(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118235068 A
(43)申请公布日 2024.06.21

(21)申请号 202280071104.4
(22)申请日 2022.09.14
(30)优先权数据
2021-184442 2021.11.12 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/034294 2022.09.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/084906 JA 2023.05.19
(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 吉成聪士 汤川昇志郎
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 杜丽利
(51)Int.Cl.
G02B 5/20(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
C09B 67/20(2006.01)
G02B 5/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

显示器用波长转换膜形成用组合物

(57)摘要

作为形成波长转换效率优异的波长转换膜、同时保存稳定性也优异的显示器用波长转换膜形成用组合物,提供如下的显示器用波长转换膜形成用组合物,其含有(A)荧光体、(B)氧化钛粒子和(C)粘结剂,上述(B)氧化钛粒子的表面可被无机化合物被覆,其平均粒径为大于50nm～小于200nm,该组合物的25℃的粘度为10000mPa·s以下。

CN 118235068 A

1.显示器用波长转换膜形成用组合物,其含有(A)荧光体、(B)氧化钛粒子和(C)粘结剂,

所述(B)氧化钛粒子的表面可被无机化合物被覆,其平均粒径为大于50nm～小于200nm,

该组合物的25℃的粘度为10000mPa·s以下。

2.根据权利要求1所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)氧化钛粒子的平均粒径为60～190nm。

3.根据权利要求1或2所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)氧化钛粒子为该氧化钛粒子的表面未被被覆的粒子。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)氧化钛粒子的含量为固体成分中的3～10质量%。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,所述(A)荧光体为有机色素。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,由所述组合物形成的膜的雾度值为18%以上。

显示器用波长转换膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及显示器用波长转换膜形成用组合物,更详细地说,涉及液晶显示器、有机EL显示器、微型LED显示器等各种显示器中适合使用的显示器用波长转换膜形成用组合物。

背景技术

[0002] 微型LED显示器由于可实现高对比度、高亮度,而且大画面化、透明显示器等应用的范围广,因此期待作为液晶显示器、有机EL显示器之后的新一代显示器。

[0003] 在微型LED显示器中,通常对各像素配置微小LED芯片。

[0004] 作为该LED芯片的配置的方式,有安装三色的LED的RGB-LED方式,但在该方式中,LED的发光控制的复杂、红色LED的性能低成为课题,能够解决该课题的波长转换方式受到关注。

[0005] 在波长转换方式中,只使用蓝色LED芯片,利用波长转换材料将红色、绿色的光取出,因此具有只使用蓝色LED芯片就能够制作三原色的优点。

[0006] 作为波长转换材料,以往提出了使用有机物的发光材料的技术,例如公开了使用吡啶-邻苯二甲酰亚胺缩合物的方案(专利文献1等)、使用香豆素衍生物的方案(专利文献2等)、使用苝衍生物的方案(专利文献3等)、使用罗丹明衍生物的方案(专利文献4)、使用吡咯甲川(Pyrromethene)衍生物的方案(专利文献5,6等)。

[0007] 对于这些波长转换材料,一般要求良好的波长转换效率、色纯度和耐光性等特性。

[0008] 在这方面,例如,在专利文献7中,公开了包含特定的含有甲基丙烯酸系聚合物的粘结剂树脂、特定的荧光色素和可光聚合的丙烯酸酯的组合物成为高性能、耐光性良好的红色转换材料。

[0009] 另外,为了防止有机发光材料的劣化、提高耐久性,也公开了添加光稳定化剂的技术(专利文献8等)。

[0010] 进而,已知通过在波长转换材料中添加微粒,从而由于颜色转换层内的光的散射,光路长增大,蓝色光吸收率提高,同时通过使在界面反射的光再次散射,从而发光效率提高(专利文献9、10等)。

[0011] 但是,随着近年来的显示器技术的发展,对于显示器用波长转换膜形成用组合物,从提高显示器的性能的观点出发,要求波长转换材料的波长转换效率的进一步改进,从生产率的观点出发,要求组合物的保存稳定性的进一步改进。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2002-348568号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2007-273440号公报

[0016] 专利文献3:日本特开2002-317175号公报

[0017] 专利文献4:日本特开2001-164245号公报

[0018] 专利文献5:日本特开2011-241160号公报

[0019] 专利文献6:日本特开2014-136771号公报

[0020] 专利文献7:日本特开2006-89724号公报

[0021] 专利文献8:日本特开2011-149028号公报

[0022] 专利文献9:国际公开第2020/189678号

[0023] 专利文献10:国际公开第2019/181698号

发明内容

[0024] 发明要解决的课题

[0025] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供形成波长转换效率优异的波长转换膜、同时保存稳定性也优异的显示器用波长转换膜形成用组合物。

[0026] 用于解决课题的手段

[0027] 本发明人为了解决上述课题而反复深入研究,结果发现:包含具有特定范围的平均粒径的氧化钛粒子、将粘度调整到特定范围的显示器用波长转换膜形成用组合物可解决上述课题,完成了本发明。

[0028] 即,本发明提供以下的显示器用波长转换膜形成用组合物。

[0029] 1.显示器用波长转换膜形成用组合物,其含有(A)荧光体、(B)氧化钛粒子和(C)粘结剂,

[0030] 所述(B)氧化钛粒子的表面可被无机化合物被覆,其平均粒径为大于50nm～小于200nm,

[0031] 该组合物的25℃的粘度为10000mPa·s以下。

[0032] 2.根据1所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)氧化钛粒子的平均粒径为60～190nm。

[0033] 3.根据1或2所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)氧化钛粒子为该氧化钛粒子的表面未被被覆的粒子。

[0034] 4.根据1～3中任一项所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,所述(B)氧化钛粒子的含量为固体成分中的3～10质量%。

[0035] 5.根据1～4中任一项所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,所述(A)荧光体为有机色素。

[0036] 6.根据1～5中任一项所述的显示器用波长转换膜形成用组合物,其中,由所述组合物形成的膜的雾度值为18%以上。

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明,能够提供形成波长转换效率优异的波长转换膜、同时保存稳定性也优异的显示器用波长转换膜形成用组合物。

具体实施方式

[0039] 以下对本发明更详细地说明。

[0040] 本发明的显示器用波长转换膜形成用组合物含有(A)荧光体、(B)氧化钛粒子和(C)粘结剂,其特征在于,上述(B)氧化钛粒子的表面可被无机化合物被覆,其平均粒径为大

于50nm～小于200nm,该组合物的25℃的粘度为10000mPa·s以下。在(B)氧化钛粒子的表面被无机化合物被覆的情况下,其平均粒径为被无机化合物被覆的氧化钛粒子的平均粒径。

[0041] 应予说明,在以下的说明中,所谓固体成分,意指构成显示器用波长转换膜形成用组合物的溶剂以外的成分。

[0042] 作为上述(A)荧光体,能够从以往公知的无机荧光体、有机色素、半导体纳米粒子(量子点、量子棒等)等中适当地选择,从显示器的高精细化和组合物的保存稳定性的观点出发,优选有机色素。应予说明,在本发明中,优选不含半导体纳米粒子。

