(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113924289 B
(45)授权公告日 2025.03.28

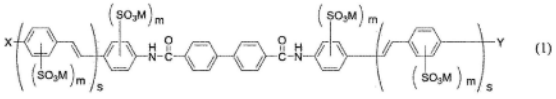
(21)申请号 202080041784.6
(22)申请日 2020.07.10
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113924289 A
(43)申请公布日 2022.01.11
(30)优先权数据
2019-130392 2019.07.12 JP
2019-130393 2019.07.12 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/027074 2020.07.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/010337 JA 2021.01.21
(73)专利权人 日本化药株式会社
地址 日本东京都千代田区丸之内二丁目1番1号
(72)发明人 中村光则 森田陵太郎 望月典明
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟
(51)Int.Cl.
C07D 277/84(2006.01)
C07D 277/66(2006.01)
C07D 249/20(2006.01)
C07C 309/51(2006.01)
C07D 249/22(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
G02B 5/30(2006.01)
G02B 1/14(2015.01)
(56)对比文件
JP 2009086655 A,2009.04.23
CAS.化合物.STN检索报告.2018,3.
Alice M. Bowen et al.Exploiting orientation-selective DEER: determining molecular structure in systems containing Cu(II) centres.Physical Chemistry Chemical Physics.2016,第18卷(第8期),5981-5994.
审查员 安欣
权利要求书2页 说明书26页

(54)发明名称

发光性化合物或其盐,以及含有该化合物的偏光发光元件、偏光发光板及显示装置

(57)摘要

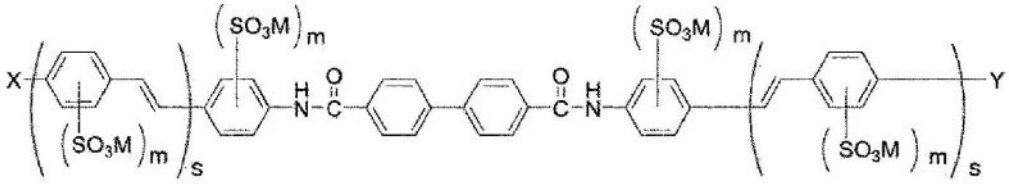
一种发光性化合物或其盐,前述发光性化合物为下述式(1)所示。



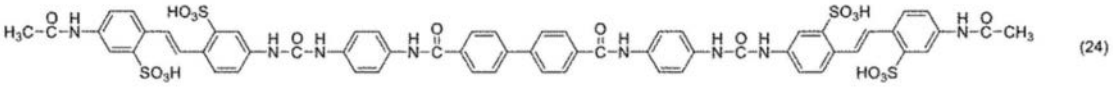
(1)

CN 113924289 B

1.一种偏光发光元件,包含下述式(1)所示的发光性化合物或其盐、和/或下述式(24)所示的发光性化合物或其盐,

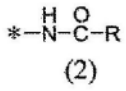


(1)

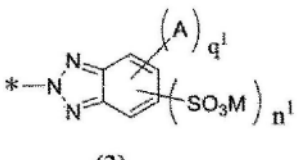


(24)

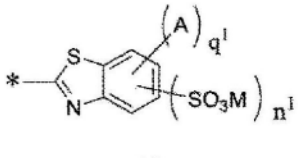
式(1)中,X及Y各自独立地由硝基、胺基、C1至4的烷氧基、及下述式(2)至(8)所示的取代基所成组中选择,M各自独立地表示氢原子、金属离子、或铵离子,m各自独立地表示0至2的整数,s为0或1,



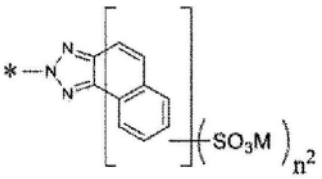
(2)



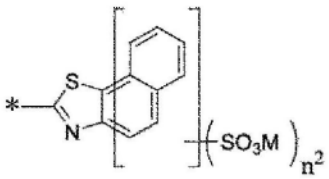
(3)



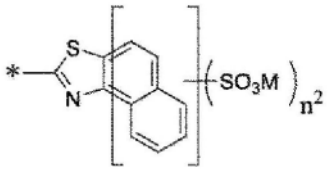
(4)



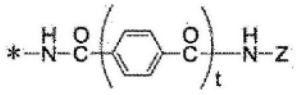
(5)



(6)



(7)



(8)

上述式(2)中,R表示选自由C1至4的烷基及式(3)至(7)所示的取代基所成组的取代基,上述式(3)及(4)中,A为氢原子,q^1表示0至4的整数,

上述式(3)至(7)中的M为如上述式(1)所定义,

上述式(3)及(4)中的n^1、上述式(5)至(7)中的n^2各自独立地表示0至3的整数,

上述式(8)中的t为0或1,Z表示由可具有选自由硝基及磺基的取代基的苯基、可具有选自由羟基及磺基的取代基的萘基、及可具有选自由硝基、磺基、及胺基的取代基的芘基所成组中选择的基,各式中*表示上述式(1)中的X或Y的键结位置。

2.根据权利要求1所述的偏光发光元件,包含发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y各自独立地由式(3)至(8)所示的取代基所成组中选择。

3.根据权利要求1所述的偏光发光元件,包含发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y的任一者为硝基或胺基,另一者为由式(3)至(8)所示的取代基所成组中选择。

4.根据权利要求1所述的偏光发光元件,包含发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y皆为硝基或胺基。

5.根据权利要求1所述的偏光发光元件,包含发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y皆由式(3)至(8)所示的取代基所成组中选择。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的偏光发光元件,包含发光性化合物或其盐,其中s为0。

7.根据权利要求1至5中任一项所述的偏光发光元件,包含发光性化合物或其盐,其中s为1。

8.根据权利要求1至5中任一项所述的偏光发光元件,其更含有1种以上的上述发光性化合物或其盐以外的有机染料或荧光染料。

9.根据权利要求1至5中任一项所述的偏光发光元件,其更含有基材。

10.根据权利要求9所述的偏光发光元件,其中上述基材为含有聚乙烯醇树脂或其衍生物的膜。

11.一种偏光发光板,为于根据权利要求1至10中任一项所述的偏光发光元件的至少一面具备透明保护膜。

12.一种显示装置,为具备根据权利要求1至10中任一项所述的偏光发光元件或根据权利要求11所述的偏光发光板。

发光性化合物或其盐,以及含有该化合物的偏光发光元件、偏光发光板及显示装置

技术领域

[0001] 本发明关于新颖发光性化合物或其盐、以及含有该化合物的偏光发光元件、偏光发光板及显示装置(显示器)。

背景技术

[0002] 具有光的穿透和/或遮蔽功能的偏光板是与具有光开关功能的液晶一起作为液晶显示器(Liquid Crystal Display:LCD)等显示装置的基本构成要件。该LCD的应用领域从初期的计算机及钟表等小型机器扩大到笔记本电脑、文书处理器、液晶投影机、液晶电视、汽车导航及室内室外的测量机器等。另外,也可应用于具有偏光功能的透镜等,例如应用于提高可见度的太阳眼镜、或近年来对应3D电视等的偏光眼镜等。如上述,偏光板的用途广泛,其使用环境也扩大到从低温至高温、低湿度至高湿度、低光量至高光量等,故要求具有高偏光性能及高耐久性的偏光板。

[0003] 一般而言,构成偏光板的偏光膜是将含有碘或二色性染料的聚乙烯醇或其衍生物的膜进行延伸配向而制造、或以聚氯乙烯膜的脱盐酸或通过聚乙烯醇系膜的脱水生成多烯并配向而制造。由于由如此传统的偏光膜所构成的偏光板包含在可见光区域具有吸收的二色性色素,故穿透率降低。例如市面贩卖的一般偏光板的穿透率为35至45%。

[0004] 相对于可见光区域中的穿透率降低的以往偏光板的问题,作为在可见光区域保持一定程度的穿透率且赋予偏光功能的技术,专利文献1中记载有紫外线用偏光板的技术。但该技术是使用在可见光区域具有吸收的黄色色素,故穿透率不足,且确认到有深黄色的着色。

[0005] 若将可见光区域的穿透率较低的偏光板使用于显示器等,则会降低显示器整体的穿透率,故研究在不使用以往偏光板下获得偏光的方法。作为如此方法,专利文献2至4中记载一种偏光发光的元件。

[0006] 但专利文献2至4所记载偏光发光的元件含有特殊金属,例如镧系元素或铕等稀少且高价的金属,故成本较高,另外,制造非常困难而不利于大量生产。另外,这些偏光发光元件中,由于偏光发光较弱,故难以用于显示器,另外,无法获得线性偏光的发光。因此要求要开发显示偏光发光作用、可见光区域的透明性高、可用于要求在严苛环境下的耐久性的液晶显示器等的新颖的偏光发光板、及用以形成该偏光发光板的材料。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] 专利文献1:WO2005/015275

[0010] 专利文献2:日本特开2008-224854号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2013-121921号公报

[0012] 专利文献4:WO2011/111607。

发明内容

[0013] [发明所欲解决的技术问题]

[0014] 本申请的目的在于提供新颖的发光性化合物、以及含有该化合物的偏光发光元件、偏光发光板及显示装置。

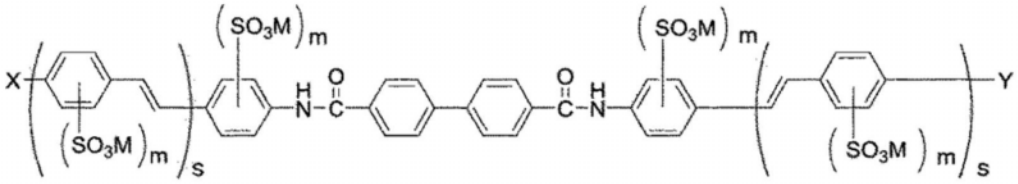
[0015] [用以解决技术问题的手段]

[0016] 本发明人等为了达成该目的而专心致志进行研究,结果发现含有具有特定结构的化合物或其盐的偏光发光元件及偏光发光板于紫外光区域具有高的二色比,在可见光区域显示高穿透率,且在严苛环境下显示优异耐久性。另外,具有如此特定结构的化合物或其盐通过照射紫外光区域至近紫外可见光区域的光,例如300至430nm的光,而显示发出可见光区域的偏光的作用,从而完成本发明。

[0017] 也就是,本发明有关如下,但并不限定于此。

[0018] [发明1]

[0019] 一种发光性化合物或其盐,前述发光性化合物为下述式(1)所示。

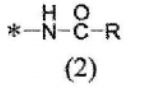
[0020] 

(1)

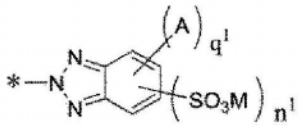
[0021] (式(1)中,X及Y的至少一者(两者时各自独立)由硝基、可具有取代基的胺基、可具有取代基的酰胺基、可具有取代基的C1至4的烷基、可具有取代基的C1至4的烷氧基、可具有取代基的芳香族基、及可具有取代基的杂环基所成组中选择,X或Y非为上述选择的基时,该X或Y由任意取代基中选择,M各自独立地表示氢原子、金属离子、或铵离子,m各自独立地表示0至2的整数,s为0或1)。

[0022] [发明2]

