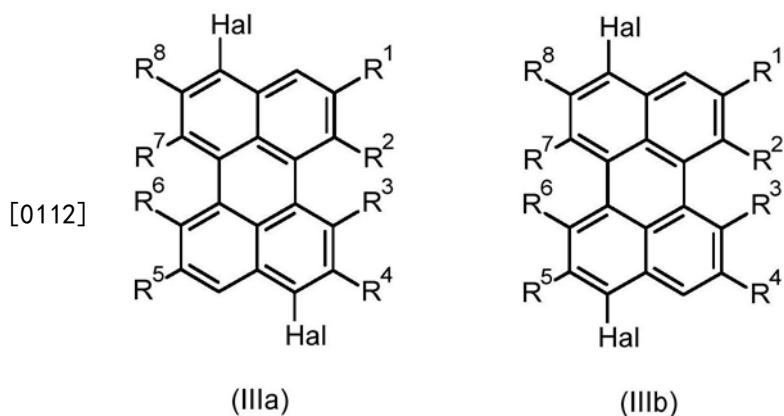
[0107] a) 将式II的茚卤化



[0109] 其中

[0110] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自是氢,

[0111] 获得式IIIa的3,9-二卤代茚和式IIIb的3,10-二卤代茚的混合物



[0113] 其中

[0114] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸各自是氢；且

[0115] Hal各自均是氯或溴；

[0116] b) 在步骤a) 获得的式IIIa和IIIb化合物的混合物与式IV的有机金属化合物，以及任选地与式V的有机金属化合物反应

[0117] Z-Met (IV)

[0118] Z*-Met (V)

[0119] 其中

[0120] Z选自C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基和C₆-C₁₄芳基，其中C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基，

[0121] C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基，和

[0122] C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基，

[0123] Z*选自C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基、C₃-C₁₂环烷基和C₆-C₁₄芳基，其中C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₂-C₁₈炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^a取代基，

[0124] C₃-C₁₂环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^b取代基，和

[0125] C₆-C₁₄芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的Z^{Ar}取代基；

[0126] 其中Z*也可如对Z所定义，

[0127] Met是B(OH)₂、B(OR') (OR'')、Zn-Hal或Sn(R*)₃，

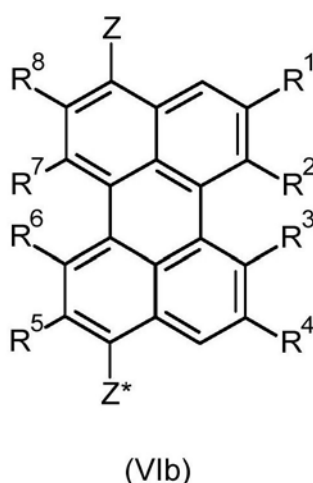
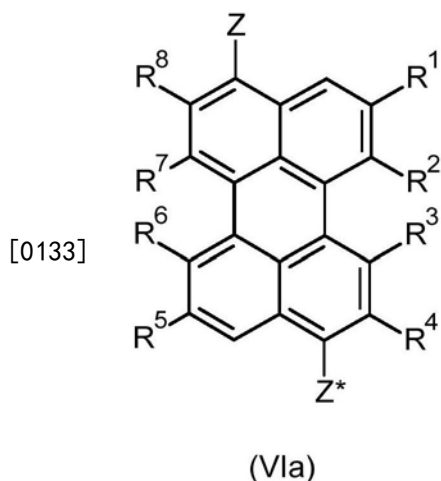
[0128] 其中

[0129] R' 和R''各自独立地是氢、C₁-C₃₀烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基或杂芳基，或

[0130] R' 和R''一起是C₂-C₄亚烷基，其任选带有1、2、3、4、5、6、7或8个选自C₁-C₄烷基、C₅-C₈环烷基、C₆-C₁₄芳基和杂芳基的取代基，Hal是氯或溴，且

[0131] R*是C₁-C₈烷基或苯基，

[0132] 获得式VIa和VIb化合物的混合物，

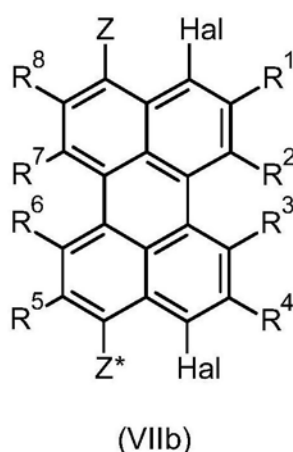
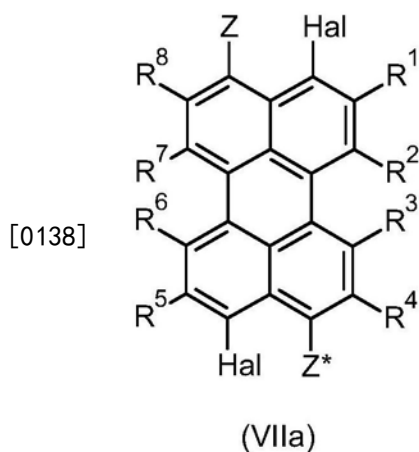


[0134] 其中

[0135] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自是氢；且

[0136] Z和 Z^* 各自如上文定义；

[0137] c) 将在步骤b) 获得的式VIa和VIb化合物的混合物卤化, 获得包含式VIIa和VIIb化合物的反应混合物



[0139] 其中

[0140] Z和 Z^* 各自如上文定义；

[0141] Hal是选自氯和溴的卤素, 其中所述Hal取代基全部为氯或者全部为溴,

[0142] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自是氢或选自氯和溴的卤素, 其中不为氢的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基全部为氯或者全部为溴；

[0143] d) 将在步骤c) 获得的反应混合物中存在的式VIIa和VIIb化合物进行卤素替代, 替代为氰基以及任选地部分替代为氢, 获得至少一种式I-A化合物或其混合物；和

[0144] e) 任选对在步骤d) 获得的反应混合物中存在的至少一种式I-A化合物或其混合物进行至少一个分离和/或纯化步骤。

[0145] 步骤a)

[0146] 通常以溴化剂或氯化剂进行式II花的卤化, 意指在式IIIa或IIIb的化合物中全部Hal取代基是溴或全部Hal取代基是氯。

[0147] 通常, 使用在溶剂中的单质溴作为溴化剂。另外合适的溴化剂是N-溴琥珀酰亚胺和二溴异氰脲酸。合适的溶剂是水或脂族单羧酸, 以及氯化烃如氯苯和氯仿。合适的脂族单

羧酸是具有2至6个碳原子的那些,如乙酸、丙酸、丁酸、戊烷甲酸和己烷甲酸、及其混合物。当使用脂族单羧酸作为溶剂时,可有利的是使用碘作为催化剂。

[0148] 合适的氯化剂是在溶剂中的氯,例如四氯甲烷。同样合适的是N-氯琥珀酰亚胺和二氯异氰脲酸。优选地在浓硫酸中使用二氯异氰脲酸进行氯化。

[0149] 溴化剂与式II的花的摩尔比通常是约10:1至2.5:1,更优选是9:1至3.0:1。所述摩尔比尤其是8.5:1至3.5:1。

[0150] 氯化剂与式II的花的摩尔比通常是约10:1至2.5:1,更优选是9:1至3.0:1。所述摩尔比尤其是8.5:1至3.5:1。

[0151] 在反应步骤a)获得的式IIIa和IIIb的二卤化化合物一般不经进一步纯化而用于步骤b)。

[0152] 步骤b)

[0153] 在步骤b)的反应中,在步骤a)获得的式IIIa和IIIb化合物与式IV的有机金属化合物以及任选地与式V的有机金属化合物进行交叉偶联。

[0154] 优选在催化活性量的周期表过渡族VIII(根据IUPAC的第10族)的过渡金属如镍、钯或铂的存在下,尤其在钯催化剂存在下,进行所述反应。合适的催化剂是例如钯-膦络合物,例如四(三苯基膦)钯(0)、 $\text{PdCl}_2(\text{邻甲苯基}_3\text{P})_2$ 、双(三苯基膦)氯化钯(II)、 $[1,1'-\text{双}(\text{二苯基膦})\text{二茂铁}]\text{氯化钯}(\text{II})$ -二氯甲烷络合物、双 $[1,2-\text{双}(\text{二苯基膦})\text{乙烷}]\text{钯}(\text{0})$ 和 $[1,4-\text{双}(\text{二苯基膦})\text{丁烷}]\text{氯化钯}(\text{II})$ 、在膦化合物存在下的活性碳载钯,以及在膦化合物如三苯基膦、 $1,1'-\text{双}(\text{二苯基膦})\text{二茂铁}$ 、 $1,2-\text{双}(\text{二苯基膦})\text{乙烷}$ 、 $1,3-\text{双}(\text{二苯基膦})\text{丙烷}$ 和 $1,4-\text{双}(\text{二苯基膦})\text{丁烷}$ 存在下的钯(II)化合物如氯化钯(II)或氯化双(乙腈)钯(II)。催化剂的量基于式IIIa和IIIb的化合物通常是10至150mol%。

[0155] 尤其合适的有机金属化合物IV是适当取代的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' 、 $\text{R}''=\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,或 R' 和 R'' 一起是 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 亚烷基,任选带有1、2、3或4个选自 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基的取代基)。

[0156] 所述反应在Suzuki偶联条件下进行,例如,如从Suzuki等人,Chem.Rev.,1995,95,2457-2483及其引用的文献已知。芳基硼酸及其酯是由所述文献已知的,市售的,或可由相应芳基镁化合物通过与适当硼酸酯反应来制备。合适的有机金属化合物IV是额外烷基硼酸或烷基硼酸酯。