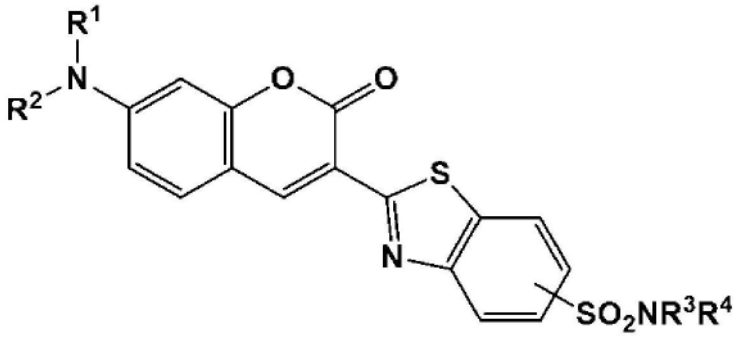
[0043] 作为有机色素,例如可列举出萘、蒽、菲、芘、䓛(chrysene)、并四苯、苯并[9,10]菲、苉、荧蒽、苯、茚等具有稠合芳基环的化合物、其衍生物;呋喃、吡咯、噻吩、噻咯、9-硅杂芴、9,9'-螺双硅杂芴、苯并噻吩、苯并呋喃、吲哚、二苯并噻吩、二苯并呋喃、咪唑并吡啶、菲咯啉、吡啶、吡嗪、萘啶、喹喔啉、吡咯并吡啶等具有杂芳基环的化合物、其衍生物;1,4-二苯乙烯基苯、4,4'-双(2-(4-二苯基氨基苯基)乙烯基)联苯、4,4'-双(N-(二苯乙烯-4-基)-N-苯基氨基)二苯乙烯等二苯乙烯衍生物;芳族炔衍生物;四苯基丁二烯衍生物;醛连氮衍生物;吡咯甲川衍生物;二酮吡咯并[3,4-c]吡咯衍生物;香豆素6、香豆素7、香豆素153、专利文献7中公开的化合物等香豆素衍生物;萘并磷杂茂氧化物衍生物;咪唑、噻唑、噻二唑、咔唑、噁唑、噁二唑、三唑等唑衍生物和其金属络合物;吲哚菁绿等菁系化合物;荧光素-曙红-罗丹明等呫吨系化合物、噻吨系化合物;聚苯系化合物、萘二甲酰亚胺衍生物、酞菁衍生物及其金属络合物、卟啉衍生物及其金属络合物;尼罗红、尼罗蓝等噁嗪系化合物;螺烯系化合物;N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳族胺衍生物;铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、铂(Pt)、锇(Os)、铼(Re)等的有机金属络合物化合物等,但并不限定于这些。

[0044] 应予说明,在本发明中,作为有机色素,不含日本特开2021-128338号公报中公开的具有由通式[1]所示的部分结构的色素(B1)。

[0045] 本发明中,在上述的有机色素中,优选香豆素衍生物、萘并磷杂茂氧化物衍生物、吡咯甲川衍生物和苉衍生物。

[0046] 作为上述香豆素衍生物,优选由下述式(1)表示的香豆素衍生物。

[0047] [化1]

[0048] 

(1)

[0049] 式(1)中,R^1和R^2各自独立地表示碳原子数2～10的烷基,R^3和R^4各自独立地表示碳原子数2～8的烷基,R^3和R^4可相互键合与氮原子一起形成环。

[0050] 上述碳原子数2～10的烷基可为直链、支链、环状的任一种,作为其具体实例,可列举出乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、环己基甲基、新戊基。

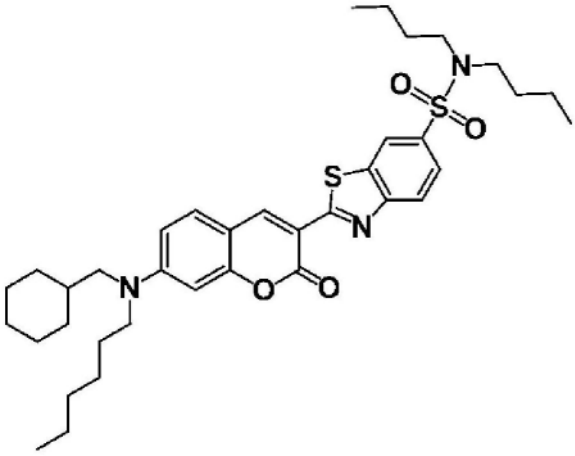
[0051] 上述碳原子数2～8的烷基可为直链、支链、环状的任一种,作为其具体实例,可列举出上述碳原子数2～10的烷基中碳原子数2～8的烷基。

[0052] 这些中,优选R^1和R^2的一者为直链状烷基,另一者为支链状或环状的烷基,更优选正己基和环己基甲基的组合。

[0053] 作为R^3和R^4,优选乙基、正丙基、正丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基,更优选正丁基、正己基。

[0054] 作为由式(1)表示的香豆素衍生物的优选例,可列举出由下述式(1A)表示的化合物,但并不限定于此。

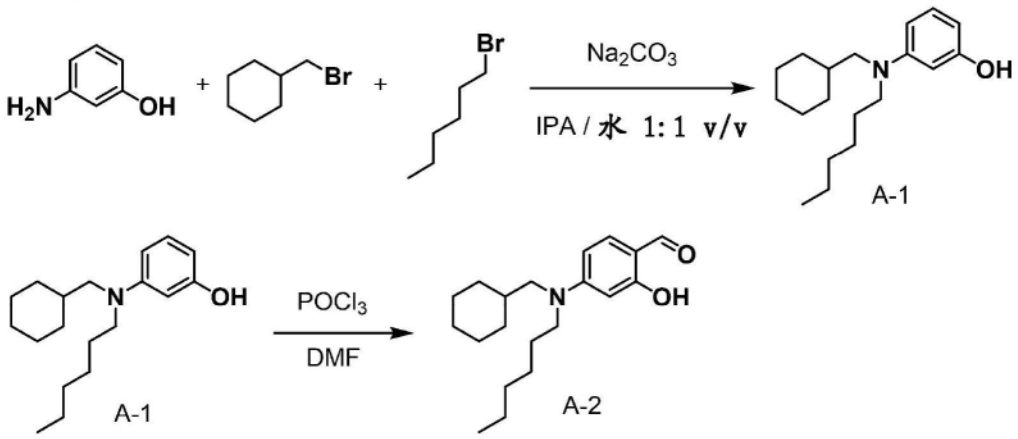
[0055] [化2]

[0056] 

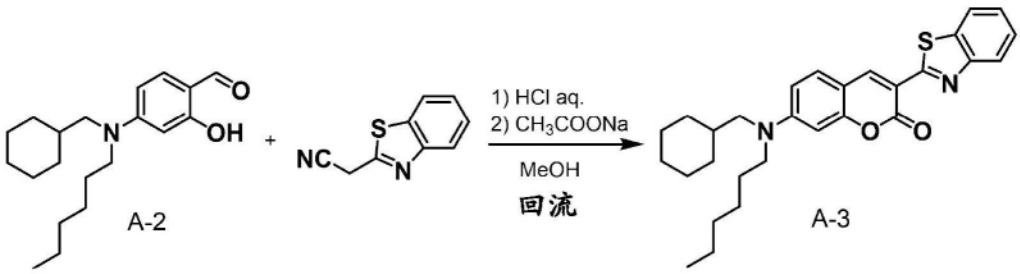
(1A)

