



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105073947 B

(45) 授权公告日 2021.03.09

(21) 申请号 201480018601.3

(22) 申请日 2014.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105073947 A

(43) 申请公布日 2015.11.18

(30) 优先权数据
61/805,430 2013.03.26 US
61/923,559 2014.01.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/031722 2014.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/160707 EN 2014.10.02

(73) 专利权人 长州产业株式会社

地址 日本山口县

(72) 发明人 顾涛 张洪喜 W·林 W-Y·谢
山本道治

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 杨宏军

(51) Int.Cl.
C07D 249/18 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 31/055 (2014.01)
A01G 9/14 (2006.01)

审查员 邹少瑜

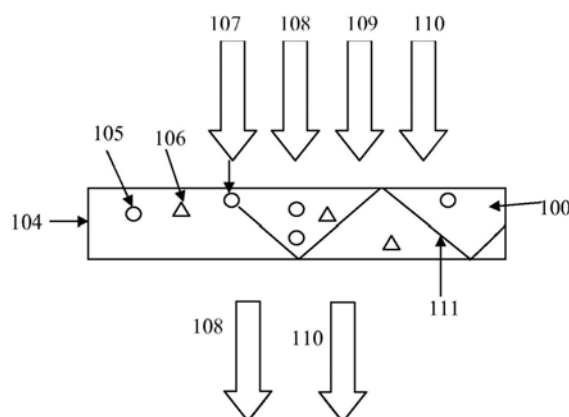
权利要求书5页 说明书73页 附图7页

(54) 发明名称

具有多种光稳定的有机生色团的波长转换膜

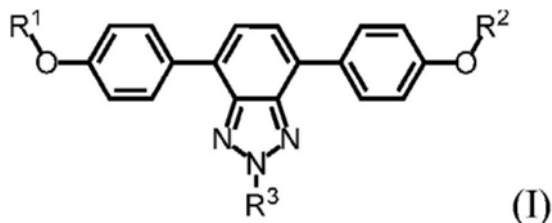
(57) 摘要

本发明描述了利用光稳定的有机生色团的波长转换膜。在一些实施方式中,波长转换膜和生色团显示出改善的光稳定性。在一些实施方式中,包含发光化合物的波长转换膜可用于改善太阳能电池、太阳能板或光伏装置的太阳能捕集效率。在一些实施方式中,包含多种发光化合物的波长转换膜可用于温室屋顶。一些实施方式提供了针对改善的植物营养和/或生长的改善的太阳光波长谱。



1. 波长转换膜,其包含:
 光学透明的聚合物基质;
 第一有机光稳定生色团,其具有小于400nm的最大吸收波长和大于400nm的最大发射波长,

其中所述第一有机光稳定生色团由式(I)表示:



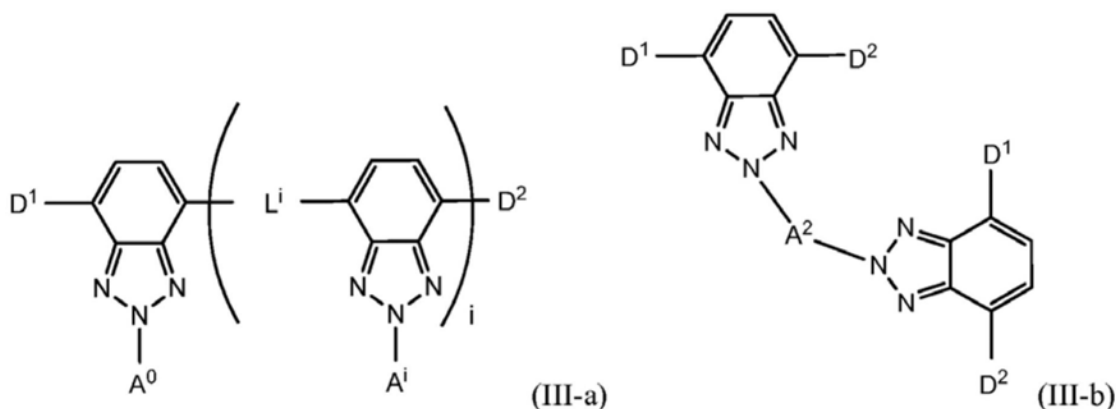
其中R¹、R²和R³选自C₁₋₁₀烷基。

2. 根据权利要求1所述的波长转换膜,还包含第二有机光稳定生色团。

3. 根据权利要求1所述的波长转换膜,

所述波长转换膜还包含第二有机光稳定生色团,

其中所述第二有机光稳定生色团由式(III-a)或(III-b)表示:



其中:

i是0至100范围内的整数;

A⁰和Aⁱ各自独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚氨基、任选地取代的烷氧基和任选地取代的羧基和任选地取代的羰基;

A²选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代

的杂亚芳基、酮、酯和 其中Ar为任选地取代的芳基或任选地

取代的杂芳基,R⁷选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基;并且R⁸选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基、酮和酯;或者R⁷和R⁸可以连接在一起以形成环;

D¹和D²独立地选自氢、任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧

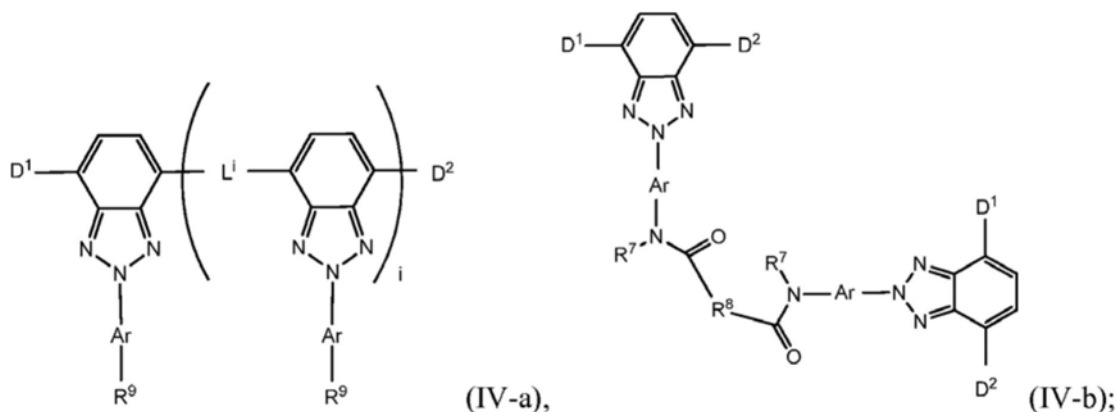
基、任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、酰胺基、环酰胺基和环酰亚胺基,但其中, D^1 和 D^2 不都是氢;和

L^i 独立地选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基和任选地取代的杂亚芳基。

4. 根据权利要求1所述的波长转换膜,

所述波长转换膜还包含第二有机光稳定生色团,

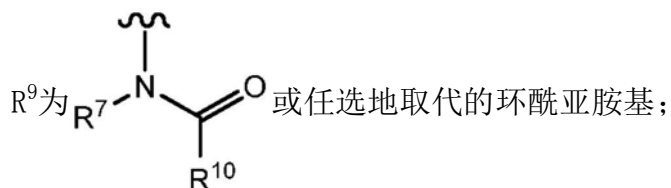
其中所述第二有机光稳定生色团由式 (IV-a) 或 (IV-b) 表示:



其中

i 是0至100范围内的整数;

Ar为任选地取代的芳基或任选地取代的杂芳基;



R^7 各自独立地选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基和烷芳基;

R^{10} 各自独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的芳基和任选地取代的杂芳基;或者 R^7 和 R^{10} 可以连接在一起以形成环;

R^8 选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基;

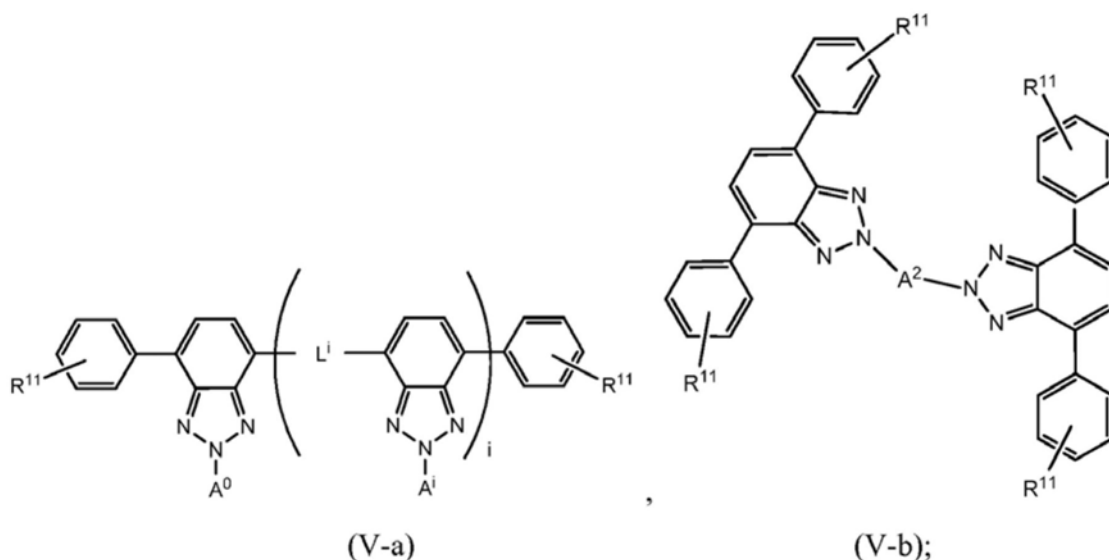
D^1 和 D^2 各自独立地选自氢、任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基、任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、酰胺基、环酰胺基和环酰亚胺基,但其中, D^1 和 D^2 不都是氢;和

L^i 独立地选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基和任选地取代的杂亚芳基。

5. 根据权利要求1所述的波长转换膜,

所述波长转换膜还包含第二有机光稳定生色团,

其中所述第二有机光稳定生色团由式 (V-a) 或 (V-b) 表示:



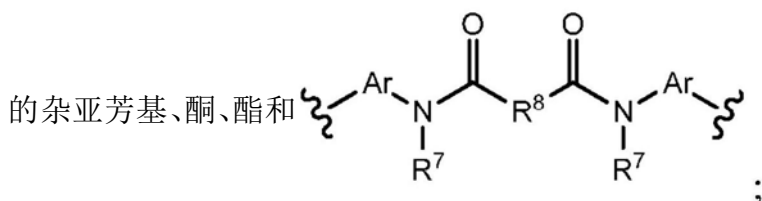
其中：

i是0至100范围内的整数；

A^0 和 A^i 各自独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的羰基和任选地取代的羧基；

R^{11} 各自独立地选自任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基和氨基；

A^2 选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代



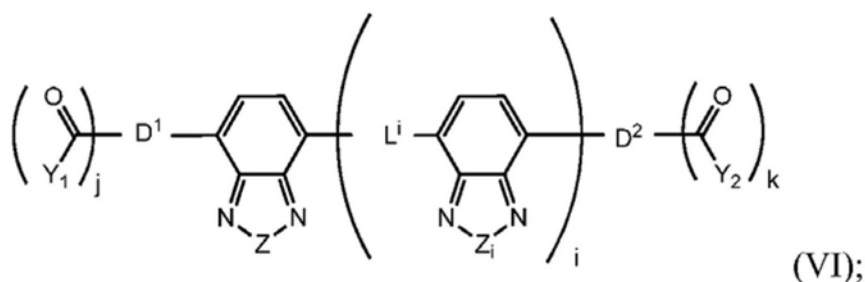
其中Ar为任选地取代的芳基或任选地取代的杂芳基； R^7 选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基；并且 R^8 选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基、酮和酯；或者 R^7 和 R^8 可以连接在一起以形成环；和

L^1 独立地选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基和任选地取代的杂亚芳基。

6. 根据权利要求1所述的波长转换膜，

所述波长转换膜还包含第二有机光稳定生色团，

其中所述第二有机光稳定生色团由式(VI)表示：



其中，

i是0至100范围内的整数；

Z和Z_i各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-Te-、-NR¹²-、-CR¹²=CR¹²-和-CR¹²=N-、其中R¹²是氢、任选地取代的C₁-C₆烷基或任选地取代的C₁-C₁₀芳基；和

D¹和D²独立地选自任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基、任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、酰胺基、环酰胺基和环酰亚胺基；

j为0、1或2，并且k为0、1或2；

Y₁和Y₂独立地选自任选地取代的芳基、任选地取代的烷基、任选地取代的环烷基、任选地取代的烷氧基和任选地取代的氨基；和

Lⁱ独立地选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基和任选地取代的杂亚芳基。

7. 根据权利要求2~6中任一项所述的波长转换膜，其中所述第一有机光稳定生色团的最大吸收波长在300nm至400nm的范围内，并且所述第一有机生色团的最大发射波长在400nm至520nm的范围内。

8. 根据权利要求2~6中任一项所述的波长转换膜，其中所述第二有机光稳定生色团的最大吸收波长在480nm至620nm的范围内，并且所述第二有机光稳定生色团的最大发射波长在550nm至800nm的范围内。

9. 根据权利要求2~6中任一项所述的波长转换膜，其中所述第二生色团的最大吸收波长大于400nm。

10. 根据权利要求1至6中任一项所述的波长转换膜，其中所述聚合物基质选自主体聚合物、主体聚合物和共聚物、及多种聚合物组成的组。

11. 根据权利要求1至6中任一项所述的波长转换膜，其中所述聚合物基质由选自下组的物质形成，所述组由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、乙烯乙酸乙烯酯、乙烯四氟乙烯、聚酰亚胺、非晶聚碳酸酯、聚苯乙烯、硅氧烷溶胶-凝胶、聚氨酯、聚丙烯酸酯及其组合组成。

12. 根据权利要求1至6中任一项所述的波长转换膜，其中所述聚合物基质材料的折光率在1.4至1.7的范围内。

13. 根据权利要求2至6中任一项所述的波长转换膜，其中将所述聚合物基质中所述第一有机光稳定生色团的浓度和所述第二有机光稳定生色团的浓度独立地选择为在0.01wt%至10.0wt%的量的范围内。

14. 根据权利要求2至6中任一项所述的波长转换膜，其中将所述聚合物基质中所述第一有机光稳定生色团的浓度和所述第二有机光稳定生色团的浓度独立地选择在0.1wt%至1.0wt%的量的范围内。

15. 根据权利要求1至6中任一项所述的波长转换膜，其中所述聚合物基质还包含至少一种感光剂。

16. 根据权利要求1至6中任一项所述的波长转换膜，其中所述聚合物基质还包含至少一种增塑剂。

17. 根据权利要求1至6中任一项所述的波长转换膜，其中所述聚合物基质还包含UV稳定剂、抗氧化剂或吸收剂。

18. 根据权利要求1至6中任一项所述的波长转换膜,其中所述波长转换膜的厚度在0.1 μm 至1mm的范围内。

19. 根据权利要求1至6中任一项所述的波长转换膜,其中所述波长转换膜的厚度在0.5 μm 至1mm的范围内。

20. 光伏模组,其包含:

至少一个光伏装置;和

根据权利要求1至19中任一项所述的波长转换膜,其中所述波长转换膜配置为包封所述至少一个光伏装置,从而入射光在到达所述至少一个光伏装置前穿过所述波长转换膜。

21. 根据权利要求20所述的光伏模组,其中所述光伏装置包括至少一种选自由硅基装置、III-V或II-VI PN结装置、铜-镉-镓-硒(CIGS)膜装置、有机感光装置、有机膜装置和硫化镉/碲化镉(CdS/CdTe)膜装置组成的组的装置。

22. 根据权利要求20至21中任一项所述的光伏模组,还包含用于将所述波长转换膜附接至所述光伏装置的折光率匹配的粘合剂。

23. 改善光伏装置性能的方法,其包括:

将根据权利要求1至19中任一项所述的波长转换膜应用于所述光伏装置,其中所述波长转换膜被配置为包封所述至少一个光伏装置,从而使入射光在到达所述光伏装置前穿过所述波长转换膜。

24. 改善光伏装置性能的方法,其包括:

在制造期间,将权利要求1至19中任一项所述的波长转换膜直接整合到所述光伏装置中,从而将所述波长转换膜封装在所述光伏装置和光入射侧的覆盖基底之间。

25. 改善光伏装置寿命的方法,其包括:

将根据权利要求1至19中任一项所述的波长转换膜应用于所述光伏装置,其中所述波长转换膜配置为包封所述至少一个光伏装置,从而使入射光在到达所述光伏装置前穿过所述波长转换膜。

26. 改善光伏装置寿命的方法,其包括:

在制造期间,将权利要求1至19中任一项所述的波长转换膜直接整合到所述光伏装置中,从而将所述波长转换膜封装在所述光伏装置和光入射侧的覆盖基底之间。

具有多种光稳定的有机生色团的波长转换膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请主张2013年3月26日提交的美国临时专利申请No.61/805430和2014年1月3日提交的美国临时专利申请No.61/923559的优先权权益。上述专利申请出于所有目的通过引用全部并入本文。

技术领域

[0003] 本公开文本一般地涉及以下领域：包含有机光稳定生色团的波长转换膜及其使用方法。

背景技术

[0004] 若干太阳能收集装置(例如,光伏装置)的缺陷在于它们不能有效使用大部分光谱。另外,经由其使得光照射进这些光伏装置中的窗将吸收特定波长的光(通常为较短的UV波长),无法使这些光穿过并到达光电导材料层(在此可以将其转化为电)。因此,一些辐射能量损失于装置本身。波长转换膜可以特别地用于改善光伏装置对太阳能的捕集。

[0005] 已尝试使用无机波长下移材料来改善光伏装置的性能。例如,已制备了含有波长下移无机磷材料的硅基太阳能电池,已制备了具有含量子点化合物的下移波长转换层的太阳能电池,还已制备了由下移无机荧光粉末制成的转换膜。

[0006] 对使用发光有机介质来改善光伏装置的效率的报道极其罕见。已知的有机发光染料较差的光稳定性抑制了它们的发展。例如,B.C.Hong和K.Kawano报道了使用罗丹明6G/聚乙烯醇缩丁醛膜对CdS/CdTe电池提高11%的效率。然而,该薄膜的光稳定性在一个日照(AM1.5G)的辐照下是非常差的,仅经24小时后其降解就大于50%。AM1.5G是美国材料试验协会(ASTM)标准2006规定的标准陆地日光光谱辐射分布(standard terrestrial solar spectral irradiance distribution),参见ASTM G-173-03。此外,由于这些材料稳定性不够,因此有文献对于发光有机介质的使用提出了警告,例如,参见,美国专利申请公开No.2010/0012183。大部分可商购的发光介质(包括荧光染料)在太阳照射后仅数天就显示出光致漂白。

[0007] 已尝试在温室屋顶材料中使用发光染料来改变温室内植物所暴露于的入射太阳光谱。然而,已公开的体系缺乏效率和稳定性。例如,现有的体系使得大量发射光损失于封装染料的聚合物或玻璃基质。另外,染料稳定性差并且染料通常快速降解,特别是当暴露于UV光时。

[0008] 由于高成本和低效率/稳定性,对于改善植物生长、光稳定并且同时可以用于改善太阳能捕集的染料的需求仍未满足。

发明内容

[0009] 本发明提供了包含光稳定的多种有机生色团化合物的波长转换层。一些实施方式提供了波长转换膜,其包含光学透明的聚合物基质和最大吸收波长小于约400nm并且最大

发射波长大于约400nm的第一有机光稳定生色团。

[0010] 如上所述或在本文其它处所述的任何实施方式可以包括以下特征中的一种或多种。

[0011] 在一些实施方式中,所述波长转换膜还包含第二有机光稳定生色团。

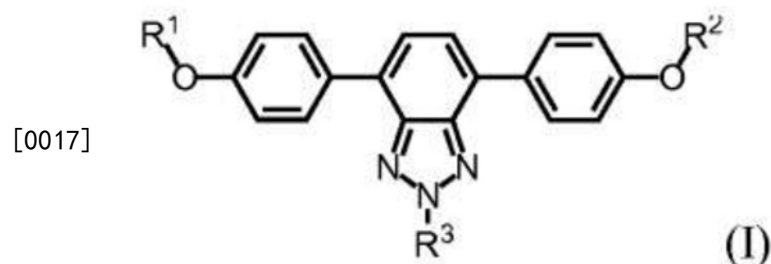
[0012] 在波长转换膜的一些实施方式中,第一有机光稳定生色团的最大吸收波长在约300nm至约400nm的范围内,并且第一有机生色团的最大发射波长在约400nm至约520nm的范围内。

[0013] 在波长转换膜的一些实施方式中,第一有机光稳定生色团的最大吸收波长在约300nm至约450nm的范围内,并且第一有机生色团的最大发射波长在约400nm至约520nm的范围内。

[0014] 在波长转换膜的一些实施方式中,第二有机光稳定生色团的最大吸收波长在约480nm至约620nm的范围内,并且第二有机光稳定生色团的最大发射波长在约550nm至约800nm的范围内。

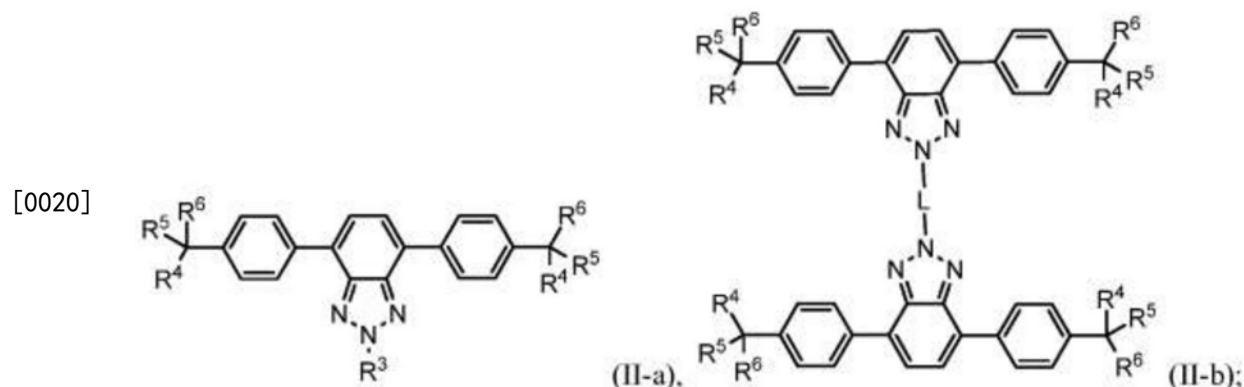
[0015] 在波长转换膜的一些实施方式中,第一生色团的最大吸收波长小于约400nm,第二生色团的最大吸收波长大于约400nm。

[0016] 在一些实施方式中,通过式 (I) 表示第一有机光稳定生色团:



[0018] 其中R¹、R²和R³各自独立地选自烷基,取代的烷基和芳基。

[0019] 在一些实施方式中,通过式 (II-a) 或 (II-b) 表示第一有机光稳定生色团:



[0021] 其中:

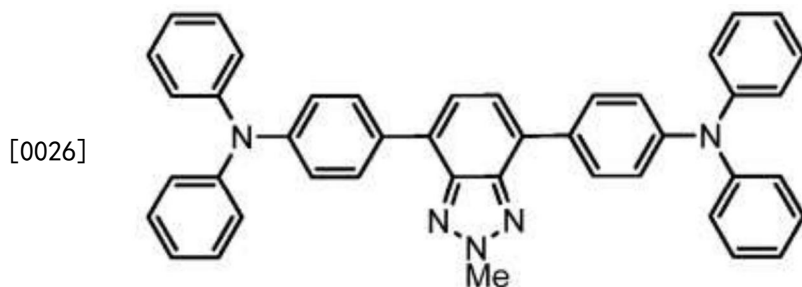
[0022] R³选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的环烷基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的烷氧基烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的环烯基、任选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚氨基、任选地取代的烷氧基和任选地取代的羧基、

任选地取代的羰基、任选地取代的醚、任选地取代的酮、任选地取代的砜和任选地取代的磺酰胺；或者 R^3 是任选地取代的多环环系统，其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环烷基或杂芳基；

[0023] R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的环烷基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的烷氧基烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的杂芳烷基、任选地取代的环烯基、任选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚氨基、任选地取代的烷氧基，和任选地取代的羧基，和任选地取代的羰基、任选地取代的醚、任选地取代的酮、任选地取代的砜和任选地取代的磺酰胺；或者 R^4 和 R^5 ， R^4 和 R^6 ， R^5 和 R^6 ，或 R^4 和 R^5 和 R^6 一起形成任选地取代的环或任选地取代的多环环系统，其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环烷基或杂芳基；和

[0024] L选自任选地取代的烷基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的亚烷基、和任选地取代的杂亚烷基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基。

[0025] 在一些实施方式中，第一有机光稳定生色团以下述结构表示：



[0027] 一些实施方式提供了波长转换膜，其包含在小于约400nm(例如，在UV照射范围内)的波长处呈现吸收峰的至少一种UV吸收生色团，和在等于或大于约400nm的波长处呈现吸收峰的至少一种波长转换生色团。在一些实施方式中，包含至少一种UV吸收生色团和吸收大于或等于约400nm波长的光子的至少一种波长转换生色团的波长转换膜显示出显著改善的光稳定性。

[0028] 本发明的一些实施方式提供了波长转换膜，其在光学透明的聚合物基质中包含至少一种UV吸收生色团和至少一种波长转换生色团。在一些实施方式中，所述波长转换膜包含另外的UV吸收生色团。在一些实施方式中，所述波长转换膜包含另外的波长转换生色团。在一些实施方式中，所述膜作为输入接收具有第一波长的至少一种光子，并且作为输出提供具有不同于第一波长的第二波长的至少一种光子。通过使用所述膜，可以提供新型光收集系统、荧光基太阳能捕集器、荧光激活显示器和单分子光谱。

[0029] 一些实施方式提供了将太阳光能转化为电能的光伏模组。在一些实施方式中，所述光伏模组包含至少一个光伏装置或太阳能电池，和如本文所公开的波长转换膜。在一些实施方式中，所述波长转换膜整合在光伏装置或太阳能电池顶部或封装到光伏装置或太阳能电池内。在一些实施方式中，入射光在到达将太阳光能转化为电能的光伏模组的区域前穿过波长转换膜。

[0030] 如本文所述的，包含至少一个光伏装置或太阳能电池和波长转换膜的光伏模组可以包含额外的层。例如，所述光伏模组可以包含位于太阳能电池和波长转换膜之间的粘合

层。在一些实施方式中,所述光伏模组还可以包含玻璃或聚合物层,其包封所述装置或者可以放置在波长转换膜的顶部。玻璃或聚合物层可以设计为保护和防止氧和湿汽渗入到波长转换膜中。在一些实施方式中,玻璃或聚合物层可以用于内部折射或反射沿远离太阳能电池的光电转换层的方向从波长转换膜发射的光子。在一些实施方式中,所述膜还可以包含可以改善波长转换膜的效率或稳定性的额外的聚合物层、敏化剂、增塑剂和/或其它组分。

[0031] 波长转换膜可以应用于各种光伏装置。在一些实施方式中,将波长转换膜应用于至少一个太阳能电池或光伏装置,其选自硅基装置、III-V或II-VI结装置、铜-镉-镓-硒(CIGS)薄膜装置、有机感光装置、有机薄膜装置或硫化镉/碲化镉(CdS/CdTe)薄膜装置。

[0032] 可以以各种长度和宽度提供波长转换膜,从而适应于不同尺寸和类型的太阳能电池或整个太阳能面板。

[0033] 其它实施方式提供了改善光伏装置或太阳能电池性能的方法。在一些实施方式中,所述方法包括将如本文所述的波长转换膜直接应用于光伏装置或太阳能电池的光入射侧上。在一些实施方式中,所述方法包括在制造期间,将如本文所述的波长转换膜直接整合到光伏装置或太阳能电池中,从而将波长转换膜封装在光伏装置或太阳能电池和光入射侧上的覆盖基底之间。

[0034] 本发明的一些实施方式描述了波长转换膜,其包含配置为吸收具有约300至450nm范围的波长的第一组光子并再发射约400至520nm范围的波长的第一组光子的第一有机光稳定发色团,和配置为吸收具有约480至620nm范围的波长的第二组光子和再发射约550至800nm范围的波长的第二组光子的第二有机光稳定发色团。在一些实施方式中,所述波长转换膜在发光面板中是有用的。

[0035] 本发明的一些实施方式描述了波长转换膜,其包含配置为吸收具有约300至400nm范围的波长的第一组光子和再发射约400至520nm范围的波长的第一组光子的第一有机光稳定生色团,和配置为吸收具有约480至620nm范围的波长的第二组光子和再发射约550至800nm范围的波长的第二组光子的第二有机光稳定发色团。在一些实施方式中,所述波长转换膜在发光面板中是有用的。

[0036] 本发明的一些实施方式涉及包含有机光稳定生色团化合物的发光面板。所述发光面板可用作温室屋顶,从而与未引入有机光稳定生色团化合物的面板相比,提供改善的波长谱和植物生长。本发明的一些实施方式提供了包含光吸收表面和两种或更多种生色团化合物的发光面板,其中所述光吸收表面配置为吸收入射光子。在一些实施方式中,所述两种或更多种生色团化合物可以位于一个波长转换膜中。在一些实施方式中,所述两种或更多种生色团化合物位于单独的波长转换膜中。在一些实施方式中,所述至少一个波长转换膜包含第一有机光稳定生色团(A),其具有处于UV波长范围内的最大吸收波长并在蓝光波长范围内再发射。在一些实施方式中,所述至少一个波长转换膜包含第二有机光稳定生色团(B),其具有处于绿光波长范围内的最大吸收波长并在红光波长范围内再发射。在一些实施方式中,将生色团化合物(A)和(B)一起使用。在一些实施方式中,可以在单一波长转换层中混合这两种生色团,或者它们可以在单独的波长转换层中提供。在一些实施方式中,所述至少一个波长转换层包含聚合物基质。

[0037] 本发明的一些实施方式提供了高效发光面板,其使用了设计为发射对植物生长最优的波长区域内的辐射的两种有机光稳定生色团的混合物。在一些实施方式中,生色团(A)

吸收UV波长区域内的光并将该光在蓝光波长区域中再发射。在一些实施方式中,生色团(B)吸收绿光波长区域内的光并将该光在红光波长区域中再发射。如本文所述,UV波长区域内的光在约300nm至约400nm的范围内。如本文所述,蓝光波长区域内的光在约400nm至约520nm的范围内。如本文所述,绿光波长区域内的光在约480nm至约620nm的范围内。如本文所述,红光波长区域内的光在约570nm至约800nm的范围内。

[0038] 在一些实施方式中,提供了包含根据任何上述实施方式的至少一个波长转换膜的发光面板。

[0039] 在所述发光面板的一些实施方式中,第一有机光稳定生色团的发射光谱和第二光稳定生色团的吸收光谱具有最小限度的重叠。

[0040] 在一些实施方式中,任何上述发光面板还可以包含透明基底层。在所述发光板的一些实施方式中,所述透明基底层包含玻璃或聚合物。

[0041] 在一些实施方式中,任何上述发光面板还可以包含布置在所述发光面板内的稳定剂、抗氧化剂、UV吸收剂或它们的任意组合。

[0042] 在一些实施方式中,任何上述发光面板还可以包含额外的层,其中所述额外的层进一步包含UV吸收剂、稳定剂、抗氧化剂或它们的任意组合。

[0043] 在一些实施方式中,任何上述发光面板还可以包含至少一个太阳能转换装置,其中所述至少一个太阳能转换装置接收一部分光子并将这些光子转化为电。

[0044] 在所述发光面板的一些实施方式中,所述至少一个太阳能转换装置封装在所述发光面板内。

[0045] 在所述发光面板的一些实施方式中,所述至少一个太阳能转换装置包括硅基装置、III-V或II-VI PN结装置、铜-铟-镓-硒(CIGS)薄膜装置、有机感光装置、有机薄膜装置或硫化镉/碲化镉(CdS/CdTe)薄膜装置。

[0046] 在一些实施方式中,任何上述发光面板还可以包含配置为将发光太阳能聚集器连接于所述至少一个太阳能转换装置的光入射表面的折射率匹配物质。

[0047] 在一些实施方式中,有机光稳定生色团(A)和有机光稳定生色团(B)在进一步包含聚合物基质的单一波长转换层内混合。在一些实施方式中,有机光稳定生色团(A)和有机光稳定生色团(B)位于两个单独的波长转换层中,所述波长转换层还独立地包含聚合物基质。

[0048] 如本文所述,包含两种有机光稳定生色团化合物的发光面板可以包括额外的层。例如,所述发光面板可以包含布置在一个或多个波长转换层之间的粘合层。在一些实施方式中,所述发光面板还可以包含额外的玻璃或聚合物层,它们包封波长转换层,或者可以布置在波长转换层的顶部或下方。玻璃或聚合物层可以设计以保护和防止氧和湿气渗透到波长转换膜中。在一些实施方式中,所述发光面板还可以包含额外的聚合物层,或者聚合物层或波长转换层内的额外的成分,如敏化剂、增塑剂、UV吸收剂和/或其它组分,它们可以改善效率或稳定性。

[0049] 可以以各种长度和宽度提供发光面板,从而适应不同尺寸和类型的温室屋顶。

[0050] 将发光材料整合到温室屋顶板中的一个问题是入射光子一旦被发光材料吸收和再发射,通常被所述板的聚合物基质捕获,并且不能达到温室内部的植物物种。对于也不包含太阳能电池或者光伏模组的具有发光材料的温室板,该捕获的光通常作为热耗散掉。将太阳能转换装置整合到具有发光材料的温室屋顶板中的一个优势是这种捕获的光中的大

部分将被太阳能转换装置吸收并转化为电能,从而非常少的光被浪费掉。

[0051] 因此,本发明的其它实施方式涉及发光的光和能量收集板(luminescent light and energy collector)。发光的光和能量收集板包括发光面板和至少一个太阳能转换装置。所述发光的光和能量收集板可用作温室屋顶,从而与未整合两种发光材料的板相比,同时提供改善的植物生长和提高的太阳能捕集效率,并且它是长时间光稳定的。在一些实施方式中,至少一个太阳能转换装置封装在发光面板内,从而所述装置不暴露于外部环境,并且其中所述太阳能转换装置接收一部分太阳能并将该能量转化为电能。因此,高效发光的光和能量收集板使用了设计为发射对于植物生长最优的波长区域的辐射的两种有机光稳定生色团的混合物,同时使得捕获的辐射能够转化为电能。在一些实施方式中,生色团(A)吸收UV波长区域内的光并将该光在蓝光波长区域中再发射。在一些实施方式中,生色团(B)吸收绿光波长区域内的光并将该光在红光波长区域中再发射。

[0052] 一些实施方式提供了发光的光和能量收集板以用于将太阳光能转化为电能。在一些实施方式中,所述发光和能量收集板包括至少一个光伏装置或太阳能电池。在一些实施方式中,至少一个太阳能电池或光伏装置封装在所述发光和能量收集板内,从而所述装置不暴露于外部环境。在一些实施方式中,太阳能转换装置接收一部分直接入射的太阳能并将该能量转化为电能。在一些实施方式中,一个或多个波长转换层中生色团化合物吸收第一波长的入射光,并且以不同于第一波长的第二波长再发射,且然后在所述发光的光和能量收集板内内反射和折射直至它到达至少一个太阳能电池或光伏装置,在此其转化为电能。在一些实施方式中,太阳能转换装置接收由一个或多个波长转换层内的生色团化合物再发射的一部分太阳能。

[0053] 如本文所述,包含两种有机光稳定生色团化合物和至少一个太阳能转换装置的发光的光和能量收集板可以包括额外的层。例如,所述发光的光和能量收集板可以包含位于太阳能电池和一个或多个波长转换层之间的粘合层。在一些实施方式中,所述发光的光和能量收集板还可以包含额外的玻璃或聚合物层(它们包封波长转换层),或者可以布置在波长转换层的顶部或下方。玻璃或聚合物层可以设计以保护和防止氧和湿汽渗透到波长转换膜中。在一些实施方式中,玻璃或聚合物层可以用作发光的光和能量收集板的部分,从而以朝着至少一个光伏装置或太阳能电池的方向内部折射和/或反射从波长转换层发射的光子。在一些实施方式中,所述发光的光和能量收集板还可以包含额外的聚合物层,或者聚合物层或波长转换层内的额外的成分,如敏化剂、增塑剂、UV吸收剂和/或其它组分,它们可以改善效率或稳定性。

[0054] 发光的光和能量收集板可以引入各种类型的光伏装置(例如,太阳能电池)。在一些实施方式中,发光和能量收集板包含至少一个太阳能电池或光伏装置,其选自硅基装置、III-V或II-VI结装置、铜-铟-镓-硒(CIGS)薄膜装置、有机感光装置、有机薄膜装置或硫化镉/碲化镉(CdS/CdTe)薄膜装置。在一些实施方式中,所述发光的光和能量收集板包括多个类型的装置。

[0055] 可以以各种长度和宽度提供发光的光和能量收集板,从而适应不同尺寸和类型的太阳能电池,和/或形成不同尺寸和类型的温室屋顶。

[0056] 附图简述

[0057] 图1是包含波长转换膜的光伏装置的实施方式的侧视图。

- [0058] 图2是包含波长转换膜的光伏装置的另一个实施方式的侧视图。
- [0059] 图3是包含波长转换膜的发光面板的实施方式的侧视图。
- [0060] 图4是包含两个波长转换层的发光面板的另一个实施方式的侧视图。
- [0061] 图5是包含两个波长转换层的发光面板的另一个实施方式的侧视图。
- [0062] 图6是包含两个波长转换层的发光面板的另一个实施方式的侧视图。
- [0063] 图7是包含两个波长转换层的发光的光和能量收集板的实施方式的侧视图。
- [0064] 图8是包含两个波长转换层的发光的光和能量收集板的另一个实施方式的侧视图。
- [0065] 图9是包含两个波长转换层的发光的光和能量收集板的另一个实施方式的侧视图。
- [0066] 图10是包含波长转换层的发光的光和能量收集板的另一个实施方式的侧视图。
- [0067] 图11显示了生色团化合物3的吸收和发射光谱。
- [0068] 图12显示了生色团化合物4的吸收和发射光谱。
- [0069] 图13显示了生色团化合物5的吸收和发射光谱。
- [0070] 图14显示了发光面板的示例实施方式。
- [0071] 图15显示了发光的光和能量收集板的示例实施方式。

具体实施方式

[0072] 将根据示例性的实施方式来阐述本发明的实施方式,所述示例实施方式不意欲限制本发明。在未指明条件和/或结构的本发明公开中,本领域的技术人员基于本公开可以作为常规实验容易地提供这些条件和/或结构。

[0073] 生色团化合物,有时称为发光染料或荧光染料,是吸收特定波长或波长范围的光子并以不同的波长或波长范围再发射光子的化合物。在膜介质中使用的生色团可以大大提高太阳能电池和光伏装置的性能。然而,这些装置通常长期(例如,20多年)暴露于极端环境条件。因此,维持生色团的长期稳定性是重要的。

[0074] 与无机生色团相反,有机生色团的使用是有吸引力的,因为有机材料通常更便宜并且更易于使用,从而使它们成为更经济的选择。然而,有机发光染料较差的光稳定性抑制了它们的发展。此外,由于这些材料稳定性不足,大量文献告诫慎用发光有机介质,例如,参见美国专利申请公开No.2010/0012183。因此,对稳定的有机生色团仍存在尚未满足的需要。本文提供了包含多种有机生色团化合物的高度光稳定的波长转换层。

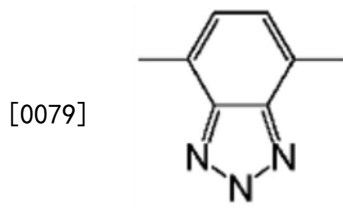
[0075] 一些实施方式提供了波长转换膜,其包含聚合物基质、配置为吸收具有第一波长的光子的第一有机生色团和配置为吸收具有第二波长的光子的第二有机生色团。在一些实施方式中,本文所述的生色团具有改善的光稳定性。包含多种生色团化合物的波长转换膜在多种应用中是有用的。

[0076] 生色团可以是上转换性或是下转换性的。在一些实施方式中,所述波长转换膜包含至少两种作为下变换生色团的生色团,意思是将高能(短波长)光子转换为低能(长波长)光子的生色团。在一些实施方式中,下变换生色团可以独立地为二萘嵌苯、苯并三唑、苯并噻二唑的衍生物或其组合,如美国专利申请No.13/626679和13/978370以及美国临时专利申请No.61/430053、61/485093和61/539392中所述,以上专利申请以其全部内容通过引用

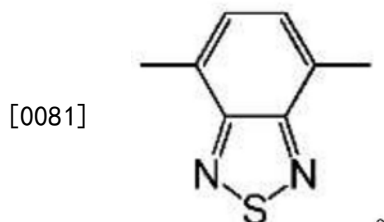
并入本文。在一些实施方式中,所述波长转换膜包含至少一种生色团,其为苯并杂环体系,如美国临时专利申请No.61/749225中所述,该专利申请以其全部内容通过引用并入本文。

[0077] 在一些实施方式中,由通式I、II-a、II-b、III-a、III-b、IV-a、IV-b、V-a、V-b、VI、VII-a、VII-b、VIII、IX-a、IX-b、X-a和X-b所表示的波长转换生色团作为荧光染料在各种应用中是有用的,包括在波长转换膜中。如通式所示,在一些实施方式中,所述染料包含苯并杂环体系。在一些实施方式中,可以使用苯并三唑衍生物染料。在一些实施方式中,可以使用苯并噻二唑衍生物染料。在一些实施方式中,可以使用二苯并呋喃衍生物染料。在不限制本发明范围的情况下,以下描述了有关可以使用的化合物类型的其它详细信息和实例。

