

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6608364号
(P6608364)

(45) 発行日 令和1年11月20日 (2019. 11. 20)

(24) 登録日 令和1年11月1日 (2019. 11. 1)

(51) Int. Cl.	F I
E O 6 B 5/00 (2006. 01)	E O 6 B 5/00 B
G O 2 F 1/13 (2006. 01)	E O 6 B 5/00 Z
C O 9 B 67/20 (2006. 01)	G O 2 F 1/13 5 0 5
C O 9 B 57/00 (2006. 01)	G O 2 F 1/13 5 0 0
C O 9 B 57/08 (2006. 01)	C O 9 B 67/20 F
請求項の数 21 (全 51 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-541256 (P2016-541256)	(73) 特許権者	591032596
(86) (22) 出願日	平成26年11月19日 (2014. 11. 19)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2017-507199 (P2017-507199A)		Merck Patent Gesell schaft mit beschrae nkter Haftung
(43) 公表日	平成29年3月16日 (2017. 3. 16)		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ ルムシュタット フランクフルター シュ トラーセ 250
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/003087		Frankfurter Str. 25
(87) 国際公開番号	W02015/090497		O, D-64293 Darmstadt
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015. 6. 25)		, Federal Republic o f Germany
審査請求日	平成29年11月17日 (2017. 11. 17)	(74) 代理人	100106297
(31) 優先権主張番号	13005918.1		弁理士 伊藤 克博
(32) 優先日	平成25年12月19日 (2013. 12. 19)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		
前置審査			

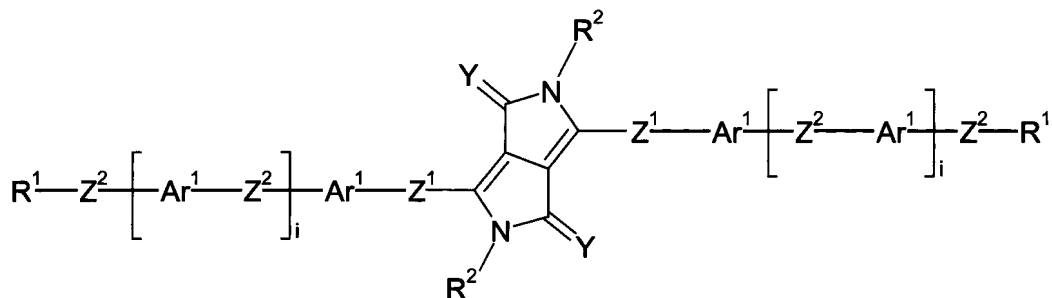
(54) 【発明の名称】 色素化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空間への光の進入を制御するデバイスを含む窓であって、該デバイスは混合物を含み、該混合物は少なくとも 1 種類の式 (I) の化合物および液晶化合物から選択される少なくとも 1 種類の更なる化合物を含む窓。

【化 1】



式 (I)

(式中、以下を出現する記号に適用する：

Y は、O であり；

Z¹ は、それぞれの出現で同一または異なって、単結合もしくは - C R³ = C R³ - および - C ≡ C - から選択される基または互いに組み合わせられた前記基から選択される 2 個、3 個、4 個もしくは 5 個の基であり；

Z² は、それぞれの出現で同一または異なって、単結合もしくは O、S、- C (R³)₂ -、- C (R³)₂ O -、- O C (R³)₂ -、- C R³ = C R³ - および - C ≡ C - から選択される基または互いに組み合わせられた前記基から選択される 2 個、3 個、4 個もしくは 5 個の基であり；

A r¹ は、それぞれの出現で同一または異なって、5 ~ 30 個の芳香環原子を有し、1 個以上の基 R⁴ で置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール基であり；

R¹、R²、R³、R⁴ は、それぞれの出現で同一または異なって、H、D、F、Cl、CN、N (R⁵)₂、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2 ~ 15 個の C 原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（ただし、上述の基は、それぞれ 1 個以上の基 R⁵ で置換されていてもよく、ただし、上述の基中の 1 個以上の C H₂ 基は、- R⁵ C = C R⁵ -、- C ≡ C -、C = O、C = S、- C (= O) O -、- O (C = O) -、S i (R⁵)₂、N R⁵、- O - または - S - で置き換えられていてもよい。）または 5 ~ 30 個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で 1 個以上の基 R⁵ で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

R⁵ は、それぞれの出現で同一または異なって、H、D、F、Cl、CN、N (R⁶)₂、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2 ~ 15 個の C 原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（ただし、上述の基は、それぞれ 1 個以上の基 R⁶ で置換されていてもよく、ただし、上述の基中の 1 個以上の C H₂ 基は、- R⁶ C = C R⁶ -、- C ≡ C -、C = O、C = S、- C (= O) O -、- O (C = O) -、S i (R⁶)₂、N R⁶、- O - または - S - で置き換えられていてもよい。）または 5 ~ 30 個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で 1 個以上の基 R⁶ で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

R⁶ は、それぞれの出現で同一または異なって、H、F、1 ~ 20 個の C 原子を有し、1 個以上の H 原子は F で置き換えられていてもよい脂肪族有機基または 5 ~ 20 個の C 原子を有し、1 個以上の H 原子は F で置き換えられていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

i は、それぞれの出現で同一または異なって、1 または 2 である。）

【請求項 2】

式 (I) 中の i は、1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の窓。

【請求項 3】

式 (I) 中の Z¹ は、単結合であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の窓。

【請求項 4】

式 (I) 中の Z² は、それぞれの出現で同一または異なって、単結合または - C H₂ C H₂ -、- C F₂ C F₂ -、- O C H₂ -、- O C F₂ -、- C H₂ O -、- C F₂ O -、- C H = C H -、- C F = C F - および - C ≡ C - から選択される基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 5】

式 (I) 中の A r¹ は、それぞれの出現で同一または異なって、6 ~ 13 個の芳香環原子を有し、1 個以上の基 R⁴ で置換されていてもよいアリール基または 5 ~ 13 個の芳香環原子を有し、1 個以上の基 R⁴ で置換されていてもよいヘテロアリール基であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 6】

式 (I) 中の A r¹ は、それぞれの出現で同一または異なって、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールおよびキノリンから選択され、それぞれは 1

10

20

30

40

50

個以上の基 R^4 で置換されていてもよいことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 7】

式 (I) 中の R^1 は、それぞれの出現で同一または異なって、F、3 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基、3 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい分岐状のアルキルもしくはアルコキシ基または 6 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい環状アルキル基であり、ただし、アルキルまたはアルコキシ基中の 1 個以上の CH₂ 基は - O - または - S - で置き換えられていてもよいことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の窓。

10

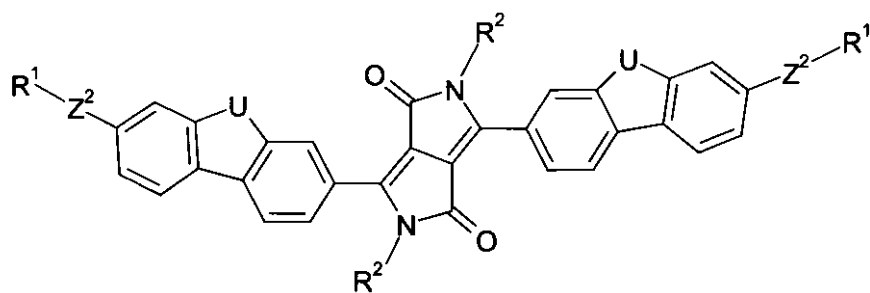
【請求項 8】

式 (I) 中の R^2 は、それぞれの出現で同一または異なって、1 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアルキル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 9】

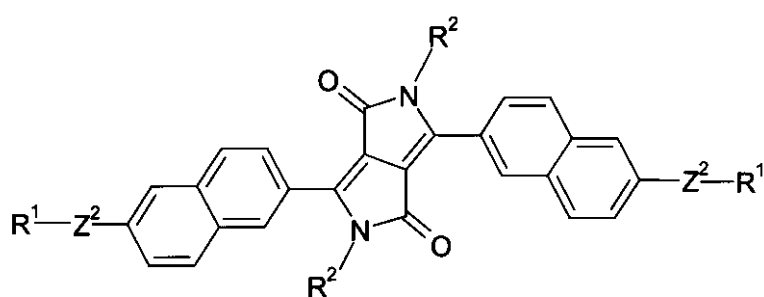
空間への光の進入を制御するデバイスを含む窓であって、該デバイスは混合物を含み、該混合物は下式の化合物から成る群より選択される少なくとも 1 種類の化合物および液晶化合物から選択される少なくとも 1 種類の更なる化合物を含む窓。

【化 2】



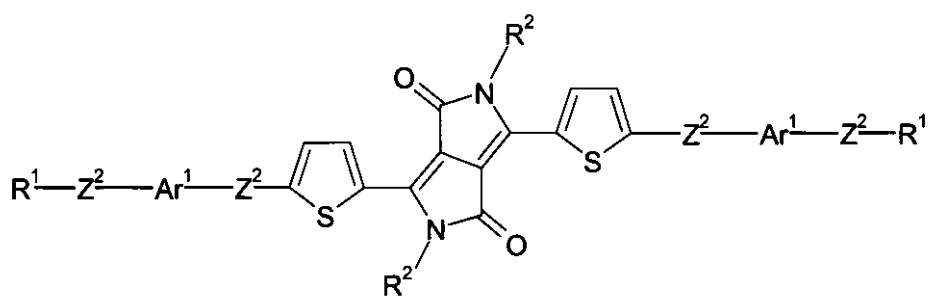
10

式 (I-1-5)



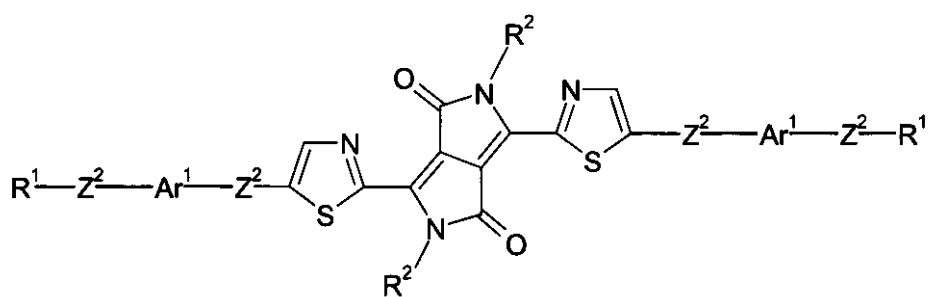
20

式 (I-1-6)



30

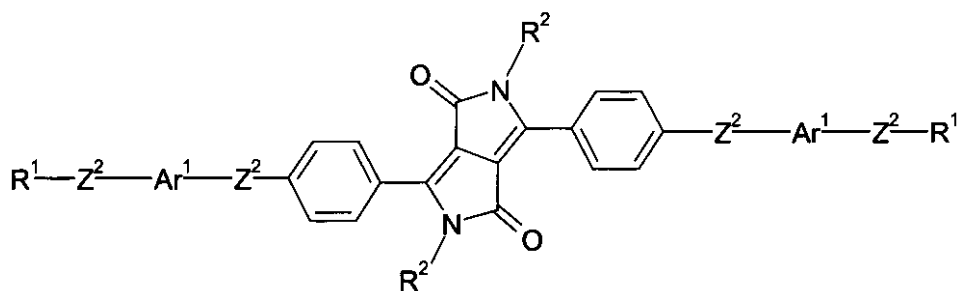
式 (I-2-1)



40

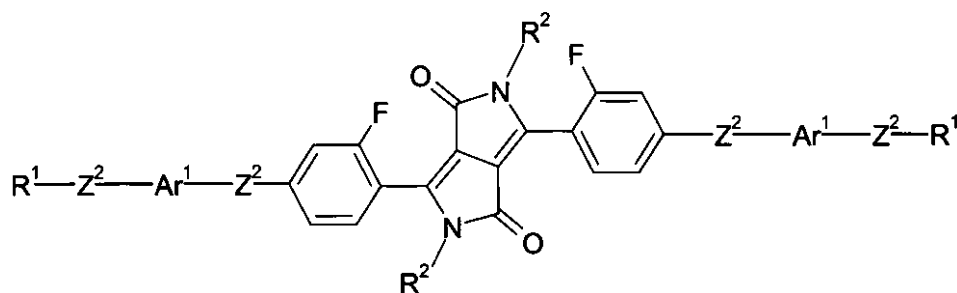
式 (I-2-2)

【化 3】



10

式 (I-2-3)



20

式 (I-2-4)

(式中、以下を出現する記号に適用する：

Uは、それぞれの出現で同一または異なって、 $C=O$ および $C(R^4)_2$ から選択され

、 Z^2 は、それぞれの出現で同一または異なって、単結合もしくは O 、 S 、 $-C(R^3)_2-$ 、 $-C(R^3)_2O-$ 、 $-OC(R^3)_2-$ 、 $-CR^3=CR^3-$ および $-C\equiv C-$ から選択される基または互いに組み合わされた前記基から選択される2個、3個、4個もしくは5個の基であり；

30

Ar^1 は、それぞれの出現で同一または異なって、5～30個の芳香環原子を有し、1個以上の基 R^4 で置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール基であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれの出現で同一または異なって、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 CN 、 $N(R^5)_2$ 、1～15個のC原子を有するアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2～15個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（ただし、上述の基は、それぞれ1個以上の基 R^5 で置換されていてもよく、ただし、上述の基中の1個以上の CH_2 基は、 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 NR^5 、 $-O-$ または $-S-$ で置き換えられていてもよい。）または5～30個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で1個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

40

R^5 は、それぞれの出現で同一または異なって、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 CN 、 $N(R^6)_2$ 、1～15個のC原子を有するアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2～15個のC原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（ただし、上述の基は、それぞれ1個以上の基 R^6 で置換されていてもよく、ただし、上述の基中の1個以上の CH_2 基は、 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 NR^6 、 $-O-$ または $-S-$ で置き換えられていてもよい。）または5～30個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で1個以上の基 R^6 で置換されて

50

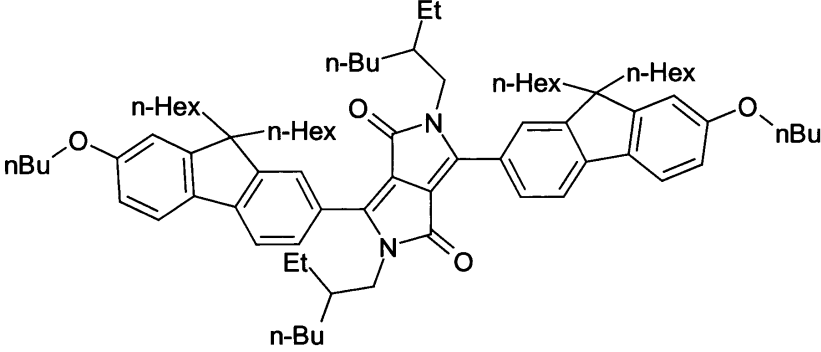
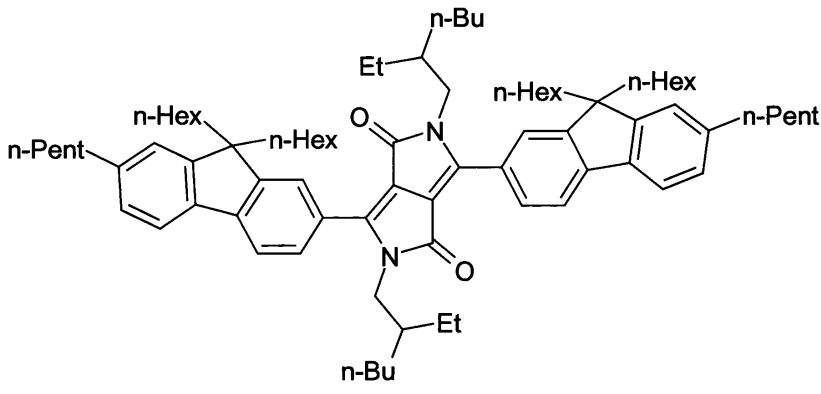
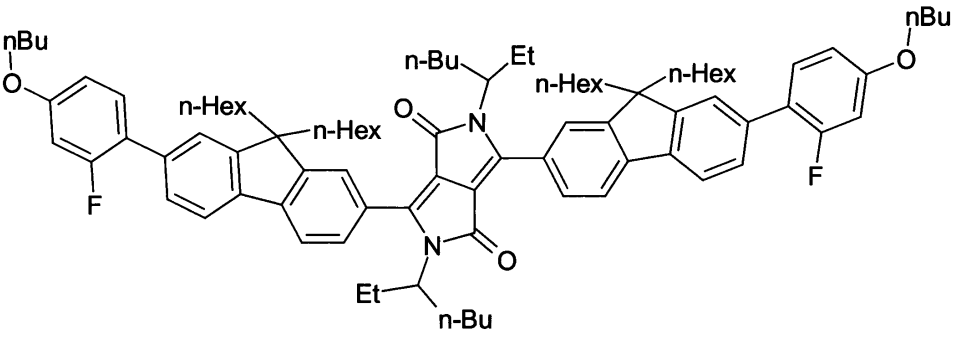
いてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

R⁶ は、それぞれの出現で同一または異なって、H、F、1～20個のC原子を有し、1個以上のH原子はFで置き換えられていてもよい脂肪族有機基または5～20個のC原子を有し、1個以上のH原子はFで置き換えられていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基である。）