[0157] 合适的有机金属化合物IV还特别是芳基锡烷、环烷基锡烷、炔基锡烷、烯基锡烷或烷基锡烷(化合物IV,其中 $\text{Met}=\text{Sn}(\text{R}^*)_3$,其中 $\text{R}^*=\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基)。在所述情况下,所述反应在Stille偶联条件下进行,例如,如从D.Milstein、J.K.Stille,J.Am.Chem.Soc.1978,100,第3636至3638页或V.Farina,V.Krishnamurthy,W.J.Scott,Org.React.1997,50,1-652已知。式IV的锡烷是已知的或者可由通常已知的方法制备。

[0158] 合适的有机金属化合物IV额外是有机锌化合物(化合物IV,其中 $\text{Met}=\text{Zn-Hal}$,其中 $\text{Hal}=\text{Cl}$ 、 Br ,尤其是 Br)。在所述情况下,所述反应在Negishi偶联条件下进行,例如从A.L.ützen,M.Hapke,Eur.J.Org.Chem.,2002,2292至2297已知。式IV的芳基锌化合物或式IV的烷基锌化合物是已知的或者可由通常已知的方法制备。

[0159] IIIa和IIIb与有机金属化合物IV的反应,尤其是在Suzuki偶联条件下,在碱性条件下进行。合适的碱是碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐,如碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸氢

钠,碱土金属碳酸盐和碱土金属碳酸氢盐,如碳酸镁或碳酸氢镁,或叔胺如三乙胺、三甲胺、三异丙胺或N-乙基-N-二异丙胺。

[0160] 通常,化合物IIIa和IIIb与化合物IV的偶联在溶剂中进行。合适的溶剂是有机溶剂如芳族化合物,例如甲苯、均三甲苯,无环醚,例如1,2-二甲氧基乙烷,环醚如四氢呋喃或1,4-二噁烷、聚烷二醇如二乙二醇,腈如乙腈、丙腈,羧酰胺如二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。在Suzuki偶联中,先前提及的溶剂也可作为与水的混合物使用,例如,有机溶剂与水之比可在5:1至1:5的范围内。

[0161] 每摩尔待交换的卤素原子使用至少一摩尔有机金属化合物IV。可有利的是每摩尔待交换的卤素原子使用5至30%摩尔过量的式IV有机金属化合物。

[0162] 若Z不同于Z*,随后进行与式V的有机金属化合物的进一步偶联。就所述方法而言,所述过程如同式IIIa和IIIb化合物与有机金属化合物IV的反应。

[0163] 步骤c)

[0164] 式VIa和VIb化合物的卤化通常以溴化剂或氯化剂进行。合适的溴化剂或氯化剂是在步骤a)中提及的那些。一般而言,溴化剂与待卤化的调配物VIa与VIb化合物的摩尔比是10:1至30:1,优选地15:1至25:1。

[0165] 根据本发明方法的步骤c)通常在高温下在溶剂存在下进行。合适的溶剂是非质子溶剂如卤化的芳族化合物如氯苯或二氯苯或卤化烃。水性非质子溶剂也是合适的。

[0166] 可有利的是在催化量的碘存在下进行步骤c)。

[0167] 在步骤c)的反应温度通常是50℃至溶剂的沸点温度,特别是80至150℃。

[0168] 步骤d)

[0169] 合适用于氰基脱卤反应的方法条件描述在J. March, Advanced Organic Chemistry, 第四版, John Wiley and Sons Publishers (1992), 第660至661页,以及在WO 2004/029028中。这些的一个实例是与氰化铜反应。另外合适的是碱金属氰化物如氰化钾和氰化钠,以及氰化锌。通常,所述氰化物源过量使用。所述反应一般而言在过渡金属如Pd(II)盐或Pd络合物、铜络合物或镍络合物存在于极性非质子溶剂中进行。所述钯催化剂可由Pd(0)络合物如三(二亚苄基丙酮)二钯(0)和1,1'-双(二苯基膦)二茂铁原位制备。优选的极性非质子溶剂是二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、(CH₃)₂SO、二甲基砜和环丁砜。所述反应通常于80至160℃,优选100至140℃,尤其优选130至150℃的温度进行。待交换的卤素原子与氰化锌的摩尔比是通常1:1至1:3,优选为1.5:2.5。或者,在不存在催化剂的情况下也可使用在N-甲基吡咯烷酮或环丁砜中的氰化铜。

[0170] 步骤e)

[0171] 任选,在步骤d)获得的包含至少一种式I-A的花系化合物或其混合物的反应混合物进行部分或完全分离和/或纯化步骤。在步骤e)的分离和/或纯化可以本领域技术人员已知的惯用方法进行,如萃取、蒸馏、再结晶、在合适固定相上分离、以及这些方式的组合。

[0172] 可有利的是对在反应a)和/或b)和/或c)后获得的异构体进行部分或完全分离。

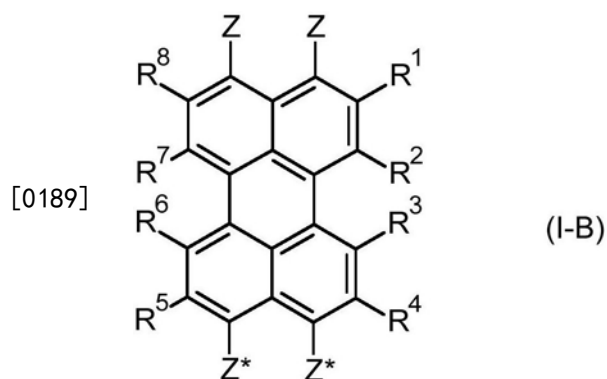
[0173] 在本发明的第一具体实施方案中,优选这样的组合物,其中,在式I-A化合物中,

[0174] Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是未取代的苯基;

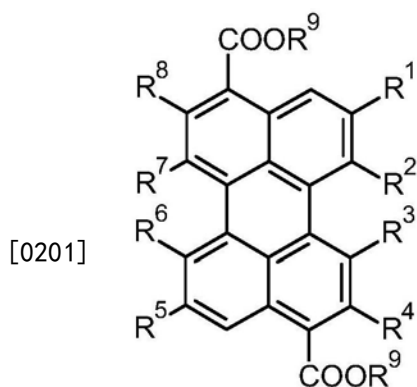
[0175] Z*取代基之一是氰基,且另一Z*取代基是未取代的苯基;

[0176] R¹、R⁴、R⁵和R⁸各自是氢;

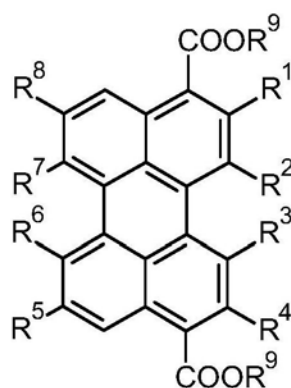
- [0177] R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基中的二个是氰基,且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基是氢。
- [0178] 在本发明的第二具体实施方案中,优选这样的组合物,其中,在式I-A化合物中,
- [0179] Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是带有1、2或3个 C_1 - C_4 烷基的苯基;
- [0180] Z^* 取代基之一是氰基,且另一 Z^* 取代基是带有1、2或3个 C_1 - C_4 烷基的苯基;
- [0181] R^1 、 R^4 、 R^5 和 R^8 各自是氢;
- [0182] R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基中的二个是氰基,且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基是氢。
- [0183] 在本发明的第三具体实施方案中,优选这样的组合物,其中,在式I-A化合物中,
- [0184] Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是 C_1 - C_6 烷基;
- [0185] Z^* 取代基之一是氰基,且另一 Z^* 取代基是 C_1 - C_6 烷基;
- [0186] R^1 、 R^4 、 R^5 和 R^8 各自是氢;
- [0187] R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基中的二个是氰基,且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基是氢。
- [0188] 本发明进一步提供了一种组合物,其包含可通过如下所述的方法获得的至少一种对应于式I-B的式I的氰化花系化合物或其混合物



- [0190] 其中
- [0191] Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是 $COOR^9$;
- [0192] Z^* 取代基之一是氰基,且另一 Z^* 取代基是 $COOR^9$;
- [0193] R^1 、 R^4 、 R^5 和 R^8 是氢;
- [0194] R^2 、 R^3 、 R^6 或 R^7 取代基之一是氰基,且其他 R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基是氢;
- [0195] R^9 是氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{12} 环烷基或 C_6 - C_{14} 芳基,其中
- [0196] C_1 - C_{10} 烷基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^a 取代基,
- [0197] C_3 - C_{12} 环烷基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^b 取代基,和
- [0198] C_6 - C_{14} 芳基是未被取代的或带有一个或多个相同或不同的 R^{Ar} 取代基,其中 R^a 、 R^b 和 R^{Ar} 各自如上文定义,
- [0199] 所述方法包括:
- [0200] f) 将式VIIIa和VIIIb的花系化合物的混合物卤化



(VIIIa)



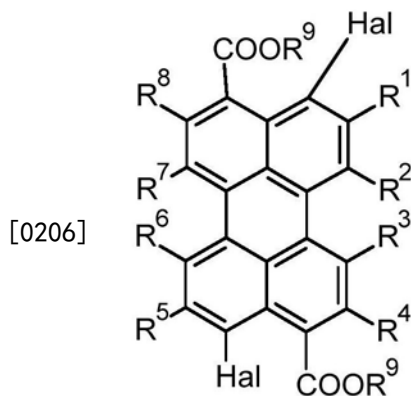
(VIIIb)

[0202] 其中

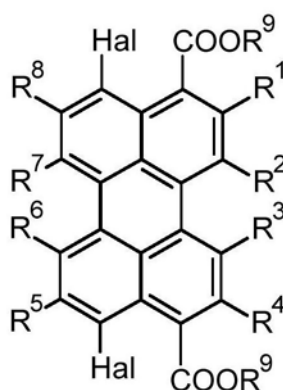
[0203] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 是氢；且