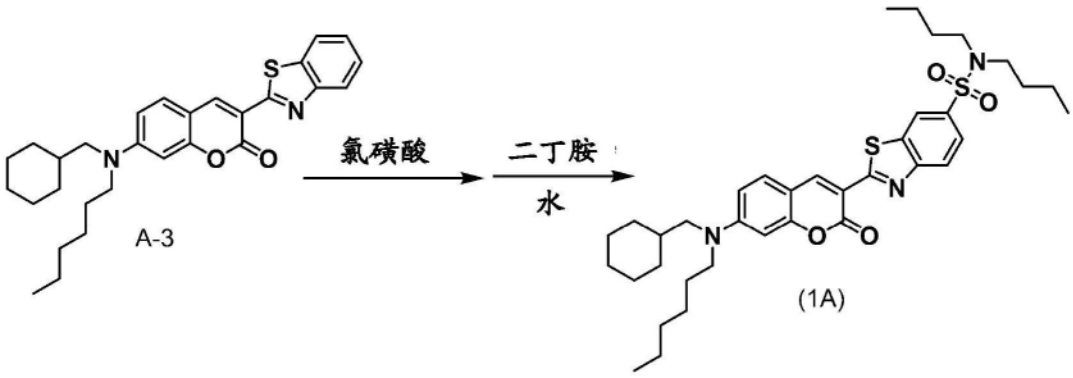
[0057] 由上述式(1A)表示的香豆素衍生物例如能够使用以下方案所示的公知的反应合成。

[0058] [化3]



[0059]





[0060] 即,在第一阶段中,按照中国专利公开公报105001666A的第[0037]段等中记载的反应,使间氨基苯酚与溴环己基甲烷等卤代环己基甲烷和1-溴己烷等1-卤代己烷在碱的存在下、在溶剂中反应,合成化合物A-1。

[0061] 在该反应中,卤代环己基甲烷和1-卤代己烷的使用量相对于间氨基苯酚1mol,各自优选0.5mol左右。

[0062] 作为碱,能够使用碳酸钠、碳酸钾等,其使用量相对于间氨基苯酚1mol,优选1~2mol,更优选1~1.5mol左右。

[0063] 作为溶剂,能够使用水;甲醇、乙醇、异丙醇等醇溶剂;水与醇溶剂的混合溶剂(例如异丙醇/水(v/v)=1:1)等。

[0064] 反应温度能够采用从室温到溶剂的沸点的任意的温度,优选50~100℃,更优选60~90℃。

[0065] 反应时间通常为1~48小时左右,如果为上述温度范围,则优选12~36小时左右,更优选18~24小时左右。

[0066] 对反应气氛并无特别限定,优选氮气等非活性气体气氛。

[0067] 反应结束后,按照常规方法进行后处理,根据需要进行精制,得到化合物A-1。

[0068] 在第二阶段中,将化合物A-1的苯环甲酰化,合成化合物A-2。

[0069] 甲酰化的方法是任意的,优选使用氧氯化磷、亚硫酰氯等脱水氯化剂和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的、所谓的Vilsmeier-Haack反应。

[0070] 具体地,在DMF中加入脱水氯化剂而制备的溶液中加入化合物A-1的DMF溶液,加热搅拌后,加入水进行水解,导为化合物A-2。

[0071] 反应温度优选50～100℃左右,更优选60～80℃。

[0072] 反应时间通常为1～24小时左右,优选1～12小时,更优选1～6小时。

[0073] 对反应气氛并无特别限定,可为大气气氛,也可为氮气等非活性气体气氛。

[0074] 反应结束后,按照常规方法进行后处理,根据需要进行精制,得到化合物A-2。

[0075] 在第三阶段中,例如,按照Analytical Chemistry,第89卷,第20期,第11098-11106页,2017,DOI:10.1021/acs.analchem.7b03229等中记载的反应,使化合物A-2和2-氰基甲基苯并噻唑在甲醇等溶剂中溶解后,边搅拌边加入浓盐酸等强酸,加热,使其反应,然后加入乙酸钠等弱碱,进一步进行加热回流,从而得到化合物A-3。

[0076] 在该反应中,2-氰基甲基苯并噻唑的使用量相对于化合物A-21mol,优选1～2mol,更优选1～1.5mol,进一步优选1.1～1.3mol。

[0077] 反应温度优选使用的溶剂回流的温度。

[0078] 反应时间通常为1～12小时左右,优选1～6小时左右。

[0079] 对反应气氛并无特别限定,可为大气气氛,也可为氮气等非活性气体气氛。

[0080] 反应结束后,按照常规方法进行后处理,根据需要进行精制,得到化合物A-3。

[0081] 在第四阶段中,例如,按照Dyes and Pigments,第51卷,第2-3期,第153-159页,2001等中记载的反应,将化合物A-3和氯磺酸加热反应生成的生成物用水清洗后,加入水和二丁胺,进而使其反应,得到由式(1A)表示的香豆素衍生物。

[0082] 在该反应中,氯磺酸的使用量相对于化合物A-3 1mol,优选1.5～3mol,更优选2～2.5mol。

[0083] 另外,二丁胺的使用量相对于化合物A-3 1mol,优选1～3mol,更优选1.5～2mol。

[0084] 与氯磺酸的反应中的反应温度优选50～180℃,更优选80～150℃,进一步优选100～140℃,反应时间通常为1～12小时左右,优选2～6小时左右。

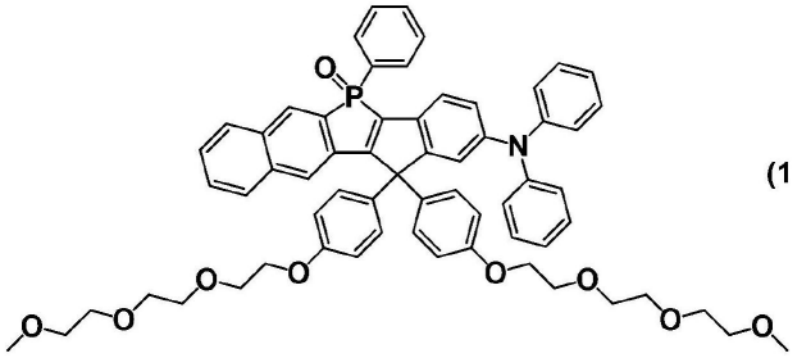
[0085] 与二丁胺的反应中的反应温度优选10～50℃,更优选15～40℃,进一步优选20～30℃,反应时间通常为0.5～12小时左右,优选1～4小时左右。

[0086] 对反应气氛并无特别限定,可为大气气氛,也可为氮气等非活性气体气氛。

[0087] 反应结束后,按照常规方法进行后处理,进行精制,得到由式(1A)表示的香豆素衍生物。

[0088] 作为上述萘并磷杂茂氧化物衍生物的具体实例,可列举出由下述式(1B)表示的萘并磷杂茂氧化物衍生物。

[0089] [化4]

[0090]  (1B)