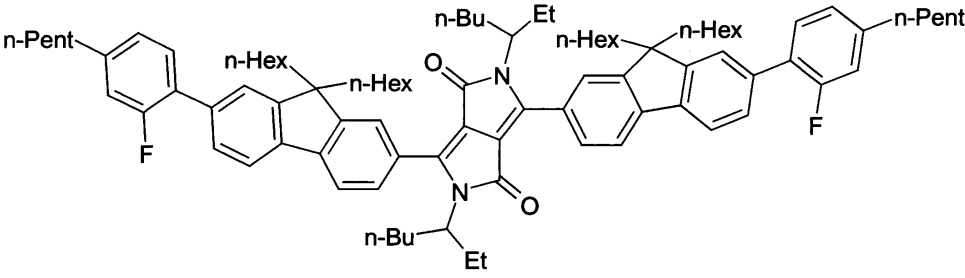
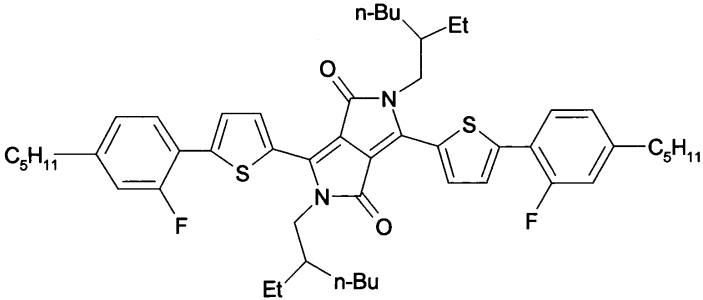
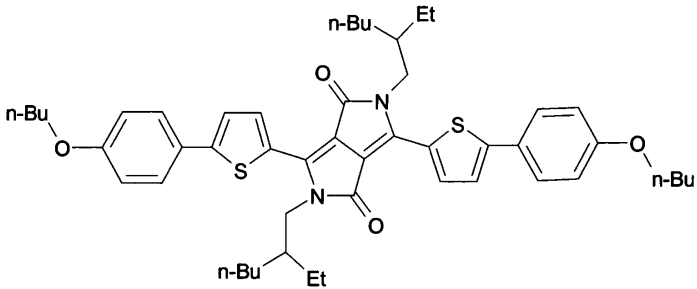
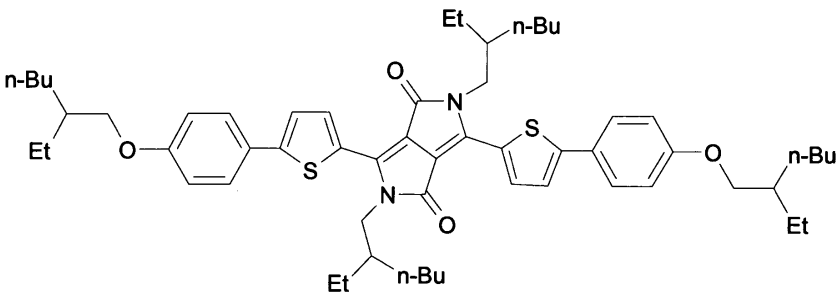
【請求項10】

空間への光の進入を制御するデバイスを含む窓であって、該デバイスは混合物を含み、該混合物は下式の化合物から成る群より選択される少なくとも1種類の化合物および液晶化合物から選択される少なくとも1種類の更なる化合物を含む窓。

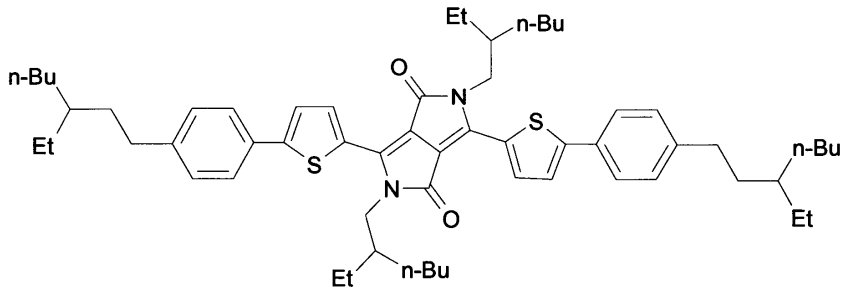
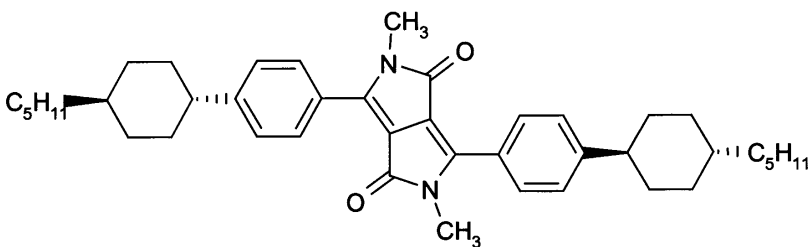
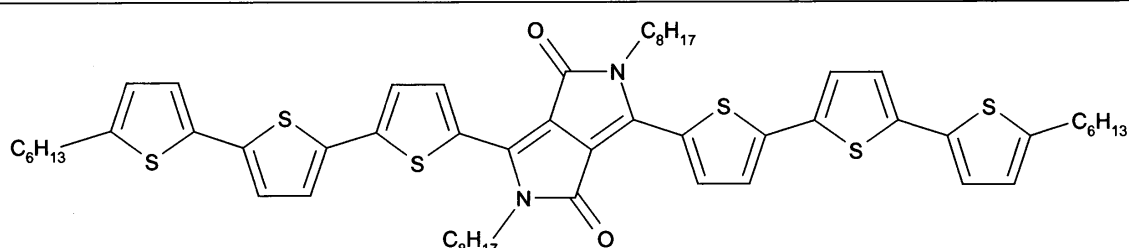
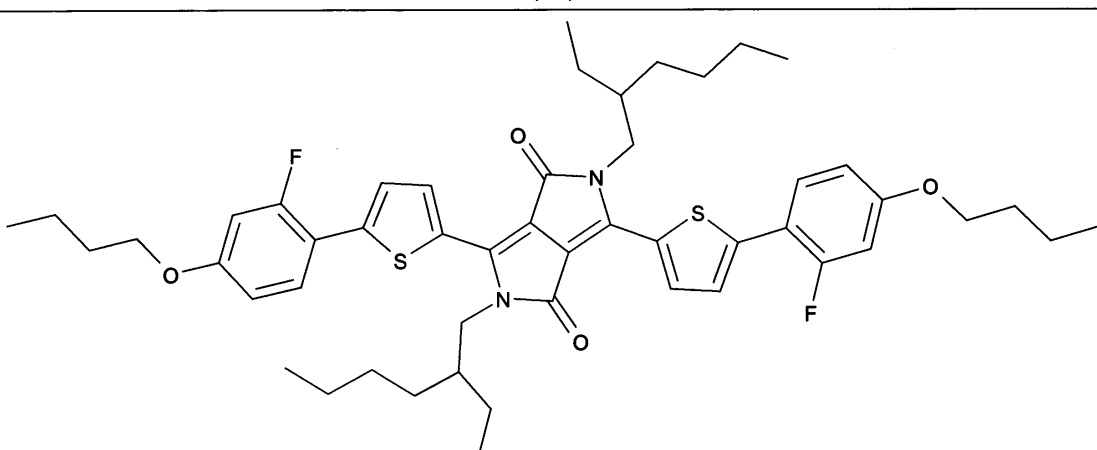
【表1】

	20
(1)	
	30
(2)	
	40
(3)	

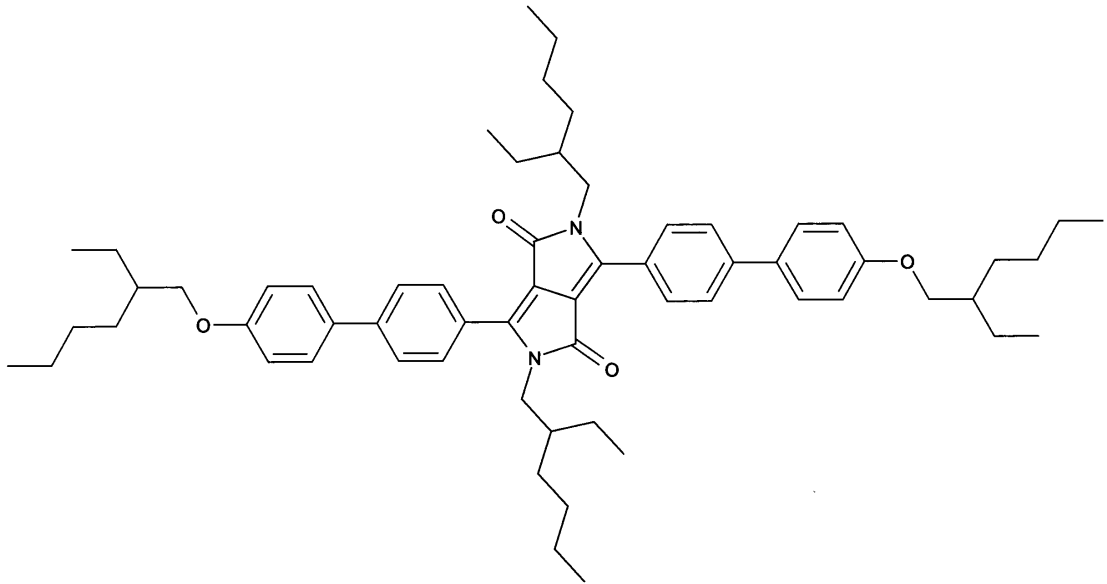
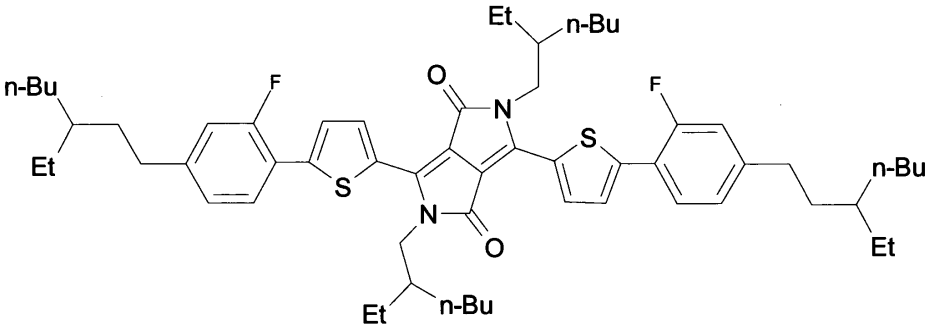
【表 2】

	10
(4)	
	20
(5)	
	30
(6)	
	40
(7)	

【表 3】

 (8)	10
 (9)	20
 (10)	30
 (11)	40

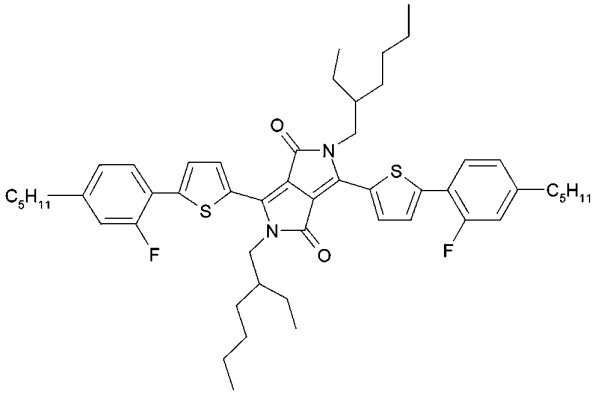
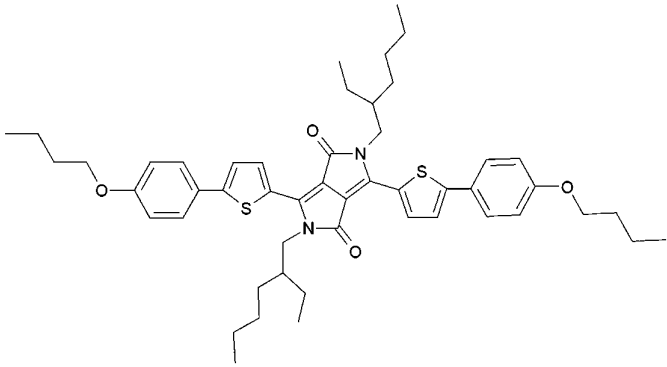
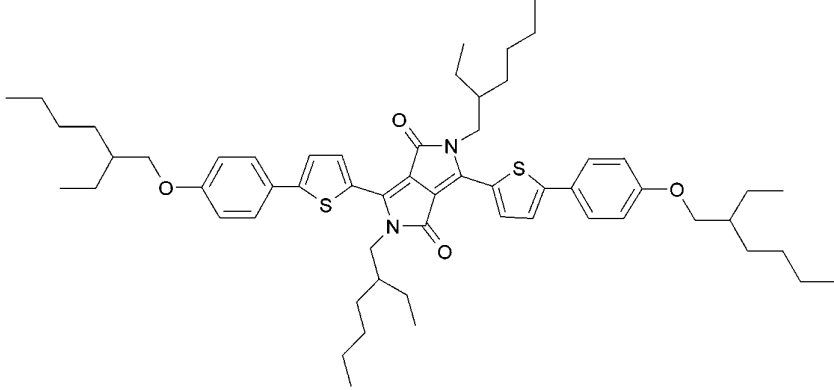
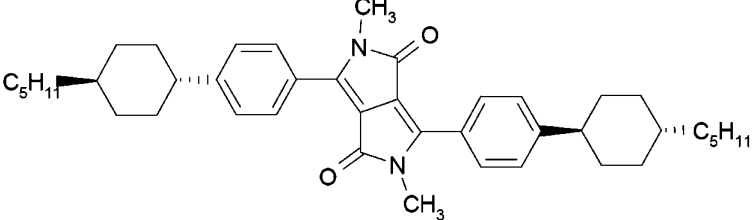
【表 4】

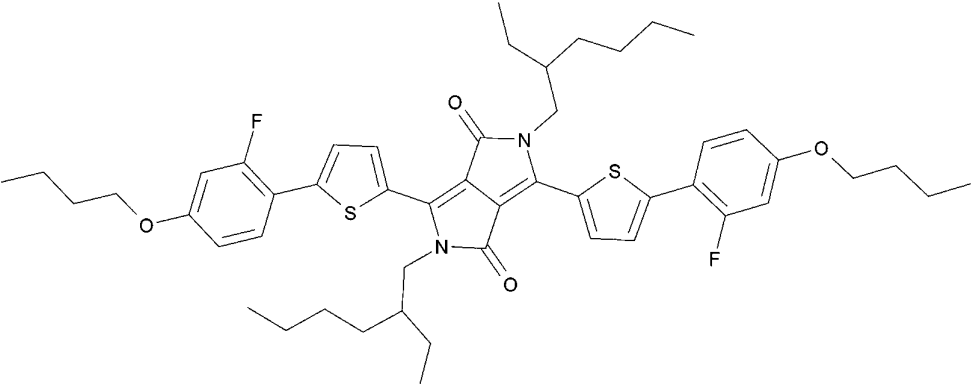
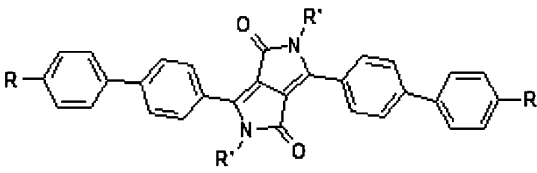
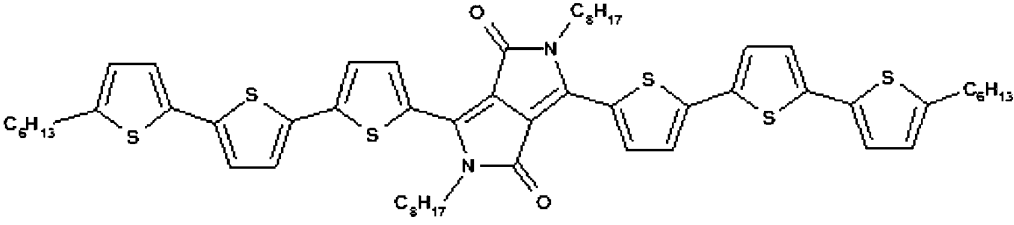
	10
(12)	20
	30
(13)	

【請求項 11】

空間への光の進入を制御するデバイスを含む窓であって、該デバイスは混合物を含み、該混合物は下式の化合物から成る群より選択される少なくとも 1 種類の化合物および液晶化合物から選択される少なくとも 1 種類の更なる化合物を含む窓。

【化 4】

	10
F1	
	20
F2	
	30
F3	
	40

F3A	
	10
F3B	
 $R = \text{OCH}_2\text{HC}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$ $R' = \text{CH}_2\text{HC}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)$	20
F3C	
	30
F3D	

【請求項 1 2】

式 (I) またはそのサブ式 (I - 1 - 5) ~ (I - 2 - 4)、(1) ~ (13) もしくは F 1 ~ F 3 D の化合物の異方性度 R は、0.6 より大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 1 3】

該混合物は 1 種類のみ、2 種類のみ、3 種類のみまたは 4 種類を異なる式 (I) またはそのサブ式 (I - 1 - 5) ~ (I - 2 - 4)、(1) ~ (13) もしくは F 1 ~ F 3 D の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 1 4】

該混合物は 3 ~ 25 種類の異なる液晶化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 1 5】

該混合物はサーモトロピック液晶材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 1 6】

液晶化合物から選択される少なくとも 1 種類の更なる化合物は、1,4-フェニレン類および 1,4-シクロヘキシレン類に基づく 2 個、3 個または 4 個の構造要素を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の窓。

【請求項 1 7】

10

20

30

40

50

該混合物は少なくとも１種類の式（Ⅰ）またはそのサブ式（Ⅰ - １ - ５）～（Ⅰ - ２ - ４）、（１）～（１３）もしくはＦ１～Ｆ３Ｄの化合物および液晶化合物から選択される少なくとも１種類の化合物に加え、式（Ⅰ）またはそのサブ式（Ⅰ - １ - ５）～（Ⅰ - ２ - ４）、（１）～（１３）もしくはＦ１～Ｆ３Ｄと異なる構造を有する１種類以上の色素化合物を含むことを特徴とする請求項１～１６のいずれか１項に記載の窓。

【請求項１８】

式（Ⅰ）またはそのサブ式（Ⅰ - １ - ５）～（Ⅰ - ２ - ４）、（１）～（１３）もしくはＦ１～Ｆ３Ｄと異なる構造を有する色素化合物は、ペリレン類、テリレン類、ベンゾチアゾール類およびアゾ色素から選択されることを特徴とする請求項１７に記載の窓。