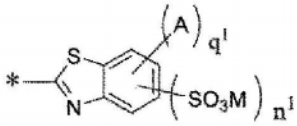
[0023] 如发明1所述的发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y的至少一者(两者时各自独立)由下述式(2)至(8)所示的取代基所成组中选择。



(2)

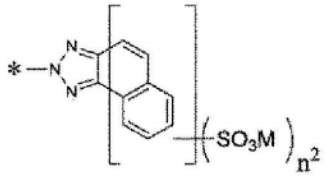


(3)

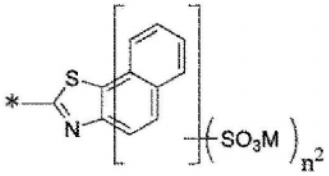


(4)

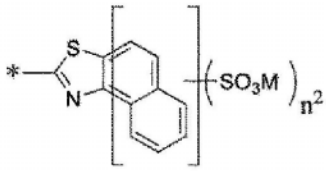
[0024]



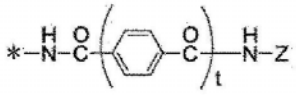
(5)



(6)



(7)



(8)

[0025] (上述式(2)中,R表示氢原子、C1至4的烷基、具有磺基的C1至4的烷基、或选自由式(3)至(7)所示的取代基所成组的取代基,上述式(3)及(4)中,A各自独立地由氢原子、卤基、硝基、羟基、C1至4的烷基、C1至4的烷氧基、具有磺基的C1至4的烷基、具有羟基的C1至4的烷基、具有羧基的C1至4的烷基、具有磺基的C1至4的烷氧基、具有羟基的C1至4的烷氧基、及具有羧基的C1至4的烷氧基所成组中选择,q^1表示0至4的整数,上述式(3)至(7)中的M如上述式(1)所定义,上述式(3)及(4)中的n^1、上述式(5)至(7)中的n^2各自独立地表示0至3的整数,上述式(8)中的t为0或1,Z表示选自由可具有取代基的胺基、可具有取代基的苯基、可具有取代基的萘基、可具有取代基的苯甲酰基、可具有取代基的杂环基、及可具有取代基的芪基所成组的基,各式中*表示上述式(1)中的X或Y的键结位置)。

[0026] [发明3]

[0027] 如发明1或2所述的发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y各自独立为硝基、可具有取代基的胺基、可具有取代基的烷基、可具有取代基的烷氧基、可具有取代基的芳香族基、可具有取代基的杂环基、或选自由式(2)至(8)所示的取代基的群组的基。

[0028] [发明4]

[0029] 如发明1或2所述的发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y各自独立地由式(2)至(8)所示的取代基所成组中选择,X及Y的至少任一者为式(8)时,式(8)中的Z为选自由式(2)至(7)所示的取代基(各式中*表示式(8)的Z的键结位置)所成组的任一者。

[0030] [发明5]

[0031] 如发明1或2所述的发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y的任一者为硝基或可具有取代基的胺基,另一者由式(2)至(8)所示的取代基所成组中选择,选择式(8)所示的取代基时,式(8)中的Z由式(2)至(7)所示的取代基所成组中选择。

[0032] [发明6]

[0033] 如发明1或2所述的发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y的任一者为硝

基或可具有取代基的胺基,且X及Y的任一者为式(8)所示的取代基,式(8)中的Z为硝基或可具有取代基的胺基。

[0034] [发明7]

[0035] 如发明1或2所述的发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y皆为硝基或可具有取代基的胺基。

[0036] [发明8]

[0037] 如发明1或2所述的发光性化合物或其盐,其中上述式(1)中的X及Y皆为由式(2)至(8)所示的取代基所成组中选择,选择式(8)所示的取代基时,式(8)中的Z由式(2)至(7)所示的取代基所成组中选择。

[0038] [发明9]

[0039] 如发明1至8中任一项所述的发光性化合物或其盐,其中s为0。

[0040] [发明10]

[0041] 如发明1至8中任一项所述的发光性化合物或其盐,其中s为1。

[0042] [发明11]

[0043] 一种偏光发光元件,具有偏光发光功能,并包含如发明1至10中任一项所述的发光性化合物或其盐。

[0044] [发明12]

[0045] 如发明11所述的偏光发光元件,其更含有1种以上的上述发光性化合物或其盐以外的有机染料或荧光染料。

[0046] [发明13]

[0047] 如发明11或12所述的偏光发光元件,其更含有基材。

[0048] [发明14]

[0049] 如发明13所述的偏光发光元件,其中上述基材为含有聚乙烯醇树脂或其衍生物的膜。

[0050] [发明15]

[0051] 一种偏光发光板,于如发明11至14中任一项所述的偏光发光元件的至少一面具备透明保护膜。

[0052] [发明16]

[0053] 一种显示装置,具备如发明11至14中任一项所述的偏光发光元件或发明15所述的偏光发光板。

[0054] [发明的功效]

[0055] 本发明的具有特定结构的发光性化合物或其盐会吸收紫外光至可见光区域的光,例如紫外光区域至近紫外线可见光区域的光,具体而言为300至430nm的光,并利用其能量于可见光区域显示偏光发光作用。另外,使用该发光性化合物或其盐制作的偏光元件及偏光板为显示偏光发光作用的新颖的偏光发光元件及偏光发光板。一实施方式中,本发明的发光性化合物或其盐以及含有该化合物的偏光发光元件及偏光发光板于吸收波长中显示高偏光度。因此,通过使用如此式(1)所示的化合物或其盐,即使不使用稀少且高价的镧系元素金属等,也可在吸收波长中具有高偏光度,并可提供显示偏光发光作用的新颖的偏光发光元件及偏光发光板。一实施方式中,本发明的偏光发光元件及偏光发光板在可见光区

域中显示高穿透率。一实施方式中,本发明的偏光发光元件及偏光发光板相对于热、湿度等显示优异的耐久性。因此,该偏光发光元件及偏光发光板可应用于要求在可见光区域的高穿透性及严苛环境下的高耐久性的液晶显示器等显示装置。

具体实施方式

[0056] 本说明书及权利要求中,“取代基”方便上包括氢原子。“可具有取代基的”是指也包括不具有取代基的情形。例如“可具有取代基的苯基”包括非取代的单纯苯基、及具有取代基的苯基。

[0057] [发光性化合物]

[0058] 本发明的发光性化合物或其盐如上述式(1)所示。本说明书中,有时将“发光性化合物或其盐”仅称为“发光性化合物”。

[0059] 式(1)中,X及Y的至少一者(两者时为各自独立)为由硝基、可具有取代基的胺基、可具有取代基的酰胺基、可具有取代基的C1至4(碳原子数1至4)的烷基、可具有取代基的C1至4的烷氧基、可具有取代基的芳香族基、及可具有取代基的杂环基所成组中选择,X或Y非为上述选择的基时,该X或Y为由任意取代基中选择,M各自独立地表示氢原子、金属离子、或铵离子,m各自独立地表示0至2的整数,s为0或1。

[0060] X及Y的定义中的上述“可具有取代基的胺基”可举例如胺基;甲胺基、乙胺基、正丁胺基、苯胺基、萘胺基等单取代胺基;二甲胺基、二乙胺基、二正丁胺基、二苯胺基、乙基甲胺基、乙基苯胺基等二取代胺基等。

[0061] X及Y的定义中的上述“可具有取代基的酰胺基”可列举如:甲基酰胺基、乙基酰胺基、苯基酰胺基等。后述式(2)及(8)所示的取代基也包括于“可具有取代基的酰胺基”,为其较优选实施方式之一。

[0062] X及Y的定义中的上述“可具有取代基的C1至4的烷基”的“C1至4的烷基”可举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基等。

[0063] X及Y的定义中的上述“可具有取代基的C1至4的烷氧基”的“C1至4的烷氧基”可举例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、环丁氧基等。

[0064] X及Y的定义中的上述“可具有取代基的芳香族基”的“芳香族基”可举例如苯基、萘基、蒽基等。

[0065] X及Y的定义中的上述“可具有取代基的杂环基”的“杂环基”例如表示具有氧原子、氮原子、及硫原子的至少一者作为环构成成分的杂环,这些中不仅是单环式杂环,也包括于该单环式杂环进一步含有苯环或萘环等芳香环的多环式杂环。该“含有以氧原子、氮原子、及硫原子的至少一者作为环构成成分的杂环基”可举例如吡咯基、苯并吡咯基、噻吩基、苯并噻吩基、噻唑基、苯并噻唑基、萘并噻唑基、三唑基、苯并三唑基、萘并三唑基、噻二唑基、苯并噻二唑基、吡啶基、呋喃基、苯并呋喃基等。

[0066] 上述“可具有取代基的C1至4的烷基”、“可具有取代基的C1至4的烷氧基”、“可具有取代基的芳香族基”、“可具有取代基的杂环基”中的取代基无特别限定,可举例如硝基、羟基、氰基、磷酸基、磺基、羧基、胺基等。“可具有取代基的胺基”及“可具有取代基的酰胺基”可进一步具有如此处所例示的取代基。

[0067] 上述式(1)中的M各自独立地表示氢原子、金属离子、或铵离子。金属离子可举例如

锂离子、钠离子、钾离子等碱金属离子、钙离子、镁离子等碱土金属离子等。铵离子可举例如狭义的铵离子(NH_4^+)、甲基铵离子、二甲基铵离子、三乙基铵离子、四乙基铵离子、四正丙基铵离子、四正丁基铵离子、单乙醇铵离子、二乙醇铵离子、三乙醇铵离子、单异丙醇铵离子、二异丙醇铵离子、三异丙醇铵离子、三乙醇铵离子等。更具体而言,例如M为氢原子时表示磺酸(-SO_3H),M为钠离子时表示磺酸钠(-SO_3Na),M为铵离子时表示磺酸铵(-SO_3NH_4)。这些离子中特优选可列举如:锂离子、铵离子、及钠离子。

[0068] 上述式(2)中,R表示氢原子、C1至4的烷基、具有磺基的C1至4的烷基、或选自由式(3)至(7)所示的取代基所成组的取代基,上述式(3)及(4)中,A为各自独立地选自由氢原子、卤基、硝基、羟基、C1至4的烷基、C1至4的烷氧基、具有磺基的C1至4的烷基、具有羟基的C1至4的烷基、具有羧基的C1至4的烷基、具有磺基的C1至4的烷氧基、具有羟基的C1至4的烷氧基、及具有羧基的C1至4的烷氧基所成组的基,q^1表示0至4的整数,上述式(3)至(7)中的M为如上述式(1)所定义,上述式(3)及(4)中的n^1、上述式(5)至(7)中的n^2各自独立地表示0至3的整数,上述式(8)中的t为0或1,Z表示选自由可具有取代基的苯基、可具有取代基的萘基、可具有取代基的苯甲酰基、可具有取代基的杂环基、或可具有取代基的芘基所成组的基,各式中*表示上述式(1)中X或Y中的键结位置。

[0069] R的定义中的上述“C1至4的烷基”可举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基等。

[0070] R的定义中的上述“具有磺基的C1至4的烷基”可举例如磺基甲基、磺基乙基、磺基正丙基、磺基正丁基、磺基仲丁基等。

[0071] A的定义中的上述“卤基”可举例如氟基、氯基、溴基、碘基等。

[0072] A的定义中的上述“C1至4的烷基”为如R中所定义。

[0073] A的定义中的上述“C1至4的烷氧基”可举例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、环丁氧基等。