[0204] R^9 如上文定义

[0205] 获得包含式IXa和IXb化合物的反应混合物



(IXa)



(IXb)

[0207] 其中

[0208] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自是氢或选自氯和溴的卤素，其中不为氢的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基全部为氯或者全部为溴；

[0209] Hal是选自氯和溴的卤素，其中所述Hal取代基全部为氯或者全部为溴；且

[0210] R^9 如上文定义，

[0211] 或其混合物；

[0212] g) 将步骤f) 获得的反应混合物中存在的式IXa和IXb化合物进行卤素替代，替代为氰基以及任选地部分替代为氢，获得至少一种式I-B化合物或其混合物；和

[0213] h) 任选对步骤g) 获得的反应混合物中存在的至少一种式I-B化合物或其混合物进行至少一个分离和/或纯化步骤。

[0214] 步骤f)

[0215] 就所述方法而言，步骤f) 如步骤c) 进行。

[0216] 步骤g)

[0217] 就所述方法而言，步骤g) 如步骤d) 进行。

[0218] 在本发明的一个具体实施方案中，优选如下的组合物，其中，在式I-B中，

[0219] Z取代基之一是氰基,且另一Z取代基是C₁-C₆烷氧基羰基;

[0220] Z*取代基之一是氰基,且另一Z*取代基是C₁-C₆烷氧基羰基;

[0221] R¹、R⁴、R⁵和R⁸各自是氢;

[0222] R²、R³、R⁶或R⁷取代基之一是氰基,且其他R²、R³、R⁶或R⁷取代基各自是氢。

[0223] 本发明的式I化合物及其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物合适作为在色彩转换器中的荧光染料,用于光学标记、用于产品隐形标示、作为荧光染料(优选地作为生物分子的荧光标记)、作为颜料、作为在基于荧光转换的显示器中的荧光染料;用于任选与太阳能电池组合的光收集塑料部件中;作为在电泳显示器中的颜料染料;作为在基于化学发光的应用中的荧光染料。

[0224] 本发明的式I化合物及其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物特别有利地适合作为在基于荧光转换的显示器中的荧光染料。此类型显示器通常包括透明基板、存在于所述基板上的荧光染料及辐射源。标准辐射源发射蓝光(蓝源成彩(color-by-blue))或UV光(UV源成彩(color-by-uv))。所述染料吸收蓝光或者UV光并用作绿光发射体。在这些显示器中,例如,红光通过吸收蓝光或UV光的绿光发射体激发红光发射体而产生。合适的蓝源成彩显示器例如描述在W098/28946中。合适的UV源成彩色显示器例如描述在W.A.Crossland、I.D.Sprigle和A.B.Davey的Photoluminescent LCD (PL-LCD) using phosphors, Cambridge University and Screen Technology Ltd., Cambridge, UK。

[0225] 本发明的式I化合物及其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物还特别适合用作在OLED中的荧光发射体,其中所述荧光发射体通过电致发光或者通过相应磷光发射体通过**Förster**能量转移(FRET)而激发。

[0226] 本发明的式I化合物及其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物还特别适合于化学发光应用。这些包括“辉光棒”。它们可通过将至少一种式(I)的化合物溶解于例如邻苯二甲酸烷基酯中而制备。化学发光可通过混合草酸酯与过氧化氢引发,例如在通过破坏玻璃管来混合这些起初分离的组分之后引发。产生的反应能量导致染料的激发及荧光。此类辉光棒可用作紧急照明,例如当钓鱼时,海上紧急救援背心或在其他安全应用中。

[0227] 本发明的式I化合物及其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物特别适合用作在太阳能电池的色彩转换器中的荧光染料。

[0228] 本发明进一步提供了色彩转换器,其包含至少一种聚合物作为基体材料和至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物或其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物作为荧光染料。

[0229] 本发明进一步提供了色彩转换器,其包含(i)至少一种聚合物作为基体材料和(ii)至少一种本发明的式I的氰化茈系化合物或其混合物或包含至少一种如上文定义的式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物作为荧光染料。

[0230] 组分(i)

[0231] 合适的聚合物原则上是能以足够的量溶解或均匀分布至少一种式I的氰化茈系化合物或其混合物的所有聚合物。

[0232] 合适的聚合物可是无机聚合物或有机聚合物。

[0233] 合适的无机聚合物是例如硅酸盐或二氧化硅。使用无机聚合物的前提是所述至少一种式I的氰化茈系化合物或其混合物可溶解或均匀分布于其中而不分解。在硅酸盐或二氧化硅情况下,例如,这可通过从水玻璃溶液沉积聚合物来实现。

[0234] 在一个优选实施方案中,所述有机聚合物主要由以下组成:聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚丁烯、聚乙二醇、聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、环氧树脂、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)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丁酸乙烯酯(PVB)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺、聚甲醛、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺或其混合物。

[0235] 优选地,所述至少一种聚合物主要由聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或其混合物组成。

[0236] 最优选地,所述至少一种聚合物主要由聚对苯二甲酸乙二酯、聚苯乙烯或聚碳酸酯组成。

[0237] 聚对苯二甲酸乙二酯可通过乙二醇与对苯二酸缩合来获得。

[0238] 此处应理解聚苯乙烯尤其意指由苯乙烯和/或苯乙烯衍生物聚合产生的所有均聚物或共聚物。苯乙烯的衍生物是例如烷基苯乙烯(如 α -甲基苯乙烯、邻-、间-、对-甲基苯乙烯、对丁基苯乙烯,尤其是对叔丁基苯乙烯)、烷氧基苯乙烯(如对甲氧基苯乙烯、对丁氧基苯乙烯、对叔丁氧基苯乙烯)。

[0239] 一般而言,合适的聚苯乙烯具有10 000至1 000 000g/mol(由GPC测定)的平均摩尔质量 M_n ,优选20 000至750 000g/mol,更优选30 000至500 000g/mol。

[0240] 在一个优选实施方案中,所述色彩转换器的基体主要或完全由苯乙烯或苯乙烯衍生物的均聚物组成。

[0241] 在本发明的另一优选实施方案中,所述基体主要或完全由苯乙烯共聚物组成,在苯说明书上下文中其同样称为聚苯乙烯。苯乙烯共聚物可包含作为另外的组分的单体,例如丁二烯、丙烯腈、马来酸酐、乙烯基吡唑或丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸的酯。合适的苯乙烯共聚物通常包含至少20重量%的苯乙烯,优选地至少40重量%、更优选地至少60重量%的苯乙烯。在另一实施方案中,其包含至少90重量%的苯乙烯。

[0242] 优选的苯乙烯共聚物是苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯-1,1'-二苯基共聚物、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)。

[0243] 另一优选聚合物是 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物(AMSAN)。

[0244] 所述苯乙烯均聚物或共聚物可例如通过自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合或在有机金属催化剂影响(例如Ziegler-Natta催化)下制备。这可产生等规、间规或无规聚苯乙烯或共聚物。优选通过自由基聚合制备。聚合可作为悬浮聚合、乳化聚合、溶液聚合或本体聚合进行。

[0245] 合适的聚苯乙烯的制备例如描述在Oscar Nuyken, Polystyrenes and Other Aromatic Polyvinyl Compounds, Kricheldorf, Nuyken, Swift, New York 2005, 第73至150页及其引用的参考;和Elias, Macromolecules, Weinheim 2007, 第269至275页中。

[0246] 聚碳酸酯是碳酸与芳族或脂族二羟基化合物的聚酯。优选的二羟基化合物是例如

亚甲基二亚苯基二羟基化合物,例如双酚A。

[0247] 一种制备聚碳酸酯的方式是合适的二羟基化合物与光气在界面聚合中反应。另一方式是与碳酸二酯如碳酸二苯酯在缩聚中反应。

[0248] 合适的聚碳酸酯的制备例如描述在Elias,Macromolecules,Weinheim 2007,第343至347页中。

[0249] 在一个优选实施方案中,使用在排除氧的情况下聚合的聚合物。优选地,在聚合期间单体包括总共不超过1000ppm,更优选不超过100ppm及特别优选不超过10ppm的氧。

[0250] 合适的聚合物可包括添加剂如阻燃剂、抗氧化剂、光稳定剂、UV吸收剂、自由基清除剂、抗静电剂作为另外的组分。此类稳定剂是本领域技术人员已知的。

[0251] 合适的抗氧化剂或自由基清除剂是例如酚,尤其是位阻酚如丁基羟基苯甲醚(BHA)或丁基羟基甲苯(BHT),或位阻胺(HALS)。此类稳定剂例如由BASF以 **Irganox**[®] 商品名称售卖。在一些情况下,抗氧化剂和自由基清除剂可由第二稳定剂如亚磷酸酯或亚膦酸酯来补充,例如由BASF以 **Irgafos**[®] 商品名称售卖的那些。

[0252] 合适的UV吸收剂是例如苯并三唑如2-(2-羟基苯基)-2H-苯并三唑(BTZ),三嗪如(2-羟基苯基)-s-三嗪(HPT)、羟基二苯甲酮(BP)或草酰替苯胺(oxalanilides)。此类UV吸收剂例如由BASF以 **Uvinul**[®] 商品名称售卖。

[0253] 在优选实施方案中,TiO₂用作唯一UV吸收剂。

[0254] 在本发明的优选实施方案中,合适的聚合物不包含任何抗氧化剂或自由基清除剂。

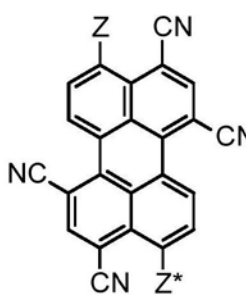
[0255] 在本发明另一实施方案中,合适的聚合物是透明聚合物。

[0256] 在另一实施方案中,合适的聚合物是不透明聚合物。

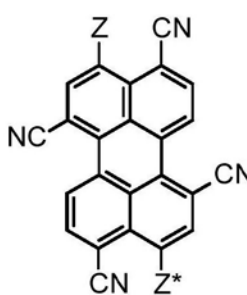
[0257] 提及的聚合物充当合适的有机荧光染料的基体材料。

[0258] 组分(ii)