【請求項１９】

該デバイスは以下の層順序を有し、

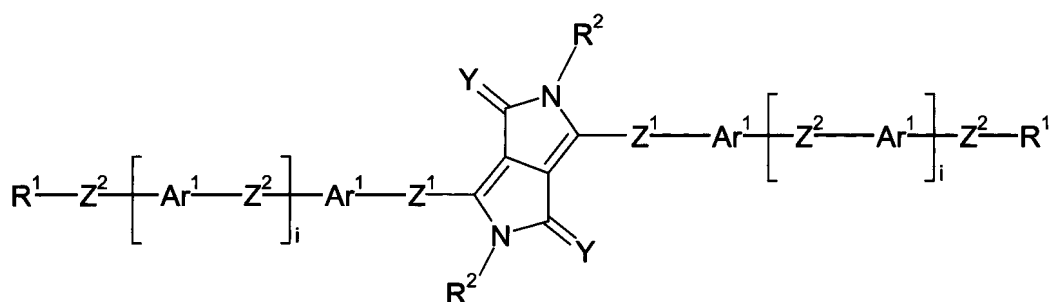
- ・基板層
- ・導電性層
- ・配向層
- ・該混合物を含むスイッチ層
- ・配向層
- ・導電性層
- ・基板層

ただし、更なる層が追加的に存在してもよいことを特徴とする請求項１～１８のいずれか１項に記載の窓。

【請求項２０】

空間への光の進入を制御するデバイスを含む窓であって、該デバイスは混合物を含み、該混合物は少なくとも１種類の式（Ⅰ）の化合物および液晶化合物から選択される少なくとも１種類の更なる化合物を含む窓。

【化１】



式（Ⅰ）

（式中、以下を出現する記号に適用する：

Y は、O であり；

Z¹ は、単結合であり；

Z² は、単結合であり；

Ar¹ は、それぞれの出現で同一または異なって、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールおよびキノリンから選択され、それぞれ１個以上の F または基 R⁴ で置換されていてもよく；

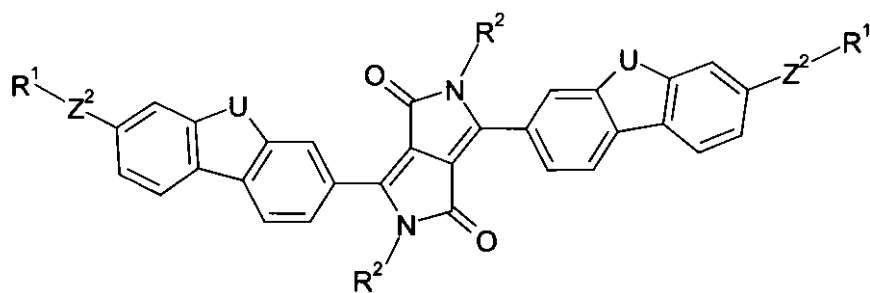
R¹、R²、R⁴ は、それぞれの出現で同一または異なって、１～１５個の C 原子を有するアルキルまたはアルコキシ基であり；

i は、それぞれの出現で同一または異なって、１または２である。）

【請求項 2 1】

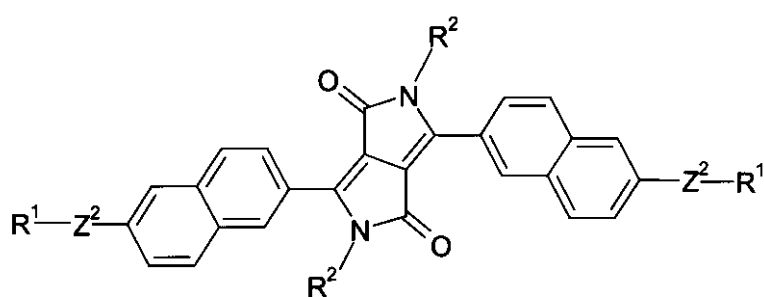
空間への光の進入を制御するデバイスを含む窓であって、該デバイスは混合物を含み、該混合物は下式の化合物から成る群より選択される少なくとも 1 種類の化合物および液晶化合物から選択される少なくとも 1 種類の更なる化合物を含む窓。

【化 2】



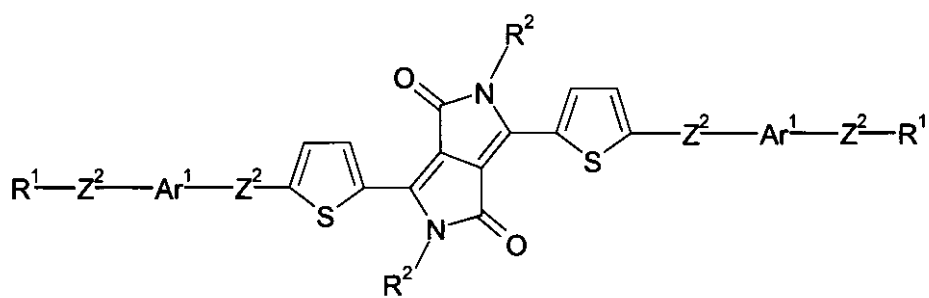
10

式 (I-1-5)



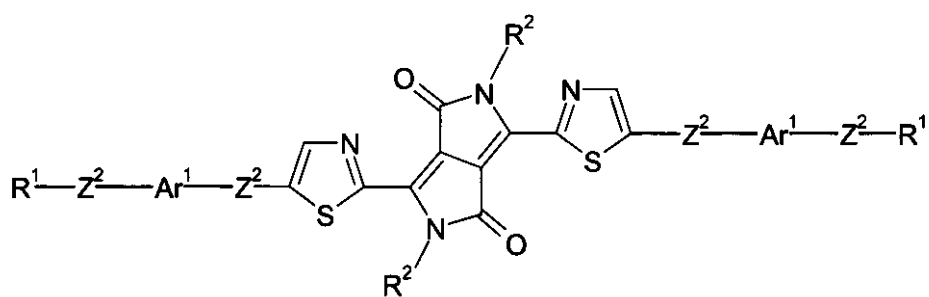
20

式 (I-1-6)



30

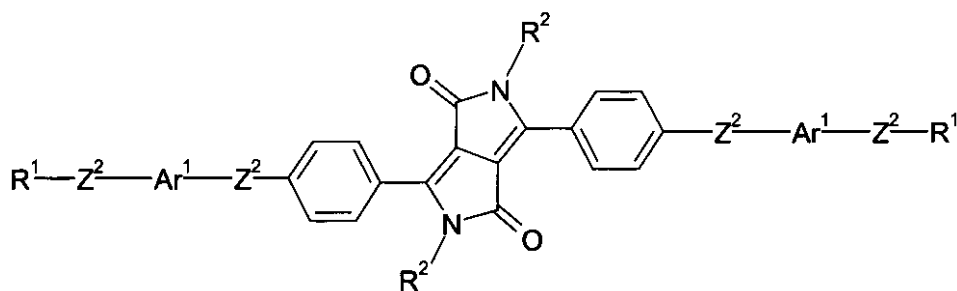
式 (I-2-1)



40

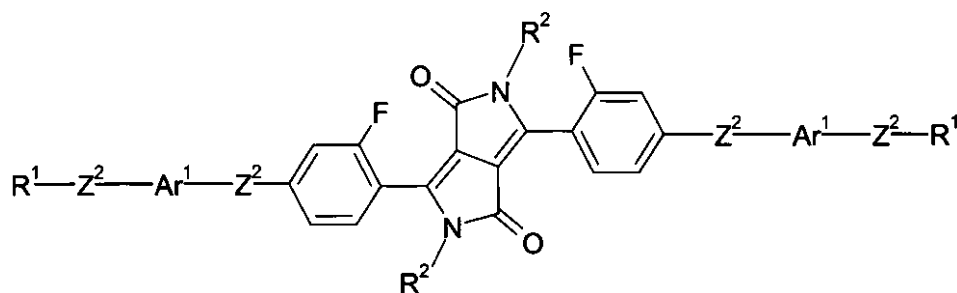
式 (I-2-2)

【化 3】



10

式 (I-2-3)



20

式 (I-2-4)

(式中、以下を出現する記号に適用する)

U は、それぞれの出現で同一または異なって、 $C=O$ および $C(R^4)_2$ から選択され

、

Z^2 は、単結合であり ;

30

Ar^1 は、それぞれの出現で同一または異なって、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールおよびキノリンから選択され、それぞれ 1 個以上の F または基 R^4 で置換されている ;

R^1 、 R^2 、 R^4 は、それぞれの出現で同一または異なって、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキルまたはアルコキシ基である。)

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本願は、誘導体化ジケトピロロピロール基本構造を有する式 (I) の化合物に関する。式 (I) の化合物は、液晶化合物から選択される少なくとも 1 種類の更なる化合物を含む混合物において使用するのに適する。混合物は、好ましくは、スイッチ層の材料として、このスイッチ層を含有するデバイスにおいて使用する。空間への光の進入を制御するデバイスのスイッチ層において使用することが特に好ましい。

【背景技術】

【0002】

本願発明の目的に関し、光という用語は、特に UV - A、VIS および NIR 領域にお

50

ける電磁放射を意味すると解する。特にそれは、窓（例えばガラス）に通常用いられる材料により全く吸収されないか、無視できる程度にのみ吸収される波長の光を意味するものと解する。通常使用される定義に従い、UV-A領域は320～380nmの波長を意味すると解し、VIS領域は380nm～780nmの波長を意味するものと解し、NIR領域は780nm～2000nmの波長を意味するものと解する。

【0003】

本願の目的に関し、液晶化合物は、特定の条件下で液晶特性を有する化合物を意味すると解する。液晶特性との用語は当業者に既知であり、物理化学の分野において通常のもので理解される。狭義には、化合物が液体であり、方向依存特性を有することを意味すると解する。液晶特性は、典型的には温度に依存する。最も狭義には、液晶化合物は、従って室温を含む温度範囲で液晶特性を有する化合物を意味すると解する。液晶化合物は、典型的には細長い形状を有し、即ち、他の空間方向（1方向または2方向）よりも1つまたは2つの空間方向に著しく長い。

10

【0004】

ジケトピロロピロール基本構造を有する化合物は、既に以前から既知である。欧州特許出願公開第0094911号公報（特許文献1）には、如何にして、置換基としてアール基を含有するジケトピロロピロール化合物を効率的に製造できるかが記載されている。

【0005】

ジケトピロロピロール化合物は、例えばポリマーのための色素として既知である（欧州特許出願公開第0094911号公報（特許文献1））。更に、蛍光マーカースとしておよび有機半導体の構成要素として、この類の化合物を使用することならびに対応する半導体デバイスが既知である（国際特許出願公開第2004/090046号公報（特許文献2））。

20

【0006】

空間への光の進入を制御するデバイスの分野において、耐久性がある高性能デバイスを得ることができる技術的解決方法に関心が持たれている。

【0007】

これらのデバイスへの有利な試みは、少なくとも1種類の二色性色素と組み合わせて、少なくとも1種類の液晶化合物の混合物を含むスイッチ層を使用することである。これらのスイッチ層において、電圧を印加することで、色素分子の空間配向を変化させることが達成可能となり、色素分子の吸収、よってスイッチ層を通る透過性に変化がもたらされる。対応するデバイスは、例えば、国際特許出願公開第2009/141295号公報（特許文献3）に記載されている。

30

【0008】

前記デバイス中で使用するために、リレン色素は、例えば、国際特許出願公開第2009/141295号公報（特許文献3）、国際特許出願公開第2013/004677号公報（特許文献4）および国際特許出願公開第2014/090373号公報（特許文献5）に既に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0009】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0094911号公報

【特許文献2】国際特許出願公開第2004/090046号公報

【特許文献3】国際特許出願公開第2009/141295号公報

【特許文献4】国際特許出願公開第2013/004677号公報

【特許文献5】国際特許出願公開第2014/090373号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前記スイッチ層で使用する混合物に関し、特に、光安定性、溶液の長期安定性および吸

50

収の高度な異方性に関して改良の要求が引き続きある。更に、混合物が高い蛍光強度を輸していることは、一定の用途に強く関連している。より更に、技術の開発には、既知で入手可能の色素の代替を有していることが望ましい。

【 0 0 1 1 】

適切な色素化合物を検討する過程で、驚くべきことに、上記の技術的目的の 1 つ以上が、ジケトピロロピロール誘導体を含む液晶混合物で達成されることが見出された。

【課題を解決するための手段】

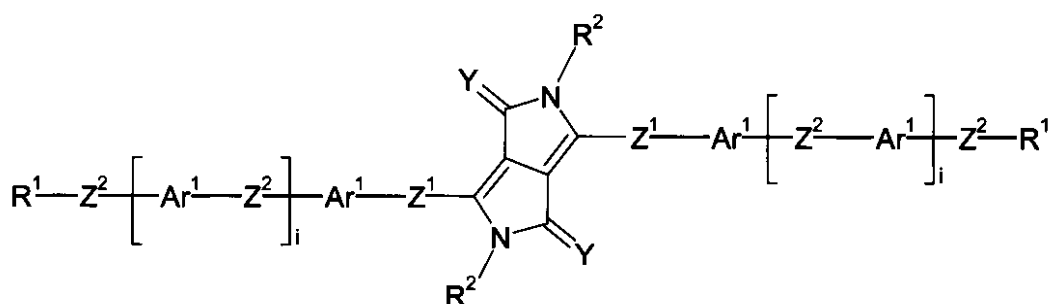
【 0 0 1 2 】

よって、本発明は、少なくとも 1 種類の式 (I) の化合物および液晶化合物から選択される少なくとも 1 種類の更なる化合物を含む混合物に関する。

10

【 0 0 1 3 】

【化 1】



20

式 (I)

式中、以下を出現する記号に適用する：

Y は、それぞれの出現で同一または異なって、O または NR^Y であり；

Z^1 は、それぞれの出現で同一または異なって、単結合もしくは $-\text{CR}^3 = \text{CR}^3 -$ および $-\text{C} \equiv \text{C} -$ から選択される基または互いに組み合わされた前記基から選択される 2 個、3 個、4 個もしくは 5 個の基であり；

30

Z^2 は、それぞれの出現で同一または異なって、単結合もしくは O、S、 $-\text{C}(\text{R}^3)_2 -$ 、 $-\text{C}(\text{R}^3)_2\text{O} -$ 、 $-\text{OC}(\text{R}^3)_2 -$ 、 $-\text{CR}^3 = \text{CR}^3 -$ および $-\text{C} \equiv \text{C} -$ から選択される基または互いに組み合わされた前記基から選択される 2 個、3 個、4 個もしくは 5 個の基であり；

Ar^1 は、それぞれの出現で同一または異なって、5 ~ 30 個の芳香環原子を有し、1 個以上の基 R^4 で置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール基であり；

R^Y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれの出現で同一または異なって、H、D、F、Cl、CN、 $\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2 ~ 15 個の C 原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（ただし、上述の基は、それぞれ 1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよく、ただし、上述の基中の 1 個以上の CH_2 基は、 $-\text{R}^5\text{C} = \text{CR}^5 -$ 、 $-\text{C} \equiv \text{C} -$ 、 $\text{C} = \text{O}$ 、 $\text{C} = \text{S}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O} -$ 、 $-\text{O}(\text{C} = \text{O}) -$ 、 $\text{Si}(\text{R}^5)_2$ 、 NR^5 、 $-\text{O} -$ または $-\text{S} -$ で置き換えられていてもよい。）または 5 ~ 30 個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で 1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

40

R^5 は、それぞれの出現で同一または異なって、H、D、F、Cl、CN、 $\text{N}(\text{R}^6)_2$ 、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、2 ~ 15 個の C 原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基（ただし、上述の基は、それぞれ 1 個以上の基 R^6 で置換されていてもよく、ただし、上述の基中の 1 個以上の CH_2 基

50

は、 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 NR^6 、 $-O-$ または $-S-$ で置き換えられていてもよい。) または5～30個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で1個以上の基 R^6 で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

R^6 は、それぞれの出現で同一または異なって、H、F、1～20個のC原子を有し、1個以上のH原子はFで置き換えられていてもよい脂肪族有機基または5～20個のC原子を有し、1個以上のH原子はFで置き換えられていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基であり；

iは、それぞれの出現で同一または異なって、0、1、2、3または4である。

【発明の効果】

10

【0014】

混合物は、光安定性、溶液の長期安定性、吸収の高度な異方性および高い蛍光強度から選択される1種以上の所望の特性で区別される。

【発明を実施するための形態】

【0015】

iが1より大きい場合、角括弧中の基は、同一または異なってよい。

【0016】

iが0に等しい場合、角括弧中の基は存在せず、基 Ar^1 および Z^2 は互いに直接連結される。

【0017】

20

本願の意味において、「互いに組み合わされた...基から選択される2個、3個、4個または5個の基」との形式は、2個、3個、4個または5個の基が互いに好ましくは鎖状に結合している形態で、基が互いに結合していることを意味すると解する。2個または3個のみの基の組合せが好ましい。基は、一般に、同一または異なってよい。

【0018】

本願の意味におけるアリール基は6～30個の芳香環原子を含有し；本発明の意味におけるヘテロアリール基は5～30個の芳香環原子を含有し、その少なくとも1つはヘテロ原子を表す。ヘテロ原子は、好ましくはN、OおよびSから選択される。これは基本的な定義を表す。他の選好が本発明の記載において示される場合、例えば存在する芳香環原子またはヘテロ原子の数に関して、これらが適用される。

30

【0019】

本明細書において、アリール基またはヘテロアリール基は、単純な芳香環、即ち、ベンゼン、または単純なヘテロ芳香環、例えば、ピリジン、ピリミジンもしくはチオフェン、または縮合(縮環)芳香環もしくはヘテロ芳香多環、例えば、ナフタレン、フェナントレン、キノリンもしくはカルバゾールのいずれかを意味すると解する。本願の意味において、縮合(縮環)芳香環またはヘテロ芳香多環は、互いに縮合した2個以上の単純な芳香環またはヘテロ芳香環から成る。また、このタイプの多環も同様に、例えば、フルオレン基本構造の様な個々の非共役単位を含有してよい。