[0078] 如本文所使用的,“苯并三唑型结构”包括以下结构基元:



[0080] 如本文所使用的,“苯并噻二唑型结构”包括以下结构基元:



[0082] 如本文所使用的,“电子供体基团”定义为提高2H-苯并[d][1,2,3]三唑系统的电子密度的任何基团。

[0083] “电子供体连接体”定义为可以连接提供其 π 轨道共轭的两个2H-苯并[d][1,2,3]三唑系统的任何基团,其还可以提高它们所连接的2H-苯并[d][1,2,3]三唑的电子密度或具有中性效应。

[0084] “电子受体基团”定义为降低2H-苯并[d][1,2,3]三唑系统电子密度的任何基团。电子受体基团布置在2H-苯并[d][1,2,3]三唑环系的N-2位。

[0085] 术语“烷基”是指支链或直链的完全饱和的非环状脂族烃基团(即不含双或三键的由碳和氢组成的)。烷基包括(但不限于)甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基等。

[0086] 本文所使用的术语“杂烷基”是指包含一个或多个杂原子的烷基。当存在两个或更多个杂原子时,它们可能是相同或不同的。

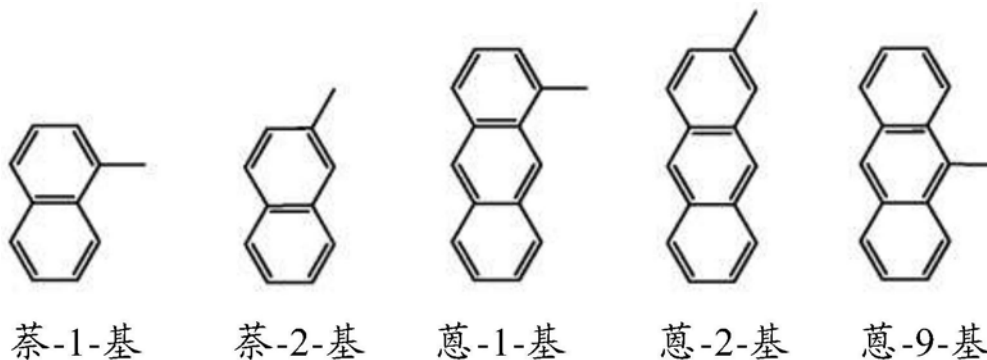
[0087] 本文所使用的术语“环烷基”是指具有3至25个碳原子的饱和脂族环系统基团,其包括(但不限于)环丙基、环戊基、环己基、环庚基等。

[0088] 本文所使用的术语“多环烷基”是指具有多个环烷基环系统的饱和脂族环系统基团。

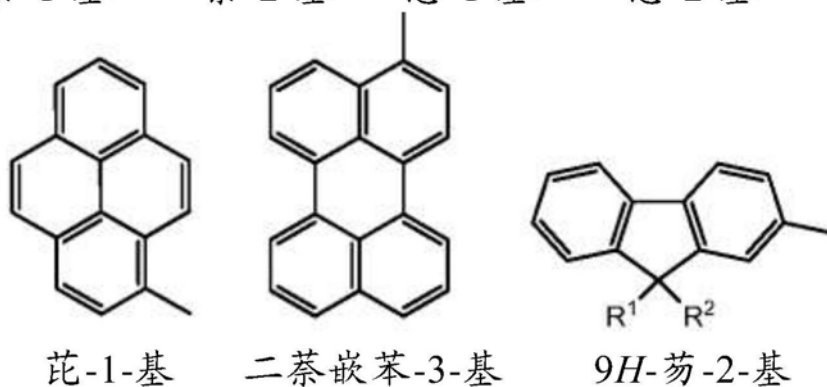
[0089] 如本文所使用的术语“烯基”是指含有至少一个碳双键的2至25个碳原子的一价直链或支链基团,其包括(但不限于)1-丙烯基、2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基等。

[0090] 如本文所使用的术语“炔基”是指含有碳三键的2至25个碳原子的一价直链或支链基团,其包括(但不限于)1-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基等。

[0091] 如本文所使用的术语“芳基”是指碳环的芳基,无论是单环或多个稠合环。芳基的实例包括(但不限于)苯基、萘基、菲基、并四苯基(Naphthaceny1)、芴基、芘基等。其它实例包括:



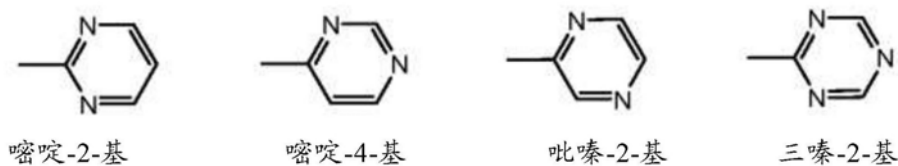
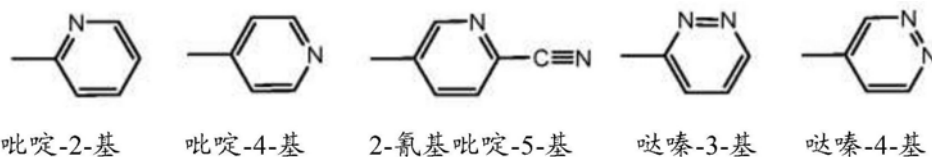
[0092]



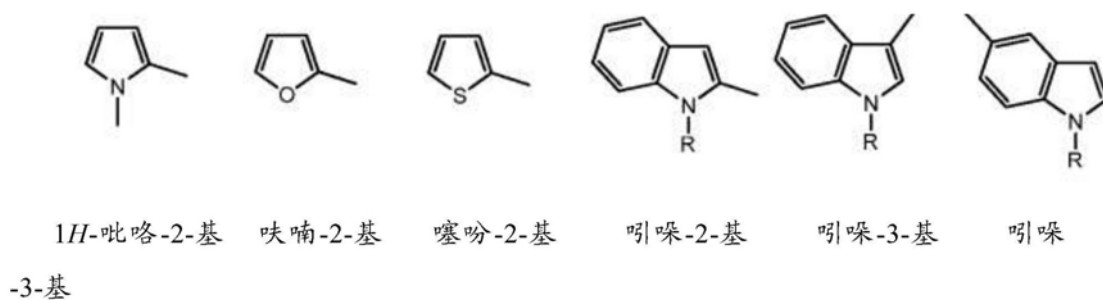
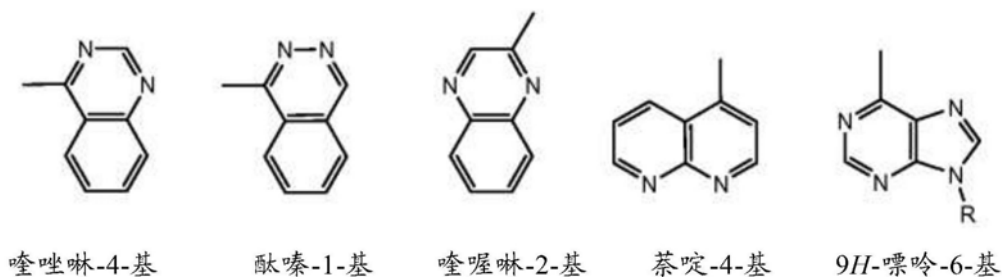
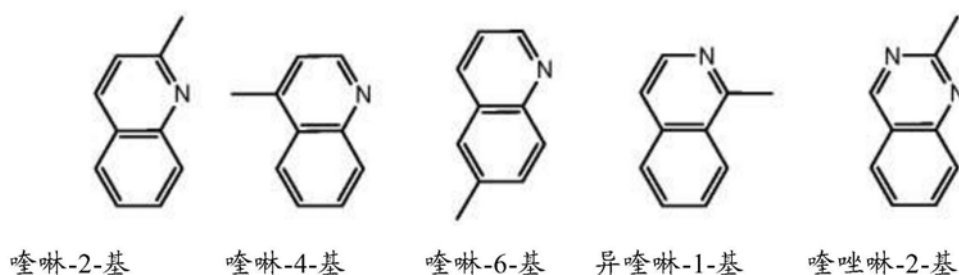
[0093] 如本文所使用的术语“烷芳基”或“烷基芳基”是指烷基取代的芳基基团。烷芳基的实例包括(但不限于)乙基苯基、9,9-己二基-9H-芴等。

[0094] 如本文所使用的术语“芳烷基”或“芳基烷基”是指芳基取代的烷基基团。芳烷基的实例包括(但不限于)苯丙基、苯乙基等。

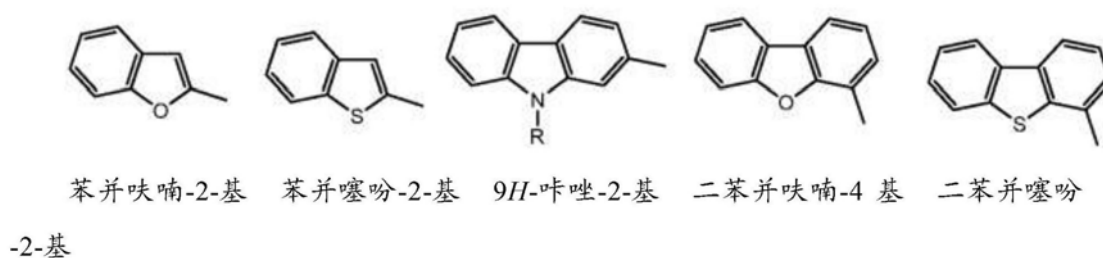
[0095] 如本文所使用的术语“杂芳基”是指包含一个或多个杂原子的芳基,无论是单环或多个稠合环。当存在两个或更多个杂原子时,它们可能是相同或不同的。在稠环系统中,一个或多个杂原子可以仅存在于其中一个环中。杂芳基的实例包括(但不限于)苯并噻唑基、苯并噁唑基、喹唑啉基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡啶基、吡咯基、噁唑基、吡唑基、噻唑基等。取代和未取代的杂芳基环的其它实例包括:



[0096]



[0097]



[0098] 如本文所使用的术语“烷氧基”是指通过-O-键共价键合到母体分子的直链或支链烷基。烷氧基的实例包括(但不限于)甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、正丁氧基、

仲丁氧基、叔丁氧基等。

[0099] 如本文所使用的术语“杂原子”是指非C(碳)或H(氢)的任何原子。杂原子的实例包括S(硫)、N(氮)和O(氧)。

[0100] 如本文所使用的术语“环氨基”是指环状部分中的仲或叔胺。环氨基的实例包括(但不限于)氮丙啶基、哌啶基、N-甲基哌啶基等。

[0101] 如本文所使用的术语“环酰亚胺基”是指其中通过碳链连接两个羰基碳的基团中的酰亚胺。环酰亚胺基团的实例包括(但不限于)1,8-萘酰亚胺、吡咯烷-2,5-二酮、1H-吡咯-2,5-二酮等。

[0102] 如本文所使用的术语“醇”是指基团-OH。

[0103] 如本文所使用的术语“酰基”是指基团-C(=O)R。

[0104] 如本文所使用的术语“芳氧基”是指通过-O-键共价键合到母体分子的芳基。

[0105] 如本文所使用的术语“酰氧基”是指基团-O-C(=O)R。

[0106] 如本文所使用的术语“氨基甲酰基”是指基团-C(=O)NH₂。

[0107] 如本文所使用的术语“羰基”是指官能团C=O。

[0108] 如本文所使用的术语“羧基”是指基团-COOR。

[0109] 如本文所使用的术语“酯”是指官能团RC(=O)OR'。

[0110] 如本文所使用的术语“酰胺基”是指基团-C(=O)NR'R''。

[0111] 如本文所使用的术语“氨基”是指基团-NR'R''。

[0112] 如本文所使用的术语“杂氨基”是指基团-NR'R''，其中R'和/或R''包含杂原子。

[0113] 如本文所使用的术语“杂环氨基”是指环状部分中的仲或叔胺，其中所述基团还包含杂原子。

[0114] 如本文所使用的术语“环酰胺基”是指-C(=O)NR'R''的酰胺基，其中R'和R''通过碳链连接。

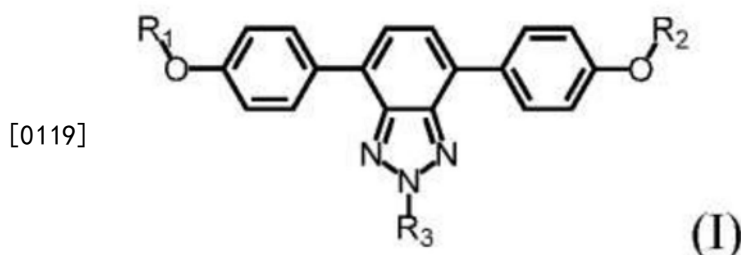
[0115] 如本文所使用的术语“磺”是指-S(=O)₂R所表示的磺酰基团。

[0116] 如本文所使用的术语“磺酰胺”是指连接到胺基的磺酰基，所述基团为-S(=O)₂-NR'R''。

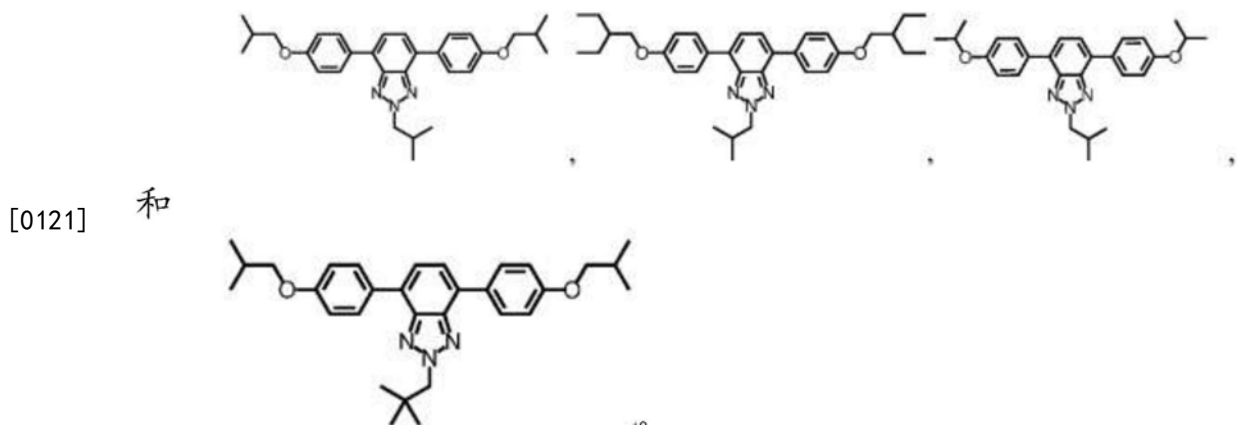
[0117] 如本文所使用的，取代基团源自未取代的母体结构，其中存在一个或多个氢原子与另一原子或基团的交换。当取代时，所述取代基团为单独并独立地选自C₁-C₂₅烷基、C₂-C₂₅烯基、C₂-C₂₅炔基、C₃-C₂₅环烷基(任选地被选自以下的部分取代：卤代、烷基、烷氧基、醇、羧基、卤代烷基、CN、OH、-SO₂-烷基、-CF₃和-OCF₃)、偕连接的环境基、C₁-C₂₅杂烷基、C₃-C₂₅杂环烷基(例如，四氢呋喃基)(任选地被选自以下的部分取代：卤代、烷基、烷氧基、醇、羧基、CN、-SO₂-烷基、-CF₃和-OCF₃)、芳基(任选地被选自以下的部分取代：卤代、烷基、芳基烷基、烷氧基、醇、芳氧基、羧基、氨基、酰亚氨基、酰胺基(氨基甲酰基)、任选地取代的环酰亚胺基、环酰胺基、CN、-NH-C(=O)-烷基、-CF₃、-OCF₃和任选地被C₁-C₂₅烷基取代的芳基)、芳基烷基(任选地被选自以下的部分取代：卤代、烷基、烷氧基、醇、芳基、羧基、CN、-SO₂-烷基、-CF₃和-OCF₃)、杂芳基(任选地被选自以下的部分：卤代、烷基、烷氧基、醇、芳基、杂芳基、芳烷基、羧基、CN、-SO₂-烷基、-CF₃和-OCF₃)、卤代(例如，氯代、溴代、碘代和氟代)、氰基、羟基、任选地取代的环酰亚胺基、氨基、酰亚氨基、酰胺基、-CF₃、C₁-C₂₅烷氧基(任选地被卤代、烷基、烷氧基、芳基、羧基、CN、OH、-SO₂-烷基、-CF₃和-OCF₃取代)、芳氧基、酰氧基、硫醇基(巯基)、

卤代 (C₁-C₆) 烷基、C₁-C₆烷基硫基、芳硫基、单和二 (C₁-C₆) 烷基氨基、季铵盐、氨基 (C₁-6) 烷氧基、羟基 (C₁-C₆) 烷基氨基、氨基 (C₁-C₆) 烷基硫基、氰基氨基、硝基、氨基甲酰基、酮(氧)、羰基、羧基、酰基、羟乙酰基、甘氨酸基、胍基、脒基、氨磺酰基、磺酰基、亚磺酰基、硫代羰基、硫代羧基、磺酰胺基、酯、C-酰胺、N-酰胺、N-氨基甲酸酯、O-氨基甲酸酯、脲及其组合中的一个或多个基团。无论在本文何处取代基被描述为“任选地取代的”，所述取代基可以被上述取代基取代。

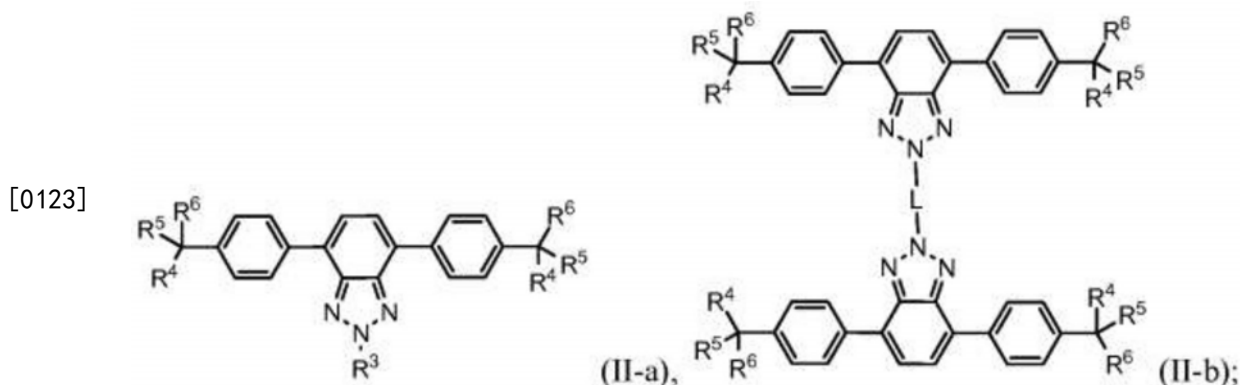
[0118] 在一些实施方式中，第一有机光稳定生色团中的至少一种是以以下通式 (I) 所表示的染料：



[0120] 其中R₁、R₂和R₃包含烷基、取代的烷基或芳基。在一些实施方式中，R₁、R₂和R₃为C₁-10烷基、C₁-25取代烷基或C₁-25芳基。通式 (I) 的示例化合物包括以下：



[0122] 在一些实施方式中，第一有机光稳定生色团中的至少一种由化学式 (II-a) 或 (II-b) 表示：



[0124] 其中R³选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的环烷基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的烷氧基烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的环烯基、任

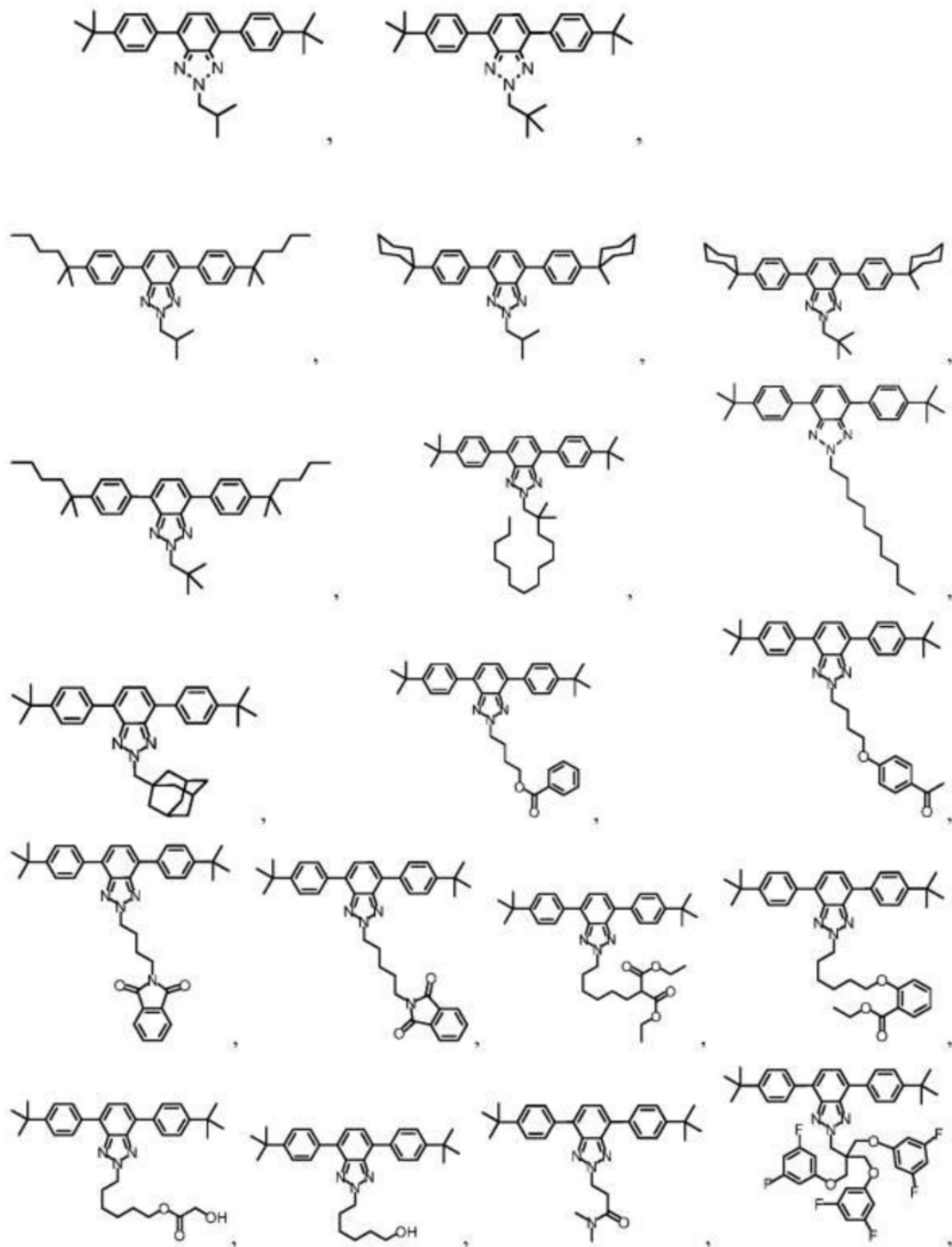
选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基和任选地取代的羧基、任选地取代的羰基、任选地取代的醚、任选地取代的酮、任选地取代的砜和任选地取代的磺酰胺；或者 R^3 是任选地取代的多环环系统，其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环烷基或杂芳基； R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的环烷基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的烷氧基烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的杂芳烷基、任选地取代的环烯基、任选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基、和任选地取代的羧基、和任选地取代的羰基、任选地取代的醚、任选地取代的酮、任选地取代的砜和任选地取代的磺酰胺；或者 R^4 和 R^5 ， R^4 和 R^6 ， R^5 和 R^6 或者 R^4 和 R^5 和 R^6 一起形成任选地取代的环或任选地取代的多环环系统，其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环烷基或杂芳基；并且L选自任选地取代的烷基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的亚烷基、和任选地取代的杂亚烷基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基。

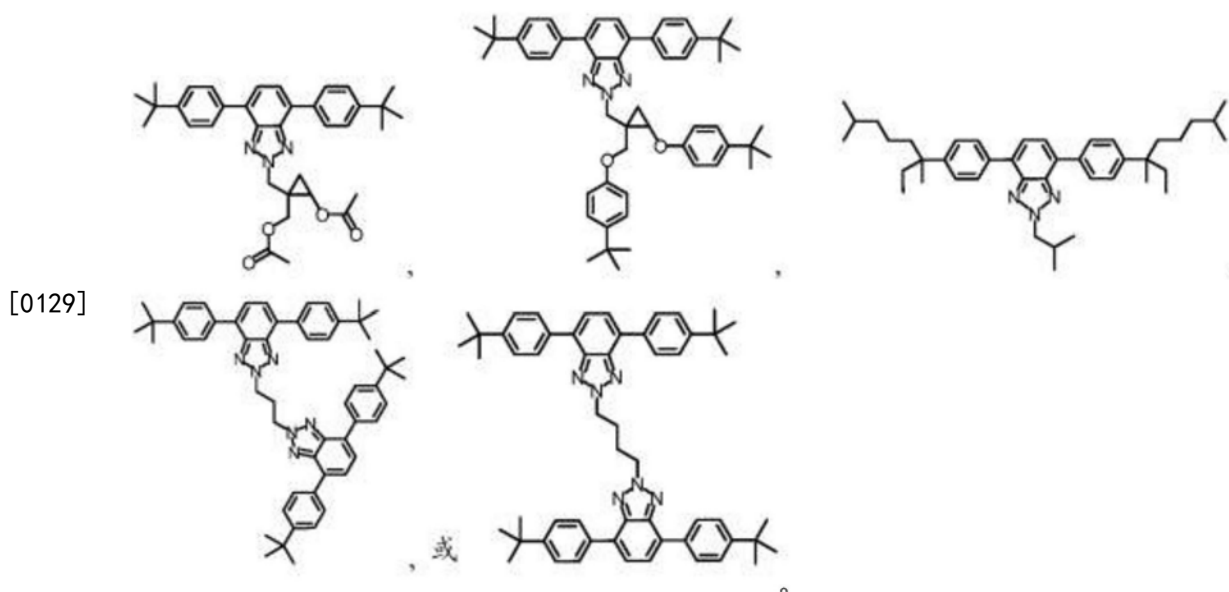
[0125] 在一些实施方式中，式II-a和式II-b中的 R^3 选自 C_{1-25} 烷基、 C_{1-25} 杂烷基、 C_{2-25} 烯基、 C_{3-25} 环烷基、多环烷基、杂环烷基、芳基烷基；并且 R^3 可以任选地被任何下列取代基中的一个或多个取代： C_{1-25} 烷基、 C_{1-25} 杂烷基、 C_{2-25} 烯基、 C_{3-25} 环烷基、多环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、OH、 $C_mH_{2m+1}O$ 醚、 $C_mH_{2m+1}CO$ 酮、 $C_mH_{2m+1}CO_2$ 羧酸酯、 $C_mH_{2m+1}OCO$ 羧酸酯、ArO芳氧基、ArCO芳基酮、芳基-羧酸的ArCO₂酯、苯酚的ArOCO羧酸酯、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})N$ 胺、 $c-(CH_2)_sN$ 胺、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})NCO$ 酰胺、 $c-(CH_2)_sNCO$ 酰胺、 $C_mH_{2m+1}CON(C_pH_{2p+1})$ 酰胺、CN、 $C_mH_{2m+1}SO_2$ 砜、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})SO_2$ 磺酰胺、 $C_mH_{2m+1}SO_2(C_pH_{2p+1})$ 磺酰胺或 $c-(CH_2)_sSO_2$ 磺酰胺，其中m是1至20范围内的整数，p是1至20范围内的整数，s是2至6范围内的整数，并且Ar是任何芳族或杂芳族环。式II-a和式II-b中的 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地选自 C_{1-25} 烷基、 C_{1-25} 杂烷基、 C_{2-25} 烯基、 C_{3-25} 环烷基、多环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、芳基烷基、杂芳烷基、 $CO_2C_mH_{2m+1}$ 羧酸酯、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})NCO$ 酰胺、 $c-(CH_2)_sNCO$ 酰胺、 COC_mH_{2m+1} 酮、COAr、 $SO_2C_mH_{2m+1}$ 砜、 SO_2Ar 砜、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})SO_2$ 磺酰胺、 $c-(CH_2)_sSO_2$ 磺酰胺；并且任选 R^4 、 R^5 和 R^6 独立地被任何下列取代基中的一个或多个取代： C_{1-25} 烷基、 C_{1-25} 杂烷基、 C_{2-25} 烯基、 C_{3-25} 环烷基、多环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、OH、 $C_mH_{2m+1}O$ 醚、 $C_mH_{2m+1}CO$ 酮、 $C_mH_{2m+1}CO_2$ 羧酸酯、 $C_mH_{2m+1}OCO$ 羧酸酯、ArO芳氧基、ArCO芳基酮、芳基-羧酸的ArCO₂酯、苯酚的ArOCO羧酸酯、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})N$ 胺、 $c-(CH_2)_sN$ 胺、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})NCO$ 酰胺、 $c-(CH_2)_sNCO$ 酰胺、 $C_mH_{2m+1}CON(C_pH_{2p+1})$ 酰胺、 $C_mH_{2m+1}SO_2$ 砜、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})NSO_2$ 磺酰胺、 $C_mH_{2m+1}SO_2N(C_pH_{2p+1})$ 磺酰胺或 $c-(CH_2)_sNSO_2$ 磺酰胺，其中m是1至20范围内的整数，p是1至20范围内的整数，s是2至6范围内的整数，并且Ar是任何芳族或杂芳族环。式II-b中的L选自 C_{1-25} 烷基、 C_{1-25} 杂烷基、 C_{2-25} 烯基；并且L可以任选地被任何下列取代基中的一个或多个取代： C_{1-25} 烷基、 C_{1-25} 杂烷基、 C_{2-25} 烯基、 C_{3-25} 环烷基、多环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、OH、 $C_mH_{2m+1}O$ 醚、 $C_mH_{2m+1}CO$ 酮、 $C_mH_{2m+1}CO_2$ 羧酸酯、 $C_mH_{2m+1}OCO$ 羧酸酯、ArO芳氧基、ArCO芳基酮、芳基-羧酸的ArCO₂酯、苯酚的ArOCO羧酸酯、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})N$ 胺、 $c-(CH_2)_sN$ 胺、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})NCO$ 酰胺、 $c-(CH_2)_sNCO$ 酰胺、 $C_mH_{2m+1}CON(C_pH_{2p+1})$ 酰胺、CN、 $C_mH_{2m+1}SO_2$ 砜、 $(C_mH_{2m+1})(C_pH_{2p+1})NSO_2$ 磺酰胺、 $C_mH_{2m+1}SO_2(C_pH_{2p+1})$ 磺酰胺或 $c-(CH_2)_sSO_2$ 磺酰胺，其中m是1至20范围内的整数，p是1至20

范围内的整数, s是2至6范围内的整数, 并且Ar是任何芳族或杂芳族环。

[0126] 在一些实施方式中,式II-a和式II-b中的R³选自C₁₋₂₅烷基、C₁₋₂₅杂烷基、C₂₋₂₅烯基、C₃₋₂₅环烷基、C₅₋₂₅多环烷基、C₁₋₂₅杂环烷基、C₁₋₂₅芳基烷基;R⁴、R⁵和R⁶独立地任选地被任何下列取代基中的一个或多个取代:C₁₋₂₅烷基、C₁₋₂₅杂烷基、C₂₋₂₅烯基、C₃₋₂₅环烷基、C₁₋₂₅芳基和C₁₋₂₅杂芳基。

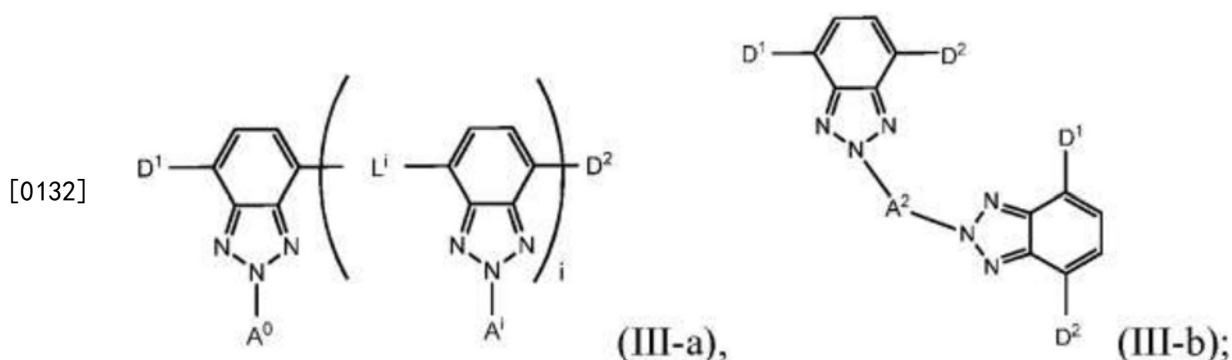
[0127] 在一些实施方式中,第一有机光稳定生色团选自下述构成的组:





[0130] 式III-a和III-b

[0131] 在一些实施方式中,由化学式(III-a)或(III-b)表示第一有机光稳定生色团或第二有机光稳定生色团中的至少一种:



[0133] 其中 D^1 和 D^2 为电子供体基团, L^i 为电子供体连接体,并且 A^0 和 A^i 电子受体基团。在一些实施方式中,当存在超过一个电子供体基团时,其它电子供体基团可能被另一电子供体、氢原子或另一中性取代基占据。在一些实施方式中, D^1 、 D^2 和 L^i 中的至少一个是提高其所附接的2H-苯并[d][1,2,3]三唑系统的电子密度的基团。

[0134] 在式III-a和III-b中, i 是0至100范围内的整数。在一些实施方式中, i 是0至50、0至30、0至10、0至5或0至3的范围内的整数。在一些实施方式中, i 是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0135] 在式III-a和III-b中, A^0 和 A^i 各自独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基和任选地取代的羧基和任选地取代的羰基。

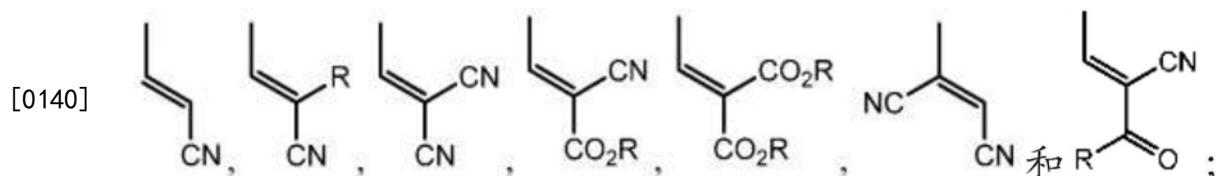
[0136] 在一些实施方式中, A^0 和 A^i 各自独立地选自任选地取代的杂芳基、任选地取代的芳基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的 C_{1-8} 烷基和任选地取代的 C_{1-8} 烯基;其中任选地取代的杂芳基的取代基选自烷基、芳基和卤素;任选地取代的芳基的取代基为 $-NR^7-C(=O)R^8$ 或任选地取代的环酰亚胺基,其中 R^7 选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基;并

且R⁸选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基、酮和酯；或者R⁷和R⁸可以连接在一直以形成环。

[0137] 在一些实施方式中, A⁰和Aⁱ各自独立地为被选自以下的部分取代的苯基: -NR⁷-C(=O)R⁸和任选地取代的环酰亚胺基, 其中R⁷和R⁸如上所述。

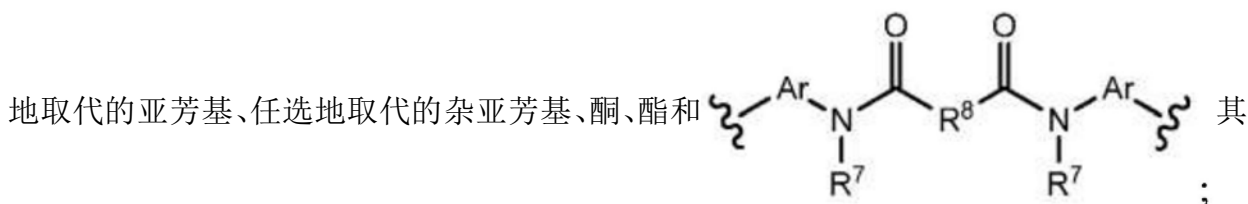
[0138] 在一些实施方式中, A^0 和 A^i 各自为任选地取代的杂芳基或任选地取代的环酰亚胺基;其中任选地取代的杂芳基和任选地取代的环酰亚胺基的取代基选自烷基、芳基和卤素。在一些实施方式中, A^0 和 A^i 中的至少一个选自:任选地取代的吡啶基、任选地取代的哒嗪基、任选地取代的嘧啶基、任选地取代的吡嗪基、任选地取代的三嗪基、任选地取代的喹啉基、任选地取代的异喹啉基、任选地取代的喹唑啉基、任选地取代的酞嗪基、任选地取代的喹喔啉基、任选地取代的蔡啶基和任选地取代的嘌呤基。

[0139] 在其它实施方式中, A^0 和 A^i 各自为任选地取代的烷基。在其它实施方式中, A^0 和 A^i 各自为任选地取代的烯基。在一些实施方式中, A^0 和 A^i 中的至少一个选自:



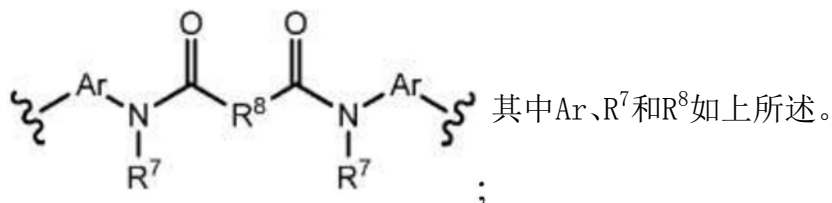
其中R为任选地取代的烷基。

[0141] 在式III-a和式III-b中,A²选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选



中Ar为任选地取代的芳基或任选地取代的杂芳基。R⁷选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基；并且R⁸选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基、酮和酯；或者R⁷和R⁸可以连接在一起以形成环。

[0142] 在一些实施方式中, A²选自任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基, 和



[0143] 在式III-a和III-b中, D¹和D²各自独立地选自氢、任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基、任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、酰胺基、环酰胺基和环酰亚胺基, 条件是D¹和D²不都是氢。

[0144] 在一些实施方式中, D¹和D²各自独立地选自氢、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基和氨基, 条件是D¹和D²不都是氢。在一些实施方式中, D¹和D²各自独立地选自氢、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基和二苯氨基, 条件是D¹和D²不都是氢。

[0145] 在一些实施方式中, D¹和D²各自独立地为任选地取代的芳基。在一些实施方式中,

D¹和D²各自独立地为任选地被烷氧基或氨基取代的苯基。在其它实施方式中,D¹和D²各自独立地选自氢、任选地取代的苯并呋喃基、任选地取代的苯硫基、任选地取代的呋喃基、二氢噻吩并二氧杂芑基(dihydrothienodioxinyl)、任选地取代的苯并噻吩基和任选地取代的二苯并噻吩基,条件是D¹和D²不都是氢。

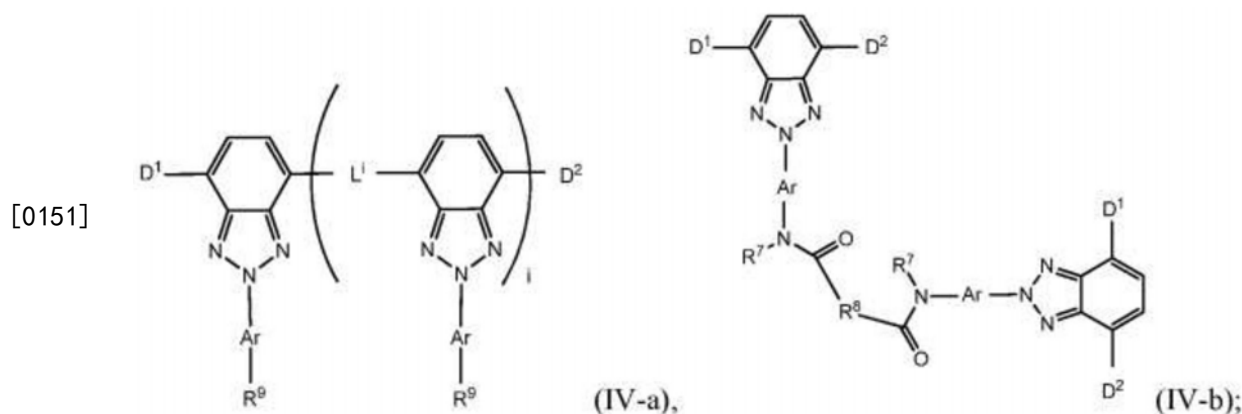
[0146] 在一些实施方式中,任选地取代的芳基和任选地取代的杂芳基的取代基可以选自烷氧基、芳氧基、芳基、杂芳基和氨基。

[0147] 在式III-a和式III-b中,Lⁱ独立地选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基。在一些实施方式中,Lⁱ选自任选地取代的杂亚芳基和任选地取代的亚芳基。

[0148] 在一些实施方式中,Lⁱ中的至少一个选自:1,2-亚乙基、亚次乙基、1,4-亚苯基、1,1'-联苯基-4,4'-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或茚-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-吩噻嗪-3,7-二基和10H-吩噻嗪-2,8-二基;其中每个部分是任选地取代的。