[0074] A的定义中的上述“具有磺基的C1至4的烷基”为如R中所定义。

[0075] A的定义中的上述“具有羟基的C1至4的烷基”可举例如羟基甲基、羟基乙基、羟基正丙基、羟基异丙基、羟基正丁基、羟基仲丁基、羟基叔丁基、羟基环丁基等。

[0076] A的定义中的上述“具有羧基的C1至4的烷基”可举例如羧甲基、羧基乙基、羧基正丙基、羧基异丙基、羧基正丁基、羧基仲丁基、羧基叔丁基、羧基环丁基等。

[0077] A的定义中的上述“具有磺基的C1至4的烷氧基”可举例如磺基甲氧基、磺基乙氧基、磺基正丙氧基、磺基异丙氧基、磺基正丁氧基、磺基仲丁氧基、磺基叔丁氧基、磺基环丁氧基等。

[0078] A的定义中的上述“具有羟基的C1至4的烷氧基”可举例如羟基甲氧基、羟基乙氧基、羟基正丙氧基、羟基异丙氧基、羟基正丁氧基、羟基仲丁氧基、羟基叔丁氧基、羟基环丁氧基等。

[0079] A的定义中的上述“具有羧基的C1至4的烷氧基”可举例如羧基甲氧基、羧基乙氧基、羧基正丙氧基、羧基异丙氧基、羧基正丁氧基、羧基仲丁氧基、羧基叔丁氧基、羧基环丁氧基等。

[0080] Z的定义中的上述“可具有取代基的杂环基”的“杂环基”为如X及Y中所定义。

[0081] Z的定义中的上述“可具有取代基的苯基”、“可具有取代基的萘基”、“可具有取代

基的苯甲酰基”、“可具有取代基的杂环基”、及“可具有取代基的芪基”中的取代基无特别限定，例如可为与X及Y的定义中的上述“可具有取代基的C1至4的烷基”等取代基所例示的基相同。

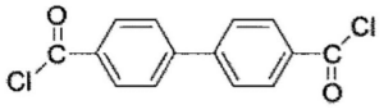
[0082] 上述式(3)至(7)中的M为如上述式(1)所定义。

[0083] 上述式(1)中的X及Y较优选为各自独立为硝基、可具有取代基的胺基、可具有取代基的酰胺基、可具有取代基的C1至4的烷基、可具有取代基的C1至4的烷氧基、可具有取代基的芳香族基、可具有取代基的杂环基、或选自由上述式(2)至(8)所示的取代基所成组的取代基；更优选为上述式(1)中的X及Y的至少一者(两者时为各自独立)为由式(2)至(8)所示的取代基所成组中选择；上述式(1)中的X及Y的至少一者(两者时为各自独立)为由式(2)至(8)所示的取代基所成组中选择，选择式(8)所示的取代基时，式(8)中的Z较优选为由式(2)至(7)所示的取代基所成组中选择；上述式(1)中的X及Y的任一者为硝基或可具有取代基的胺基，另一者为选自由式(2)至(8)所示的取代基所成组的取代基，选择式(8)所示的取代基时，Z较优选为选自由式(2)至(7)所示的取代基所成组的取代基；上述式(1)中的X及Y的任一者为硝基或可具有取代基的胺基，另一者为式(8)所示的取代基，该式(8)中的Z较优选为硝基或可具有取代基的胺基；更优选为X及Y皆为硝基或可具有取代基的胺基；上述式(1)中的X及Y皆为由式(2)至(8)所示的取代基所成组中选择，选择式(8)所示的取代基时，Z较优选为由式(2)至(7)所示的取代基所成组中选择。

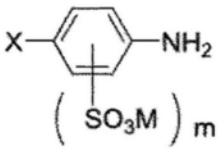
[0084] 本发明的一实施方式中，各m皆为0。

[0085] 本发明的一实施方式中，s为0。接着说明该实施方式中式(1)所示化合物的合成方法。

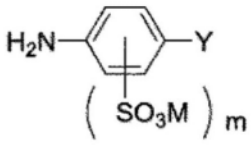
[0086] 例如分别将1当量的式(10)所示化合物及式(11)所示化合物在水中加热，加入氢氧化钠并溶解。添加可由市面贩卖取得的式(9)所示4,4’-联苯二羰基氯1当量并反应，据此得到目的物。

[0087] 

(9)



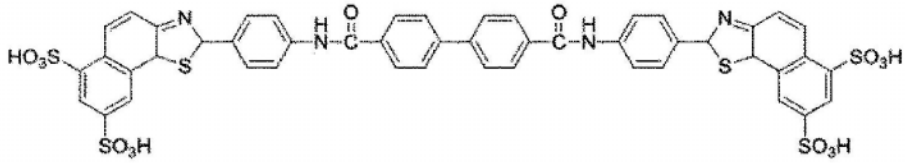
(10)



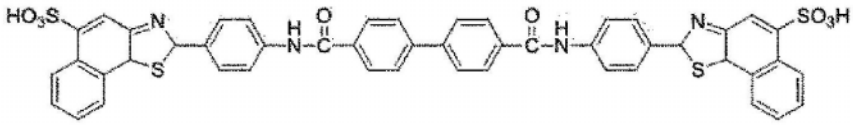
(11)

[0088] 上述式(9)至(11)中，各X、Y、M、及m分别如上述式(1)所定义。

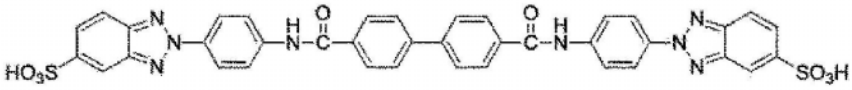
[0089] 接着，以下举出s为0的上述式(1)所示发光性化合物或其盐的具体例。另外，式中的磺基等以游离酸形态表示。



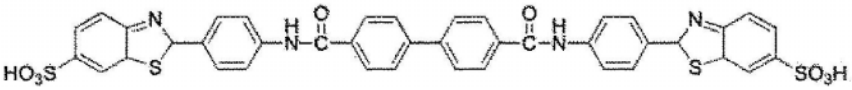
(12)



(13)

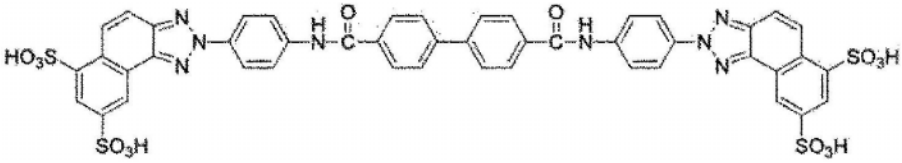


(14)

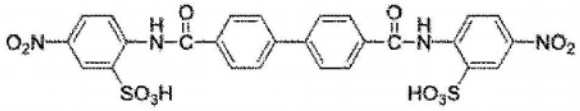


(15)

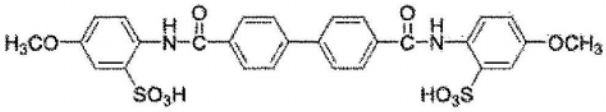
[0090]



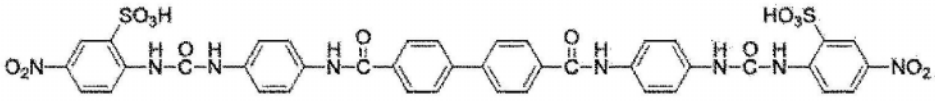
(16)



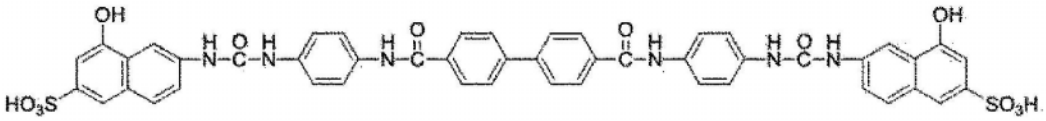
(17)



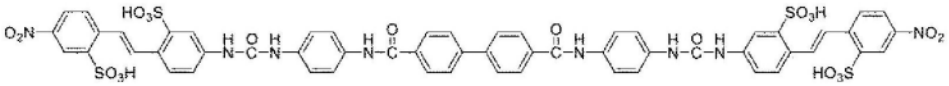
(18)



(20)

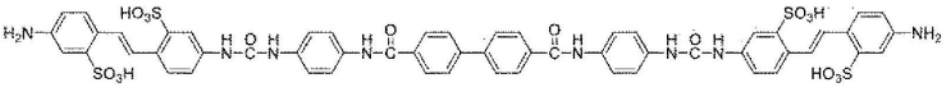


(21)

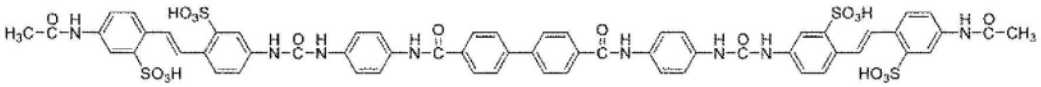


(22)

[0091]



(23)

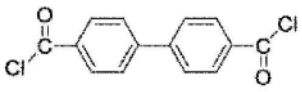


(24)

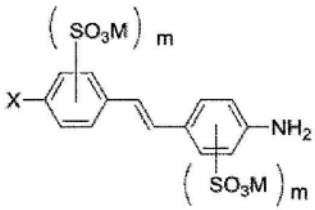
[0092] 本发明的一实施方式中,s为1。接着说明该实施方式中式(1)所示化合物的合成方法。

[0093] 例如分别将1当量的下述式(s10)所示化合物及式(s11)所示化合物在水中加热,加入氢氧化钠并溶解。添加可由市面贩卖取得的下述式(9)所示4,4'-联苯基二羰基氯1当量并反应,据此得到目的物。

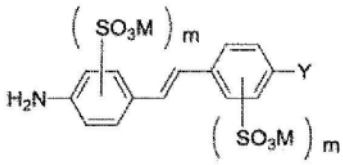
[0094]



(9)



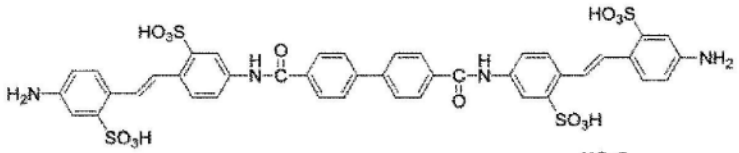
(s10)



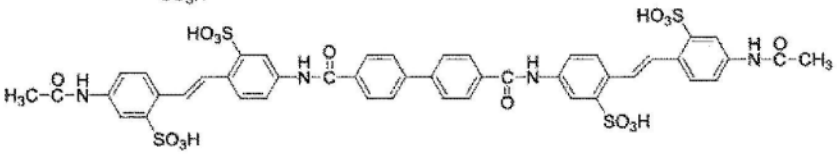
(s11)

[0095] 上述式(9)、(s10),及(s11)中,各X、Y、M、及m分别如上述式(1)所定义。

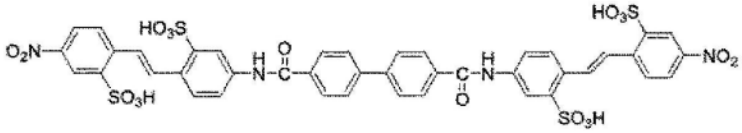
[0096] 接着,以下举出s为1的上述式(1)所示发光性化合物或其盐的具体例。另外,式中的磺基等以游离酸形态表示。