【0020】

それぞれの場合に上述の基で置換されていてもよく、任意の所望の位置を介して芳香環またはヘテロ芳香環系に連結していてもよいアリールまたはヘテロアリール基は、特に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ベンズアントラセン、ベンゾフェナントレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フルオレン、スピロビフルオレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、セレノフェン、ベンゾセレノフェン、ジベンゾセレノフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナ

40

50

ントイミダゾール、ピリジイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソキサゾール、1, 2 - チアゾール、1, 3 - チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、ピラジン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルバゾール、フェナントロリン、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3 - オキサジアゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 5 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 3 - チアジアゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 2, 5 - チアジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 3 - トリアジン、テトラゾール、1, 2, 4, 5 - テトラジン、1, 2, 3, 4 - テトラジン、1, 2, 3, 5 - テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味すると解する。

10

【0021】

1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキル基または 2 ~ 15 個の C 原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基で、ただし加えて、個々の H 原子または CH_2 基は、上述の基の定義下の基で置換されてもよいものは、好ましくは、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、s - ブチル、t - ブチル、2 - メチルブチル、n - ペンチル、s - ペンチル、シクロペンチル、ネオペンチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル、ネオヘキシル、n - ヘプチル、シクロヘプチル、n - オクチル、シクロオクチル、2 - エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニルまたはオクチニル基を意味すると解する。

20

【0022】

1 ~ 15 個の C 原子を有するアルコキシまたはチオアルコキシ基は、好ましくは、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n - プロボキシ、i - プロボキシ、n - ブトキシ、i - ブトキシ、s - ブトキシ、t - ブトキシ、n - ペントキシ、s - ペントキシ、2 - メチルブトキシ、n - ヘキソキシ、シクロヘキシル、n - ヘプトキシ、シクロヘプチルオキシ、n - オクチルオキシ、シクロオクチル、2 - エチルヘキシルオキシ、ペンタフルオロエトキシ、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ、メチルチオ、エチルチオ、n - プロピルチオ、i - プロピルチオ、n - ブチルチオ、i - ブチルチオ、s - ブチルチオ、t - ブチルチオ、n - ペンチルチオ、s - ペンチルチオ、n - ヘキシルチオ、シクロヘキシルチオ、n - ヘプチルチオ、シクロヘプチルチオ、n - オクチルチオ、シクロオクチルチオ、2 - エチルヘキシルチオ、トリフルオロメチルチオ、ペンタフルオロエチルチオ、2, 2, 2 - トリフルオロエチルチオ、エテニルチオ、プロペニルチオ、ブテニルチオ、ペンテニルチオ、シクロペンテニルチオ、ヘキセニルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘプテニルチオ、シクロヘプテニルチオ、オクテニルチオ、シクロオクテニルチオ、エチニルチオ、プロピニルチオ、ブチニルチオ、ペンチニルチオ、ヘキシニルチオ、ヘプチニルチオまたはオクチニルチオを意味すると解する。

30

40

【0023】

1 ~ 20 個の C 原子を有する脂肪族有機基は、原則的に、芳香族またはヘテロ芳香族でない任意の所望の有機基を意味すると解し、好ましくは上でより詳細に記載した通り、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキル基、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルコキシ基または 2 ~ 15 個の C 原子を有するアルケニルもしくはアルキニル基を意味すると解する。

【0024】

好ましい実施形態によれば、Y は O に等しい。

【0025】

更に好ましくは、 Z^{-1} は、それぞれの出現で同一または異なって、単結合または - C R

50

$^3 = \text{C R}^3$ - および $-\text{C} \equiv \text{C}-$ から選択される基である。この態様を有する式 (I) の化合物の結果、デバイスは特に長い動作寿命を有する。

【0026】

Z^2 は、好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、単結合または O 、 S 、 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ -、 $-\text{C}(\text{R}^3)_2\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{R}^3)_2-$ 、 $-\text{C R}^3 = \text{C R}^3$ - および $-\text{C} \equiv \text{C}-$ から選択される基、特に好ましくは、単結合または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ および $-\text{C} \equiv \text{C}-$ から選択される基、最も好ましくは、単結合である。この態様を有する式 (I) の化合物の結果、デバイスは特に安定である。

【0027】

Ar^1 は、好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、6 ~ 18 個の芳香環原子を有し、1 個以上の基 R^4 で置換されていてもよいアリール基または 5 ~ 18 個の芳香環原子を有し、1 個以上の基 R^4 で置換されていてもよいヘテロアリール基である。 Ar^1 は、特に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、6 ~ 13 個の芳香環原子を有し、1 個以上の基 R^4 で置換されていてもよいアリール基または 5 ~ 13 個の芳香環原子を有し、1 個以上の基 R^4 で置換されていてもよいヘテロアリール基である。 Ar^1 は、非常に特に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールおよびキノリンから選択され、それぞれは 1 個以上の基 R^4 で置換されていてもよい。

【0028】

R^y は、好ましくは、 CN に等しい。

【0029】

R^1 は、好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、 H 、 F 、 CN 、 $\text{N}(\text{R}^5)_2$ 、1 ~ 15 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基、3 ~ 15 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい分岐状のアルキルもしくはアルコキシ基または 4 ~ 8 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい環状のアルキル基であり、ただし、アルキルおよびアルコキシ基中の 1 個以上の CH_2 基は、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ で置き換えられていてもよい。

【0030】

R^1 は、特に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、 F 、3 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基、3 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい分岐状のアルキルもしくはアルコキシ基または 6 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい環状のアルキル基であり、ただし、アルキルおよびアルコキシ基中の 1 個以上の CH_2 基は、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ で置き換えられていてもよい。 R^1 は、最も好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、3 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい直鎖状のアルキル基、3 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい分岐状のアルキル基または 6 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい環状のアルキル基であり、ただし、アルキルおよびアルコキシ基中の 1 個以上の CH_2 基は、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ で置き換えられていてもよい。そのような式 (I) の化合物の実施形態は、少なくとも 1 種類の液晶化合物を含む混合物中での優れた溶解性で区別される。

【0031】

R^2 は、好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、 H 、1 ~ 15 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアルキル基または 5 ~ 18 個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で 1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基である。 R^2 は、特に好ましくは、それぞれの出現で同一または異な

10

20

30

40

50

って、1～12個のC原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアルキル基、非常に特に好ましくは、3～12個のC原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよい分岐状のアルキル基である。

【0032】

R^3 は、好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、H、F、1～15個のC原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアルキル基である。 R^3 は、特に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、HまたはFである。

【0033】

R^4 は、好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、H、D、F、CNまたは1～15個のC原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアルキルもしくはアルコキシ基である。 R^4 は、特に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、H、FまたはCNである。

10

【0034】

R^5 は、それぞれの出現で同一または異なって、H、F、CN、1～15個のC原子を有し、1個以上の基 R^6 で置換されていてもよいアルキルもしくはアルコキシ基または5～18個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で1個以上の基 R^6 で置換されていてもよいアリールもしくはヘテロアリール基である。

【0035】

添字*i*は、好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、1または2、特に好ましくは1である。このタイプの化合物は、混合物中の液晶化合物に対する良好な配向および吸収の高い異方性で区別される。更に、このタイプの化合物は、良好な溶解性および高い消光係数を有する。

20

【0036】

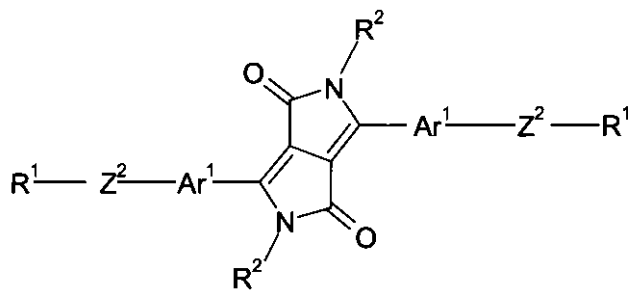
添字*i*は、更に好ましくは、それぞれの出現で同一に選択される。

【0037】

本発明による混合物中の式(I)の好ましい化合物は、式(I-1)～(I-2)の化合物から選択される。

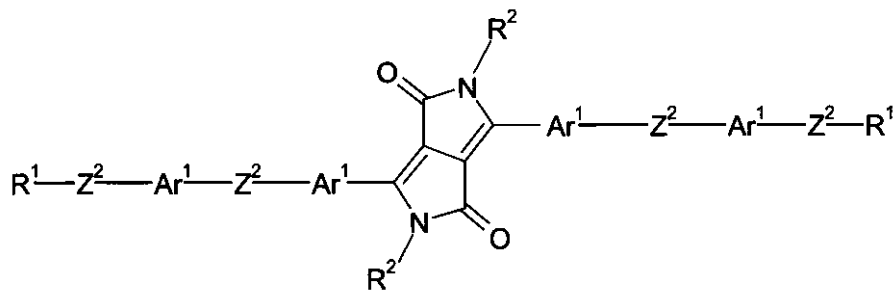
【0038】

【化 2】



10

式 (I-1)



20

式 (I-2)

式中、出現する基は上で定義される通りで、好ましくは、上に示す好ましい実施形態に対応する。

【0039】

式 (I-1) または (I-2) の化合物について、 R^2 は、特に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、1 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアルキル基から、非常に特に好ましくは 3 ~ 12 個の C 原子を有し、1 個以上の基 R^5 で置換されていてもよい分岐状のアルキル基から選択される。

30

【0040】

Ar^1 は、更に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールおよびキノリンから選択され、それぞれ 1 個以上の基 R^4 で置換されていてもよい。

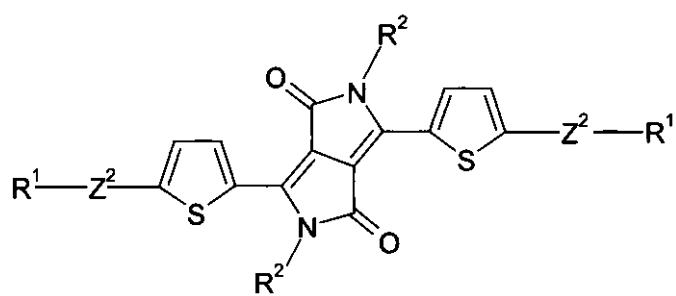
【0041】

式 (I-1) および (I-2) の好ましい化合物は、以下の式 (I-1-1) ~ (I-1-6) および (I-2-1) ~ (I-2-4) に一致する。

40

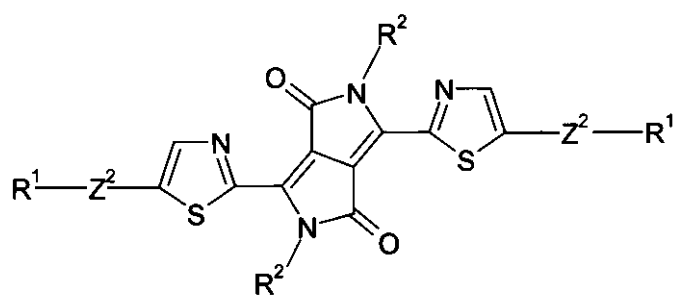
【0042】

【化 3】



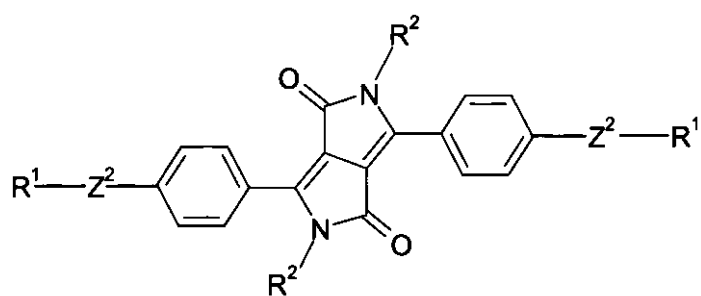
式 (I-1-1)

10



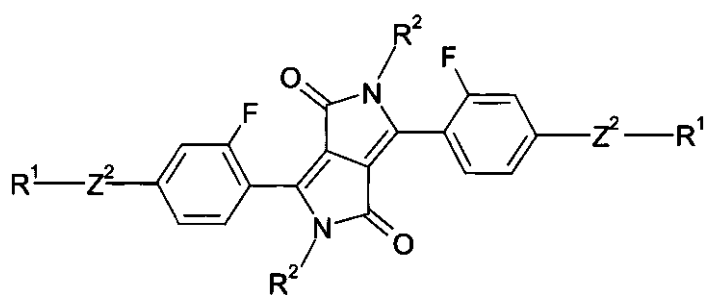
式 (I-1-2)

20



式 (I-1-3)

30

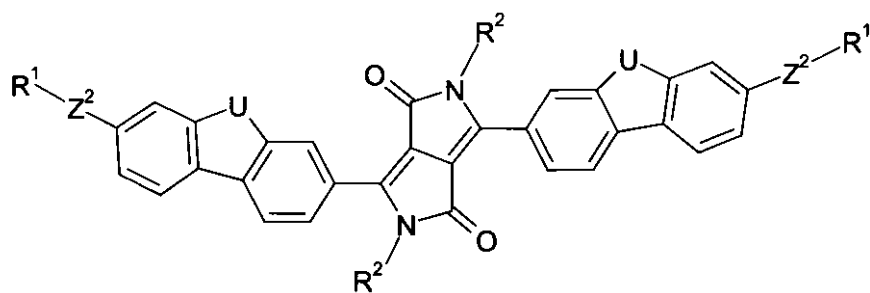


式 (I-1-4)

40

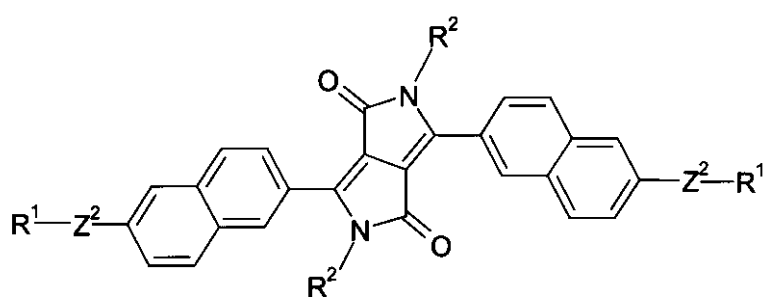
【 0 0 4 3 】

【化 4】



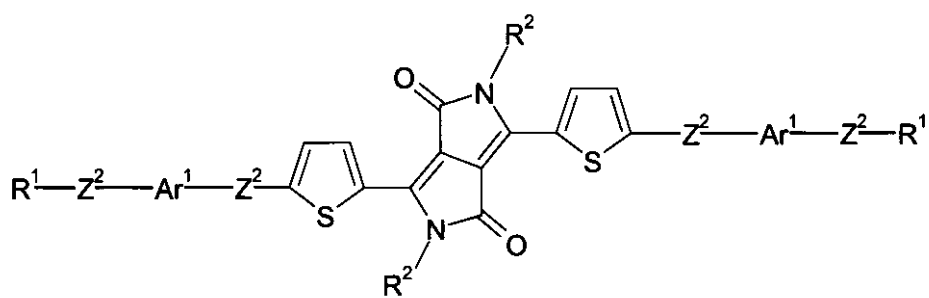
10

式 (I-1-5)



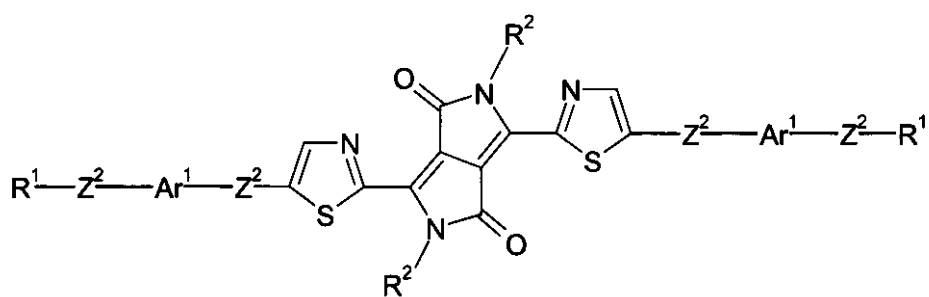
20

式 (I-1-6)



30

式 (I-2-1)



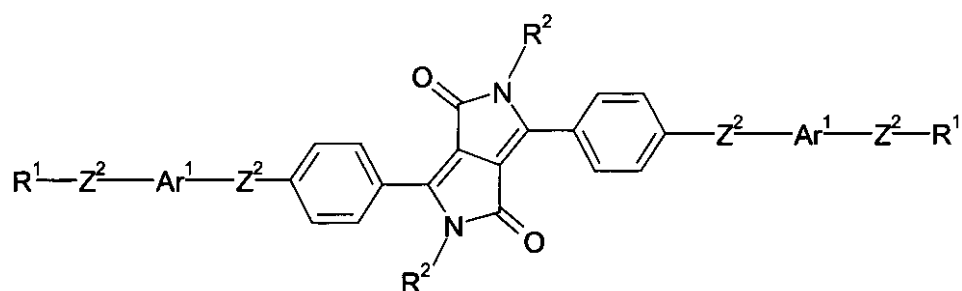
40

式 (I-2-2)

【 0 0 4 4 】

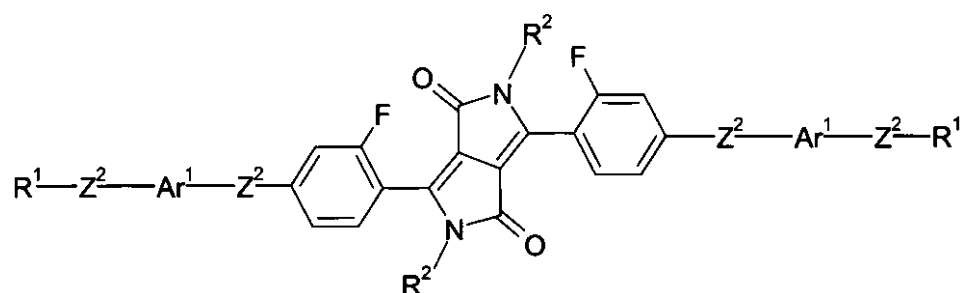
50

【化 5】



10

式 (I-2-3)