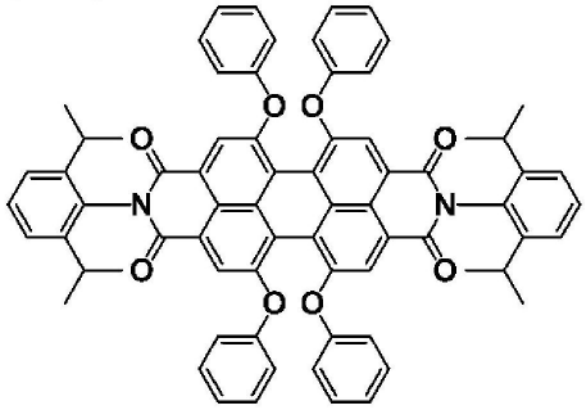
[0091] 作为上述吡咯甲川衍生物的具体实例,可列举出由下述式(1C)表示的吡咯甲川衍生物。

[0092] [化5]

[0093]  (1C)

[0094] 作为上述芘衍生物的具体实例,可列举出由下述式(1D)表示的芘衍生物。

[0095] [化6]

[0096]  (1D)

[0097] 就上述(A)荧光体的含量而言,如果考虑得到的波长转换膜的波长转换效率,则优选固体成分中的0.1~10质量%,更优选0.2~7质量%,进一步优选0.3~5质量%。

[0098] 上述(B)氧化钛粒子作为光散射粒子而配合。作为氧化钛粒子,并无特别限制,例如,可从波长转换材料中以往使用的粒子中适当地选择。

[0099] 一般地,已知通过在显示器用波长转换膜形成用组合物中配合光散射粒子,从而进入波长转换膜的光在膜中的光路长变长,在波长转换膜内部被波长转换的机会增加,结果是波长转换效率提高,而且,由于在波长转换膜界面的反射,返回到膜内部的光再次散射,结果是光取出效率提高。

[0100] 就氧化钛粒子而言,锐钛矿型、金红石型均能够使用,如果考虑365nm的紫外光透射率,则由于金红石型的氧化钛的透射率更高,因此更优选。

[0101] 氧化钛粒子可使用实施了表面处理的氧化钛粒子,但在本发明中,如果考虑组合物的保存稳定性,则优选没有实施表面处理的氧化钛粒子。

[0102] 在进行表面处理的情况下,作为表面处理的具体的材料,可列举出氧化硅、氧化锆等不同种无机氧化物、氢氧化铝等金属氢氧化物、有机硅氧烷、硬脂酸等有机酸等。这些表面处理材料可单独使用1种,也可将多种组合使用。

[0103] 氧化钛粒子的平均粒径为大于50nm～小于200nm。就平均粒径的下限而言,从波长转换效率的观点出发,优选60nm以上,更优选70nm以上。除了波长转换效率的观点以外,如果考虑图案化特性,则从i射线(365nm)的全光线反射率低的观点出发,更优选超过100nm的平均粒径。就平均粒径的上限而言,从保存稳定性的观点出发,优选190nm以下,更优选180nm以下。应予说明,在本说明书中平均粒径为采用透射型电子显微镜观察测定的粒径,动态光散射粒径为采用动态光散射法的体积标准的粒度分布测定中的累积频率分布成为50%的粒径(中值直径D_{50})。

[0104] 氧化钛粒子可使用市售品,作为其具体实例,可列举出PT-401M(金红石型、平均粒径70nm)、PT-401L(金红石型、平均粒径130nm)、PT-501R(金红石型、平均粒径180nm)等,但并不限定于这些。应予说明,例示的氧化钛粒子的平均粒径可具有±10nm的偏差。

[0105] 就上述(B)氧化钛粒子的含量而言,如果考虑波长转换效率和保存稳定性,则优选固体成分中的0.1～20质量%,更优选0.2～15质量%,进一步优选0.3～10质量%,更进一步优选3～10质量%。

[0106] 作为上述(C)粘结剂,可从在显示器用波长转换膜形成用组合物中作为粘结剂使用的公知的树脂等中选择。

[0107] 作为树脂,能够从作为显示器用波长转换膜形成用组合物的基础树脂使用的树脂中适当地选择使用,例如可列举出聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚甲基戊烯等聚烯烃树脂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸苄酯-甲基丙烯酸共聚物等丙烯酸系树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA);聚丁酸乙烯酯(PVB);三乙酰基纤维素(TAC)、硝基纤维素等纤维素酯树脂等。

[0108] 这些中,优选丙烯酸系树脂,更优选甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物。

[0109] 上述各树脂可使用市售品,也可使用按照采用聚合引发剂的自由基聚合等常规方法合成的树脂。

[0110] 对上述树脂的平均分子量并无特别限制,其重均分子量(Mw)通常为5000～100000,优选为10000～50000。

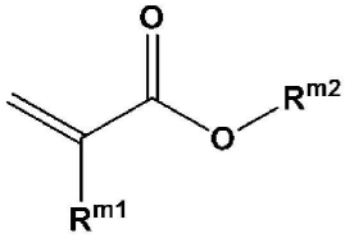
[0111] 应予说明,平均分子量为采用凝胶渗透色谱得到的聚苯乙烯换算值。

[0112] 作为上述(C)粘结剂,可将聚合性单体与光聚合引发剂配合,成膜后使其聚合。它们也能够与上述的树脂并用。

[0113] 作为上述聚合性单体,只要是与光聚合引发剂一起使用、通过光的照射而聚合的聚合性单体,则并无特别限定,优选烯性不饱和单体。在本发明中,作为上述烯性不饱和单体,单官能单体、二官能单体和三官能以上的单体均能够使用。

[0114] 作为单官能单体,例如可列举出由下述式(M1)表示的单(甲基)丙烯酸酯。

[0115] [化7]

[0116] 

(M1)

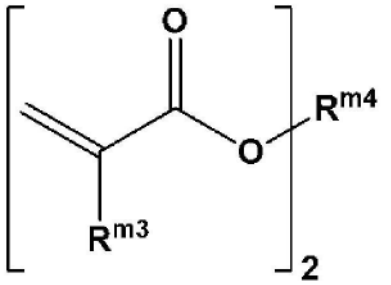
[0117] 式(M1)中,R^{m1}表示氢原子或甲基,R^{m2}表示1价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基团的烃基。)。烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从喷墨法中的排出稳定性优异的方面和外部量子效率的提高效果更优异的方面出发,烃基的碳原子数优选为7以下。换言之,单官能单体优选不是上述式(M1)中的R^{m2}为碳原子数8以上的烃基的单体。烃基可被取代,例如可具有醚键。

[0118] 作为单官能单体的具体实例,可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基苄酯、琥珀酸单(2-丙烯酰氧基乙基)酯、N-[2-(丙烯酰氧基)乙基]邻苯二甲酰亚胺、N-[2-(丙烯酰氧基)乙基]四氢邻苯二甲酰亚胺等。这些中,优选使用(甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯。

[0119] 作为单官能单体,从容易提高喷墨法中的排出稳定性的方面出发,优选具有10000mPa·s以下、8000mPa·s以下、5000mPa·s以下或1000mPa·s以下的粘度的单体。应予说明,本说明书中,单官能单体等具有烯性不饱和基团的单体的粘度为例如采用EMS粘度计测定的25℃下的粘度。

[0120] 作为二官能单体,例如可列举出由下述式(M2)表示的二(甲基)丙烯酸酯。

[0121] [化8]

[0122] 

(M2)