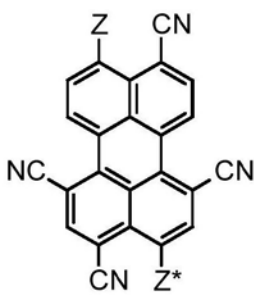
[0259] 组分(ii)包含:至少一种式I的氰化茈系化合物及其混合物或包含至少一种式I的氰化茈系化合物或其混合物的组合物。特别优选地,所述式I的氰化茈系化合物选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物



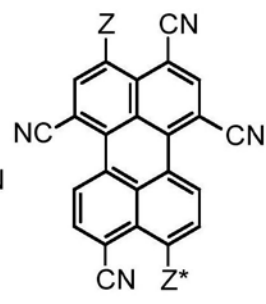
(1)



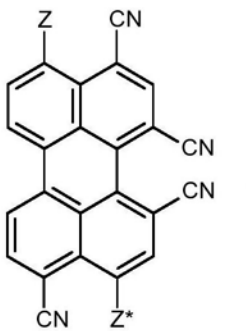
(2)



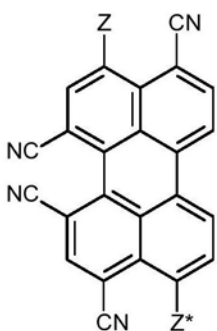
(3)



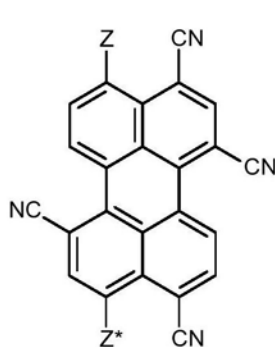
(4)



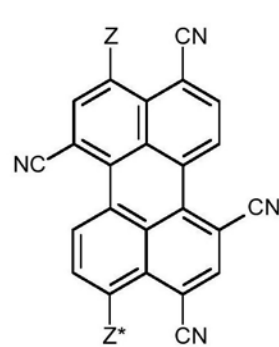
(5)



(6)

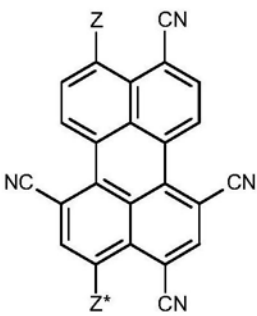


(7)

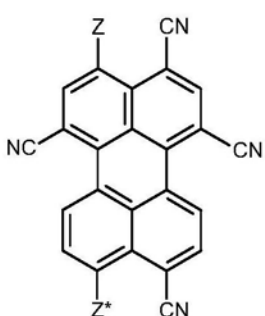


(8)

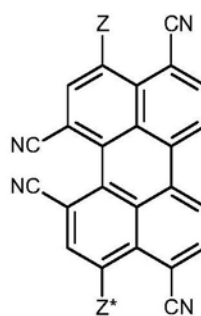
[0260]



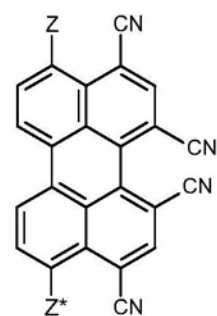
(9)



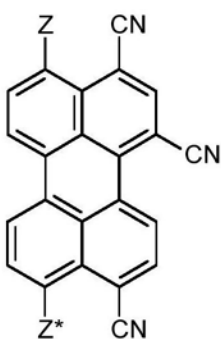
(10)



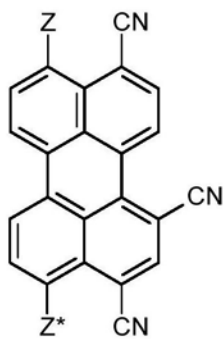
(11)



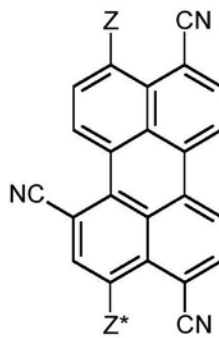
(12)



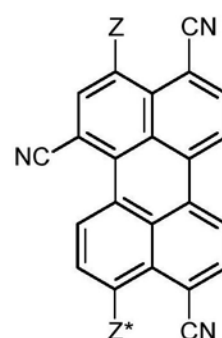
(13)



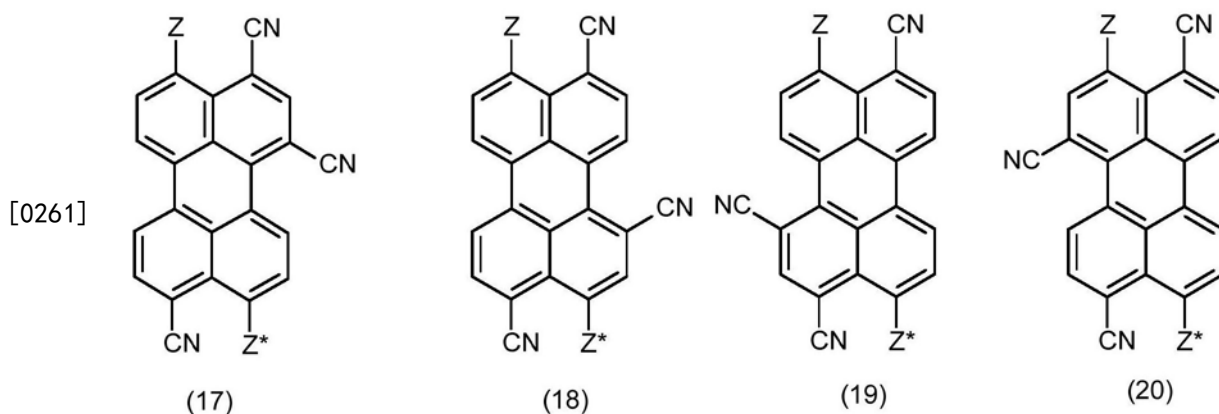
(14)



(15)



(16)



[0262] 其中

[0263] Z选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基、苯基、和带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基；且

[0264] Z*选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基羰基、苯基、和带有1、2或3个C₁-C₄烷基的苯基。

[0265] 其中特别优选的是其中Z和Z*各自具有相同定义的式(1)至(20)的氰化茈系化合物。

[0266] 特别优选的是其中Z和Z*各自是异丙基的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的氰化茈系化合物及其混合物。

[0267] 同样地特别优选的是其中Z和Z*各自是苯基的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的氰化茈系化合物及其混合物。

[0268] 同样地特别优选的是其中Z和Z*各自是2-甲基苯基的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的氰化茈系化合物及其混合物。

[0269] 同样地特别优选的是其中Z和Z*各自是2,6-二甲基苯基的式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的氰化茈系化合物及其混合物。

[0270] 同样地特别优选的是其中Z和Z*各自是异丁基羰基的式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的氰化茈系化合物及其混合物。

[0271] 式I的氰化茈系化合物或其混合物或包含至少一种式I的氰化茈系化合物及其混合物的组合物可溶解于聚合物中或呈均匀分布的混合物形式。优选地,所述式I的茈系化合物或其混合物溶解于所述聚合物中。同样优选地,包含至少一种式I的氰化茈系化合物或其混合物的组合物溶解于所述聚合物中。

[0272] 在优选实施方案中,本发明的色彩转换器包含另外的荧光着色剂。合适的另外的荧光着色剂是例如发红色荧光的荧光着色剂。在众多情况下,荧光着色剂彼此组合从而获得可将蓝光转换为具有良好演色性白光的色彩转换器。

[0273] 合适的另外的荧光着色剂是例如无机荧光着色剂。其中特别优选的是选自稀土掺杂的铝酸盐、硅酸盐、氮化物和石榴石类的那些。另外的无机照明着色剂是例如在“*Luminescence—from Theory to Applications*”, Cees Ronda[编], Wiley-VCH, 2008, 第7章, “*Luminescent Materials for Phosphor-Converted LEDs*”, Th. Jüstel, 第179至190页中所提及的那些。

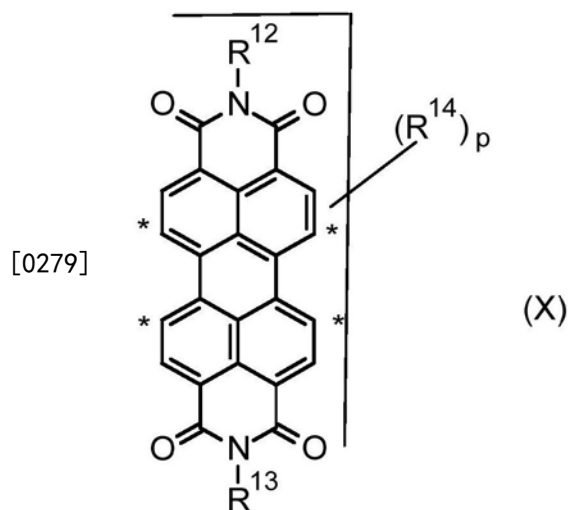
[0274] 石榴石是通式X₃Y₂[Z₄]₃的化合物,其中Z是二价阳离子如Ca、Mg、Fe、Mn, Y是三价阳离子如Al、Fe、Cr、稀土,且Z是Si、Al、Fe³⁺、Ga³⁺。石榴石优选是Ce³⁺、Gd³⁺、Sm³⁺、Eu²⁺、Eu³⁺、Dy³⁺、Tb³⁺或其混合物掺杂的钇铝石榴石Y₃Al₅O₁₂。