[0149] 式IV-a和IV-b

[0150] 在一些实施方式中,由化学式(IV-a)或(IV-b)表示第一有机光稳定生色团或第二有机光稳定生色团中的至少一种:

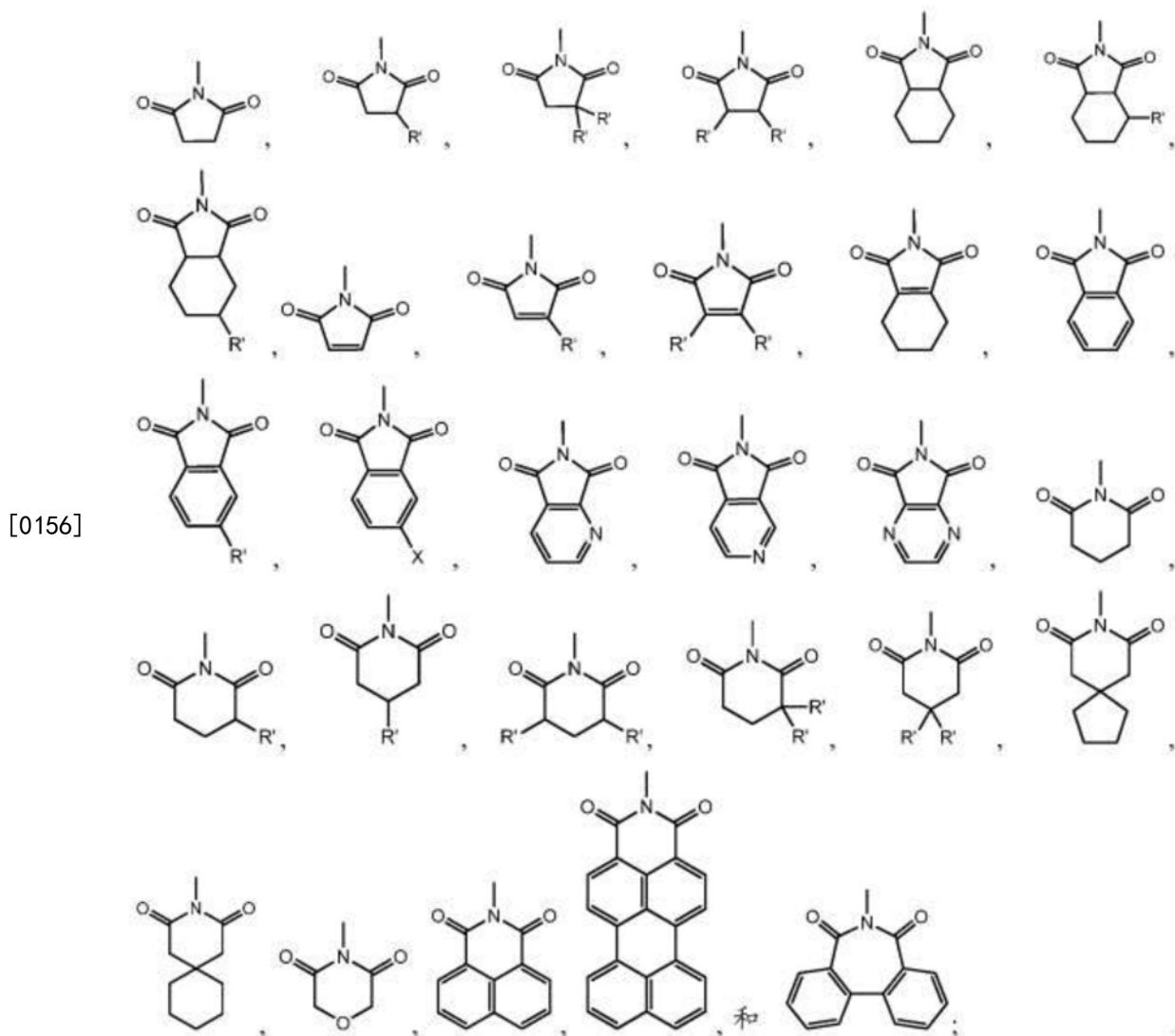


[0152] 其中i是0至100范围内的整数。在一些实施方式中,i是0至50、0至30、0至10、0至5或0至3的范围内的整数。在一些实施方式中,i是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0153] 在式IV-a和IV-b中,Ar为任选地取代的芳基或任选地取代的杂芳基。在一些实施方式中,在2H-苯并[d][1,2,3]三唑环系统的N-2位被酰胺基或环酰亚胺基取代的芳基提供了意外的和更多的益处。

[0154] 在式IV-a和IV-b中,R⁹是 或任选地取代的环酰亚胺基;R⁷各自独立地选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基;R¹⁰各自独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基;或者R⁷和R¹⁰可以连接在一起以形成环。

[0155] 在一些实施方式中, R^9 是任选地取代的环酰亚胺基, 其选自:



[0157] 并且其中 R' 各自为任选地取代的烷基或任选地取代的芳基; 并且 X 为任选地取代的杂烷基。

[0158] 在式 IV-a 和 IV-b 中, R^8 选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基。

[0159] 在式 IV-a 和 IV-b 中, D^1 和 D^2 各自独立地选自氢、任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基、任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、酰胺基、环酰胺基和环酰亚胺基, 条件是 D^1 和 D^2 不都是氢。

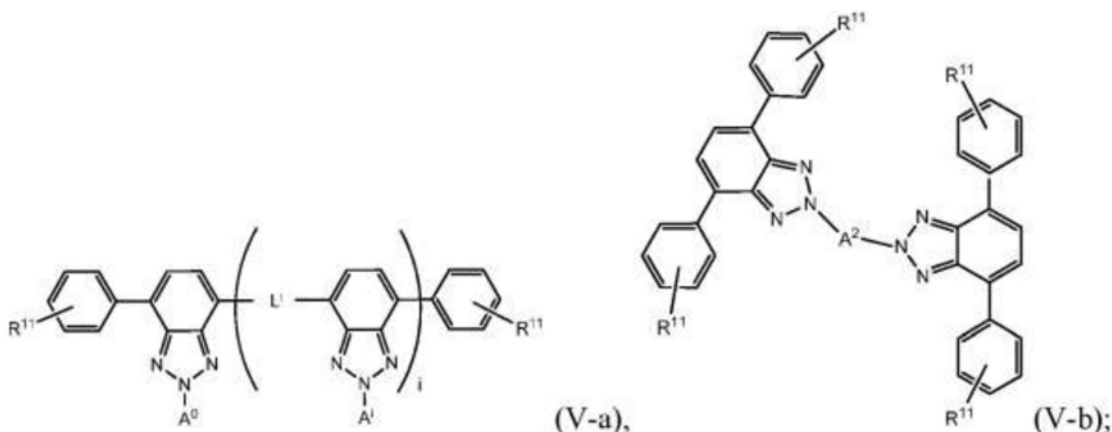
[0160] 在式 IV-a 和 IV-b 中, L^1 独立地选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基。

[0161] 在一些实施方式中, L^1 中的至少一个选自: 1,2-亚乙基、亚次乙基、1,4-亚苯基、1,1'-联苯基-4,4'-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或茚-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-吩噻嗪-3,7-二基和 10H-吩噻嗪-2,8-二基; 其中每个部分是任选地取代的。

[0162] 式V-a和V-b

[0163] 在一些实施方式中,由化学式(V-a)或(V-b)表示第一有机光稳定生色团或第二有机光稳定生色团中的至少一种:

[0164]



[0165] 在式(V-a)和(V-b)中,在2H-苯并[d][1,2,3]三唑环系统的N-2位布置烷基以及在C-4和C-7位布置取代的苯基提供了意外和更多的益处。在式V-a和V-b中,i是0至100范围内的整数。在一些实施方式中,i是0至50、0至30、0至10、0至5或0至3的范围内的整数。在一些实施方式中,i是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

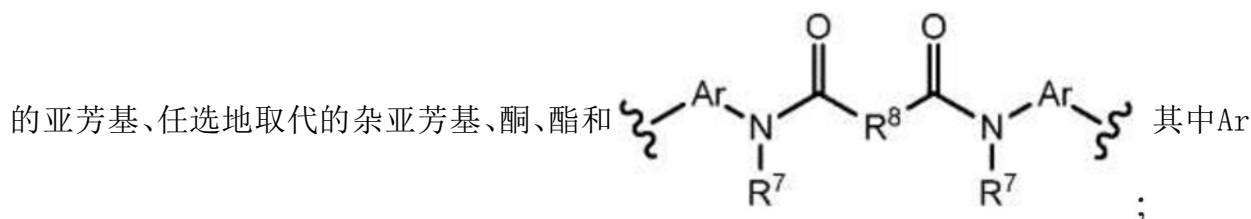
[0166] 在式V-a和V-b中, A^0 和 A^i 各自独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的羰基和任选地取代的羧基。

[0167] 在一些实施方式中, A^0 和 A^i 各自独立地为未取代的烷基或被选自以下的部分取代的烷基: $-NRR''$ 、 $-OR$ 、 $-COOR$ 、 $-COR$ 、 $-CONHR$ 、 $-CONRR''$ 、卤代和 $-CN$;其中R为 C_1 - C_{20} 烷基,并且 R'' 为氢或 C_1 - C_{20} 烷基。在一些实施方式中,所述任选地取代的烷基可以是任选地取代的 C_1 - C_{40} 烷基。在一些实施方式中, A^0 和 A^i 各自独立地为 C_1 - C_{40} 烷基或 C_1 - C_{20} 卤代烷基。

[0168] 在一些实施方式中, A^0 和 A^i 各自独立地为 C_1 - C_{20} 卤代烷基、 C_1 - C_{40} 芳基烷基或 C_1 - C_{20} 烯基。

[0169] 在式V-a和V-b中, R^{11} 各自独立地选自任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基和氨基。在一些实施方式中, R^{11} 各自独立地选自任选地取代的 C_1 - C_{20} 烷氧基、任选地取代的 C_1 - C_{20} 芳氧基、任选地取代的 C_1 - C_{20} 酰氧基和 C_1 - C_{20} 氨基。在一些实施方式中, R^{11} 可以在邻位和/或对位连接到苯环。在一些实施方式中, R^{11} 可以是式 OC_nH_{2n+1} 所表示的烷氧基,其中 $n=1-40$ 。在一些实施方式中, R^{11} 可以是下式所表示的芳氧基: ArO 或 $O-CR-OAr$,其中R为烷基、取代的烷基、芳基或杂芳基,并且Ar为任何取代的或未取代的芳基或者取代的或未取代的杂芳基。在一些实施方式中, R^{11} 可以是式 $OCOC_nH_{2n+1}$ 所表示的酰氧基,其中 $n=1-40$ 。

[0170] 在式V-a和V-b中, A^2 选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代



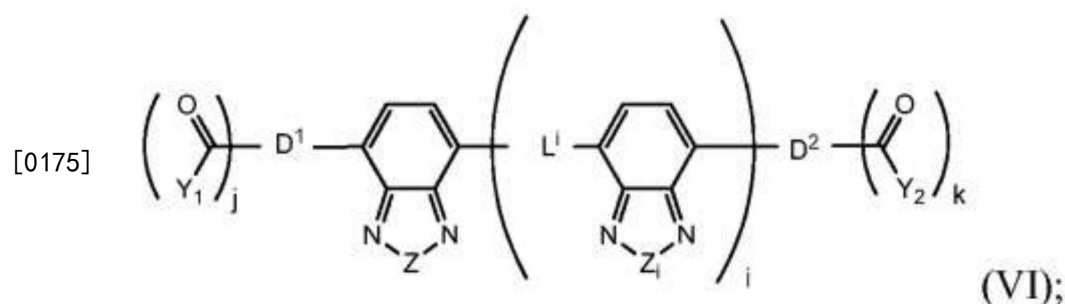
为任选地取代的芳基或任选地取代的杂芳基, R^7 选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基和烷芳基; 并且 R^8 选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基、酮和酯; 或者 R^7 和 R^8 可以连接在一起以形成环。在一些实施方式中, R^7 选自H、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烯基、 C_1 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 杂芳基、 C_1 - C_{20} 芳烷基和 C_1 - C_{20} 烷芳基; 并且 R^8 选自任选地取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基、任选地取代的 C_1 - C_{20} 亚烯基、任选地取代的 C_1 - C_{20} 亚芳基、任选地取代的 C_1 - C_{20} 杂亚芳基、酮和酯

[0171] 在式V-a和V-b中, L^i 独立地选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基。

[0172] 在一些实施方式中, L^i 中的至少一个选自: 1,2-亚乙基、亚次乙基、1,4-亚苯基、1,1'-联苯基-4,4'-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或茚-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-吩噻嗪-3,7-二基和10H-吩噻嗪-2,8-二基; 其中每个部分是任选地取代的。

[0173] 式VI

[0174] 在一些实施方式中, 式(VI)表示第一有机光稳定生色团或第二有机光稳定生色团中的至少一种:



[0176] 其中 i 是0至100范围内的整数。在一些实施方式中, i 是0至50、0至30、0至10、0至5或0至3的范围内的整数。在一些实施方式中, i 是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0177] 在式VI中, Z 和 Z_i 各自独立地选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Te-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-CR^6=CR^6-$ 和 $-CR^6=N-$, 其中 R^6 为氢、任选地取代的 C_1 - C_6 烷基或任选地取代的 C_1 - C_{10} 芳基; 和

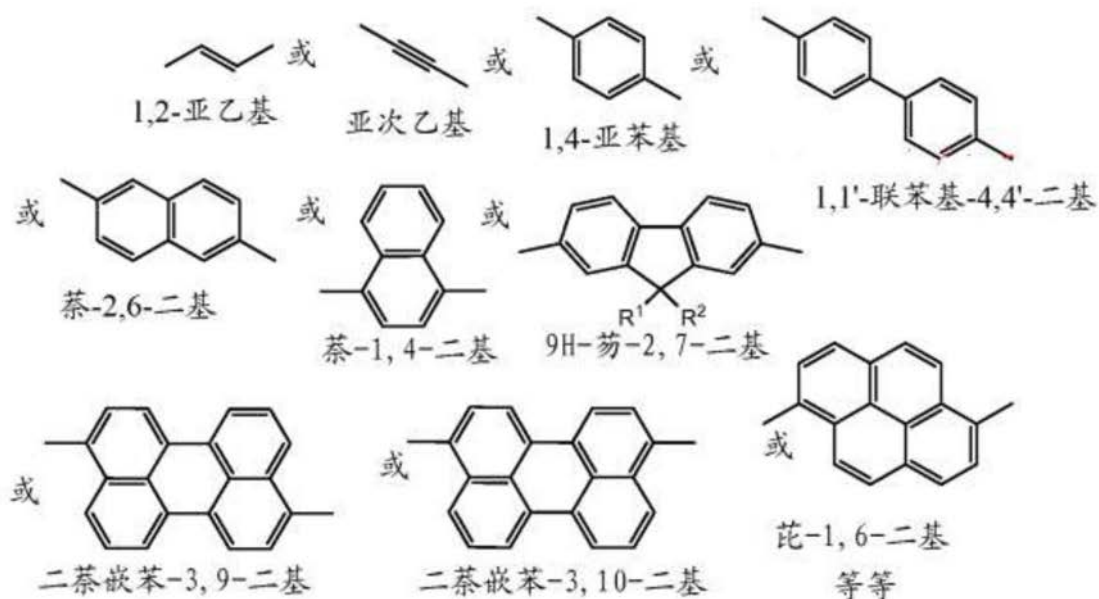
[0178] 在式VI中, D^1 和 D^2 独立地选自任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基、任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、酰胺基、环酰胺基和环酰亚胺基; j 为0、1或2, 并且 k 为0、1或2。在一些实施方式中, $-C(=O)Y_1$ 和 $-C(=O)Y_2$ 基团可以连接到 D^1 和 D^2 的任选地取代的部分的取代基上。

[0179] 在式VI中, Y_1 和 Y_2 独立地选自任选地取代的芳基、任选地取代的烷基、任选地取代的环烷基、任选地取代的烷氧基和任选地取代的氨基; 和

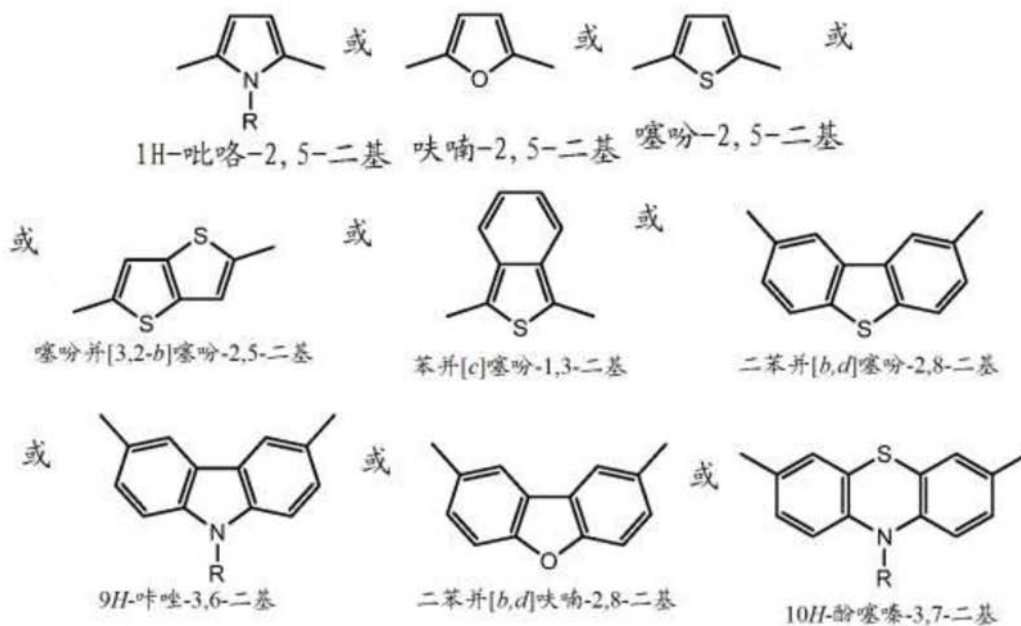
[0180] 在式VI中, L^i 独立地选自任选地取代的亚烷基、任选地取代的亚烯基、任选地取代的亚炔基、任选地取代的亚芳基、任选地取代的杂亚芳基。

[0181] 在一些实施方式中, L^i 中的至少一个选自: 1,2-亚乙基、亚次乙基、1,4-亚苯基、1,1'-联苯基-4,4'-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或蒽-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-吩噻嗪-3,7-二基和10H-吩噻嗪-2,8-二基; 其中每个部分是任选地取代的。

[0182] 对于以上任何化学式中的 L^i , 电子连接体表示共轭的电子系统, 其可以是中性的或用作电子供体本身。在一些实施方式中, 以下提供了一些实例, 其可以包含或不包含额外的连接的取代基。



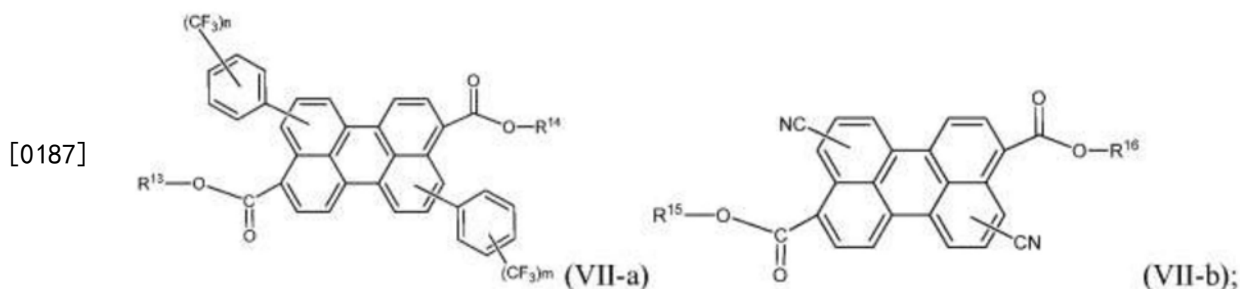
[0183]



[0184] 等等。

[0185] 式VII-a和VII-b

[0186] 在一些实施方式中,由化学式(VII-a)或(VII-b)表示第一有机光稳定生色团或第二有机光稳定生色团中的至少一种:



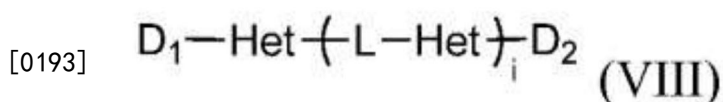
[0188] 其中式(VII-a)中的 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、 C_6 - C_{18} 芳基和 C_6 - C_{20} 芳烷基;式(VII-a)中的m和n各自独立地在1至5的范围内;并且式(VII-b)中的 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自 C_6 - C_{18} 芳基和 C_6 - C_{20} 芳烷基。在一些实施方式中,如果式(VII-b)上的氰基之一存在于二萘嵌苯环的4-位上,则另一个氰基不存在于二萘嵌苯环的10-位上。在一些实施方式中,如果式(VII-b)上的氰基之一存在于二萘嵌苯环的10-位上,则另一个氰基不存在于二萘嵌苯环的4-位上。

[0189] 在一些实施方式中, R^{13} 和 R^{14} 独立地选自氢、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烷氧基烷基和 C_6 - C_{18} 芳基。在一些实施方式中, R^{13} 和 R^{14} 各自独立地选自异丙基、异丁基、异己基、异辛基、2-乙基-己基、二苯甲基、三苯甲基和联苯基。在一些实施方式中, R^{15} 和 R^{16} 独立地选自二苯甲基、三苯甲基和联苯基。在一些实施方式中,式(VII-a)中的m和n各自独立地在1至4的范围内。

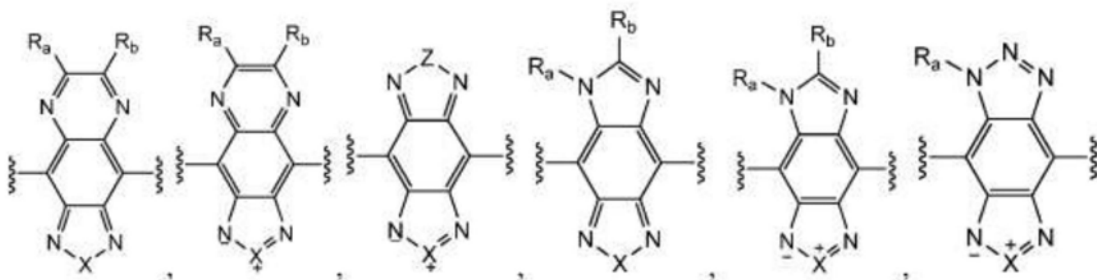
[0190] 可以通过已知方法制备由通式(VII-a)或通式(VII-b)表示的二萘嵌苯二酯衍生物,如国际公开No.WO 2012/094409中所述的那些,该专利申请的内容以其全部作为参考并入本文。

[0191] 式VIII

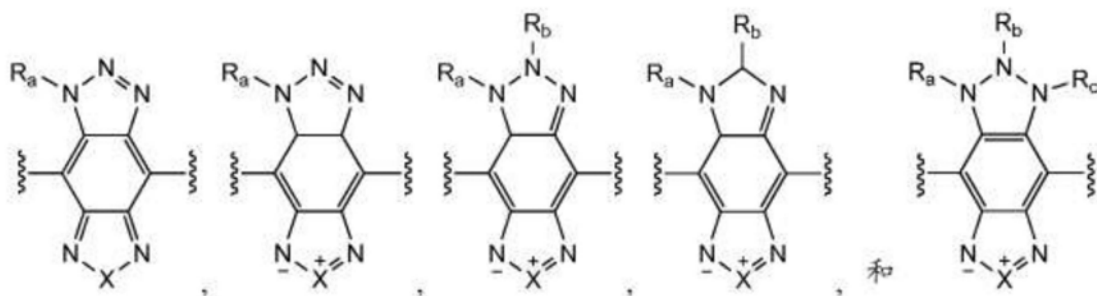
[0192] 在一些实施方式中,式(VIII)表示第一有机光稳定生色团或第二有机光稳定生色团中的至少一种:



[0194] 其中Het选自:



[0195]



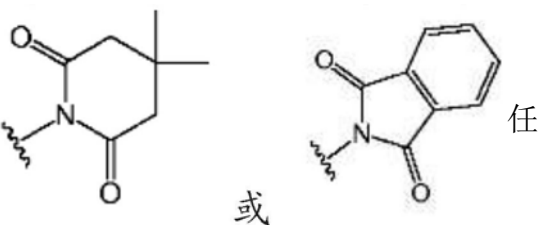
[0196] 并且其中*i*为0或1至100范围内的整数,X选自-N(A₀)-、-O-、-S-、-Se-和-Te-,并且Z选自-N(R_a)-、-O-、-S-、-Se-和-Te-。

[0197] 式VIII中的各个A₀选自氢、任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的酰基、任选地取代的羧基和任选地取代的羰基。

[0198] 式VIII中的R_a、R_b和R_c各自独立地选自氢、任选地取代的烷基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的环烷基、任选地取代的环烯基、任选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的羧基和任选地取代的羰基;或者R_a和R_b,或R_b和R_c,或R_a和R_c一起形成任选地取代的环或任选地取代的多环环系统,其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环基或杂芳基。

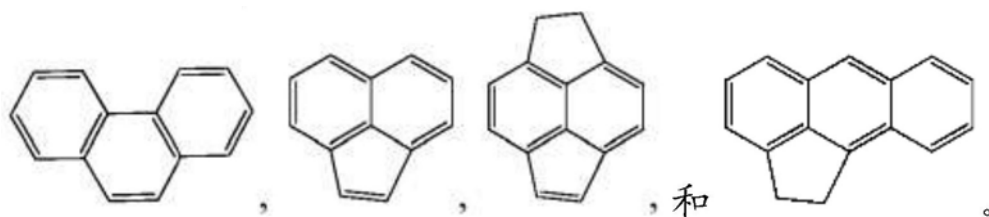
[0199] 在一些实施方式中,式VIII中的R_a、R_b和R_c各自独立地选自氢、任选地取代的C₁₋₈烷基、任选地取代的C₆₋₁₀芳基和任选地取代的C₆₋₁₀杂芳基。在一些实施方式中,式VIII中的R_a、R_b和R_c各自独立地选自氢、C₁₋₈烷基、C₆₋₁₀芳基和C₆₋₁₀杂芳基,其中C₁₋₈烷基、C₆₋₁₀芳基和C₆₋₁₀杂芳基可以各自被任选地取代的C₃₋₁₀环烷基、任选地取代的C₁₋₈烷氧基、卤代、氰基、羧基、

任选地取代的C₆₋₁₀芳基、任选地取代的C₆₋₁₀芳氧基、



任选地取代。在一些实施方式中,R_a和R_b,或R_b和R_c,或R_a和R_c一起形成任选地取代的选自下述的环系统:

[0200]



[0201] D_1 和 D_2 独立地选自氢、任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基、任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、酰胺基、环酰胺基和环酰亚胺基、-芳基- $NR'R''$ 、-芳基-芳基- $NR'R''$ 和-杂芳基-杂芳基- R' ；其中 R' 和 R'' 独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的芳基；但其中， D_1 和 D_2 不都是氢，并且 D_1 和 D_2 不是任选地取代的噻吩或任选地取代的呋喃。

[0202] 在一些实施方式中，由式VIII表示所述生色团，其中 D_1 和 D_2 各自独立地选自烷氧基芳基、-芳基- $NR'R''$ 和-芳基-芳基- $NR'R''$ ；其中 R' 和 R'' 独立地选自任选地被烷基、烷氧基或- $C(=O)R$ 取代的烷基和芳基；其中 R 是任选地取代的芳基或任选地取代的烷基；或者 R' 和 R'' 中的一个或两个与N所连接的芳基形成稠合杂环。

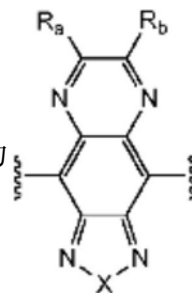
[0203] 在一些实施方式中，式VIII中的 D_1 和 D_2 各自独立地为 C_{6-10} 芳基或任选地取代的 C_{6-10} 芳基。 C_{6-10} 芳基上的取代基可以选自- $NR'R''$ 、- C_{6-10} 芳基- $NR'R''$ 、 C_{1-8} 烷基和 C_{1-8} 烷氧基；其中 R' 和 R'' 独立地选自 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基、 C_{6-10} 芳基- C_{1-8} 烷基、 C_{6-10} 芳基- C_{1-8} 烷氧基和 C_{6-10} 芳基- $C(=O)R$ ，其中 R 为任选地取代的 C_{1-8} 烷基、任选地取代的 C_{1-8} 烷氧基或任选地取代的 C_{6-10} 芳基；或者 R' 和 R'' 中的一个或两个与N所连接的芳基形成稠合杂环。

[0204] 式VIII中的L独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、氨基、酰胺基、亚氨基、任选地取代的烷氧基、酰基、羧基，但其中，L不是任选地取代的噻吩或任选地取代的呋喃。

[0205] 在一些实施方式中，式VIII表示生色团，其中L独立地选自卤代烷基、烷基芳基、烷基取代的杂芳基、芳基烷基、杂氨基、杂环氨基、环酰胺基、环酰亚胺基、芳氧基、酰氧基、烷基酰基、芳基酰基、烷基羧基、芳基羧基、任选地取代的苯基和任选地取代的萘基。

[0206]

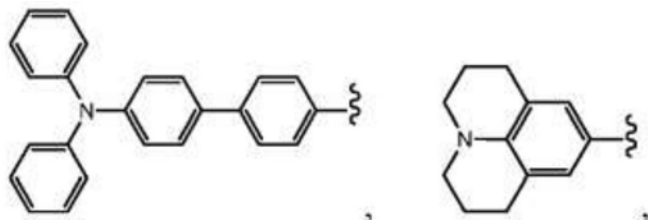
在一些实施方式中，式VIII表示生色团，条件是当Het为

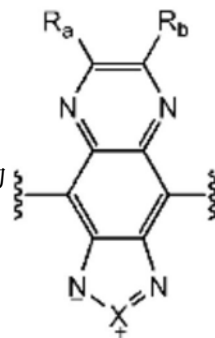
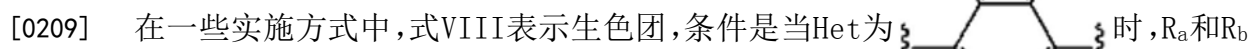
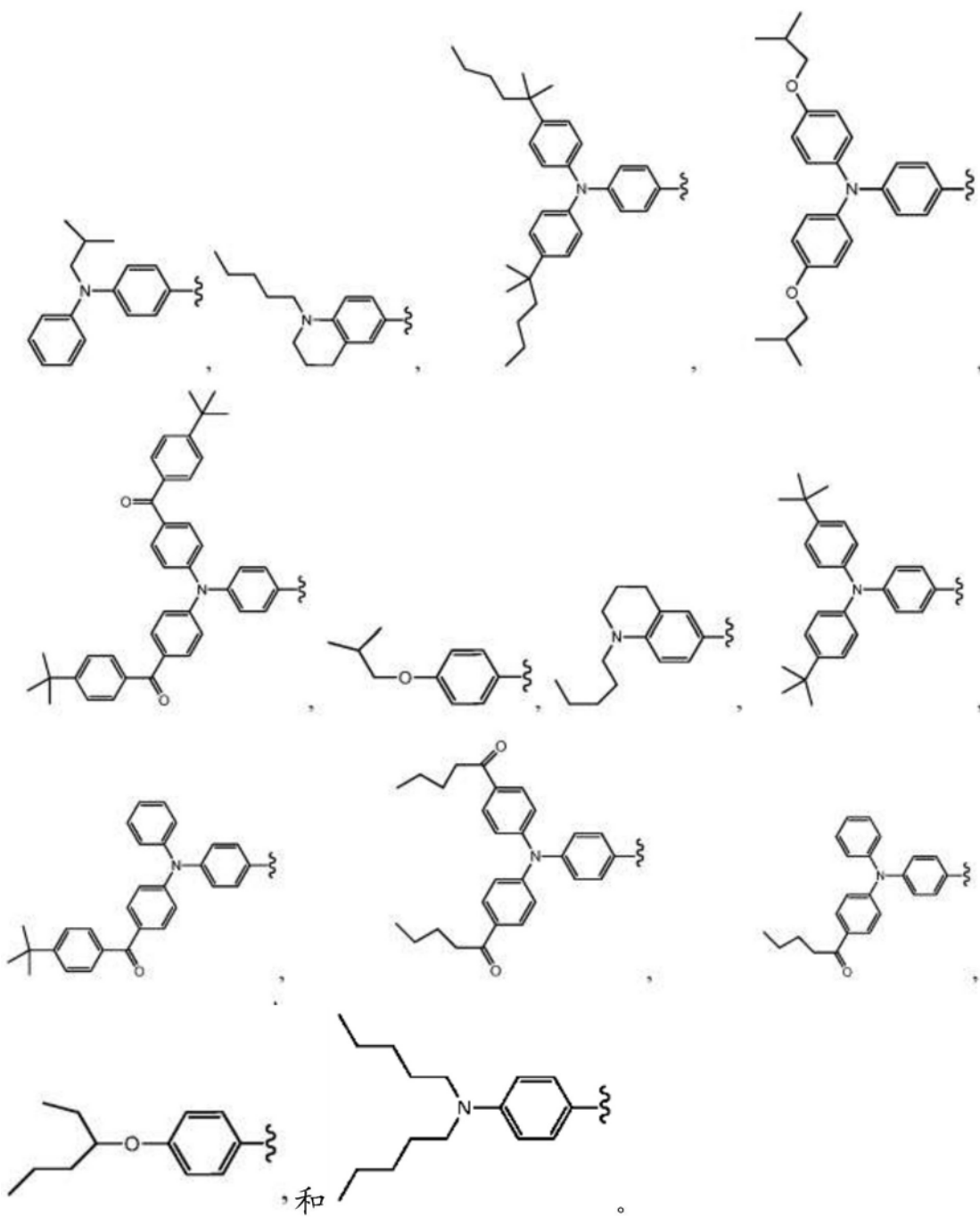


时， R_a 和 R_b 不


都为氢，并且 D_1 和 D_2 独立地选自下述构成的组：

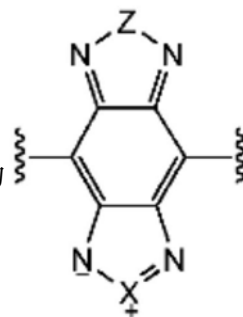
[0207]



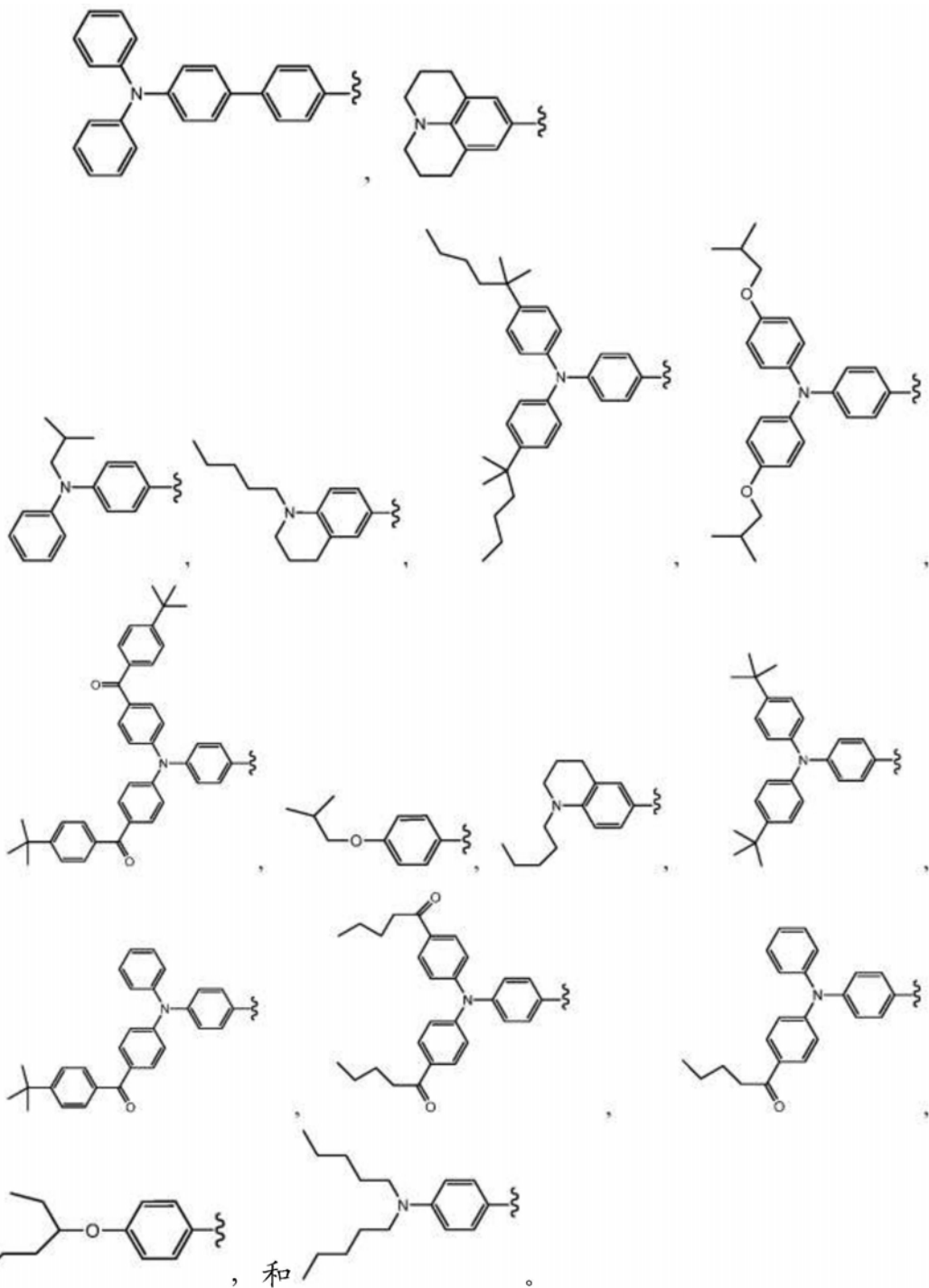


不都为氢。

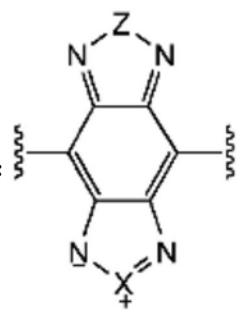
[0210] 在一些实施方式中,式VIII表示生色团,其中Het为 X选自-N



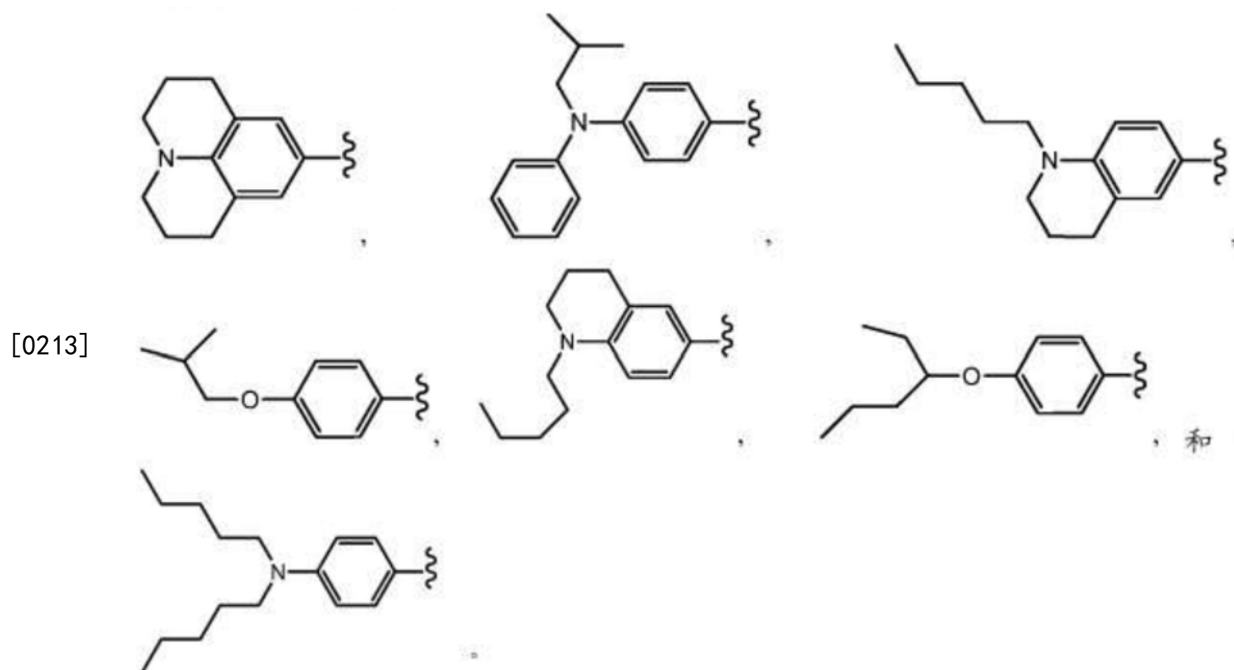
(A₀)-和-Se-, Z选自-N(R_a)-和-S-, 并且D¹和D²独立地选自下述组成的组:



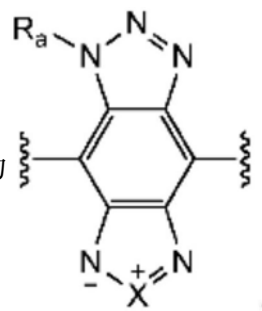
[0212] 在一些实施方式中,式VIII表示生色团,其中Het为:



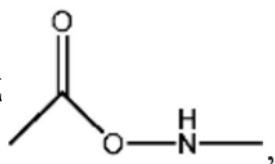
S-和-Se-, Z为-S-, 并且D¹和D²独立地选自下述构成的组:



[0214] 在一些实施方式中,式VIII表示生色团,其中Het为



和D²不是羟基或



并且D¹和D²不包含溴。

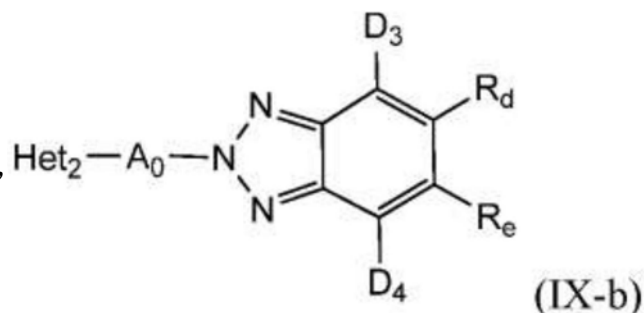
[0215] 在式VIII中,i是0或1至100范围内的整数。在一些实施方式中,i是0或1至50、1至30、1至10、1至5或1至3的范围内的整数。在一些实施方式中,i是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0216] 式IX-a和IX-b

[0217] 在一些实施方式中,由化学式(IX-a)或(IX-b)表示第一有机光稳定生色团或第二

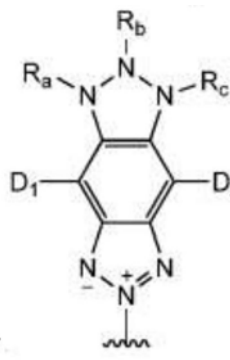
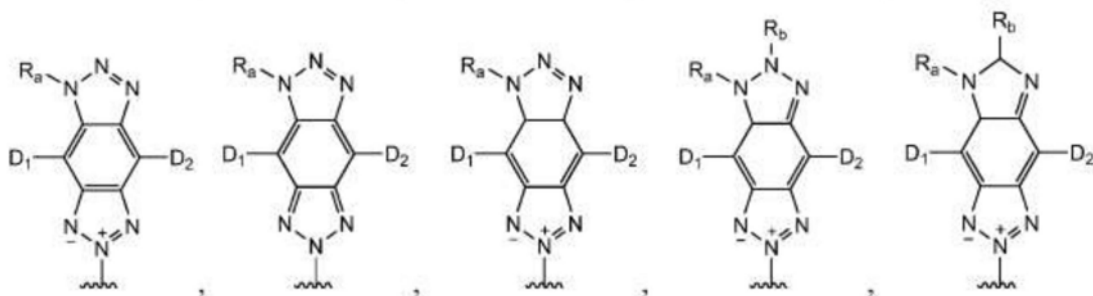
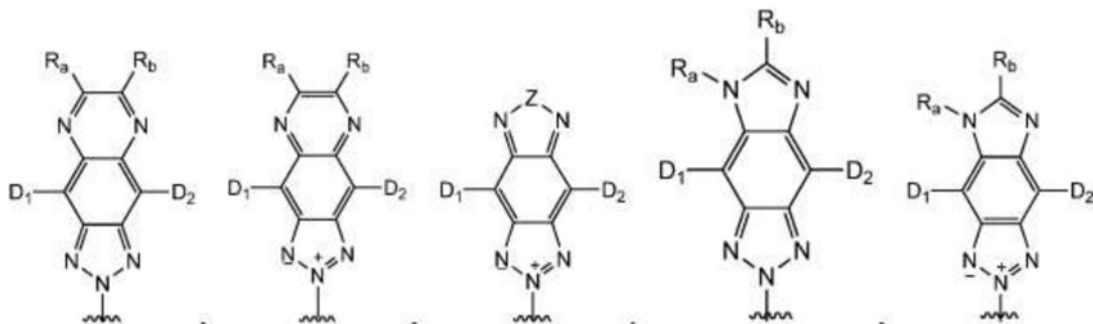
有机光稳定生色团中的至少一种：

[0218] Het₂-A₀-Het₂ (IX-a),



[0219] 其中Het₂选自下述构成的组：

[0220]



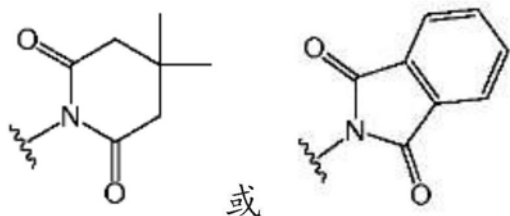
和

；

并且其中Z选自-N(R_a)-、-O-、-S-、-Se-和-Te-。

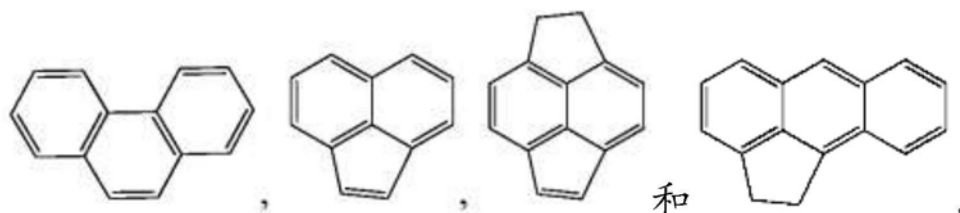
[0221] 式IX-a和式IX-b中的R_a、R_b和R_c各自独立地选自氢、任选地取代的烷基、任选地取代的烷氧基烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的环烷基、任选地取代的环烯基、任选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的羧基和任选地取代的羰基；或者R_a和R_b，或R_b和R_c，或R_a和R_c一起形成任选地取代的环或任选地取代的多环环系统，其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环基或杂芳基。

[0222] 在一些实施方式中, R_a 、 R_b 和 R_c 各自独立地选自氢、任选地取代的 C_{1-8} 烷基、任选地取代的 C_{6-10} 芳基和任选地取代的 C_{6-10} 杂芳基。在一些实施方式中, 式(IX-a)和式(IX-b)中的 R_a 、 R_b 和 R_c 各自独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{6-10} 芳基和 C_{6-10} 杂芳基, 其中 C_{1-8} 烷基、 C_{6-10} 芳基和 C_{6-10} 杂芳基可以各自任选地被任选地取代的 C_{3-10} 环烷基、任选地取代的 C_{1-8} 烷氧基、卤代、氰基、羧基、任选地取代的 C_{6-10} 芳基、任选地取代的 C_{6-10} 芳氧基、



取代。在一些实施方式中, R_a 和 R_b , 或 R_b 和 R_c , 或 R_a 和 R_c

一起形成任选地取代的环系统, 其选自:



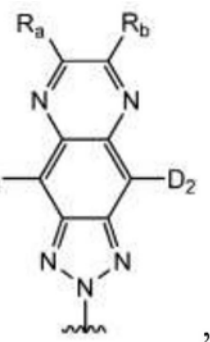
[0223] 式IX-a和式IX-b中的 R_d 和 R_e 各自独立地选自氢、任选地取代的烷基、任选地取代的烷氧基烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的环烷基、任选地取代的环烯基、任选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的羧基和任选地取代的羰基; 或者 R_d 和 R_e 一起形成任选地取代的环或任选地取代的多环环系统, 其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环基或杂芳基。

[0224] 式IX-a和式IX-b中的各个 D_1 、 D_2 、 D_3 和 D_4 各自独立地为 C_{6-10} 芳基或任选地取代的 C_{6-10} 芳基。 C_{6-10} 芳基上的取代基可以选自 $-NR'R''$ 、 $-C_{6-10}$ 芳基- $NR'R''$ 、 C_{1-8} 烷基和 C_{1-8} 烷氧基; 其中 R' 和 R'' 独立地选自 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基、 C_{6-10} 芳基- C_{1-8} 烷基、 C_{6-10} 芳基- C_{1-8} 烷氧基和 C_{6-10} 芳基- $C(=O)R$, 其中 R 为任选地取代的 C_{1-8} 烷基、任选地取代的 C_{1-8} 烷氧基或任选地取代的 C_{6-10} 芳基; 或者 R' 和 R'' 中的一个或两个与 N 所连接的芳基形成稠合杂环。

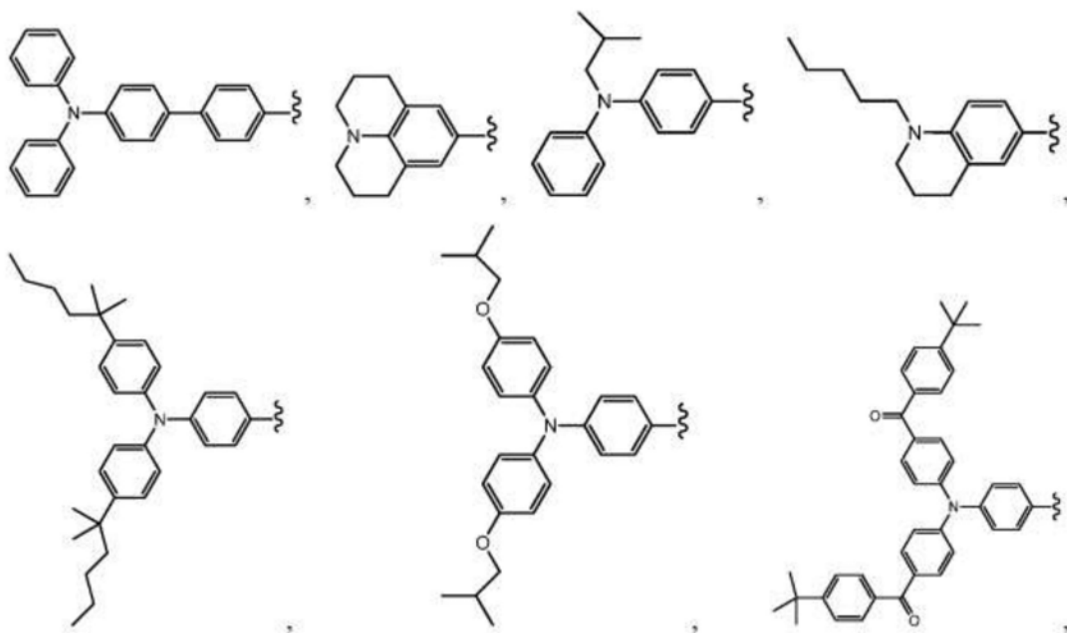
[0225] 在一些实施方式中, 式IX-a或IX-b表示生色团, 其中 D_1 和 D_2 各自独立地选自烷氧基芳基、-芳基- $NR'R''$ 和-芳基-芳基- $NR'R''$; 其中 R' 和 R'' 独立地选自任选地被烷基、烷氧基或- $C(=O)R$ 取代的烷基和芳基; 其中 R 是任选地取代的芳基或任选地取代的烷基; 或者 R' 和 R'' 中的一个或两个与 N 所连接的芳基形成稠合杂环。

[0226] 在一些实施方式中, 式IX-a和式IX-b中的各个 D_1 、 D_2 、 D_3 和 D_4 各自独立地为 C_{6-10} 芳基或任选地取代的 C_{6-10} 芳基。 C_{6-10} 芳基上的取代基可以选自 $-NR'R''$ 、 $-C_{6-10}$ 芳基- $NR'R''$ 、 C_{1-8} 烷基和 C_{1-8} 烷氧基, 其中 R' 和 R'' 独立地选自 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基、 C_{6-10} 芳基- C_{1-8} 烷基、 C_{6-10} 芳基- C_{1-8} 烷氧基和 C_{6-10} 芳基- $C(=O)R$, R 为任选地取代的 C_{1-8} 烷基、任选地取代的 C_{1-8} 烷氧基或任选地取代的 C_{6-10} 芳基; 或者 R' 和 R'' 中的一个或两个与 N 所连接的芳基形成稠合杂环。

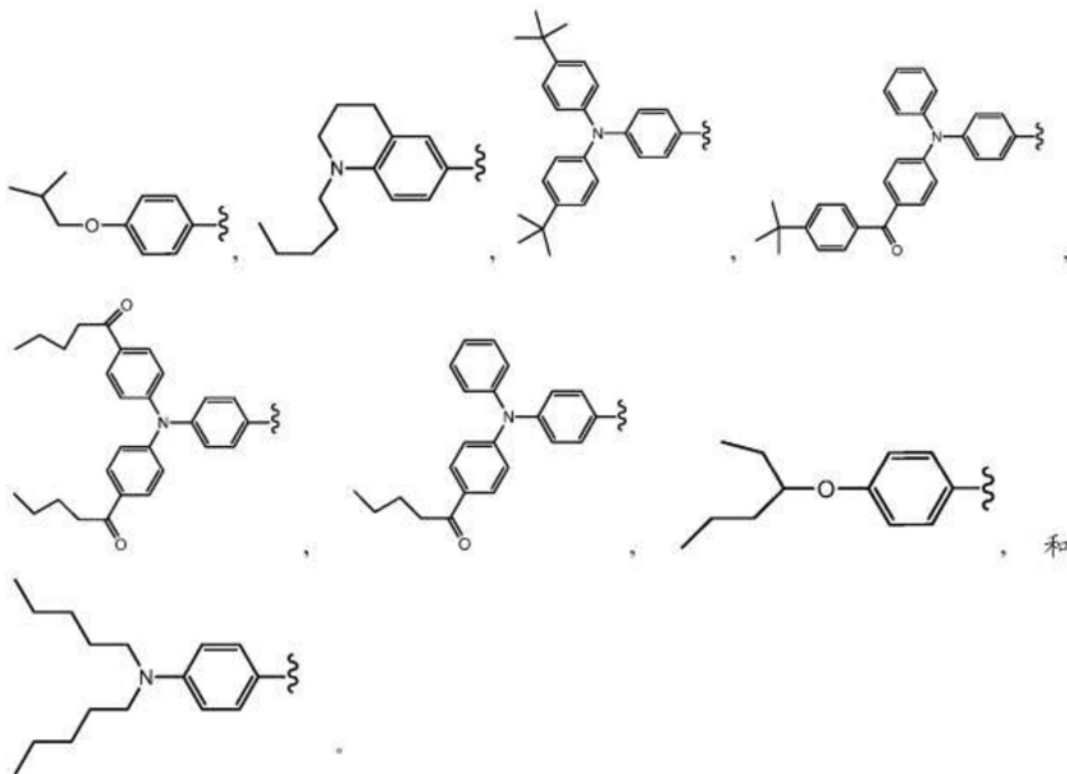
[0227] 在一些实施方式中,由式IX-a或式IX-b表示生色团,其中Het₂为



但其中,R_a和R_b不都是氢,并且D₁和D₂独立地选自下述构成的组:



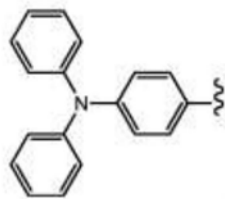
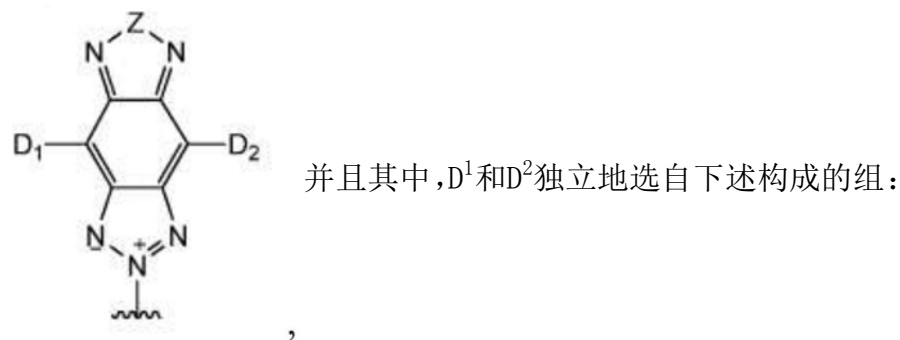
[0228]



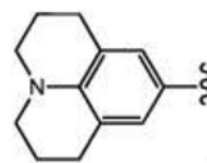
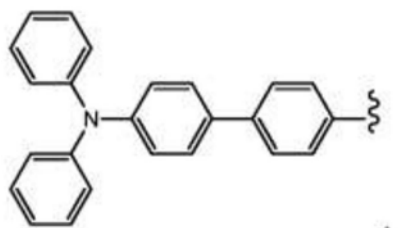
[0229] 在一些实施方式中,由式IX-a或式IX-b表示生色团,其中Het₂为



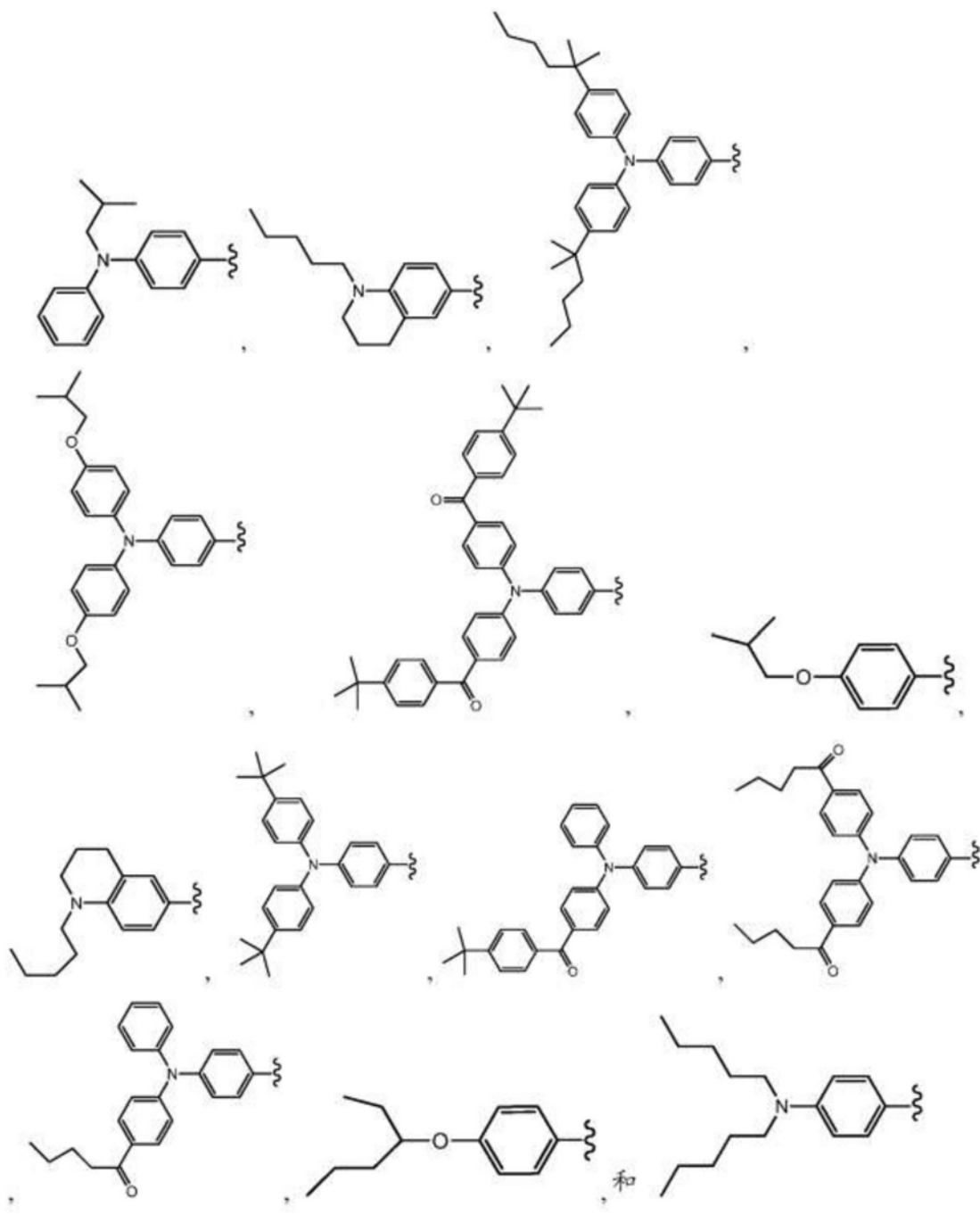
[0230] 在一些实施方式中,由式IX-a或式IX-b表示生色团,其中Het₂为



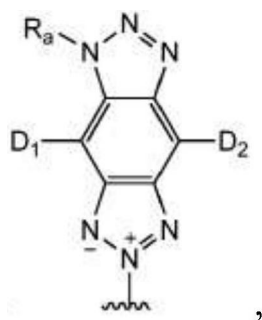
[0231]



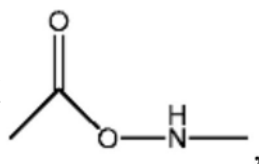
[0232]



[0233] 在一些实施方式中,由式IX-a或式IX-b表示生色团,其中Het₂为



但其中,D¹和D²不都是羟基或



并且D¹和D²不包含溴。

[0234] 式X-a和X-b

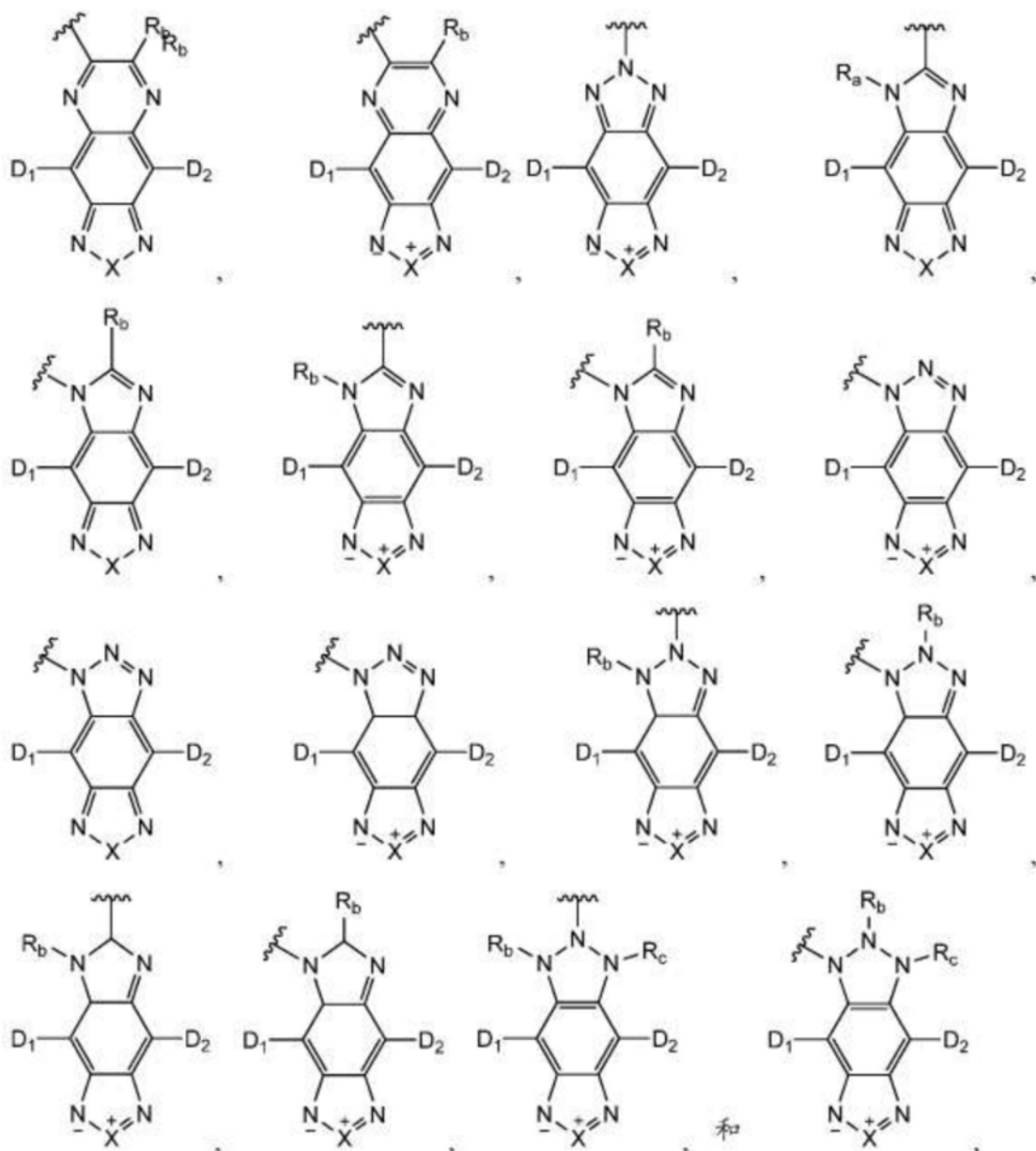
[0235] 在一些实施方式中,由化学式(X-a)或(X-b)表示第一有机光稳定生色团或第二有

机光稳定生色团中的至少一种：

[0236] $\text{Het}_3\text{-R}_a\text{-Het}_3$ (X-a), $\text{Het}_3\text{-R}_a\text{-N}$  (X-b) 其中 Het_3 选

自：

[0237]



[0238] 且其中X选自-N(A₀)-、-O-、-S-、-Se-和-Te-。

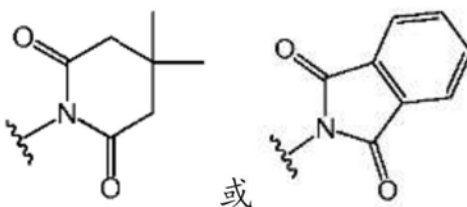
[0239] 式X-a和式X-b中的各个A₀选自氢、任选地取代的烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、任选地取代

的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的酰基、任选地取代的羧基和任选地取代的羰基。在一些实施方式中, A_0 为 C_{1-8} 烷基。

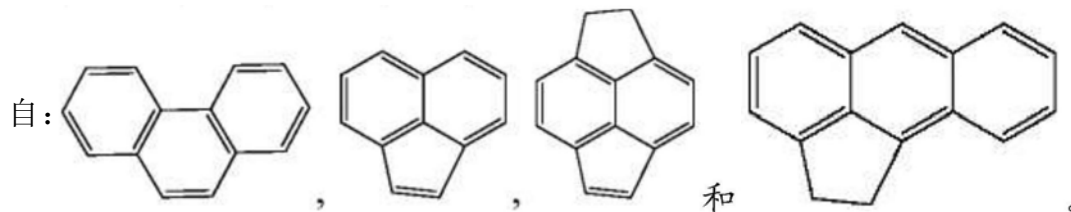
[0240] 式X-a和式X-b中的 R_a 、 R_b 和 R_c 各自独立地选自氢、任选地取代的烷基、任选地取代的烷氧基烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的环烷基、任选地取代的环烯基、任选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的羧基和任选地取代的羰基;或者 R_a 和 R_b , 或 R_b 和 R_c , 或 R_a 和 R_c 一起形成任选地取代的环或任选地取代的多环环系统, 其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环基或杂芳基。

[0241] 在一些实施方式中, R_a 、 R_b 和 R_c 各自独立地选自氢、任选地取代的 C_{1-8} 烷基、任选地取代的 C_{6-10} 芳基和任选地取代的 C_{6-10} 杂芳基。在一些实施方式中, 式X-a和式X-b中的 R_a 、 R_b 和 R_c 各自独立地选自氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{6-10} 芳基和 C_{6-10} 杂芳基, 其中 C_{1-8} 烷基、 C_{6-10} 芳基和 C_{6-10} 杂芳基可以各自任选地被任选地取代的 C_{3-10} 环烷基、任选地取代的 C_{1-8} 烷氧基、卤代、氰基、羧

基、任选地取代的 C_{6-10} 芳基、任选地取代的 C_{6-10} 芳氧基、



取代。在一些实施方式中, R_a 和 R_b , 或 R_b 和 R_c , 或 R_a 和 R_c 一起形成任选地取代的环系统, 其选



[0242] 式X-a和式X-b中的 R_d 和 R_e 各自独立地选自氢、任选地取代的烷基、任选地取代的烷氧基烷基、任选地取代的烯基、任选地取代的杂烷基、任选地取代的杂烯基、任选地取代的芳基、任选地取代的芳基烷基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的环烷基、任选地取代的环烯基、任选地取代的环杂烷基、任选地取代的环杂烯基、任选地取代的氨基、任选地取代的酰胺基、任选地取代的环酰胺基、任选地取代的环酰亚胺基、任选地取代的烷氧基、任选地取代的羧基和任选地取代的羰基;或者 R_d 和 R_e 一起形成任选地取代的环或任选地取代的多环环系统, 其中每个环独立地为环烷基、芳基、杂环基或杂芳基。

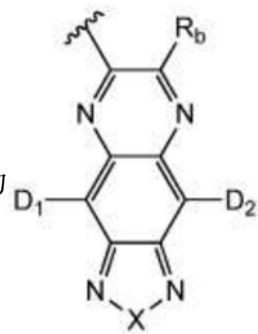
[0243] 式X-a和式X-b中的 D_1 、 D_2 、 D_3 和 D_4 各自独立地选自氢、任选地取代的烷氧基、任选地取代的芳氧基、任选地取代的酰氧基、任选地取代的烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基、任选地取代的氨基、酰胺基、环酰胺基和环酰亚胺基、-芳基- $NR'R''$ 、-芳基-芳基- $NR'R''$ 和-杂芳基-杂芳基- R' ;其中 R' 和 R'' 独立地选自任选地取代的烷基、任选地取代的烯基和任选地取代的芳基;或者 R' 和 R'' 中的一个或两个与N所连接的芳基形成稠合杂环;条件是 D_1 和 D_2 不都是氢, 并且 D_1 和 D_2 不是任选地取代的噻吩或任选地取代的呋喃。

[0244] 在一些实施方式中, 式X-a或式X-b表示生色团, 其中 D_1 和 D_2 各自独立地选自烷氧基芳基、-芳基- $NR'R''$ 和-芳基-芳基- $NR'R''$;其中 R' 和 R'' 独立地选自任选地被烷基、烷氧基或-

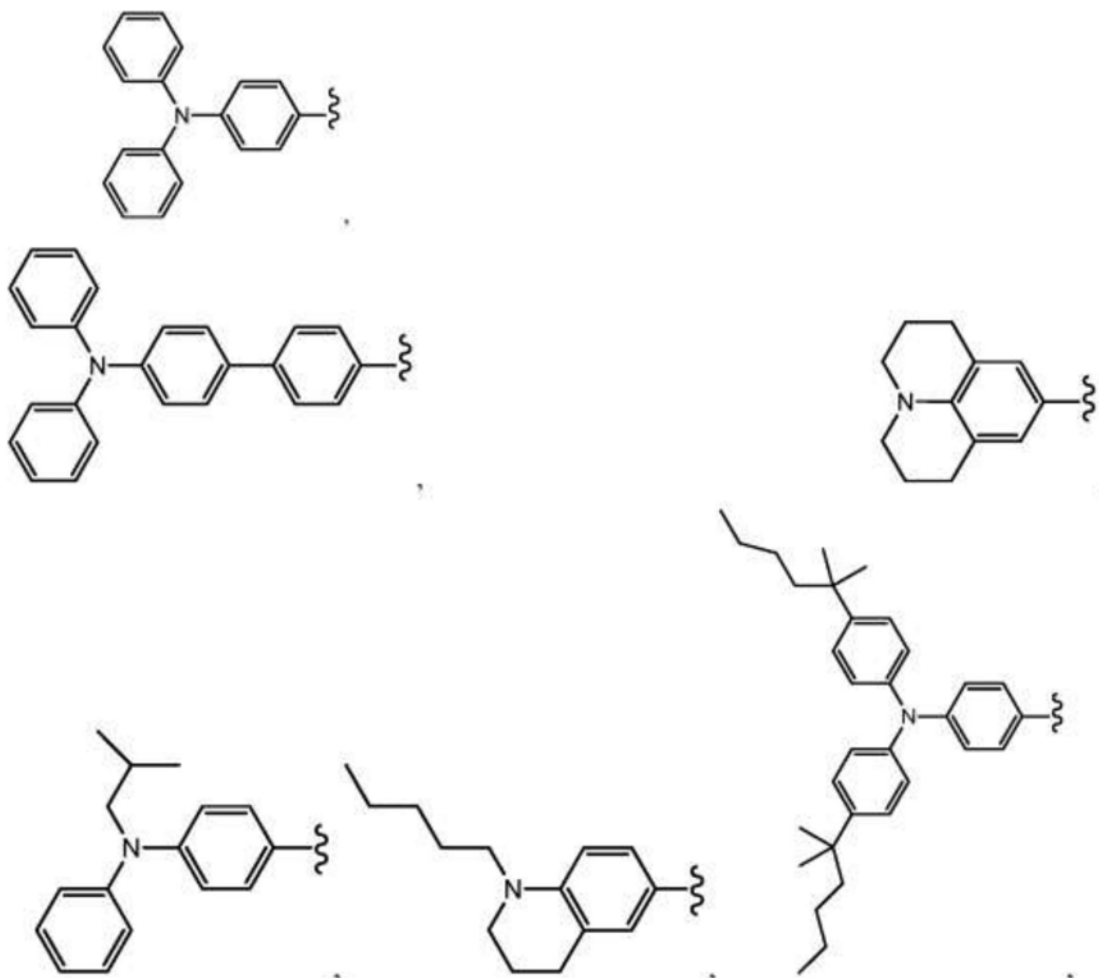
C(=O)R取代的烷基和芳基；其中R是任选地取代的芳基或任选地取代的烷基；或者R'和R"中的一个或两个与N所连接的芳基形成稠合杂环。

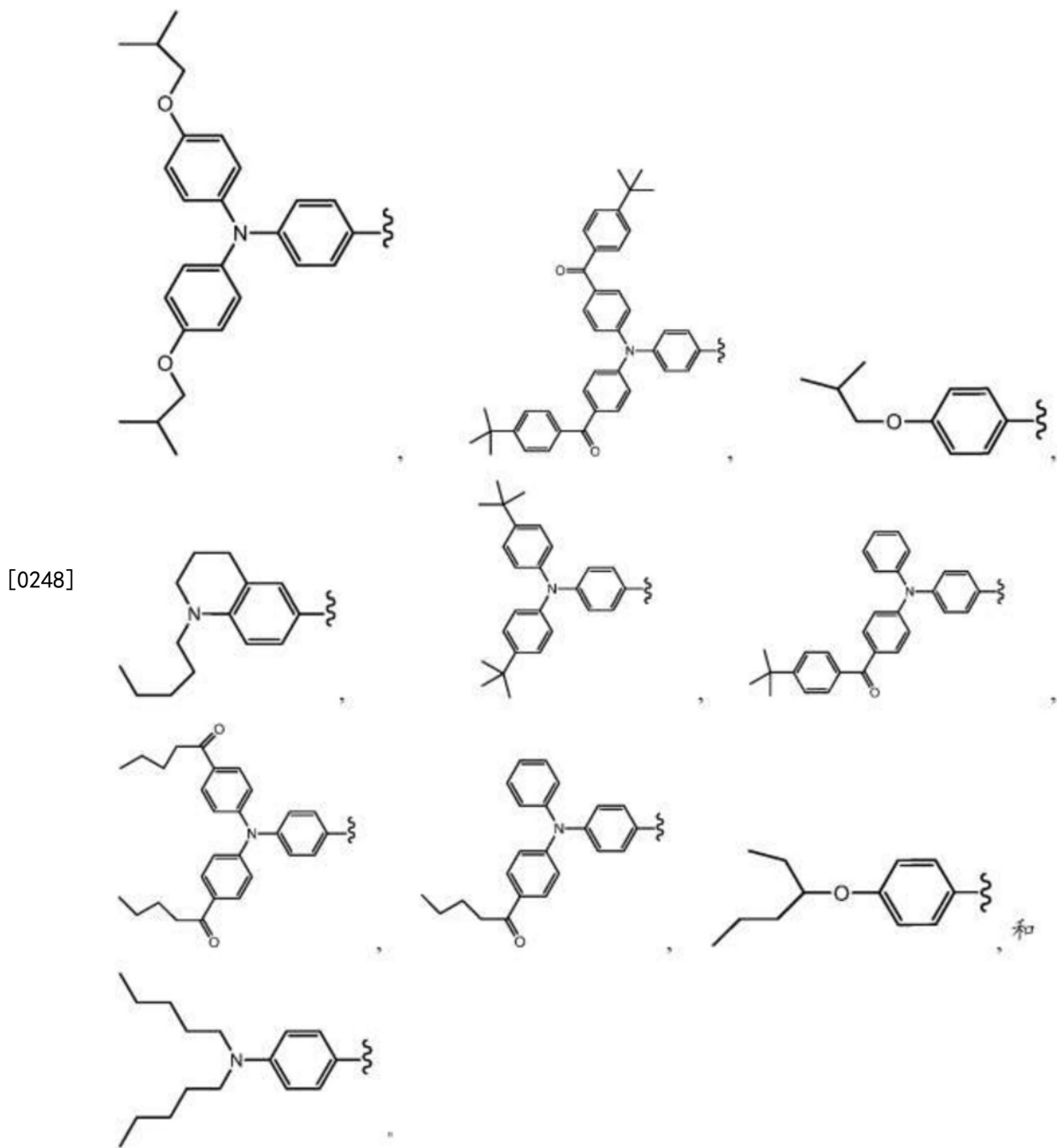
[0245] 在一些实施方式中，式X-a和式X-b中的各个D₁、D₂、D₃和D₄各自独立地为C₆₋₁₀芳基或任选地取代的C₆₋₁₀芳基。C₆₋₁₀芳基上的取代基可以选自-NR'R"、-C₆₋₁₀芳基-NR'R"、C₁₋₈烷基和C₁₋₈烷氧基，其中R'和R"独立地选自C₁₋₈烷基、C₁₋₈烷氧基、C₆₋₁₀芳基、C₆₋₁₀芳基-C₁₋₈烷基、C₆₋₁₀芳基-C₁₋₈烷氧基和C₆₋₁₀芳基-C(=O)R，其中R为任选地取代的C₁₋₈烷基、任选地取代的C₁₋₈烷氧基或任选地取代的C₆₋₁₀芳基；或者R'和R"中的一个或两个与N所连接的芳基形成稠合杂环。