[0123] 式(M2)中,多个R^{m3}各自独立地表示氢原子或甲基,R^{m4}表示2价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基团的烃基。)。烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从排出稳定性优异的观点和外部量子效率的提高效果更优异的观点出发,烃基的碳原子数优选为7以下。烃基可被取代,例如可具有醚键。

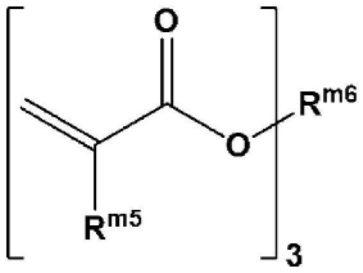
[0124] 作为二官能单体的具体实例,可列举出1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二

醇二(甲基)丙烯酸酯、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、异氰脲酸三(2-羟基乙基)酯的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯、对新戊二醇1摩尔加成4摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯、对双酚A1摩尔加成2摩尔的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯、对三羟甲基丙烷1摩尔加成3摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的三醇的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯、对双酚A1摩尔加成4摩尔以上的环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇的2个羟基被(甲基)丙烯酰氧基取代的二(甲基)丙烯酸酯等。这些中,优选使用二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0125] 作为二官能单体,从容易提高喷墨法中的排出稳定性的方面出发,优选具有10000mPa·s以下、5000mPa·s以下或1000mPa·s以下的粘度的单体。上述粘度为25℃下的粘度。

[0126] 作为三官能单体,例如可列举出由下述式(M3)表示的三(甲基)丙烯酸酯。

[0127] [化9]

[0128] 

(M3)

[0129] 式(M3)中,多个R^{m5}各自独立地表示氢原子或甲基,R^{m6}表示3价的烃基(其中,不包括包含烯性不饱和基团的烃基。)。烃基可为直链状、支链状或环状的任一种。从排出稳定性优异的观点和外部量子效率的提高效果更优异的观点出发,烃基的碳原子数优选为4以下。烃基可被取代,例如可具有醚键。

[0130] 作为三官能单体的具体实例,可列举出甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯等。这些中,优选使用甘油三(甲基)丙烯酸酯。

[0131] 作为三官能单体,从容易提高喷墨法中的排出稳定性的方面出发,优选具有10000mPa·s以下、5000mPa·s以下或1000mPa·s以下的粘度的单体。上述粘度为25℃下的粘度。

[0132] 作为光聚合引发剂,能够使用光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂等。如果考虑对于波长转换构件的一般的制造方法的适合性,则优选使用光自由基聚合性化合物,从能够在不受固化工艺中的氧阻碍的情况下形成像素部(墨组合物的固化物)的观点出发,优选使用光阳离子聚合性化合物。

[0133] 作为光自由基聚合引发剂,优选使用分子裂解型或夺氢型的光自由基聚合引发剂。

[0134] 作为分子裂解型的光自由基聚合引发剂,例如可列举出苯偶姻异丁基醚、2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)次膦酸乙酯、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)乙氧基苯基氧化膦。作为这些以外的分子裂解型的光自由基聚合引发剂,例如可并用1-羟基环已基苯基酮、苯偶姻乙基醚、苄基二甲基缩酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮。

[0135] 作为夺氢型的光自由基聚合引发剂,例如可列举出二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、间苯二甲苯酮((isophthalphenone)、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯基硫醚。可将分子裂解型的光自由基聚合引发剂与夺氢型的光自由基聚合引发剂并用。

[0136] 光自由基聚合引发剂也能够作为市售品获得。作为这样的市售品,可列举出IGM resin公司制造的Omnirad(注册商标。下同。)TPO-H、Omnirad TPO-L、Omnirad 819等酰基氧化膦化合物;Omnirad 651、Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127、Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG等烷基苯酮系化合物;Omnirad MBF、"Omnirad 754"等分子内夺氢型化合物;BASF日本公司制造的Irgacure(注册商标。下同。)OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04、常州强力电子新材料公司制造的TR-PBG-304、TR-PBG-305、(株)ADEKA制造的NCI-831、NCI-930等肟酯系化合物。

[0137] 作为肟酯系化合物,除了这些以外,例如可列举出日本特表2004-534797号公报中记载的化合物、日本特开2000-80068号公报中记载的化合物、国际公开第2012/45736号中记载的化合物、国际公开第2015/36910号中记载的化合物、日本特开2006-36750号公报中记载的化合物、日本特开2008-179611号公报中记载的化合物、国际公开第2009/131189号中记载的化合物、日本特表2012-526185号公报中记载的化合物、日本特表2012-519191号公报中记载的化合物、国际公开第2006/18973号中记载的化合物、国际公开第2008/78678号中记载的化合物、日本特开2011-132215号公报中记载的化合物等肟酯化合物。

[0138] 作为光阳离子聚合引发剂,可列举出三苯基锍六氟锑酸盐、三苯基锍六氟磷酸盐等多芳基锍盐;二苯基碘鎓六氟锑酸盐、对壬基苯基碘鎓六氟锑酸盐等多芳基碘鎓盐等。

[0139] 光阳离子聚合引发剂也能够作为市售品获得。作为这样的市售品,可列举出San-Apro(株)制造的CPI-100P、IGM resin公司制造的Omnicat(注册商标。下同。)270、BASF日本公司制造的Irgacure290等锍盐系光阳离子聚合引发剂;IGM resin公司制造的Omnicat250等碘鎓盐系光阳离子聚合引发剂等。

[0140] 就上述光聚合引发剂的含量而言,从组合物的固化性的观点出发,相对于聚合性单体100质量%,优选0.1质量%以上,更优选0.5质量%以上,进一步优选1质量%。另外,就其含量的上限而言,从组合物的保存稳定性的观点出发,优选40质量%以下,更优选30质量%以下,进一步优选20质量%以下。

[0141] 上述(C)粘结剂的含量优选固体成分中的70~99.8质量%,更优选85~99.8质量%,进一步优选90~99质量%。

[0142] 另外,本发明的显示器用波长转换膜形成用组合物除了上述(A)~(C)成分以外,

根据需要可包含光稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、阻燃剂、透明化剂、紫外线吸收剂、交联剂、填充剂等公知的各种添加剂。

[0143] 作为表面活性剂,优选氟系表面活性剂,更优选非离子性氟系表面活性剂。

[0144] 作为其具体实例,可列举出Neos(株)制造的FTERGENT系列、212M、215M、250、222F、FTX-218、DFX-18等,但并不限定于这些。

[0145] 在使用表面活性剂的情况下,对其配合量并无特别限制,优选显示器用波长转换膜形成用组合物的固体成分中的0.01～1质量%,更优选0.01～0.5质量%。

[0146] 进而,本发明的显示器用波长转换膜形成用组合物根据需要可包含溶剂。作为其具体实例,可列举出苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、氯苯等芳族或卤代芳族烃溶剂;正庚烷、正己烷、环己烷等脂肪族烃类;二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、环戊酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸正己酯、乳酸乙酯、γ-丁内酯、碳酸亚丙酯、丙二酸二异丙酯等酯系溶剂;二氯甲烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯仿等卤代烃溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等酰胺系溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、环己醇、二丙酮醇、2-苯甲酸基乙醇等醇系溶剂;乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇单甲基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、三乙二醇单丁基醚、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等二醇醚系溶剂;乙二醇、丙二醇、己二醇、3-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇等二醇系溶剂等有机溶剂,这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0147] 在显示器用波长转换膜形成用组合物包含溶剂的情况下,显示器用波长转换膜形成用组合物的固体成分浓度根据目标的波长转换膜的厚度、涂布方法等而变动,因此不能一概地规定,通常为10～70质量%,优选为20～60质量%。