[0275] 合适的氮化物例如在US 8,274,215中描述,其全文以引用的方式并入本文中。合适的硅酸盐例如在US 7,906,041和US 7,311,858中所描述,其全文以引用的方式并入本文中。

[0276] 合适的铝酸盐例如在US 7,755,276中描述,其全文以引用的方式并入本文中。

[0277] 合适的式 $\text{SrLu}_{2-x}\text{Al}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ 铝酸盐无机发光材料(其中 x 是在0.01至0.15范围的值)由W02012010244已知。组成为 $\text{MLn}_2\text{QR}_4\text{O}_{12}$ (其中M是元素Mg、Ca、Sr或Ba中至少一种;Ln是元素Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu中至少一种;Q是元素Si、Ge、Sn和Pb之一,最后,R是元素B、Al、Ga、In和Tl中至少一种)的发光体由US 2004/0062699已知。

[0278] 此外,所有有机红色或粉色荧光染料是特别合适的。在另一实施方案中,另外的荧光着色剂包括另外的发橙色或黄色荧光的荧光染料。合适的有机荧光红色染料具有例如通式X



[0280] 其中

[0281] p 是1至4,

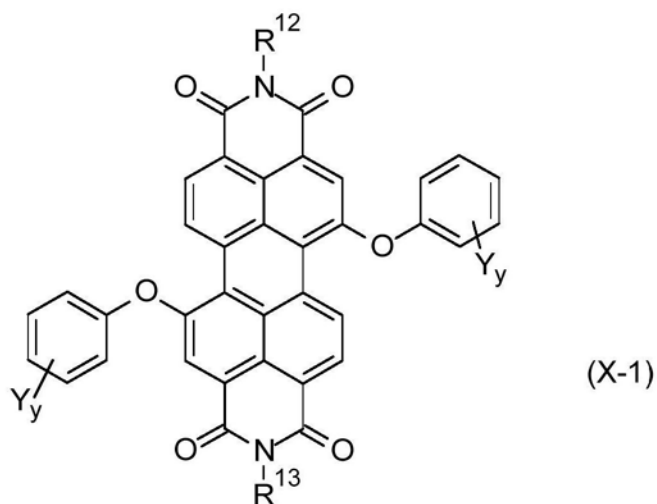
[0282] R^{12} 、 R^{13} 各自独立地是 C_1 - C_{30} 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基、杂芳基、 C_6 - C_{14} 芳基- C_1 - C_{10} 亚烷基,其中在后三种基团中的芳环是未被取代的或被 C_1 - C_{10} 烷基单或多取代,且

[0283] R^{14} 是 C_1 - C_{30} 烷氧基或 C_6 - C_{14} 芳氧基,其是未被取代的或被 C_1 - C_{10} 烷基单或多取代,其中 R^{14} 基团在一个或多个由*指示的位置。

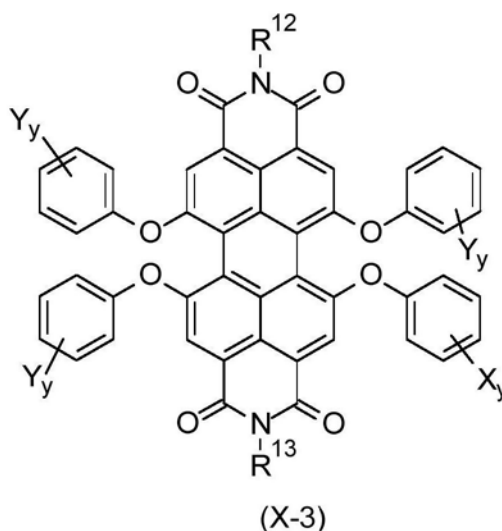
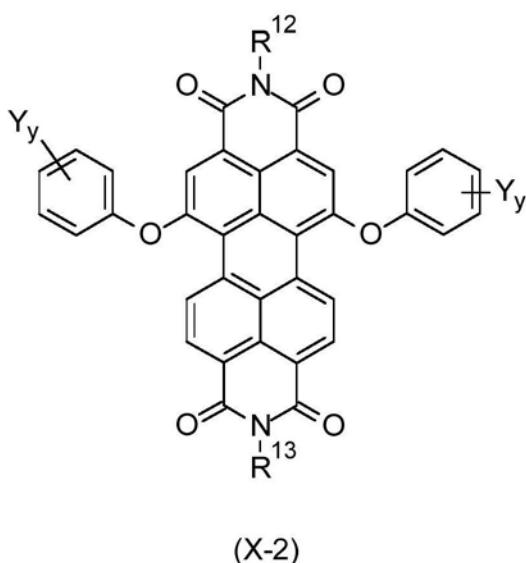
[0284] 优选地, R^{12} 和 R^{13} 各自独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、2,6-二(C_1 - C_{10} 烷基)芳基和2,4-二(C_1 - C_{10} 烷基)芳基。更优选地, R^{12} 和 R^{13} 是相同的。非常特别地, R^{12} 和 R^{13} 各自是2,6-二异丙基苯基或2,4-二-叔丁基苯基。

[0285] R^{14} 优选地是苯氧基或 C_1 - C_{10} 烷基苯氧基,更优选地2,6-二烷基苯氧基、2,4-二烷基苯氧基。特别优选地, R^{14} 是苯氧基、2,6-二异丙基苯氧基、2,4-二-叔丁基苯氧基或4-叔辛基苯氧基。

[0286] 更特别地,合适的另外的有机荧光染料选自式X-1、X-2和X-3的化合物



[0287]



[0288] 其中，

[0289] R^{12} 和 R^{13} 各自如上文定义，尤其是如上文优选的定义，[0290] Y是直链或支化 C_1 - C_{10} 烷基；且

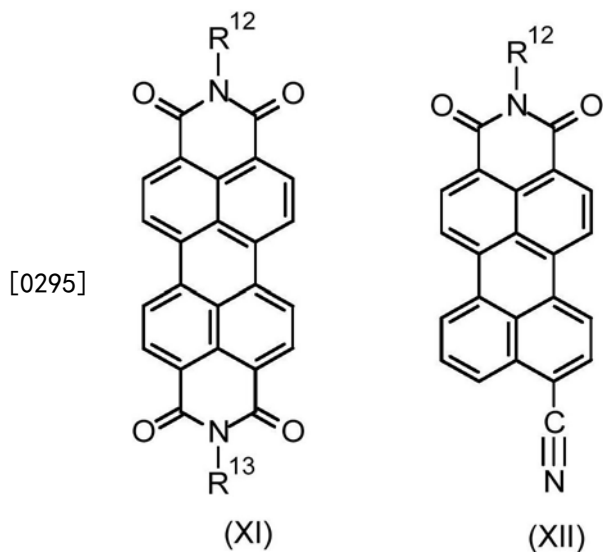
[0291] y是0、1、2、或3。

[0292] 特别合适的另外的有机荧光染料的其他实例是在W02007/006717第1页第5行至第22页第6行中指明的花系衍生物。

[0293] 特别合适的另外的有机荧光染料是： N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基花-3,4;9,10-四甲酰亚胺、 N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺、 N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺、 N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(对-叔辛基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺、 N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(对-叔辛基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺、 N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二苯氧基花-3,4;9,10-四甲酰亚胺、 N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二苯氧基花-3,4;9,10-四甲酰亚胺。优选地，所述另外的有机荧光染料选自 N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺、 N,N' -双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;

9,10-四甲酰亚胺及其混合物。

[0294] 在另一实施方案中,本发明的色彩转换器额外包含至少一种式XI和XII的另外的有机荧光染料



[0296] 其中 R^{12} 和 R^{13} 各自如上文定义。

[0297] 在本发明的一个实施方案中,本发明的色彩转换器具有层压结构。其可具有单层结构或者多层结构,一般而言由多个包含一种或多种荧光着色剂和/或散射体的聚合物层构成。

[0298] 在一个实施方案中,所述色彩转换器由多个已经层压在一起以形成复合物的聚合物层组成且其中各种荧光着色剂和/或散射体可存在于不同聚合物层中。

[0299] 若本发明的色彩转换器包含多于一种荧光着色剂,在本发明的一个实施方案中,多种荧光着色剂可在一层中彼此并排存在。

[0300] 在另一实施方案中,各种荧光着色剂是存在于各种层中。

[0301] 在一个优选实施方案中,本发明的色彩转换器额外包含至少一种式(X)的另外有机荧光染料、基于 TiO_2 的散射体及至少一种主要由聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚碳酸酯组成的聚合物。

[0302] 在另一优选的实施方案中,本发明的色彩转换器额外包含至少一种式(X)的另外有机荧光染料及至少一种式(XI)或(XII)的另外有机荧光染料、基于 TiO_2 的散射体及至少一种主要由聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯或聚碳酸酯组成的聚合物。

[0303] 在特别优选的实施方案中,本发明的色彩转换器包含:至少一种式I的化合物或其混合物或包含至少一种式I的化合物或其混合物的组合物、另外的红色有机荧光染料,其选自N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,7,12-四苯氧基蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺,以及至少另外一种有机荧光染料,其选自N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)蒽-3,4;9,10-四甲酰亚胺或N'-(2,6-二异丙基苯基)-蒽-9-氰基-3,4-二甲酰亚胺,基于 TiO_2 的散射体,以及至少一种主要由聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯或聚碳酸酯组成的聚合物。

[0304] 通常,本发明的式I有机荧光染料或其混合物的浓度为0.001至0.5重量%,优选为

0.005至0.2重量%，最优选为0.01至0.1重量%，在各个情况下基于所使用的聚合物的量。通常，所述红色有机荧光染料的浓度为0.0001至0.5重量%，优选为0.002至0.1重量%，最优选为0.005至0.05重量%，基于所使用的聚合物的量。