[0246] 在一些实施方式中，式X-a或式X-b表示生色团，其中Het₃为

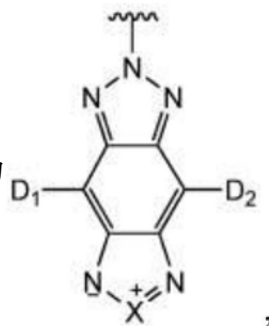


中，D¹和D²独立地选自下述构成的组：



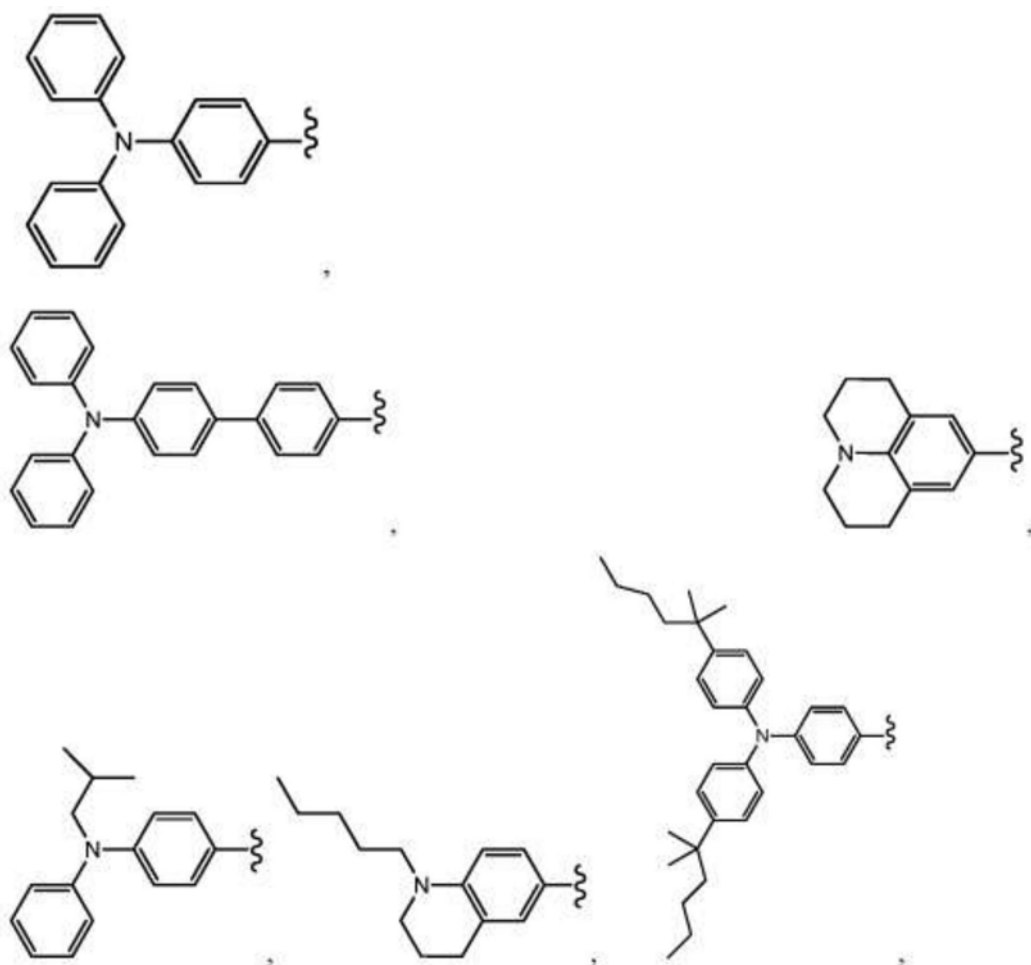


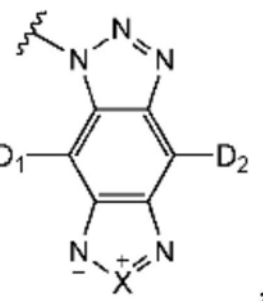
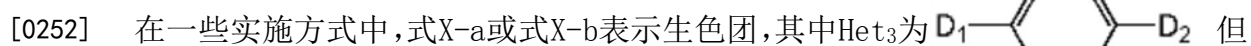
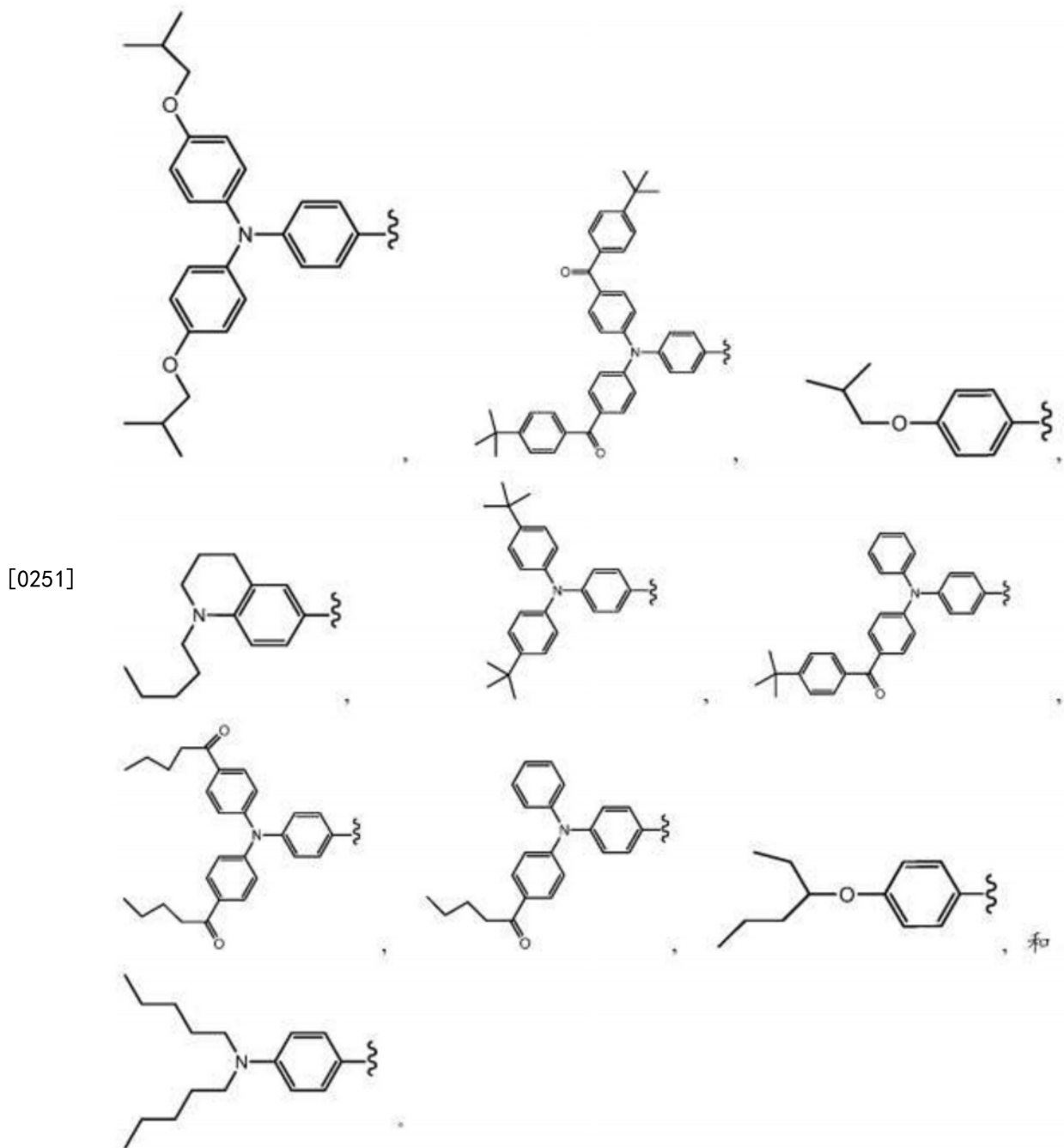
[0249] 在一些实施方式中,式X-a或式X-b表示生色团,其中Het₃为  其



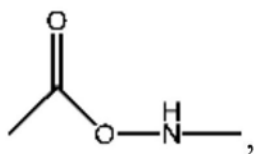
中, D^1 和 D^2 独立地选自下述构成的组:

[0250]





其中, D^1 和 D^2 不是羟基或

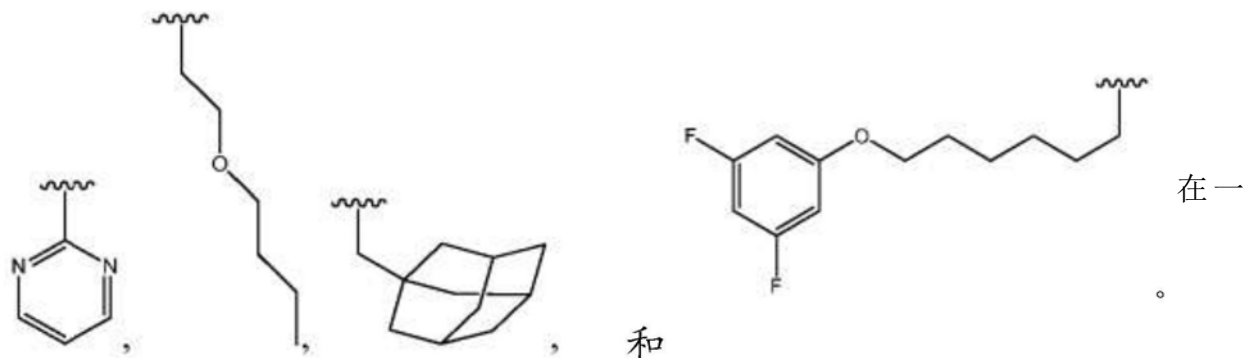


并且 D^1 和 D^2 不包含溴。

[0253] 在一些实施方式中,式VIII、式X-a和式X-b中的X选自-N(A₀)-、-S-和-Se-。

[0254] 在一些实施方式中,式VIII、式IX-a和式IX-b中的Z选自-N(R_a)-、-S-和-Se-。

[0255] 在一些实施方式中,式VIII、式IX-a、式IX-b、式X-a和式X-b中的A₀选自氢、任选地取代的C₁₋₁₀烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基和任选地取代的烷氧基烷基。在一些实施方式中,A₀选自:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、



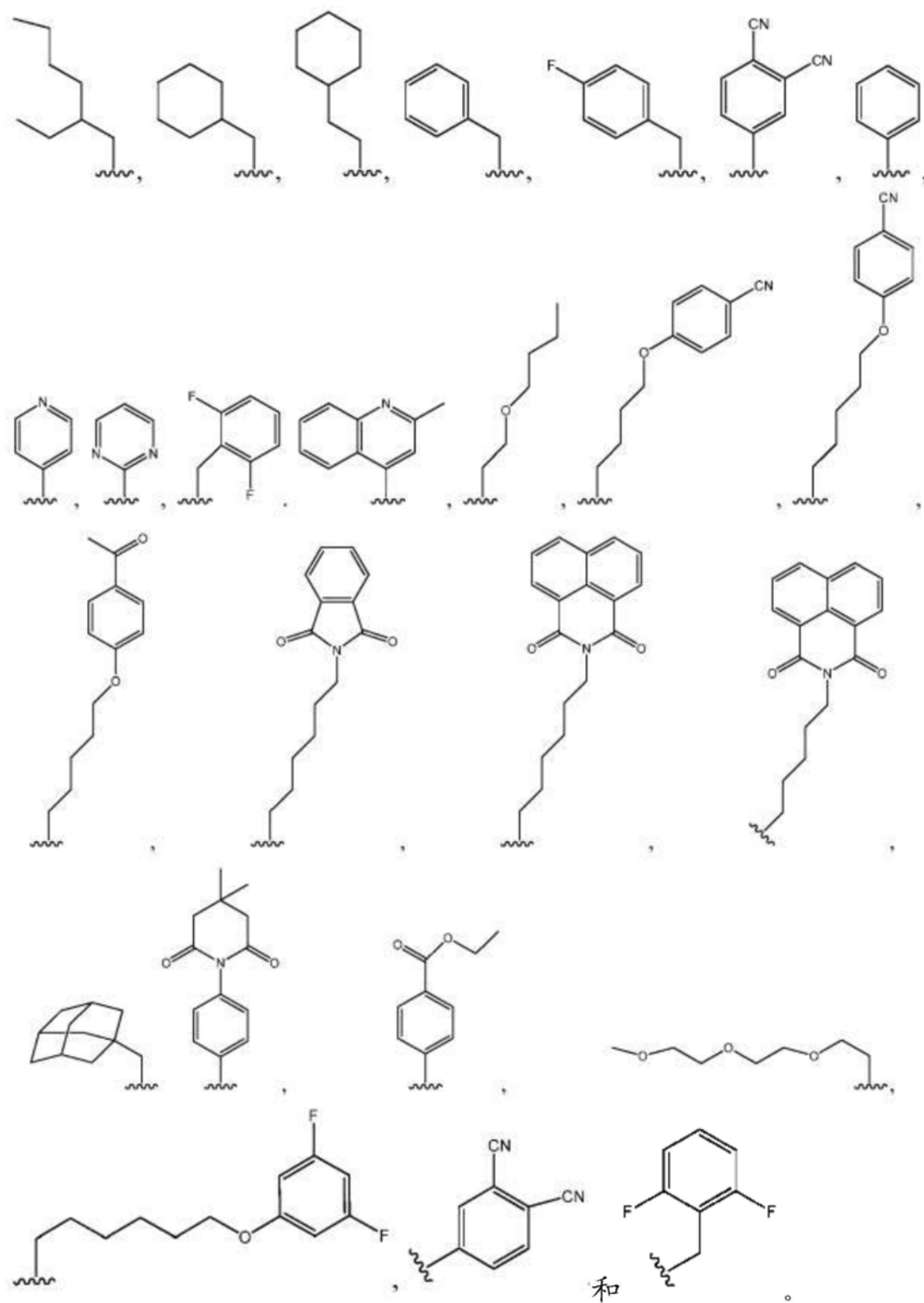
些实施方式中,A₀是氢或C₁₋₈烷基。在一些实施方式中,A₀是异丁基。在一些实施方式中,A₀是



[0256] 在一些实施方式中,式VIII、式IX-a、式IX-b、式X-a和式X-b中的R_a、R_b或R_c独立地选自氢、任选地取代的C₁₋₁₀烷基、任选地取代的芳基、任选地取代的杂芳基和任选地取代的烷氧基烷基。在一些实施方式中,R_a和R_b,或R_b和R_c,或R_a和R_c一起形成任选地取代的多环环系统。

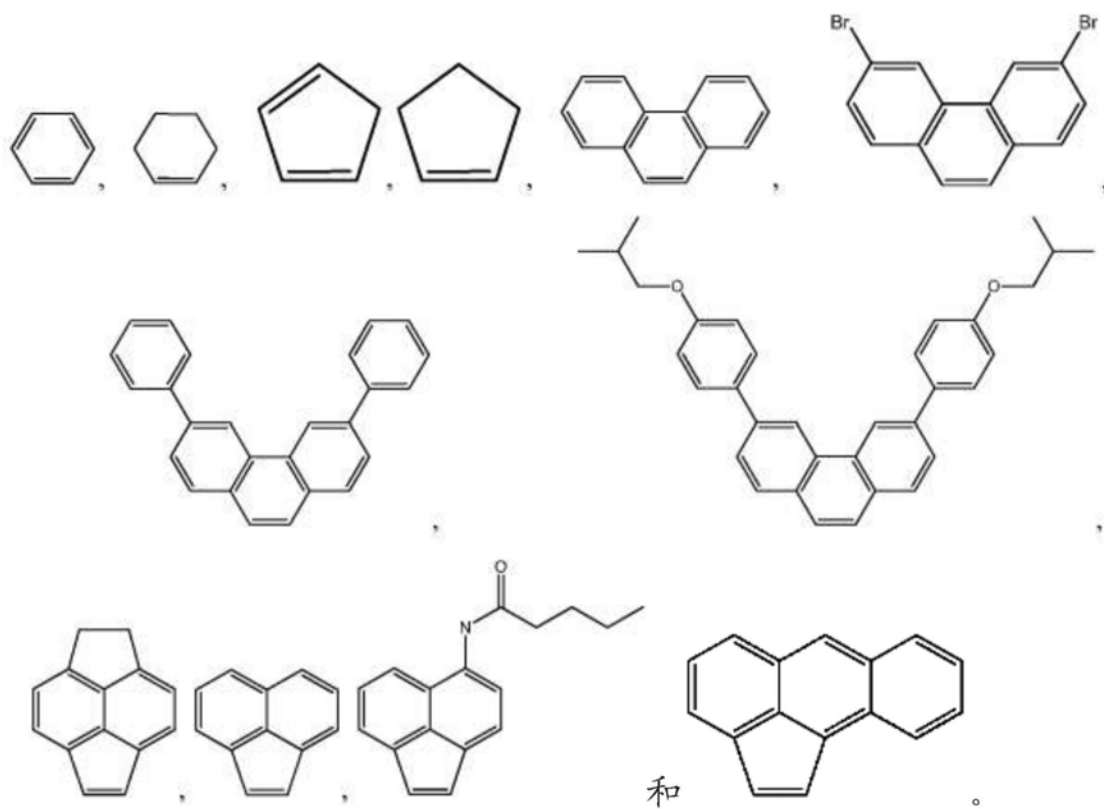
[0257] 在一些实施方式中,式VIII、式IX-a、式IX-b、式X-a和式X-b中的R_a、R_b或R_c独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、

[0258]

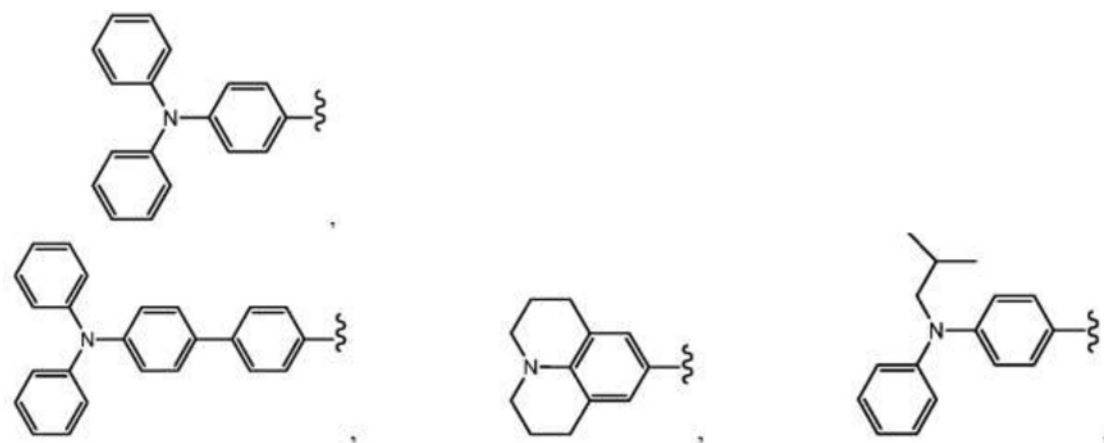


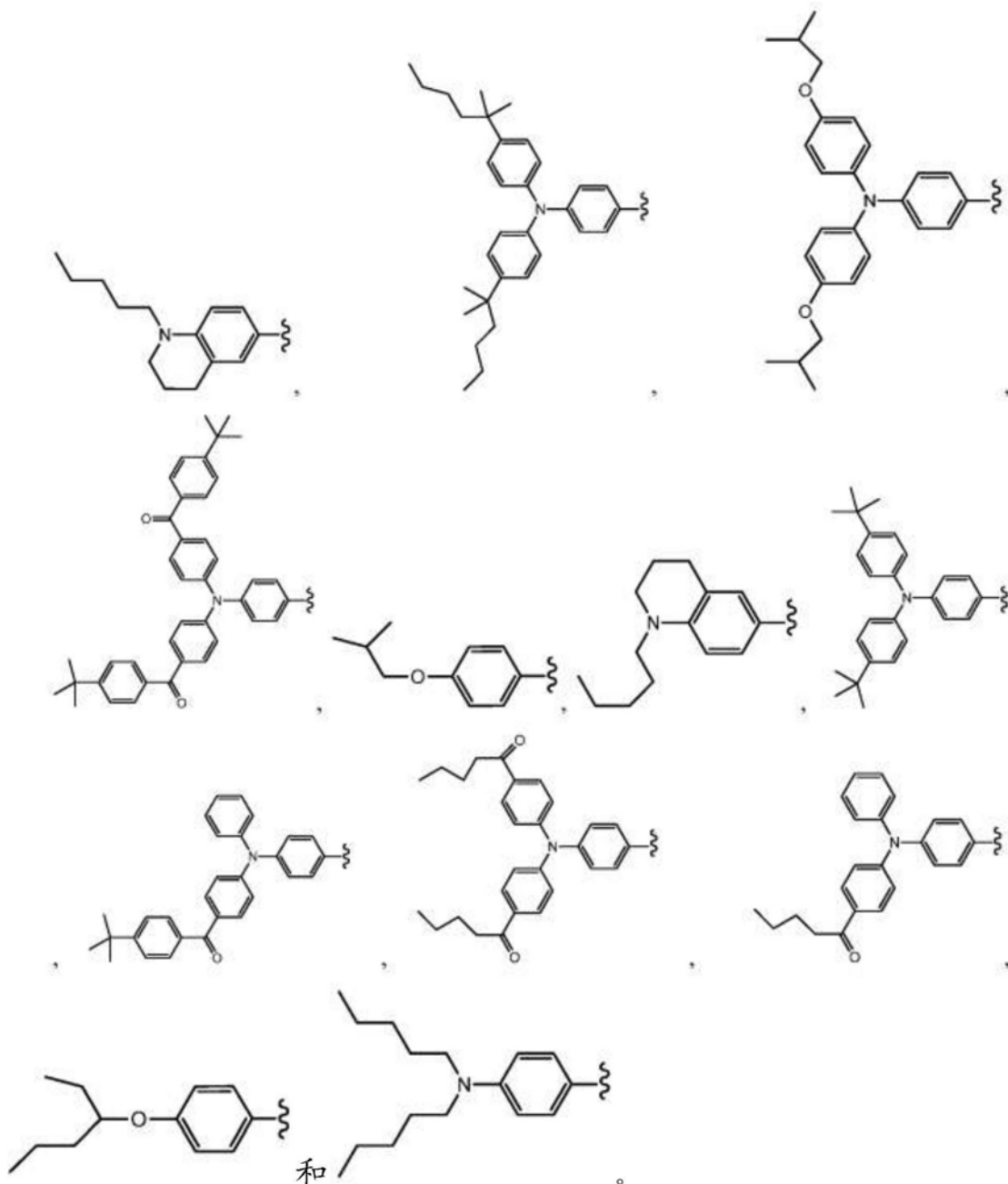
[0259] 在一些实施方式中, R_a 和 R_b ,或 R_b 和 R_c 一起形成以下环结构中的一种:

[0260]

[0261] 在一些实施方式中, D^1 和 D^2 各自独立地选自以下结构:

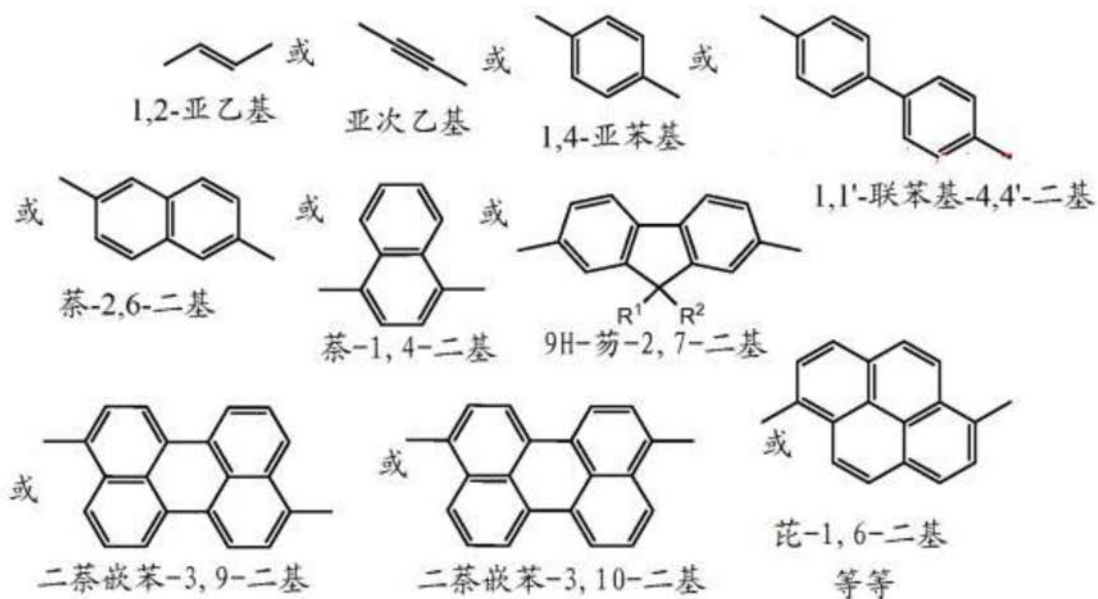
[0262]



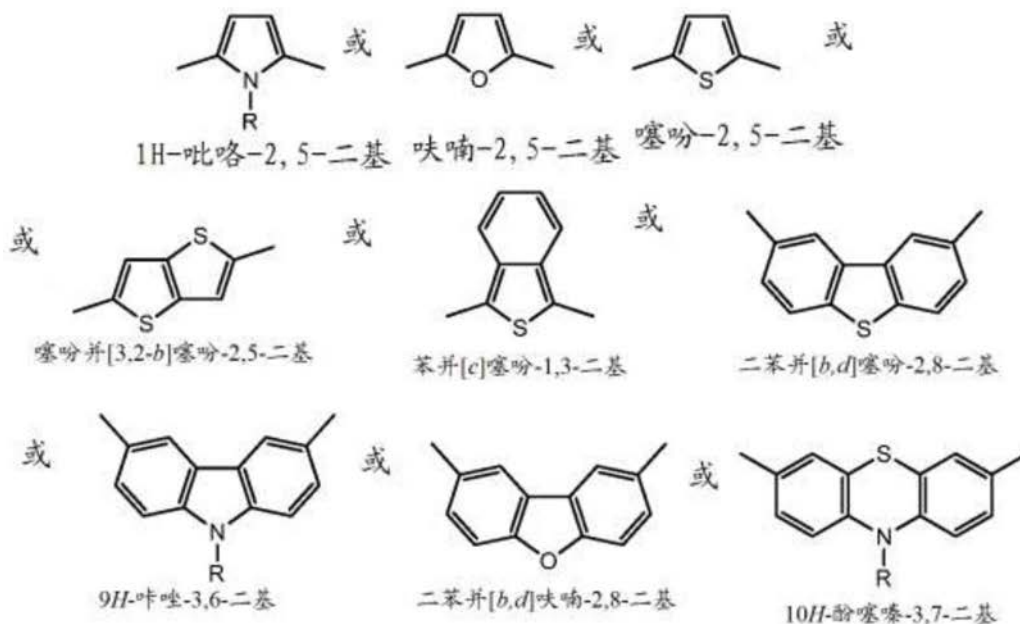


[0264] 在一些实施方式中,式VIII中L中的至少一个选自:1,2-亚乙基、亚次乙基、1,4-亚苯基、1,1'-联苯基-4,4'-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或茚-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-酚噻嗪-3,7-二基和10H-酚噻嗪-2,8-二基;其中每个部分是任选地取代的。

[0265] 对于以上任何化学式中的L,电子连接体表示共轭电子系统,其可以是中性的或用作电子供体本身。在一些实施方式中,以下提供了一些实例,其可以包含或不包含额外的连接的取代基。



[0266]



[0267] 等等。

[0268] 以上提及的生色团组合特别适合在太阳能电池和农业应用中使用,这是因为它们令人惊异地苛刻环境条件中比现有的波长转换生色团更稳定。这种稳定性使这些生色团在它们作为波长转换材料在太阳能电池和农业应用中使用时有利的。没有这种光稳定性,这些生色团将会降解并丧失效率。

[0269] 在一些实施方式中,可以通过制备含有生色团化合物的波长转换膜,然后测量在环境温度下暴露于连续一个日照(AM1.5G)的辐射前后的吸收峰来测量生色团的光稳定性。在以下实施例部分中描述了这种波长转换膜的制备。可以使用以下方程,使用辐射前后生色团的最大吸收测量辐射后剩余生色团的量:

[0270] $\text{辐射后吸收峰强度} / \text{辐射前吸收峰强度} \times 100\% = \text{剩余的生色团}\%$

[0271] 可以使用以下方程测量降解%:

[0272] $(\text{辐射前吸收峰强度} - \text{辐射后吸收峰强度}) / \text{辐射前吸收峰强度} \times 100\% = \text{降解的生色团}\%$

[0273] 易降解生色团通常在一个日照辐射几小时内显示出吸收峰的显著衰减。具有优良光稳定性的膜在长时间暴露于一个日照辐射时将维持峰吸收。在一些实施方式中,光稳定生色团在环境温度下连续一个日照(AM1.5G)辐射24小时后,显示出最大吸收峰强度的小于约30%、20%、15%、10%、5%、2.5%、1.0%或0.5%的降解。在一些实施方式中,在环境温度下连续一个日照(AM1.5G)辐射24小时后,光稳定生色团保留大于约70%、80%、85%、90%、95%、97.5%、99.0%或99.5%的生色团(如通过最大吸收峰强度所测量的)。

[0274] 有利地,所公开的波长转换膜的聚合物基质的一些实施方式是光学透明的。光学透明度改善了通过波长转换膜的透光度,从而使得能够从光捕获更多的能量。另外,当用作(例如)窗时,穿过波长转换膜的额外的光导致透过窗的明亮度提高。在一些实施方式中,光学透明材料(例如聚合物层、波长转换层、聚合物基质、玻璃层等)使得能够透射大于约80%、90%、95%、97.5%、99.0%、99.5%或99.9%的可见光谱和UV光谱。

[0275] 在一些实施方式中,第一有机光稳定生色团和第二有机光稳定生色团以按聚合物基质重量计约0.01wt%至约10.0wt%的范围内的量独立地存在于所述波长转换层的聚合物基质中。在一些实施方式中,第一有机光稳定生色团和第二有机光稳定生色团以按聚合物基质重量计约0.01wt%至约3.0wt%的范围内的量独立地存在于所述波长转换层的聚合物基质中。在一些实施方式中,第一有机光稳定生色团和第二有机光稳定生色团以按聚合物基质重量计约0.05wt%至约2.0wt%的范围内的量独立地存在于所述波长转换层的聚合物基质中。在一些实施方式中,第一有机光稳定生色团和第二有机光稳定生色团以按聚合物基质重量计约0.1wt%至约1.0wt%的范围内的量独立地存在于所述波长转换层的聚合物基质中。

[0276] 波长转换膜的整体厚度还可以在大范围内改变。在一些实施方式中,所述波长转换膜的厚度在约0.1 μ m至约1mm的范围内。在一些实施方式中,所述波长转换膜的厚度在约0.5 μ m至约0.5mm的范围内。

[0277] 在所述波长转换膜的一些实施方式中,所述聚合物基质可以由一种主体聚合物、主体聚合物和共聚物或多种聚合物制成。

[0278] 在一些实施方式中,在波长转换膜中使用的聚合物基质材料的折射率在约1.4至约1.7的范围内。在一些实施方式中,在波长转换层中使用的所述聚合物基质材料的折射率在约1.45至约1.55的范围内。

[0279] 光伏应用

[0280] 本发明涉及波长转换膜,和使用所述波长转换膜的光伏模组,以提高光伏装置的光电转换效率。当应用于装置的光入射侧时,在这些光伏和太阳能电池装置中使用下变换介质(down-shifting medium)导致较短波长的光被激发并且以更有利的较长(较高)波长从所述介质再发射,然后其可以被光伏装置或太阳能电池利用。然而,由于有机生色团较差的光稳定性,特别是当暴露于有害的UV照射时,在这些波长转换膜中使用有机生色团作为下变换介质是非常具有挑战性的。

[0281] 一些实施方式提供了波长转换膜,其包含在小于约410nm的波长下(例如,在UV辐射范围内)显示出吸收峰的至少一种光稳定有机生色团,和在等于或大于约410nm的波长下显示出吸收峰的至少一种光稳定有机生色团。一些实施方式提供了波长转换膜,其包含在小于约400nm的波长下(例如,在UV辐射范围内)显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机

生色团,和在等于或大于约400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团。在一些实施方式中,包含在小于约400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团和在等于或大于约400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团的波长转换膜显示出显著改善的光稳定性。在一些实施方式中,所述波长转换膜可以应用于至少一个太阳能电池或光伏装置。如本文所述的波长转换膜的使用显著提高了太阳能电池、太阳能板和光伏装置的太阳能捕集效率。

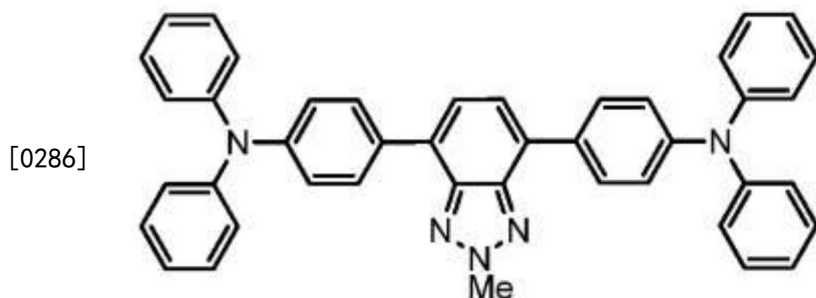
[0282] 在波长转换膜的一些实施方式中,至少一种生色团设计为吸收有害的UV辐射并将其转换为低能光子(例如,UV吸收生色团),而另一生色团还设计为吸收通常处于可见光谱中的高能光子,并将这些光子转换为通过太阳能电池最有效地转化为电的低能波长。例如,第一UV吸收生色团可以在约350至约410nm的范围内具有最大吸收峰,在约410至约450nm的范围内具有最大发射峰,而第二生色团可以在约425至约475nm的范围内具有最大吸收峰,在约500至约550nm的范围内具有最大发射峰,其中由于第一生色团降低了第二生色团的UV辐射暴露,所述膜的光稳定性得到改善,同时还维持了太阳能电池相同或更好的太阳能捕集效率。在一些实施方式中,第一UV吸收生色团可以在约350nm至约410nm的范围内具有最大吸收峰,并在约410nm至约450nm的范围内具有最大发射峰。

[0283] 现已发现通过在波长转换膜中使用两种或更多种生色团,其中至少一种光稳定有机生色团在小于约400nm的波长下(例如,在UV辐射范围内)显示出最大吸收峰,并且至少一种光稳定有机生色团在等于或大于400nm的波长下显示出最大吸收峰,所述膜的光稳定性由于UV吸收生色团降低了第二生色团对UV辐射的暴露而得到显著改善。因此,与仅包含单一波长转换生色团的类似的波长转换膜相比,包含光学透明的聚合物基质、在小于约400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团和在等于或大于约400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团的波长转换膜显示出光稳定性的提高。在一些实施方式中,波长转换膜包含额外的UV吸收生色团。在一些实施方式中,波长转换膜包含额外的波长转换生色团。

[0284] 另外,在如本文所述的波长转换膜中,可以选择在小于约400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团和在等于或大于400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团两者,从而它们将高能光子转换为低能光子,所述低能光子被光伏装置更有效地转换为电。这进一步提高了光伏装置的效率。在一些实施方式中,在等于或大于400nm的波长下显示出最大吸收峰的生色团将高能光子转换为低能光子,所述低能光子被光伏装置更有效地转化为电。波长转换膜在多种应用中是有用的,举例来说,如光学光收集系统、荧光基太阳能捕集器、荧光激活显示器和单分子光谱。

[0285] 在一些实施方式中,波长转换膜包含光学透明的聚合物基质、及在小于约400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团和在等于或大于约400nm的波长下显示出最大吸收峰的至少一种光稳定有机生色团。在一些实施方式中,波长转换膜作为输入接收具有第一波长的至少一种光子,并作为输出提供具有不同于第一波长的第二波长的至少一种光子。在一些实施方式中,与仅包含一种波长转换生色团的波长转换膜相比,光稳定性提高。在一些实施方式中,波长转换膜包含在波长1处显示出吸收峰的第一生色团,和在波长2处显示出吸收峰的第二生色团,其中波长2比波长1更大。在一些实施方式中,至少一种UV吸收生色团包含苯并三唑型结构。在一些实施方式中,苯并三唑型结构由以下结构

表示：



[0287] 在一些实施方式中，波长转换膜包含至少三种不同的生色团。根据在所述结构中使用的太阳能模组，可能期望在波长转换膜中具有多种生色团。例如，在约500nm波长下具有最佳光电转换的太阳能模组系统中，可以通过将其它波长的光子转换为500nm波长来改善该系统的效率，同时还可以通过使用吸收有害的UV光子和降低其它生色团对UV辐射的暴露的生色团来改善稳定性。在该情况下，第一生色团可以起作用以将具有小于约400nm的最大峰值吸收波长的光子转换为具有约430nm的最大峰值发射波长的光子，同时第二生色团可以起作用以将具有约420nm至约450nm范围内的最大峰值吸收波长的光子转换为具有约470nm的最大发射峰波长的光子，并且第三生色团可以起作用以将具有约450nm至约480nm范围内的最大峰值吸收波长的光子转换为具有约500nm或以上的最大发射峰波长的光子。可以基于所使用的生色团选择具体的波长控制。

[0288] 在一些实施方式中，波长转换膜还包含一种或多种敏化剂。在一些实施方式中，所述敏化剂包括纳米颗粒、纳米金属、纳米线或碳纳米管。在一些实施方式中，所述敏化剂包括富勒烯。在一些实施方式中，所述富勒烯选自任选地取代的C₆₀、任选地取代的C₇₀、任选地取代的C₈₄、任选地取代的单壁碳纳米管和任选地取代的多壁碳纳米管。在一些实施方式中，所述富勒烯选自[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸-甲酯、[6,6]-苯基-C₇₁-丁酸-甲酯和[6,6]-苯基-C₈₅-丁酸-甲酯。在一些实施方式中，所述敏化剂选自任选地取代的酞菁、任选地取代的二萘嵌苯、任选地取代的卟啉和任选地取代的三萘嵌苯(terrylene)。在一些实施方式中，所述结构的波长转换层还包括敏化剂的组合，其中所述敏化剂的组合选自任选地取代的富勒烯、任选地取代的酞菁、任选地取代的二萘嵌苯、任选地取代的卟啉和任选地取代的三萘嵌苯。

[0289] 在一些实施方式中，所述波长转换膜包含基于所述组合物总重量，按重量计的约0.01%至约5%的范围内的量的敏化剂。

[0290] 在一些实施方式中，所述波长转换膜还包含一种或多种增塑剂。在一些实施方式中，所述增塑剂选自N-烷基咪唑衍生物和三苯胺衍生物。

[0291] 本发明的一个方面提供了将太阳光能转化为电的光伏模组，其包含至少一个光伏装置或太阳能电池和本文所述的波长转换膜。将波长转换膜引入到光伏装置或太阳能电池的顶部或封装到光伏装置或太阳能电池中，从而入射光在到达将太阳光能转化为电的所述模组的区域前穿过波长转换膜。

[0292] 在一些实施方式中，可以在光伏模组中使用额外的材料，如玻璃板或聚合物层。所述材料可以用于包封波长转换膜，或者它们可以用于保护或包封太阳能电池和波长转换膜两者。在一些实施方式中，可以在所述模组中使用选自低铁玻璃、硼硅酸盐玻璃或钠钙玻璃

的玻璃板。在所述模组的一些实施方式中,所述玻璃板或聚合物层的组成还可以另外包含强UV吸收剂以阻挡有害的高能辐射进入太阳能电池中。

[0293] 在一些实施方式中,额外的生色团可以位于光伏模组内的瘍层或亚层中。例如,波长转换膜包含至少一种UV吸收生色团和至少一种波长转换生色团,且位于太阳能电池和波长转换膜之间的额外的聚合物亚层包含额外的UV吸收生色团和/或额外的波长转换生色团。

[0294] 本发明的另一个方面是改善光伏装置或太阳能电池的性能的方法,其包括将波长转换膜直接应用于太阳能电池或光伏装置的光入射侧上,如(例如)图1所示。在一些实施方式中,波长转换膜配置为包封至少一个光伏装置,从而入射光在到达至少一个光伏装置前穿过波长转换膜。本发明的另一个方面是改善光伏装置或太阳能电池的性能的方法,其包括在制造过程中将波长转换膜直接整合到光伏装置或太阳能电池中,从而将波长转换膜包封在光伏装置或太阳能电池与光入射侧的其覆盖基底之间,如(例如)图2中所示。在一些实施方式中,所述方法包括将波长转换膜直接应用于至少一种光伏装置,其中所述波长转换膜配置为包封至少一个光伏装置,从而入射光在到达所述光伏装置前穿过波长转换膜。

[0295] 在一些实施方式中,所述覆盖基底为玻璃板。在一些实施方式中,所述覆盖基底包含聚合物材料,其选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、乙烯乙酸乙烯酯、乙烯四氟乙烯、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯、硅氧烷溶胶-凝胶、聚氨酯、聚丙烯酸酯及其组合。

[0296] 在一些实施方式中,所述方法包括使用额外的材料或层,如玻璃片、封边胶带、框架材料、聚合物材料或粘合层以将额外的层粘附于所述系统。

[0297] 可以构建波长转换膜以与所有不同类型和尺寸的太阳能电池和太阳能板相容,其包括硅基装置、III-V或II-VI PN结装置、CIGS薄膜装置、有机感光装置、有机薄膜装置或CdS/CdTe薄膜装置、染料敏化装置等。还可以改善装置,如非晶硅太阳能电池、微晶硅太阳能电池和晶体硅太阳能电池。

[0298] 在所述模组的一些实施方式中,可以使用额外的材料或层,如封边胶带、框架材料、聚合物材料或粘合层以将额外的层粘附于所述系统。在一些实施方式中,所述模组还包含含有UV吸收剂的额外的聚合物层。

[0299] 在所述模组的一些实施方式中,波长转换膜的组成还包含可以起作用以防止生色团化合物另外降解的抗氧化剂。在一些实施方式中,波长转换膜的厚度在约10 μ m至约2mm之间。

[0300] 在一些实施方式中,所述模组还包含粘合层。在一些实施方式中,粘合层将波长转换膜粘附于太阳能电池的光入射表面。可以使用各种类型的粘合剂。在一些实施方式中,粘合层包含选自以下的物质:橡胶、丙烯酸树脂、硅树脂、乙烯基烷基醚、聚酯、聚酰胺、氨基甲酸酯、氟、环氧化物、乙烯-乙酸乙烯酯及其组合。粘合剂可以是永久性或非永久性的。在一些实施方式中,粘合层的厚度在约1 μ m至100 μ m之间。在一些实施方式中,粘合层的折射率在约1.4至约1.7的范围内。

[0301] 还可以包含其它层以进一步提高太阳能模组的光电转换效率。例如,所述模组可以另外具有微结构层,其设计为通过降低光子向环境的损失来进一步提高太阳能模组的太阳能捕集效率,所述光子通常在吸收和波长转换后以远离太阳能模组装置的光电转换层的

方向从生色团中再发射(参见美国临时专利申请No.61/555799,其作为参考并入本文)。表面上具有各种微结构(即锥体或圆锥体)的层可以提高光子向所述装置的光电转换层内的内反射和折射,从而进一步提高所述装置的太阳能捕集效率。

[0302] 在一些实施方式中,可以通过以下方法形成包含波长转换膜和至少一个太阳能电池或光伏装置的模组的波长转换膜,其中所述波长转换膜包含至少一种UV吸收生色团、至少一种波长转换生色团和光学透明的聚合物基质,所述方法包括首先合成液体或凝胶形式的UV吸收生色团/波长转换生色团/聚合物溶液,使用标准涂覆方法(如旋涂或滴涂)将UV吸收生色团/波长转换/聚合物溶液涂覆至玻璃板,然后使所述生色团/聚合物溶液固化为固体形式(即热处理、UV照射等),如通过制剂设计所确定的。一旦干燥,则膜可以粘附至太阳能电池的光入射表面。

[0303] 在一些实施方式中,通过以下方法形成包含波长转换膜和至少一个太阳能电池或光伏装置的模组的波长转换膜:首先合成UV吸收生色团/波长转换/聚合物膜,然后使用光学透明的并且光稳定的粘合剂和/或层合机将UV吸收生色团/波长转换/聚合物膜粘附至太阳能电池的光入射表面。

[0304] 在一些实施方式中,波长转换膜100直接贴附至太阳能电池103的光入射表面102上,如图1所示。

[0305] 在一些实施方式中,所述模组还包含折射率匹配的物质。在一些实施方式中,所述折射率匹配的物质包括液体或光学粘合剂。在一些实施方式中,将折射率匹配的物质101施加在波长转换膜和太阳能电池的前基底之间以确保更好的出光率。在一些实施方式中,所使用的折光率匹配的液体是包含脂肪族和脂环族烃的Series A矿物油和来自Cargille-Sacher Laboratories, Inc.的氢化三联苯。