(s12)

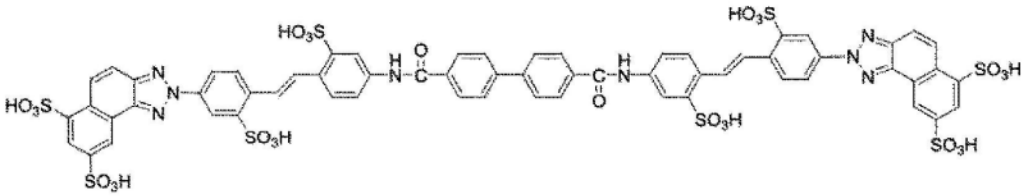


(s13)

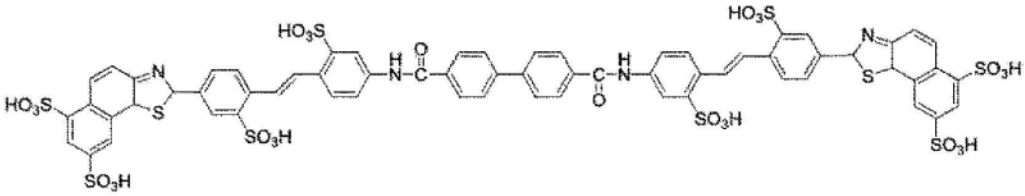


(s14)

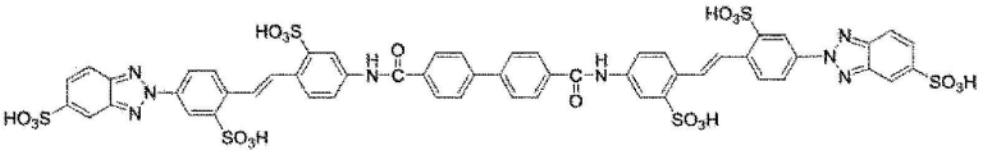
[0097]



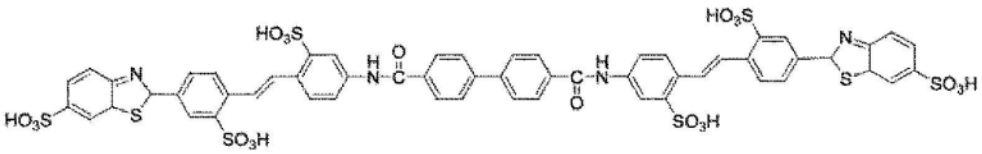
(s15)



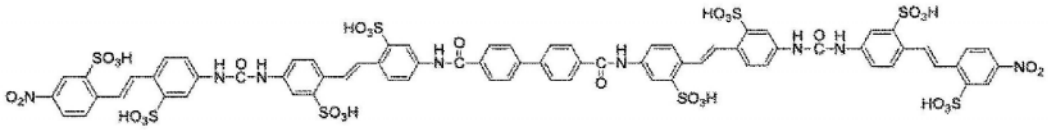
(s16)

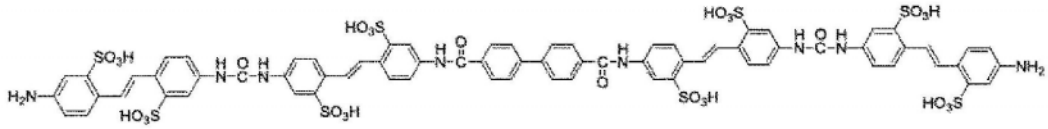


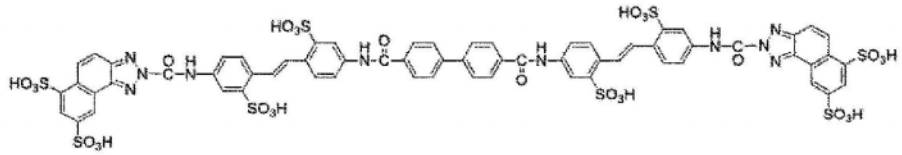
(s17)

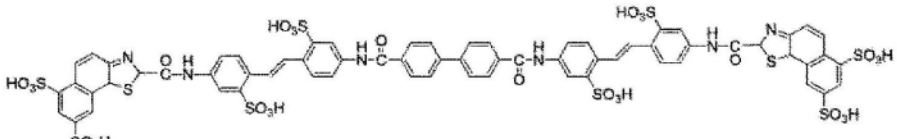


(s18)

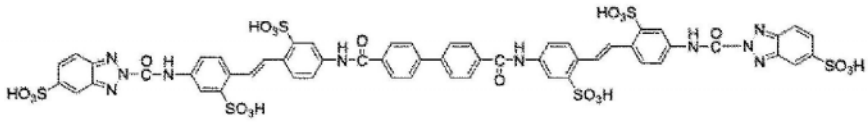

(s19)

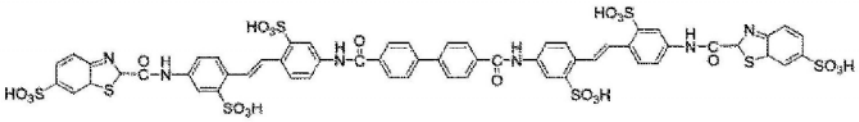

(s20)

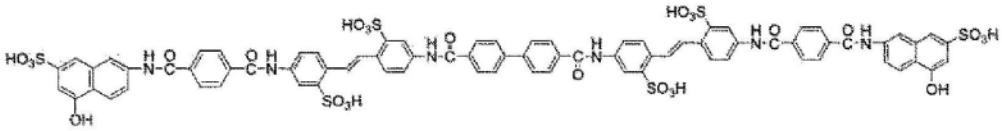

(s21)

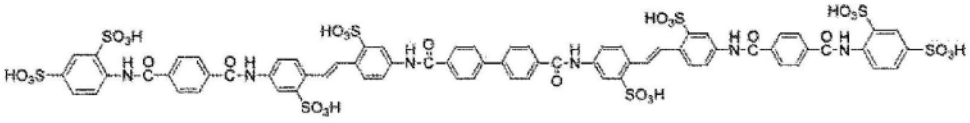

(s22)

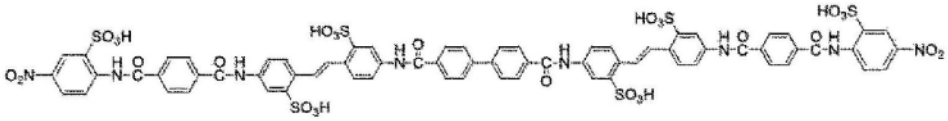
[0098]


(s23)


(s24)


(s25)


(s26)


(s27)

[0099] 上述式(1)所示化合物或其盐可用作为可偏光发光的化合物。将式(1)所示化合物或其盐、及任选的前述发光性化合物或其盐以外的有机染料或荧光染料1种以上组合，使以公开已知方法含于基材，例如聚乙烯醇或其衍生物等高分子膜而配向，据此可制造偏光发光元件。所得偏光发光元件为附以透明保护膜并作为偏光发光板，于该偏光发光板任选进一步设置硬涂层(保护层)或AR(抗反射)层及支撑体等，并应用于液晶投影机、计算机、钟表、笔记本电脑、文书处理器、液晶电视、汽车导航、安全用显示器、防伪、及室内室外的测量器或显示器、透镜、眼镜等。另外，本说明书中，本发明的发光性化合物或其盐以外的有机染料或荧光染料有时简称为“其它有机染料”。

[0100] [偏光发光元件]

[0101] 本发明也包括含有上述式(1)所示发光性化合物或其盐的偏光发光元件。

[0102] 该偏光发光元件较优选为含有上述式(1)所示发光性化合物或其盐、及将该偏光性化合物或其盐吸附及配向的基材。该偏光发光元件可含有上述式(1)所示发光性化合物或其盐的单独一种或多种。

[0103] 上述基材较优选为将可吸附式(1)所示发光性化合物或其盐的亲水性高分子制膜所得的膜等。该亲水性高分子并无特别限定,可举例如聚乙烯醇系树脂、直链淀粉系树脂、淀粉系树脂、纤维素系树脂及聚丙烯酸盐系树脂等。如此树脂中,以式(1)所示发光性化合物或其盐的吸附性、加工性、配向性等观点来看,较优选为聚乙烯醇系树脂或其衍生物。聚乙烯醇系树脂衍生物可使用该技术领域中一般所知的任意聚乙烯醇系树脂衍生物。虽无特别限定,但可举例如巴豆酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等不饱和羧酸、乙烯磺酸、丙烯磺酸、甲基丙烯磺酸、对苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酰氧基乙基磺酸等不饱和磺酸、或是将乙烯或丙烯等烯烃等与乙烯醇共聚的改质聚乙烯醇系树脂等。基材的形状并无特别限定,可将基材制作为例如膜状、薄片状、平板状、曲板状及半球状等任意形状。另外,基材的厚度通常为10至100μm,较优选为20至80μm。

[0104] 上述偏光发光元件中的上述式(1)所示发光性化合物含量并无特别限定,可根据任意穿透率设置含量,因应偏光发光元件所求穿透率可任意设定其掺配量(含量)。偏光发光元件的偏光性能不仅会因偏光发光元件所含的式(1)所示发光性化合物的掺配比例改变,也会因吸附该发光性化合物的基材的膨润度、延伸倍率、染色时间、染色温度、染色时的pH、盐的影响等各种要因改变。因此,偏光发光元件所含的式(1)所示发光性化合物的掺配比例可因应基材的膨润度、染色温度、染色时间、染色时的pH、盐种类、盐浓度、延伸倍率等决定。可适当地进行上述掺配比例的调整。

[0105] 上述偏光发光元件可在不阻碍偏光性能的范围或以色调整为目的而可任选进一步含有其它一种以上有机染料。并用的其它有机染料并无特别限制,但较优选为二色性高的染料,且较优选为对于式(1)所示发光性化合物的吸收带区域,例如紫外光区域至近紫外可见光区域的偏光性能影响较少的染料。并用的其它有机染料可举例如C.I.直接黄12、C.I.直接黄28、C.I.直接黄44、C.I.直接橙26、C.I.直接橙39、C.I.直接橙71、C.I.直接橙107、C.I.直接红2、C.I.直接红31、C.I.直接红79、C.I.直接红81、C.I.直接红247、C.I.直接蓝69、C.I.直接蓝78、C.I.直接绿80、及C.I.直接绿59。这些其它有机染料可为游离酸、碱金属盐(例如Na盐、K盐、及Li盐)、铵盐、或胺类的盐的形态。

[0106] 任选并用上述其它有机染料时,可因应制造目的的偏光发光元件的色调整等目的而选择分别掺配的其它有机染料的种类。另外,其含量并无特别限定,一般以上述式(1)所示发光性化合物的质量为1时,并用的其它有机染料的合计质量较优选为0.01至10的范围。