[0305] 至少一种本发明的式I有机荧光染料或其混合物与至少另外一种红色有机荧光染料之比通常在4:1至15:1的范围内，优选6:1至12:1。

[0306] 在非常优选的实施方案中，本发明的色彩转换器包含：

[0307] -至少一种本发明的式I化合物，优选选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的化合物及其混合物，或包含至少一种式I的氰化茈系化合物，优选选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的化合物及其混合物的组合物，作为有机荧光染料；

[0308] -额外的N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲酰亚胺和/或N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲酰亚胺，作为红色有机荧光染料；

[0309] -基于TiO₂的散射体；和

[0310] -至少一种主要由聚苯乙烯组成的聚合物。

[0311] 其中，特别优选的是式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的茈系化合物及其混合物，其中Z和Z*各自具有相同定义。

[0312] 在另一非常优选的实施方案中，本发明的色彩转换器包含：

[0313] -至少一种本发明的式I化合物，优选选自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物及其混合物，或包含至少一种式I的氰化茈系化合物，优选选自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物及其混合物的组合物，作为有机荧光染料；

[0314] -额外的N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲酰亚胺和/或N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲酰亚胺，作为红色有机荧光染料；

[0315] -基于TiO₂的散射体；和

[0316] -至少一种主要由聚苯乙烯组成的聚合物。

[0317] 其中，特别优选的是式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的茈系化合物及其混合物，其中Z和Z*各自具有相同定义。

[0318] 在另一非常优选的实施方案中，本发明的色彩转换器包含：

[0319] -至少一种本发明的式I化合物，优选选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的化合物及其混合物，或包含至少一种式I的氰化茈系化合物，优选选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的化合物及其混合物的组合物，作为有机荧光染料；

[0320] -额外的N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲酰亚胺和/或N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)茈-3,4;9,10-四甲酰亚胺，作为红色有机荧光染料；

[0321] -基于TiO₂的散射体；和

[0322] -至少一种主要由PET组成的聚合物。

[0323] 其中,特别优选的是式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的花系化合物及其混合物,其中Z和Z*各自具有相同定义。

[0324] 在另一非常优选的实施方案中,本发明的色彩转换器包含:

[0325] -至少一种本发明的式I的化合物,优选选自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物及其混合物,或包含至少一种式I的氰化花系化合物,优选选自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物及其混合物的组合物,作为有机荧光染料;

[0326] -额外的N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺和/或N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺,作为红色有机荧光染料;

[0327] -基于TiO₂的散射体;和

[0328] -至少一种主要由PET组成的聚合物。

[0329] 其中,特别优选的是式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的花系化合物及其混合物,其中Z和Z*各自具有相同定义。

[0330] 在另一非常优选的实施方案中,本发明的色彩转换器包含:

[0331] -至少一种本发明的式I化合物,优选选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的化合物及其混合物,或包含至少一种式I的氰化花系化合物,优选选自式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的化合物及其混合物的组合物,作为有机荧光染料;

[0332] -额外的N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺和/或N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺,作为红色有机荧光染料;

[0333] -基于TiO₂的散射体;和

[0334] -至少一种主要由聚碳酸酯组成的聚合物。

[0335] 其中,特别优选的是式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)的花系化合物及其混合物,其中Z和Z*各自具有相同定义。

[0336] 在另一非常优选的实施方案中,本发明的色彩转换器包含:

[0337] -至少一种本发明的式I化合物,优选选自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物及其混合物,或包含至少一种式I的氰化花系化合物,优选选自式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的化合物及其混合物的组合物,作为有机荧光染料;

[0338] -额外的N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺和/或N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6-二(2,6-二异丙基苯氧基)花-3,4;9,10-四甲酰亚胺,作为红色有机荧光染料;

[0339] -基于TiO₂的散射体;和

[0340] -至少一种主要由聚碳酸酯组成的聚合物。

[0341] 其中,特别优选的是式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)的花系化合物及其混合物,其中Z和Z*各自具有相同定义。

[0342] 若所述色彩转换器具有多层结构,在一个实施方案中,一层包含至少一种红色荧

光染料且另一层包含至少一种本发明的式I荧光染料或其混合物。

[0343] 在一个实施方案中,所述至少一种红色有机荧光染料是在LED的面对色彩转换器的层中。在另一实施方案中,所述至少一种绿或绿/黄荧光染料是在LED的面对色彩转换器的层中。

[0344] 在另一实施方案中,散射体存在于面对LED的层中,其上为色彩转换器和其上依次任选为含有散射体的另外层。

[0345] 在一个优选实施方案中,所述色彩转换器具有发红色荧光层和包含至少一种根据本发明存在的荧光染料的发绿色/黄色荧光层的双层结构,其中所述红色层面对蓝光光源。在该实施方案中,这二层均包含作为散射体的TiO₂。

[0346] 色彩转换器的另一优选实施方案具有单层结构,其中根据本发明存在的至少一种式I荧光染料及其混合物和至少一种式(XII)的红色荧光染料以及散射体包含于一层中。所述散射体优选是二氧化钛。在该实施方案中,所述聚合物优选地由聚苯乙烯、PET或聚碳酸酯组成。

[0347] 在一个实施方案中,色彩转换器的至少一个聚合物层已使用玻璃纤维机械性强化。

[0348] 本发明的色彩转换器可以为任何期望的几何排布。所述色彩转换器可例如呈膜、薄片或斑块的形式。同样地,包含有机荧光着色剂的基体可呈液滴形式或半球形式或呈具有凸面和/或凹面、平面或球体表面的透镜形式。

[0349] “铸件”指其中使用包含有机荧光染料的聚合物浇铸或完全包覆LED或包含LED的组件的实施方案。

[0350] 在本发明的一个实施方案中,包含有机荧光染料的聚合物层(基体)是25至200微米厚,优选为35至150μm,特别地为50至100μm。

[0351] 在另一实施方案中,包含有机荧光染料的聚合物层是0.2至5毫米厚,优选为0.3至3mm,更优选为0.4至1mm。

[0352] 若所述色彩转换器由一层组成或其具有层压结构,在优选实施方案中,所述各层是连续的且不具有任何洞或中断。

[0353] 在聚合物中的有机荧光染料的浓度作为色彩转换器厚度及聚合物类型的函数来设定。若使用薄聚合物层,则有机荧光染料的浓度一般而言高于厚聚合物层的情况。

[0354] 在一个优选实施方案中,包含荧光染料的层或基体中的至少一个包含光散射体。

[0355] 在多层结构的另一优选实施方案中,存在多个包含荧光染料的层和一个或多个包含散射体但不包含荧光染料的层。

[0356] 合适的散射体是无机白色颜料,例如二氧化钛、硫酸钡、锌钡白、氧化锌、硫化锌、碳酸钙,它们具有的平均粒度根据DIN 13320为0.01至10μm,优选为0.1至1μm,更优选0.15至0.4μm。

[0357] 散射体通常以0.01至4.0重量%的量存在,优选0.05至2重量%,更优选0.1至1重量%,在各个情况下基于包含散射体的层中的聚合物。

[0358] 本发明的色彩转换器可任选包含另外的组分如背衬层。

[0359] 背衬层用于赋予色彩转换器机械稳定性。只要其是透明及具有期望机械强度,用于背衬层的材料类型并不重要。用于背衬层的合适材料是例如玻璃或透明刚性有机聚合物

如聚碳酸酯、聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯。

[0360] 背衬层一般具有0.1mm至10mm的厚度,优选0.3mm至5mm,更优选0.5mm至2mm。

[0361] 在本发明的一个实施方案中,本发明的色彩转换器具有至少一个抗氧和/或水的屏障层,如在W0 2012/152812中所公开的。适用于屏障层的屏障材料的实例是例如玻璃、石英、金属氧化物、 SiO_2 、由 Al_2O_3 及 SiO_2 层的交替层构成的多层体系、氮化钛、 SiO_2 /金属氧化物多层材料、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)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸丁二酯(PBN)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚丁酸乙烯酯(PBT)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺、聚甲醛、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、环氧树脂、由乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)衍生的聚合物以及由乙烯-乙烯醇(EVOH)衍生的聚合物。

[0362] 用于屏障层的优选材料是玻璃或由 Al_2O_3 和 SiO_2 层的交替层构成的多层体系。

[0363] 优选地,合适的屏障层具有低的氧渗透性。

[0364] 更优选地,合适的屏障层具有低的氧和水渗透性。

[0365] 本发明的色彩转换器尤其适合用于将蓝光转换至绿/黄光。

[0366] 更特别地,它们适用于转换由蓝光LED发射的光。合适的LED是例如基于氮化镓(GaN)或氮化铟镓(InGaN)的那些。同样能用于转换由汞灯、由有机发光二极管(OLED)或由UV LED产生的光。

[0367] 它们额外适用于作为在光伏打装置及荧光转换太阳能电池中的光收集系统(荧光收集器)的应用。

[0368] 在另一实施方案中,本发明的色彩转换器用于转换蓝光。

[0369] 在另一实施方案中,使用色彩转换器转换由蓝光二极管产生的光,其中使用至少一种式I的化合物或其混合物作为荧光染料而不是Ce:YAG作为辐射转换器,或使用包含至少一种式I的化合物或其混合物的组合物。优选地,除本发明的式I的化合物或其混合物外,色彩转换器还包含红色有机荧光染料作为荧光染料。所述红色有机荧光染料优选选自式X、XI和XII的化合物。在该实施方案中,所述蓝光LED及色彩转换器以远程无机发光材料排布。此类LED的演色性满足高需求。

[0370] 在另一实施方案中,使用色彩转换器转换由蓝光二极管产生的光,使用至少一种式I的化合物或其混合物或包含至少一种式I的化合物或其混合物的组合物作为荧光染料与至少一种选自稀土掺杂的铝酸盐、硅酸盐、氮化物及石榴石(尤其是铈掺杂的钇铝石榴石)的无机荧光着色剂的组合。在该实施方案中,所述蓝光LED及色彩转换器是以远程无机发光材料排布。