[0306] 在一些实施方式中,在太阳能电池制造期间,波长转换膜100直接作为包封层施加,如图2所示。由于本文所公开的波长转换膜优良的光稳定性,这种配置是可能的。将波长转换膜100包封在太阳能电池模组103及其前覆盖基底102之间。

[0307] 如本文所公开的,包含波长转换膜和至少一个太阳能电池或光伏装置的模组适用于所有不同类型的太阳能电池装置。可以改善装置,如硅基装置、III-V或II-VI PN结装置、铜-镉-镓-硒(CIGS)薄膜装置、有机感光装置、有机薄膜装置或硫化镉/碲化镉(CdS/CdTe)薄膜装置。在一些实施方式中,所述模组包含至少一个包括硫化镉/碲化镉太阳能电池的光伏装置或太阳能电池。在一些实施方式中,所述光伏装置或太阳能电池包括铜-镉-镓-二硒化物太阳能电池。在一些实施方式中,所述光伏器件或太阳能电池包括III-V或II-VI PN结装置。在一些实施方式中,所述光伏装置或太阳能电池包括有机感光装置。在一些实施方式中,所述光伏装置或太阳能电池包括有机薄膜装置。在一些实施方式中,所述光伏装置或太阳能电池包括非晶硅(a-Si)太阳能电池。在一些实施方式中,所述光伏装置或太阳能电池包括微晶硅($\mu\text{c-Si}$)太阳能电池。在一些实施方式中,所述光伏装置或太阳能电池包括晶体硅(c-Si)太阳能电池。

[0308] 在一些实施方式中,通过使用Newport太阳能模拟器系统,在一个太阳辐射(AM1.5G)下,首先不使用波长转换膜和然后使用波长转换膜测量太阳能电池效率提高。通过以下方程确定CdS/CdTe太阳能电池的效率提高:

[0309] 效率提高 = $(\eta_{\text{电池+膜}} - \eta_{\text{电池}}) / \eta_{\text{电池}} * 100\%$

[0310] 在一些实施方式中,根据本文所公开的方法用波长转换膜修饰CdS/CdTe太阳能电池,并且效率提高确定为大于5%。在一些实施方式中,用波长转换膜修饰CdS/CdTe太阳能电池,并且效率提高确定为大于10%。在一些实施方式中,用波长转换膜修饰CdS/CdTe太阳能电池,并且效率提高确定为大于13%。在一些实施方式中,用波长转换膜修饰CdS/CdTe太阳能电池,并且效率提高确定为大于14%。在一些实施方式中,用波长转换膜修饰CdS/CdTe太阳能电池,并且效率提高确定为大于15%。

[0311] 在一些实施方式中,波长转换膜包含光学透明的聚合物基质和两种或更多种生色团。在一些实施方式中,可以通过以下方法制备膜:(i)以预定比例,在溶剂中制备溶解的聚合物粉末的聚合物溶液,所述溶剂如环戊酮、二噁烷、四氯乙烯(TCE)等;(ii)通过以预定的重量比将聚合物溶液与两种或更多种生色团混合制备含有生色团的聚合物混合物以获得含有生色团的聚合物溶液,(iii)通过将含有生色团的聚合物溶液直接浇铸在玻璃基底上,然后在2小时内,从室温至高达100℃对基底进行热处理,通过在130℃下进一步真空加热过夜来完全除去剩余溶剂而形成生色团/聚合物膜,和(iv)在水下剥离生色团/聚合物膜,且然后在使用前干燥独立的聚合物膜;(v)通过改变生色团/聚合物溶液浓度和蒸发速度,可以将膜厚度控制在0.1μm-1μm。

[0312] 温室应用

[0313] 波长转换膜的其它用途包括温室屋顶材料。植物使用日光中的能量将大气中的二氧化碳和水转化为单糖。然后,植物使用这些糖作为结构构建模组。糖构成了植物的主要结构成分。应理解植物在其发育期间对光的强度和波长反应不同。如美国专利申请No.2011/0016779中所述,使用紫-蓝区域和橙-红区域的光实现了改善的植物生长。绿色区域的光通常不被植物利用(而是通常被叶片反射)。

[0314] 在一些情况下,已将光伏装置(例如,太阳能电池)整合到温室屋顶材料中,从而将入射太阳辐射转化为电。然后,将该电流用于温室系统内的其它应用。尽管太阳能的利用提供了有前途的替代能源,但是光电模组的使用降低了植物物种可用的光的量。

[0315] 正在开展大量研发工作以发现以可接受的成本提供足够发电效率和所需植物生长的具有光伏装置的温室屋顶材料。例如,如美国专利6135665中所公开的,描述了在温室中使用的包含无机发光材料,铋-铈,的聚合物片材。然而,合成这些无机发光化合物的成本显著高于合成有机发光化合物的成本,并因此可能是不可行的。如美国专利申请No.2011/0016779中所述,由于这些染料较差的光稳定性,已知的可商购染料通常在暴露于太阳辐射数天内显示出光致漂白,因此整合有机发光染料的温室屋顶材料的使用尚不可能。

[0316] 温室屋顶材料中发光染料的使用通常包含下变换染料,其导致较短波长的光被激发并且在发光板内以较长(较高)的更有利的波长再发射。已明确确定通过将植物暴露于蓝光和红光发生植物物种生长。通常,植物不利用绿光,并且作为热吸收这种光或者将其反射。另外,光谱的UV部分不仅不会被大部分植物物种利用,而且通常对植物是非常有害的。光UV部分的消除通常通过将UV吸收剂整合到屋顶材料中以吸收全部UV照射来进行,从而将其从到达温室内部的植物的光谱中除去。由于UV对植物物种如此有害,因此阻断光的UV部分可以提高植物生长。然而,这种太阳能作为热损失到环境中。先前进一步提高植物生长的尝试已将发光染料整合到温室屋顶板中,其将绿光转换为红光,基本提高了针对植物的可用太阳能。尚未报道对于温室的光的UV波长的转换和利用。

[0317] 在本发明的一些实施方式中,已发现,可以将UV能转换为蓝光的有机光稳定生色团通过进一步提高植物可得的可用光的量进一步提高了植物生长。

[0318] 本发明的一些实施方式涉及包含有机光稳定生色团化合物的发光板。所述发光板作为温室屋顶是有用的,从而与未引入有机光稳定生色团化合物的板相比,提供改善的波长谱和植物生长。所述生色团化合物包含第一有机光稳定生色团(A),其在UV波长范围具有最大吸收波长并且在蓝光波长范围具有最大发射波长,和第二有机光稳定生色团(B),其在绿光波长范围具有最大吸收波长并且在红光波长范围具有最大发射波长。可以在相同的波长转换层中混合这两种生色团,或者它们可以位于单独的层中。在一些实施方式中,可以通过将至少一种太阳能转换装置引入到发光板中来形成发光太阳能捕集板。本发明涉及用于温室屋顶材料的发光板。在一些实施方式中,所述发光板包含至少一种有机光稳定生色团化合物。在一些实施方式中,所述发光板包含至少两种有机光稳定生色团化合物的混合物。在一些实施方式中,所述发光板作为温室屋顶是有用的,从而与未引入长期光稳定的发光生色团的板相比提供改善的植物生长。在一些实施方式中,在具有至少两种生色团化合物的实施方式中,所述生色团化合物包含第一有机光稳定生色团(A),其在UV波长范围内具有最大吸收波长并且在蓝光波长范围内具有最大发射波长,和第二有机光稳定生色团(B),其在绿光波长范围内具有最大吸收波长并且在红光波长范围内具有最大发射波长。在一些实施方式中,可以将两种生色团在相同的波长转换层中混合。在一些实施方式中,当存在不止一个波长转换层时,所述两种生色团可以位于不同的波长转换层中。在一些实施方式中,所述至少一个波长转换层还包含聚合物基质。

[0319] 在一些实施方式中,可能期望使用其中吸收和发射光谱不重叠的生色团。这有助于最大程度减少光子的再吸收,并改善效率。例如,在一些实施方式中,(A)的发射光谱和(B)的吸收光谱具有最少的重叠。在一些实施方式中,最少的重叠是约0%至约3%、约3%至约5%、约5%至约10%、约10%至约15%、约15%至约25%或约25%至约35%的范围的重叠,其中重叠百分比是重叠光谱部分下的面积除以发射或吸收曲线下面积的量度。在一些实施方式中,最少的重叠为小于约35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%、3%、2%或1%。

[0320] 对于可以在发光板中使用的生色团的数目没有限制。在一些实施方式中,将两种生色团(A)和(B)混合到一个波长转换层中。在一些实施方式中,两种生色团(A)和(B)位于单独的波长转换层中。在一些实施方式中,可以将额外的生色团引入发光板中以提供所需的性能。在一些实施方式中,可以调节发光板中使用的生色团以提供对温室中生长的特定植物物种最优的特定发射光谱。在一些实施方式中,所述波长转换层包含三种或以上的生色团。在一些实施方式中,所述波长转换层包含四种或以上的生色团。在一些实施方式中,所述波长转换层包含五种或以上的生色团。

[0321] 对于发光板中生色团相对于入射日光可以放置的位置也没要求。在一些实施方式中,生色团(A)可以位于在包含生色团(B)的波长转换层之前接收入射太阳能的波长转换层中。在一些实施方式中,生色团(B)可以位于在包含生色团(A)的波长转换层之前接收入射太阳能的波长转换层中。在一些实施方式中,可能期望包含生色团(A)的波长转换层首先接收太阳能。在一些实施方式中,生色团(A)起作用以将UV波长转换为蓝光波长。当暴露于UV波长时,生色团化合物通常降解得快的多。因此,通过使包含生色团(A)的波长转换层首先暴露于入射太阳辐射,可以将大部分UV光转换为蓝光,并且下方的层将不会暴露于UV光。这

种UV光的转换通过降低该层对UV照射的暴露而有效地提高了包含生色团(B)的波长转换层的稳定性。因此,在一些实施方式中,按它们波长吸收性质的升序布置波长转换层。

[0322] 在一些实施方式中,发光板还可以包含玻璃或聚合物层。玻璃或聚合物层可以起到作用以保护一个或多个波长转换层。玻璃或聚合物层还可以起到基底的作用,将所述基底将一个或多个波长转换层粘合到其上。

[0323] 在所述发光板的一些实施方式中,所述一个或多个波长转换层可以夹置在玻璃或聚合物板之间,其中所述玻璃或聚合物板可以起到作用以保护所述一个或多个波长转换层不被水分或氧渗透。

[0324] 在所述发光板的一些实施方式中,所述一个或多个波长转换层的聚合物基质由选自以下的物质独立地形成:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯四氟乙烯、聚酰亚胺、非晶聚碳酸酯、聚苯乙烯、硅氧烷溶胶-凝胶、聚氨酯、聚丙烯酸酯及其组合。

[0325] 在所述发光板的一些实施方式中,所述一个或多个波长转换层的聚合物基质可以由一种主体聚合物、主体聚合物和共聚物或多种聚合物制成。

[0326] 在一些实施方式中,在所述一个或多个波长转换层中使用的聚合物基质材料具有约1.40至约1.70的范围内的折射率。在一些实施方式中,在所述波长转换层中使用的聚合物基质材料的折射率在约1.45至约1.55的范围内。在一些实施方式中,在所述一个或多个波长转换层中使用的聚合物基质材料的折光率在约1.45至约1.55,约1.40至约1.50,约1.50至约1.60或约1.60至约1.70的范围内。

[0327] 在一些实施方式中,所述波长转换层包含光学透明的聚合物基质和至少一种生色团(A)或生色团(B)。在一些实施方式中,可以通过以下方法制备波长转换层:(i)以预定比例在溶剂中制备溶解的聚合物粉末的聚合物溶液,所述溶剂如环戊酮、二噁烷、四氯乙烯(TCE)等;(ii)通过以预定重量比将聚合物溶液与一种或多种生色团混合来制备含有生色团的聚合物混合物以获得含有生色团的聚合物溶液,(iii)通过将含有生色团的聚合物溶液直接浇铸到玻璃基底上,然后在2小时内从室温至高达100℃对所述基底进行热处理,在130℃下通过进一步真空加热过夜来完全除去剩余溶剂而形成生色团/聚合物膜,和(iv)将生色团/聚合物膜在水下剥离,然后在使用前将独立的高分子膜干燥;(v)通过改变生色团/聚合物溶液浓度和蒸发速度将膜厚度控制在0.1 μ m-1mm。

[0328] 在一些实施方式中,至少一个波长转换层的组成还包括可以起到作用以防止生色团化合物另外降解的抗氧化剂。

[0329] 在一些实施方式中,可以在发光板中使用额外的材料,如玻璃板,聚合物层或反光镜层。所述材料可以用于包封一个或多个波长转换层,或者它们可以用于保护或包封波长转换层。在一些实施方式中,可以在发光板中使用玻璃板,其选自低铁玻璃、硼硅酸盐玻璃或钠钙玻璃。在一些实施方式中,所述玻璃板或聚合物层的组成还可以另外包含强UV吸收剂以阻挡有害高能辐射进入所述板中。玻璃板或聚合物层中的UV吸收剂还可以对波长转换层阻断有害的高能辐射,因此改善波长转换层的寿命。

[0330] 寿命改善的生色团是原始生色团的50%降解所花费的时间增加大于约50%、100%、200%或300%的生色团。例如,如果生色团通常降解而在10天后保留50%的生色团,则生色团寿命100%的增加意味着生色团花20天来降解至50%。降解速度减缓将形成寿命

改善。

[0331] 在另一个实施方式中,所述发光太阳能捕集板包含如本文所公开的发光板和至少一个太阳能转换装置。所述发光太阳能捕集板作为温室屋顶是有用的,从而与未整合两种发光材料的板相比,同时提供改善的植物生长和提高的太阳能捕集效率,并且它是长时间光稳定的。在一些实施方式中,至少一个太阳能转换装置封装在发光板内,从而所述装置不暴露于外部环境,并且其中所述太阳能转换装置接收一部分太阳能并将该能量转化为电。

[0332] 在所述发光板的一些实施方式中,可以使用额外的材料或层,如封边胶带、框架材料、聚合物材料或粘合层以将额外的层粘附于所述系统。在一些实施方式中,所述发光板还包含含有UV吸收剂的额外的聚合物层。在一些实施方式中,可以选择UV吸收剂以吸收未被生色团(A)吸收的UV波长。通过这种方式,可以被生色团(A)转换为可用蓝光的UV波长被转换,同时不能被生色团(A)转换的UV波长将被UV吸收剂吸收,从而这些有害波长不能到达温室内部的植物。

[0333] 图3显示了发光板104的实施方式,包含第一有机光稳定生色团(A) 105和第二有机光稳定生色团(B) 106,其中(A) 105和(B) 106在波长转换层100内混合,并且其中所述波长转换层100包含聚合物基质。在一些实施方式中,(A) 105在电磁谱的UV区域107中具有最大吸收峰并且在电磁谱的蓝光区域108中具有最大发射峰。如本文所使用的,电磁谱的着色区域是指电磁谱的可见光区域。在一些实施方式中,(B) 106在电磁谱的绿光区域109中具有最大吸收峰并且在电磁谱的红光区域110中具有最大发射峰。

[0334] 在一些实施方式中,发光的光和能量收集板包括至少一个太阳能转换装置。所述发光的光和能量收集板作为温室屋顶是有用的以同时提供改善的植物生长和允许收集太阳能。在一些实施方式中,至少一个太阳能转换装置封装在发光板内,从而所述装置不暴露于外部环境,并且其中所述太阳能转换装置接收一部分太阳能并将该能量转化为电。

[0335] 将发光材料整合到温室屋顶板中的一个问题是入射光子一旦被发光材料吸收并再发射,其通常被捕获在所述板的聚合物基质内而不能达到温室内部的植物物种。对于也不包含太阳能电池或者光电模组的具有发光材料的温室板,该捕获的光通常作为热消散。将太阳能转换装置整合到具有发光材料的温室层顶板中的一个优势是这种捕获的光中的大部分将被太阳能转换装置吸收并转化为电,从而极少的光会被浪费。

[0336] 同时,向所述板中引入太阳能转换装置通过将一部分太阳能转化为电提供了足够的电能产生。根据所需的电能产生和需要到达植物物种的光子的量,可以使用各种设计将太阳能电池整合到发光板中以形成发光的光和能量收集板。当将太阳能转换装置整合到温室屋顶板中时,太阳能转换装置与植物竞争入射太阳辐射。太阳能转换装置是不透明的,并将阻断入射太阳辐射。因此如果过多的温室层顶板具有整合的太阳能转换装置,则到达温室内部植物的太阳能可能过低。在一些实施方式中,可以调节整合到发光的光和能量收集板中的太阳能转换装置的量以满足温室内植物的太阳辐射要求。在一些实施方式中,温室的不同部分可以在发光的光和能量收集板内包含不同密度的太阳能转换装置。例如,与温室南侧相比,温室屋顶的北侧可以在发光的光和能量收集板中整合更多的太阳能转换装置。可以根据温室的位置进行调整。

[0337] 对发光板内太阳能转换装置的布置没有限制。在一些实施方式中,可以将太阳能转换装置整合到发光板的波长转换层之一中。在一些实施方式中,可以将太阳能转换装置

整合到发光板的一个或多个波长转换层和另一聚合物或玻璃层之间。在一些实施方式中,可以根据太阳能转换装置的类型来指定发光板中太阳能转换装置的位置。例如,在一些实施方式中,可以将暴露于UV照射而快速降解的太阳能转换装置布置在发光板中以使得包含生色团(A)的波长转换层在电磁谱的UV区域中具有最大吸收峰和在电磁谱的蓝光区域中具有最大发射峰,从而这些有害的UV光子在到达太阳能转换装置前转换为长波长的光子,以有效保护太阳能转换装置使其不接收UV辐射。

[0338] 不同类型的太阳能电池通常差异地利用不同波长的光子。例如,一些硅基装置对将较高波长的光子转化为电是更有效的,而CdTe基太阳能电池可能对将橙光 and 红光光谱中的光子转化为电是更有效的。因此,还可以将太阳能转换装置布置在以对于所述太阳能转换装置将光子转化为电最优的波长再发射的波长转换层中。例如,将对于蓝光光子显示出其最大电流转换率的硅基太阳能电池布置在发光板中允许硅太阳能电池主要捕获蓝光光子的位置。最佳电流转换率随太阳能电池的不同类型而改变。因此,在一些实施方式中,可以将太阳能转换装置布置在发光板内对该特定太阳能转换装置来说最大化最佳波长光子捕获的位置。

[0339] 所述发光的光和能量收集板与所有不同类型的太阳能转换装置相容。因此,在一些实施方式中,可以构造所述发光的光和能量收集板以与所有不同类型和尺寸的太阳能电池和太阳能面板相容,其包括硅基装置、III-V或II-VI PN结装置、CIGS薄膜装置、有机感光装置、有机薄膜装置或CdS/CdTe薄膜装置、染料敏化装置等。还可以使用如非晶硅太阳能电池、微晶硅太阳能电池和晶体硅太阳能电池的装置。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置包含至少一个光伏装置或太阳能电池,包括硫化镉/碲化镉太阳能电池。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置包含铜-铟-镓-二硒化物太阳能电池。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置包含III-V或II-VI PN结装置。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置包含有机感光装置。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置包含有机薄膜装置。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置包含非晶硅(a-Si)太阳能电池。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置包含微晶硅(μ c-Si)太阳能电池。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置包含晶体硅(c-Si)太阳能电池。

[0340] 在所述发光的光和能量收集板的一些实施方式中,可以在所述板内使用多种类型的光伏装置并且可以根据波长转换层的发射波长独立选择所述光伏装置和整合到发光板中,以提供最大可能的光电转换效率。另外,可以选择波长转换层中生色团的混合物,从而波长转换层的发射光谱针对特定光伏或太阳能电池装置优化,前提是到达温室内部植物的光包含蓝光和红光波长。

[0341] 在一些实施方式中,所述发光的光和能量收集板还包含用于将发光板内的层附接至光伏装置或太阳能电池的光入射表面的折射率匹配的液体。在一些实施方式中,所使用的折射率匹配的液体是包含脂族和脂环族烃的Series A矿物油和来自Cargille-Sacher Laboratories, Inc.的氢化三联苯。

[0342] 在一些实施方式中,如图3所示,可以通过发光板内的内反射111捕获再发射光子。可以在光伏装置中收集这种内反射的光谱部分以产生可用的电能。

[0343] 图4显示了发光板104的实施方式,包含第一有机光稳定生色团(A) 105和第二有机光稳定生色团(B) 106,其中(A) 105位于第一波长转换层100'中并且(B) 106位于第二波长转

换层100”中。在一些实施方式(未在图中显示)中,(B) 106位于第一波长转换层100’中并且(A) 105位于第二波长转换层100”中。在一些实施方式中,每个波长转换层独立地包含聚合物基质。在一些实施方式中,(A) 105在电磁谱的UV区域107中具有最大吸收峰并在电磁谱的蓝光区域108中具有最大发射峰,并且(B) 106在电磁谱的绿光区域109中具有最大吸收峰并在电磁谱的红光区域110中具有最大发射峰。在一些实施方式中,再发射光子可以通过内反射111捕获并输送至太阳能电池。

[0344] 在一些实施方式中,发光的光和能量收集板104还包括一个或多个粘合层。在一些实施方式中,所述一个或多个粘合层将一个或多个波长转换层粘合在一起。在一些实施方式中,所述粘合性膜可以将太阳能转换装置粘附至发光板内各个层的任何层。可以使用各种类型的粘合剂。在一些实施方式中,一个或多个粘合层独立地包含选自以下的物质:橡胶、丙烯酸树脂、硅树脂、乙烯基烷基醚、聚酯、聚酰胺、氨基甲酸酯、氟、环氧树脂、乙烯-乙酸乙烯酯及其组合。粘合剂可以是永久性或非永久性的。在一些实施方式中,粘合层的厚度在约1 μ m至100 μ m之间。在一些实施方式中,粘合层的折射率在约1.40至约1.70的范围内。

[0345] 图5显示了发光板104的实施方式,包含位于第一波长转换层100’中的第一有机光稳定生色团(A) 105和位于第二波长转换层100”中的(B) 106,并且还包含玻璃或聚合物板112。如以上所讨论的,可以使用粘合层将这些层100’、100”、112彼此粘合在一起。另外,如上所述,所述波长转换层100’、100”中的每一个可以独立地包含聚合物基质,其中(A) 105在电磁谱的UV区域107中具有最大吸收峰并在电磁谱的蓝光区域108具有最大发射峰,并且其中(B) 106在电磁谱的绿光区域109中具有最大吸收峰并在电磁谱的红光区域110中具有最大发射峰。在一些实施方式中,再发射光子可以被发光板内的内反射111捕获。可以在光伏装置中收集这种内反射的光谱部分以产生可用的电能。玻璃或聚合物板112可以用于提高发光板104内的反射和折射效率,以提高光伏装置收集的光的量。

[0346] 还可以包含其它层以进一步提高发光太阳能捕集板的光电转换效率。例如,所述发光太阳能捕集板可以另外具有至少一个微结构层,其设计通过降低光子向环境的损失来进一步提高太阳能模组的太阳能捕集效率(参见美国临时专利申请No. 61/555799,其作为参考并入本文)。表面上具有各种微结构(即锥体或圆锥体)的层可以提高光子向所述太阳能电池的光电转换层中的内反射和折射,从而进一步提高所述装置的太阳能捕集效率。如上,可以使用粘合层将这些层彼此粘合。

[0347] 在一些实施方式中,通过以下方法形成包含至少一个波长转换层和至少两种有机光稳定生色团的发光的光和能量收集板的波长转换层,并且其中一个或多个波长转换层还包含光学透明的聚合物基质,所述方法包括首先合成液体或凝胶形式的生色团/聚合物溶液,使用标准涂覆方法(如旋涂或滴涂)将生色团/聚合物溶液涂覆至玻璃或聚合物板,然后使所述生色团/聚合物溶液固化为固体形式(即热处理、UV照射等),如通过制剂设计所确定的。一旦干燥,则可以以多种结构在发光的光和能量收集板中使用所述膜。

[0348] 图7显示了包含发光板104和至少一个太阳能转换装置103的发光的光和能量收集板的实施方式。所述发光板包含位于第一波长转换层100’中的第一有机光稳定生色团(A) 105和位于第二波长转换层100”中的(B) 106。在一些实施方式中,波长转换层100’、100”中的每一个还独立地包含聚合物基质,并且其中(A) 105在电磁谱的UV区域107中具有最大吸收峰并在电磁谱的蓝光区域108中具有最大发射峰,并且其中(B) 106在电磁谱的绿光区域

109具有最大吸收峰并在电磁谱的红光区域110具有最大发射峰。在一些实施方式中,再发射光子可以被发光板内的内反射111捕获,其中这些捕获的光子可以被太阳能转换装置103吸收。在一些实施方式中,所述发光板还包含玻璃或聚合物板112。

[0349] 可以使用采用不同类型光入射表面的太阳能转换装置。例如,一些太阳能转换装置是双侧的,并且可以接收来自两侧的辐射。一些太阳能转换装置仅可在一侧接收辐射。在所述发光的光和能量收集板的一些实施方式中,使用双侧的太阳能转换装置从而它可以在其一侧接收直接入射太阳辐射,并且它还可以在其两侧接收来自发光板内的内反射的间接辐射。在所述发光的光和能量收集板的一些实施方式中,使用单侧的太阳能转换装置并将其布置在所述发光的光和能量收集板内以使得它在其一侧接收直接入射太阳辐射,并且还可以在另一侧接收来自发光板内的内反射的间接辐射。可能期望颠倒地定位所述太阳能转换装置,从而太阳能转换装置的光入射侧不面对太阳。当将太阳能转换装置倒置时,它不能接收直接太阳辐射,这限制转换为能量的辐射在被捕获在发光板内并内反射和折射直至它们到达太阳能转换装置的那些光子。这有助于减轻植物和太阳能电池之间的竞争。它还保护太阳能电池不接收直接阳光,这可以通过降低UV辐射暴露的量而提高它们的寿命。因此,在所述发光的光和能量收集板的一些实施方式中,使用单侧的太阳能转换装置并将其布置在所述发光的光和能量收集板内以使得它不能在其一侧接收直接入射太阳辐射,并且仅可以在另一侧接收来自发光板内的内反射的间接辐射。

[0350] 在一些实施方式中,如图7所示,太阳能转换装置103可以是双侧或单侧的,并且可以布置为接收直接和间接光子两者,或者它可以布置为仅接收间接光子。

[0351] 图8显示了包含发光板104和至少一个太阳能转换装置103的发光的光和能量收集板的实施方式。所述发光板包含位于第一波长转换层100'中的第一有机光稳定生色团(A) 105和位于第二波长转换层100''中的(B) 106。在一些实施方式中,波长转换层100'、100''中的每一个还独立地包含聚合物基质,并且其中(A) 105在电磁谱的UV区域107中具有最大吸收峰并在电磁谱的蓝光区域108中具有最大发射峰,并且其中(B) 106在电磁谱的绿光区域109具有最大吸收峰并在电磁谱的蓝光区域110中具有最大发射峰。在一些实施方式中,再发射光子被发光板内的内反射111捕获,其中这些捕获的光子可以被太阳能转换装置103吸收。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置103可以是双侧或单侧的,并且可以布置为接收直接和间接光子两者,或者它可以布置为仅接收间接光子。在一些实施方式中,所述发光板还包含玻璃或聚合物板112。

[0352] 图9显示了包含发光板104和至少一个太阳能转换装置103的发光的光和能量收集板的实施方式。所述发光板104包含位于第一波长转换层100'中的第一有机光稳定生色团(A) 105和位于第二波长转换层100''中的(B) 106。在一些实施方式中,波长转换层100'、100''中的每一个还独立地包含聚合物基质。在一些实施方式中,(A) 105在电磁谱的UV区域107中具有最大吸收峰并在电磁谱的蓝光区域108中具有最大发射峰。在一些实施方式中,(B) 106在电磁谱的绿光区域109中具有最大吸收峰并在电磁谱的红光区域110中具有最大发射峰。在一些实施方式中,再发射光子108、110可以被发光板内的内反射111捕获,其中这些捕获的光子可以被太阳能转换装置103吸收。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置103可以是双侧或单侧的,并且可以布置为接收直接和间接光子两者,或者它可以布置为仅接收间接光子。在一些实施方式中,所述发光板还包含玻璃或聚合物板112。

[0353] 图10显示了包含发光板104和至少一个太阳能转换装置103的发光的光和能量收集板的实施方式。所述发光板包含第一有机光稳定生色团(A) 105和第二有机光稳定生色团(B) 106,其中(A) 105和(B) 106在相同波长转换层100中混合。在一些实施方式中,所述波长转换层包含聚合物基质并且(A) 105在电磁谱的UV区域107中具有最大吸收峰和在电磁谱的蓝光区域108中具有最大发射峰。在一些实施方式中,(B) 106在电磁谱的绿光区域109中具有最大吸收峰并在电磁谱的红光区域110中具有最大发射峰。在一些实施方式中,再发射光子可以被发光板104内的内反射111捕获,并且这些捕获的光子可以被太阳能转换装置103吸收。在一些实施方式中,所述太阳能转换装置103可以是双侧或单侧的,并且可以布置为接收直接和间接光子两者,或者它可以布置为仅接收间接光子。在一些实施方式中,所述发光板还包含玻璃或聚合物板112。

[0354] 在一些实施方式中,提供了用于提高植物生长速率的方法。在一些实施方式中,其中相对于未暴露于已过滤的光的植物,暴露于使用上述发光板过滤的光的植物的生长速率提高了约0至约5%,约5%至约10%,约10%至约20%,约20%至约30%,约30%至约40%,约40%至约50%,约50%至约60%,约60%至约70%,约70%至约100%或约100%以上,或它们之间的值或其它数值。

[0355] 一些实施方式涉及提高植物生长速率的方法,其包括将植物暴露于通过上述或下述发光板过滤的光。

[0356] 一些实施方式涉及提高植物生长速率的方法,其包括将植物暴露于通过上述或下述发光板过滤的光,其中所述发光板还包含光伏装置。

[0357] 在一些实施方式中,相对于接收通过常规温室板过滤的光的植物,使用本文所述的发光板的生长速率提高了约1%至约40%,约5%至约30%,约10%至约25%或约15%至约20%。在一些实施方式中,相对于接收通过常规温室板过滤的光的植物,植物生长速率提高了超过约40%、30%、25%、20%、15%、10%、5%或约1%。

[0358] 一些实施方式涉及提高植物的果实产量的方法,其包括将植物暴露于通过上述或下述发光板和/或能量收集板过滤的光。在一些实施方式中,相对于接收通过常规温室板过滤的光的植物,果实产量提高了约1%至约40%,约5%至约30%,约10%至约25%或约15%至约20%的范围内的量。在一些实施方式中,相对于接收通过常规温室板过滤的光的植物,植物果实产量提高了超过约40%、30%、25%、20%、15%、10%、5%或约1%。

[0359] 一些实施方式涉及包含至少一个波长转换层的温室板,其包含光吸收表面(其中所述光吸收表面配置为吸收入射光子)、在约300nm至约450nm的范围内具有最大吸收波长并且在约400nm至约520nm的范围内具有最大发射波长的第一有机光稳定生色团和在约480nm至约620nm的范围内具有最大吸收波长并且在约550nm至约800nm的范围内具有最大发射波长的第二有机光稳定生色团。

[0360] 出于总结本发明方面及与相关领域相比所实现的优势的目的,在本公开中描述了本发明的某些目标和优势。当然,应理解根据本发明任何具体实施方式,可以不必实现所有这些目标或优势。因此,例如,本领域技术人员将认识到可以实现或优化如本文所教导的一个优势或一组优势而不必然实现如本文可能教导或表明的其它目标或优势的方式实施或完成本发明。根据随后的实施例,本发明的其它方面、特征和优势将变得显而易见。

[0361] 实施例

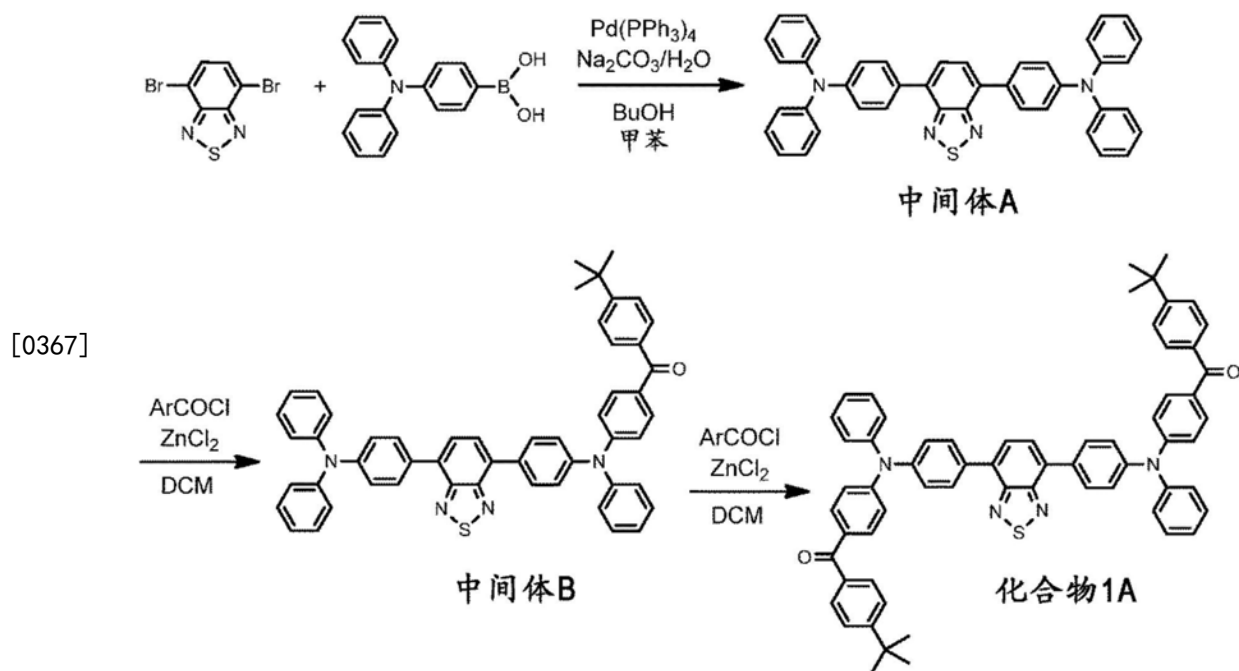
[0362] 在本公开中,除非另外指明,否则所列取代基团包括另外取代的和未取代的基团。另外,在本公开中未指明条件和/或结构的情况下,本领域的技术人员基于本公开可以按照常规实验容易地提供这些条件和/或结构。

[0363] 光伏应用

[0364] 生色团化合物的合成

[0365] 化合物1A

[0366] 根据以下方案进行化合物1A的合成:



[0368] 将4,7-二溴苯并[2,1,3]噻二唑(13.2g,45mmol)、4-(N,N-二苯氨基)苯基硼酸(30.0g,104mmol)、碳酸钠(21.2g,200mmol)在水(80mL)中的溶液、四(三苯基膦)钯(0)(5.0g,4.3mmol)、正丁醇(800mL)和甲苯(400mL)的混合物在氩气下搅拌并在100℃下加热20小时。冷却到室温之后,用水(600mL)稀释混合物并搅拌2小时。最后,用甲苯(2L)萃取反应混合物,并减压除去挥发物。使用硅胶和以己烷/二氯甲烷(1:1)作为洗脱液色谱分析残余物以提供26.96g(43.3mmol,96%)的4,7-双[(N,N-二苯氨基)苯基]苯并[2,1,3]噻二唑(中间A)。

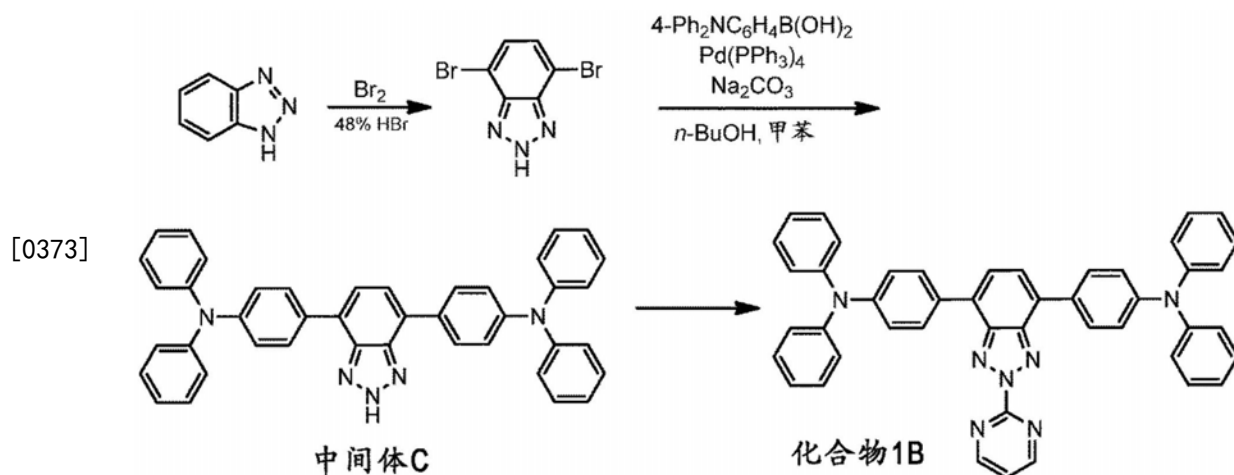
[0369] 向在氩气下搅拌并在冰/水浴中冷却的中间A(22.0g,35.3mmol)在二氯甲烷(800mL)中的溶液中以小份加入4-叔丁基苯甲酰氯(97.4mL,500mmol)和氯化锌在乙醚(700mL,700mmol)中的1M溶液。搅拌所得混合物并在44℃下加热68小时。将反应混合物倒在碎冰(2kg)上,搅拌,用饱和碳酸钠处理至pH 8,用二氯甲烷(2L)稀释并在大气压力下通过烧结玻璃漏斗过滤。分离二氯甲烷层,用硫酸镁干燥,并蒸发溶剂。对残余物进行柱色谱分析(硅胶,己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯,48:50:2),然后从乙醇重结晶以提供作为第一级分7.72g的纯发光染料中间B(28%)。¹H NMR(400MHz,CDC1₃):δ7.94(d,2H,J=7.3Hz),7.87(d,2H,J=7.7Hz),7.74(m,6H),7.47(d,2H,J=7.3Hz),7.36(t,2H,J=7.3Hz),7.31(d,2H,J=7.3Hz),7.27(m,6H),7.19(m,7H),7.13(d,2H,J=7.7Hz),7.06(t,2H,J=7.3Hz),1.35(s,9H)。UV-vis光谱:λ_{max}=448nm(二氯甲烷),456nm(PVB膜)。荧光测定法:λ_{max}=618nm(二

氯甲烷), 562nm (PVB膜)。

[0370] 第二级分提供了发光染料化合物1A, 12.35g (37%产率)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ 7.95 (d, 4H, J=8.4Hz), 7.79-7.73 (m, 10H), 7.48 (d, 4H, J=7.7Hz), 7.36 (t, 4H, J=7.7Hz), 7.31 (d, 4H, J=8.4Hz), 7.25 (d, 4H, J=7.7Hz), 7.18 (t, J=7.3, 2H, Ph), 7.14 (d, 4H, J=8.8Hz), 1.35 (s, 18H)。UV-vis光谱: λ_{max}=437nm (二氯甲烷), 455nm (PVB膜)。荧光测定法: λ_{max}=607nm (二氯甲烷), 547nm (PVB膜)。

[0371] 化合物1B

[0372] 根据以下方案进行化合物1B的合成:



[0374] 将苯并三唑 (5.96g, 50mmol)、溴 (7.7mL, 150mmol) 和 48% HBr (30mL) 的混合物在 120℃ 下加热 24 小时。将反应混合物倒入冰/水 (200mL) 中, 用 5N NaOH 中和, 并通过加入 1M 硫酸钠除去过量的溴 (用 KI/淀粉试纸测试)。搅拌 30 分钟后, 滤出固体, 用水清洗并在真空烘箱中干燥。通过柱色谱法 (硅胶, 二氯甲烷/乙酸乙酯 75:25) 纯化粗产物并用乙酸乙酯 (50mL) 洗涤以提供 2.65g 4,7-二溴-2H-苯并[d][1,2,3]三唑 (19%)。

