



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105377995 B

(45)授权公告日 2018.09.04

(21)申请号 201480029535.X

(22)申请日 2014.04.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105377995 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据
13002711.3 2013.05.24 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/001149 2014.04.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/187529 DE 2014.11.27

(73)专利权人 默克专利股份有限公司
地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 P·克施 A·哈恩 A·如尔
S·贝克 潘君友 M·容格
A·拜尔 U·帕特瓦尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 冯奕

(51)Int.Cl.
C09B 5/62(2006.01)
C09B 31/02(2006.01)
C09B 31/18(2006.01)
C09B 57/00(2006.01)
C09B 1/50(2006.01)
C09B 3/14(2006.01)
C09K 19/60(2006.01)
C09K 19/30(2006.01)

(56)对比文件
CN 1671675 A,2005.09.21,
WO 2013/021315 A1,2013.02.14,
JP 特开2003-104976 A,2003.04.09,
CN 101842410 A,2010.09.22,

审查员 原悦

权利要求书2页 说明书46页

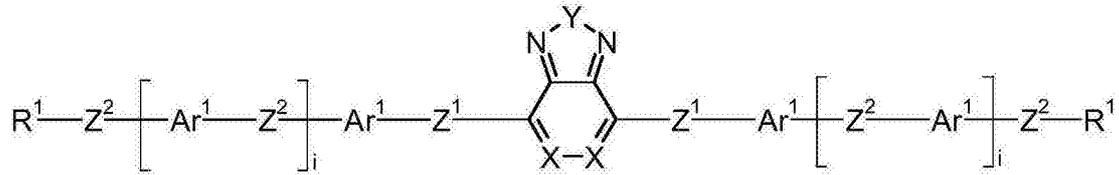
(54)发明名称

包含二色性染料化合物的用于调节能量穿
透量的器件

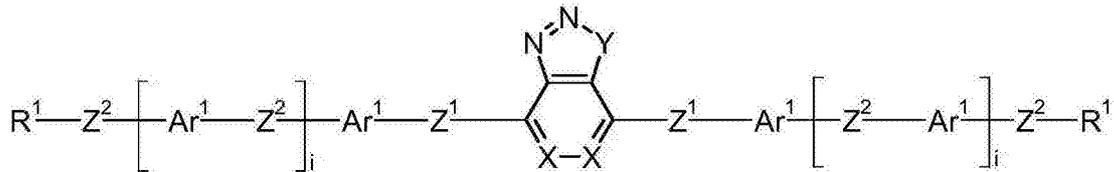
(57)摘要

本申请涉及用于调节从外部空间进入内部
空间的能量穿透量的器件,其中所述器件包括转
换层,所述转换层包含一种或多种式(I)或式
(II)的二色性染料。

1. 用于调节以太阳发出的光的形式从外部空间进入内部空间的能量穿透量的器件, 其中所述器件是窗户的组成部分并且包括转换层, 所述转换层包含一种或多种式 (I) 或式 (II) 的二色性染料



式 (I),



式 (II),

其中:

X在每次出现时相同或不同地为 CR^2 或N;

Y等于S或Se;

Z^1 在每次出现时相同或不同地为单键、 $-CR^3=CR^3-$ 或 $-C\equiv C-$;或选自 $-CR^3=CR^3-$ 和 $-C\equiv C-$ 的两个、三个、四个或五个彼此组合的基团;

Z^2 在每次出现时相同或不同地为单键、O、S、 $C(R^3)_2$ 、 $-CR^3=CR^3-$ 或 $-C\equiv C-$;或选自O、S、 $C(R^3)_2$ 、 $-CR^3=CR^3-$ 和 $-C\equiv C-$ 的两个、三个、四个或五个彼此组合的基团;

Ar^1 在每次出现时相同或不同地为可以被一个或多个基团 R^4 取代的具有5至30个芳环原子的芳基或杂芳基, 其中至少一个 Ar^1 选自可以被一个或多个 R^4 基团取代的含硫的杂芳基;

R^1 在每次出现时相同或不同地为H、D、F、CN、 $N(R^5)_2$, 或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至10个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 其中烷基、烷氧基或硫代烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可以被 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 NR^5 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代, 或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有6个C原子的环状烷基;

R^2 在每次出现时相同或不同地为H、D、F、Cl、CN、 $-(C=O)OR^5$ 、 $-O(C=O)R^5$, 或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至10个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 其中烷基、烷氧基或硫代烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可以被 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 NR^5 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代;

R^3 、 R^4 在每次出现时相同或不同地为H、D、F、Cl、CN, 或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至10个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基, 其中烷基、烷氧基或硫代烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可以被 $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 NR^5 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代;

R^5 在每次出现时相同或不同地为H、D、F、Cl、CN、 $N(R^6)_2$, 具有1至10个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基或具有2至20个C原子的烯基或炔基, 其中上述基团可以各自被一个或多个基团 R^6 取代并且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可以被 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 NR^6 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代, 或可以各自被一个或多个基团 R^6

取代的具有5至30个芳环原子的芳基或杂芳基；

R^6 在每次出现时相同或不同地为H、F或具有1至20个C原子的脂族有机基团，其中一个或多个H原子可以被F替代，或具有5至20个C原子的芳基或杂芳基，其中一个或多个H原子可以被F替代；

i等于0、1、2、3、4或5。

2. 根据权利要求1所述的器件，其特征在于，X等于 CR^2 。

3. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于，Y等于S。

4. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于， Z^1 为单键。

5. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于， Z^2 在每次出现时相同或不同地表示单键、 $-C(R^3)_2C(R^3)_2-$ 、 $-CR^3=CR^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-OC(R^3)_2-$ 或 $-C(R^3)_2O-$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于， Ar^1 在每次出现时相同或不同地表示可以被一个或多个基团 R^4 取代的具有6至15个C原子的芳基或具有5至15个C原子的杂芳基。

7. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于， Ar^1 在每次出现时相同或不同地选自任选被基团 R^4 取代的苯、茱、萘、吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、噻吩、具有稠合1,4-二噁烷环的噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并二噻吩、环戊二噻吩、噻吩并噻吩、茛并噻吩、二噻吩并吡咯、二噻吩并噻咯、硒吩、苯并硒吩、二苯并硒吩、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃和喹啉。

8. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于， R^1 在每次出现时相同或不同地为H、F，或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有3至8个C原子的直链烷基或烷氧基，或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有3至8个C原子的支化烷基或烷氧基，其中烷基和烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-R^5C=CR^5-$ 替代，或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至6个Si原子的硅氧烷基。

9. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于，指数i等于1或2。

10. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于，式(I)或式(II)化合物的各向异性度R大于0.4。

11. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于，除了式(I)或式(II)的化合物之外，转换层中存在包含一种或多种不同化合物的液晶介质。

12. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于，所述器件可电控转换。

13. 根据权利要求1或2所述的器件，其特征在于，所述器件与太阳能电池或用于将光能和/或热能转化成电能的其它器件连接。

14. 包括根据权利要求1至13任一项所述的器件的窗户。

包含二色性染料化合物的用于调节能量穿透量的器件

[0001] 本申请涉及用于调节从外部空间进入内部空间的能量穿透量的器件,其中所述器件包括转换层,所述转换层包含一种或多种式(I)或式(II)的二色性染料。

[0002] 用于调节能量穿透量的器件在此通常被理解为通过具有相对高的能量透过率的面来调节能量穿透量的器件。优选地,所述具有相对高的能量透过率的面设置在具有相对低的能量透过率的结构内。例如,高能量透过率的面可以是玻璃面或开放的面,而包括高能量透过率的面和低能量透过率的结构可以是墙壁。

[0003] 优选地,通过器件直接或间接地调节来自太阳辐射的能量的穿透量。

[0004] 经调节的能量穿透量从外部空间(优选直接暴露于太阳辐射的环境)进入内部空间(例如建筑或车辆)或与环境基本上隔绝的其它单元。

[0005] 在本发明的范围内,术语能量特别被理解为通过电磁辐射产生的在UV-A、VIS以及NIR范围内的能量。特别地,术语能量被理解为不能或仅能以可忽略程度被通常在窗户中使用的材料(例如玻璃)吸收的通过辐射产生的能量。根据通常使用的定义,UV-A范围被理解为320至380nm的波长,VIS范围被理解为380nm至780nm的波长,并且NIR范围被理解为780nm至2000nm的波长。相应地,术语光通常被理解为波长在320和2000nm之间的电磁辐射。

[0006] 在本申请的范围内,二色性染料被理解为吸光性化合物,其中吸收性能取决于化合物向着光的偏振方向的配向。通常地,根据本申请的二色性染料化合物具有细长的形状,即化合物在一个空间方向(纵轴)上比在另外两个空间方向上显著更长。

[0007] 在用于调节从外部空间进入内部空间的能量穿透量的器件的领域中,过去几年里提出了多种不同的技术方案。

[0008] 一种有利的方案是使用包含液晶介质并结合一种或多种二色性染料的转换层。通过施加电压,可以在这些转换层中实现二色性化合物的分子的空间配向的变化,这会造成其吸收性的变化并因此造成通过转换层的透射率的变化。相应的器件例如描述在WO 2009/141295中。

[0009] 或者,还可以通过温度诱导的从液晶介质的各向同性态转变成液晶态从而在没有电压的情况下实现这种透射率的变化,例如在US 2010/0259698中所述的那样。

[0010] 还已知的是,这样设计包括具有液晶介质和至少一种二色性染料的转换层的器件,使得被染料吸收的能量部分地作为荧光辐射再次发射,所述荧光辐射本身被引导至太阳能电池,所述太阳能电池将所述荧光辐射转化成电能(WO 2009/141295)。

[0011] 例如在WO 2009/141295、WO 2013/004677和尚未公开的EP 12008320.9中描述了蔡嵌苯(Rylen-)染料用在所述器件中。

[0012] 此外,普遍已知苯并噻二唑化合物用于各种用途,例如在ChemPhysChem 2012,13,597 ff.中用作有机半导体,在Chem.Eur.J.2008,14,11231 ff.中用作OLED材料,在J.Am.Chem.Soc.1995,117,6791 ff.中用作聚合物的成分或者在J.Mater.Chem.2006,16736 ff.中用在宾主液晶体系中。

[0013] 对于上述用于调节能量透过率的器件,对改进器件的开发存在极大兴趣,特别是在寿命和转换范围(即亮态下透射率和暗态下透射率之间的差别)。此外,在使用染料的荧

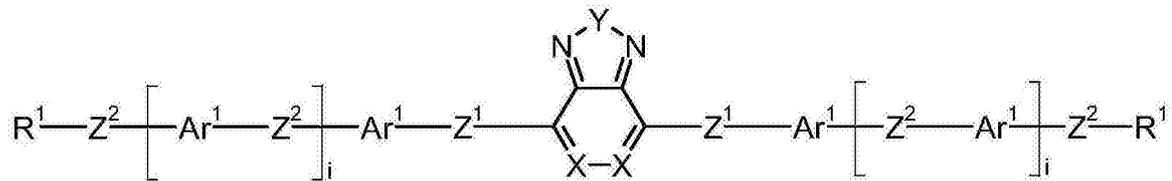
光发射从而通过太阳能电池回收能量的器件中,存在能量效率方面的改进潜力。在最佳情况下,通过太阳能电池提供的能量应当足以提供操作器件所需的所有能量,或甚至是超过该量。

[0014] 就此而言,对优选具有至少一个、特别优选多个如下性能的那些的替代性二色性染料的存在极大兴趣:在液晶介质中的良好的溶解性、良好的光稳定性和高的吸收各向异性。此外,染料应当在光的VIS和/或NIR范围内具有强的吸光性。对于将发射的荧光转化成电能的上述器件,还特别感兴趣的是:化合物具有高的荧光量子产率、高的波导的相对荧光和高的斯托克斯位移。

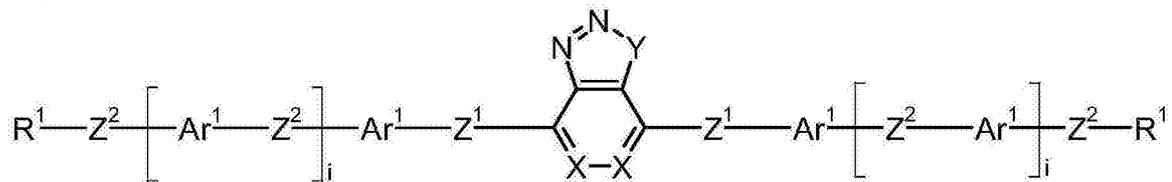
[0015] 在研究染料化合物的过程中,现已出人意料地发现,通过包含一种或多种式(I)或式(II)的二色性染料实现一个或多个上述技术目的。

[0016] 本发明因此涉及用于调节从外部空间进入内部空间的能量穿透量的器件,其中所述器件包括转换层,所述转换层包含一种或多种式(I)或式(II)的二色性染料

[0017]



式(I),



式(II),

[0018] 其中:

[0019] X在每次出现时相同或不同地为 CR^2 或N;

[0020] Y等于S或Se;

[0021] Z^1 在每次出现时相同或不同地为单键、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^3-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$;或选自 $-\text{CR}^3=\text{CR}^3-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的两个、三个、四个或五个彼此组合的基团;

[0022] Z^2 在每次出现时相同或不同地为单键、O、S、 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ 、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^3-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$;或选自O、S、 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ 、 $-\text{CR}^3=\text{CR}^3-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的两个、三个、四个或五个彼此组合的基团;

[0023] Ar^1 在每次出现时相同或不同地为可以被一个或多个基团 R^4 取代的具有5至30个芳环原子的芳基或杂芳基;

[0024] R^1 在每次出现时相同或不同地为H、D、F、CN、 $\text{N}(\text{R}^5)_2$,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至10个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,其中烷基、烷氧基或硫代烷氧基中的一个或多个 CH_2 -基团可以被 $-\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^5-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^5)_2$ 、 NR^5 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 替代;

[0025] R^2 在每次出现时相同或不同地为H、D、F、Cl、CN、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^5$ 、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^5$,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至10个C原子的烷基、烷氧基或硫代烷氧基,其中烷基、烷氧

3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡啶嗪和苯并噻二唑。

[0036] 在本发明范围内,单个H原子或CH₂基团也可以被上文在基团定义中提到的基团取代的具有1至10个C原子的烷基或具有2至10个C原子的烯基或炔基,优选被理解为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。

[0037] 具有1至10个C原子的烷氧基或硫代烷氧基优选被理解为甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯基硫基、丙烯基硫基、丁烯基硫基、戊烯基硫基、环戊烯基硫基、己烯基硫基、环己烯基硫基、庚烯基硫基、环庚烯基硫基、辛烯基硫基、环辛烯基硫基、乙炔基硫基、丙炔基硫基、丁炔基硫基、戊炔基硫基、己炔基硫基、庚炔基硫基或辛炔基硫基。

[0038] 具有1至20个C原子的脂族有机基团原则上被理解为不是芳族化物或杂芳族化物的任何有机基团。其优选被理解为具有1至10个C原子的烷基,具有1至10个C原子的烷氧基或具有2至10个C原子的烯基或炔基,如上文详细描述的那样。

[0039] 优选地,式(I)或式(II)的化合物中至多一个基团X表示N。根据本发明通常优选的是,X表示CR²。

[0040] 还优选的是,Y表示S。

[0041] 优选地,Z¹在每次出现时相同或不同地表示单键、-CR³=CR³-或-C≡C-,特别优选表示单键。

[0042] 优选地,Z²在每次出现时相同或不同地表示单键、-C(R³)₂C(R³)₂-、-CR³=CR³-、-C≡C-、-OC(R³)₂-或-C(R³)₂O-,特别优选表示单键、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-OCH₂-、-OCF₂-、-CH₂O-或-CF₂O-。

[0043] 优选地,Ar¹在每次出现时相同或不同地表示可以被一个或多个基团R⁴取代的具有6至15个C原子的芳基或具有5至15个C原子的杂芳基。特别优选地,Ar¹在每次出现时相同或不同地选自任选被基团R⁴取代的苯、茚、萘、吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、噻吩、具有稠合的1,4-二噁烷环的噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并二噻吩、环戊二噻吩、噻吩并噻吩、茚并噻吩、二噻吩并吡咯、二噻吩并噻咯、硒吩、苯并硒吩、二苯并硒吩、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃和喹啉。

[0044] 优选地,基团R¹在每次出现时相同或不同地为H、F、CN、N(R⁵)₂,或可以被一个或多个基团R⁵取代的具有1至10个C原子的直链烷基或烷氧基,或可以被一个或多个基团R⁵取代的具有3至10个C原子的支化烷基或烷氧基,或可以被一个或多个基团R⁵取代的具有4至8个C原子的环状烷基,其中烷基和烷氧基中的一个或多个CH₂基团可以被-O-、-S-或-R⁵C=CR⁵-替代,或可以被一个或多个基团R⁵取代的具有1至10个Si原子的硅氧烷基。

[0045] 非常特别优选地, R^1 在每次出现时相同或不同地为H、F,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有3至8个C原子的直链烷基或烷氧基,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有3至8个C原子的支化烷基或烷氧基,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有6个C原子的环状烷基,其中烷基和烷氧基中的一个或多个 CH_2 基团可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-R^5C=CR^5-$ 替代,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至6个Si原子的硅氧烷基。

[0046] 优选地,基团 R^2 在每次出现时相同或不同地为H、F、Cl、CN,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至10个C原子的烷基或烷氧基。非常特别优选地, R^2 在每次出现时相同或不同地为H、F或Cl。最优选地, R^2 等于H。

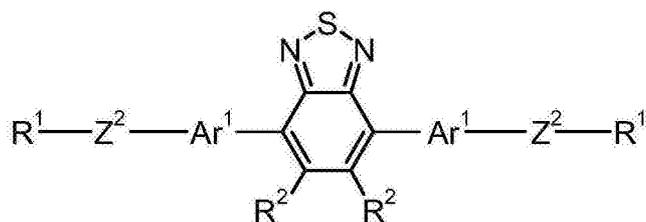
[0047] 优选地, R^3 在每次出现时相同或不同地为H、F,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至10个C原子的烷基。特别优选地, R^3 在每次出现时相同或不同地为H或F。

[0048] 优选地, R^4 在每次出现时相同或不同地为H、D、F、CN,或可以被一个或多个基团 R^5 取代的具有1至10个C原子的烷基或烷氧基。特别优选地, R^4 在每次出现时相同或不同地为H或F。

[0049] R^5 在每次出现时相同或不同地为H、F、CN或可以被一个或多个基团 R^6 取代的具有1至10个C原子的烷基或烷氧基,或可以各自被一个或多个基团 R^6 取代的具有5至30个芳环原子的芳基或杂芳基,或可以被一个或多个基团 R^6 取代的具有1至6个Si原子的硅氧烷基。