20

式 (I-2-4)

式中、出現する記号は上で定義される通りで、Uは、それぞれの出現で同一または異なって、C=OおよびC(R⁴)₂から選択され、このましくはC(R⁴)₂である。更に、出現する記号は、好ましくは、上に示すそれらの好ましい実施形態に対応する。

【0045】

30

式(I-1-1)~(I-1-6)および(I-2-1)~(I-2-4)について、R²は、特に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、1~12個のC原子を有し、1個以上の基R⁵で置換されていてもよいアルキル基から、非常に特に好ましくは3~12個のC原子を有し、1個以上の基R⁵で置換されていてもよい分岐状のアルキル基から選択される。

【0046】

前記化合物について、Ar¹は、更に好ましくは、それぞれの出現で同一または異なって、ベンゼン、フルオレン、ナフタレン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールおよびキノリンから選択され、それぞれ1個以上の基R⁴で置換されていてもよい。

40

【0047】

本願の目的のために、式(I)の化合物の好ましい実施形態は、一般に好ましくは、互いに組み合わせられる。

【0048】

上に定義される式(I-1-5)の化合物は新規化合物であり、それ自体、本願の対象である。式(I-1-5)の化合物について、以下が好ましい。

【0049】

Uは、C(R⁴)₂に等しい。

【0050】

50

Z^2 は、それぞれの出現で同一または異なって、単結合または O 、 S 、 $C(R^3)_2$ 、 $-C(R^3)_2O-$ 、 $-OC(R^3)_2-$ 、 $-CR^3=CR^3-$ および $-C\equiv C-$ から選択される基、特に好ましくは、単結合または $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ および $-C\equiv C-$ から選択される基、最も好ましくは、単結合である。

【0051】

R^1 は、それぞれの出現で同一または異なって、 F 、3～12個の C 原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよい直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基、3～12個の C 原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよい分岐状のアルキルもしくはアルコキシ基または6個の C 原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよい環状のアルキル基であり、ただし、アルキルおよびアルコキシ基中の1個以上の CH_2 基は、 $-O-$ または $-S-$ で置き換えられていてもよい。

10

【0052】

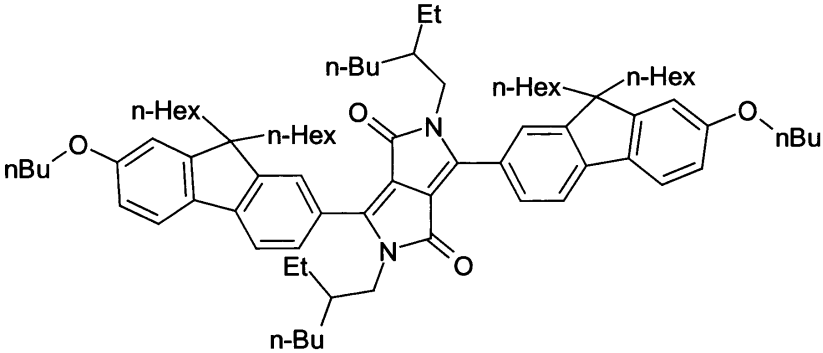
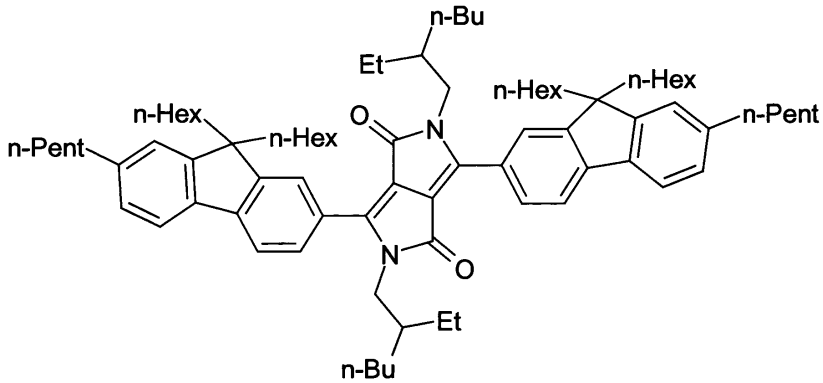
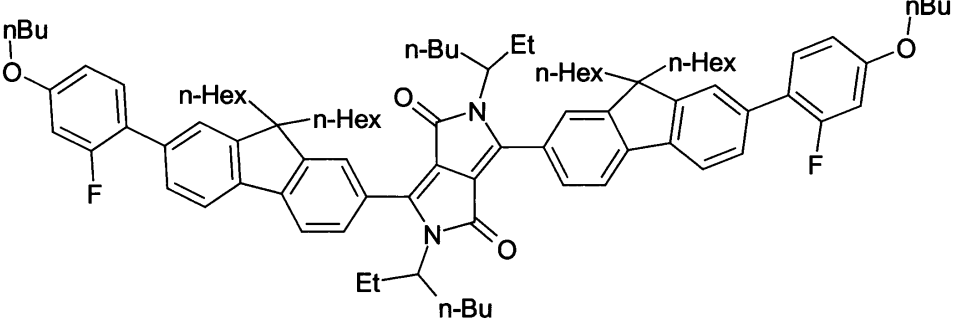
R^2 は、それぞれの出現で同一または異なって、1～12個の C 原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよいアルキル基、特に好ましくは、3～12個の C 原子を有し、1個以上の基 R^5 で置換されていてもよい分岐状のアルキル基である。

【0053】

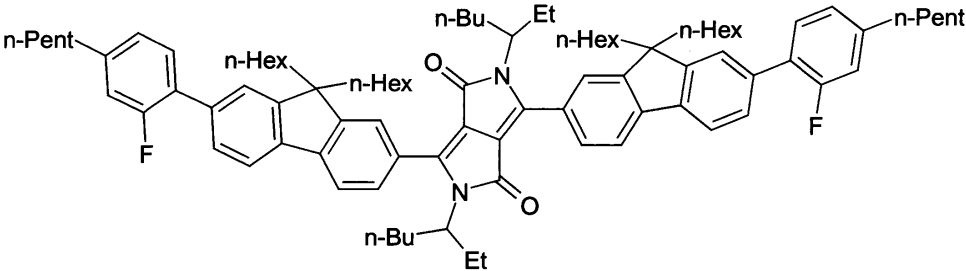
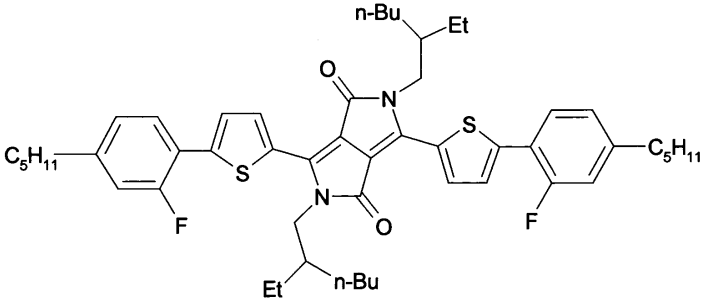
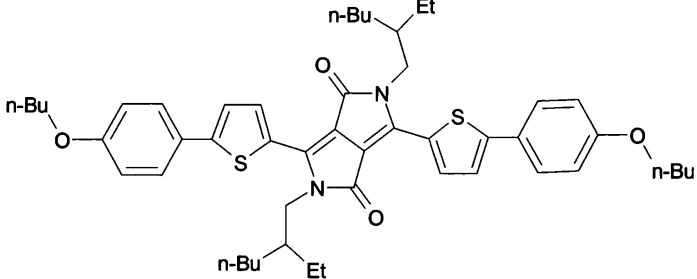
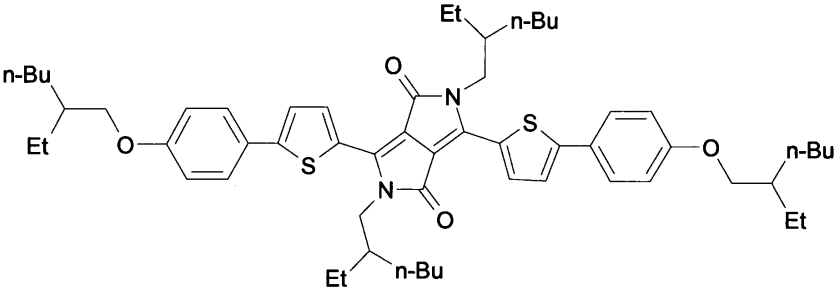
式(I)の化合物の例を、下に図示する。

【0054】

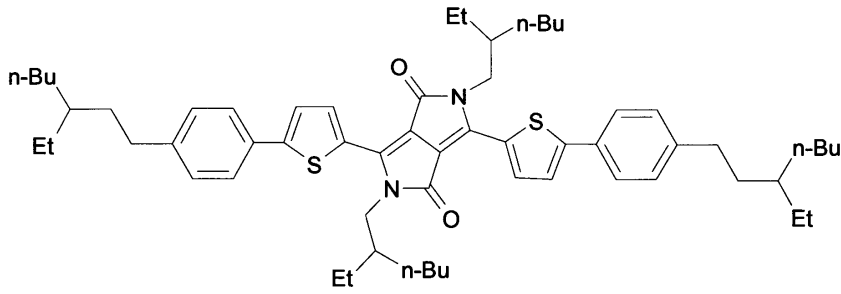
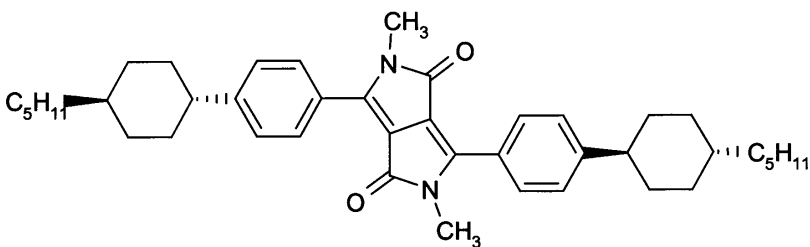
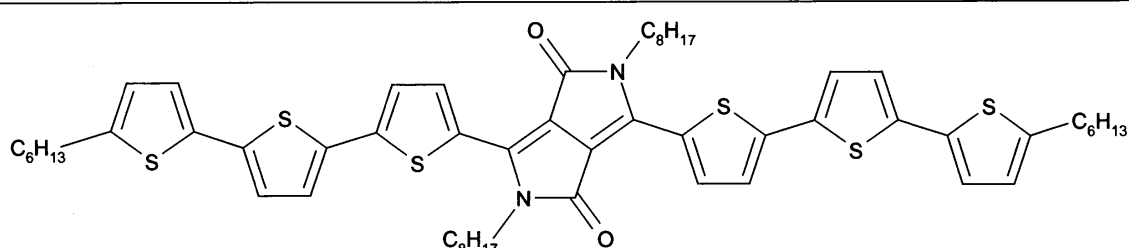
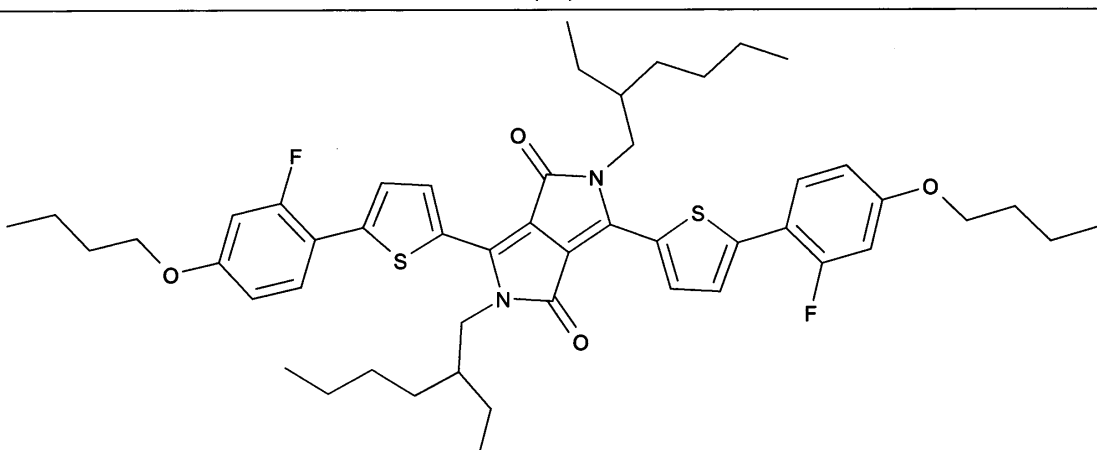
【表 1】

 Chemical structure (1) is a complex molecule featuring a central indole-2,3-dione core. It is substituted with multiple n-butyl (n-Bu) and ethyl (Et) groups, and contains several n-hexyl (n-Hex) side chains. The structure is symmetrical, with n-Bu and Et groups attached to the nitrogen atoms of the pyrrolidine rings, and n-Hex groups attached to the benzene rings.	10
(1)	
 Chemical structure (2) is a complex molecule featuring a central indole-2,3-dione core. It is substituted with multiple n-butyl (n-Bu) and ethyl (Et) groups, and contains several n-hexyl (n-Hex) and n-pentyl (n-Pent) side chains. The structure is symmetrical, with n-Bu and Et groups attached to the nitrogen atoms of the pyrrolidine rings, and n-Hex and n-Pent groups attached to the benzene rings.	20
(2)	
 Chemical structure (3) is a complex molecule featuring a central indole-2,3-dione core. It is substituted with multiple n-butyl (n-Bu) and ethyl (Et) groups, and contains several n-hexyl (n-Hex) side chains. The structure is symmetrical, with n-Bu and Et groups attached to the nitrogen atoms of the pyrrolidine rings, and n-Hex groups attached to the benzene rings.	30
(3)	

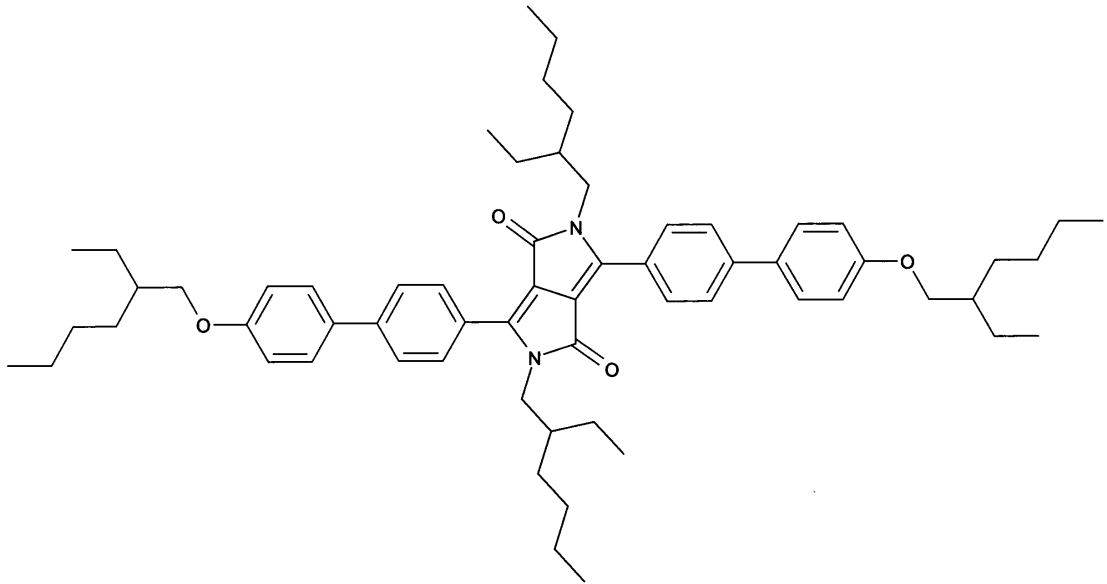
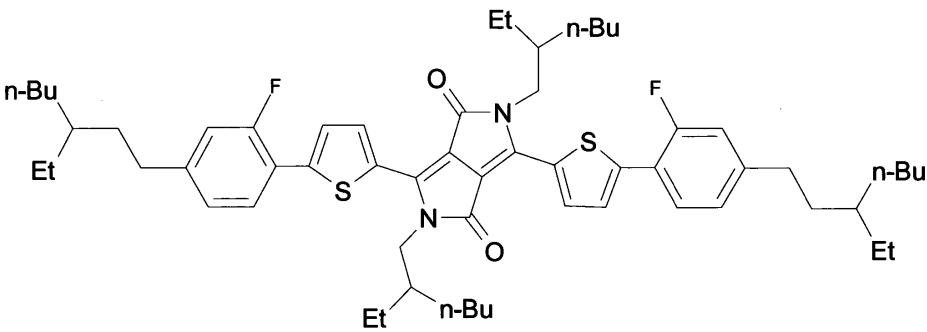
【表 2】

	10
(4)	
	20
(5)	
	30
(6)	
	40
(7)	

【表 3】

 (8)	10
 (9)	20
 (10)	30
 (11)	40

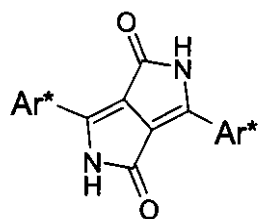
【表 4】

	10
(12)	20
	30
(13)	

式 (I) の化合物は当業者に既知の方法で調製でき、特に、式 (中間体 - I) の中間体を入手するために、欧州特許出願公開第 0 0 9 4 9 1 1 号公報 (特許文献 1) に記載される方法を使用できるであろう。

【 0 0 5 8 】

【化 6】



式 (Int-I)

式中、 Ar^* は、それぞれの出現で同一または異なって、5～30個の芳香環原子を有し、任意の所望の有機基で置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリール基である。