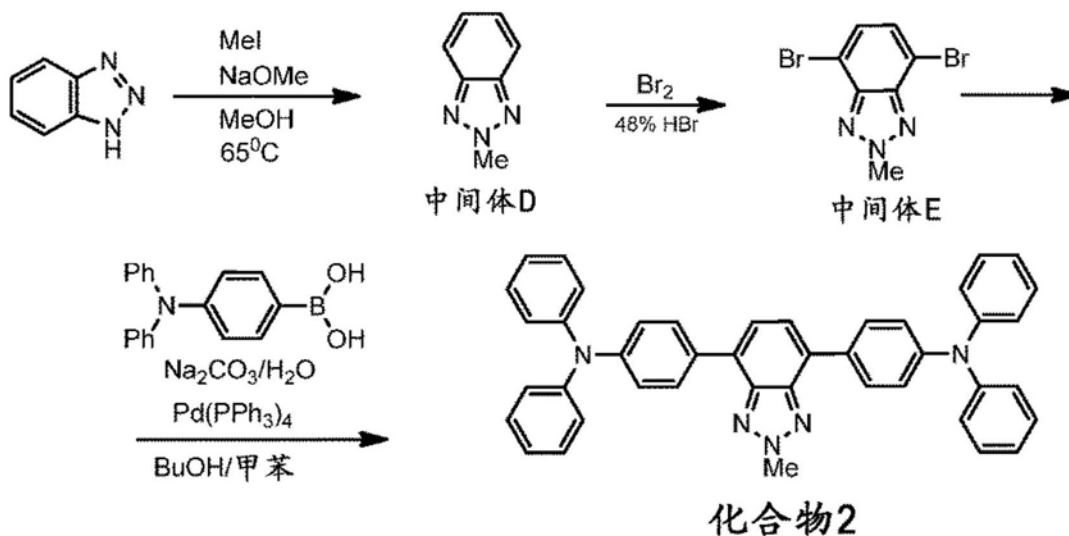
[0375] 将 4,7-二溴-2H-苯并[d][1,2,3]三唑 (1.37g, 5.5mmol)、4-(二苯氨基)苯基硼酸 (3.47g, 12mmol)、碳酸钠 (5.30g, 50mmol) 在水 (10mL) 中的溶液、四(三苯基膦)钯 (0) (1.15g, 1.0mmol)、正丁醇 (80mL) 和甲苯 (10mL) 的混合物在氩气下搅拌并在 120℃ 下加热 4 天。将反应混合物倒入水 (300mL) 中, 搅拌 15 分钟, 并用二氯甲烷萃取 (2×300mL)。用无水硫酸钠干燥溶液, 减压除去溶剂, 并色谱分析 (硅胶, 二氯甲烷/乙酸乙酯 95:5) 残余物以提供 1.85g 4,7-双(4-(N,N-二苯氨基)苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑 (中间体C) (56%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ 7.58 (s, 2H, 苯并三唑), 7.16-7.23 (m, 16H, p-亚苯基和 Ph), 7.07 (t, J=7.3, 4H, Ph), 7.02 (bs, 1H, N-H)。

[0376] 将中间体C (500mg, 0.82mmol)、2-氯嘧啶 (343mg, 3.0mmol)、60% NaH (60mg, 1.5mmol) 和二甲基甲酰胺 (10mL) 的混合物在氩气下搅拌并在 120℃ 下加热 20 小时。将反应混合物倒入水 (100mL) 中并用二氯甲烷萃取 (4×100mL)。用无水硫酸钠干燥萃取物, 减压除去挥发物, 并使用硅胶和以二氯甲烷/乙酸乙酯 (95:5) 作为洗脱液色谱分析残余物。将所得产物从乙醇重结晶以提供 4,7-双(4-(N,N-二苯氨基)苯基)-2-(嘧啶-2-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑 (化合物1B), 橙色晶体, 340mg (61%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ 8.99 (d, J=5.1Hz, 2H, 嘧啶), 8.02 (d, J=8.8Hz, 4H, p-亚苯基), 7.66 (s, 2H, 苯并三唑), 7.47 (t, J=4.8Hz, 1H, 嘧啶), 7.28 (m, 8H, Ph), 7.21 (d, J=8.4Hz, 4H, p-亚苯基), 7.18 (m, 8H, Ph), 7.05

(tt, J=7.3和1.1Hz, 4H, Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷): $\lambda_{\max}=451\text{nm}$ 。荧光测定法(二氯甲烷): $\lambda_{\max}=600\text{nm}$ 。UV-vis光谱(PVB): $\lambda_{\max}=450\text{nm}$ 。荧光测定法(PVB): $\lambda_{\max}=563\text{nm}$ 。

[0377] 化合物2 (UV吸收生色团)

[0378] 根据以下方案进行化合物2的合成:



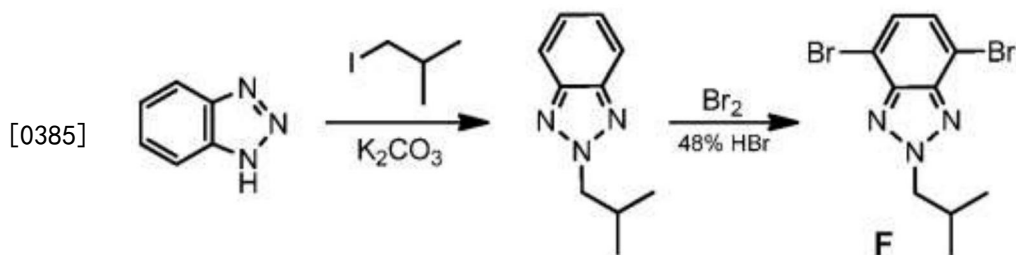
[0380] 将苯并三唑 (23.82g, 200mmol)、甲醇钠 (13.56g, 250mmol) 和碘代甲烷 (15.60mL, 250mmol) 在甲醇 (100mL) 中的溶液加热回流24小时。将反应混合物倒入水 (200mL) 中并用二氯甲烷萃取 (2×100mL)。用碳酸钠干燥萃取物, 并使用硅胶和以二氯甲烷/乙酸乙酯 (98:2→90:10) 的梯度方法) 作为洗脱液色谱分析, 从而作为第一级分提供2-甲基苯并三唑 (中间体D) (3.50g, 10.5%)。

[0381] 用溴 (4.5mL, 86.8mmol) 处理中间体D (3.00g, 22.5mmol) 在48%氢溴酸 (25mL) 中的溶液并在120°C下加热18小时。将反应混合物倒入冰/水 (100mL) 中, 用2N氢氧化钠处理至pH 10, 并用二氯甲烷萃取 (2×100mL)。用硫酸镁干燥萃取物, 并通过硅胶层过滤以提供4,7-二溴-2-甲基苯并三唑 (中间体E) (4.35g, 67%)。

[0382] 将中间体E (2.90g, 10.0mmol)、4-(二苯氨基)苯基硼酸 (7.50g, 26mmol)、四(三苯基膦)钯 (0) (1.16g, 1.0mmol)、碳酸钠 (5.30g, 50mmol) 在水 (25mL) 中的溶液和1,2-二甲氧基乙烷 (80mL) 的混合物在氩气下搅拌并在110°C下加热40小时。将反应混合物倒入水 (100mL) 中, 搅拌2小时, 并用二氯甲烷萃取 (2×100mL)。用硫酸钠干燥萃取物, 减压除去溶剂并使用己烷/二氯甲烷 (梯度法, 9:1→2:8) 作为洗脱液色谱分析残余物。将含有所需产物的级分合并并浓缩以提供作为黄色晶体材料的生色团化合物2 (4.06g, 64%)。¹H NMR (CDCl₃) δ 7.95 (d, J=8.8Hz, 4H), 7.59 (s, 2H), 7.27 (m, 8H), 7.18 (m, 12H), 7.04 (tt, J=7.3和1.1Hz, 2H), 4.57 (s, 3H)。UV-vis光谱(二氯甲烷): $\lambda_{\max}=402\text{nm}$ 。荧光测定法(二氯甲烷): $\lambda_{\max}=492\text{nm}$ 。UV-vis光谱(PVB): $\lambda_{\max}=407\text{nm}$ 。荧光测定法(PVB): $\lambda_{\max}=470\text{nm}$ 。

[0383] 中间体F

[0384] 根据以下方案合成共用中间体F。



[0386] 步骤1: 2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑。

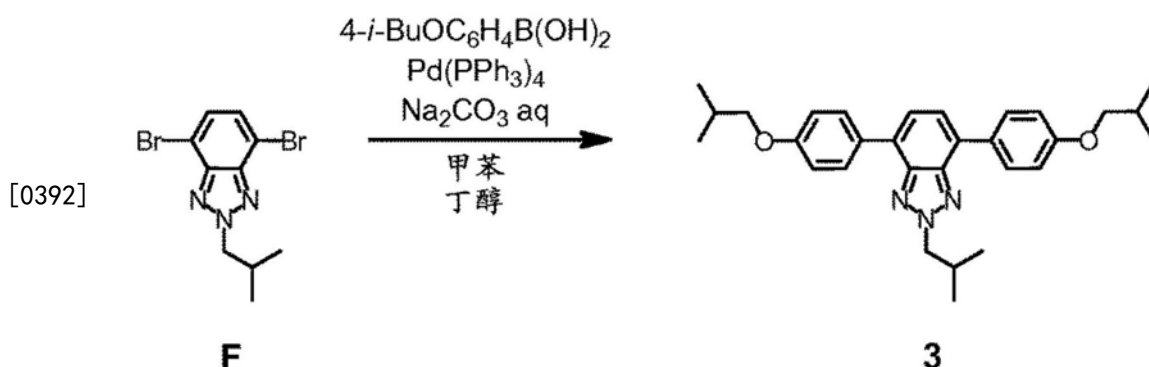
[0387] 将苯并三唑 (11.91g, 100mmol)、1-碘-2-甲基丙烷 (13.8mL, 120mmol)、碳酸钾 (41.46g, 300mmol) 和二甲基甲酰胺 (200mL) 的混合物在氩气下搅拌并在40℃下加热2天。将反应混合物倒入冰/水 (1L) 中并用甲苯/己烷 (2:1, 2×500mL) 萃取。用1N HCl (2×200mL), 然后用盐水 (100mL) 洗涤萃取物, 用无水硫酸镁干燥, 并减压除去溶剂。将残余物与己烷 (200mL) 一起研磨, 并在室温下放置2小时。分离并弃去沉淀物, 并通过硅胶层 (200g) 过滤溶液。用己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯 (37:50:3, 2L) 洗涤硅胶。合并滤液和洗涤液, 并减压除去溶剂以作为油状产物提供2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑 (8.81g, 50% 产率)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ7.86 (m, 2H, 苯并三唑), 7.37 (m, 2H, 苯并三唑), 4.53 (d, J=7.3Hz, 2H, i-Bu), 2.52 (m, 1H, i-Bu), 0.97 (d, J=7.0Hz, 6H, i-Bu)。

[0388] 步骤2: 4,7-二溴-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑 (中间体F)。

[0389] 将2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑 (8.80g, 50mmol)、溴 (7.7mL, 150mmol) 和48% HBr (50mL) 的混合物在连接HBr捕集器的回流冷凝器下在130℃加热24小时。将反应混合物倒入冰/水 (200mL) 中, 用5N NaOH (100mL) 处理, 并用二氯甲烷萃取 (2×200mL)。用无水硫酸镁干燥萃取物, 并减压除去溶剂。通过硅胶层过滤残余物在己烷/二氯甲烷 (1:1, 200mL) 中的溶液并浓缩以提供在室温下存储时会缓慢固化的油状4,7-二溴-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑, 中间体F (11.14g, 63% 产率)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃): δ7.44 (s, 2H, 苯并三唑), 4.58 (d, J=7.3Hz, 2H, i-Bu), 2.58 (m, 1H, i-Bu), 0.98 (d, J=6.6Hz, 6H, i-Bu)。

[0390] 化合物3

[0391] 根据以下反应方案合成示例生色团化合物3。



[0393] 将中间体F (1.32g, 4.0mmol)、4-异丁氧基苯基硼酸 (1.94g, 10.0mmol)、四(三苯基膦) 钯 (0) (1.00g, 0.86mmol)、碳酸钠 (2.12g, 20mmol) 在水 (15mL) 中的溶液、丁醇 (50mL) 和甲苯 (30mL) 的混合物剧烈搅拌并在氩气下, 在100℃加热16小时。将反应混合物倒入水 (300mL) 中, 搅拌30分钟并用甲苯/乙酸乙酯/己烷 (5:3:2, 500mL) 萃取。减压除去挥发物, 并色谱分析残余物 (硅胶, 己烷/二氯甲烷, 1:1)。将分离的产物从乙醇重结晶以提供纯的4,7-

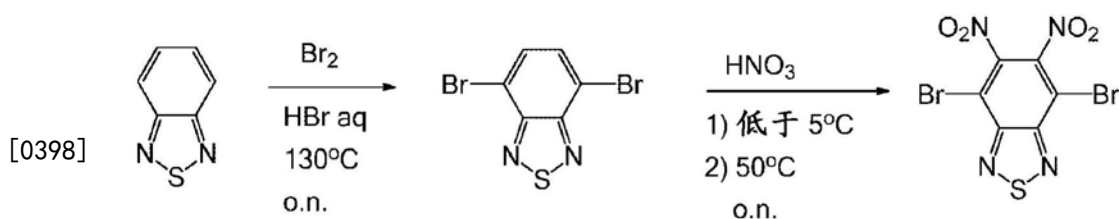
双(4-异丁氧基苯基)-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑, 化合物3 (1.57g, 83%产率)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : δ7.99 (d, J=8.7Hz, 4H, 4-i-BuOC₆H₄), 7.55 (s, 2H, 苯并三唑), 7.04 (d, J=8.8Hz, 4H, 4-i-BuOC₆H₄), 4.58 (d, J=7.3Hz, 2H, i-Bu), 3.79 (d, J=6.6Hz, 4H, 4-i-BuOC₆H₄), 2.59 (m, 1H, i-Bu), 2.13 (m, 2H, 4-i-BuOC₆H₄), 1.04 (d, J=6.6Hz, 12H, 4-i-BuOC₆H₄), 1.00 (d, J=6.6Hz, 6H, i-Bu)。UV-vis光谱 (PVB) : λ_{max}=359nm。荧光测定法 (PVB) : λ_{max}=434nm。图11显示了化合物3的吸收和发射光谱。

[0394] 制备甲苯磺酸盐的一般过程

[0395] 将等摩尔量的p-甲苯磺酰氯、相应的醇和1.2当量的三乙胺在室温下在二氯甲烷中搅拌过夜。用水清洗 (work-up), 用无水MgSO₄干燥并浓缩以提供95-98%纯的甲苯磺酸化的醇, 其在如下所述化合物的合成中使用而无需纯化。

[0396] 中间体G

[0397] 根据以下反应方案合成中间体G:

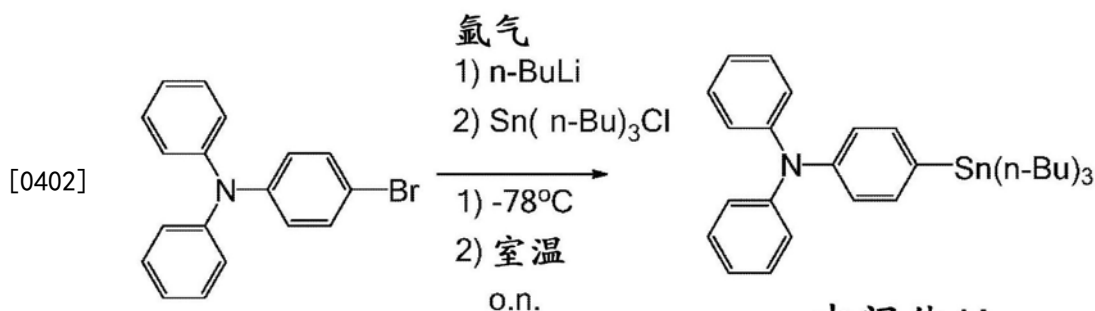


中间体 G

[0399] 在125-130°C下, 将苯并噻二唑 (25g, 184mmol) 与400mL 48% HBr (水中) 中的20.8mL溴 (2.2eq) 反应过夜。冷却后, 将反应混合物 (红褐色固体的浓混悬液) 倒入1L碎冰中并保持搅拌30分钟。过滤, 用水洗涤, 然后用亚硫酸钠溶液和水洗涤以提供砖色针状4,7-二溴苯并噻二唑 (在真空烘箱中干燥后, 50.1g, 92%)。如下所示, 将该材料用于使用发烟硝酸的三氟甲磺酸 (TFMSA) 溶液硝化: 将硝酸 (10.0mL) 滴加至TFMSA (150g) 中, 然后在剧烈搅拌下冷却至5°C以下 (形成白色固体)。将4,7-二溴苯并噻二唑 (作为固体) 逐份加入至上述反应混合物中, 并且在其均匀化后, 将烧瓶放置在油浴中并在50°C下保持搅拌16-24小时。通过¹³C NMR监测反应 (110.4、145.0和151.4ppm)。将溶液倒入500mL冰/水中以提供淡黄色固体的中间体G (4,7-二溴-5,6-二硝基苯并噻二唑), 将其用水彻底洗涤并在真空烘箱中干燥 (30.6g, 94%)。

[0400] 中间体H

[0401] 根据以下反应方案合成中间体H:



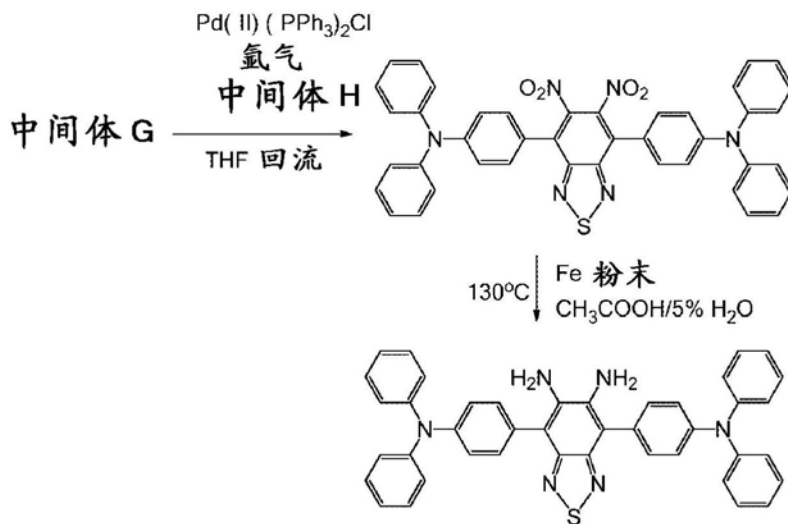
中间体 H

[0403] 将4-溴三苯胺 (65.0g, 200mmol) 放置在配备有磁力搅拌棒、低温温度计和氩气入

口的500ml干燥三颈RB烧瓶中。使用套管(200ml)将四氢呋喃转移到反应烧瓶中并在干冰丙酮浴中冷却至-78℃,并在30分钟内滴加n-BuLi 91.6M在己烷(130mL)中的溶液。将反应混合物在相同温度保持搅拌30分钟,此时在30分钟内滴加三丁基氯化锡(65.0mL)。将反应保持搅拌过夜,之后使反应升温到室温。将所述溶液倒入冰冷的水(约500mL)中并使用二乙醚萃取(2×250mL)。用MgSO₄干燥有机层,并通过蒸发除去溶剂以提供106.5g淡黄色油状中间体H,通过¹H NMR测定为约95%纯。

[0404] 中间体I

[0405] 根据以下反应方案合成中间体I:



[0406]

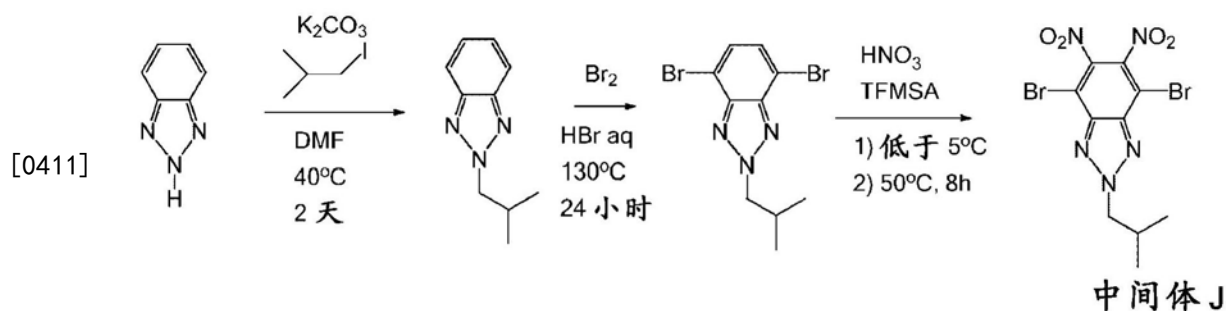
中间体 I

[0407] 步骤1:将中间体G(3.84g,10mmol)、中间体H(10.7g,20mmol)和双(三苯基膦)氯化钯(II)(1.40g,2.0mmol)在四氢呋喃中的混合物搅拌并在氩气下在70℃加热5小时。除去溶剂,并将MeOH(100mL)加入至残余物。通过过滤分离紫色固体,用MeOH洗涤,并干燥以提供紫色固体的4,4'-(5,6-二硝基苯并[c][1,2,5]噻二唑-4,7-二基)双(N,N-二苯基苯胺)(7.0g)。

[0408] 步骤2:将上述粗4,4'-(5,6-二硝基苯并[c][1,2,5]噻二唑-4,7-二基)双(N,N-二苯基苯胺)(计算为10mmol)与铁粉(5.6g,100mmol)的混合物在110℃下,在冰醋酸(100mL)与5%的水中(以防止形成副产品,咪唑)加热2小时。将溶液倒入冰-水(200mL)中,并通过过滤分离所得固体,用水洗涤并干燥。使用乙基DCM/己烷(3:2)通过2层硅胶过滤(以除去铁颗粒)并浓缩后,收集浅棕色固体的中间体I(4,7-双(4-(二苯氨基)苯基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-5,6-二胺)(2步后,4.50g,68%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃):δ7.44(d,J=8.6Hz,4H),7.16-7.30(m,20H),7.44(t,J=6.3Hz,4H)。

[0409] 中间体J

[0410] 根据以下反应方案合成中间体J:



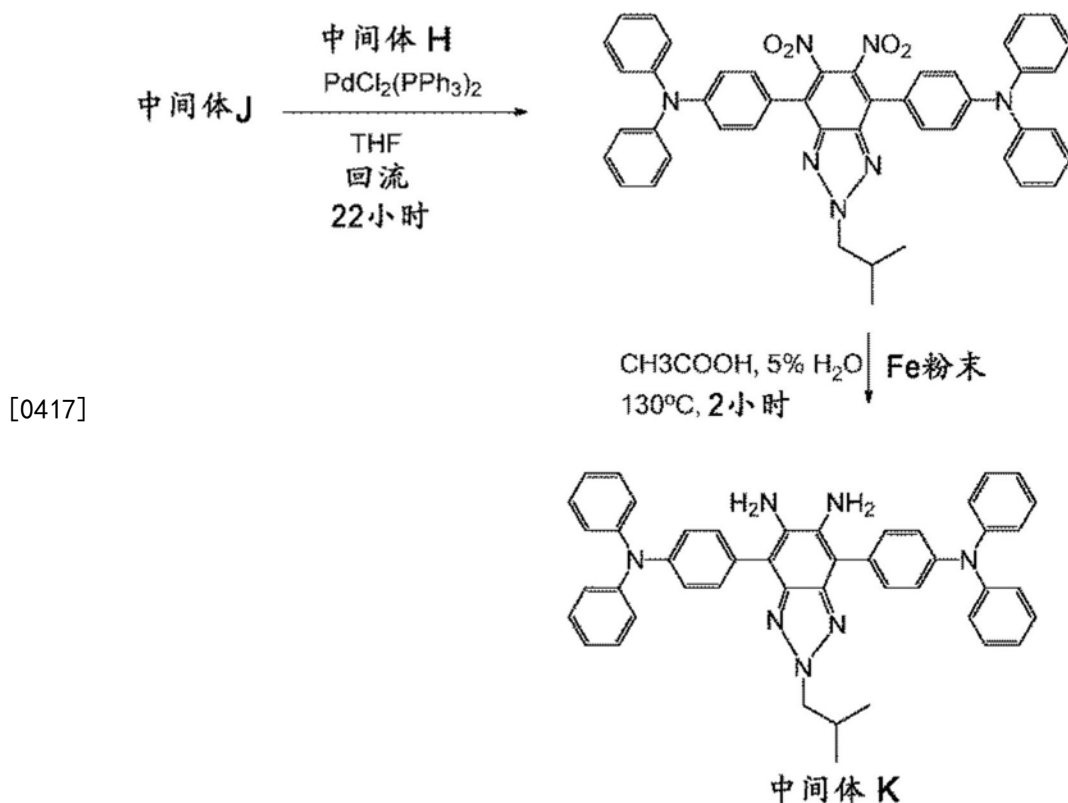
[0412] 步骤1:将苯并三唑(11.91g,100mmol)、1-碘-2-甲基丙烷(13.8mL,120mmol)、碳酸钾(41.46g,300mmol)和二甲基甲酰胺(200mL)的混合物搅拌并在氩气下,在40℃加热2天。将反应混合物倒入冰/水(1L)中并用甲苯/己烷(2:1,2×500mL)萃取。将萃取物用1N HCl(2×200mL)洗涤,然后用盐水(100mL)洗涤。然后,用无水MgSO₄干燥萃取物,并减压除去溶剂。将残余物与己烷(200mL)一起研磨,并在室温下放置2小时。分离并弃去沉淀物,并通过硅胶层(200g)过滤溶液。用己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯(37:50:3,2L)洗涤硅胶。合并滤液和洗涤液,并减压除去溶剂以作为油状产物提供2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(8.81g,50%产率)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃):δ7.86(m,2H,苯并三唑),7.37(m,2H,苯并三唑),4.53(d,J=7.3Hz,2H,i-Bu),2.52(m,1H,i-Bu),0.97(d,J=7.0Hz,6H,i-Bu)。

[0413] 步骤2:将2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(8.80g,50mmol)、溴(7.7mL,150mmol)和48% HBr(50mL)的混合物在连接HBr捕集器的回流冷凝器下在130℃加热24小时。将反应混合物倒入冰/水(200mL)中,用5N NaOH(100mL)处理,并用二氯甲烷萃取(2×200mL)。用无水硫酸镁干燥萃取物,并减压除去溶剂。通过硅胶层过滤残余物在己烷/二氯甲烷(1:1,200mL)中的溶液并浓缩以提供在室温下存储时缓慢固化的油状4,7-二溴-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(11.14g,63%产率)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃):δ7.44(s,2H,苯并三唑),4.58(d,J=7.3Hz,2H,i-Bu),2.58(m,1H,i-Bu),0.98(d,J=6.6Hz,6H,i-Bu)。

[0414] 步骤3:将4,7-二溴-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(17.8g,53mmol)在0-5℃下逐份加入到预混合的发烟HNO₃(7.0mL)和TFMSA(110g)中,并在约10分钟后,将反应混合物置于油浴中并在55℃加热8小时。然后,通过将溶液倒入500mL冰/水中进行冷却。用水,然后用MeOH彻底洗涤所得固体,并在真空烘箱中干燥以获得淡黄色固体的中间体J(4,7-二溴-2-异丁基-5,6-二硝基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑)(20.4g,91%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃):δ4.66(δ,J=7.2Hz,2H,i-Bu),2.60(m,1H,i-Bu),1.01(d,J=7.0Hz,6H,i-Bu)。

[0415] 中间体K

[0416] 根据以下反应方案合成中间体K:

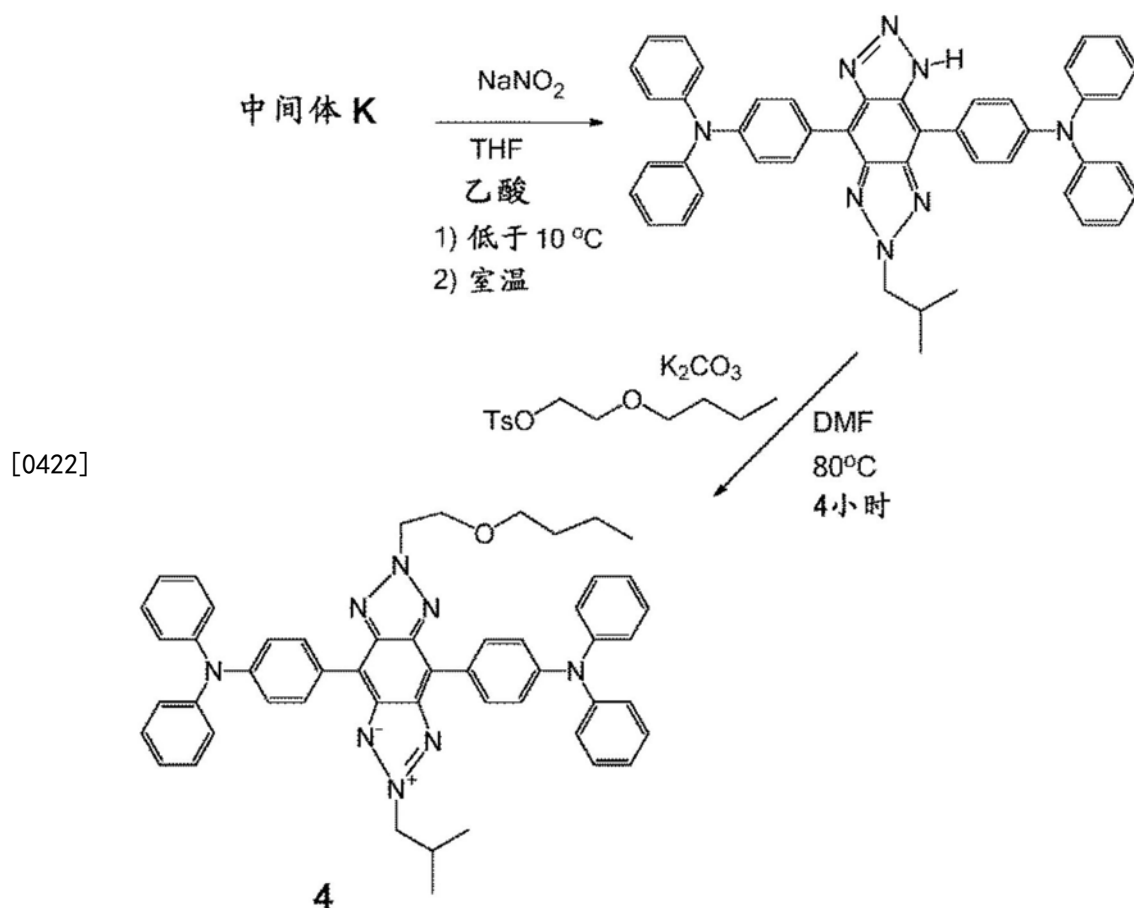


[0418] 步骤1:在配备有氩气入口和磁力搅拌棒的三颈反应烧瓶中加入THF (100mL)、中间体H (31.1g, 30mmol),并在加入双(三苯基膦)氯化钯(II) (10%摩尔/中间体C, 1.80g, 2.5mmol)前用氩气鼓泡约10分钟。在一次性加入中间体J (10.6g, 25mmol)前,在氩气下搅拌反应10分钟。将反应混合物回流22小时。通过LCMS和TLC监测反应。冷却反应,并伴搅拌加入甲醇(200mL)。形成暗橙色固体,其通过过滤分离,用MeOH洗涤,并干燥以提供4,4'-(2-异丁基-5,6-二硝基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4,7-二基)双(N,N-二苯基苯胺) (11.5g, 62%, 通过LCMS测定的纯度为86%)。

[0419] 步骤2:将4,4'-(2-异丁基-5,6-二硝基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4,7-二基)双(N,N-二苯基苯胺) (6.0g, 8.0mmol)和铁粉(4.5g, 80mmol)的混合物在冰醋酸(100mL)中,在130℃加热并搅拌2小时。通过LCMS和TLC监测反应。冷却反应并倒入水中以获得黄色固体,其通过过滤分离,用水洗涤并干燥以提供中间体K (4,7-双(4-(二苯氨基)苯基)-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-5,6-二胺) (4.6g, 66%, 通过LCMS测定的纯度为82%)。

[0420] 化合物4

[0421] 根据以下方案进行化合物4的合成:

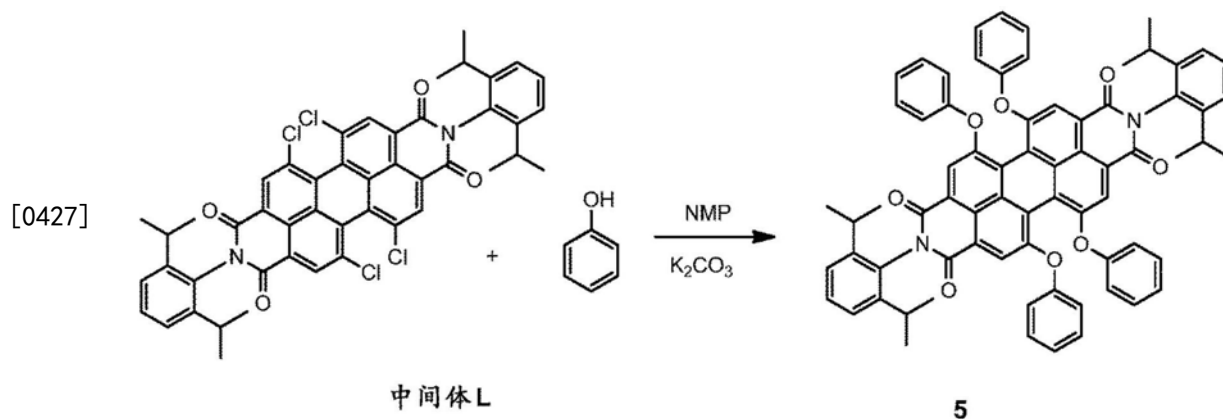


[0423] 步骤1:将中间K (5.54g, 8mmol) 溶于50mL THF (为了溶解) 中, 并加入50mL乙酸。在加入12mL 1M NaNO_2 在水中的溶液之前, 将混合物在冰/水浴中冷却。10分钟后, 反应完成。用400mL水稀释提供了橙色固体, 其通过过滤分离、洗涤并干燥以提供橙色固体的4,4'-(6-异丁基-1,6-二氢苯并[1,2-d:4,5-d']双([1,2,3]三唑)-4,8-二基)双(N,N-二苯基苯胺) (2.72g, 48%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 8.5 (bs, 1H), 7.9 (bs, 1H), 7.2-7.3 (m, 24H), 7.08 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 4H), 4.65 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 2.64 (m, 1H), 1.01 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 6H)。

[0424] 步骤2:然后, 将1.70g 4,4'-(6-异丁基-1,6-二氢苯并[1,2-d:4,5-d']双([1,2,3]三唑)-4,8-二基)双(N,N-二苯基苯胺) (计算为2.5mmol) 溶于DMF (30mL) 中。加入碳酸钾 (2.80g, 20mmol), 然后加入4-甲基苯磺酸2-丁氧基乙基酯 (1.36g, 5mmol), 并将反应混合物在125°C下加热50分钟。将溶液旋转蒸发 (rotavaped), 并将残余物与MeOH一同研磨。分离红棕色固体, 用MeOH洗涤并干燥。柱色谱法 (硅胶, DCM/Hex-3:2) 提供了红色固体的化合物4 (4,4'-(2-(2-丁氧基乙基)-6-异丁基-1,2,3,6-四氢苯并[1,2-d:4,5-d']双([1,2,3]三唑)-4,8-二基)双(N,N-二苯基苯胺)) (1.62g, 80%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 8.60 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 4H), 7.20-7.32 (m, 20H), 7.06 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 4H), 5.02 (t, $J=5.8\text{Hz}$, 2H), 4.66 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 2H), 4.20 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 3.48 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 2H), 2.66 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.23 (m, 2H), 1.00 (m, 2H), 1.03 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 6H), 0.78 (t, $J=7.7\text{Hz}$)。UV-vis光谱: $\lambda_{\text{max}}=517\text{nm}$ (二氯甲烷), 512nm (PMMA膜)。荧光测定法: $\lambda_{\text{max}}=615\text{nm}$ (二氯甲烷), 606nm (PMMA膜)。图12显示了化合物4的吸收和发射光谱。

[0425] 化合物5

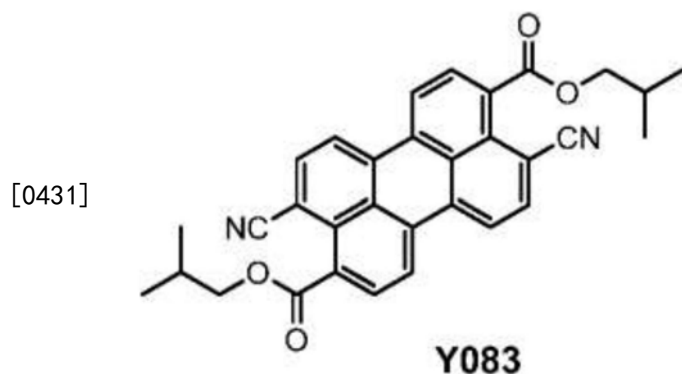
[0426] 根据以下方案进行化合物5的合成:



[0428] 在氩气氛下,将1.89g中间体L、1.05g苯酚、40ml N-甲基吡咯烷酮(MP)和1.23g K_2CO_3 的混合物一起加入,并加热至132℃过夜。然后,将反应混合物倒入1N盐酸溶液中,这导致产物的沉淀。将沉淀物滤出,用水洗涤并在烘箱中干燥。通过柱色谱法在硅胶上以二氯甲烷/己烷(v/v,3:2)作为洗脱液纯化粗产物以提供红色固体的化合物5(0.82g,34%)。UV-vis光谱(PVB): $\lambda_{\max}=574\text{nm}$ 。荧光测定法(PVB): $\lambda_{\max}=603\text{nm}$ 。图13显示了化合物5的吸收和发射光谱。

[0429] 商品化合物Y083

[0430] 商品化合物Y083购自BASF并按来样使用。所述化合物具有以下结构:



[0432] 与商品生色团相比的新型生色团的光稳定性

[0433] 通过以下方法制备了包含一种生色团和光学透明的聚合物基质的波长转换膜:
(i) 用在环戊酮中溶解的聚合物粉末制备20wt%的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)(得自Aldrich,并且按来样使用)聚合物溶液;(ii) 通过将PVB聚合物溶液与 10^{-5}mol/g (10^{-5}mol 生色团化合物/克PVB)浓度的合成生色团化合物混合制备含生色团的PVB基质,以获得含有生色团的聚合物溶液;(iii) 将溶液搅拌约30分钟;(iv) 然后,通过将含有染料的聚合物溶液直接滴铸到玻璃基底上形成生色团/聚合物膜,然后使膜在室温下干燥过夜,接着将膜在60℃,在真空下热处理10分钟以完全除去剩余溶剂,和(v) 在真空下,热压干燥组合物以形成膜厚度约20μm的无泡膜。

[0434] 新型生色团的光稳定性的测量

[0435] 在环境温度下,将波长转换膜暴露于连续的一个日照(AM1.5G)的辐射。在暴露前和此后在24小时总暴露时,使用UV-Vis光谱仪测量波长转换膜的吸收峰。将初始UV-Vis吸收数据针为其最大吸收峰标准化,使得在0小时峰强度为100%。然后,将暴露于一个日照后的UV-Vis测量针对初始0小时数据标准化,并将吸收峰强度报告为光稳定性。易降解的膜通

常在一个日照辐射的几小时内显示吸收峰的剧烈衰减。具有优良光稳定性的膜将在长时间暴露于一个日照辐射时维持峰吸收。下表显示了与可商购有机生色团相比的新型生色团的光稳定性。

[0436]	生色团	24 小时暴露后的光稳定性
	化合物 1A	90%
	化合物 1B	97%
	化合物 2	88%
	化合物 3	84%
	化合物 5	95%
	Y083 (购自 BASF, 并且按来样使用)	41%

[0437] 实施例1

[0438] 通过以下方法制备了包含两种或更多种生色团和光学透明聚合物基质的波长转换膜101: (i) 用在环戊酮中溶解的聚合物粉末制备15wt%的乙烯基乙酸乙酯 (EVA) (得自Aldrich, 并且按来样使用) 聚合物溶液; (ii) 通过将EVA聚合物溶液以0.3wt%的重量比 (化合物1A/EVA) 与合成化合物1A和以0.3wt%的重量比 (化合物2/EVA) 与化合物2混合制备含生色团的EVA基质, 以获得含生色团的聚合物溶液; (iii) 将溶液搅拌约30分钟; (iv) 然后, 通过将含有染料的聚合物溶液直接滴铸到基底上形成生色团/聚合物膜, 然后使膜在室温下干燥过夜, 接着将膜在60℃, 在真空下热处理10分钟以完全除去剩余溶剂, 和 (v) 在真空下, 热压干燥组合物以形成膜厚度约20μm的无泡膜。

[0439] 效率提高的测量

[0440] 通过Newport 300W全光谱太阳能模拟器系统测量太阳能电池光电转换效率。通过2×2cm校准的参比单晶硅太阳能电池将光强度调节到一个日照 (AM1.5G)。然后, 在相同辐射下进行CdS/CdTe太阳能电池的I-V表征, 并通过安装在模拟器上的Newport软件程序计算其效率。在该研究中使用的CdS/CdTe太阳能电池的效率 $\eta_{\text{电池}}$ 为11.3%, 其类似于大部分可商购的CdS/CdTe电池中实现的效率水平。确定电池的独立效率后, 将切成与CdS/CdTe电池的光入射活动窗口相同的形状和大小的实施例1波长转换膜使用填充在发光膜和CdS/CdTe太阳能电池的光入射玻璃表面之间的折射率匹配液体 ($n=1.500$) 将其附接于CdS/CdTe电池的光入射前玻璃基底, 如图1所示。在相同的一个日照辐射下, 再次测量具有波长转换膜的太阳能电池的效率 $\eta_{\text{电池+发光膜}}$ 。使用以下方程确定由于附接的波长转换膜所造成的CdS/CdTe太阳能电池的效率提高:

$$[0441] \quad \text{效率提高} = (\eta_{\text{电池+发光膜}} - \eta_{\text{电池}}) / \eta_{\text{电池}} * 100\%$$

[0442] 表1显示了所制备的各种波长转换膜的效率提高。该测试的测量误差为约+/-1%。

[0443] 光稳定性的测量

[0444] 在环境温度下, 将实施例1波长转换膜暴露于连续的一个日照 (AM1.5G) 辐射。使用UV-Vis光谱仪测量暴露前, 和此后3小时总暴露、20小时总暴露、46小时总暴露和70小时总