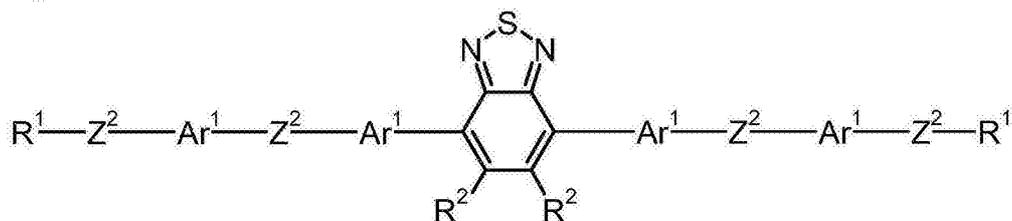
[0050] 指数 i 优选等于1、2或3,特别优选等于1或2,非常特别优选等于1。

[0051] 式(I)的优选的实施实施方案为下式(I-1)和(I-2)



式(I-1)

[0052]



式(I-2),

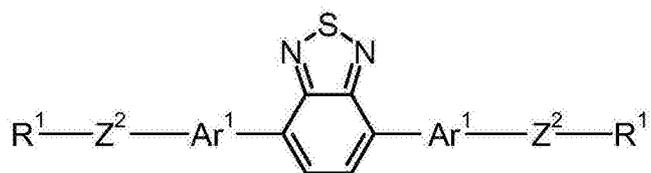
[0053] 其中出现的基团如上所定义。

[0054] 优选地,对于式(I-1)和(I-2)适用基团 Ar^1 、 Z^2 、 R^1 和 R^2 的上述优选的实施实施方案。

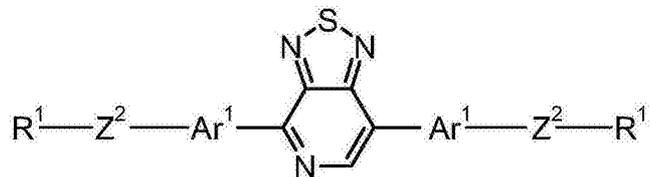
[0055] 对于式(I-1)和(I-2)优选的是,直接结合至苯并噻二唑的至少一个 Ar^1 表示含硫的杂芳基,特别优选表示噻吩。所述基团可以被一个或多个基团 R^4 取代。这种化合物的特征在于特别高的光稳定性。

[0056] 对于式(I-1)和(I-2)特别优选的是, R^2 表示H、F或Cl,特别优选表示H。

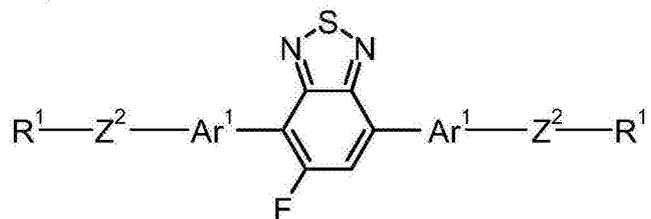
[0057] 式(I-1)和(I-2)的化合物的优选的实施实施方案对应于式(I-1-1)至(I-1-4)和(I-2-1)至(I-2-4)



式 (I-1-1)

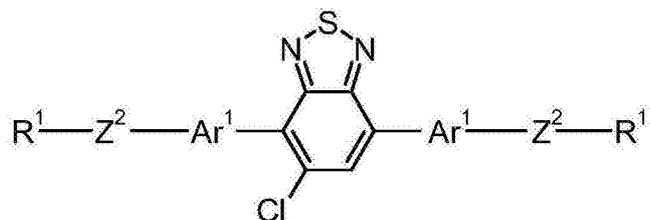


式 (I-1-2)

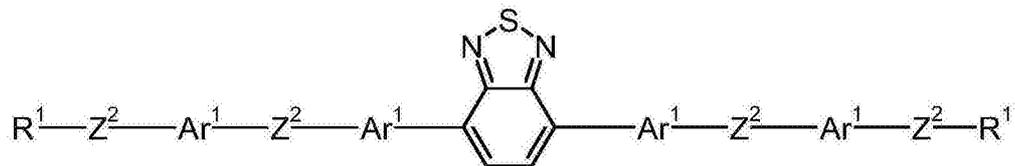


式 (I-1-3)

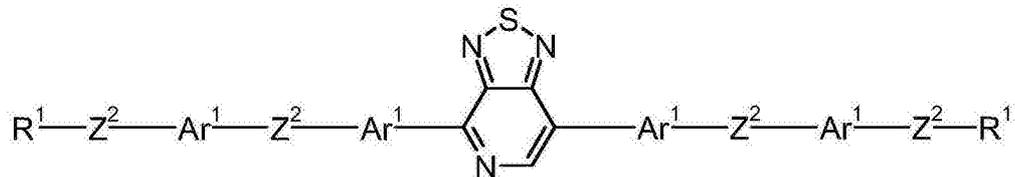
[0058]



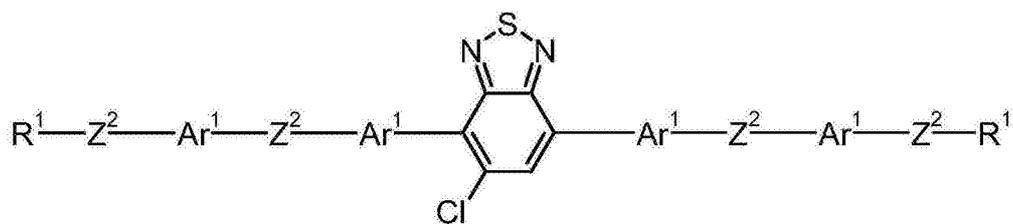
式 (I-1-4)



式 (I-2-1)

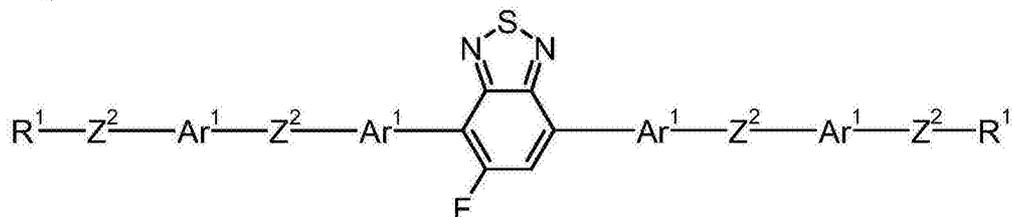


式 (I-2-2)



式 (I-2-3)

[0059]

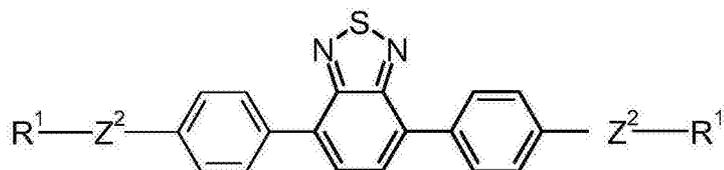


式 (I-2-4),

[0060] 其中出现的基团Ar¹、Z²和R¹如上所定义。[0061] 优选地,对于式 (I-1-1) 至 (I-1-4) 和 (I-2-1) 至 (I-2-4) 适用基团Ar¹、Z²和R¹的上述优选的实施方案。

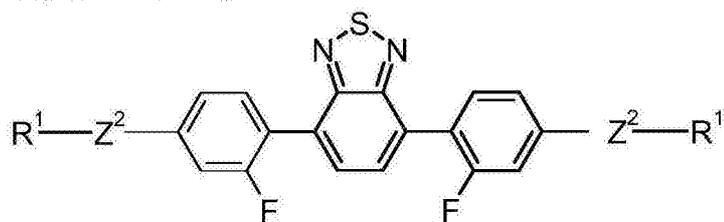
[0062] 在式 (I-1-1) 至 (I-1-4) 和 (I-2-1) 至 (I-2-4) 中,特别优选式 (I-1-1) 和 (I-2-1)。

[0063] 式 (I-1-1) 和 (I-2-1) 的化合物的优选的实施方案为下式 (I-1-1-1) 至 (I-1-1-4) 和 (I-2-1-1) 至 (I-2-1-4):

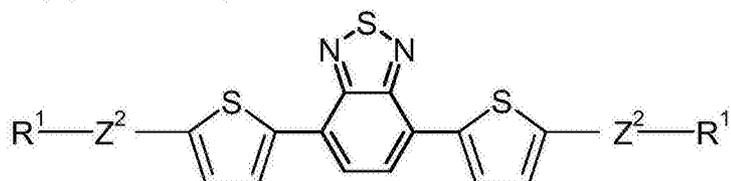


式 (I-1-1-1)

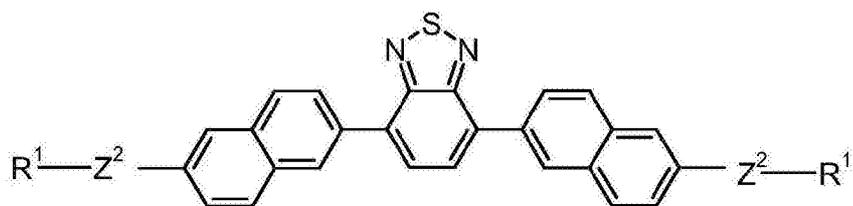
[0064]



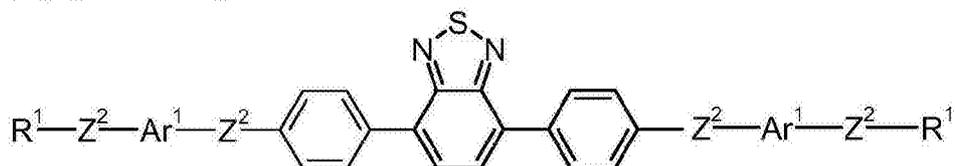
式 (I-1-1-2)



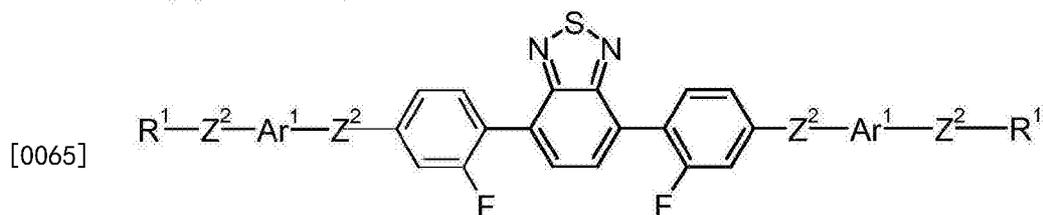
式 (I-1-1-3)



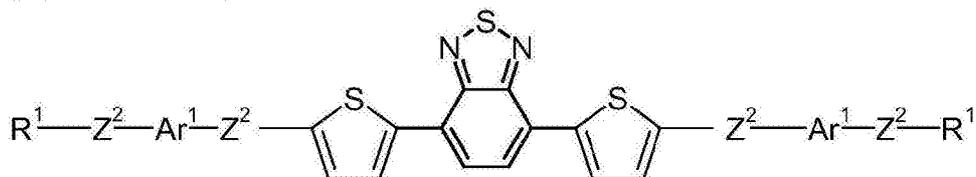
式 (I-1-1-4)



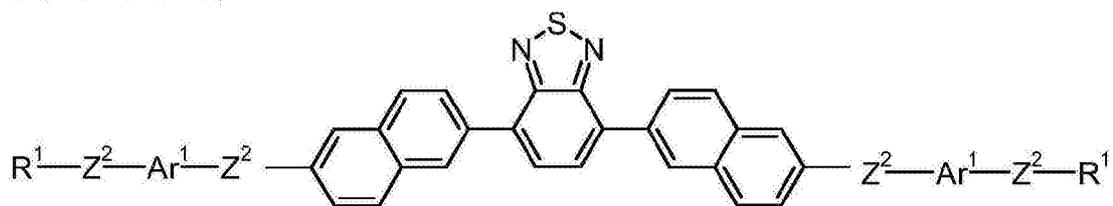
式 (I-2-1-1)



式 (I-2-1-2)



式 (I-2-1-3)



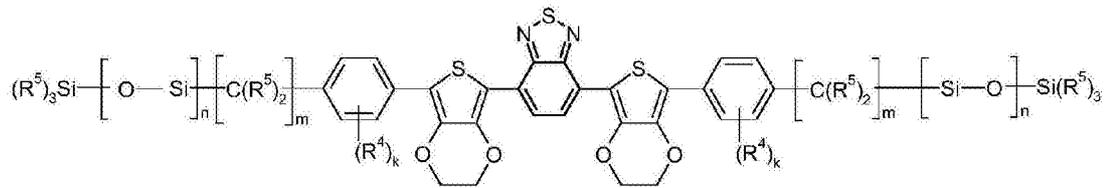
式 (I-2-1-4),

[0066] 其中出现的基团Ar¹、Z²和R¹如上所定义。

[0067] 优选地,对于式 (I-1-1-1) 至 (I-1-1-4) 和 (I-2-1-1) 至 (I-2-1-4) 适用基团Ar¹、Z²和R¹的上述优选的实施方案。

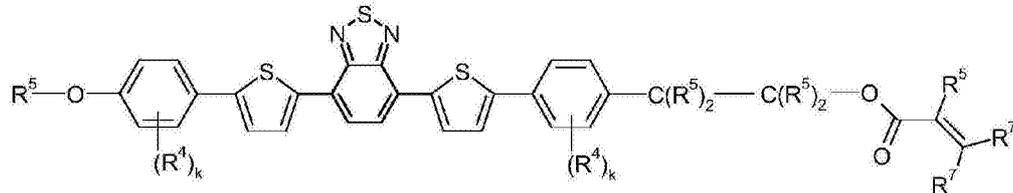
[0068] 关于式 (I) 或式 (II) 的可变化基团的上述优选的实施方案,它们优选彼此组合出现。

[0069] 本发明的另一个主题还在于对应于下式 (Ia) 和 (Ib) 的特定的式 (I) 化合物



式 (Ia)

[0070]



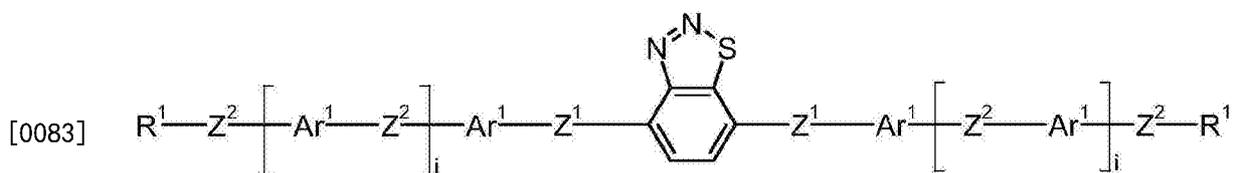
式 (Ib),

[0071] 其中:

[0072] 出现的基团 R^4 和 R^5 如上所定义, R^7 如上文 R^5 所定义,并且[0073] k 在每次出现时相同或不同地为0、1、2、3或4;[0074] m 在每次出现时相同或不同地为0、1、2、3、4、5或6;[0075] n 在每次出现时相同或不同地为1、2、3、4或5。[0076] 在一个优选的实施方案中,上式中的指数 k 相同或不同地为0或1,特别优选相同地为0。[0077] 在一个优选的实施方案中,上式中的指数 m 相同或不同地为0、1或2,特别优选相同地为1或2。[0078] 在一个优选的实施方案中,上式中的指数 n 相同或不同地为1、2或3,特别优选相同地为2。[0079] 还优选地,上式中的 R^5 为氢或可以被一个或多个基团 R^6 取代的具有1至5个C原子的烷基,特别优选甲基。[0080] 在一个优选的实施方案中,上式中的 R^7 为氢或可以被一个或多个基团 R^6 取代的具有1至5个C原子的烷基,特别优选氢。

[0081] 关于在液晶介质中的良好的溶解性、良好的光稳定性、高的荧光强度和/或高的吸收各向异性或二色性行为的上述性能,式 (Ia) 和 (Ib) 的化合物具有特别大的优点。

[0082] 本发明的另一个主题还在于对应于下式 (IIa) 的特定的式 (II) 化合物



式 (IIa),

[0084] 其中:

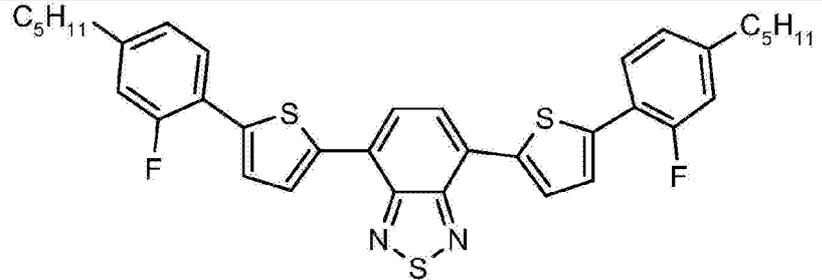
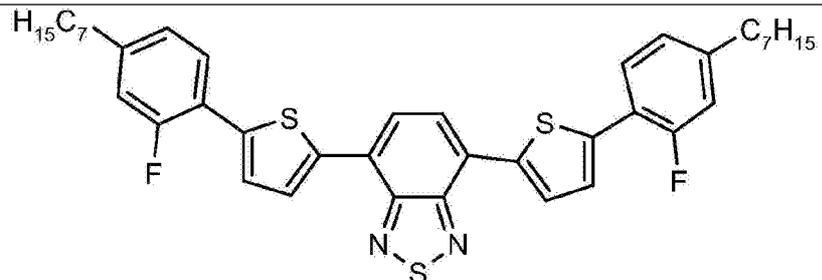
[0085] 出现的基团 R^1 、 Ar^1 、 Z^1 和 Z^2 和指数 i 如上所定义。[0086] 在一个优选的实施方案中,上式 (IIa) 中的指数 i 相同或不同地为0、1或2,特别优选相同地为1。