【0059】

第1工程において、式(中間体-I)の中間体を、更に、アミド窒素原子の官能化、例えばアルキル化反応する。更なる任意工程において、基 Ar^* を、好ましくは活性化、好ましくはハロゲン原子の導入、特に好ましくは例えば試薬NBSを使用して臭素化する。次いで、更なるアリールまたはヘテロアリール基を、金属触媒カップリング反応、好ましくは鈴木またはウルマン・カップリングを経て導入する。任意に、更なる官能化反応を続けてもよい。

10

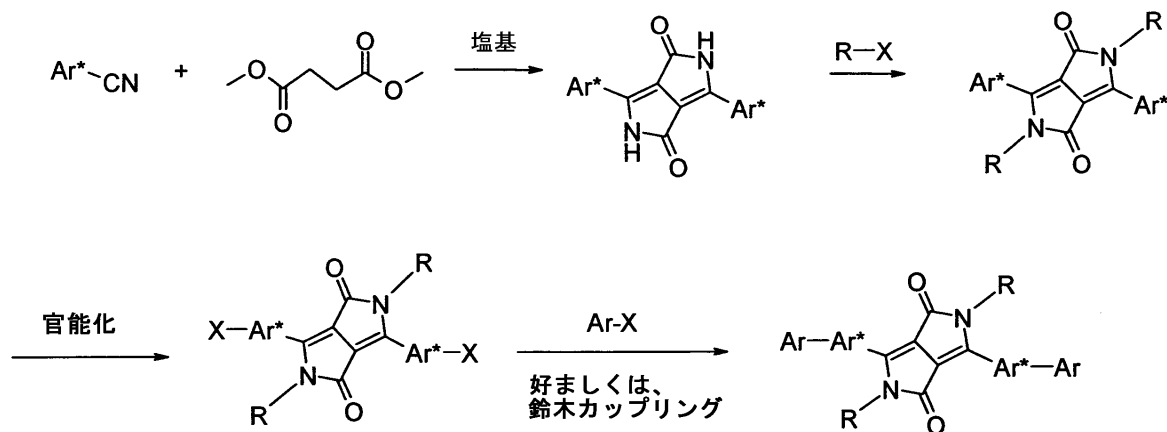
【0060】

上記一般の方法を、下のスキーム1に図示する。

【0061】

【化7】

スキーム1



20

Ar^*, Ar : 置換されていてもよいアリール基またはヘテロアリール基
 R : 任意の所望の有機基
 X : 反応性基、好ましくはハロゲン、特に好ましくは臭素

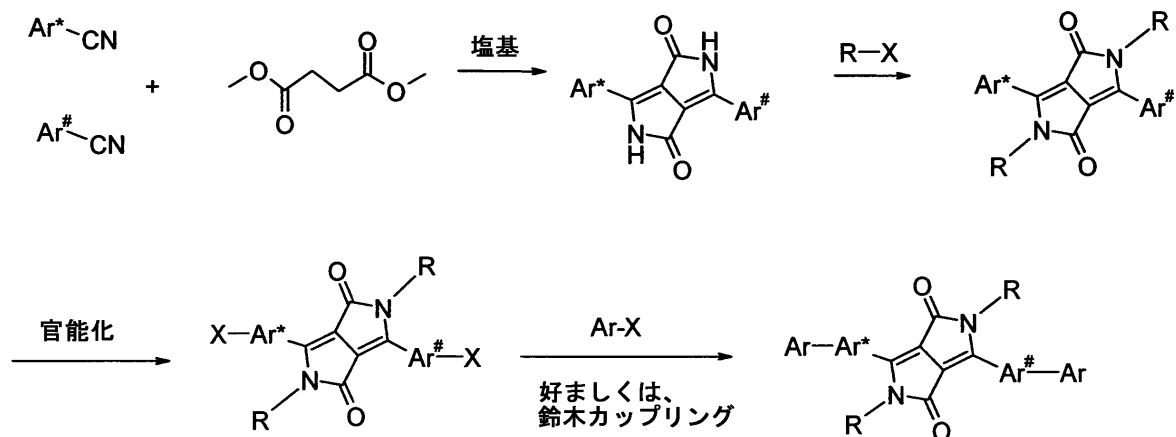
30

変法(スキーム2)では、第1工程で同じアリールシアン化物の2当量の代わりに、2種類の異なるアリールシアン化物の各1当量を用いる。これにより、式(I)の非対称化合物、即ち、2種類の異なるアリールまたはヘテロアリール基が中央のジケトピロロピロール単位に結合している化合物を得ることが可能となる。

【0062】

【化 8】

スキーム 2



Ar*, Ar#, Ar: 置換されていてもよいアリール基またはヘテロアリール基
 R 任意の所望の有機基
 X 反応性基、好ましくはハロゲン、特に好ましくは臭素

スキーム 1 の合成方法の更なる変法では、官能化および鈴木カップリング工程を省略する。この場合、最初にニトリルとして導入された基は、その通りに側鎖として化合物中に残存する。

【0063】

式 (I) の化合物は、好ましくは色素、特に好ましくは二色性色素である。本願の目的について、二色性色素とは、吸収特性が光の偏光方向に対する化合物の配向に依存する光吸収化合物を意味するものと解する。本発明による二色性色素化合物は典型的には細長い形状を有し、即ち、化合物が他の 2 つの空間方向よりも一方の空間方向（長軸）に著しく長い。

【0064】

式 (I) の化合物は、好ましくは、正の二色性色素、即ち、正の異方性度 R を有する色素である。異方性度 R は、特に好ましくは 0.4 より大きく、非常に特に好ましくは 0.6 より大きく、最も好ましくは 0.7 より大きい。R は当業者によく知られた方法で決定される。方法は、国際特許出願公開第 2014/090367 号公報に詳細に開示されている。

【0065】

吸収は、好ましくは、光の偏光方向が式 (I) の分子の最長方向に平行な時に最大に達し、光の偏光方向が式 (I) の分子の最長方向に垂直な時に最小に達する。

【0066】

式 (I) の化合物は、更に好ましくは、蛍光色素である。本明細書において、蛍光は、ある波長を有する光の吸収で化合物が電子励起状態に置かれ、ここで次いで、当該化合物が光の発光して基底状態へと変換されることを意味する。発光された光は、好ましくは、吸収した光よりも長い波長を有する。励起状態から基底状態への遷移は、更に好ましくは、スピン認容性であり、即ち、スピンの変化なしで起こる。蛍光化合物の励起状態の寿命は、更に好ましくは 10^{-5} 秒よりも短く、特に好ましくは 10^{-6} 秒よりも短く、非常に特に好ましくは 10^{-9} および 10^{-7} 秒の間である。

【0067】

本発明による混合物は、好ましくは、1 種類のみ、2 種類のみ、3 種類のみまたは 4 種

類のみ、特に好ましくは2種類または3種類の異なる式(I)の化合物を含む。

【0068】

式(I)の個々の化合物は、それぞれ好ましくは、本発明による混合物中に、0.01~10重量%、特に好ましくは0.05~7重量%、非常に特に好ましくは0.1~7重量%の割合で存在する。

【0069】

本発明による混合物は、液晶化合物から選択される少なくとも1種類の更なる化合物を含む。本発明による混合物は、好ましくは、3~25種類の異なる液晶化合物、好ましくは8~18種類、特に好ましくは12~16種類の異なる液晶化合物を含む。

【0070】

液晶化合物から選択される更なる化合物は、好ましくは、混合物の主成分を表す。これらを基に、更なる化合物は、特に好ましくは、混合物中に90~99.99重量%、特に好ましくは93~99.9重量%、非常に特に好ましくは95~99.8重量%の割合で存在する。

【0071】

式(I)の化合物は、好ましくは、本発明による混合物中に溶液中で存在する。溶液は、好ましくは、液晶化合物の配向による配向に影響される。

【0072】

本発明による混合物は、好ましくは、液晶材料である。本発明による混合物は、更に好ましくは、サーモトロピック液晶材料である。本発明による混合物は、好ましくは、リオトロピック液晶材料でない。本発明による混合物は、好ましくは、70~170、好ましくは90~160、特に好ましくは95~150、非常に特に好ましくは105~140の温度範囲において、透明点、特に好ましくはネマチック液晶状態から等方状態への相転移を有する。

【0073】

更に、本発明による混合物の誘電異方性は、好ましくは3より大きく、特に好ましくは7より大きい。

【0074】

しかしながら、また、本発明による混合物の誘電異方性は負でもよい。この場合、誘電異方性は、好ましくは、-0.5~-1.0、特に好ましくは-1~-8、非常に特に好ましくは-2~-8の値を有する。

【0075】

本発明による混合物は、更に好ましくは、0.01~0.3、特に好ましくは0.04~0.27の光学異方性(Δn)を有する。

【0076】

本発明による混合物の構成成分として使用できる液晶化合物は、当業者の一般的な技術的知識により所望に選択できる。

【0077】

本発明による混合物は、好ましくは液晶化合物として、ニトリル基を含有する1種類以上の化合物を含む。更に、本発明による混合物は、好ましくは液晶化合物として、1,4-フェニレンおよび1,4-シクロヘキシレンを基礎とする構造要素を含有する少なくとも1種類の化合物を含むことが好ましい。本発明による混合物は、特に好ましくは液晶化合物として、1,4-フェニレンおよび1,4-シクロヘキシレンを基礎とする2個、3個または4個、特に好ましくは3個または4個の構造要素を含有する少なくとも1種類の化合物を含むことが特に好ましい。

【0078】

本発明による混合物は、更に好ましくは、1種類以上のキラルドーパントを含む。キラルドーパントは、好ましくは、0.01~3重量%、特に好ましくは0.05~1重量%の総濃度で、本発明による混合物中で使用する。また、デバイス中の混合物を使用する際に高い値のツイストを得るために、キラルドーパントの総濃度を、3重量%より高く、好

10

20

30

40

50

ましくは最大 10 重量%までで選択してよい。

【0079】

代替で同様に好ましい実施態様によれば、本発明による混合物にはキラルドーパントを含まない。

【0080】

本発明による混合物は、更に好ましくは、1種類以上の安定剤を含む。安定剤の総濃度は、好ましくは混合物の0.00001および10重量%の間、特に好ましくは0.0001および1重量%の間である。

【0081】

少なくとも1種類の式(I)の化合物および液晶化合物から選択される少なくとも1種類の化合物に加え、本発明による混合物は、好ましくは、式(I)と異なる構造を有する1種類以上の色素化合物を含む。本発明による混合物は、特に好ましくは、式(I)と異なる構造を有する1種類、2種類、3種類または4種類の色素化合物、非常に特に好ましくは、式(I)と異なる構造を有する2種類または3種類の色素化合物を含む。これらの色素化合物は、好ましくは、二色性色素化合物である。これらの色素化合物は、更に好ましくは、蛍光色素化合物である。

10

【0082】

二色性特性に関しては、式(I)の化合物に記載した好ましい特性は、また、式(I)と異なる構造を有する任意の更なる色素化合物にも好ましい。

【0083】

20

本発明による混合物の色素化合物の吸収スペクトルは、好ましくは、黒色の印象が眼に生じるように、互いに補完する。本発明による混合物の色素化合物、好ましくは、可視スペクトルの大部分をカバーする。眼に黒色または灰色に見える色素化合物の混合物を調製できる正確な方法は当業者に既知であり、例えば、Manfred Richter 著、Einfuehrung in die Farbmatrik (比色分析入門)、第2版、1981年刊、ISBN 3-11-008209-8、Verlag Walter de Gruyter & Co社に記載されている。

【0084】

色素化合物の混合物の色位置の調整は、測色の分野で記載されている。これのために、ランベルト-ベール則を考慮して個々の色素のスペクトルを計算し、全体のスペクトルを与え、測色の取決に従い、統合照明、例えば日中光にはD65光源下での対応する色位置および輝度値に変換する。白色点の位置は、それぞれの光源、例えばD65で固定し、表中で見積もる(上記の例)。種々の化合物の比率を変えるで、参照色差の位置を設定できる。

30

【0085】

本発明による混合物中の全ての色素化合物の割合は、式(I)の少なくとも1種類の化合物を含めて、好ましくは、総和で0.01~10重量%、特に好ましくは0.1~7重量%、非常に特に好ましくは0.2~5重量%である。

【0086】

式(I)と異なる構造を有する色素化合物は、好ましくは、B. Bahadur 著、Liquid Crystals - Applications and Uses、第3巻、1992年刊、World Scientific Publishing社、第11.2.1節に示される色素類、特に好ましくは本明細書に存在する表で与えられる明示的化合物から選択される。

40

【0087】

式(I)と異なる構造を有する色素化合物は、好ましくは、アゾ化合物類、アントラキノン類、メチン化合物類、アゾメチン化合物類、メロシアン化合物類、ナフトキノン類、テトラジン類、ペリレン類、テリレン類、クアテリレン類、高級リレン類、ベンゾチアジアゾール類およびピロメテン類から選択される。これらの中でも、ペリレン類、テリレン類、ベンゾチアジアゾール類およびアゾ色素が特に好ましい。

50

【0088】

前記色素は、当業者に既知で文献に何度も記載されてきた二色性色素の分類に属する。よって、アントラキノン類色素は、例えば、欧州特許第34832号、欧州特許第44893号、欧州特許第48583号、欧州特許第54217号、欧州特許第56492号、欧州特許第59036号、英国特許第2065158号、英国特許第2065695号、英国特許第2081736号、英国特許第2082196号、英国特許第2094822号、英国特許第2094825、特開昭55-123673号公報、ドイツ国特許第3017877号、ドイツ国特許第3040102号、ドイツ国特許第3115147号、ドイツ国特許第3115762号、ドイツ国特許第3150803およびドイツ国特許第3201120号に記載されており、ナフトキノ類色素は、例えば、ドイツ国特許第3126108号およびドイツ国特許第3202761号に、アゾ色素類は、欧州特許第43904号、ドイツ国特許第3123519号、国際特許出願公開第82/2054号公報、英国特許第2079770号、特開昭56-57850号公報、特開昭56-104984号公報、米国特許第4308161号、米国特許第4308162号、米国特許第4340973号、T. Uchida、C. Shishido、H. SekiおよびM. Wada著：Mol. Cryst. Lig. Cryst. 第39巻、第39～52頁（1977年）およびH. Seki、C. Shishido、S. YasuiおよびT. Uchida著：Jpn. J. Appl. Phys. 第21巻、第191～192頁（1982年）に、ならびに、リレン類は、欧州特許第2166040号、米国特許出願公開第2011/0042651号公報、欧州特許第68427号、欧州特許第47027号、欧州特許第60895号、ドイツ国特許第3110960号および欧州特許第698649に記載されている。

10

20

【0089】

本発明は、更に、上に定義される通りの式(I)の少なくとも1種類の化合物と、液晶化合物から選択される更なる少なくとも1種類の化合物とを含む混合物を、空間への光の進入を制御するためのデバイス中で使用することに関する。

【0090】

本発明は、更に、空間への光の進入を制御するため、本発明による混合物を含むデバイスに関する。

【0091】

本発明による混合物は、好ましくは、デバイス内の層に存在する。この層は、好ましくはスイッチ性であり、即ち、スイッチ層を表す。

30

【0092】

好ましい実施形態において、本発明によるデバイスのスイッチ層は1種類以上のクエンチャー化合物を含む。これは、本発明によるデバイスがスイッチ層に1種類以上の蛍光色素を含む場合、特に好ましい。

【0093】

クエンチャー化合物は、蛍光をクエンチする化合物である。クエンチャー化合物は、スイッチ層中の、例えば、蛍光色素などの隣接する分子の電子励起エネルギーを吸収でき、進行中の電子励起状態への遷移を経ることができる。よって、クエンチされた蛍光色素は電子基底状態に変換され、よって、蛍光を発しないようにされ、引き続く反応を経ないようにされる。クエンチャー化合物自体は、非放射性的の不活性化を介するか発光して基底状態に戻り、再び更なるクエンチが可能となる。

40

【0094】

クエンチャー化合物は、本発明によるデバイスのスイッチ層において様々な機能を有してよい。第一に、クエンチャー化合物は電子励起エネルギーを非活性化することで、色素系の寿命の延長に寄与できる。第二に、クエンチャー化合物は、審美的に望ましくないことがある追加の着色効果、例えば、スイッチ層における蛍光色素から発せられる内部空間での着色放射を取り除く。

【0095】

50

効果的なクエンチを達成するために、クエンチャー化合物を、それぞれの色素系、特に、色素の組み合わせにおいて最も長い波長で吸収のある色素に適合させなければならない。これを行う方法は、当業者に既知である。

【0096】

好ましいクエンチャー化合物は、例えば、Joseph R. Lakowicz、Principles of Fluorescence Spectroscopy、第3版、2010年、ISBN 10:0-387-31278-1、Verlag Springer Science社およびBusiness Media社、第279頁、表8.1に記載されている。更なる分子類は、例えば、Dark QuencherまたはBlack Hole Quencherをキーワードとして、当業者によく知られている。アゾ色素およびアミノアントラキノンが例である。また、本発明によるデバイスのスイッチ層で使用するクエンチャー化合物は非蛍光色素でもよく、NIRにおいてのみ蛍光を発する色素でもよい。

10

【0097】

本発明によるスイッチ層の好ましい実施形態において、スペクトルの可視部分での蛍光が抑制されるように、本発明のクエンチャー化合物は任意に選択される。

【0098】

本発明によるデバイスは、好ましくは、太陽が発する光の形態での光が環境から空間へ進入するのを制御するのに適する。本明細書において、制御される光の進入は、環境（外の空間）から空間に向かってである。本明細書において、空間は環境から実質的に密閉されている任意の所望の空間、例えば、建物、車両または容器でよい。特に、空間が環境と空気の交換が制限されているのみで、光エネルギーの形態で外からのエネルギーの進入が起こり得る光透過境界面を有する場合、一般に、デバイスは任意の所望の空間に使用できる。特に、光が透過する領域、例えば、窓の領域を介して強い日射に曝される空間にデバイスを使用することに関する。