[0107] <偏光发光元件的制造方法>

[0108] 接着说明本发明的偏光发光元件的制造方法。制造方法并不限定于以下制法,例如可包括以下步骤:准备基材的步骤;使基材浸渍于膨润液,并将该基材通过膨润而延伸的膨润步骤;使经膨润的基材含浸于含有至少1种的上述式(1)所示发光性化合物的染色溶液,并使基材吸附式(1)所示发光性化合物的染色步骤;将吸附有式(1)所示发光性化合物的基材浸渍于含有硼酸等交联剂的溶液,使式(1)所示发光性化合物于基材中交联的交联步骤;使式(1)所示发光性化合物经交联的基材于固定方向进行单轴延伸,使式(1)所示发光性化合物于固定方向配列的延伸步骤;以洗涤液洗涤经延伸的基材的洗涤步骤;及使经

洗涤基材干燥的干燥步骤。

[0109] (准备基材)

[0110] 准备用以含有上述式(1)所示发光性化合物的基材。该基材例如可使用市面贩卖的含有聚乙烯醇系树脂或其衍生物的膜,通过将聚乙烯醇系树脂制膜而可制作基材。聚乙烯醇系树脂的制膜方法并无特别限定,例如可采用将含水聚乙烯醇熔融挤出的方法、流延制膜法、湿式制膜法、凝胶制膜法(将聚乙烯醇水溶液暂时冷却凝胶化后,萃取去除溶剂)、浇铸制膜法(将聚乙烯醇水溶液于基板上流动并干燥)、及组合这些的方法等公开已知制膜方法。可使用聚乙烯醇的聚合度为1000至10000者,该聚合度较优选为1500至6000,更优选为2000至6000。

[0111] (膨润步骤)

[0112] 接着对上述基材实施膨润处理。膨润处理较优选为通过于20至50℃的膨润液浸渍基材30秒至10分钟而进行,膨润液较优选为水。膨润液与基材的延伸倍率较优选为调整至1.00至1.50倍,更优选为调整至1.10至1.35倍。

[0113] (染色步骤)

[0114] 接着于实施如上述膨润处理所得的基材使吸附及含浸至少1种的式(1)所示发光性化合物或其盐。染色步骤只要为使基材吸附及含浸式(1)所示发光性化合物或其盐的方法,则无特别限定,例如较优选为将基材浸渍于含有式(1)所示发光性化合物或其盐的染色溶液,另外,也可通过于基材涂布染色溶液使吸附。染色溶液中,式(1)所示发光性化合物或其盐的浓度只要可于基材中充分吸附式(1)所示发光性化合物或其盐,则无特别限定,例如在染色溶液中较优选为0.0001至3质量%,更优选为0.001至1质量%。

[0115] 染色步骤中的上述染色溶液的温度较优选为5至80℃,更优选为20至50℃,特优选为40至50℃。另外,基材浸渍于染色溶液的时间可适度调节,较优选为在30秒至20分钟的间调节,更优选为1至10分钟的间。

[0116] 作为上述染色溶液中所含的化合物,上述式(1)所示发光性化合物可单独使用1种或并用2种以上。如此上述式(1)所示发光性化合物会因结构差异而使其发光色相异,故通过使基材含有2种以上的上述式(1)所示发光性化合物或其盐、或上述式(1)所示发光性化合物或其盐及1种以上的其它发光性化合物,而可使所产生的发光色适当地调整为所求的色。另外,染色溶液可任选进一步含有1种或2种以上的上述其它有机染料。本说明书中偏光发光元件及偏光发光板的制造的记载中,有时将式(1)所示发光性化合物及其它有机染料总称为“偏光色素”。

[0117] 上述染色溶液除了含有上述偏光色素以外可任选进一步含有染色助剂。染色助剂可举例如碳酸钠、碳酸氢钠、氯化钠、硫酸钠(芒硝)、无水硫酸钠及三聚磷酸钠等,较优选为硫酸钠。染色助剂含量可根据所使用偏光色素的染色性,通过上述浸渍时间及染色溶液的温度而任意地调整,但在染色溶液中较优选为0.1至10质量%,更优选为0.1至2质量%。

[0118] 染色步骤后,为了去除在该染色步骤中附着于基材表面的染色溶液,可任意地实施预备洗涤步骤。通过实施预备洗涤步骤,而可抑制残存于基材表面的式(1)所示发光性化合物或其盐在以下步骤中转移至处理液中。预备洗涤步骤中,洗涤液一般使用水。洗涤方法较优选为于洗涤液浸渍经染色的基材,另一方面,一可通过将洗涤液涂布于该基材而洗涤。洗涤时间并无特别限定,较优选为1至300秒,更优选为1至60秒。预备洗涤步骤中,洗涤液的

温度需要为不会溶解构成基材的材料的温度,一般以5至40℃实施洗涤处理。另外,即使没有预备洗涤步骤也不会对偏光发光元件的性能造成大幅影响,故也可省略预备洗涤步骤。

[0119] (交联步骤)

[0120] 染色步骤或预备洗涤步骤之后可于基材含有交联剂。于基材含有交联剂的方法较优选为使基材浸渍于含有交联剂的处理溶液,另一方面,可将该处理溶液涂布或涂覆于基材。处理溶液中的交联剂较优选为使用含有硼酸的溶液。处理溶液中的溶剂并无特别限定,较优选为水。处理溶液中的硼酸等交联剂的浓度较优选为0.1至15质量%,更优选为0.1至10质量%。处理溶液的温度较优选为30至80℃,更优选为40至75℃。另外,该交联步骤的处理时间较优选为30秒至10分钟,更优选为1至6分钟。本发明的偏光发光元件的制造方法具有该交联步骤,据此可使所得偏光发光元件发出具有高亮度及高偏光度的光。此乃由先前技术中以改善耐水分性或光穿透性为目的使用的硼酸的功能所完全无法预期的优异作用。另外,交联步骤中,任选可用含有阳离子系高分子化合物的水溶液进一步一起进行固着处理。通过固着处理可使偏光色素固定化。此时,阳离子系高分子化合物例如可使用阳离子释出性化合物、二氰系化合物、多胺系化合物、聚阳离子系化合物、二甲基二烯丙基铵氯化物/二氧化离子共聚物、二烯丙胺盐聚合物、二甲基二烯丙基铵氯化物聚合物、烯丙胺盐的聚合物、丙烯酸二烷基胺基乙酯四级盐聚合物。二氰系化合物可举例如二氰胺/福马林缩聚物。多胺系化合物可举例如二氰二胺/二亚乙基三胺缩缩物。聚阳离子系化合物可举例如环氧氯丙烷/二甲胺加成聚合物。

[0121] (延伸步骤)

[0122] 可在进行交联步骤后或与此同时实施延伸步骤。延伸步骤为通过将基材于固定方向单轴延伸而进行。延伸方法可为湿式延伸法或干式延伸法的任一者。延伸倍率较优选为3倍以上,更优选为5至9倍。

[0123] 干式延伸法中,延伸加热介质为空气介质时,较优选为在空气介质的温度为常温至180℃下进行基材的延伸。另外,湿度较优选为在20至95%RH的环境中。基材的加热方法可举例如辊间区延伸法、辊加热延伸法、热间压延伸法及红外线加热延伸法等,但不限定于这些延伸方法。干式延伸步骤可用一段延伸实施,也可用二段以上的多段延伸实施。

[0124] 湿式延伸法中,较优选为在水、水溶性有机溶剂、或其混合溶液中延伸基材。更优选为一边将基材浸渍于含有至少1种交联剂的溶液中一边进行延伸处理。交联剂例如可使用上述交联剂步骤中的硼酸,较优选为在交联步骤所使用的处理溶液中进行延伸处理。延伸温度较优选为40至70℃,更优选为45至60℃。延伸时间通常为30秒至20分钟,较优选为2至7分钟。湿式延伸步骤可用一段延伸实施,也可用二段以上的多段延伸实施。另外,延伸处理也可任意地在染色步骤前进行,此时,在染色的时间点可一起进行式(1)所示发光性化合物或其盐的配向。

[0125] (洗涤步骤)

[0126] 实施延伸步骤后会于基材表面出现交联剂的析出或异物的附着,故可进行洗涤基材表面的洗涤步骤。洗涤时间较优选为1秒至5分钟。洗涤方法较优选为将基材浸渍于洗涤液,另一方面也可通过将洗涤液涂布或涂覆于基材而洗涤。洗涤液较优选为水。洗涤处理可用一段实施,也可用二段以上的多段处理实施。洗涤步骤的洗涤溶液温度并无特别限定,通常为5至50℃,较优选为10至40℃,也可为常温。

[0127] 上述各步骤所使用的溶液或处理液的溶剂除了上述水以外,也可举例如醇类、胺类等。醇类可举例如二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮(methyl pyrrolidone)、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、甘油、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、及三羟甲基丙烷等。胺类可举例如乙二胺及二亚乙基三胺等。该溶液或处理液的溶剂并不限定于这些,但最优选为水。另外,这些溶液或处理液的溶剂可单独使用1种,也可使用2种以上的混合物。

[0128] (干燥步骤)

[0129] 洗涤步骤后较优选为进行基材的干燥步骤。干燥处理可通过自然干燥进行,但为了提高干燥效率,故可通过以辊的压缩、或以气刀或吸水辊等去除表面水分等而进行,另外,也可进行送风干燥。干燥处理的温度较优选为20至100℃,更优选为60至100℃。干燥时间较优选为30秒至20分钟,更优选为5至10分钟。

[0130] 以上述记载为例而可制作本发明的偏光发光元件。另外,本发明中的式(1)所示发光性化合物可通过与液晶一起混合并在基材上配向的方法、或可通过于基材上共有并涂布的方法,而进行配向,据此可制造具有各种色或中性灰的偏光发光元件。

[0131] [偏光发光板]

[0132] 本发明也包括具备上述偏光发光元件的偏光发光板。

[0133] 本发明的偏光发光板较优选为于上述偏光发光元件的至少一面具有透明保护膜。透明保护膜是用以提高偏光发光元件的耐水性或处理性等。因此,如此透明保护膜较优选为不会对本发明的偏光发光元件所显示的偏光作用造成任何影响者。

[0134] 上述透明保护膜较优选为光学透明性及机械性强度优异的透明保护膜。另外,透明保护膜较优选为可维持偏光发光元件形状的具有层形状的膜,除了透明性及机械性强度以外,较优选为热稳定性、水分遮蔽性等也优异的塑胶膜。形成如此透明保护膜的材料可举例如纤维素乙酸酯系膜、丙烯酸系膜、如四氟乙烯/六氟丙烯系共聚物的氟系膜、或聚酯树脂、聚烯烃树脂或聚酰胺系树脂所构成的膜等,较优选为使用三乙酸纤维素(TAC)膜或环烯烃系膜。透明保护膜的厚度较优选为1至200μm的范围,更优选为10至150μm的范围,特优选为40至100μm。本发明的偏光发光板的制造方法并无特别限定,例如可通过于偏光发光元件重叠透明保护膜并以公开已知配方层合而制作偏光发光板。

[0135] 上述偏光发光板可于透明保护膜与偏光发光元件的间进一步具备用以将透明保护膜贴合于偏光发光元件的接着剂层。构成接着剂层的接着剂并无特别限定,可列举如:聚乙烯醇系接着剂、氨甲酸乙酯乳液系接着剂、丙烯酸系接着剂、聚酯异氰酸酯系接着剂等,较优选为使用聚乙烯醇系接着剂。以接着剂贴合透明保护膜与偏光发光元件后,以适当温度进行干燥或热处理,据此可制作偏光发光板。