[0087] 还优选地,上式(IIa)中的 Z^1 为单键。

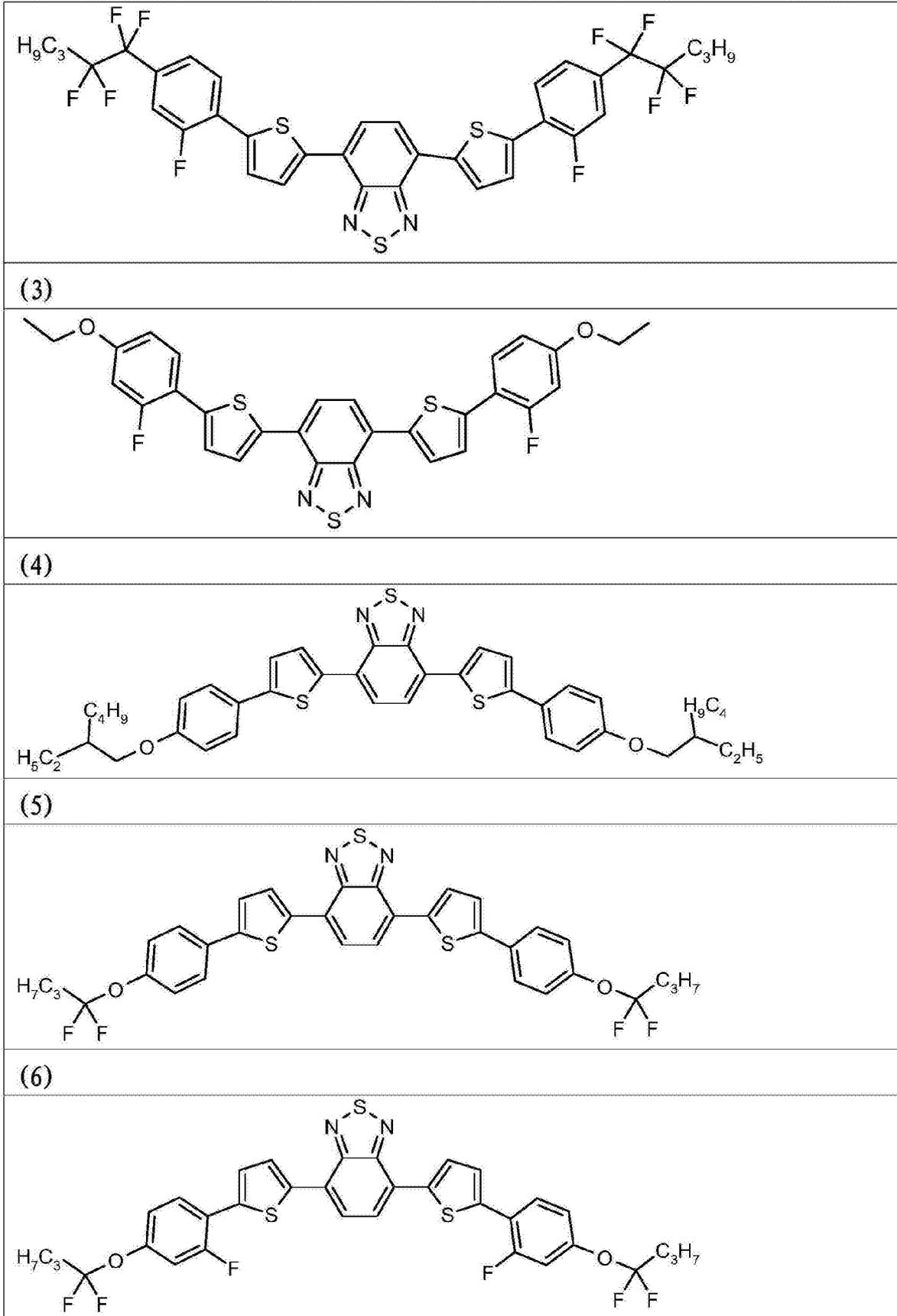
[0088] 在一个优选的实施方案中,上式(IIa)中的 Ar^1 为用 R^4 取代的芳基,特别优选用 R^4 取代的苯、苄、萘、吡啶、嘧啶、吡嗪、三嗪、噻吩、具有稠合1,4-二噁烷环的噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并二噻吩、环戊二噻吩、噻吩并噻吩、茚并噻吩、二噻吩并吡咯、二噻吩并噻咯、硒吩、苯并硒吩、二苯并硒吩、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃和喹啉。

[0089] 以下化合物为式(I)或式(II)的化合物的示例:

[0090]

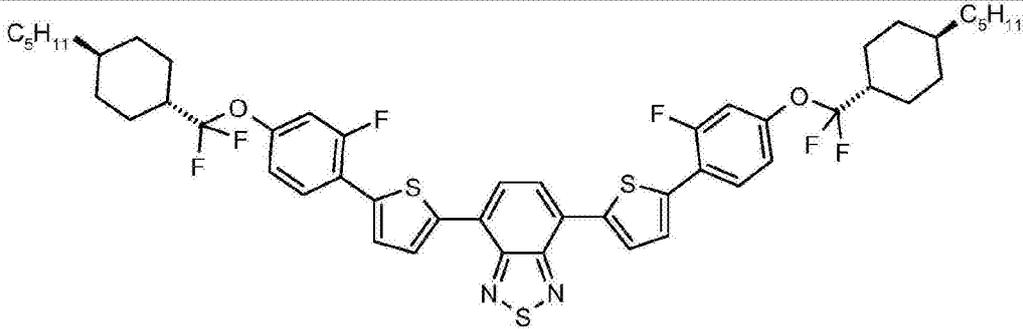
表 1
 <p>Chemical structure (1) shows a central benzothiazole ring system. It is substituted at the 2 and 5 positions with thiophene rings. Each thiophene ring is further substituted at the 2-position with a 2-fluoro-4-(pentyl)phenyl group. The pentyl groups are labeled as C_5H_{11}.</p>
(1)
 <p>Chemical structure (2) shows a central benzothiazole ring system, identical to structure (1). It is substituted at the 2 and 5 positions with thiophene rings. Each thiophene ring is further substituted at the 2-position with a 2-fluoro-4-(heptyl)phenyl group. The heptyl groups are labeled as C_7H_{15}.</p>
(2)

[0091]

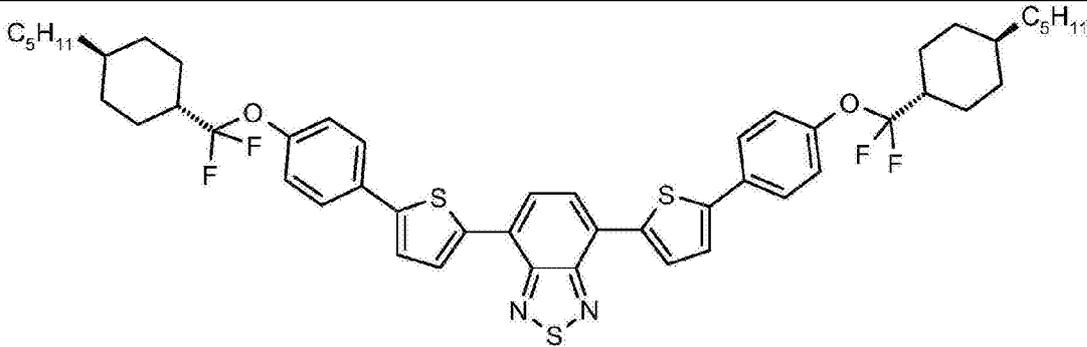


[0092]

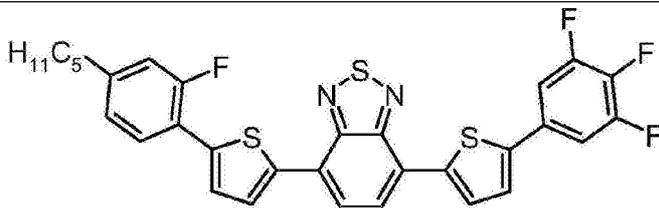
(7)



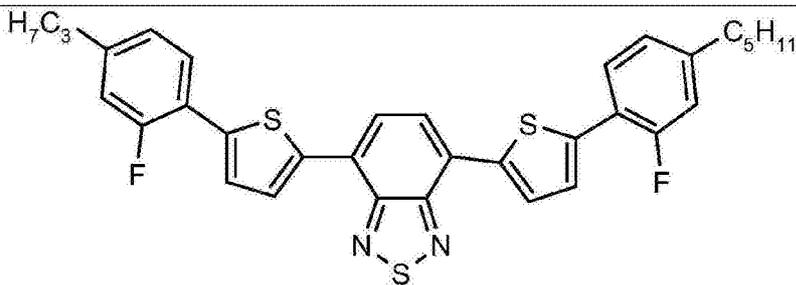
(8)



(9)

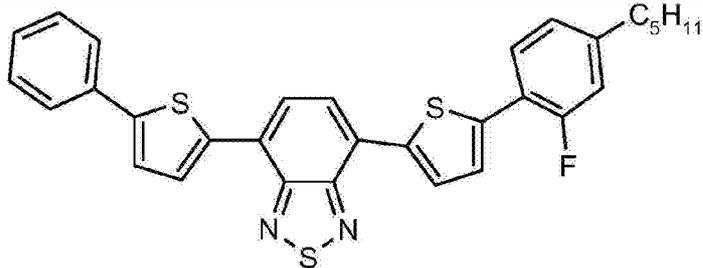


(10)

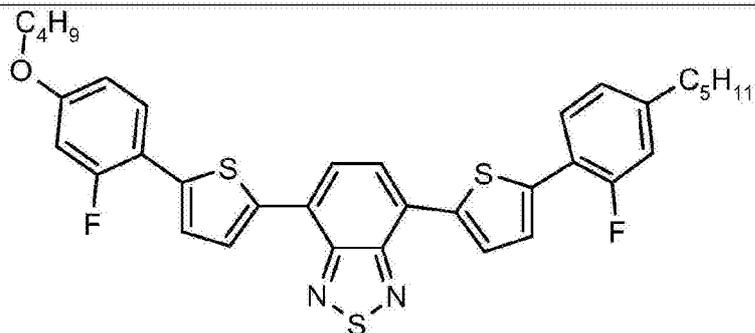


(11)

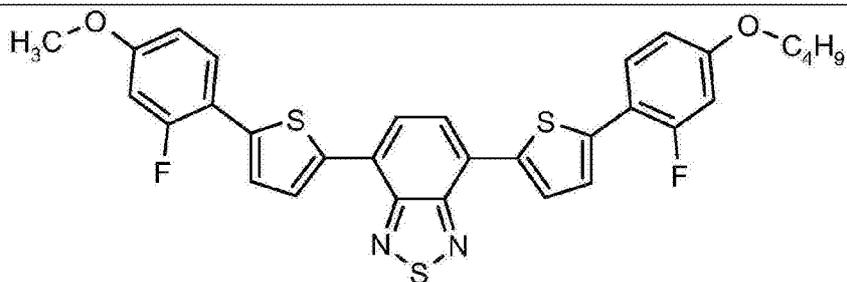
[0093]



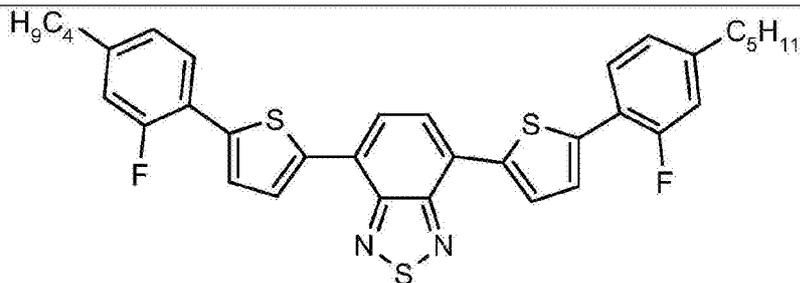
(12)



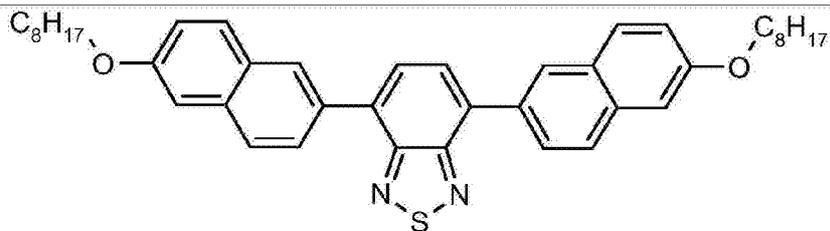
(13)



(14)

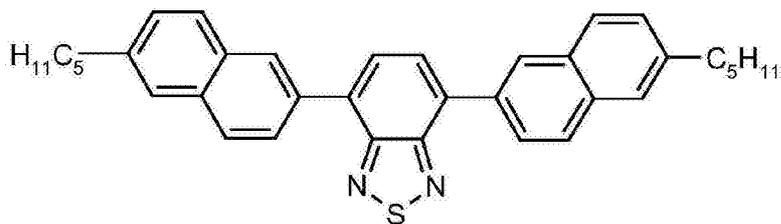


(15)

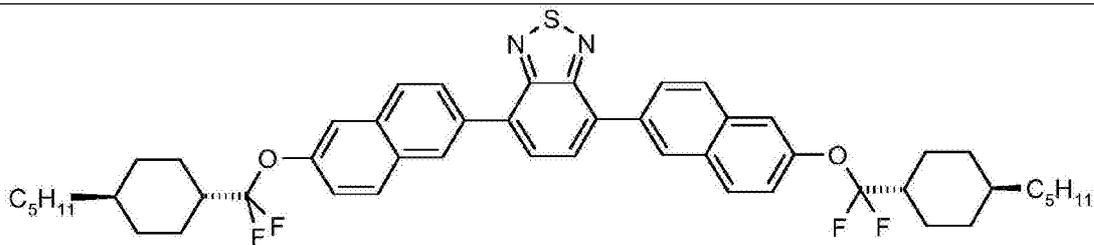


[0094]

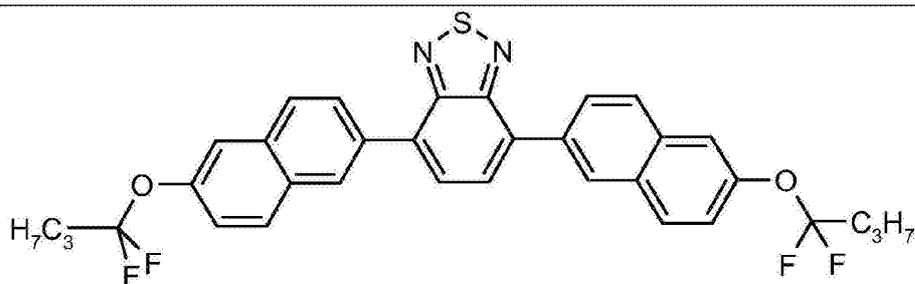
(16)



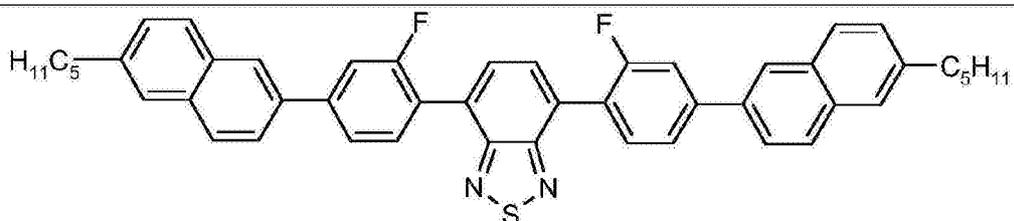
(17)



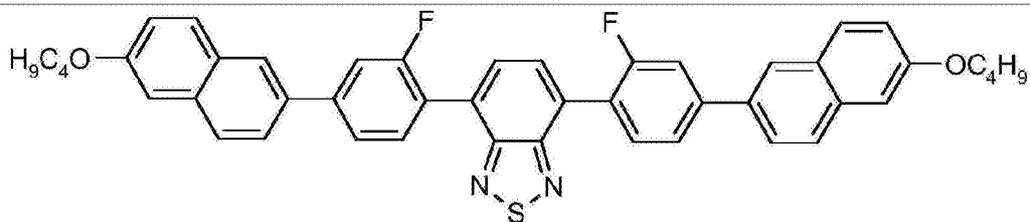
(18)



(19)

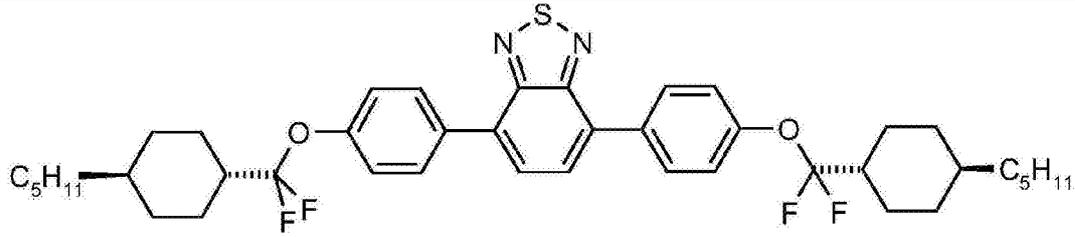


(20)

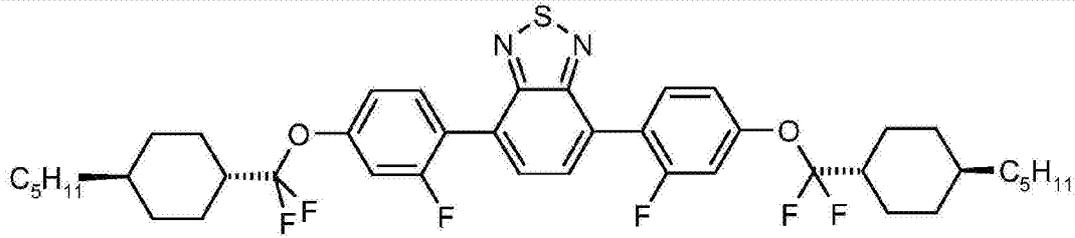


(21)

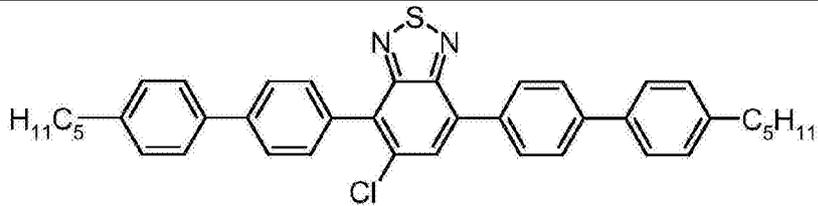
[0095]



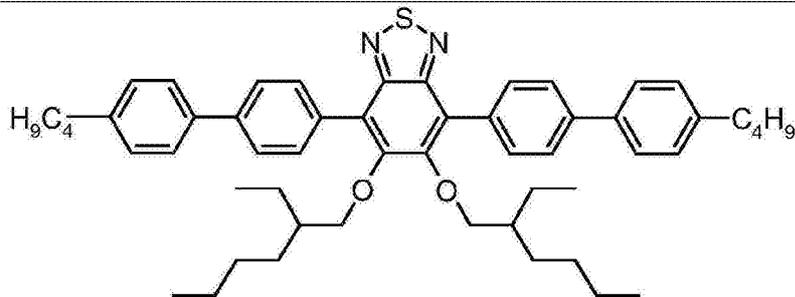
(22)



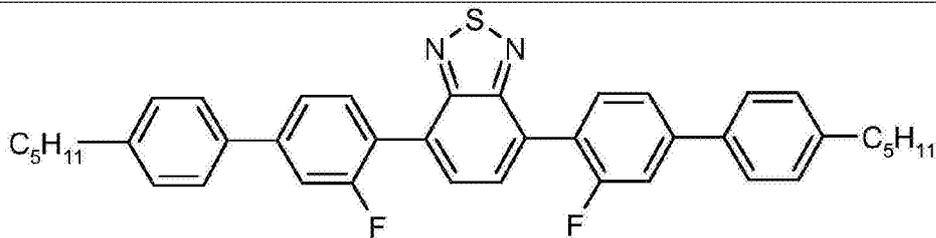
(23)



(24)