20

【0099】

従って、本発明は、更に、空間への光の進入を制御するために、本発明によるデバイスを使用することに関する。

【0100】

代わりの使用においては、目への光の入射を制御するために、例えば、保護ゴーグル、バイザーまたはサングラスにおいてデバイスを用い、一方のスイッチ状態で目への光の入射を低く維持し、他方のスイッチ状態で光の入射を更に少ない程度に減少させる。

30

【0101】

本発明によるデバイスは、好ましくは、比較的大きな二次元構造の開口部に配置され、二次元構造自体は光を僅かに進入させるのみか全く進入させず、開口部が相対的により多くの光を透過する。二次元構造は、好ましくは、壁または外からの空間の区切りである。更に好ましくは、本発明によるデバイスが配置されている二次元構造において、二次元構造は開口部の大きさと少なくとも等しい大きさ、特に好ましくは少なくとも2倍の領域を覆う。

40

【0102】

デバイスは、好ましくは、少なくとも 0.05 m^2 、好ましくは少なくとも 0.1 m^2 、特に好ましくは少なくとも 0.5 m^2 および非常に特に好ましくは少なくとも 0.8 m^2 の領域を有することを特徴とする。

【0103】

デバイスは、代表的にはスイッチ性のデバイスである。本明細書において、デバイスのスイッチとはデバイスの光透過における変化を意味する。本発明によるデバイスは、好ましくは、電氣的にスイッチ性である。

【0104】

デバイスが電氣的にスイッチ性の場合、デバイスは、好ましくは、本発明による混合物を含むスイッチ層の両側に設置される2個以上の電極を含む。電極は、好ましくは、IT

50

O、または薄い、好ましくは透明な金属および／もしくは金属酸化物層、例えば銀もしくはF T O（フッ素をドープした酸化スズ）またはこの使用のために当業者に既知な代替の物質から成る。電極は、好ましくは電氣的接続を備えている。電圧は、好ましくは、電池、充電式電池または外部の電力供給によって提供される。

【0105】

電氣的にスイッチする場合、電圧の印加による本発明による混合物の分子の配向を通してスイッチの動作が起こる。

【0106】

好ましい実施形態において、デバイスは、高吸収の状態、即ち、電圧なしで出現する低い光透過性を有する状態から、より低吸収の状態、即ち、電圧を印加することでより高い光透過性を有する状態にスイッチする。デバイス内の層中の本発明による混合物は、好ましくは、両方の状態でネマチックである。電圧を印加していない状態は、好ましくは、混合物の分子および、よって式(I)の化合物の分子がスイッチ層面に平行に配向することを特徴とする。これは、好ましくは、対応して選択された配向層で達成される。電圧下の状態は、好ましくは、混合物の分子および、よって式(I)の化合物の分子がスイッチ層面に対して垂直であることを特徴とする。

10

【0107】

上述の実施形態に代わる実施形態において、デバイスは、低吸収の状態、即ち、電圧なしで出現する高い光透過性を有する状態から、より高吸収の状態、即ち、電圧を印加することでより低い光透過性を有する状態にスイッチする。液晶媒体は、好ましくは、両方の状態でネマチックである。電圧を印加していない状態は、好ましくは、混合物の分子および、よって式(I)の化合物の分子がスイッチ層面に垂直に配向することを特徴とする。これは、好ましくは、対応して選択された配向層で達成される。電圧下の状態は、好ましくは、混合物の分子および、よって式(I)の化合物の分子がスイッチ層面に対して平行であることを特徴とする。

20

【0108】

本発明の好ましい実施形態によれば、デバイスは、外部からの電力供給なしで、デバイスに接続されており、太陽電池または光および／もしくは熱エネルギーを電気エネルギーに変換するための他のデバイスによって必要なエネルギーを供給して動作できる。太陽電池によるエネルギーは、直接的または間接的に、即ち電池もしくは充電電池またはそれらの間に接続されるエネルギー貯蔵のための他のユニットを介して供給される。太陽電池は、好ましくは例えば国際特許出願公開第2009/141295号公報で開示されるように、デバイスの外側に施されるか、デバイスの内部素子である。本明細書において、散光の場合に特に効率的な太陽電池および透明太陽電池の使用が好ましい。

30

【0109】

本発明によるデバイスは、好ましくは、以下の層順序を有し、更なる層が追加して存在してもよい。下に示す層は、好ましくは、デバイス中で互いに直接隣接する：

- ・基板層、好ましくはガラスまたはポリマーを含む
- ・導電性層、好ましくはITOを含む
- ・配向層
- ・本発明による混合物を含むスイッチ層
- ・配向層
- ・導電性層、好ましくはITOを含む
- ・基板層、好ましくはガラスまたはポリマーを含む。

40

【0110】

個々の層の好ましい実施形態を、下に記載する。

【0111】

本発明によるデバイスは、好ましくは、1層以上、特に好ましくは2層の配向層を含む。配向層は、好ましくは、本発明による混合物を含む層の両側に直接隣接している。

【0112】

50

本発明によるデバイスで使用する配向膜は、この目的のために当業者に既知の任意の層でよい。ポリイミド層、特に好ましくはラビングされたポリイミドを含む層が好ましい。分子が配向層に対して平面（面配向）の場合、当業者に既知の特定の様式でラビングしたポリイミドによって、ラビングの方向に液晶媒体の分子が配向する結果となる。本明細書においては、液晶媒体の分子が配向層上で完全に平面となっているのではなく、代わりに、僅かにチルト角を有することが好ましい。配向層の表面に対して液晶媒体の分子の垂直配向（ホメオトロピック配向）を達成するには、特定の様式で処理したポリイミド（非常に高いプレチルト角用のポリイミド）が配向層用の材料として、好ましく用いられる。更に、液晶媒体の化合物の配向軸に沿う配向を達成するために、偏光に曝露処理して得られるポリマーを配向層として使用できる（光配向）。

10

【0113】

更に好ましくは、本発明によるデバイス中の本発明による混合物を含む層は、2層の基板層の間に配置されるか、基板層に囲まれる。基板層は、例えば、ガラスまたはポリマーから、好ましくは、光透過ポリマーから成り得る。

【0114】

デバイスは、好ましくは、ポリマー系偏光板を含まず、特に好ましくは固形材料相の偏光板を含まず、非常に特に好ましくは偏光板を一切含まないことを特徴とする。

【0115】

しかしながら代わりの実施形態によれば、デバイスは、1枚以上の偏光板を含んでもよい。この場合、偏光板は、好ましくは、直線偏光板である。

20

【0116】

1枚のみの偏光板が存在する場合、その吸収方向は、好ましくは、偏光板が配置されるスイッチ層側において、本発明によるデバイスの液晶媒体の分子の配向軸に対して垂直である。

【0117】

本発明によるデバイスにおいて、吸収偏光板およびまた反射偏光板の両方を用いることができる。光学的フィルムの形態の偏光板を使用することが好ましい。本発明によるデバイスで使用する反射偏光板の例は、DRPF（拡散反射偏光板フィルム（diffusive reflective polariser film）3M社）、DBEF（二重明度増強フィルム（dual brightness enhanced film）3M社）、DBR（層化ポリマー分散ブラッグ反射板（layered-polymer distributed Bragg reflectors）米国特許第7,038,745号および米国特許第6,099,758号に記載される）およびAPFフィルム（進化型偏光膜（advanced polariser film）3M社、Technical Digest SID 2006年45.1頁、米国特許出願公開第2011/0043732号公報および米国特許第7023602号を参照）である。更に、赤外光またはVIS光を反射しワイヤグリッドを基礎とする偏光板（WGP、ワイヤグリッド偏光板（wire-grid polarisers））を用いることが可能である。本発明によるデバイスにおいて用いることができる吸収偏光板の例は、ITOS社XP38偏光フィルムおよび日東電工社GU-1220DUN偏向フィルムである。本発明により用いることができる円偏光板の例は、APNCP37-035-STD偏光板（American Polarizers社）である。更なる例は、CP42偏光板（ITOS社）である。

30

40

【0118】

本発明によるデバイスは、更に好ましくは、好ましくは国際特許出願公開第2009/141295号公報に記載される通りで、太陽電池または光および/もしくは熱エネルギーを電気エネルギーに変換するための他のデバイスに光を導く導光波システムを含む。導光波システムは、デバイスに衝突する光を収集し濃縮する。導光波システムは、好ましくは、液晶媒体を含むスイッチ層中の蛍光性二色性化合物により発せられる光を収集し濃縮する。導光波システムは、収集された光が濃縮された形態で変換デバイスに衝突するよう

50

に、光エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイス、好ましくは太陽電池に接続される。本発明の好ましい実施形態において、光エネルギーを電気エネルギーに変換するためのデバイスはデバイスの端部に搭載され、デバイスに組み込まれ、本発明によるデバイスの電氣的スイッチ手段に電氣的に接続されている。

【0119】

好ましい実施形態において、本発明によるデバイスは、窓、特に好ましくはガラス表面の少なくとも一部分を含む窓、非常に特に好ましくは多重絶縁ガラスを含む窓の構成要素である。

【0120】

本明細書において、窓は、特に、建物において枠およびこの枠に囲まれた少なくとも1枚の窓ガラスを含む構造を意味する。窓は、好ましくは、断熱枠および2枚以上の窓ガラスを含む（多重絶縁ガラス）。

【0121】

好ましい実施形態によれば、本発明によるデバイスは、窓のガラス表面に直接、特に好ましくは、多重絶縁ガラスの2枚の窓ガラスの間の内部空間内に設ける。

【0122】

本発明は、更に、本発明によるデバイスを含むし、好ましくは上記好ましい特徴を有する窓に関する。

【実施例】

【0123】

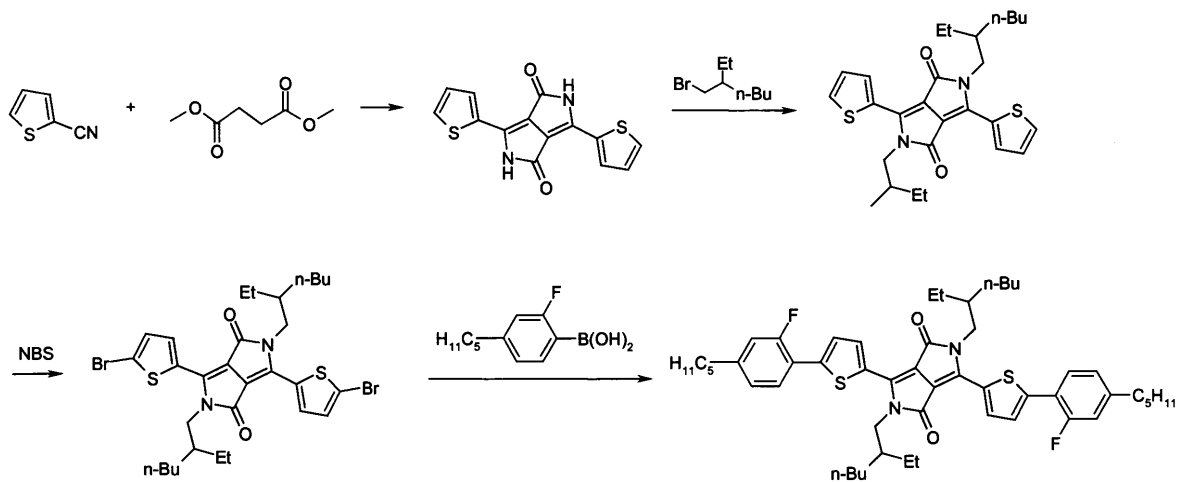
A) 式(I)の化合物の合成

A-1) 化合物F1:

以下のスキームに示す通り、化合物F-1を調製する。

【0124】

【化9】



本明細書においては、最初の3つの合成工程を、S. P. Mishraら、Synthetic Metals、2010年、第2422～2429頁に示される通り行う。

【0125】

最後の合成工程においては、2.0 g (2.93 mmol) のジケトピロロピロール前駆体および1.29 g (6.15 mmol) のボロン酸および2.84 g の Na_2CO_3 を、トルエン/水混合物中に溶解する。溶液をArでフラッシュし、次いで、50℃まで加熱する。次いで、26.8 mg (0.03 mmol) の $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ および35.7 mg (0.12 mmol) のトリス(オルト-トリル)ホスフィンを一度に加え、溶液を還流下90℃まで加熱する。1時間の反応時間後、セライト545に通して混合物を

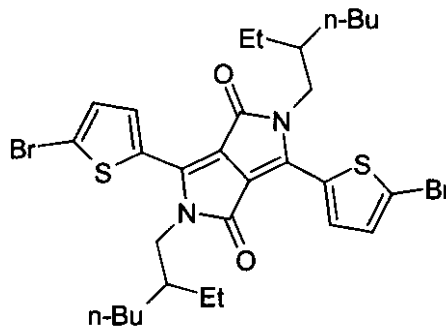
濾過にかける。溶液を水洗する。溶媒を除去後、暗緑色の固体として粗生成物を得る。これをトルエンより再結晶し、99.9% (HPLC) の純度および69%の収率で生成物を与える。

【0126】

A - 2) 出発材料より類似して、下に示す代替りのボロン酸誘導体と反応させ、以下の化合物を調製する。

【0127】

【化10】



10

【0128】

【表5】

20

名前	出発材料	収率	純度
F2		43%	99.7% (HPLC)
F3		51%	98.1% (HPLC)
F3B		未決定	未決定

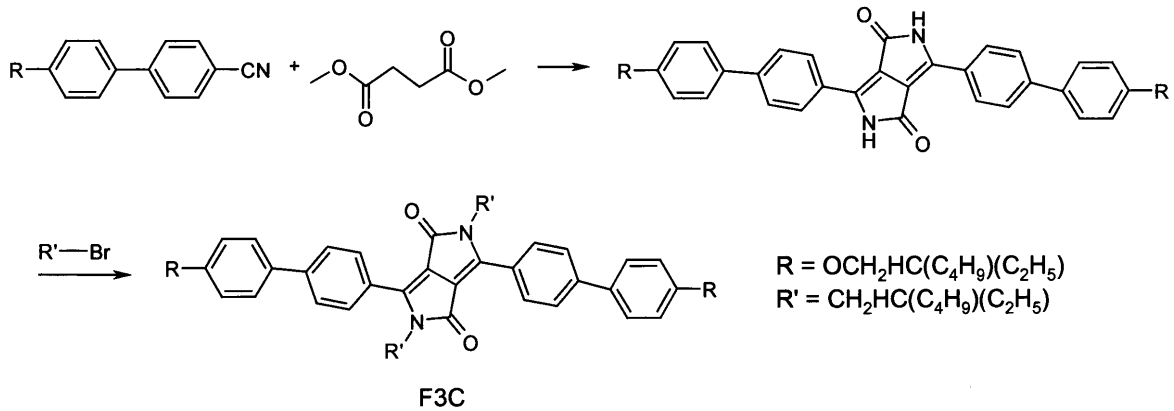
30

A - 3) 以下の合成経路によりF1の合成 (S. P. Mishraら、Synthetic Metals、2010年、第2422~2429頁参照) に類似して、化合物F3Cを調製する。