[0148] 上述显示器用波长转换膜形成用组合物的25℃的粘度的上限为10000mPa·s以下,优选1000mPa·s以下。如果考虑保存稳定性,则下限优选5mPa·s以上,更优选10mPa·s以上。

[0149] 应予说明,在本发明中,所谓粘度,意指采用EMS粘度计得到的测定值。

[0150] 就本发明的显示器用波长转换膜形成用组合物而言,能够将上述的(A)～(C)成分、根据需要使用的表面活性剂等其他的添加剂、和溶剂以任意的顺序混合而制备。

[0151] 通过将上述的本发明的显示器用波长转换膜形成用组合物例如在基材上涂布,根据需要通过加热等使溶剂蒸发,进而根据需要,进行活性能量射线(例如紫外光)的照射,从而能够得到波长转换膜。

[0152] 作为涂布方法,例如可列举出采用逆转辊涂布机、刮刀涂布机、狭缝模头涂布机、直接凹版涂布机、胶印凹版涂布机、舐涂机、自动辊涂布机(natural roll coater)、气刀涂布机、辊式刮刀涂布机、反转辊式刮刀涂布机(バリバーロールブレードコーター)、双流涂布机(two stream coater)、棒式涂布机、线棒涂布机、涂敷机、浸涂机、幕涂机、旋涂机、刮板涂布机、喷墨等的方法。

[0153] 加热例如能够使用烘箱、热板等一般的加热装置进行。

[0154] 加热条件只要能够形成膜,则并无特别限制,优选在60～200℃下进行5分钟～2小

时,更优选在80～200℃下进行15分钟～1小时。应予说明,可阶段性地加热固化。

[0155] 就紫外光的照射而言,只要能够形成膜,则并无特别限制,能够使用汞灯、金属卤化物灯、氙灯、LED等光源,并根据需要将带通滤波器组合而照射将目标的曝光波长以外的光除去的光。照射的光的波长优选200～440nm,特别优选包含300～400nm的波长的光。曝光量优选10～4000mJ/cm^2。

[0156] 可将上述的加热工序和紫外光的曝光工序以任意的顺序组合进行。例如,可在进行加热后进行紫外光的照射,也可在进行紫外光的照射后进行加热,还可在进行加热后进行紫外光的照射,然后进一步进行加热。

[0157] 对波长转换膜的厚度并无特别限制,通常为1～1000μm,优选为3～500μm,更优选为5～100μm。

[0158] 对波长转换膜的雾度值并无特别限制,从通过使入射光在膜内散射,从而使荧光体能够吸收的光的量增多的观点出发,优选为18％以上,更优选为30％以上,进一步优选40％以上。对雾度值的上限并无特别限定,通常为95％左右。应予说明,在本发明中,雾度值为按照ASTM D1003-61测定的值。另外,在本发明中,作为上述雾度值的测定条件,例如可列举出对于由使氧化钛粒子的含量为3.16～4.74质量％的组合物形成的膜厚6μm的膜测定的条件。

[0159] 作为上述基材,可从作为用于形成这种膜的基底基材使用的基材中适当地选择使用,优选400～800nm的可见区域的光的透射率为50％以上的玻璃基板、聚合物板。

[0160] 作为玻璃的具体实例,可列举出钠钙玻璃、含有钡、锶的玻璃、铅玻璃、铝硅酸玻璃、硼硅酸玻璃、钡硼硅酸玻璃、石英等。

[0161] 作为聚合物的具体实例,可列举出聚碳酸酯、亚克力(acryl)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚硫醚、聚砜等。

[0162] 采用本发明的组合物得到的波长转换膜由于波长转换效率优异,因此能够适合用作微型LED显示器、有机EL显示器、液晶显示器等显示器、照明等的波长转换膜(颜色转换膜)。

[0163] 实施例

[0164] 以下列举出合成例、实施例和比较例,对本发明更具体地说明,但本发明并不限定于下述的实施例。

[0165] [分子量测定]

[0166] 本实施例中,聚合物的分子量的测定使用日本分光(株)制造的GPC系统作为装置,使用Shodex(注册商标)KF-804L和803L作为柱,在下述的条件下实施。

[0167] 柱温箱:40℃

[0168] 流量:1ml/分钟

[0169] 洗脱液:四氢呋喃

[0170] 本实施例中使用的缩写的含义如下所述。应予说明,Dye A的^{1}H-NMR的波谱的化学位移如下所述。作为测定装置,使用AVANCE III HD 500MHz(Bruker公司制造)。

[0171] ^{1}H NMR(在CDCl3中):δ/ppm 8.93(1H,s),8.41(1H,d,J＝1.6Hz),8.05(1H,d,J＝8.5Hz),7.87(1H,dd,J＝1.6,8.5Hz),7.48(1H,d,J＝9.0Hz),6.67(1H,dd,J＝2.3,9.0Hz),6.54(1H,d,J＝2.3Hz),3.40(2H,t,J＝7.8Hz),3.24(2H,d,J＝7.0Hz),3.17(4H,t,J＝

7.6Hz),1.76-1.62(9H,m),1.52(4H,qui,J＝7.8Hz),1.34-1.16(12H,m),1.00(2H,q,J＝11.1Hz),0.92(3H,t,J＝6.9Hz),0.92(6H,t,J＝7.4Hz)

[0172] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0173] MAA:甲基丙烯酸

[0174] AIBN:α、α'-偶氮二异丁腈

[0175] V#230:Viscoat#230(1,6-己二醇二丙烯酸酯、大阪有机化学工业(株)制造)

[0176] OXE-02:Irgacure OXE02(BASF公司制造)

[0177] PGME:丙二醇单甲基醚

[0178] CPN:环戊酮

[0179] TTO-55(A):氧化钛粒子(金红石型、平均粒径50nm、AlOH3被覆、石原产业(株)制造)

[0180] PT-401M:氧化钛粒子(金红石型、平均粒径70nm、石原产业(株)制造)

[0181] PT-401L:氧化钛粒子(金红石型、平均粒径130nm、石原产业(株)制造)

[0182] PT-501R:氧化钛粒子(金红石型、平均粒径180nm、石原产业(株)制造)

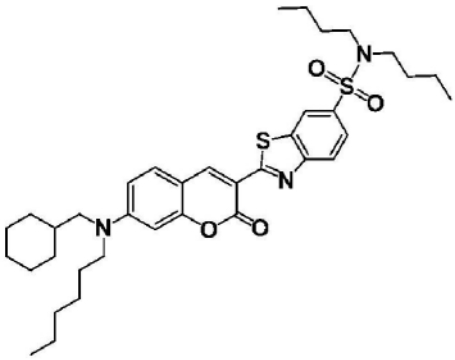
[0183] CR-EL:氧化钛粒子(金红石型、平均粒径250nm、石原产业(株)制造)

[0184] 光散射性粒子1:氧化钛粒子(锐钛矿型、平均粒径100nm、SiO_2-SnO_2被覆)