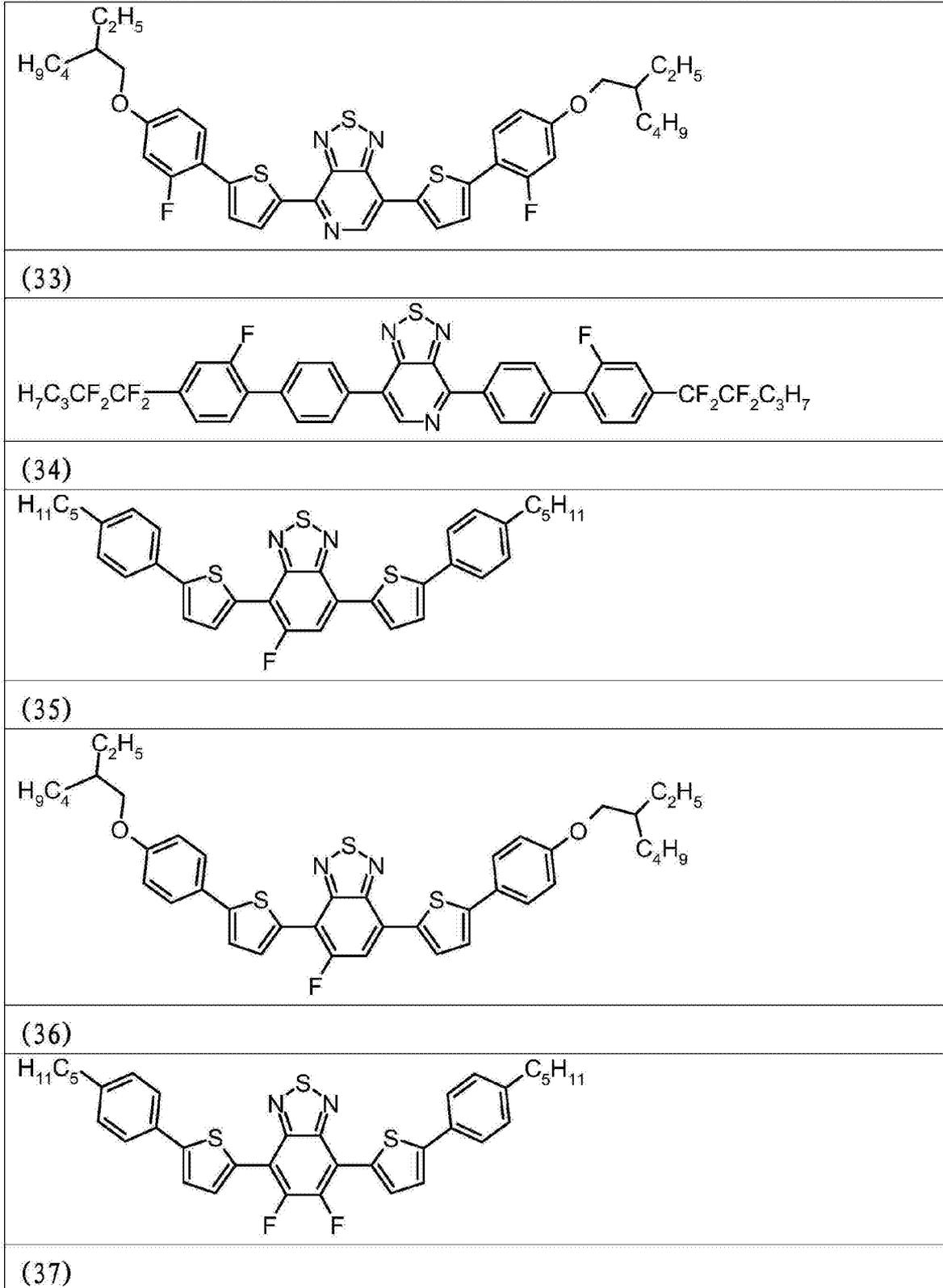


(25)

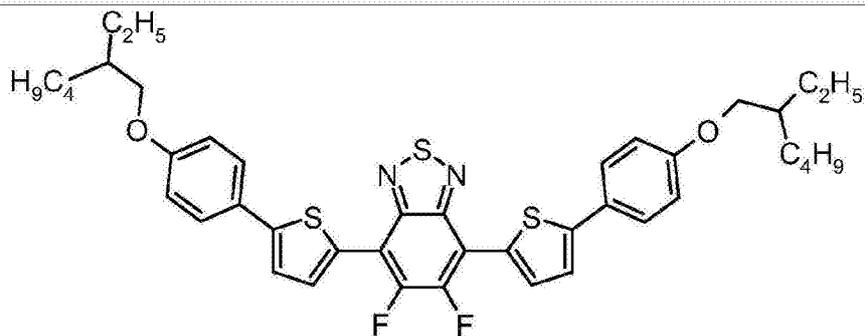


(26)

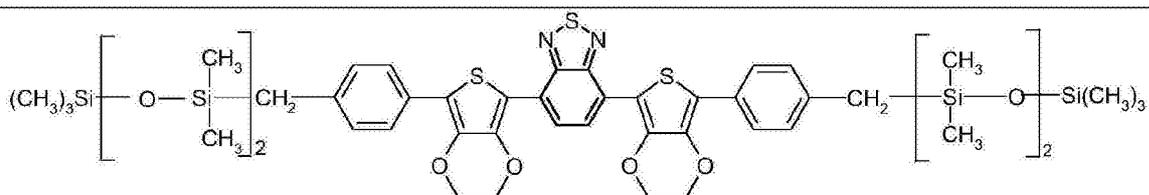
[0097]



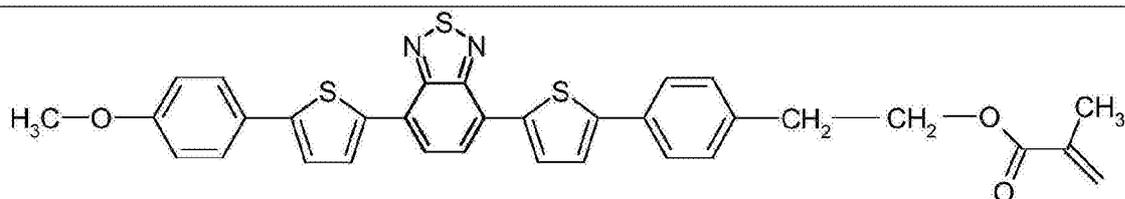
[0098]



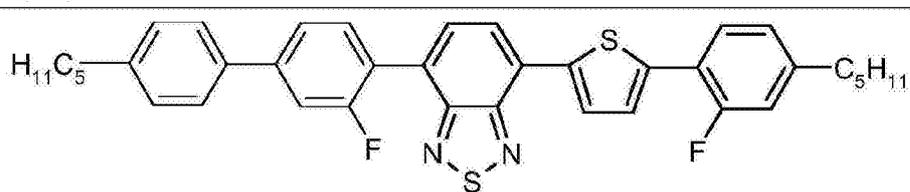
(38)



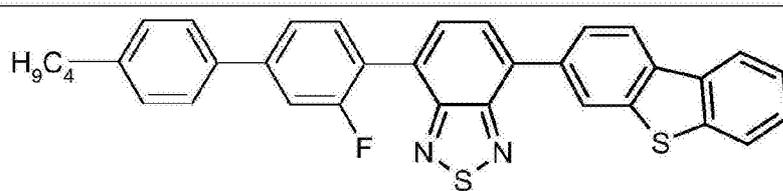
(39)



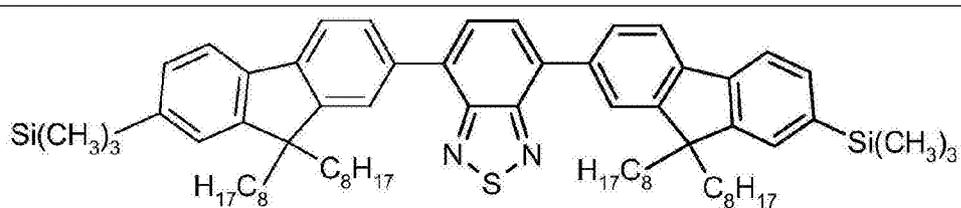
(40)



(41)

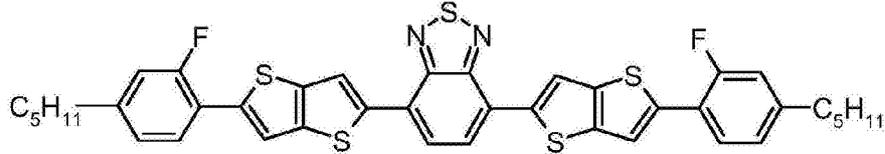


(42)

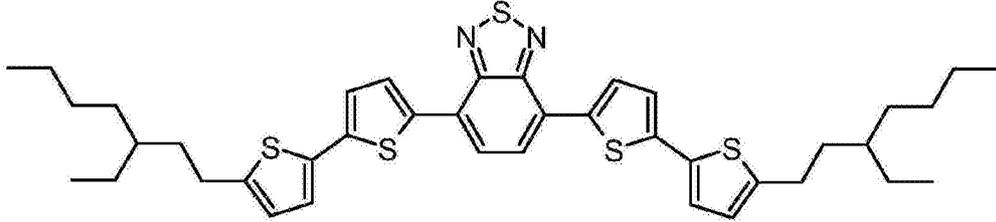


(43)

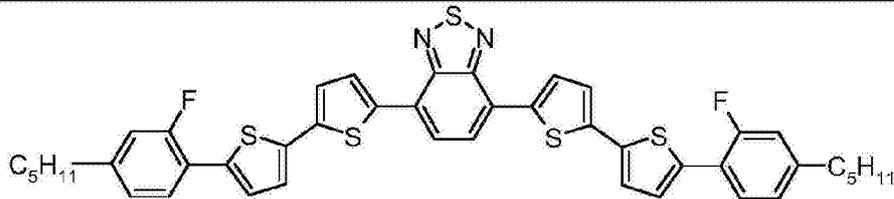
[0099]



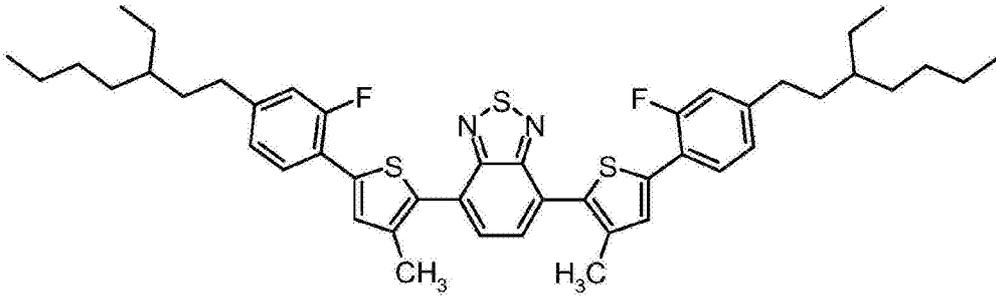
(44)



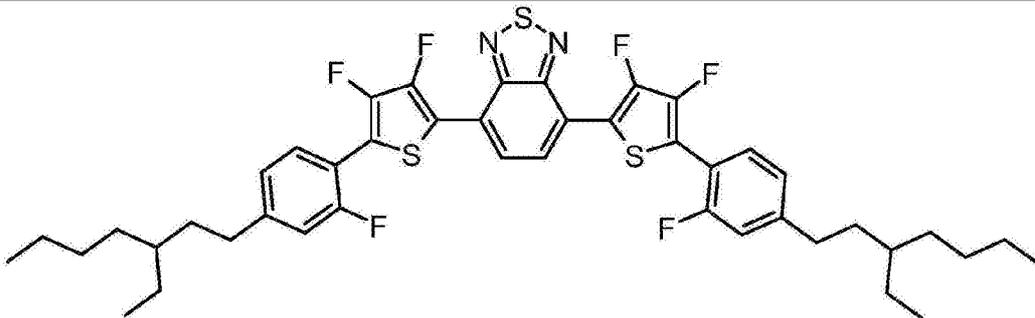
(45)



(46)

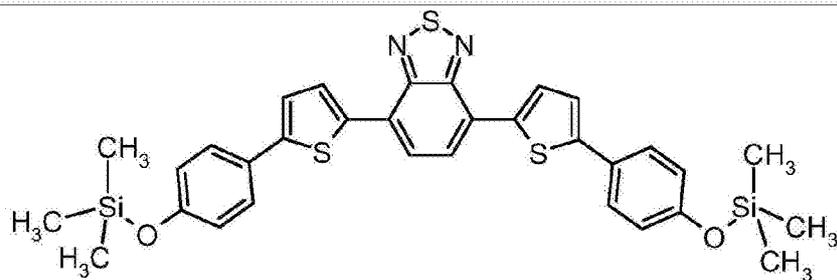


(47)

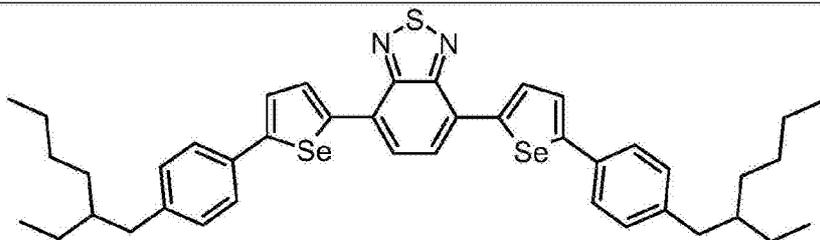


(48)

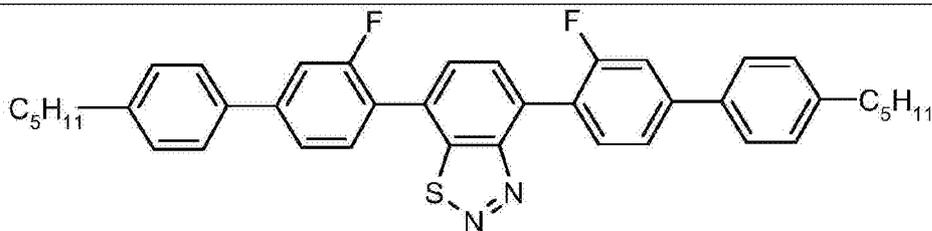
[0100]



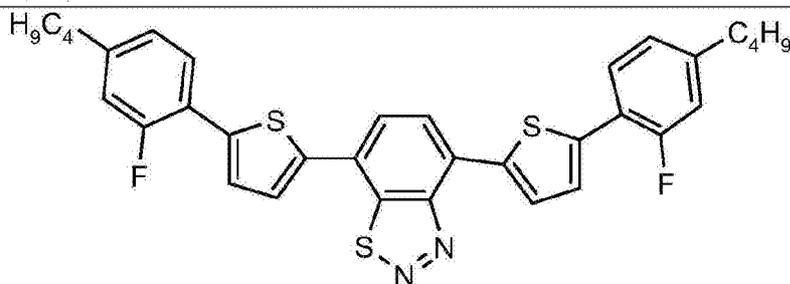
(49)



(50)



(51)



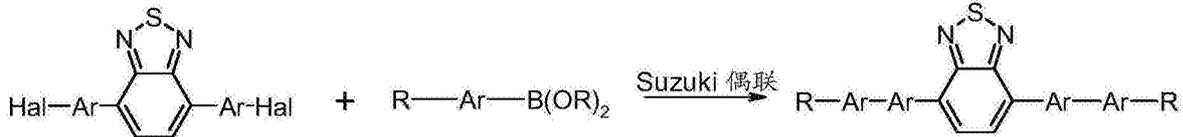
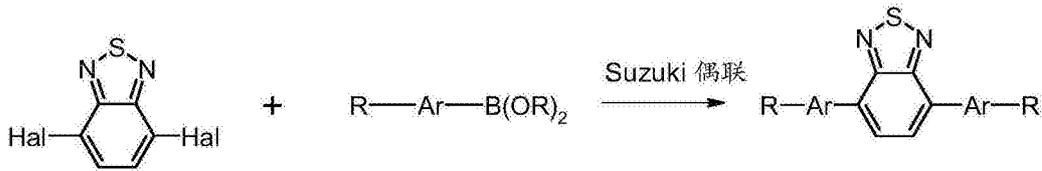
(52)

[0101] 式(I)和式(II)的化合物可以通过已知的有机化学方法制得,特别是通过有机溴化物和有机硼酸之间的Suzuki偶联制得,特别是通过有机溴化物和有机硼酸之间的Suzuki偶联制得。下文以一般形式提及特别合适的方法。对于用于制备式(I)和式(II)的化合物的具体方法,进一步参考已知文献和实施例。

[0102] 一种用于制备式(I)和式(II)的化合物的可能的优选方法基于苯并噻二唑衍生物,所述苯并噻二唑衍生物带有两个溴取代基或氯取代基。通过与合适的硼酸衍生物进行Suzuki偶联可以由它们制备式(I)和式(II)的化合物,如如下方案1和2所示。

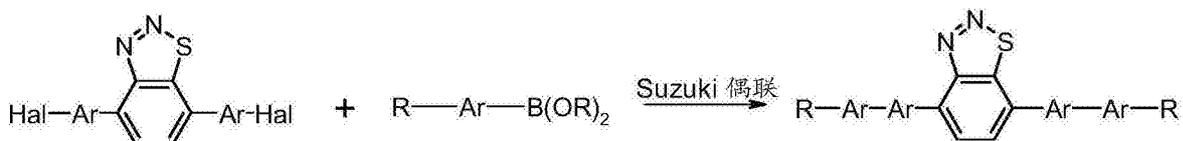
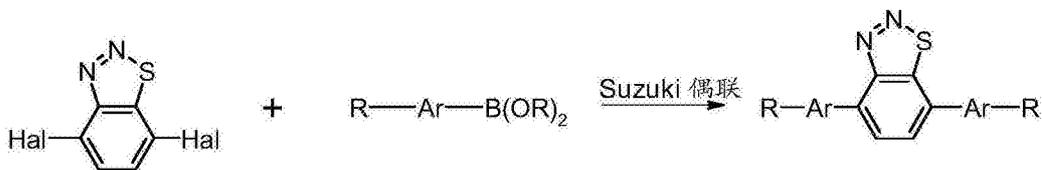
[0103] 方案1

[0104]



[0105] 方案2

[0106]



[0107] 式(I)或式(II)的化合物优选为正的二色性染料,即具有如实施例中所确定的正各向异性度R的染料。各向异性度R特别优选大于0.4,非常特别优选大于0.6,最优选大于0.7,其中R如实施例中所确定。

[0108] 优选地,当光的偏振方向平行于式(I)或式(II)的分子的最长维度的方向时吸收达到最大值,并且当光的偏振方向垂直于式(I)或式(II)的分子的最长维度的方向时吸收达到最小值。

[0109] 还优选地,式(I)或式(II)的化合物为荧光染料。荧光在此被理解为使化合物通过吸收一定波长的光处于电子激发态,然后化合物通过发射光转变成基态。优选地,发出的光具有比吸收的光更长的波长。还优选地,从激发态至基态的转变是允许自旋的,即在无自旋变化的情况下进行。还优选地,荧光化合物的激发态的寿命短于 10^{-5} s,特别优选短于 10^{-6} s,非常特别优选在 10^{-9} 和 10^{-7} s之间。