【0129】

40

【化 1 1】

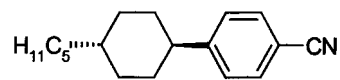


10

A - 4) ニトリル成分として下の化合物

【 0 1 3 0 】

【化 1 2】

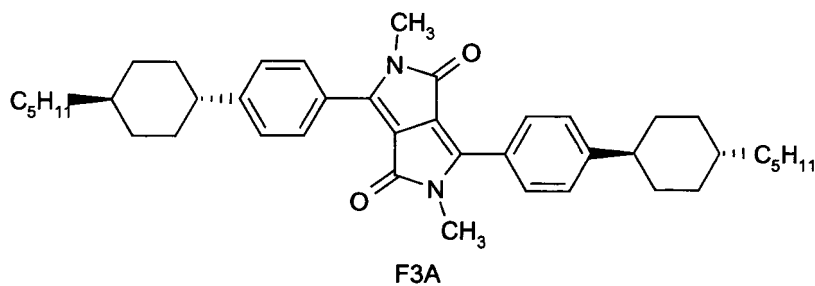


20

および最終工程でアルキレート化試薬としてジメチルサルフェートを使用し、類似の合成経路で化合物 F 3 A を調製する。

【 0 1 3 1 】

【化 1 3】



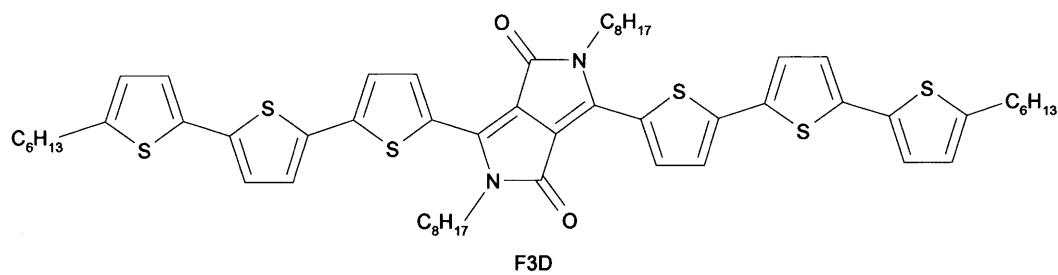
30

A - 5) 式 (I) 更なる化合物として、以下の化合物 F 3 D が、例えば、商業的 (アルドリッチ社) に入手可能である。

【 0 1 3 2 】

40

【化 1 4】



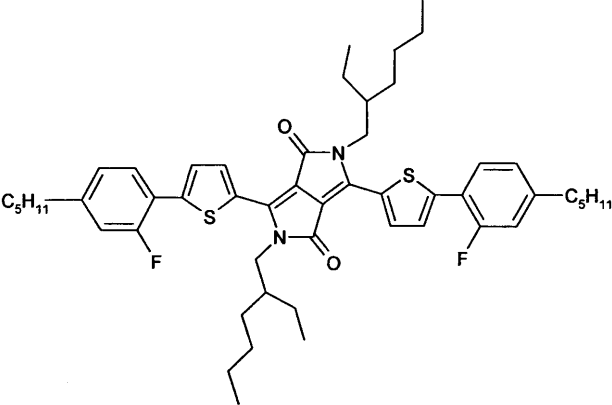
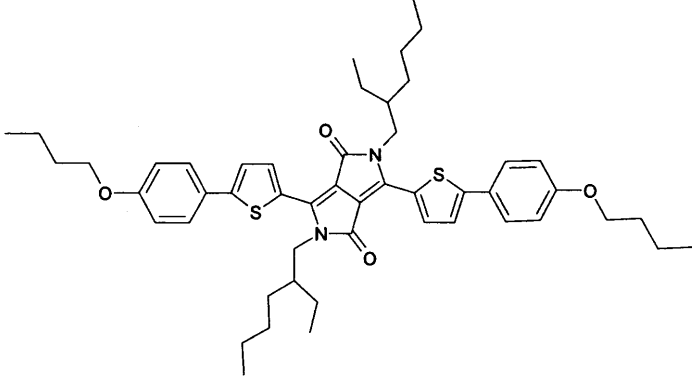
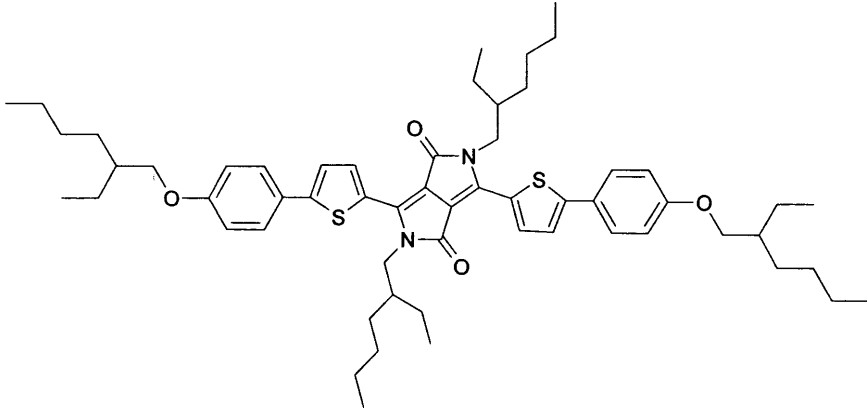
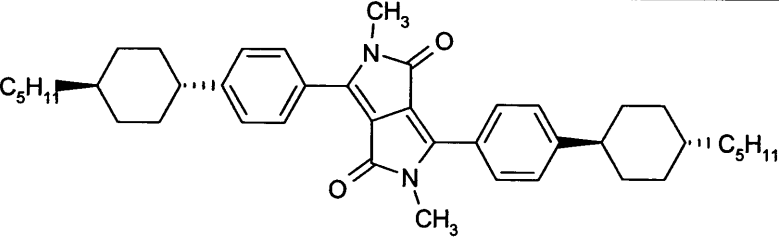
10

B) 式 (I) の化合物を含む混合物およびそれらの特性

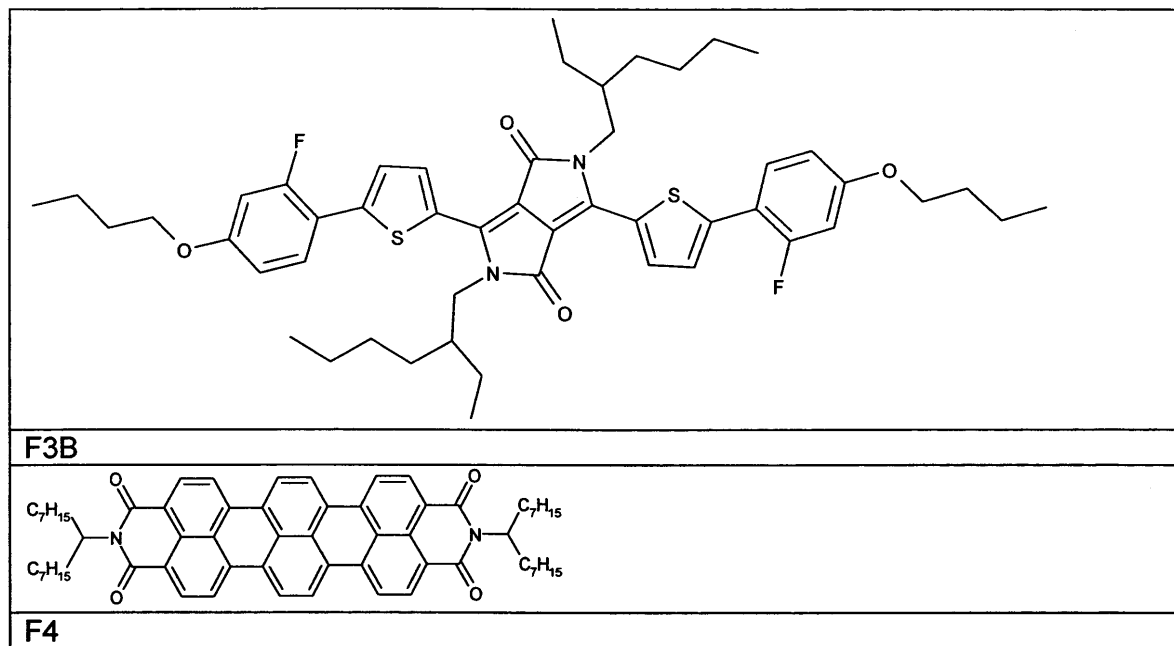
B - 1) ホスト混合物 H 1 (組成は表 2 参照。) 中における、本発明による化合物 F 1、F 2、F 3、F 3 A および F 3 B ならびに比較として化合物 F 4 (構造は表 1 参照。) のそれぞれの溶液を調製した。

【 0 1 3 3】

【表 6】

表 1	
	10
F1	
	20
F2	
	30
F3	
	40
F3A	

【表 7】



【 0 1 3 5 】

【表 8】

表 2		
組成	H1	
	化合物	%
	CPG-3-F	5
	CPG-5-F	5
	CPU-3-F	15
	CPU-5-F	15
	CP-3-N	16
	CP-5-N	16
	CCGU-3-F	7
	CGPC-3-3	4
	CGPC-5-3	4
	CGPC-5-5	4
	CCZPC-3-3	3
	CCZPC-3-4	3
	CCZPC-3-5	3

色素 F 1、F 2、F 3、F 3 A、F 3 B または F 4 の混合物を、それらの吸収極大、そ

これらの吸収異方性度 R、それらの蛍光強度、それらの光安定性およびそれらの高温および低温における溶液の安定性に関して、それぞれ特性解析する。

【 0 1 3 6 】

R の定義については、方法が当業者によく知られている。それは、国際出願公開第 2 0 1 4 / 0 9 0 3 6 7 号公報に詳細に記載されている。より良い比較のために、25 μm のセル厚みを有する混合物を含有する TN セルにおいて、35 % 透過の暗状態を有する色素の濃度 c^* において、蛍光強度（任意単位）を決定する。

光安定性（退色）は、連続暴露で決定する。溶液の安定性は、分光学的に検出可能な沈殿が生じるまで示された濃度の色素の溶液を保存して決定する。

【 0 1 3 7 】

【表 9】

10

表 3							
混合物中の色素	吸収極大 (nm)	等方消光係数 ϵ_{iso}	異方性 R	c^* での蛍光 (a.u.)	退色 (週)	溶液安定性 +20°C (以下の濃度で週)	溶液安定性 -20°C (以下の濃度で週)
H1中F1	617	810	0.78	2485	>29 (98%)	12週 2.6%	12週 1.5%
H1中F2	623	877	0.78	2802	17 (80%)	未決定	未決定
H1中F3	624	770	0.74	2983	10 (80%)	12週 1.4%	12週 0.8%
H1中F3A	506	628	0.41	未決定	未決定	未決定	未決定
H1中F3B	620	870	0.79	未決定	未決定	未決定	未決定
H1中F4 (比較)	657	832	0.76	2360	26 (98%)	8週 0.4%	8週 1.3%

20

30

B - 2) 本発明による更なる混合物を調製した。これらは、液晶混合物 H 2 または H 3 (組成は表 4 を参照。) 中に、色素 F 1、F 2 および F 3 の 1 種類をそれぞれ含む。

【 0 1 3 8 】

40

【表 10】

表 4				
	H2		H3	
組成				
	CY-3-O2	12	CCN-33	10
	CY-5-O2	12	CCN-47	10
	CCY-3-O2	13	CCN-57	10
	CCY-5-O2	13	CY-3-O2	5
	CCY-3-1	8	NCB-53	13
	CCZC-3-3	4	CCY-3-O2	5
	CCZC-3-5	3	CCY-3-O3	5
	CCZC-4-3	3	CCY-4-O2	6
	CC-3-4	6	CPY-2-O2	9
	CC-3-5	6	CPY-3-O2	8
	CC-3-O3	8	PYP-2-3	7
	CC-5-O1	4	PYP-2-4	6
	CC-5-O2	4	CGPC-3-3	2
	CP-3-O2	4	CGPC-5-3	2
			CGPC-5-5	2

溶液安定性について、以下の結果を得る（本明細書において、%のデータは重量%を表す）。

【0139】

10

20

30

【表 1 1】

表 5		
混合物中の色素	溶液安定性 +20°C (以下の濃度で週)	溶液安定性 -20°C (以下の濃度で週)
H2中F1	12週 1.2%	12週 1.4%
H2中F3	12週 0.8%	12週 0.9%
H3中F1	12週 2.2%	12週 1.7%
H3中F3	12週 1.3%	12週 0.8%

10

20

色素 F 1、F 2 または F 3 を含む混合物は、非常に強力な蛍光で区別される。更に、色素 F 1、F 2 または F 3 を含む混合物は、高度の異方性ならびに高い光および溶液安定性を有する。これは、3 つの液晶混合物 H 1、H 2 および H 3 について示されている。

【0 1 4 0】

これらの特性により、化合物は、ディスプレイ中の液晶媒体または空間への光の進入を制御するデバイス（スマートウインドウ）としての使用に高度に適している。

【0 1 4 1】

B - 3) 更なる検討方法として、化合物 F 1、F 3 および F 4 を液晶混合物 H 1、H 2 および H 4 (組成は下を参照。) 中に溶解した。得られた混合物を新たな方法 (過飽和溶液中の溶解度の分光学的検討) で検討した。以下の結果を得た (本明細書において、% のデータは重量 % を表す)。

30

【0 1 4 2】

【表 1 2】

	F4 (比較)		F1		F3	
	+20°C	-20°C	+20°C	-20°C	+20°C	-20°C
H1	0.74%	1.37%	2.75%	1.98%	2.04%	1.22%
H2	0.11%	0.28%	1.55%	2.14%	1.07%	1.87%
H4	0.06%	0.04%	1.45%	1.64%	未決定	未決定

40

【0 1 4 3】

【表 1 3】

	H4	
組成		
	CY-3-O2	9
	CY-3-O4	9
	CY-5-O2	12
	CY-5-O4	8
	CCY-3-O2	5
	CCY-3-O3	5
	CCY-4-O2	5
	CPY-2-O2	7
	CPY-3-O2	6
	PYP-2-3	12
	CCP-V-1	6
	CCZPC-3-3	3
	CCZPC-3-4	3
	CGPC-3-3	5
	CGPC-5-3	5

10

20

結果は、比較材料 F 4 を含む混合物と比較して、材料 F 1 または F 3 を含む本願発明による混合物が有益であることを明瞭に示している。上の表において、20 または - 20 で溶解度について決定された最低値は、それぞれの場合で、技術的に用いることができる最高濃度を表す。

【0144】

30

詳細には、上の結果は、H 1 および H 2 において F 4 よりも著しく高い濃度で F 1 および F 3 を用いることができることを例示している。混合物 H 4 において、F 4 は無視できる程度の溶解性を有しているのみであるため、全く用いることができない。一方、F 1 は混合物 H 4 に可溶であり、よって用いることができる。

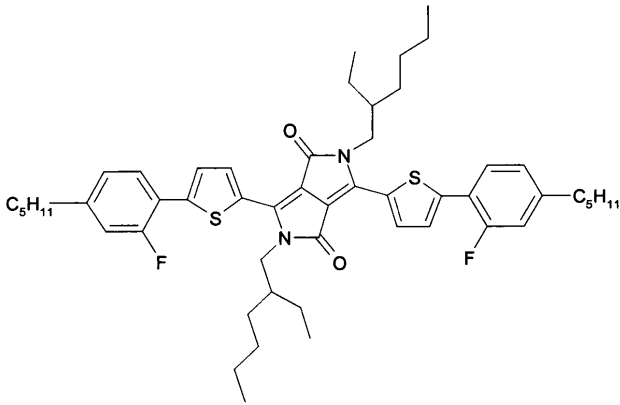
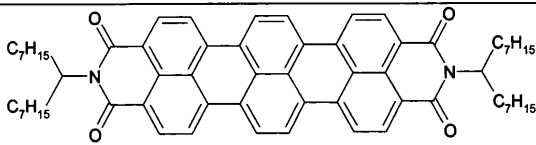
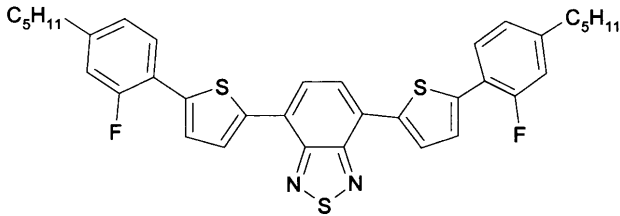
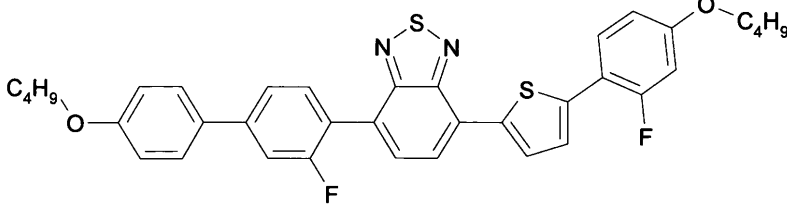
【0145】

C) 本発明によるデバイスの製造 (スマートウインドウ)

下表 6 に示す色素 F 1、F 4、F 5 および F 6 を、ここで示す量で液晶混合物 H 1 (上参照。) に溶解する。

【0146】

【表 1 4】

表 6	
	10
F1: 0.152重量%	
	20
F4: 0.118重量%	
	30
F5: 0.138重量%	
	40
F6: 0.277重量%	

4 種類の色素 F 1、F 4、F 5 および F 6 を含む混合物を、国際特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 9 0 3 7 3 号公報に記載される通り単一ホスト/ゲストセル中に導入する。セルは、23.6 μm の厚みを有する。セルを明から暗にスイッチし、光透過度 τ_v を欧州規格 EN 4 1 0、式 (1) に従って計算し、両状態で決定する。また、デバイスの色位置を CIE x, y 座標で決定する。

【0 1 4 7】

更に、色素 F 1、F 4、F 5 および F 6 を含む混合物を、未公開欧州特許出願第 1 3 0 0 2 4 4 5 . 8 号に記載される通りホスト/ゲスト二重セル中に導入する。セルは、23

10

20

30

40

50

、6 μm の厚みを有する。同一のパラメータを、単一ホスト/ゲストセルと同様に決定する。

【0148】

測定結果を、下表7にまとめる。

【0149】

【表15】

表7				
	状態	CIE x	CIE y	τ_v
単一セル	暗	0.311	0.333	51.8%
	明	0.313	0.331	84.3%
二重セル	暗	0.306	0.345	16.3%
	明	0.312	0.332	71.1%

10

結果は、本発明による色素混合物によって、事実上理想的な色位置（黒/白）と組み合わせられ、明から暗にスイッチすると高い範囲の光透過を有する空間への光の進入を制御するデバイスの製造が可能となることを示している。

20

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 19/60 (2006.01) C 0 9 B 57/00 Z
 C 0 9 B 57/00 N
 C 0 9 B 57/08 B
 C 0 9 K 19/60 Z
- (72)発明者 トン、 チォン
 ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 1 ダルムシュタット レルヒエンヴェーク 9 アー
- (72)発明者 キルシュ、 ペール
 ドイツ連邦共和国 6 4 3 4 2 ゼーハイム - ユーゲンハイム ベートーベンリング 2 8
- (72)発明者 ユンゲ、 ミハエル
 ドイツ連邦共和国 6 4 3 1 9 プフンクシュタット ミュラー - グッテンブルン - シュトラーセ 5
- (72)発明者 パトワル、 ウルスラ
 ドイツ連邦共和国 6 4 3 5 4 ラインハイム オレンハウアーシュトラーセ 6
- (72)発明者 バイエル、 アンドレアス
 ドイツ連邦共和国 6 3 4 5 2 ハーナウ ヘンデルシュトラーセ 2 6

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 0 5 8 8 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 2 / 0 9 5 6 2 7 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 3 - 5 3 1 2 7 9 (J P , A)
 特表 2 0 1 3 - 5 2 1 5 2 1 (J P , A)
 NAKANO et al. , Charge injection enhanced by guest material in molecularly doped liquid crystalline thin films , Japanese Journal of Applied Physics , 2 0 1 2 年 , 51(1, Pt. 1) , pp.011701/1-011701/5
 DUTT , Rotational dynamics of nondipolar and dipolar solutes in an isotropic liquid crystal: Comparison with an isotropic liquid , Journal of Chemical Physics , 2 0 0 3 年 1 2 月 8 日 , 119(22) , pp.11971-11976
 EDMAN et al. , Polarized Light Spectroscopy of Dihydropyrrolopyrroledione in Liquids and Liquid Crystals: Molecular Conformation and Influence by an Anisotropic Environment , Journal of Physical Chemistry , 1 9 9 5 年 , 99(21) , pp.8504-8509

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 F 1 / 1 3
 C 0 9 B 5 7 / 0 0
 C 0 9 B 5 7 / 0 8
 C 0 9 B 6 7 / 2 0
 C 0 9 K 1 9 / 6 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)