[0185] DFX-18:FTERGENT DFX-18(Neos(株)制造)

[0186] Dye A:由下述式(1A)表示的化合物

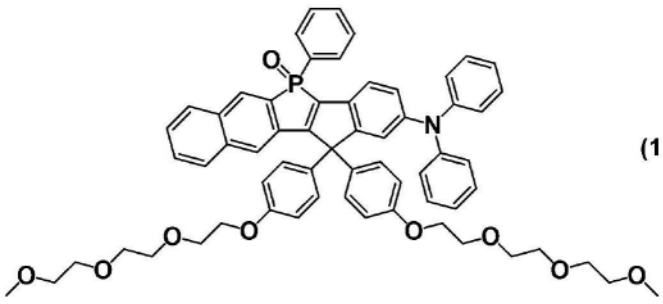
[0187] [化10]

[0188] 

(1A)

[0189] Dye B:由下述式(1B)表示的化合物、C-Naphox-TEG、东京化成工业(株)制造

[0190] [化11]

[0191] 

(1B)

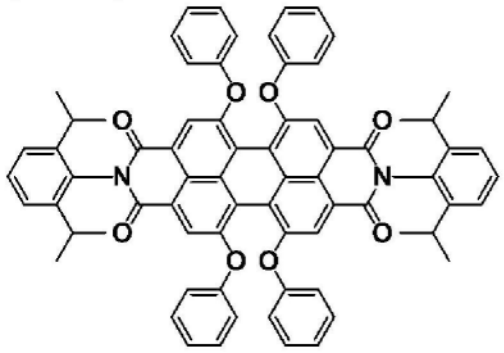
[0192] Dye C:由下述式(1C)表示的化合物、BDP FL、东京化成工业(株)制造

[0193] [化12]

[0194]  (1C)

[0195] Dye D:由下述式(1D)表示的化合物、FL 305、BASF公司制造

[0196] [化13]

[0197]  (1D)

[0198] [合成例1]聚合物溶液的制备

[0199] 将MMA 80.0g、MAA 20.0g、AIBN 2.5g溶解于CPN 190.0g,在90℃下使其反应20小时,从而得到丙烯酸系聚合物溶液P1(固体成分浓度30质量%)。得到的丙烯酸系聚合物的Mn为9900,Mw为17078。

[0200] [合成例2]光散射性粒子1的制备

[0201] 在5升的容器中放入纯水1429.1g,在搅拌下添加35质量%氢氧化四乙基铵水溶液315.6g、甘氨酸39.4g、四异丙氧基钛213.2g(以TiO_2换算计,含有59.9g)。得到的混合溶液为氢氧化四乙基铵/钛原子的摩尔比1.00、甘氨酸/钛原子的摩尔比0.70。将该混合溶液在90℃下保持2小时后,在95℃下保持5小时,制备钛混合溶液。制备后的钛混合溶液的pH为11.2,TiO_2浓度为3.0质量%。在3升的SUS制高压釜容器中投入上述钛混合溶液1500g,在150℃下进行5小时水热处理。冷却到室温后,取出的水热处理后的溶液为乳白色的氧化钛胶体粒子的水分散液。就得到的分散液而言,pH为12.2,TiO_2浓度为3.0质量%,动态光散射粒径为141nm,在采用透射型电子显微镜(JEM-F200、日本电子(株)制造)观察时,观察到平均一次粒径94nm的袋状粒子。应予说明,作为动态光散射法的测定装置,使用Malvern Instruments Ltd制造的Zeta Sizer。

[0202] 其次,对于得到的氧化钛胶体粒子的水分散液,采用超滤装置进行注水清洗,将过剩的电解质除去,得到TiO_2浓度3.0质量%的分散液。使得到的氧化钛胶体粒子为成为核的氧化钛粒子。

[0203] 另一方面,将硅酸钠水溶液(JIS3号硅酸钠,以SiO_2计含有34质量%,富士化学(株)制造)27.9g采用纯水27.9g稀释后,添加锡酸钠-3水合物(以SnO_2计含有55质量%,昭和化工(株)制造)8.6g,在搅拌下溶解,得到硅酸-锡酸钠水溶液。将得到的硅酸-锡酸钠水溶液64.4g采用纯水411g稀释,通入填充有氢型阳离子交换树脂(AMBERLITE(注册商标)IR-120B)的柱中,从而得到二氧化硅-氧化锡复合氧化物胶体粒子的水分散液570g。得到的水分散液的pH为2.7,总金属氧化物浓度为2.5质量%。其次,在得到的二氧化硅-氧化锡复合

氧化物胶体粒子的水分散液中添加二异丙胺2.9g。得到的分散液为碱性的二氧化硅-氧化锡复合氧化物胶体粒子的水分散液,为pH为8.2、一次粒径5nm以下的胶体粒子。使得到的二氧化硅-氧化锡复合氧化物胶体粒子作为被覆粒子。

[0204] 在上述成为核的氧化钛粒子的水分散液1200g中添加制备的由二氧化硅-氧化锡复合氧化物构成的被覆粒子144.0g后,在温度95℃下保持2小时,得到改性氧化钛胶体粒子的水分散液。然后,将得到的改性氧化钛胶体粒子的水分散液通入填充有氢型阳离子交换树脂(AMBERLITE(注册商标)IR-120B)的柱中,得到酸性的改性氧化钛胶体粒子的水分散液。其次,将得到的水分散液投入带有茄型烧瓶的蒸发器中进行浓缩,边添加甲醇边用590Torr将水馏除,从而得到改性氧化钛胶体粒子的甲醇分散液129.8g。就得到的甲醇分散液而言,粘度为1.2mPa·s、pH为6.4(用与分散液相同质量的水稀释)、固体成分浓度为30.5质量%、水分为0.8质量%、动态光散射粒径为140nm,在透射型电子显微镜观察中,观察到平均一次粒径101nm的袋状粒子。

[0205] [实施例1～10、比较例1～9]波长转换膜形成用组合物的制备及其评价

[0206] (1)波长转换膜形成用组合物的制备

[0207] 以表1所示的组成将各成分混合,使用孔径为5.0μm的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器将得到的混合物过滤,从而制备波长转换膜形成用组合物。应予说明,表1和表2中的组成比表示固体成分中的质量比。

[0208] [表1]

[0209]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
配合量(质量%)	PT-401M（内分散剂）	3.16								0.67	
	光散射性粒子1（内分散剂）		4.74								
			0.14								
	PT-401L（内分散剂）			3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16		
	TTO-55(A)（内分散剂）										
	CR-EL（内分散剂）										
	PT-501R（内分散剂）										3.16
	Dye A	0.47	0.47	0.47	0.47					0.47	0.47
	Dye B					2.00			0.47		
	Dye C						0.47				
	Dye D							2.00			
	基质1（聚合物溶液）	96.32	94.74	96.32	96.32	94.79	96.32	94.79		98.81	96.32
	基质2 (V#230)								93.37		
	DFX-18	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05
	OXE-02								3.00		
溶剂		CPN	CPN	CPN	PGME	CPN	CPN	CPN	无	CPN	CPN
固体成分浓度（质量%）		30	30	30	30	30	30	30	100	30	30

[0210] [表2]