[0110] 式(I)或式(II)的二色性化合物优选以0.01至10重量%,特别优选0.05至7重量%,非常特别优选0.1至7重量%的份额存在于转换层中。

[0111] 除了式(I)或式(II)的化合物之外,转换层中优选还存在包含一种或多种不同化合物的液晶介质。优选地,液晶介质构成根据本发明的器件的转换层的混合物的主要组分。式(I)或式(II)的二色性化合物优选以溶液形式存在于转换层中。优选地,其配向受液晶介质的化合物的配向的影响。

[0112] 在本申请的范围,术语液晶介质被理解为在一定情况下具有液晶性能的材料。

优选地,所述材料在室温和高于和低于室温的一定温度范围内具有液晶性能。液晶介质可以包含单种化合物,或者可以包含多种不同的化合物。通常地,根据本发明的液晶介质包含至少一种分子具有细长形状的化合物,即在一个空间方向(纵轴)上比在另外两个空间方向上显著更长。

[0113] 本发明的另一个主题是包含液晶介质和至少一种式(I)或式(II)的化合物的混合物在用于调节从外部空间进入内部空间的能量穿透量的器件中的用途。

[0114] 优选地,转换层的液晶介质具有在从70°C至170°C,优选从90°C至160°C,特别优选从95°C至150°C,非常特别优选从105°C至140°C的温度范围内的清亮点,优选为从向列液晶态至各向同性态的相转变。

[0115] 还优选地,转换层的液晶介质的介电各向异性大于3,特别优选大于7。

[0116] 在另一个优选的实施方案中,转换层的液晶介质的介电各向异性小于零,优选小于-2。

[0117] 还优选地,转换层的液晶介质具有0.01至0.3,特别优选0.04至0.27的光学各向异性(Δn)。

[0118] 还优选地,转换层的液晶介质包含3至20种不同的液晶化合物,优选8至18,特别优选12至16种不同的液晶化合物。

[0119] 可以用作液晶介质的成分的化合物是本领域技术人员已知的并且可以任意选择。

[0120] 优选的是,转换层的液晶介质包含至少一种具有基于被一个或多个氟原子或一个或多个腈基取代的1,4-亚苯基和1,4-亚环己基的结构单元的化合物。特别优选的是,转换层的液晶介质包含至少一种具有2、3或4,特别优选3或4个基于1,4-亚苯基和1,4-亚环己基的结构单元的化合物。

[0121] 还优选的是,转换层的液晶介质包含一种或多种手性掺杂剂。在该情况下,液晶介质的分子彼此扭转地存在于器件的转换层中,特别优选正如通过显示器的TN模式已知的那样。

[0122] 手性掺杂剂优选以0.01至3重量%,特别优选0.05至1重量%的总浓度用在转换层的液晶介质中。为了获得高的扭转值,手性掺杂剂的总浓度还可以选择为高于3重量%,优选至最大10重量%。

[0123] 根据一个同样优选的替代性实施方案,转换层的液晶介质不包含手性掺杂剂。在该情况下优选地,液晶介质的分子不彼此扭转地存在于器件的转换层中。

[0124] 当指明液晶化合物和二色性染料的份额时,这些化合物和其它微量组分的份额可以忽略。

[0125] 转换层的液晶介质还优选包含一种或多种稳定剂。稳定剂的总浓度优选在整个混合物的0.00001和10重量%之间,特别优选在0.0001和1重量%之间。当指明液晶化合物和二色性染料的份额时,这些化合物和其它微量组分的份额可以忽略。

[0126] 除了一种或多种式(I)或式(II)的化合物和优选的液晶介质之外,根据本发明的器件优选在转换层中还包含具有不同于式(I)或式(II)的结构的其他二色性染料。特别优选地,其包含一种、两种、三种或四种其它染料,非常特别优选两种或三种其它染料,最优选三种其它染料,所述其它染料具有不同于式(I)或式(II)的结构。

[0127] 关于二色性性能,对于式(I)或式(II)的化合物描述的优选性能对于任选的其它

二色性染料来说也是优选的。

[0128] 转换层的二色性染料的吸收光谱优选这样补充,使得对肉眼产生黑色印象。优选地,根据本发明的液晶介质的两种或更多种二色性染料覆盖大部分的可见光谱。本领域技术人员已知如何精确地制备对于肉眼呈现黑色或灰色的染料混合物,例如描述在Manfred Richter的Einführung in die Farbmeterik (第2版,1981,ISBN 3-11-008209-8,Walter de Gruyter&Co.出版社)中。

[0129] 染料混合物的色度坐标的设定描述在比色法领域中。为此,通过考虑Lambert-Beer定律计算单种染料的光谱以得出整体光谱,并且在所属的照明下(例如对于日光为光源D65)根据比色法规则将其转换成相应的色度坐标和亮度值。通过各个光源(例如D65)确定白点的位置并且在表(例如上述文献)中引述。通过改变各种染料的份额可以设定不同的色度坐标。

[0130] 根据一个优选的实施方案,转换层包含一种或多种二色性染料,所述二色性染料吸收红色和NIR范围内的光,即波长为600至2000nm,优选在650至1800nm的范围内,特别优选在650至1300nm的范围内。在一个优选的实施方案中,这些二色性染料选自偶氮化合物、蒽醌、次甲基化合物、甲亚胺化合物、部花青化合物、萘醌、四嗪、二萘嵌苯、特锐烯(Terrylene)、夸特锐烯(Quaterrylene)、更高级的萘嵌苯、吡咯甲川、偶氮染料、镍连二硫烯、(金属)酞菁、(金属)萘酞菁和(金属)卟啉。特别优选的是二萘嵌苯和特锐烯。转换层的混合物中的所有二色性染料的份额优选为总共0.01至10重量%,特别优选0.1至7重量%,非常特别优选0.2至7重量%。

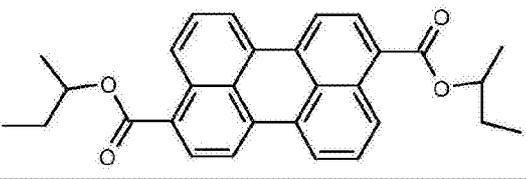
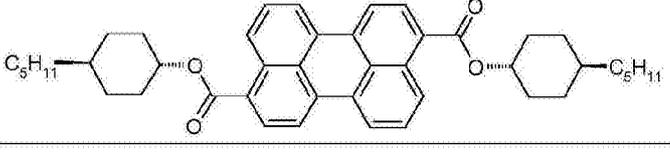
[0131] 转换层的具有不同于式(I)或式(II)的结构的其他二色性染料优选选自B.Bahadur的Liquid Crystals-Applications and Uses,第3卷,1992,世界科学出版社,第11.2.1章中给出的染料类别,并且特别优选选自该文献中存在的表中列出的明确的化合物。

[0132] 所述染料属于本领域技术人员已知的二色性染料的类别,其在文献中多次描述。因此,例如蒽醌染料描述于EP 34832、EP 44893、EP48583、EP 54217、EP 56492、EP 59036、GB 2065158、GB 2065695、GB 2081736、GB 2082196、GB 2094822、GB 2094825、JP-OS 55-123673、DE 3017877、DE 3040102、DE 3115147、DE 3115762、DE 3150803和DE 3201120,萘醌染料描述于DE 3126108和DE 3202761,偶氮染料描述于EP 43904、DE 3123519、WO 82/2054、GB 2079770、JP-OS56-57850、JP-OS 56-104984、US 4308161、US 4308162、US 4340973、T.Uchida,C.Shishido,H.Seki和M.Wada:Mol.Cryst.Lig.Cryst.39,39-52(1977)和H.Seki,C.Shishido,S.Yasui和T.Uchida:Jpn.J.Appl.Phys.21,191-192(1982),并且二萘嵌苯描述于EP 60895、EP 68427和WO 82/1191。萘嵌苯染料例如描述于EP 2166040、US 2011/0042651、EP 68427、EP 47027、EP 60895、DE 3110960和EP 698649。

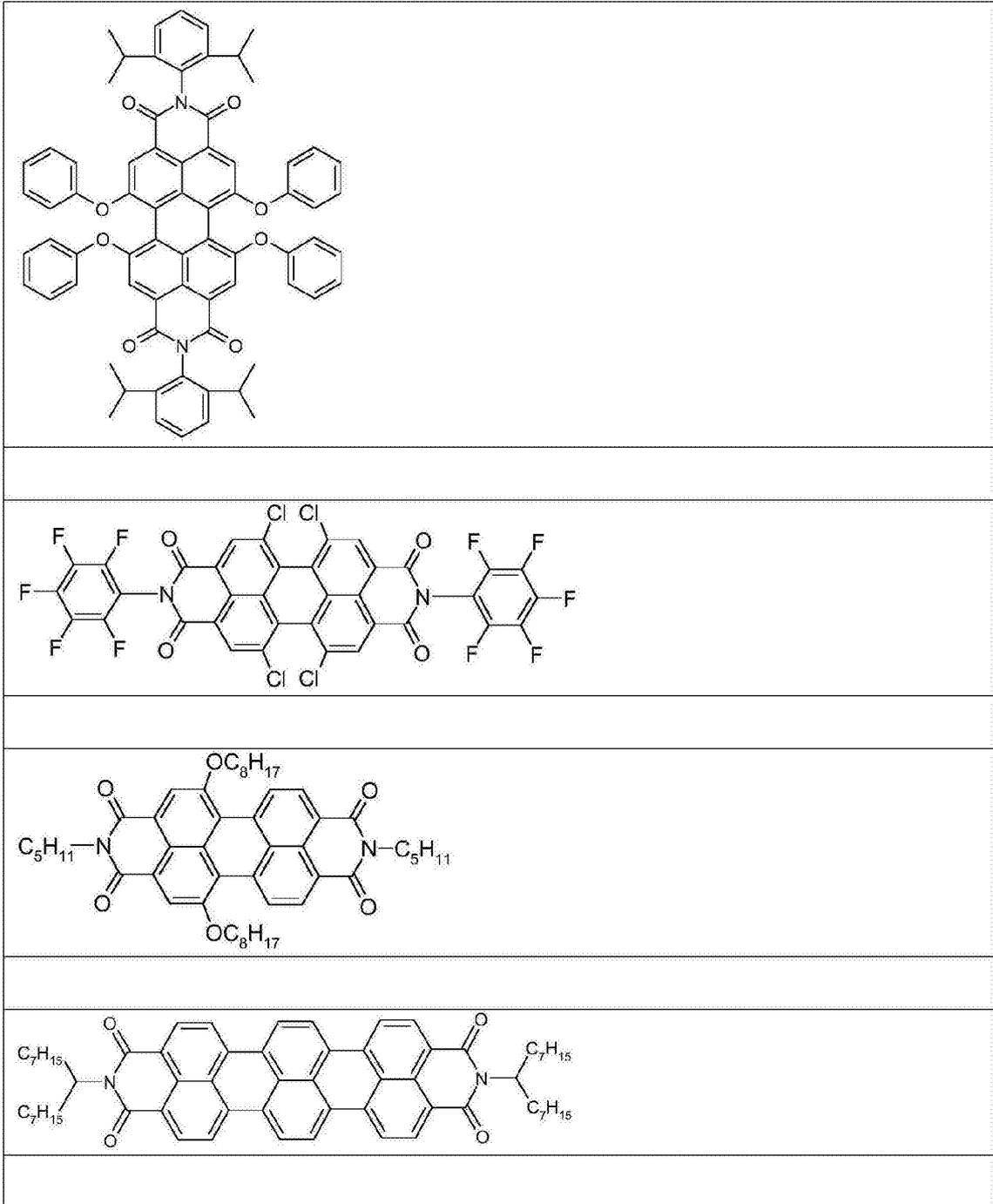
[0133] 根据一个优选的实施方案,根据本发明的器件的转换层除了式(I)或式(II)的化合物之外只包含选自萘嵌苯染料的二色性染料。

[0134] 可以包含在根据本发明的器件的转换层中的优选的其他二色性染料的实例显示在下表中:

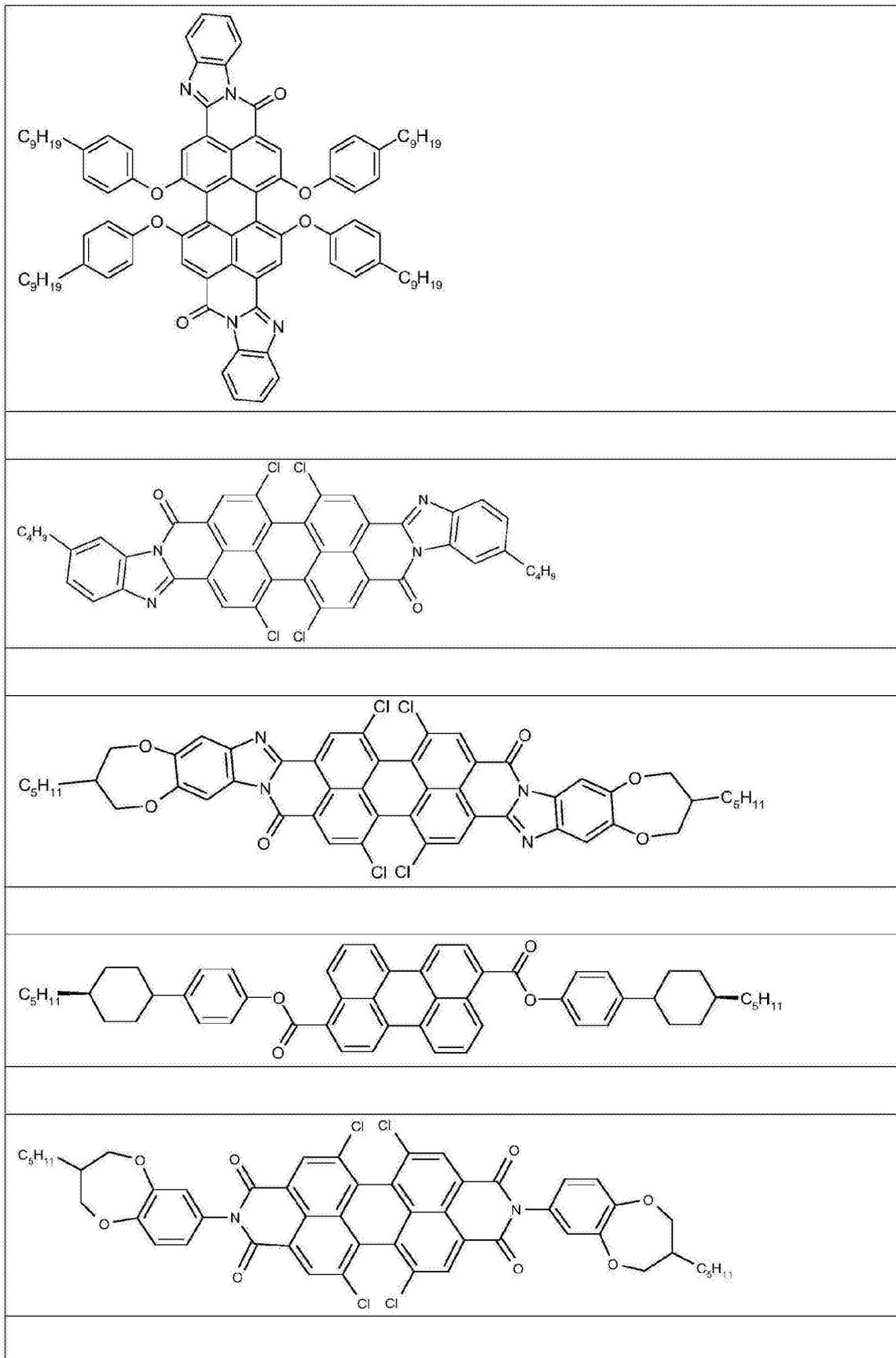
[0135]

表 2
 <p>The structure shows a fluorene core (three fused benzene rings) with two isobutoxy groups (-OCH2CH(CH3)2) attached to the 2 and 9 positions. The ester groups are drawn with the carbonyl oxygen double-bonded to the right and the ether oxygen to the left.</p>
 <p>The structure shows a fluorene core with two cyclohexyl groups attached to the 2 and 9 positions. Each cyclohexane ring has a C₅H₁₁ group attached. The ester groups are drawn with the carbonyl oxygen double-bonded to the right and the ether oxygen to the left.</p>

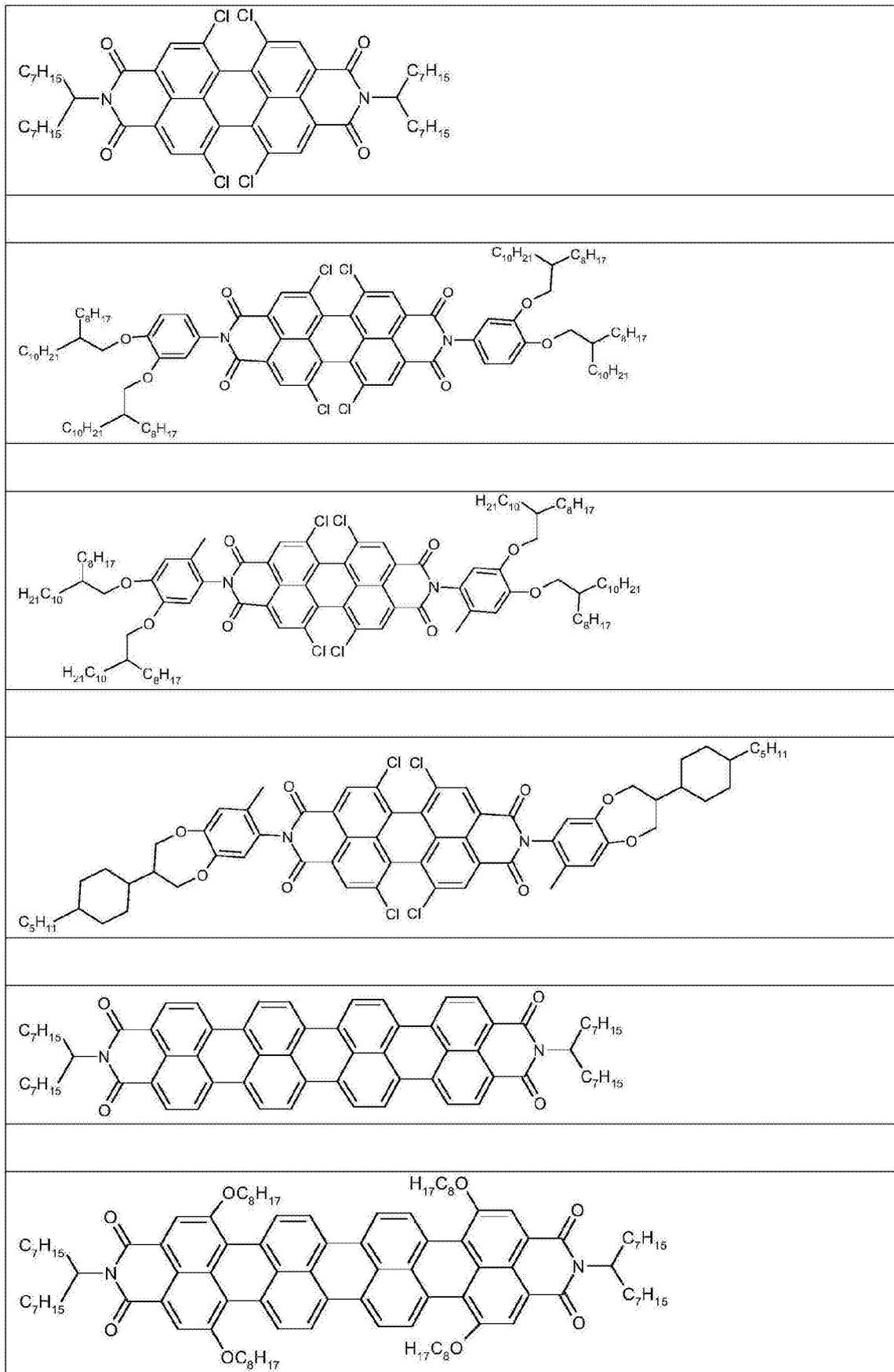
[0136]