暴露时波长转换膜的吸收峰。将初始UV-Vis吸收数据针对其最大吸收峰标准化以使得在0小时,峰强度为100%。然后,将暴露于一个日照后的UV-Vis测量针对初始0小时数据标准化,并将吸收峰强度报告为光稳定性。易降解膜通常在一个日照辐射几小时内显示出吸收峰的剧烈衰减。具有优良光稳定性的膜将在长时间暴露于一个日照辐射时维持峰吸收。表2显示了所制备的波长转换膜的光稳定性。

[0445] 对比例2

[0446] 除不使用化合物2之外,使用与实施例1中所提供的相同方法合成对比例2。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0447] 实施例3

[0448] 除使用化合物1B代替化合物1A之外,使用与实施例1中所提供的相同方法合成实施例3。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0449] 对比例4

[0450] 除不使用化合物2之外,使用与实施例3中所提供的相同方法合成对比例4。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0451] 实施例5

[0452] 除了所使用的聚合物基质为Elvax (得自Dupont的Elvax 1300,并按来样使用)之外,使用如实施例1所提供的相同方法合成实施例5。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0453] 对比例6

[0454] 除不使用化合物2之外,使用与实施例5中所提供的相同方法合成对比例6。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0455] 实施例7

[0456] 除使用化合物1B代替化合物1A之外,使用与实施例5中所提供的相同方法合成实施例7。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0457] 对比例8

[0458] 除不使用化合物2之外,使用与实施例7中所提供的相同方法合成对比例8。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0459] 实施例9

[0460] 除了所使用的聚合物基质为聚乙烯醇缩丁醛(得自KuRaRay的Mowital B60T,并按来样使用)之外,使用如实施例1所提供的相同方法合成实施例9。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0461] 对比例10

[0462] 除不使用化合物2之外,使用与实施例9中所提供的相同方法合成对比例10。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0463] 实施例11

[0464] 除使用化合物1B代替化合物1A之外,使用与实施例9中所提供的相同方法合成实施例11。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0465] 对比例12

[0466] 除不使用化合物2之外,使用与实施例11中所提供的相同方法合成对比例12。表1

显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0467] 实施例13

[0468] 除了所使用的聚合物基质为聚乙烯醇缩丁醛(得自Sigma Aldrich的PVB,并按来样使用)之外,使用如实施例1所提供的相同方法合成实施例13。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0469] 对比例14

[0470] 除不使用化合物2之外,使用与实施例13中所提供的相同方法合成对比例14。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0471] 实施例15

[0472] 除使用化合物1B代替化合物1A之外,使用与实施例13中所提供的相同方法合成实施例15。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0473] 对比例16

[0474] 除不使用化合物2之外,使用与实施例15中所提供的相同方法合成对比例16。表1显示了该膜的效率提高,并且表2显示了光稳定性。

[0475] 表1波长转换膜的效率提高测量

[0476]	实施例	生色团化合物	聚合物基质	效率提高
	实施例1	1A+2	EVA	16.83%
	对比例2	1A	EVA	15.83%
	实施例3	1B+2	EVA	16.55%
	对比例4	1B	EVA	16.63%
	实施例5	1A+2	Elvax	15.65%
	对比例6	1A	Elvax	14.90%
	实施例7	1B+2	Elvax	15.11%
	对比例8	1B	Elvax	15.28%
	实施例9	1A+2	PVB60T	16.18%
	对比例10	1A	PVB60T	15.66%
	实施例11	1B+2	PVB60T	13.78%
	对比例12	1B	PVB60T	13.52%
	实施例13	1A+2	PVB	16.77%
[0477]	对比例14	1A	PVB	15.51%
	实施例15	1B+2	PVB	14.00%
	对比例16	1B	PVB	14.41%

[0478] 表1显示对于所有四种不同类型的聚合物基质,具有化合物1A和化合物2两者的混合物的波长转换膜显示出比仅含化合物1A的膜更好的效率。具有化合物1B和化合物2两者的混合物的波长转换膜显示出与仅含化合物1B的膜类似的效率。效率测试的测量误差为约 $\pm 1\%$ 。因此,将作为UV吸收生色团的化合物2加入至波长转换膜对CdS/CdTe太阳能电池效率无影响或者对CdS/CdTe太阳能电池效率显示出改善。

[0479] 表2波长转换膜的光稳定性测量

[0480]

实施例	生色团化合物	聚合物基质	0 小时	3 小时	20 小时	46 小时	70 小时
实施例 1	1A+2	EVA	100%	100%	92%	87%	84%
对比例 2	1A	EVA	100%	100%	87%	67%	52%
实施例 3	1B+2	EVA	100%	96%	91%	88%	85%
对比例 4	1B	EVA	100%	98%	91%	82%	75%
实施例 5	1A+2	Elvax	100%	100%	95%	86%	78%
对比例 6	1A	Elvax	100%	99%	83%	47%	17%
实施例 7	1B+2	Elvax	100%	98%	95%	85%	68%
对比例 8	1B	Elvax	100%	98%	94%	77%	51%
实施例 9	1A+2	PVB60T	100%	99%	95%	87%	78%
对比例 10	1A	PVB60T	100%	99%	94%	79%	63%
实施例 11	1B+2	PVB60T	100%	99%	98%	96%	95%
对比例 12	1B	PVB60T	100%	99%	97%	94%	90%
实施例 13	1A+2	PVB	100%	99%	96%	87%	77%
对比例 14	1A	PVB	100%	100%	94%	80%	60%
实施例 15	1B+2	PVB	100%	99%	99%	94%	90%
对比例 16	1B	PVB	100%	100%	98%	92%	87%

[0481] 表2显示对于所有四种不同类型的聚合物基质,与仅含化合物1A的波长转换膜相比,含有化合物1A和化合物2两者的混合物的波长转换膜的光稳定性显著改善。由于第二生色团的加入所导致的最大的光稳定性改善在包含Elvax聚合物基质的波长转换膜的一个日照暴露70小时后获得,其显示仅使用化合物1A时仅17%的光稳定性,而当在膜中包含化合物1A和化合物2两者时,改善为78%的光稳定性。类似地,与仅由化合物1B组成的膜相比,包含化合物1B和化合物2两者的混合物的波长转换膜还显示出光稳定性的显著改善。

[0482] 本发明的目的是提供包含至少两种生色团的波长转换膜,其适合于包封太阳能电池、光伏装置、太阳能模组和太阳能面板。如以上实施例所示,该材料的使用改善了太阳能电池光转换效率并且与仅含单一生色团化合物的波长转换膜相比具有更好的光稳定性。

[0483] 温室应用

[0484] 波长转换膜的合成

[0485] 在一个实施方式中,如下所示制备波长转换膜:(i)用在环戊酮中溶解的聚合物粉末制备20wt%的乙烯-乙酸乙烯酯(购自Aldrich的EVA,并且按来样使用)聚合物溶液;(ii)通过将EVA聚合物溶液以0.3wt%的与生色团/EVA的重量比与合成生色团化合物(化合物3、4或5)混合来制备含有生色团的EVA基质,以获得含生色团的聚合物溶液;(iii)将溶液搅拌约30分钟;(iv)然后,通过将含有染料的聚合物溶液直接滴铸到基底上形成生色团/聚合物膜,然后使膜在室温下干燥过夜,接着将膜在60℃,在真空下热处理10分钟以完全除去剩余

溶剂,和(v)在真空下,热压干燥组合物以形成膜厚度约0.3mm的无泡膜。

[0486] 实施例17

[0487] 与图14中所示结构类似,构造了包含两个波长转换层100和玻璃板112的实施例17发光板104,其中所述层彼此放置在顶部并由于波长转换膜的天然粘性而粘合在一起。所述板具有约1英寸×2英寸的大部平面表面积尺寸。太阳辐射113在玻璃板上入射,并且包含生色团(A) 105(化合物3)的波长转换层在第二层中,和包含生色团(B) 106(化合物5)的波长转换层在第三层中。

[0488] 对比例18

[0489] 除了用仅EVA层(无UV-蓝光转换的生色团)替换包含生色团(A) 105的波长转换层外,构造了类似于实施例17的对比例18装置。

[0490] 装置透射的测量

[0491] 使用得自HunterLab的UltraScan® PRO型UV-Vis-NIR分光光度计测量实施例17和对比例18装置暴露于标准的一个日照(AM1.5G)辐射的透射光谱,并且发现与对比例18装置相比,实施例17装置从发光板透射多9%的蓝光。

[0492] 实施例19

[0493] 除了包含生色团(B) 106的波长转换层使用化合物4代替化合物5之外,构造了类似于实施例17的实施例19发光板104。

[0494] 对比例20

[0495] 除了用仅EVA层(无UV-蓝光转换的生色团)替换包含生色团(A) 105的波长转换层外,构造了类似于实施例19的对比例20装置。

[0496] 装置透射的测量

[0497] 使用得自HunterLab的UltraScan® PRO型UV-Vis-NIR分光光度计测量实施例19和对比例20装置暴露于标准的一个日照(AM1.5G)辐射的透射光谱,并且发现与对比例20装置相比,实施例19装置从发光板透射多7%的蓝光。

[0498] 实施例21

[0499] 与图15中所示结构类似,构造了包含两个波长转换层100和玻璃板112及太阳能转换装置103的实施例21发光的光和能量收集板,其中所述层放置在彼此顶部并由于波长转换膜的天然粘性而粘合在一起。所述板具有约6英寸×6英寸的大部平面表面积尺寸。太阳辐射113在玻璃板上入射,其中包含生色团(A) 105(化合物3)的波长转换层在第二层中,和包含生色团(B) 106(化合物5)的波长转换层在第三层中。将尺寸6英寸×1.0cm并且转换效率为15%的晶体硅太阳能电池(c-Si)装置(来自IXYS公司)定位在包含生色团(A) 105的波长转换层内部,其中太阳能电池的光入射表面面向所述玻璃板。

[0500] 对比例22

[0501] 除了用仅EVA层(无UV-蓝光转换的生色团)替换包含生色团(A) 105的波长转换层外,构造了类似于实施例21的对比例22装置。

[0502] 效率测量

[0503] 通过Newport 300W全光谱太阳能模拟器系统测量太阳能电池光电转换效率。通过6in×1cm校准的参比单晶硅太阳能电池将光强度调节到一个日照(AM1.5G)。测量并比较实

施例21和对比例22装置内的太阳能电池效率。与对比例22装置相比,观察到实施例21装置效率提高3%。

[0504] 实施例23

[0505] 对于实施例23,除了上下倒置外,使用了在实施例21中构造的相同发光的光和能量收集板,从而太阳光在包含生色团 (B) 106的波长转换层上入射。在该实施例23中,太阳能电池的光入射表面不面对太阳光,并因此仅间接引导的发光光线可以到达太阳能电池。

[0506] 对比例24

[0507] 类似地,对于对比例24,除了将其上下倒置用于太阳辐射的暴露外,使用了对于对比例22所构造的相同装置。在该对比例24中,太阳能电池的光入射表面不面向太阳光,并因此仅间接引导的发光光线可以到达太阳能电池。

[0508] 效率测量

[0509] 通过Newport 300W全光谱太阳能模拟器系统测量太阳能电池光电转换效率。通过6in×1cm校准的参比单晶硅太阳能电池将光强度调节到一个日照 (AM1.5G)。测量并比较了实施例23和对比例24装置内的太阳能电池效率。与对比例24装置相比,观察到实施例23装置效率提高13%。

[0510] 实施例17-20装置显示具有第一有机光稳定生色团 (A) 和第二有机光稳定生色团 (B) 的发光板的使用显示出蓝光透射的提高,其中 (A) 和 (B) 位于两个独立的波长转换层中,其中所述波长转换层还包含聚合物基质,并且其中 (A) 起作用以吸收300至450nm范围内的光子并在400至520nm范围内再发射这些光子,并且其中 (B) 起作用以吸收480至620nm范围内的光子并在550至800nm范围内再发射这些光子,显示增加的蓝光透射。蓝光通过发光板的透射提高对于提高温室内的植物生长是有用的。

[0511] 另外,实施例21-24装置显示与仅有一种光稳定生色团的装置相比,在包含第一有机光稳定生色团 (A) 和第二有机光稳定生色团 (B) 的发光的光和能量收集板中太阳能电池转换效率也提高,其中 (A) 和 (B) 位于两个不同的波长转换层中,其中所述波长转换层还包含聚合物基质,并且其中 (A) 起作用以吸收300至450nm范围内的光子并在400至520nm范围内再发射这些光子,并且其中 (B) 起作用以吸收480至620nm范围内的光子并在550至800nm范围内再发射这些光子。

[0512] 本发明的目的是当作为温室屋顶安装时,与未整合两种有机光稳定生色团的板相比,提供提高植物生长的发光板以及提供同时提高植物生长和太阳能发电的发光的光和能量收集板。如以上实施例所说明的,与仅有一种生色团的装置相比,所述发光板和所述发光的光和能量收集板的使用提供了改善的蓝光透射和提高的太阳能电池效率。

[0513] 以下预言实施例显示了使用本文所述的板的可能结果。

[0514] 实施例25

[0515] 建造了两个温室。使用常规温室窗户建造第一温室,和使用实施例17的发光板建造第二温室。将大小和株龄大致相同的番茄种植苗种植在第一温室或第二温室中。6周后,番茄植株产生果实。第二温室的番茄植株产生的果实比第一温室的番茄植株多20%。第二温室的番茄平均比第一温室的番茄大10%。

[0516] 实施例26

[0517] 建造了两个温室。使用含有包埋的可商购UV吸收剂和生色团的温室窗户建造第一

温室。使用来自实施例18的发光板建造第二温室。在第一温室或第二温室中种植南瓜种子并使其生长。8周后,南瓜可收获。第二温室的南瓜植株平均产生了比第一温室的南瓜植株多15%的南瓜。第二温室的南瓜平均比第一温室的南瓜大18%。

[0518] 本领域技术人员将理解在不背离本发明的精神的情况下可以进行多种和各种不同的改良。因此、应清楚地理解本发明的形式仅是说明性的并且不是意欲限制本发明的范围。

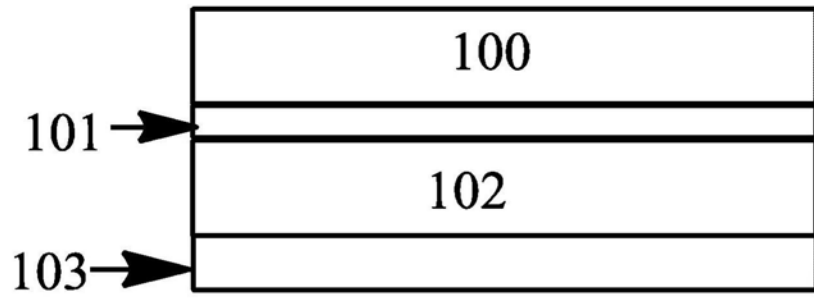


图1

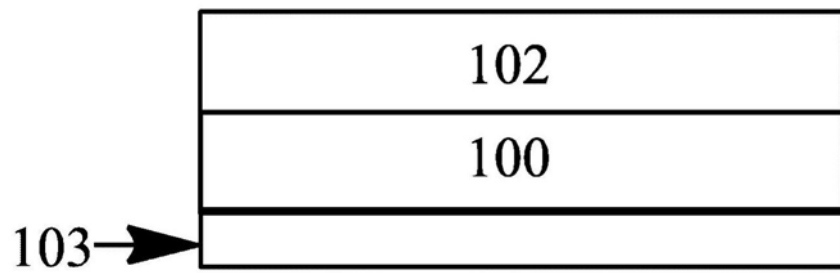


图2

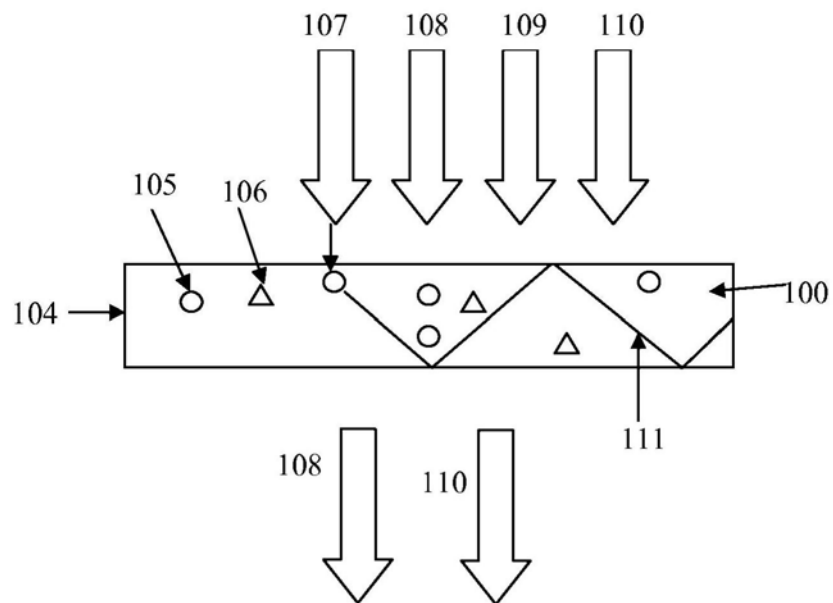


图3

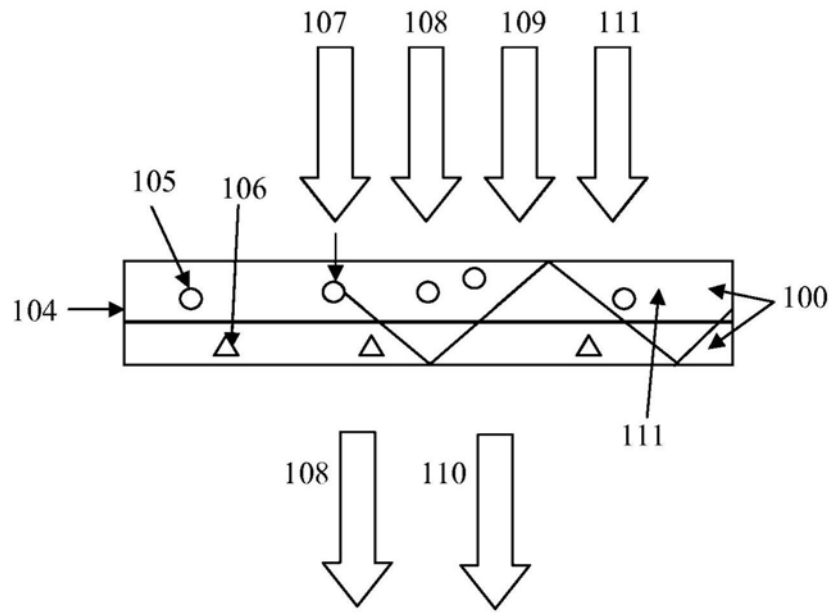


图4

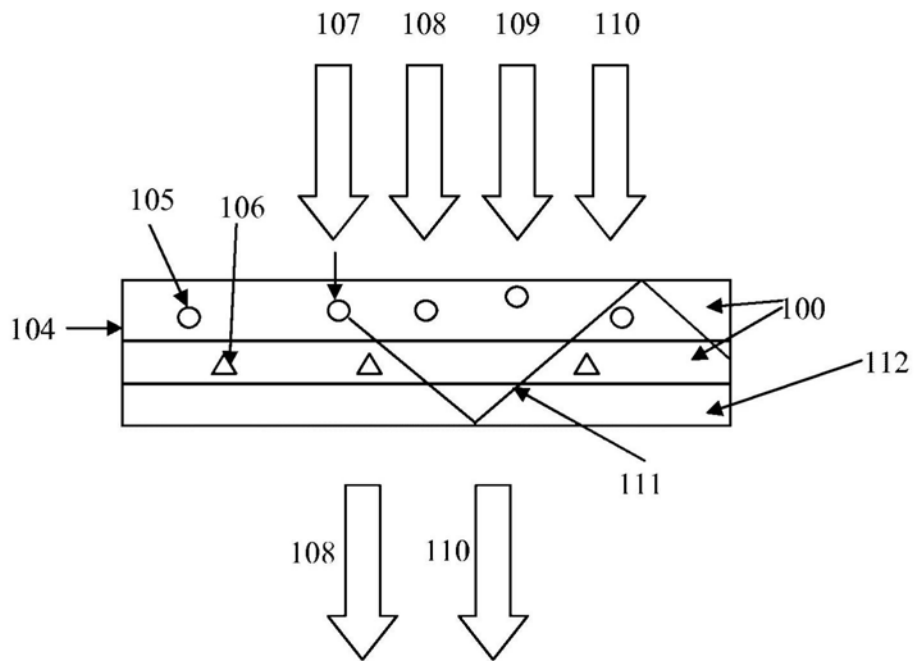


图5

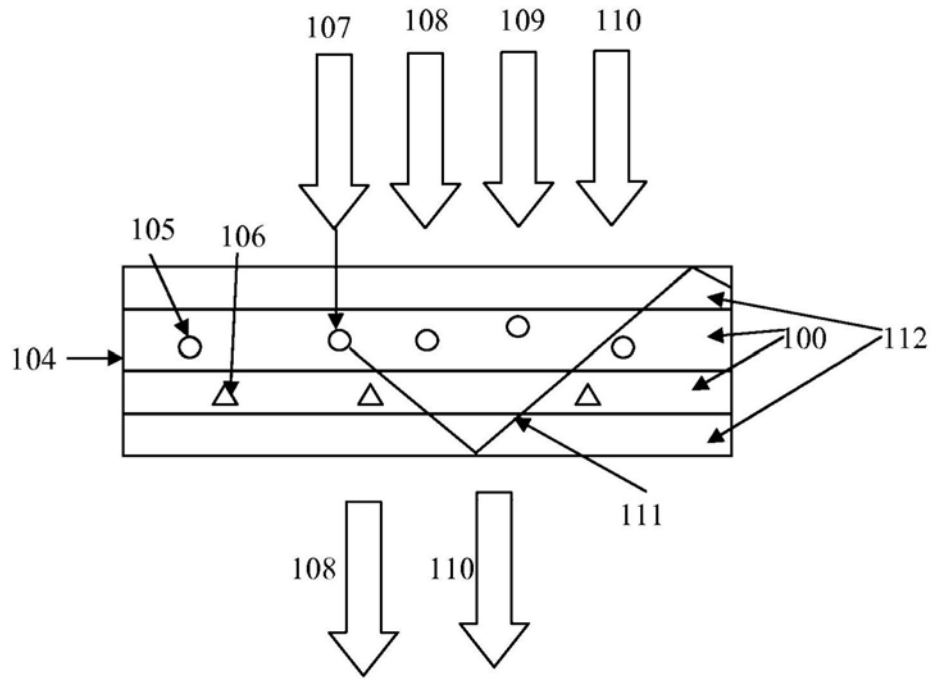


图6

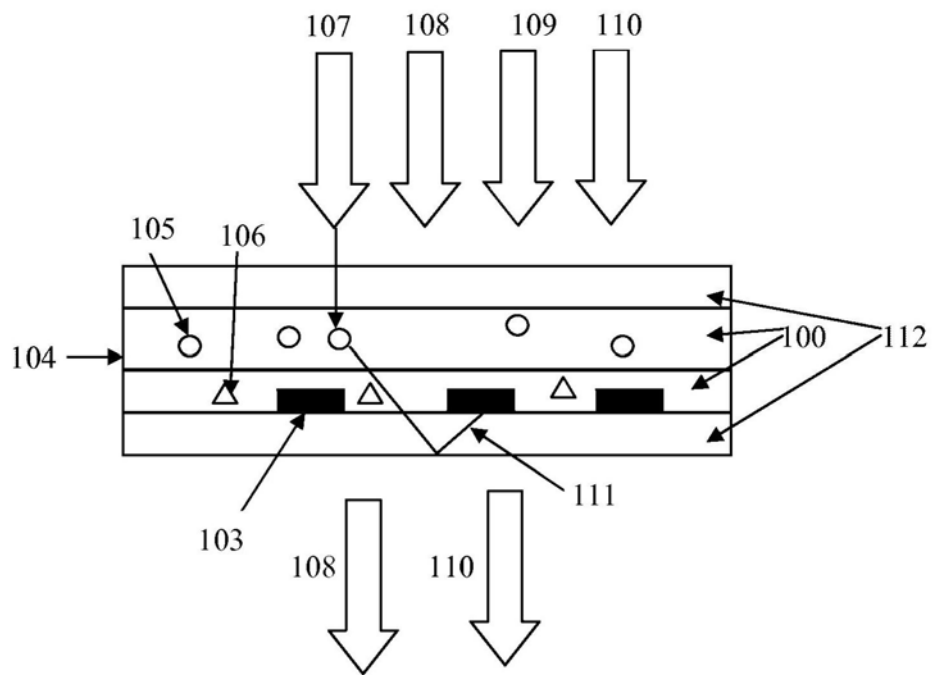


图7

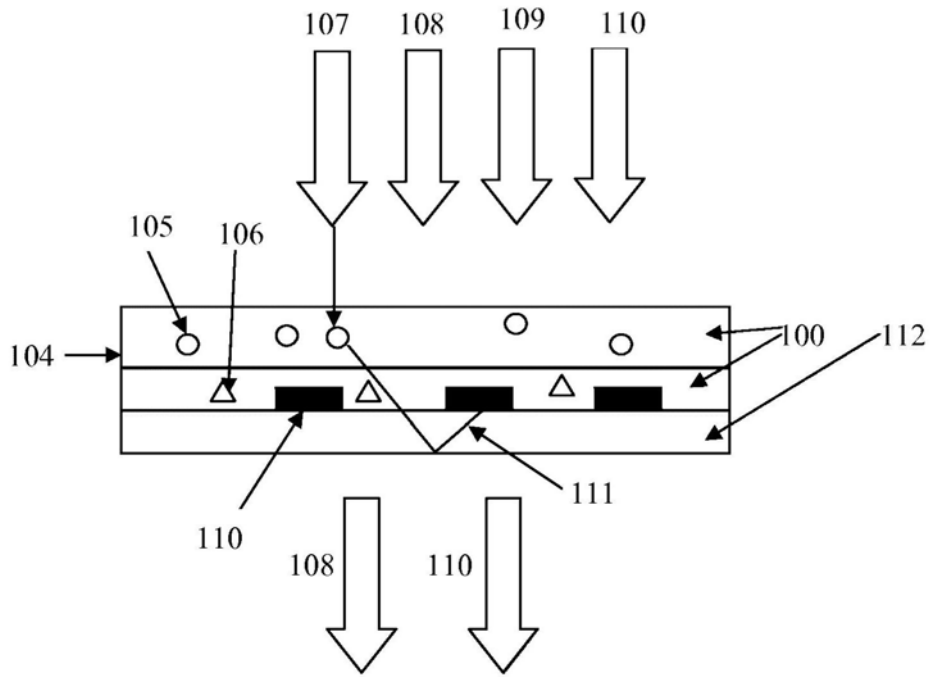


图8

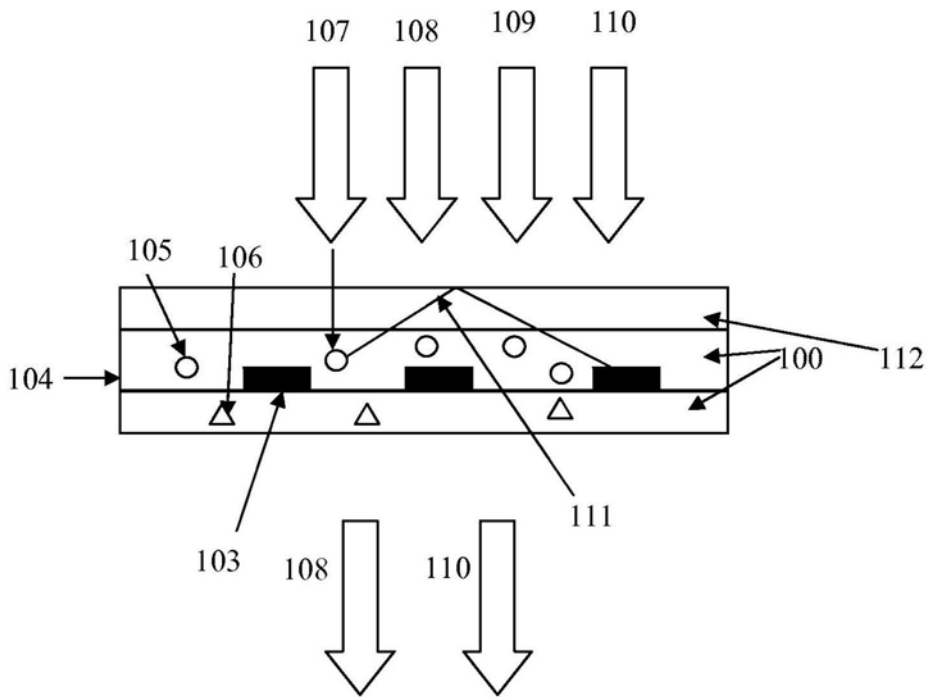


图9

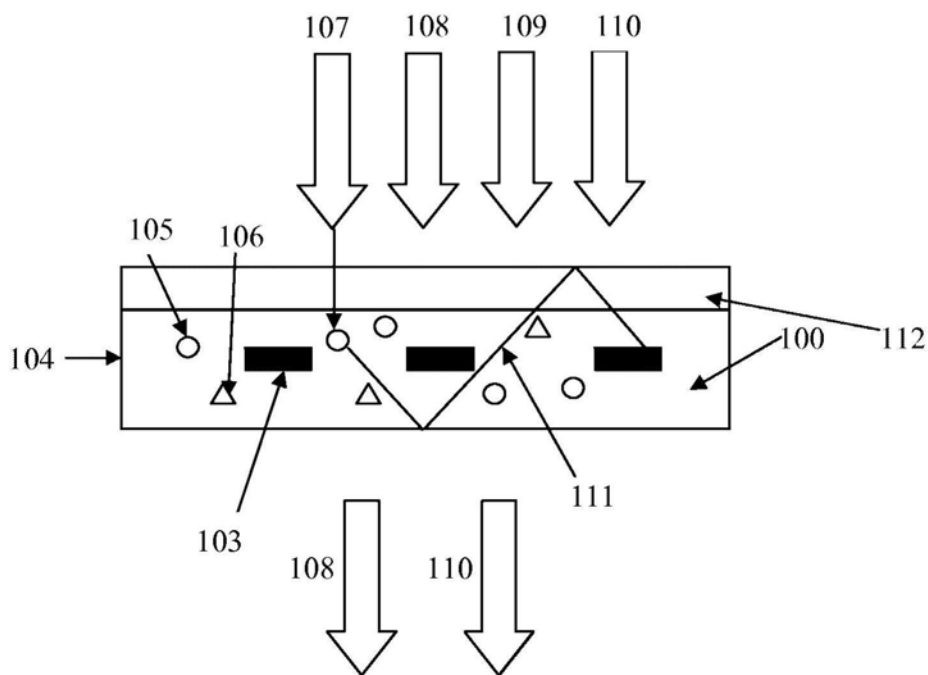


图10

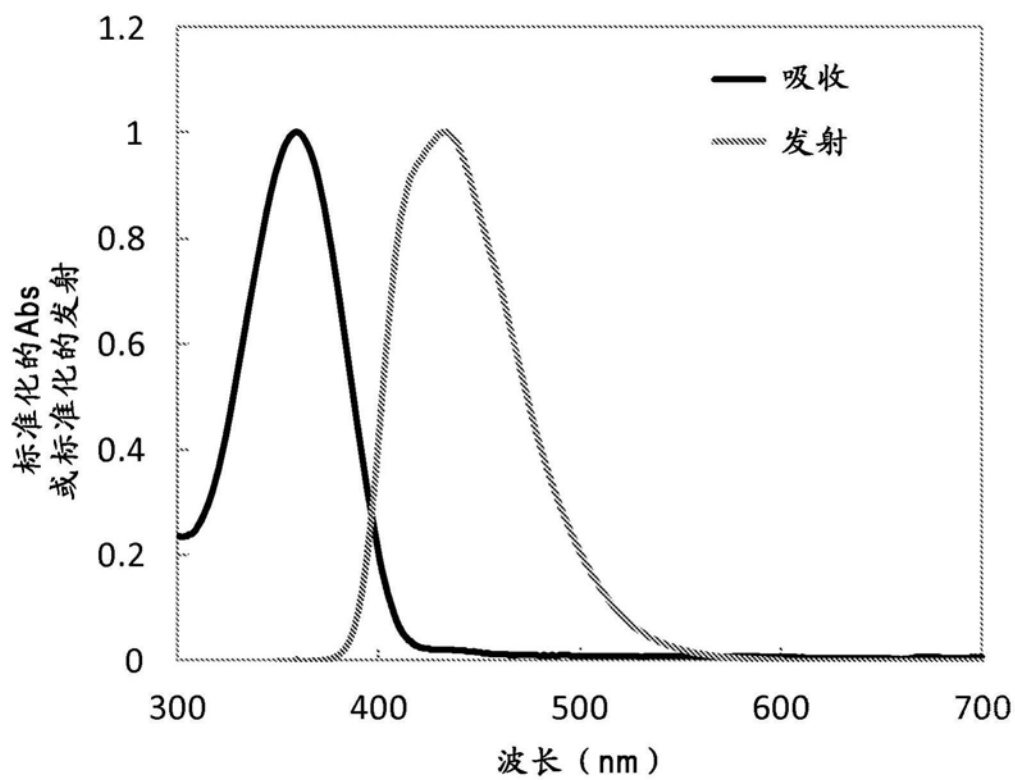


图11

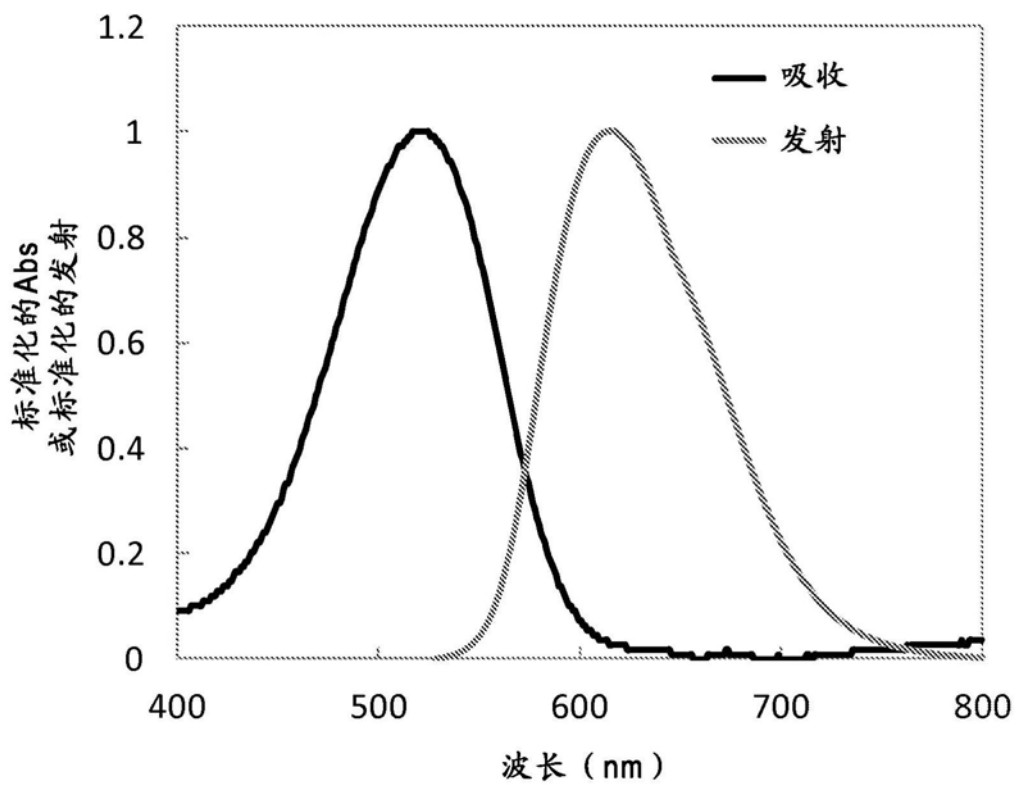


图12

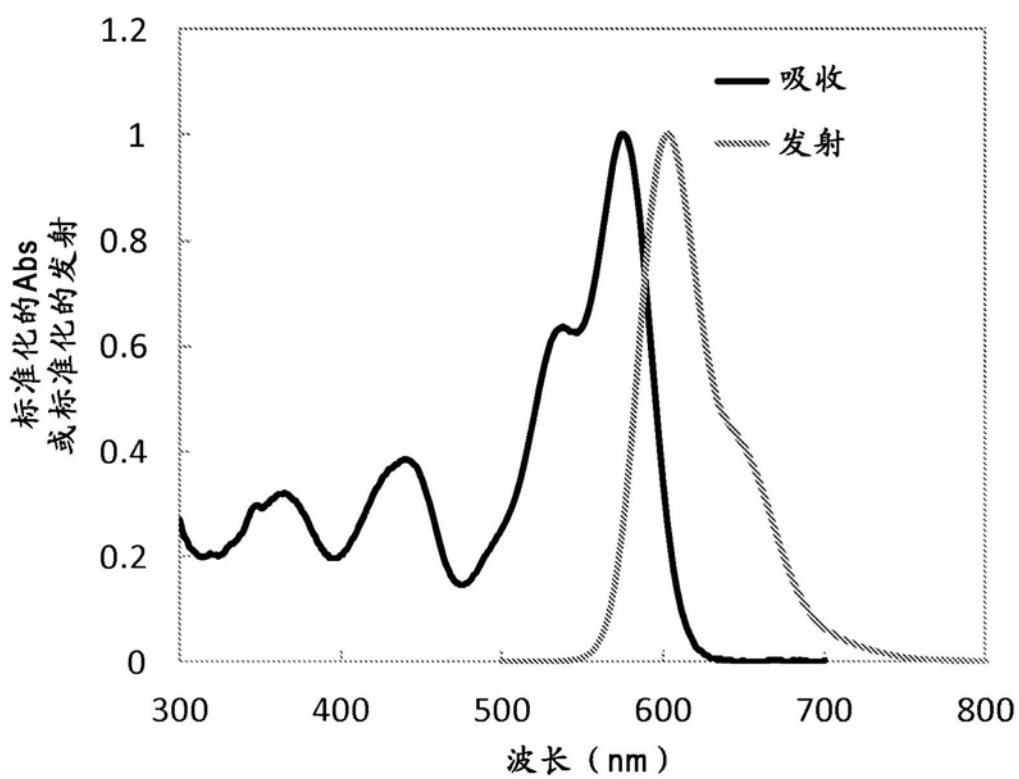


图13

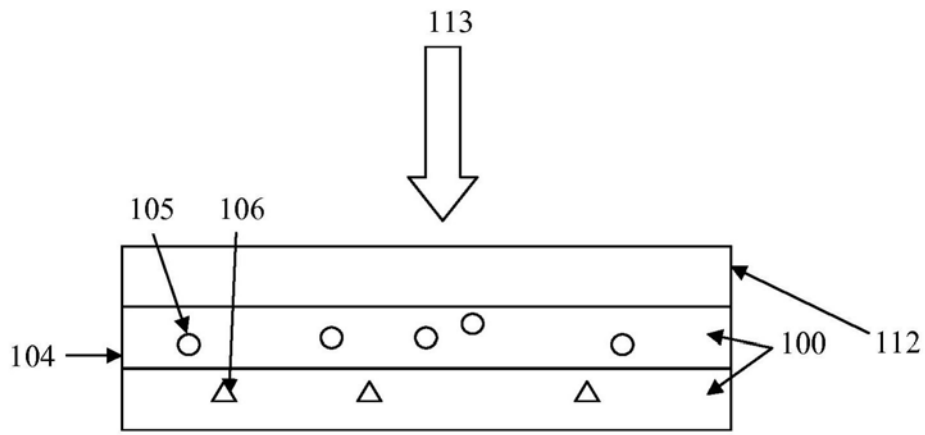


图14

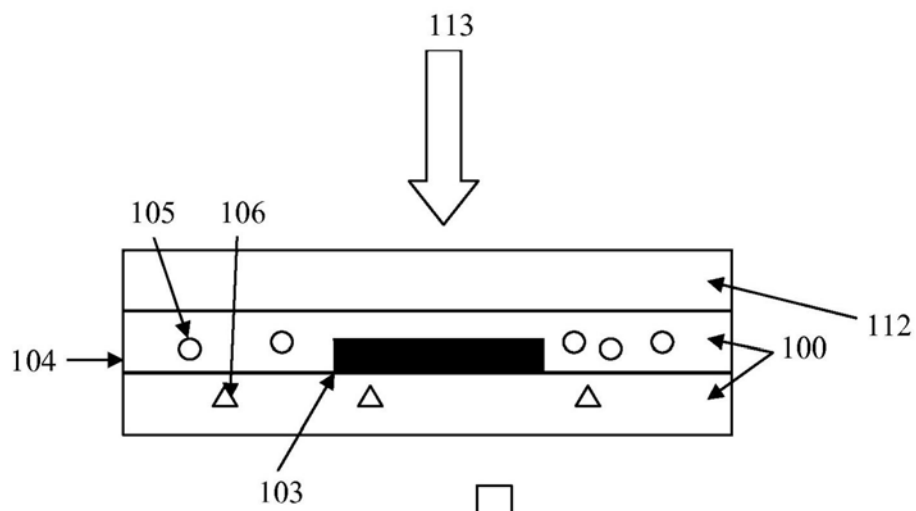


图15