[0136] 另外,上述偏光发光板可于透明保护膜露出面适当具备抗反射层、防眩层、加强透明保护膜等公开已知的各种功能性层。制作具有如此各种功能性的层时,较优选为将具有各种功能性的材料涂覆于透明保护膜的露出面的方法,另一方面,可将具有如此功能的层或膜经由接着剂或粘合剂贴合于透明保护膜的露出面。

[0137] 上述加强透明保护膜可举例如丙烯酸系、氨甲酸乙酯系、聚硅氧烷系等硬涂层等。另外,为了更提高单体穿透率,故可于透明保护膜的露出面上设置抗反射层。抗反射层例如可通过于透明保护膜上蒸镀或溅镀处理二氧化硅、氧化钛等物质、或将氟系物质薄薄地涂布于透明保护膜上而形成。

[0138] 上述偏光发光板可任选进一步设置玻璃、水晶、蓝宝石等透明支撑体等。为了贴合偏光发光板，故上述支撑体较优选为具有平面部，另外，以光学用途的观点来看，较优选为透明支撑体。透明支撑体分为无机支撑体及有机支撑体，例如无机材料所构成支撑体可列举如：钠玻璃、硼硅酸玻璃、水晶、蓝宝石、尖晶石等材料所形成的支撑体等，有机支撑体可列举如：丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、环烯烃聚合物等所构成的支撑体。透明支撑体的厚度、大小并无特别限定，可适当地决定。另外，在具有如此透明支撑体的偏光发光板中，为了更提高单体穿透率，故较优选为于该支撑体面或偏光发光板面的一面或两面设置抗反射层。为了接着偏光发光板与支撑体平面部，可于支撑体平面部涂布透明接着(粘合)剂，接下来于该涂布面黏贴本发明的偏光发光板即可。所使用的接着剂或粘合剂并无特别限定，可使用市面贩卖品，较优选为丙烯酸酯系的接着剂或粘合剂。

[0139] 另外，上述偏光发光板可使用作为黏贴有相位差板的圆偏光发光板或椭圆偏光发光板。此时，于偏光发光板进一步设置支撑体等时，支撑体可为相位差板。相位差板一般可举例如相对于光的吸收波长或发光波长具有1/4λ的相位差值者或具有1/2λ的相位差值者，但不限定于此。通过具有1/4λ的相位差值，相对于该波长作为圆偏光板或圆偏光发光板发挥功能，通过使用1/2λ而可于将偏光转换90°方向等利用。如上述，可于偏光发光板进一步设置各种功能性层、支撑体等，如此偏光发光板例如可用于液晶投影机、计算机、钟表、笔记本电脑、文书处理器、液晶电视、汽车导航及室内室外的测量器或显示器等透镜、或眼镜等各种制品。

[0140] 本发明的偏光发光元件及偏光发光板可在紫外光区域至近紫外线可见光区域的光，例如300至430nm的区域中显示高偏光度，另外，在可见光区域中显示偏光发光作用、高穿透率。另外，本发明的偏光发光元件及偏光发光板相对于热、湿度、光等显示优异耐久性，故即使在严苛环境下也可维持其性能，相比于以往碘系偏光板为具有高耐久性。因此，本发明的偏光发光元件及偏光发光板可应用于要求可见光区域的高透明性及严苛环境下的高耐久性的液晶显示器，例如电视、随身终端、平板终端、智能型手机、车用显示器、室外或室内使用的数码看板、智能窗等各种显示装置。

[0141] [显示装置]

[0142] 本发明也包括具备上述偏光发光元件或偏光发光板的显示装置(显示器)。

[0143] 上述显示装置可通过照射紫外光区域至可见光区域的光，例如紫外光区域至近紫外线可见光区域的光，具体而言为300至430nm的光，而显示偏光发光作用，可通过利用该作用而显示。本发明的显示装置在可见光区域具有高穿透率，故无以往偏光板在可见光区域的穿透率的降低，即使有穿透率的降低，相比于以往偏光板的穿透率，其穿透率的降低显著减少。例如属于以往偏光板的碘系偏光板、或使用其它染料的染料系偏光板，要使偏光度几乎成为100％，可见光区域的可见度修正为35至45％左右。其理由为：以往偏光板在作为光的吸收轴为具有纵轴及横轴两者，但为了获得几乎100％的偏光度，需要吸收纵轴或横轴中的一者的入射光，也就是在一轴中吸收光并在另一轴中通过穿透光产生偏光。此时，一轴的光被吸收而无穿透，故穿透率必然会成为50％以下。另外，以往是在经延伸膜中配向二色性色素而制作偏光板，但二色性色素并非100％配向，另外，相对于光的穿透轴也稍微具有吸收成分。因此，若不通过物质表面反射使穿透率成为约45％以下，则无法实现几乎100％的偏光度，也就是，若不降低穿透率则无法实现高偏光度。对此，本发明的偏光发光元件及偏

光发光板具有吸收紫外光区域至近紫外线可见光区域的光,例如在300至430nm吸收光的轴(其偏光功能),也就是,对于紫外光区域至近紫外线可见光区域的光,例如300至430nm具有吸收光的作用,且在可见光区域显示发出偏光的偏光发光作用,另一方面,在可见光区域中几乎不吸收光,故可见光区域的穿透率非常高。另外,可见光区域中显示偏光发光作用,故相比于使用以往偏光板其光损失较少,也就是,如以往偏光板的穿透率的降低极少。因此,使用本发明的偏光发光元件及偏光发光板的显示装置,例如液晶显示器,相比于具备以往偏光板的液晶显示器为可得到高亮度。另外,使用本发明的偏光发光元件及偏光发光板的显示装置其透明性高,故虽为液晶显示器,但可为几乎透明的显示器。另外,显示文字、影像时,可以使偏光发光穿透的方式设计,故虽为透明液晶显示器,但可得可显示的显示器,也就是,可得可于透明显示器显示文字等的显示器。因此,本发明的显示装置可得无光损失的透明液晶显示器,尤其可得透视显示器。

[0144] 另外,上述显示装置相对于人眼看不到或难以看到的紫外光区域至近紫外线可见光区域的光,例如相对于300至430nm的光也可进行偏光,故可应用于可通过紫外光显示的液晶显示器。例如使在紫外光区域至近紫外线可见光区域显示的影像等通过电脑等确认,据此可制作一种简易、安全性高的液晶显示器,其仅照射紫外光区域至近紫外线可见光区域的光,例如300至430nm的光时就可见到。

[0145] 另外,上述显示装置为照射紫外光区域至近紫外线可见光区域的光,例如300至430nm的光,据此显示偏光发光作用,可制作利用该偏光发光的液晶显示器,故并非使用可见光的一般液晶显示显示器,可实现利用紫外光区域至近紫外线可见光区域的光的液晶显示显示器。也就是,可制作一种发光型液晶显示器,其在无可见光的暗空间中,只要为可照射紫外光区域至近紫外线可见光区域的光的空间,则也可显示所要显示的文字、影像等。

[0146] 另外,可见光区域与紫外光区域中光的带域相异,故可制作一种同时存在2种不同显示的显示器,其可见光区域中可通过可见光区域的光显示的液晶显示部位、及通过紫外光所致偏光发光作用显示的光的液晶显示部位。至今为止也存在可进行2种相异显示的显示器,但不存在相同液晶面板分别可通过紫外光区域与可见光区域的不同光源而进行相异显示的显示器。以此来看,本发明的显示装置可通过使用上述偏光发光元件或偏光发光板制作新颖的显示器。

[0147] 本发明也包括具备上述偏光发光元件、偏光发光板或显示装置的液晶显示器。该液晶显示器所使用的液晶单元并不限定于例如TN液晶单元、STN液晶单元、VA液晶单元、IPS液晶单元等,可用于各种液晶显示器模式。该液晶显示器具有高耐久性,故可提供车用或室外显示用液晶显示器。

[0148] 本发明也包括具备上述偏光发光元件、偏光发光板或显示装置的车用或室外显示用中性灰偏光发光板。该车用或室外显示用中性灰偏光发光板的偏光发光性能优异,而且即使在车内或室外的高温、高湿状态下也不会产生变色或偏光性能降低的。另外,中性灰是指在该偏光发光板的可见光区域正交位的穿透率中,各波长的穿透率显著降低、或具有固定穿透率者。具体而言,正交位穿透率为0.3%以下,更优选为0.1%以下,又更优选为0.03%以下,特优选为0.01%以下,固定穿透率是表示相对于各波长平均穿透率其穿透率差在1%以内。

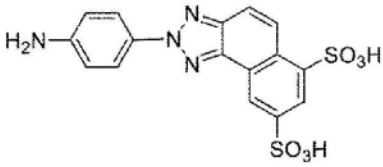
[0149] [实施例]

[0150] 以下通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明并不限定于这些所例示者。另外,下述所记载的“%”及“份”在未特别说明下为质量基准。另外,各实施例及比较例所使用化合物的各结构式中,磺基等酸性官能团以游离酸形态记载。

[0151] [实施例1]

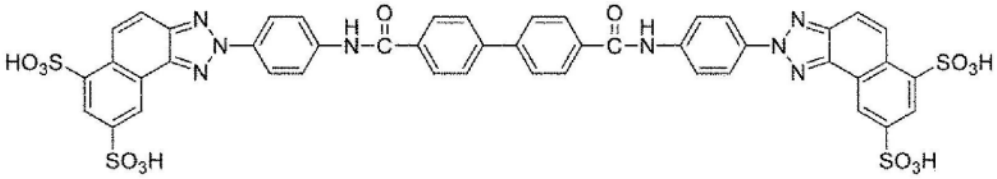
[0152] (合成例)

[0153] 将式(25)所示化合物84份加入1000份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25%氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4’-联苯基二羰基氯27.8份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(16)所示化合物73.4份。



(25)

[0154]



(16)

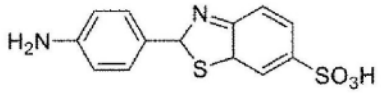
[0155] (偏光发光元件及偏光发光板的制作)

[0156] 将厚度75μm的聚乙烯醇膜(Kuraray公司制VF-PS#7500)浸渍于40℃的水3分钟,使膜膨润。将经膨润所得膜于含有合成例1所得式(16)所示化合物0.2质量份、芒硝1.0质量份、水1000质量份的45℃水溶液中浸渍4分钟,而使式(16)所示化合物含于膜中。将含有式(16)所示化合物的膜在50℃的3%浓度硼酸水溶液中以5分钟延伸为5倍。将延伸所得的膜在保持紧张状态下以常温水水洗20秒,在70℃干燥而得偏光发光元件。于所得偏光发光元件两面,将以1.5N氢氧化钠进行表面皂化处理的厚度60μm的不含紫外线吸收剂的三乙酸纤维素膜(FUJIFILM公司制ZRD-60)以4质量%聚乙烯醇(JAPAN VAN&POVAL公司制NH-26)水溶液作为接着剂而层合,获得偏光发光板并作为实施例1的测定试料。

[0157] 另外,即使于偏光发光元件贴合不含紫外线吸收剂的三乙酸纤维素膜(FUJIFILM公司制ZRD-60)也不会对偏光发光元件的光学特性有任何影响。以下实施例、比较例也于偏光发光元件贴合不含紫外线吸收剂的三乙酸纤维素膜,同样地也不会对光学特性造成任何影响。