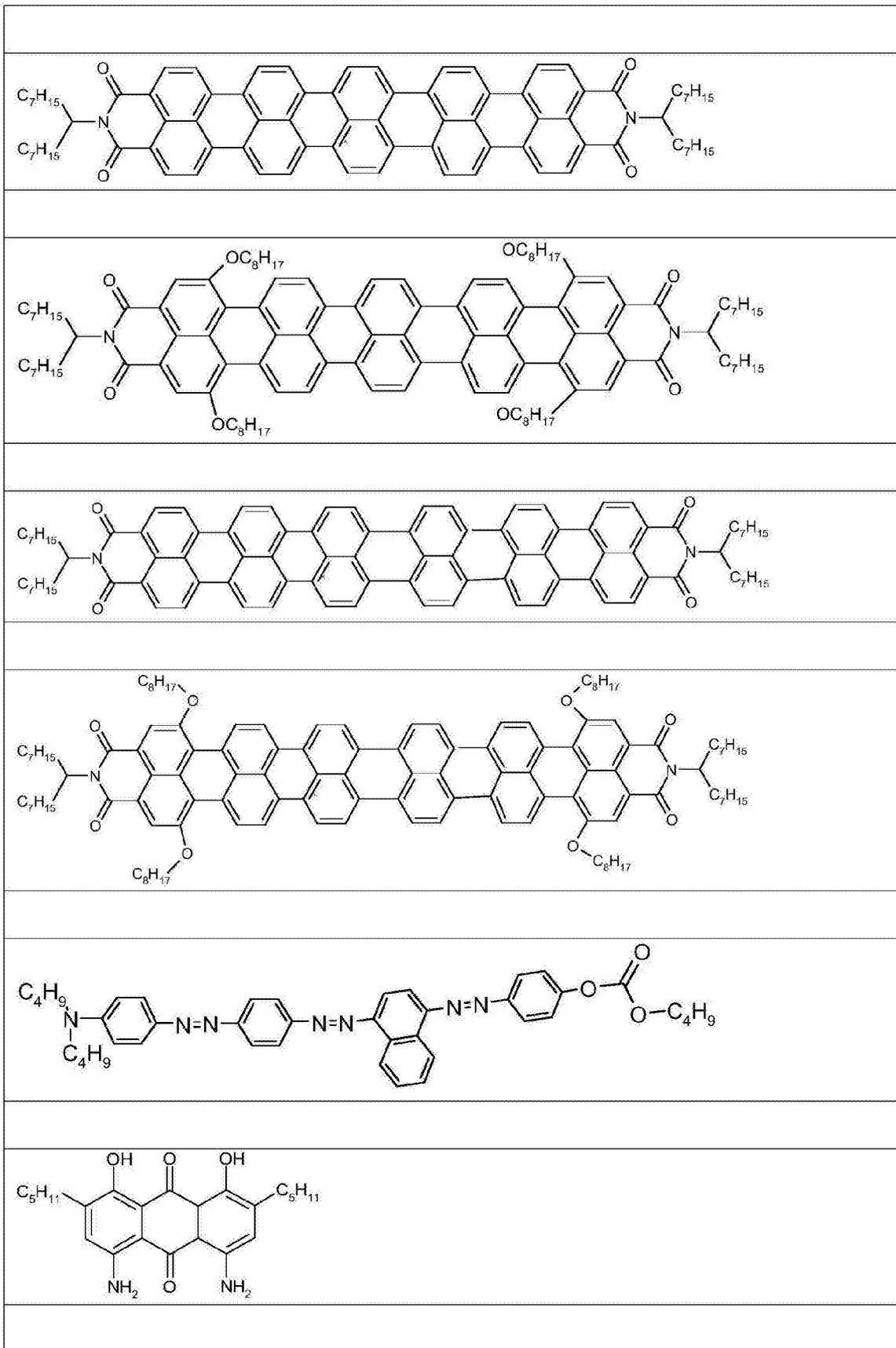
[0137]



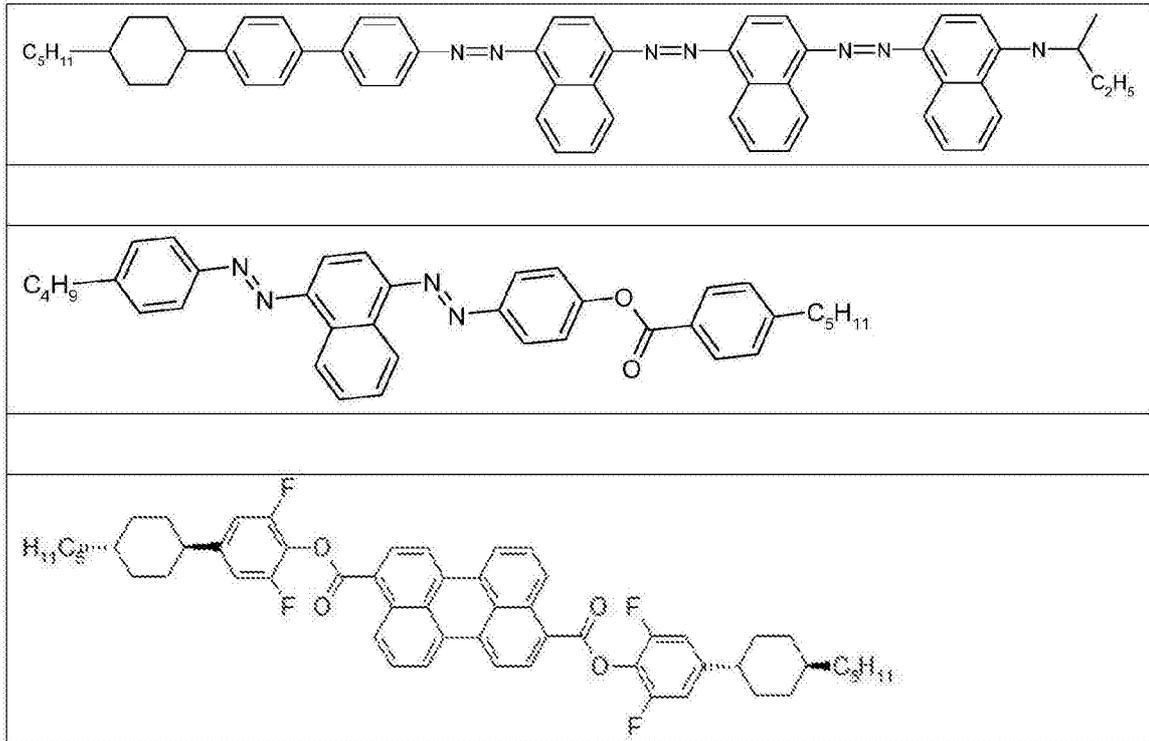
[0138]



[0139]



[0140]



[0141] 在一个优选的实施方案中,根据本发明的器件的转换层包含一种或多种淬灭剂化合物。当根据本发明的器件在其转换层中包含一种或多种荧光染料时,这是特别优选的。

[0142] 淬灭剂化合物是淬灭荧光的化合物。淬灭剂化合物可以在转换层中接收相邻分子(例如荧光染料)的电子激发能并且转变成电子激发态。经淬灭的荧光染料因此转变成电子基态并且因此防止发荧光或后续反应。淬灭剂化合物本身通过无辐射失活或者通过发光恢复至基态并且再次可以重新用于淬灭。

[0143] 在根据本发明的器件的转换层中,淬灭剂化合物可以具有各种功能。一方面,淬灭剂化合物可以通过电子激发能的失活有助于延长染料体系的寿命。另一方面,淬灭剂化合物消除了源自转换层中的荧光染料的在美学上可能不希望的额外的颜色效果,例如内部空间的彩色照射。

[0144] 为了实现有效的淬灭,淬灭剂化合物适应于各个染料体系,特别是染料组合中吸收最长波长的染料。其做法是本领域技术人员已知的。

[0145] 优选的淬灭剂化合物例如描述于Joseph R.Lakowicz的Principles of Fluorescence Spectroscopy (第3版,2010,ISBN 10:0-387-31278-1,Springer Science出版社+Business Media LLC)第279页的表8.1中。其它分子类别例如以关键词“黑色淬灭剂”或“黑洞淬灭剂”而被本领域技术人员熟知。实例为偶氮染料和氨基蒽醌。在根据本发明的器件的转换层中,还可以使用非荧光或仅在NIR中发荧光的染料作为淬灭剂化合物。

[0146] 在根据本发明的转换层的一个优选的实施方案中,如此选择任选包含的淬灭剂化合物,使得抑制可见光谱范围内的荧光。

[0147] 根据本发明的器件优选适合于调节以太阳发出的光的形式从环境进入内部空间的能量穿透量。在此,待调节的能量穿透量从环境(外部空间)进入内部空间。

[0148] 内部空间在此可以是任何与环境基本上隔绝的空间,例如建筑、车辆或容器。

[0149] 本发明的主题因此还在于所述器件用于调节从外部空间进入内部空间的能量穿透量的用途。

[0150] 然而,所述器件还可以用于美学室内设计,例如用于光效果和颜色效果。例如,包括根据本发明的器件的灰色或彩色的门元件和墙壁元件可以转换成透明的。此外,所述器件还可以包括亮度被调整的白色或彩色平面背光,或颜色用蓝色宾-主显示器调整的黄色平面背光。根据本发明的器件的一个或两个玻璃侧可以设置有粗糙化或结构化的玻璃用于光耦合和/或用于产生光效果。

[0151] 在另一个替代性用途中,所述器件例如在护目镜、瞄准镜或太阳镜中用于调节肉眼上的光入射量,其中所述器件在一个转换状态下保持肉眼上的光入射量较少,而在另一个转换状态下不太强地减少光入射量。

[0152] 根据本发明的器件优选设置在大型平面结构的开口中,其中平面结构本身不允许或仅允许较少的能量穿透量,并且其中开口具有相对更大的能量穿透率。优选地,平面结构为墙壁或内部空间相对于外部的其它边界。此外优选地,相比于设置在根据本发明的器件中的开口,平面结构覆盖至少同样大小的面积,特别优选至少两倍大小的面积。

[0153] 优选地,所述器件的特征在于,其具有至少 0.05m^2 、优选至少 0.1m^2 、特别优选至少 0.5m^2 、非常特别优选至少 0.8m^2 的占用面积。

[0154] 所述器件优选安装在建筑、容器、车辆或基本上密闭的其它空间的如上所述的具有相对更大能量穿透量的开口中。所述器件可以通常用于任何内部空间,特别是当所述内部空间仅与环境具有有限的空气交换并且具有光透射界面时,通过所述光透射界面可以以光能的形式从外部输入能量。特别相关的是所述器件用于通过光透射平面(例如通过窗户平面)而经受强烈的太阳辐射的内部空间的用途。

[0155] 根据本发明的器件是可转换的。“转换”在此被理解为由于器件造成的能量穿透量的变化。根据本发明的器件优选可电控转换,例如描述在W0 2009/141295和尚未公开的申请EP 12008320.9中的。

[0156] 然而,其还可热控转换,例如描述在W0 2010/118422中的。在该情况下,优选通过改变包含式(I)或式(II)的化合物和液晶介质的转换层的温度通过向列态至各向同性态的转变从而进行转换。在向列态下,液晶介质的分子有序存在因此式(I)或式(II)的化合物也有序存在,例如通过取向层的作用平行于器件的表面配向。在各向同性态下,分子无序存在,因此式(I)或式(II)的化合物也无序存在。根据二色性化合物分别根据相对于光振动平面的取向而具有更高或更低的吸收系数的原理,式(I)或式(II)的二色性化合物的有序存在和无序存在之间的不同造成根据本发明的器件的转换层的光透射率的不同。

[0157] 如果器件可电控转换,其优选包括两个或更多个电极,所述电极安装至转换层的两侧。电极优选由ITO或薄的优选透明的金属和/或金属氧化物层,例如银或FTO(氟掺杂的氧化锡)或本领域技术人员对于该用途已知的替代性材料组成。电极优选设置有电接头。电压优选通过电池、蓄电池或通过外部电源提供。

[0158] 在电控转换的情况下,通过施加电压通过液晶介质的分子配向进行转换过程。

[0159] 在一个优选的实施方案中,器件从具有高吸收(即低的光透射率)的状态(所述状态存在于无电压情况下)转变成具有更低吸收(即更高的光透射率)的状态。优选地,转换层的液晶介质在两种状态下均为向列性的。无电压状态优选地特征在于,液晶介质的分子和

因此式 (I) 或式 (II) 的化合物的分子以平行于转换层的平面配向的方式存在。这优选通过相应选择的取向层而实现。有电压情况下的状态优选地特征在于,液晶介质的分子和因此式 (I) 或式 (II) 的化合物的分子垂直于转换层的平面存在。

[0160] 在上述实施方案的一个替代性实施方案中,器件从具有低吸收(即高的光透射率)的状态(所述状态存在于无电压情况下)转变成具有更高吸收(即更低的光透射率)的状态。优选地,转换层的液晶介质在两种状态下均为向列性的。无电压状态优选地特征在于,转换层的液晶介质的分子和因此式 (I) 或式 (II) 的化合物的分子以垂直于转换层的平面配向的方式存在。这优选通过相应选择的取向层而实现。有电压情况下的状态优选地特征在于,转换层的液晶介质的分子和因此式 (I) 或式 (II) 的化合物的分子平行于转换层的平面存在。

[0161] 根据本发明的一个优选的实施方案,所述器件可以在没有外部电源的情况下操作,其中通过与所述器件连接的太阳能电池或用于将光能和/或热能转化成电能的其它器件提供需要的能量。通过太阳能电池提供能量可以直接或间接(即通过设置在其之间的电池或蓄电池或用于储存能量的其它单元)进行。优选地,太阳能电池安装在器件的外部或者为器件的内部组成部分,例如在WO 2009/141295中所公开的那样。在此特别优选的是在漫射光的情况下特别有效的太阳能电池以及透明的太阳能电池。

[0162] 根据本发明的器件优选具有如下层顺序,其中可以额外存在其它层。优选地,下文给出的层在器件中彼此直接相邻。

[0163] 一基材层,优选由玻璃或聚合物制成

[0164] 一导电透明层,优选由ITO制成

[0165] 一取向层

[0166] 一转换层,包含一种或多种式 (I) 或式 (II) 的化合物

[0167] 一取向层

[0168] 一导电透明层,优选由ITO制成

[0169] 一基材层,优选由玻璃或聚合物制成

[0170] 单个层的优选实施方案在下文描述。

[0171] 优选地,根据本发明的器件包括一个或多个,特别优选两个取向层。取向层优选直接邻近于包含式 (I) 或式 (II) 的化合物的转换层的两侧存在。

[0172] 可以使用本领域技术人员为此已知的任何层作为根据本发明的器件的取向层。优选的是聚酰亚胺层,特别优选由经摩擦的聚酰亚胺制成的层。当分子平行于取向层存在时(平面配向),以本领域技术人员已知的一定方式摩擦的聚酰亚胺造成液晶介质的分子在摩擦方向上的配向。在此优选的是,液晶介质的分子不完全平面地位于取向层上,而是具有小的倾斜角(预倾斜)。为了实现液晶介质的化合物相对于取向层的表面的垂直配向(垂面配向),优选使用以一定方式处理的聚酰亚胺作为取向层的材料(用于极高预倾角的聚酰亚胺)。还可以使用通过用偏振光的辐照过程而获得的聚合物作为取向层从而实现液晶介质的化合物根据取向轴的配向(光学配向)。

[0173] 还优选地,在根据本发明的器件中,转换层设置在两个基材层之间或者被两个基材层包围。基材层可以例如由玻璃或聚合物,优选光透射聚合物组成。

[0174] 优选地,所述器件的特征在于,所述器件不包括基于聚合物的偏振器,特别优选不包括存在于固体材料相中的偏振器,非常特别优选完全不包括偏振器。

[0175] 然而根据一个替代性实施方案,所述器件也可以包括一个或多个偏振器。优选地,偏振器在该情况下为线性偏振器。

[0176] 当存在恰好一个偏振器时,所述偏振器的吸收方向优选垂直于本发明器件转换层的存在有偏振器的那侧上的液晶介质的化合物的取向轴。

[0177] 在根据本发明的器件中不仅可以使使用吸收性偏振器而且可以使使用反射性偏振器。优选地,使用以光学薄膜形式存在的偏振器。可以用在根据本发明的器件中的反射性偏振器的实例为DRPF-(漫反射性偏振器膜,3M)、DBEF-(双重亮度增强膜,3M)、DBR-(分层聚合物分布的Bragg反射器,如在US 7,038,745和US 6,099,758中所述的)和APF-膜(改进的偏振器膜,3M,参考Technical Digest SID 2006,45.1,US 2011/0043732和US 7,023,602)。还可以使用基于线栅的反射红外线的偏振器(WGP、线栅偏振器)。可以用在根据本发明的器件中的吸收性偏振器的实例为Itos XP38-偏振器膜和Nitto Denko GU-1220DUN-偏振器膜。根据本发明可以使用的圆形偏振器的一个实例为偏振器APNCP37-035-STD(美国偏振器)。另一个实例为偏振器CP42(ITOS)。

[0178] 还优选地,根据本发明的器件包括光导系统,所述光导系统将光传导至太阳能电池或用于将光能和/或热能转换成电能的其它器件,优选如WO 2009/141295中所述的。光导系统收集和集中击中器件的光。其优选收集和集中由转换层中的荧光二色性染料发出的光。光导系统与用于将光能转化成电能的器件(优选太阳能电池)接触,从而使得所收集的光集中地击中所述器件。在本发明的一个优选的实施方案中,用于将光能转化成电能的器件安装在所述器件的边缘上,整合入所述器件并且与用于根据本发明的器件的电转换的机构电连接。