[0211]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
配合量(质量%)	PT-401M（内分散剂）									
	光散射性粒子1（内分散剂）									
	PT-401L（内分散剂）			3.16						
	TTO-55(A)（内分散剂）	3.16								
	CR-EL（内分散剂）		3.16							
	PT-501R（内分散剂）									
	Dye A	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47				
	Dye B						2.00			0.47
	Dye C							0.47		
	Dye D								2.00	
	基质1（聚合物溶液）	96.32	96.32	41.94	99.48	99.48	97.95	99.48	97.95	
	基质2(V#230)			51.43						96.53
	DFX-18	0.05	0.05		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	OXE-02			3.00						3.00
溶剂		CPN	CPN	无	CPN	PGME	CPN	CPN	CPN	无
固体成分浓度（质量%）		30	30	100	30	30	30	30	30	100

[0212] (2)评价1:粘度的评价

[0213] 对于实施例1～10和比较例1～9的波长转换膜形成用组合物实施以下所示的条件的测定,将其设为各波长转换膜形成用组合物的粘度。

[0214] 装置:EMS-1000京都电子工业(株)制造

[0215] 测定温度:25℃

[0216] 探针尺寸:2.0mmΦ

[0217] 转速:500rpm

[0218] 测定时间:5秒

[0219] (3)评价2:膜特性的评价

[0220] 将实施例1～7、9和10以及比较例1、2和4～8的波长转换膜形成用组合物在石英基板上使用旋涂器涂布后,在110℃下进行120秒在热板上的预烘烤,得到膜厚6μm的涂膜试样。然后,对于实施例1～6、9和比较例1、2、4～6、9的涂膜试样,在160℃下进行60分钟的后烘烤。对于实施例7、比较例7的涂膜试样,在120℃下进行60分钟的后烘烤。

[0221] 将实施例8以及比较例3和9的波长转换膜形成用组合物在无碱玻璃基板上,使用棒涂器涂布后,采用间歇式UV照射装置(高压汞灯2kW×1灯)(Eye Graphics(株)制造),通过将365nm下的曝光量为1000mJ/cm^{2}的紫外线照射于上述树脂膜的整个面,从而在上述无碱玻璃基板上形成固化膜。

[0222] 对于得到的涂膜试样,使用日本电色工业(株)制造的浊度计NDH5000,采用按照

ASTM D1003-61的测定方法测定雾度值。

[0223] 其次,将涂膜试样在CCS(株)制造的蓝色LED灯(发光峰波长450nm)上放置,将LED灯打开,对于经由涂膜试样发出的光,使用USHIO电机(株)制造的分光放射照度计USR-45测定,得到结果(1)。

[0224] 同样地,对于不包括涂膜试样而只从LED灯发出的光同样地测定,得到结果(2)。由得到的分光放射照度谱,将结果(2)的480nm以下的波长的光的光子数作为“激发光光子数”。同样地,将结果(1)的480nm以下的波长的光的光子数作为“透射光光子数”。同样地,将结果(1)的超过480nm的波长的光的光子数作为“发光光子数”。

[0225] 由以下式算出“蓝色光吸收率”和“转换效率”。

[0226] 蓝色光吸收率=(激发光光子数-透射光光子数)÷激发光光子数

[0227] 转换效率=发光光子数÷激发光光子数

[0228] 进而,将实施例1~3、9和10以及比较例4的涂膜试样的“转换效率”除以比较例4的涂膜试样的“转换效率”所得的数值、实施例4、比较例5的涂膜试样的“转换效率”除以比较例5的涂膜试样的“转换效率”所得的数值、实施例5、比较例6的涂膜试样的“转换效率”除以比较例6的涂膜试样的“转换效率”所得的数值、实施例6、比较例7的涂膜试样的“转换效率”除以比较例7的涂膜试样的“转换效率”所得的数值、实施例7、比较例8的涂膜试样的“转换效率”除以比较例8的涂膜试样的“转换效率”所得的数值、实施例8、比较例9的涂膜试样的“转换效率”除以比较例9的涂膜试样的“转换效率”所得的数值作为“转换效率增强度”。基于得到的转换效率增强度,评价涂膜试样的膜特性。判定标准如以下所述。将得到的结果示于表3和表4。

[0229] 〈判定标准〉

[0230] A:转换效率增强度比2.5大

[0231] B:转换效率增强度比2.1大且为2.5以下

[0232] C:转换效率增强度为2.1以下

[0233] (4)评价3:成膜性的评价

[0234] 在评价2中,将实施例1~10和比较例1~9的波长转换膜形成用组合物在基板上涂布时,通过目视确认涂膜的状态,评价成膜性。判定标准如以下所述。将得到的结果示于表3和表4。

[0235] 〈判定标准〉

[0236] A:得到均匀的涂膜,成膜性良好

[0237] B:产生涂布不均,成膜性差

[0238] 应予说明,就比较例3的涂膜试样而言,在膜表面以能够目视确认的程度显著地发现放射线状的涂布不均,成膜性极差。因此,比较例3不能进行评价2的“转换效率”测定。

[0239] (5)评价4:保存稳定性的评价

[0240] 将实施例1~10和比较例1~3的波长转换膜形成用组合物在25℃下保存一周,通过目视确认保存中的组合物的状态(有无氧化钛粒子的沉降)。判定标准如以下所述。将得到的结果示于表3和表4。

[0241] 〈判定标准〉

[0242] A:直至经过一周的时刻,也没有发现沉降

[0243] B:经过1天后没有发现沉降,在经过2天后发现了沉降

[0244] C:经过1天后发现了沉降

[0245] (6)评价5:全光线反射率的评价

[0246] 对于采用与评价2同样的方法得到的涂膜试样,使用紫外线可见分光光度计((株)岛津制作所制造的UV-2600),测定波长365nm的全光线反射率。基于得到的全光线反射率,评价涂膜试样的膜特性。判定标准如以下所述。将得到的结果示于表3和表4。

[0247] 〈判定标准〉

[0248] A:全光线反射率为15%以下

[0249] B:全光线反射率比15%大

[0250] [表3]

[0251]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
粘度(mPa·s)		142	140	140	139	138	139	139	12	139	140
评价结果	转换效率增强度	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
	保存稳定性	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
	雾度值(%)	29.9	40.1	55.0	59.6	48.7	56.1	40.7	20.0	19.9	41.3
	成膜性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	全光线反射率	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A

[0252] [表4]

[0253]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
粘度(mPa·s)		151	147	10143	144	146	147	147	147	7
评价结果	转换效率增强度	C	A	-	C	C	C	C	C	C
	保存稳定性	A	C	A	-	-	-	-	-	-
	雾度值(%)	11.9	61.0	-	4.9	4.7	1.3	3.1	4.1	1.9
	成膜性	A	A	B	A	A	A	A	A	A
	全光线反射率	B	A	A	A	A	A	A	A	A

[0254] 如表3和表4所示,在满足本发明的要件的实施例1~10中,评价2中的转换效率增强度均高,评价4中的保存稳定性良好,发现了转换效率与保存稳定性的兼顾性。而不满足本发明的要件的比较例1~9中,评价2中的转换效率增强度均低,或者评价4中的保存稳定性差,没有发现转换效率与保存稳定性的兼顾性。进而,比较例3的粘度为10143mPa·s,不满足本发明的要件,因此成膜性极差,涂膜物性的评价困难。