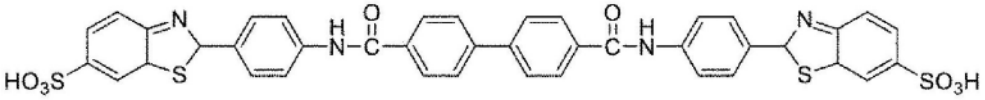
[0158] [实施例2]

[0159] 将式(26)所示化合物61.6份加入600份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25%氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4’-联苯基二羰基氯27.8份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(15)所示化合物57.5份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(15)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例2的测定试料。



(26)

[0160]

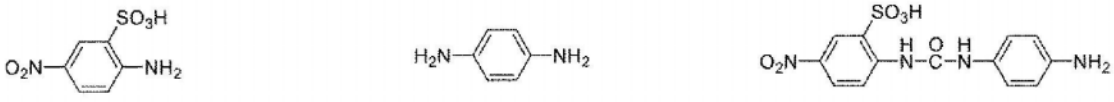


(15)

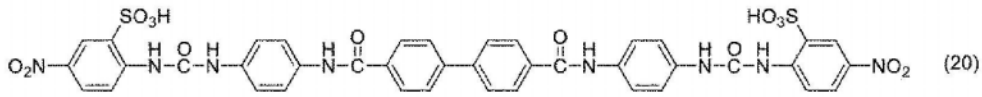
[0161] [实施例3]

[0162] 将式(27)所示化合物21.8份及式(28)所示化合物10.8份加入水400份,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25%氢氧化钠使前述化合物溶解,将氯甲酸苯酯15.6份在50至70℃搅拌6小时并进行脲基化。以氯化钠盐析、过滤,在70℃干燥,而得到式(29)所示脲基化合物24.6份。将所得式(29)所示脲基化合物24.6份及4,4'-联苯基二羰基氯27.8份加入1000份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25%氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4'-联苯基二羰基氯9.8份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(20)所示化合物12.2份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(20)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例3的测定试料。

[0163]



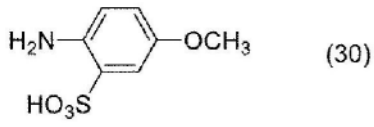
(27) (28) (29)



(20)

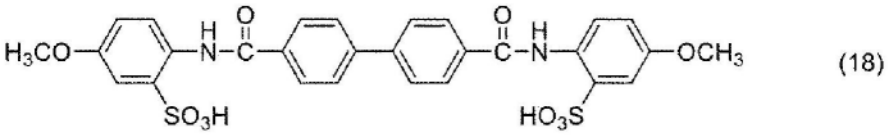
[0164] [实施例4]

[0165] 将式(30)所示化合物61.6份加入600份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25%氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4'-联苯基二羰基氯27.8份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(18)所示化合物57.5份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(18)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例4的测定试料。



(30)

[0166]

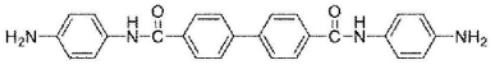


(18)

[0167] [实施例5]

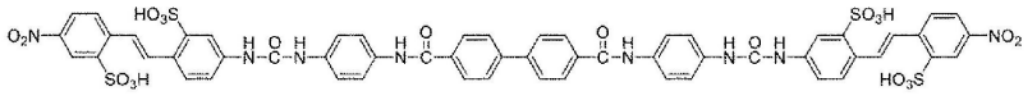
[0168] 将式(28)21.6份加入600份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边

加入25％氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4’-联苯基二羰基氯27.8份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(31)所示化合物35.2份。将式(31)所示化合物35.2份及4-硝基-4’-胺基芪-2,2’-二磺酸66.7份加入800份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25％氢氧化钠使前述化合物溶解。将氯甲酸苯酯25.9份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(22)所示化合物66.5份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(22)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例5的测定试料。



(31)

[0169]

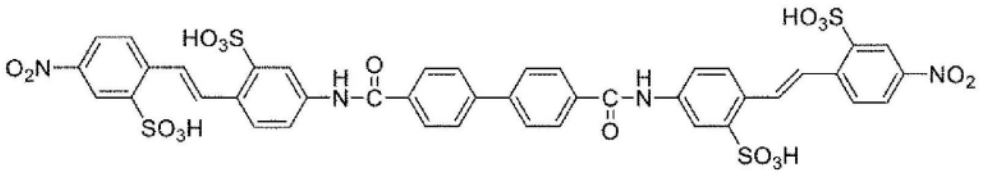


(22)

[0170] [实施例s1]

[0171] 将4-硝基-4’-胺基芪-2,2’-二磺酸80份加入1000份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25％氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4’-联苯基二羰基氯27.8份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(s14)所示化合物70份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(s14)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例s1的测定试料。

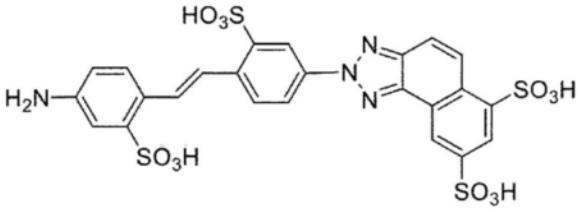
[0172]



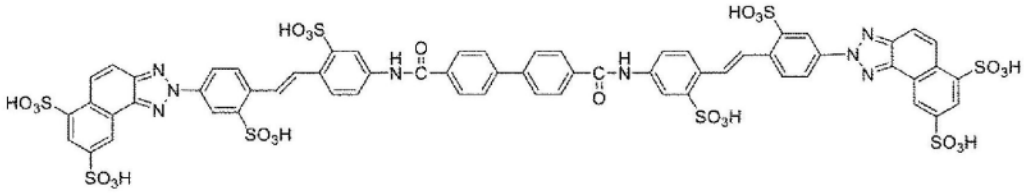
(s14)

[0173] [实施例s2]

[0174] 将式(s28)所示化合物136份加入1000份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25％氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4’-联苯基二羰基氯27.8份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(s15)所示化合物103份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(s15)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例s2的测定试料。


(s28)

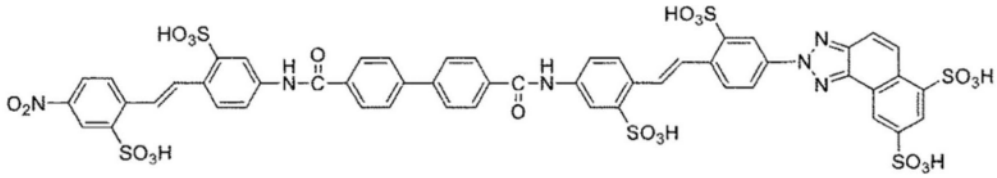
[0175]


(s15)

[0176] [实施例s3]

[0177] 将4-硝基-4'-胺基芪-2,2'-二磺酸40份及式(s28)所示化合物68.2份加入1000份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25%氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4'-联苯基二羰基氯40份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(s29)所示化合物90.1份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(s29)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例s3的测定试料。

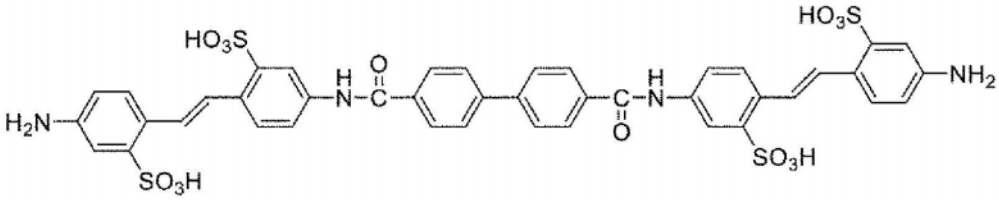
[0178]


(s29)

[0179] [实施例s4]

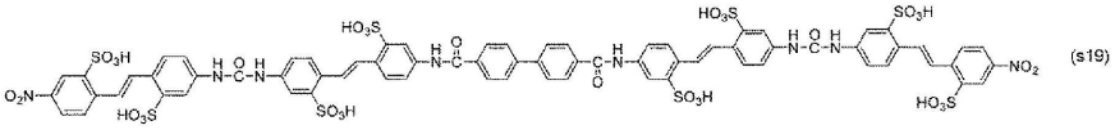
[0180] 将4,4'-二胺基芪-2,2'-二磺酸74.0份加入1000份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25%氢氧化钠使前述化合物溶解。将4,4'-联苯基二羰基氯27.8份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(s12)所示化合物66.2份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(s12)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例s4的测定试料。

[0181]


(s12)

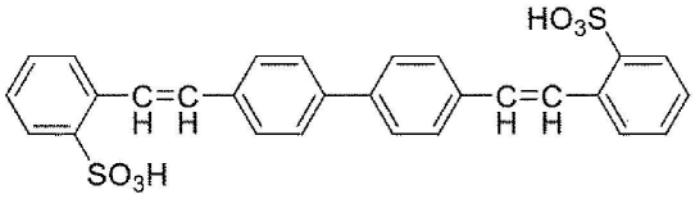
[0182] [实施例s5]

[0183] 将实施例4所得式(s12)所示化合物94.6份及4-硝基-4'-胺基芪-2,2'-二磺酸80份加入1000份的水中加热至60℃,一边以pH成为6至7方式调整一边加入25%氢氧化钠使前述化合物溶解。将氯甲酸苯酯31.2份以1小时左右少量分次加入。全部添加后,在60℃搅拌1小时并进行反应。反应结束后,放冷至室温并过滤,在70℃干燥所得固体,据此获得式(s19)所示化合物122.2份。在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(s19)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得实施例s5的测定试料。

[0184] 

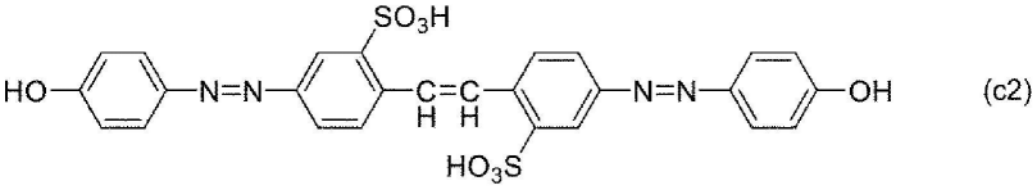
[0185] [比较例1]

[0186] 在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用日本特开平4-226162号公报所记载式(c1)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得比较例1的测定试料。

[0187] 

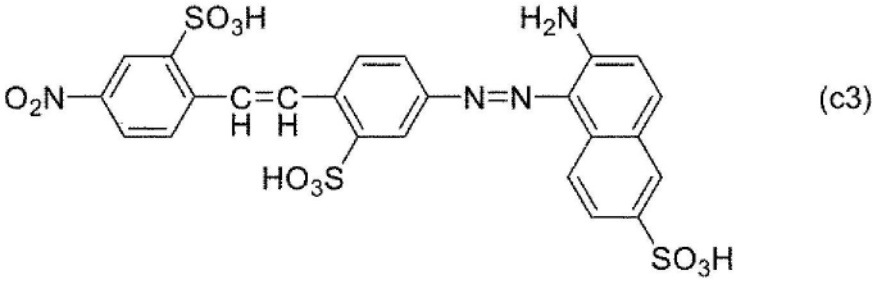
[0188] [比较例2]