[0179] 在一个优选的实施方案中,根据本发明的器件为窗户,特别优选包括至少一个玻璃表面的窗户,非常特别优选包括多片绝缘玻璃的窗户的组成部分。

[0180] 窗户在此被特别理解为建筑中的结构,所述结构包括框架和至少一个被所述框架包围的玻璃板。优选地,所述结构包括隔热框架和两个或更多个玻璃板(多片绝缘玻璃)。

[0181] 根据一个优选的实施方案,根据本发明的器件直接安装在窗户的玻璃表面上,特别优选多片绝缘玻璃的两个玻璃板之间的中间空腔中。

[0182] 本发明的另一个主题是包括根据本发明的优选具有上述优选特征的器件的窗户。

实施例

[0183] 如下实施例旨在解释本发明而不限制本发明。

[0184] 在本申请中通过简称(首字母缩略词)再现液晶化合物的结构。所述简称在WO 2012/052100中明确提出和解释(第63-89页)。

[0185] 所有物理性能根据“Merck Liquid Crystals,Physical Properties of Liquid Crystals”(状态1997年11月,Merck KGaA,德国)进行确定,并适用20°C的温度。如果没有另外明确说明, Δn 的值在589nm下确定, $\Delta \epsilon$ 的值在1kHz下确定。 n_e 和 n_o 分别为非寻常光束和寻常光束在上述条件下的折射率。

[0186] 分别在相关染料的吸收带的峰值波长下,由消光系数 $E(p)$ (在分子相对于光的偏振方向平行配向的情况下混合物的消光系数)的值和混合物的消光系数 $E(s)$ (在分子相对于光的偏振方向垂直配向的情况下混合物的消光系数)的值确定各向异性度 R 。如果染料具

有多个吸收带,则选择最强的吸收带。通过如LC显示技术领域技术人员已知的取向层实现混合物的分子的配向。为了消除液晶介质、其它吸收和/或反射的影响,分别相对于不包含染料的相同混合物进行测量并且减去所得的值。

[0187] 使用线性偏振光进行测量,所述线性偏振光的振动方向平行于取向方向(E(p)的确定)或者垂直于取向方向(E(s)的确定)。这可以通过线性偏振器实现,其中偏振器相对于器件扭转,从而实现两种不同的振动方向。通过射入的偏振光的振动方向的扭转进行E(p)和E(s)的测量。

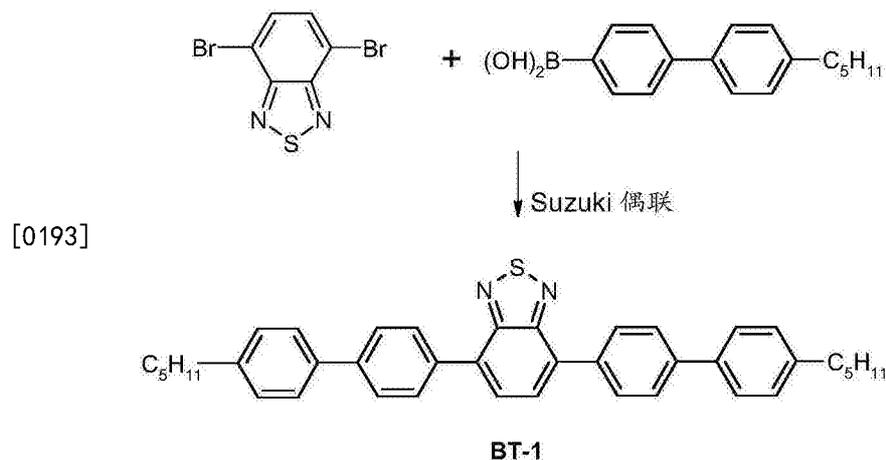
[0188] 通过所得的E(s)和E(p)的值根据下式计算各向异性度R

$$[0189] \quad R = [E(p) - E(s)] / [E(p) + 2 * E(s)],$$

[0190] 正如特别在“Polarized Light in Optics and Spectroscopy”(D.S.Kliger等人,学术出版社,1990)中所述的那样。用于确定包含二色性染料的液晶介质的各向异性度的方法的详细描述还参见B.Bahadur,Liquid Crystals-Applications and Uses,第3卷,1992,世界科学出版社,第11.4.2章。

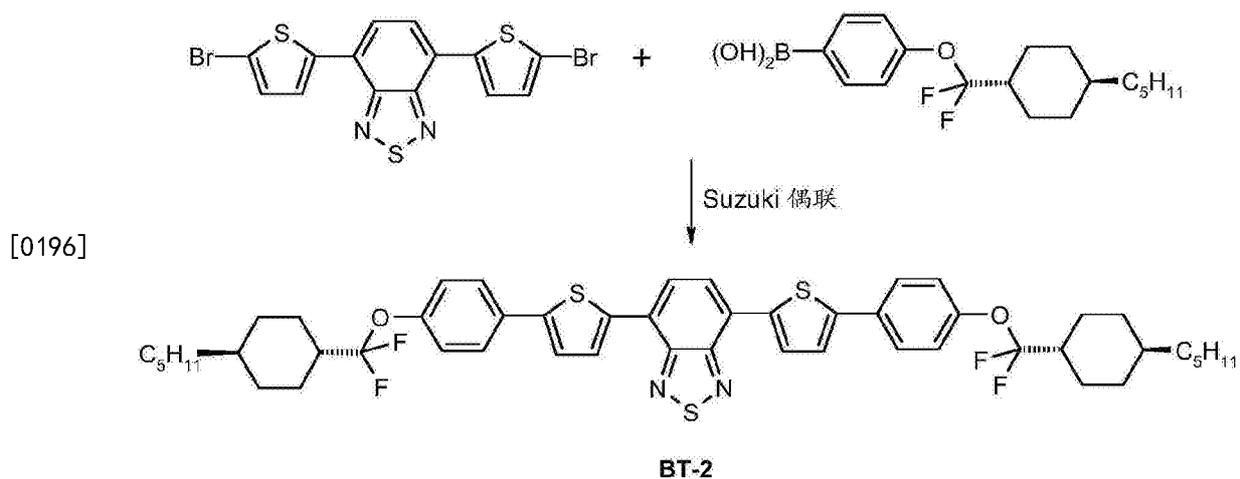
[0191] A) 染料的制备

[0192] A-1) 化合物BT-1的合成



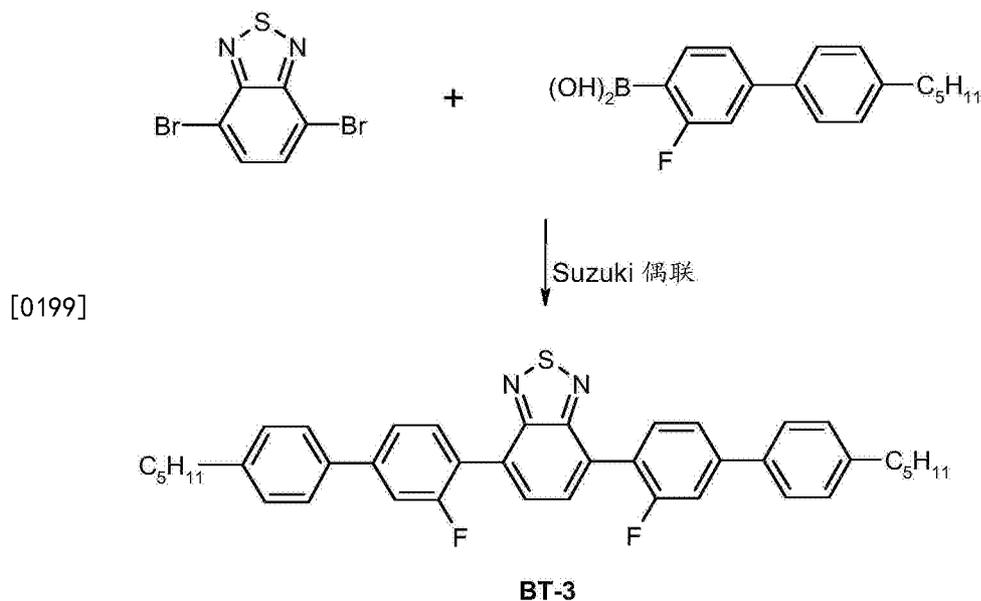
[0194] 在氮气下将二溴化物(5.0mmol)和硼酸(10.0mmol)预置在40ml甲苯中。然后加入20.1ml 2.0mol/L的碳酸钠溶液。然后加入三(二亚苄基-丙酮)二钯(0.05mmol)和三-邻甲苯基膦(0.2mmol),并且伴随回流搅拌混合物过夜。然后使物料冷却至40℃并且分离出水相。用热甲苯萃取水相。浓缩合并的有机相并且在硅胶上用甲苯洗脱。然后从1:4的异丙醇/甲苯中再结晶。在此以理论值的54%的产率得到产物。通过质谱分析(m/z=580)证实产物的身份。

[0195] A-2) 化合物BT-2的合成



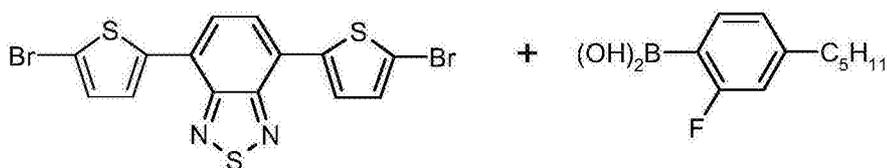
[0197] 如A-1)中所述合成所述化合物,区别在于在对混合物进行处理之前伴随回流仅加热1.5h。从甲苯中进行再结晶。以理论值的29.5%的产率以粉末形式获得产物,根据HPLC所述产物的纯度为100%。通过质谱分析($m/z=888$)证实产物的身份。

[0198] A-3) 化合物BT-3的合成

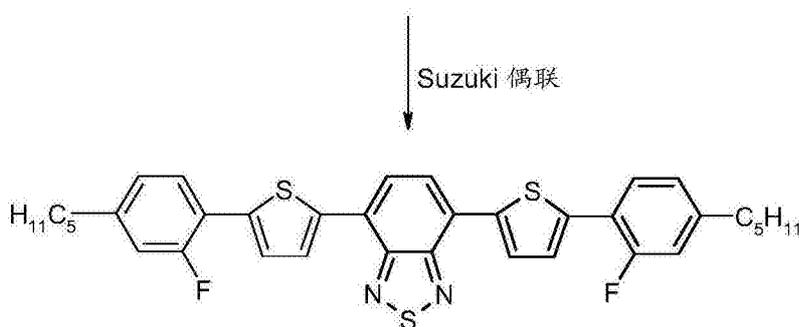


[0200] 如A-1)中所述合成所述化合物。从1:1的异丙醇/甲苯中进行再结晶。以理论值的45.1%的产率以晶体形式获得产物,根据HPLC所述产物的纯度为99.4%。通过质谱分析($m/z=616$)证实产物的身份。

[0201] A-4) 化合物BT-4的制备



[0202]



BT-4

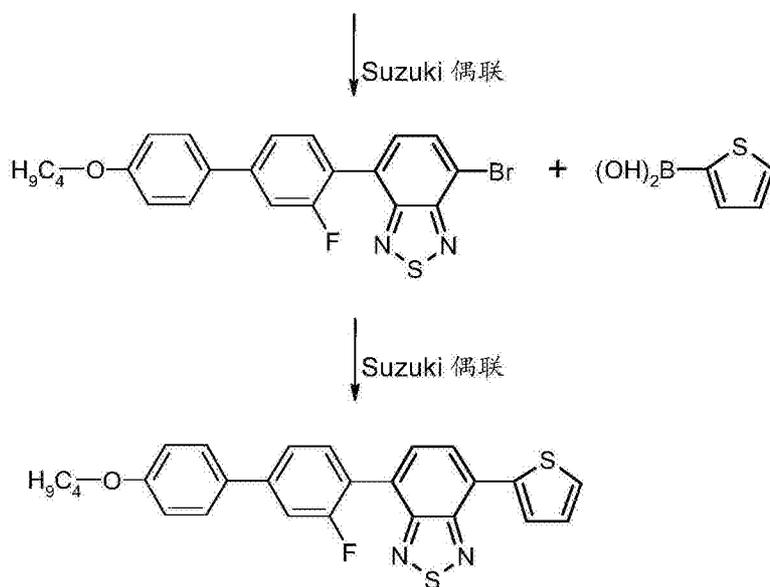
[0203] 如A-1)中所述合成所述化合物,区别在于加入0.3当量的Aliquat336连同碳酸盐溶液,并且从甲苯中进行再结晶。以理论值的68.5%的产率获得产物,根据HPLC所述产物的纯度为99.6%。通过质谱分析($m/z=628$)证实产物的身份。

[0204] A-5) 化合物BT-5的制备

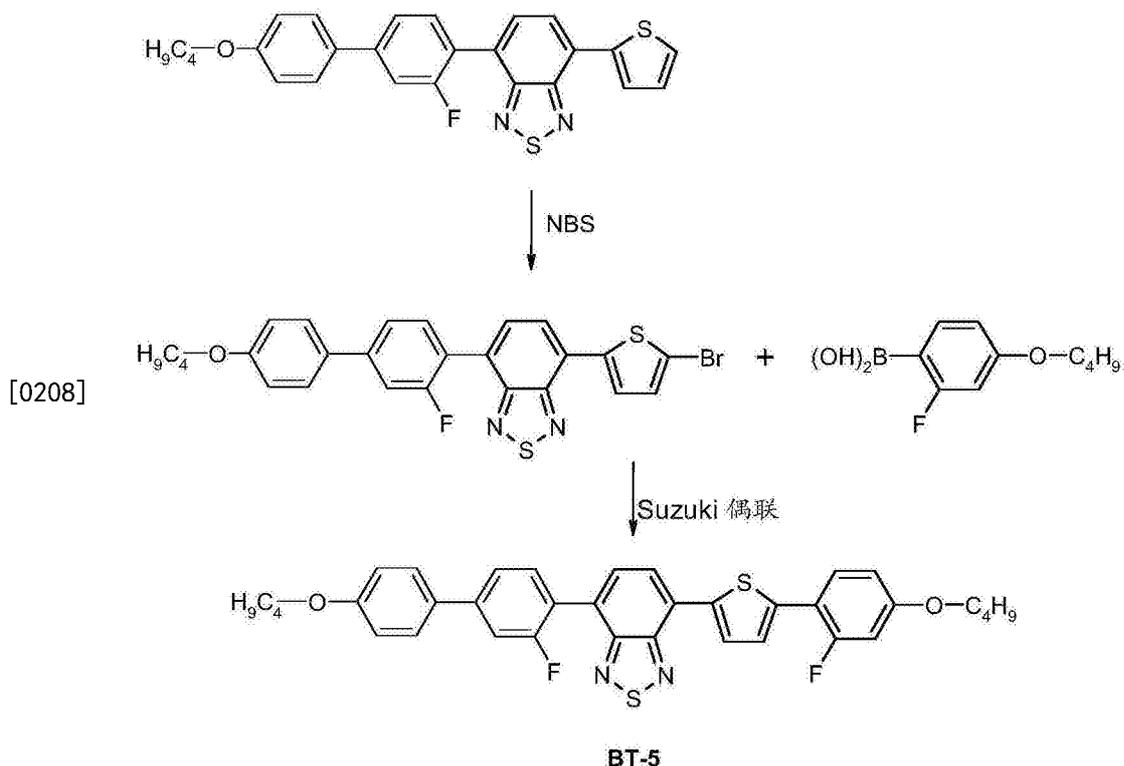
[0205] 步骤1和2:



[0206]



[0207] 步骤3和4:



[0209] 步骤1:

[0210] 在氮气下将二溴化物 (33.8mmol) 和硼酸 (33.8mmol) 预置在40ml甲苯中。然后加入67.7ml 2.0mol/L的碳酸钠溶液。然后加入三(二亚苄基-丙酮)二钯 (0.34mmol) 和三-邻甲基膦 (1.35mmol), 并且伴随回流搅拌混合物过夜。然后使物料冷却并且分离出水相。用热甲苯萃取水相。浓缩合并的有机相直至干燥。在硅胶上用1-氯丁烷进行洗脱。然后从氯丁烷中使产物再结晶。以理论值的38.7%的产率和99.8%的纯度 (HPLC) 获得产物。通过质谱分析 ($m/z=620$) 证实产物的身份。

[0211] 步骤2:

[0212] 首先将偏硼酸钠四水合物 (45.8mmol) 引入30ml水中。然后加入双三苯基膦氯化钯 (II) (0.5mmol)、水合肼 (0.89mmol) 和硼酸 (14.4mmol) 和THF (80ml), 并且搅拌5min。然后加入溴化物 (13.1mmol) 并且伴随回流加热3h。然后使混合物与水和甲基叔丁醚混合并且用进行水性溶液处理。在浓缩有机相直至干燥之后, 以理论值的90.9%的产率和97.9%的纯度 (HPLC) 获得产物。通过质谱分析 ($m/z=460$) 证实产物的身份。

[0213] 步骤3:

[0214] 在 N_2 下将噻吩衍生物 (11.9mmol) 溶解在60ml 1,2-二氯苯中。伴随搅拌加入N-溴代琥珀酰亚胺 (12.5mmol) 并且加热至70℃。然后在该温度下搅拌4h。使其冷却, 然后与0.5M NaOH溶液混合并且搅拌30min。分离和干燥沉淀的固体。以理论值的87.8%的产率和97.4%的纯度 (HPLC) 获得产物。

[0215] 步骤4:

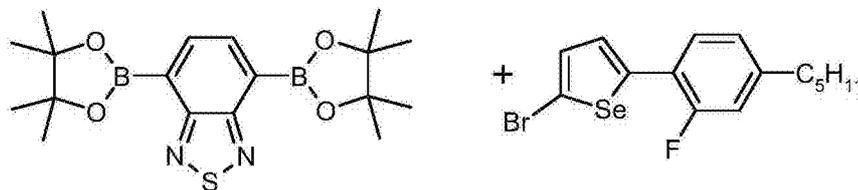
[0216] 在氮气下将溴化物 (4.5mmol) 和硼酸 (4.9mmol) 预置在50ml甲苯中。然后加入9.0ml 2.0mol/L的碳酸钠溶液。然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.045mmol) 和三-邻甲基膦 (0.18mmol), 并且伴随回流搅拌混合物过夜。然后使物料冷却至40℃并且分离出水相。

用热甲苯萃取水相。浓缩合并的有机相并且在硅胶上用氯丁烷洗脱。然后从氯丁烷中再结晶。在此以理论值的61%的产率得到产物。

[0217] A-6) 化合物BT-6至BT-17的制备

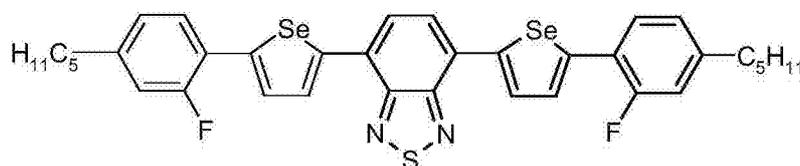
[0218] 可以相应地制备化合物BT-6至BT-17。其结构在下表3中显示。

[0219] A-7) 化合物BT-18的制备



[0220]