[0371] 本发明的色彩转换器在用光(尤其是以LED蓝光)照射时显示高量子产率。此外,其在以蓝光照明时具有高耐光性。此外,其对氧和水稳定。其发射具有良好演色性的舒适光。另外的优点是可提供不含稀土的色彩转换器。包含式I的氰化化合物或其混合物或包含至少一种式I化合物或其混合物的组合物的本发明色彩转换器与稀土掺杂的无机荧光剂一起改进使用蓝光LED制造且包含Ce:YAG作为转换器材料的照明装置的演色性值。

[0372] 本发明的色彩转换器可通过不同方法制备。

[0373] 在一个实施方案中,制备本发明色彩转换器的方法包括在溶剂中溶解所述至少一种聚合物和至少一种有机荧光染料以及随后移除所述溶剂。

[0374] 在另一实施方案中,制备本发明色彩转换器的方法包括将所述至少一种有机荧光染料与至少一种聚合物挤出。

[0375] 本发明进一步提供了包含至少一个LED和至少一个本发明色彩转换器的照明装置。所述至少一个LED优选发射蓝光且发射优选在400至500nm,优选420至480nm,更优选440至470nm,最优选445至460nm波长范围内的光。

[0376] 在一个实施方案中,本发明的照明装置包括仅一个LED。在另一实施方案中,本发明的照明装置包括二个或更多个LED。

[0377] 在一个实施方案中,本发明的照明装置包括多个LED,全部是发蓝光的。在另一实施方案中,本发明的照明装置包括多个LED,其中至少一个LED发蓝光,至少一个LED不发蓝光而是发射另一色彩的光,例如红光。

[0378] 此外,使用的LED类型对于本发明的照明装置并不关键。在一个优选实施方案中,使用的LED的功率密度低于 $20\text{mW}/\text{cm}^2$,优选地低于 $15\text{mW}/\text{cm}^2$ 。较高功率密度(如 25 或 $30\text{mW}/\text{cm}^2$)LED的使用同样是可能的。然而,LED的较高功率密度可降低荧光染料和色彩转换器的寿命。

[0379] 本发明的色彩转换器可与几乎任何几何形式的LED组合使用,且不考虑照明装置的结构。

[0380] 在一个实施方案中,色彩转换器和LED在芯片排布上的无机发光材料中。

[0381] 优选地,本发明的色彩转换器用于远程无机发光材料设置中。在此情况下,所述色彩转换器与所述LED是空间分离的。一般而言,LED与色彩转换器间的距离是 0.1cm 至 50cm ,优选 0.2 至 10cm ,最优选 0.5 至 2cm 。色彩转换器和LED间可为不同介质如空气、稀有气体、氮气或其他气体或其混合物。

[0382] 所述色彩转换器可例如环绕所述LED同心排列或具有平面的几何形状。其可采用例如斑块、薄片或膜的形式,呈液滴形式或采用铸件形式。

[0383] 本发明的照明装置适用于室内照明、室外照明、办公室的照明、车辆的照明、用于喷灯、游戏托架、街灯、交通标志。

[0384] 本发明的照明装置显示高量子产率。此外,其具有长寿命,尤其在使用蓝光照明时具有高耐光性。其发射具有良好演色性的舒适光。

实施例

[0385] 合成各种荧光染料。根据实施例制造的荧光染料用于制造色彩转换器。出于此目的,如下文所述将这些荧光染料并入由聚合物构成的基体中。使用的聚合物是PMMA(获自Evonik的**Plexiglas®**6N)、聚苯乙烯(获自BASF的PS168N)和PC(获自Bayer的**Macrolon®**2808)。

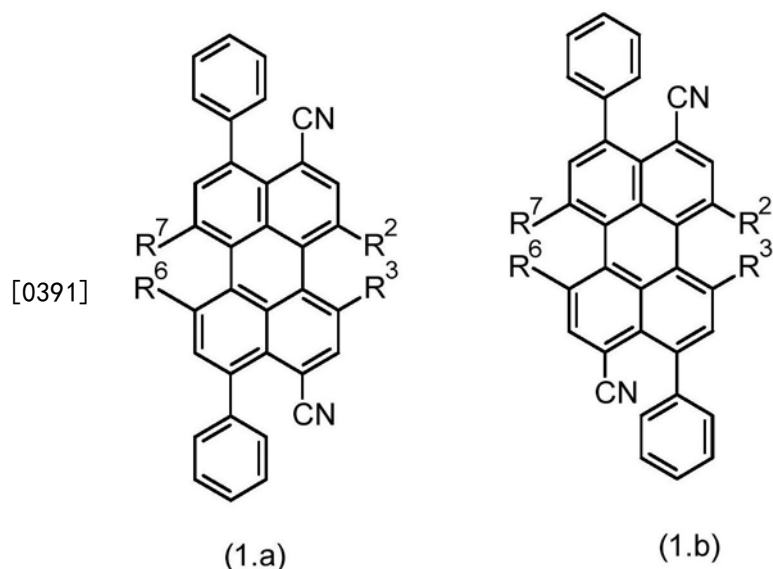
[0386] 制造用于测试染料的色彩转换器:

[0387] 将约 2.5g 聚合物和 0.02 重量%染料溶解于约 5ml 二氯甲烷中,将 0.5 重量% TiO_2 分散于其中,在各个情况下基于所使用的聚合物的量。将获得的溶液/分散体使用施涂器框架涂覆在玻璃表面上(湿膜厚度 $400\mu\text{m}$)。在所述溶剂干燥后,从玻璃剥离所述膜并在真空干燥室中于 50°C 干燥整夜。从厚度为 80 至 $85\mu\text{m}$ 的各膜上冲出二个具有 15mm 直径的圆形膜片,这些充当分析样品。

[0388] 使用C9920-02量子产率测量系统(获自Hamamatsu)测量分析样品的荧光量子产率(FQY)。这通过在积分球(Ulbricht球)中以450至455nm的光照射各个样品来完成。通过与在不具有样品的Ulbricht球中的参考测量比较,通过CCD光谱仪来测定所述激发光的未被吸收部分及由样品发射的荧光。未被吸收的激发光的光谱强度的积分或发射的荧光强度的积分给出各个样品的吸收度或荧光强度或荧光量子产率。

[0389] 实施例1

[0390] 式(1.a)和(1.b)化合物的混合物



[0392] 其中

[0393] R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基中的二个是氢;且

[0394] R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基中的二个是氰基。

[0395] 1.1—3,9-二溴代芘和3,10-二溴代芘

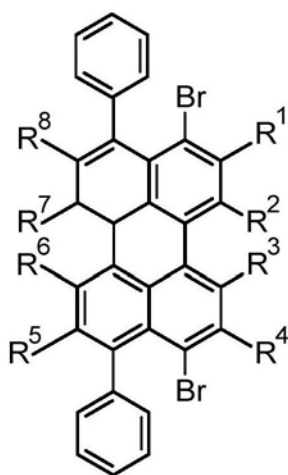
[0396] 将14.9g (59mmol) 芘、400ml乙酸和18.9g (236mmol) 溴的混合物在40℃搅拌四小时。随后通过添加硫代硫酸钠溶液破坏过量溴。滤出沉淀物,用水洗并在减压下干燥。这获得25.46g (定量) 标题化合物,为淡黄色沉淀物。

[0397] 1.2—3,9-二苯基芘和3,10-二苯基芘

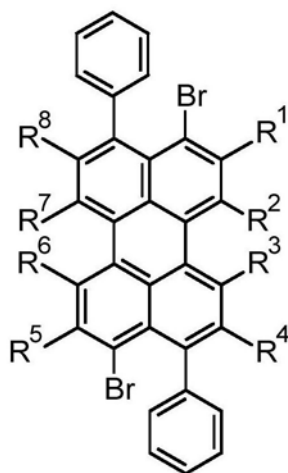
[0398] 将1.23g (3mmol) 获自实施例1.1的3,9-二溴代芘和3,10-二溴代芘的混合物、30ml甲苯、1.46g (12mmol) 苯基硼酸、2.49g (18mmol) 碳酸钾、8ml水,0.24g (0.2mmol) 四(三苯基磷)钼加热至90℃,60小时。在冷却所述反应混合物之后,使用甲苯稀释,将相分离并通过硅胶柱过滤来纯化甲苯相。这获得1.1g (92%) 标题化合物,为黄色固体。 R_f (石油醚:甲苯5:1)=0.31。

[0399] 1.3—式(1.3a)和(1.3b)化合物的混合物

[0400]



(1.3a)



(1.3b)

[0401] 其中

[0402] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基中至少二者是溴,其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基是氢。

[0403] 在202mg (0.5mmol) 获自实施例1.2的3,9-二苯基芴和3,10-二苯基芴的混合物和25ml氯苯中添加5ml水、10ml氯苯和800mg (10mmol) 溴,以及将所述混合物在回流下加热22小时。冷却反应混合物。此后,在室温添加200ml稀硫代硫酸钠溶液,将所述混合物与乙酸乙酯掺合,并将相分离,浓缩获得标题化合物, R_f (石油醚:甲苯5:1) = 0.61。

[0404] 1.4—式 (1.a) 和 (1.b) 化合物的混合物

[0405] 将280mg (0.5mmol) 在1.3获得的混合物、896mg (10mmol) 氰化铜和30ml NMP (N-甲基吡咯烷酮) 在100℃搅拌6h并在150℃另外搅拌16h。在冷却至室温后,使用稀HCl沉淀所述混合物,并抽吸过滤沉淀物,用水洗并在60℃在减压下干燥。在硅胶上 (洗脱液:甲苯:乙酸乙酯100:1) 层析残余物。这获得17mg标题化合物。

[0406] 吸收: λ_{max} (CH₂Cl₂) : 497nm;