[0189] 在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(c2)所示化合物的C.I.直接黄4以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得比较例2的测定试料。

[0190] 

[0191] [比较例3]

[0192] 在实施例1的偏光发光元件及偏光发光板的制作中,除了使用式(c3)所示化合物以取代式(16)所示化合物以外,以相同方式获得比较例3的测定试料。

[0193] 

[0194] [评价]

[0195] 使用实施例1至5及s1至s5以及比较例1至3所得测定试料并用以下方式进行评价。

[0196] (a)单体穿透率Ts、平行位穿透率Tp、及正交位穿透率Tc的测定

[0197] 使用分光光度计(日立制作所公司制“U-4100”)测定各测定试料的单体穿透率Ts(%)、平行位穿透率Tp(%)、及正交位穿透率Tc(%)。在此,单体穿透率Ts(%)为测定1片测定试料时各波长的穿透率。平行位穿透率Tp(%)为将2片测定试料以其吸收轴方向平行的方式重叠并测定的各波长的分光穿透率。正交位穿透率Tc(%)为将2片测定试料以其吸收轴正交的方式重叠合并测定的分光穿透率。各穿透率的测定在220至780nm的波长进行。

[0198] (b)偏光度ρ的计算

[0199] 于以下述式(工)代入平行穿透率Tp及正交穿透率Tc而求各测定试料的偏光度ρ(%)。

[0200] $\rho = \{(Tp-Tc)/(Tp+Tc)\}^{1/2} \times 100$ (1)

[0201] (c)经可见度修正的单体穿透率Ys的计算

[0202] 各测定试料的经可见度修正的单体穿透率Ys(%)是在可见光区域中的400至700nm的波长区域中,将隔以特定波长间隔dλ(在此为5nm)而求的上述单体穿透率Ts根据JIS Z 8722:2009进行可见度修正所得的穿透率。具体而言为将单体穿透率Ts代入式(II)并计算可见度修正单体穿透率Ys。另外,下述式(II)中,Pλ表示标准光(C光源)的分光分布,yλ表示2度视野色匹配函数。

[0203] $$Ys = \frac{\int_{400}^{700} P\lambda \cdot y\lambda \cdot Ts \cdot d\lambda}{\int_{400}^{700} P\lambda \cdot y\lambda \cdot d\lambda} \qquad (II)$$

[0204] (d)发光的偏光的测定

[0205] 光源是使用紫外线LED 375nm手持型黑光(日亚化学工业公司制“PW-UV943H-04”),将紫外线穿透及可见光截止滤光器(五铃精工硝子公司制“IUV-340”)设置于光源并切断可见光。设置各实施例及比较例所得的测定试料,使用分光放射照度计(USHIO电机公司制“USR-40”)测定试料发光的偏光,此时,将于可见光区域及紫外光区域具有偏光功能的偏光板(Polatechno公司制“SKN-18043P”,厚度180μm,Ys为43%)设置于分光放射照度计的受光部,并测定各实施例及比较例所得测定试料的偏光发光量。也就是,以来自光源的光会依次通过紫外线穿透及可见光截止滤光器、测定试料、于可见光区域及紫外光区域具有偏光的偏光板,并入射于分光放射照度计的方式,进行配置并测定。此时,以使测定试料的紫外线吸收最大的吸收轴与于可见光区域及紫外光区域具有偏光的偏光板(Polatechno公司制“SKN-18043P”)的吸收轴方向成为平行的方式重叠,以此测定的各波长的分光发光量为Lw(弱发光轴),以使测定试料的紫外线吸收最大的吸收轴与于可见光区域及紫外光区域具有偏光的偏光板(Polatechno公司制“SKN-18043P”)的吸收轴方向成为正交的方式重叠,以此测定的各波长的分光发光量为Ls(强发光轴),而测定Lw及Ls。确认测定试料与一般偏光板的吸收轴为平行时、正交时,在可见光区域发光的光能量,据此可评价可见光区域的400至700nm中的偏光发光。

[0206] (e)耐光性试验

[0207] 使用Suga试验机公司制SX-75以照射照度60W、环境温度50℃、及相对湿度30%RH进行500小时光照射,进行耐光性试验。确认此时的各波长的Ls及Lw的变化。

[0208] 表1表示实施例1至5及s1至s5以及比较例1至3所得各测定试料的显示最大偏光度的波长、显示最大偏光度的波长中的单体穿透率Ts(%)、平行位穿透率Tp(%)、正交位穿透率Tc(%)、及偏光度ρ(%)、可见度修正单体穿透率Ys(%)、可见度修正偏光度ρy(%)。

[0209] [表1]

[0210]

	显示最大偏光度的波长（nm）	Ts（%）	Tp（%）	Tc（%）	ρ（%）	Ys（%）	ρy（%）
实施例1	405	41.51	34.19	0.271	99.21	90.92	1.92
实施例2	396	41.67	34.34	0.391	98.87	91.15	1.54
实施例3	388	41.12	33.70	0.119	99.65	91.61	1.41
实施例4	408	41.71	34.31	0.489	98.58	91.23	1.48
实施例5	432	40.89	30.88	2.560	92.03	90.02	2.03
实施例s1	402	41.24	33.34	0.675	98.00	90.72	2.95
实施例s2	391	42.01	35.17	0.125	99.65	90.87	1.36
实施例s3	396	41.96	34.90	0.313	99.11	90.05	2.95
实施例s4	385	41.69	34.46	0.297	99.14	81.56	1.67
实施例s5	422	41.97	34.21	1.021	97.06	90.71	1.51
比较例1	383	44.32	36.12	3.165	91.59	91.65	1.27
比较例2	406	43.27	35.73	1.720	95.30	87.90	9.40
比较例3	510	35.22	20.75	4.060	82.02	58.42	36.90

[0211] 下述表2表示实施例1至5及s1至s5以及比较例1至3所得各测定试料的各波长的Ls及Lw。

[0212] [表2]

[0213]

		波长			
		460 (nm)	540 (nm)	610 (nm)	700 (nm)
实施例 1	Lw（μW／cm²）	0.07	0.04	0.02	0.01
	Ls（μW／cm²）	1.36	0.24	0.10	0.03
实施例 2	Lw（μW／cm²）	0.10	0.06	0.03	0.02
	Ls（μW／cm²）	1.10	0.19	0.04	0.02
实施例 3	Lw（μW／cm²）	0.23	0.16	0.10	0.05
	Ls（μW／cm²）	1.03	0.76	0.47	0.17
实施例 4	Lw（μW／cm²）	0.11	0.09	0.03	0.02
	Ls（μW／cm²）	1.15	0.32	0.10	0.03
实施例 5	Lw（μW／cm²）	0.20	0.18	0.08	0.04
	Ls（μW／cm²）	1.11	1.05	0.45	0.12
实施例 s 1	Lw（μW／cm²）	0.17	0.13	0.07	0.03
	Ls（μW／cm²）	1.10	0.85	0.43	0.12
实施例 s 2	Lw（μW／cm²）	0.15	0.10	0.06	0.02
	Ls（μW／cm²）	1.35	0.58	0.26	0.07
实施例 s 3	Lw（μW／cm²）	0.16	0.11	0.05	0.03
	Ls（μW／cm²）	1.18	0.62	0.39	0.10
实施例 s 4	Lw（μW／cm²）	0.15	0.11	0.05	0.02
	Ls（μW／cm²）	1.26	0.57	0.18	0.05
实施例 s 5	Lw（μW／cm²）	0.19	0.18	0.14	0.08
	Ls（μW／cm²）	0.89	1.10	0.39	0.14
比较例 1	Lw（μW／cm²）	0.12	0.07	0.02	0.01
	Ls（μW／cm²）	1.02	0.34	0.02	0.02
比较例 2	Lw（μW／cm²）	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ls（μW／cm²）	0.00	0.00	0.00	0.00
比较例 3	Lw（μW／cm²）	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ls（μW／cm²）	0.00	0.00	0.00	0.00

[0214] 下述表3表示实施例1至5及s1至s5以及比较例1所得各测定试料的耐光性试验后的各波长的Ls及Lw。

[0215] [表3]

[0216]

		波长			
		460 (nm)	540 (nm)	610 (nm)	700 (nm)
实施例 1	Lw (μW/cm²)	0.05	0.04	0.02	0.01
	Ls (μW/cm²)	0.95	0.17	0.07	0.02
实施例 s 1	Lw (μW/cm²)	0.17	0.09	0.14	0.09
	Ls (μW/cm²)	0.82	0.66	0.39	0.12
实施例 s 2	Lw (μW/cm²)	0.18	0.11	0.06	0.10
	Ls (μW/cm²)	1.00	0.42	0.19	0.09
实施例 s 3	Lw (μW/cm²)	0.13	0.12	0.13	0.06
	Ls (μW/cm²)	0.84	0.47	0.29	0.17
比较例 1	Lw (μW/cm²)	0.12	0.07	0.01	0.01
	Ls (μW/cm²)	0.29	0.14	0.03	0.03

[0217] 如表1所示,可知实施例1至5及s1至s5以及比较例1的测定试料在紫外光区域至近紫外线可见光区域具有吸收,并在该带域发挥作为偏光发光板功能。另一方面,可见光区域的穿透率(可见度修正穿透率Ys)显示90%以上,可知在紫外光区域至近紫外线可见光区域具有偏光功能,且可见透明度高。对此,比较例2及3中,显示最大偏光度的波长为400nm以上,可见度修正穿透率Ys降低,可观察到可见穿透率降低。

[0218] 另外,如表2所示,在实施例1至5及s1至s5以及比较例1中检测到Lw及Ls,故可知通过照射紫外线而使这些试料发出偏光。另一方面,相比于比较例1,实施例1至5及s1至s5中,最大发光亮度较高、或在400至700nm的广带域中发出较高偏光。

[0219] 另外,如表3所示,相比于比较例1,实施例1及s1至s3具有高耐光性。因此,本发明的偏光发光元件、及使用其的偏光发光板不仅是作为可通过紫外线照射发出可见光区域的偏光的偏光发光元件发挥功能,也具有高耐光性。

[0220] (f)耐久性试验

[0221] 将实施例1至5及s1至s5中所得偏光发光板在105℃的环境放置1000小时,并在60度且相对湿度90%的环境放置1000小时,而实施耐久性试验,此时未观察到偏光度降低及偏光的发光变化。以此来看,实施例1至5及s1至s5的偏光发光元件及偏光发光板即使在严苛环境下也具有高的耐久性。

[0222] [产业上的可利用性]

[0223] 使本发明的发光性化合物含在基材并使用时,可得到于吸收波长具有高偏光度且显示偏光发光作用的偏光发光元件及偏光发光板。另外,如此偏光发光元件及偏光发光板具备优异耐久性且在可见光域具有高穿透率。因此,具备本发明的偏光发光元件或偏光发光板的显示装置在可见光区域的透明性高,可长期地以偏光发光显示影像,故可应用于电视、电脑、平板终端、透明显示器(透视显示器)等广泛用途。另外,含有本发明的发光性化合物的偏光发光元件及偏光发光板可通过紫外光区域至近紫外线可见光区域的光,例如300至430nm的光而发光,故可应用于要求高安全的显示器或介质。