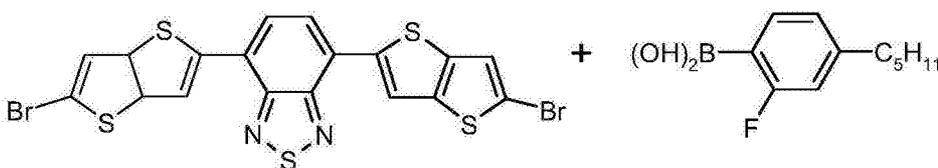
Suzuki 偶联



BT-18

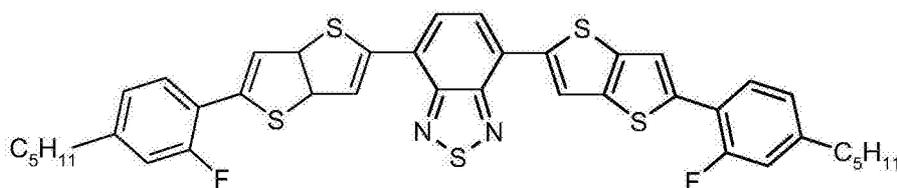
[0221] 在氮气下将二硼酸酯 (11.9mmol) 预置在150ml甲苯中并且加热至60°。将溶解在50ml甲苯中的相应的溴化物 (29.7mmol) 同样加热至60°并且加入其中。此时迅速加入预先加热至40°的2摩尔的碳酸钠溶液 (94.8mmol)。然后加入0.95mmol三(二亚苄基丙酮)二钯和0.24mmol三-邻甲苯基膦并且迅速使其达到回流温度。伴随回流煮沸过夜。冷却至40°，分离出水相，用饱和NaCl溶液清洗有机相一次。此时浓缩有机萃取物并且用甲苯/庚烷(1:1)混合物在硅胶上进行色谱分析。然后将收集的馏分浓缩至残余物并且从甲苯中多次再结晶。在此可以分离379mg产物(理论值的4.2%)。通过质谱分析(M:722.65)和NMR证实身份。

[0222] A-8) 化合物BT-19的制备



[0223]

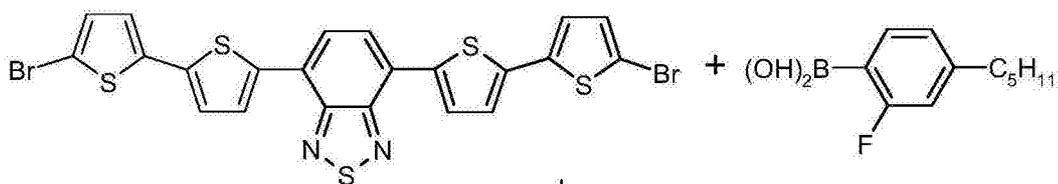
Suzuki 偶联



BT-19

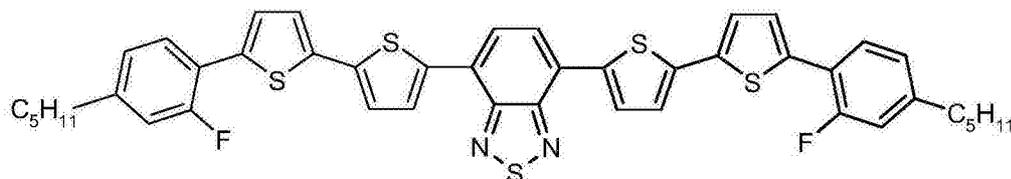
[0224] 如A-1) 中所述合成化合物BT-19。通过质谱分析 ($m/z=741$) 证实产物的身份。

[0225] A-9) 化合物BT-20的制备



Suzuki 偶联

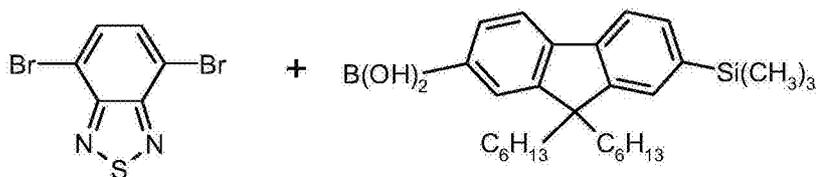
[0226]



BT-20

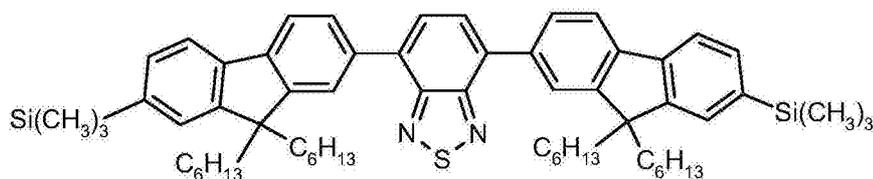
[0227] 如A-1) 中所述合成化合物BT-20。通过质谱分析 ($m/z=793$) 证实产物的身份。

[0228] A-10) 化合物BT-21的制备



Suzuki 偶联

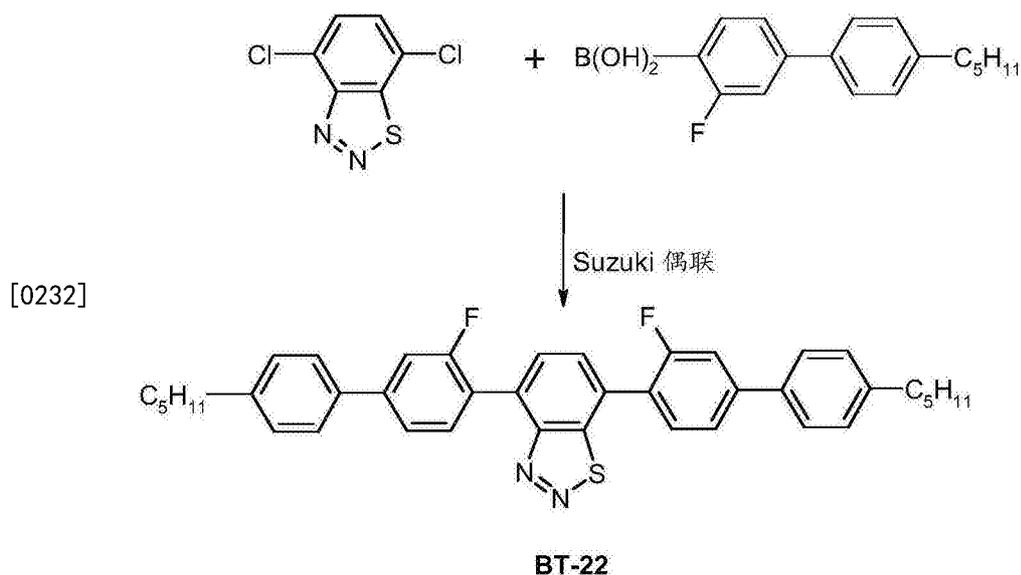
[0229]



BT-21

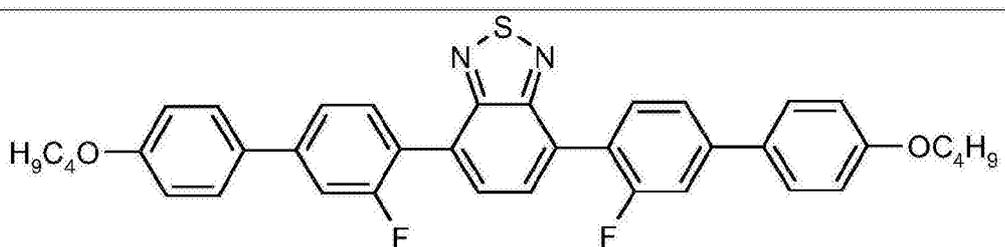
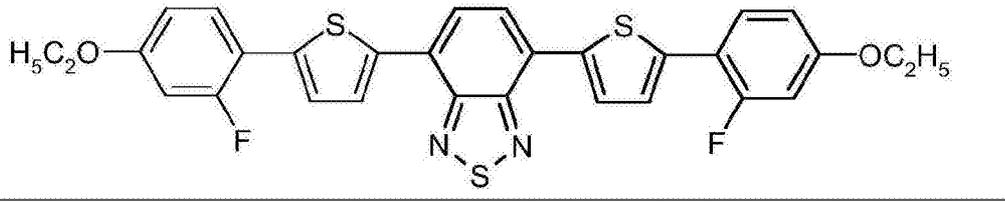
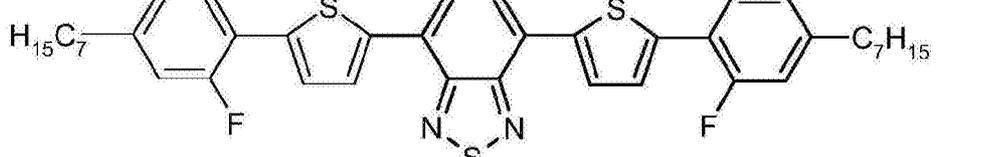
[0230] 如A-1) 中所述合成化合物BT-21。通过质谱分析 ($m/z=945$) 证实产物的身份。

[0231] A-11) 化合物BT-22的制备



[0233] 在氮气下将二氯化物 (5.0mmol) 和硼酸 (10.0mmol) 预置在40ml甲苯中。然后加入 20.1ml 2.0mol/L的叔丁醇钠溶液。然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (0.05mmol) 和三环己基膦 (0.2mmol), 并且伴随回流搅拌混合物过夜。然后使物料冷却至40℃并且进行水溶液处理。浓缩合并的有机相并且在硅胶上用甲苯洗脱。然后从1:4的异丙醇/甲苯中再结晶。在此以理论值的4.5%的产率得到产物。通过质谱分析 ($m/z=616$) 证实产物的身份。

[0234]

表 3	
BT-6	
BT-7	
BT-8	

[0235]

BT-9	
BT-10	
BT-11	
BT-12	
BT-13	
BT-14	
BT-15	
BT-16	

[0236]

BT-17	
BT-18	
BT-19	
BT-20	
BT-21	
BT-22	

[0237] B) 染料性能的确定

[0238] 研究所制备的染料的物理性能从而确定其是否适用于调节能量穿透量的器件。为了对比,给出化合物D-3(结构见下文)的相应性能。

[0239] 光稳定性如下确定:在密封测量盒中在加载开始时记录UV-VIS光谱。然后加载样品,其中在MTS-Atlas公司的日光试验CPS+中使样品暴露于强光(通过400nm截止滤波器排除UV光)。以规则间隔再次记录光谱。确定最长波长的消光值和优选最强吸收降低至低于初始值的80%所需的时间用于表征光稳定性。

[0240] 斯托克斯位移表示最短波长的发射峰的波长和最长波长的吸收峰的波长之间的差别。

[0241]

名称	吸收峰值 / nm	各向异性度 R	斯托克斯位移 / nm	在 M-1 中的溶解度, 用重量%表示	光稳定性
BT-1	413	0.80	未确定	>0.50	2 周
BT-2	502	0.74	115	0.30	32 周
BT-3	390	0.80	未确定	>0.50	1 周
BT-4	505	0.71	125	0.75	39 周
BT-5	459	0.77	未确定	3.90	12 周
BT-6	398	0.81	未确定	< 0.25	< 1 周
BT-7	517	0.73	未确定	0.30	22 周
BT-8	507	0.71	未确定	0.40	27 周
BT-9	491	0.73	未确定	0.30	9 周
BT-10	524	0.72	未确定	0.30	18 周
BT-11	505	0.73	120	0.25	21 周
BT-12	515	0.74	125	0.25	25 周
BT-13	510	0.76	125	1.50	17 周
BT-14	495	0.69	120	1.60	13 周
BT-15	475	0.74	未确定	3.80	8 周
BT-16	505	0.72	未确定	未确定	未确定
BT-17	463	0.67	未确定	未确定	未确定
BT-18	525	0.77	未确定	未确定	未确定
D-3	590	0.68	50	0.50	> 15 周

[0242] 测量表明,根据本发明的苯并噻二唑化合物具有各向异性度、在液晶介质中的溶解度和斯托克斯位移方面的出色性能。此外,根据本发明的化合物(所述化合物具有至少一个直接连接至苯并噻二唑残基上的含硫杂环)具有特别高的光稳定性。此外,根据本发明的化合物根据取代模式而具有不同的吸收颜色,使得包含两种或更多种根据本发明的染料的混合物已经覆盖大部分的可见光谱。如果加入红色吸收性染料作为其它染料,则可以获得黑色混合物。

[0243] 化合物的高斯托克斯位移使得有可能实现高的荧光产率,因为仅发生少量荧光再吸收。在将化合物用于利用荧光辐射获得能量的器件(用于调节具有太阳能电池的窗户中的能量穿透量的自主器件,参见WO 2009/141295)时,这是特别有利的。

[0244] C) 包含染料的液晶介质的制备

[0245] C-1) 混合物LC-1的制备

[0246] 以所示份额将如下染料加入基础混合物M-1(参见下文),并且制备溶液:

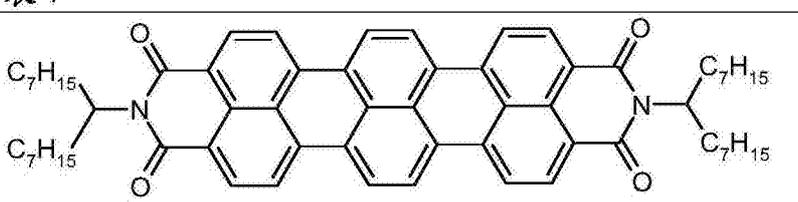
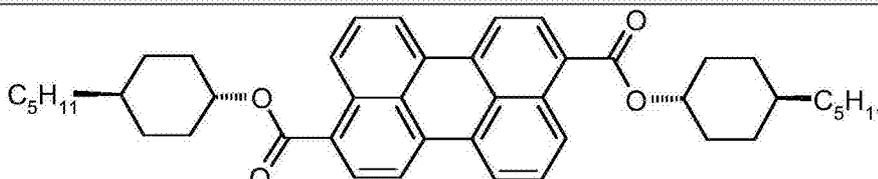
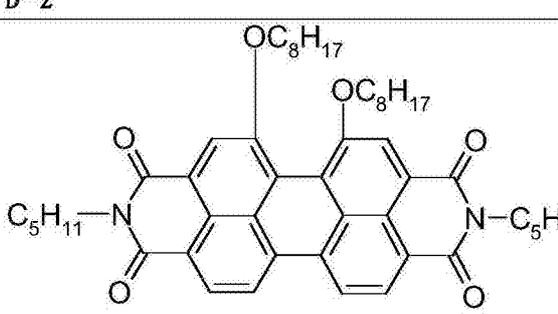
表 5	
染料	份额
[0247] BT-4	0.20 重量%
D-1	0.49 重量%
D-2	0.35 重量%
D-3	0.35 重量%

[0248] 基础混合物M-1的组成:

表 6		
	M-1	
清亮点	114.5°C	
Delta-n	0.1342	
n _o	1.6293	
n _o	1.4951	
[0249] 组成	化合物	重量%
	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
[0250]	CGPC-5-5	4
	CCZPC-3-3	3
	CCZPC-3-4	3
	CCZPC-3-5	3

[0251] 使用的其它染料的结构:

	<p>表 7</p> 
	D-1
[0252]	
	D-2
	
	D-3

[0253] D) 包含染料的液晶介质在用于调节能量穿透量的器件中的用途

[0254] 为了制备器件,将包含染料(LC-1)的液晶混合物填充在如下层布置的中间空腔中:

[0255] -基材层

[0256] -ITO层

[0257] -聚酰亚胺取向层

[0258] -用隔离件保持打开的中间空腔

[0259] -聚酰亚胺取向层

[0260] -ITO层

[0261] -基材层

[0262] 在该布置中液晶层以反向平行的预倾角平面取向。通过两个彼此反向平行彼此经摩擦的聚酰亚胺层实现该取向。液晶层的厚度通过隔离件限定并且通常为25 μm 。

[0263] 确定器件分别在暗转换态和亮转换态下的透光度 τ_v 的值并且在下文列出。通过施加电压实现亮转换态,而暗转换态在没有电压的情况下存在。此外,确定器件在暗态和亮态下的色度坐标(在CIE坐标中)。

[0264] 用包括液晶介质和染料的器件在测量光束中进行测量,并且用相同构造但是相应地不具有染料的器件在参考光束中进行测量。由此消除室的反射损失和吸收损失。

[0265] 值 τ_v 和CIE坐标(x,y)如下定义:

[0266] τ_v =透光度,根据DIN EN410确定

[0267] 在此所基于的标准光源D65的色度坐标(对于白色、灰色、黑色)为 $x=0.3127$ 和 $y=0.3290$ (Manfred Richter, Einführung in die Farbmetrik, 第2版, 1991, ISBN 3-11-008209-8)。给出的色度坐标(x,y)全部基于标准光源D65和根据CIE 1931的2°标准观测者。

[0268] 获得的器件的测量值:

[0269] -暗态: $x=0.312$; $y=0.324$; $\tau_v=33\%$

[0270] -亮态: $x=0.319$; $y=0.336$; $\tau_v=60\%$

[0271] 在实施例中显示出液晶介质的良好的稳定性和染料在液晶介质中的足够的溶解度。

[0272] 实施例还表明,通过施加电压,器件可以从具有显著更低的光透射率的暗态转换成具有显著提高的光透射率的亮态。

[0273] E) 试验器件的制备和来自波导的相对荧光强度的确定

[0274] 为了测量来自波导的相对荧光强度,制备各种染料在液晶基础混合物M-1中的混合物。在此,在所有情况下选择浓度使得通过混合物获得35%的透射率。将混合物填充至具有反向平行的取向层(层厚度25微米)的室中。用卤素灯(300W)照射室。测量分别在平行于和垂直于取向轴的边缘上通过波导进一步传播的荧光发射的光量,然后取平均值。为此,将光传导进入乌布利希球并且用分光仪测量。形成发射光谱下方的面积并且与参考物质D-3对比。对比以百分比相对值的形式给出,所述百分比相对值得自测量面积与参考面积的商。

[0275] 对于下述根据本发明的化合物,得出如下值:

[0276]

表 8	
名称	来自波导的相对荧光强度
BT-4	108%
BT-8	106%
BT-9	110%
BT-11	111%
BT-12	113%
BT-13	113%
BT-14	111%

[0277] 当用在用于调节能量穿透量的器件(其中吸收的光能通过荧光再次发射)中时,根据本发明的化合物显示出器件边缘处的出色的荧光产率。因此可以在这些位置处吸收荧光并且例如通过太阳能电池转化成电能。通过这种方式可以获得用于调节能量穿透量的器件,所述器件可以自主地(即独立于外部能量输入)转换,因为其可以通过荧光发射和之后的荧光至电能的转化来利用吸收的光能用于其自身的能量供应。