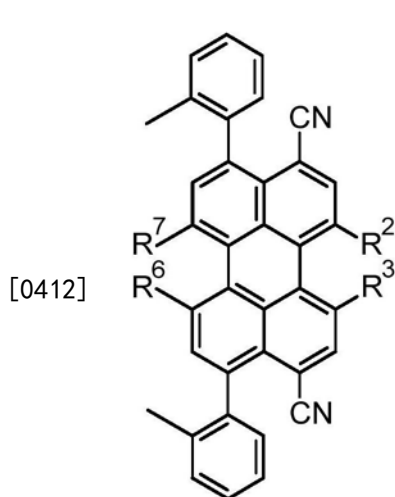
[0407] 发射: λ_{max} (CH₂Cl₂) : 563nm

[0408] FQY (聚苯乙烯) : 92%

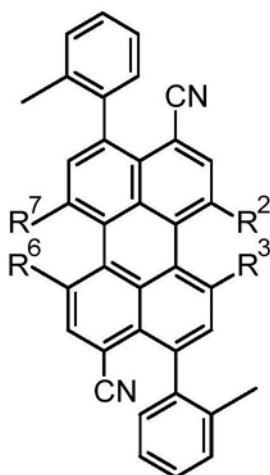
[0409] T80半衰期 (80mW/cm²) : 在聚苯乙烯中59天

[0410] 实施例2

[0411] 式 (2.a) 和 (2.b) 化合物的混合物



(2.a)



(2.b)

[0413] 其中

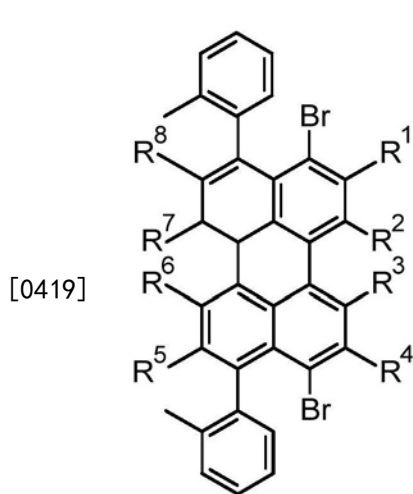
[0414] R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基中的二个是氢；且

[0415] R^2 、 R^3 、 R^6 和 R^7 取代基中的二个是氰基。

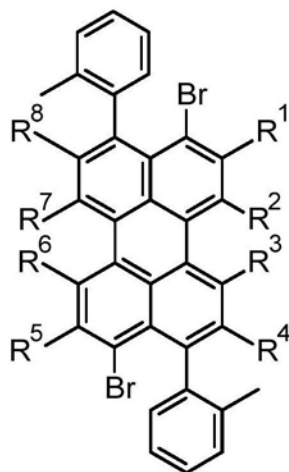
[0416] 2,1—3,9-双(邻甲基)茚和3,10-双(邻甲基)茚

[0417] 将4.10g (10mmol) 获自实施例1.1的3,9-二溴代茚和3,10-二溴代茚的混合物、100ml甲苯,5.44g (40mmol) 2-甲基苯基硼酸、8.3g (60mmol) 碳酸钾、15ml水、2.32g (2mmol) 四(三苯基膦)钯加热至90℃,34小时。在冷却所述反应混合物后,使用甲苯稀释,将相分离并通过硅胶柱过滤来纯化甲苯相。这获得5.54g标题化合物,为黄色固体, R_f (石油醚:甲苯5:1)=0.33,和副产物, R_f (石油醚:甲苯5:1)=0.09。

[0418] 2.2—式(2.2a)和(2.2b)化合物的混合物



(2.2a)



(2.2b)

[0420] 其中

[0421] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基中至少二者是溴,其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基是氢。

[0422] 在40℃,向在100ml氯苯中的从实施例2.1分离的3,9-双(邻甲基)茚和3,10-双(邻甲基)茚(1.30g,3mmol)的混合物中添加10ml水、10ml氯苯和4.8g (60mmol) 溴。将所述

混合物在70℃搅拌16小时和在80℃搅拌7小时。静置所述混合物以冷却至室温并使用200ml 甲苯稀释,添加稀硫酸钠溶液,并将相分离,浓缩以获得残余物。形成的主要产物是三溴化和四溴化3,9-双(邻甲苯基)蒽和三溴化和四溴化3,10-双(邻甲苯基)蒽,形成的副产物是二溴化和五溴化3,9-双(邻甲苯基)蒽和3,10-双(邻甲苯基)蒽。 R_f (石油醚:甲苯5:1) = 0.49、0.61、0.38。

[0423] 2.3—式(2.a)和(2.b)化合物的混合物

[0424] 将1.12g在实施例2.2获得的残余物、2.69mg (30mmol) 氰化铜和50ml N-甲基吡咯烷酮在100℃搅拌3小时,随后在150℃搅拌16小时。静置所述混合物以冷却至室温,并添加稀HCl。抽吸滤出沉淀的固体,用水洗并在60℃在减压下干燥。将粗标题化合物在硅胶上纯化(洗脱液:石油醚:THF10:1)。

[0425] R_f (石油醚:THF 5:1) = 0.19。

[0426] 吸收: λ_{\max} (CH₂Cl₂): 489nm;

[0427] 发射: λ_{\max} (CH₂Cl₂): 547nm

[0428] FQY (聚苯乙烯): 90-91%;

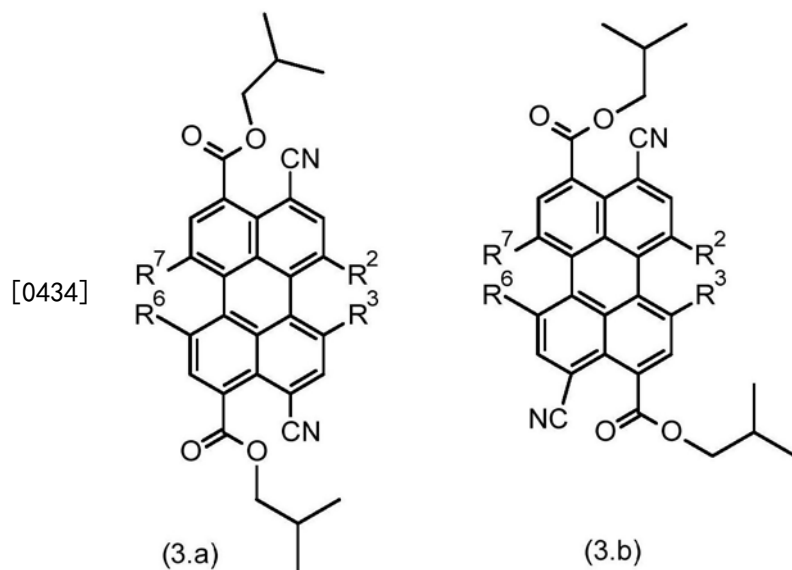
[0429] FQY (聚碳酸酯): 90-91%;

[0430] T80半衰期 (80mW/cm²): 在聚苯乙烯中50天;

[0431] T80半衰期 (80mW/cm²): 在聚碳酸酯中61天。

[0432] 实施例3

[0433] 式(3.a)和(3.b)化合物的混合物



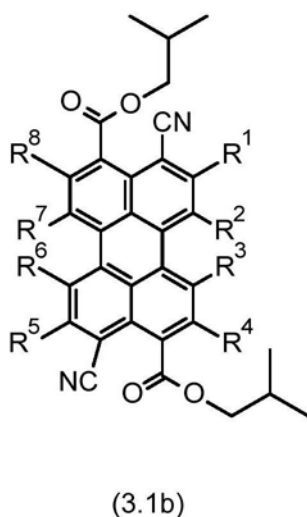
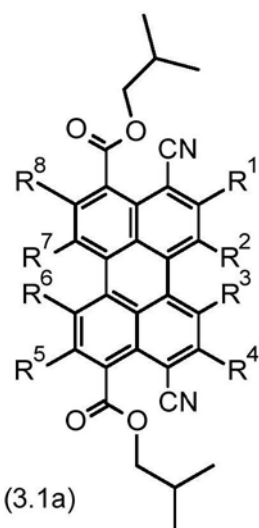
[0435] 其中

[0436] R²、R³、R⁶和R⁷取代基中的两个是氢;且

[0437] R²、R³、R⁶和R⁷取代基之一是氰基。

[0438] 3.1式(3.1a)和(3.1b)化合物的混合物

[0439]



[0440] 其中

[0441] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基中至少一个是溴,其他 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 取代基是氢。

[0442] 将4.52g (10mmol) 茱-3,9-二甲酸二异丁酯和茱-3,10-二甲酸二异丁酯、150ml 氯苯、100ml 水、16g (200mmol) 溴和少量碘的混合物在温和回流(约87℃)下搅拌3h。此后,冷却所述反应混合物并倒在稀HCl上,并将相分离。将有机相浓缩。残余物具有 R_f (甲苯:乙酸乙酯10:1)=0.73。

[0443] 3.2制备式(3.a)和(3.b)化合物的混合物

[0444] 将6g (7.8mol) 在实施例3.1获得的残余物、6.9g (6.9mmol) 氰化Cu(I)和150ml NMP的混合物在170℃搅拌4h。将所述反应混合物冷却至室温,添加氨水并以二氯甲烷进行萃取。通过硅胶柱过滤(洗脱液:甲苯)来纯化合并的有机相的残余物。

[0445] 吸收: λ_{max} (CH₂Cl₂):481nm;

[0446] 发射: λ_{max} (CH₂Cl₂):511nm

[0447] T80半衰期(80mW/cm²):在聚苯乙烯中13天;

[0448] T80半衰期(80mW/cm²):在聚碳酸酯中40天。

[0449] FQY(聚苯乙烯):93%;

[0450] FQY(聚碳酸酯):93%。