



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118043408 A

(43) 申请公布日 2024.05.14

(21) 申请号 202280056080.5

(22) 申请日 2022.08.18

(30) 优先权数据

2021-133611 2021.08.18 JP

2022-003854 2022.01.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/031226 2022.08.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/022199 JA 2023.02.23

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 石居正裕 福井弘司 孙仁德

末松干敏 工藤拓也

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 王永红

(51) Int.Cl.

G09B 69/10 (2006.01)

G08G 14/073 (2006.01)

G09B 59/00 (2006.01)

G09K 3/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

G02B 5/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

近红外线透射黑色颗粒

(57) 摘要

本发明提供在近红外线区域的透射率高、可见光区域的透射率低的近红外线透射黑色颗粒。本发明涉及一种近红外线透射黑色颗粒,其使用分光光度计测定的波长600nm处的透射率 T_{600} (%)以及波长900nm处的透射率 T_{900} (%)满足下述式(1)的关系。 $T_{900}-T_{600} \geq 60$ (1)。

1. 一种近红外线透射黑色颗粒,其使用分光光度计测定的波长600nm处的透射率 T_{600} 以及波长900nm处的透射率 T_{900} 满足下述式(1)的关系,所述透射率 T_{600} 和透射率 T_{900} 以%计,

$$T_{900} - T_{600} \geq 60 \quad (1)。$$

2. 根据权利要求1所述的近红外线透射黑色颗粒,其中, T_{600} 小于10%,且 T_{900} 大于80%。

3. 根据权利要求1或2所述的近红外线透射黑色颗粒,其中,使用分光光度计测定的波长900nm处的扩散透射率 Td_{900} 以%计为10%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的近红外线透射黑色颗粒,其中,使用分光光度计测定的波长1100nm处的扩散透射率 Td_{1100} 以%计为10%以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的近红外线透射黑色颗粒,其含有:具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的近红外线透射黑色颗粒,其含有交联剂。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的近红外线透射黑色颗粒,其中,所述具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物包含助色团。

近红外线透射黑色颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及近红外线透射黑色颗粒。

背景技术

[0002] 一直以来作为黑色材料,通常使用碳黑,除此以外使用氧化铁黑(四氧化三铁)等。他们显示黑色并且吸收从可见光区域到远红外线区域的波长的光,因此以这些黑色材料着色的涂膜等物品由于吸收日光而容易变得高温。另外,碳黑具有导电性,因此以碳黑着色的物品具有缺乏电绝缘性这样的性质。

[0003] 另一方面,近年来,在电子设备、光学设备领域内,由于红外线激光辐射的利用、与之对应的传感器的进步,寻求具有以往通常使用的碳黑等黑色材料所没有的性质的黑色材料的领域正在增多。

[0004] 例如在红外线通信、红外线迷彩、光学滤波器等中,作为红外线透射性滤波器的着色材料而使用油溶性染料,但这些油溶性染料在耐热性、耐溶剂性、耐光性等耐久性上存在问题,因此正在寻求具有优异的耐久性、并且在红外线透射性上优异的暗色系材料。另外,根据节能的观点,期望得到反射太阳光的隔热涂装,用于此目的的热射线反射材料,被期望作为结构物的屋顶、墙壁的涂装、道路铺装、汽车的外装和内装等、还作为电子部件涂料等升温性材料使用,另外,在农业用途中也期望作为隔热材料等的热射线反射材料。

[0005] 特别地,对具有从近红外线到红外线的波长的光线有着充分的透射性的黑色材料正在被实用。例如在专利文献1中,记载了作为偶联成分而使用2-羟基-11H-苯并[a]咔唑-3-羧基-N-苯并咪唑酮-5-酰胺、作为重氮成分而使用公知的重氮化合物,并通过二者的偶联反应而得到的暗色系偶氮颜料。

[0006] 另外,在专利文献2中,记载了黑色材料的体积分率为2体积%以上且30体积%以下,膜中的平均分散粒径为1nm以上且200nm以下,并且每1 μ m厚度的光密度为1以上,体积电阻率为 $10^{11}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的黑色膜。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2010/044393号

[0010] 专利文献2:国际公开第2012/026577号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 然而,即便就专利文献1、专利文献2的材料而言,近红外线的透射率也依然不充分。另外,还有可见光的透射率变高这样的问题产生。

[0013] 因此,在专利文献1、专利文献2中,存在需要使形成的涂敷膜变厚或使黑色材料的添加量变多来阻隔可见光等限制涂敷膜的设计的情况。

[0014] 本发明鉴于上述现状,其目的在于提供:在近红外线区域的透射率高、可见光区域

的透射率低的近红外线透射黑色颗粒。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本公开(1)为一种近红外线透射黑色颗粒,其使用分光光度计测定的波长600nm处的透射率 T_{600} (%)以及波长900nm处的透射率 T_{900} (%)满足下述式(1)的关系。

$$[0017] \quad T_{900} - T_{600} \geq 60 \quad (1)$$

[0018] 本公开(2)涉及本公开(1)中记载的近红外线透射黑色颗粒,其中, T_{600} 小于10%,且 T_{900} 大于80%。

[0019] 本公开(3)涉及本公开(1)或(2)中记载的近红外线透射黑色颗粒,其中,使用分光光度计测定的波长900nm处的扩散透射率 Td_{900} (%)为10%以下。

[0020] 本公开(4)涉及本公开(1)~(3)中任一项所记载的近红外线透射黑色颗粒,其中,使用分光光度计测定的波长1100nm处的扩散透射率 Td_{1100} (%)为10%以下。

[0021] 本公开(5)涉及本公开(1)~(4)中任一项所记载的近红外线透射黑色颗粒,其含有:具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物。

[0022] 本公开(6)涉及本公开(1)~(5)中任一项所记载的近红外线透射黑色颗粒,其含有交联剂。

[0023] 本公开(7)涉及本公开(1)~(6)中任一项所记载的近红外线透射黑色颗粒,上述具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物包含助色团。

[0024] 以下,详述本发明。

[0025] 本发明人们进行了深入研究,结果发现,通过使波长600nm处的透射率 T_{600} 以及波长900nm处的透射率 T_{900} 满足规定的关系,可以得到在近红外线区域的透射率高、可见光区域的透射率低的近红外线透射黑色颗粒,从而完成了本发明。

[0026] 关于本发明的近红外线透射黑色颗粒,使用分光光度计测定的波长600nm处的透射率 T_{600} (%)以及波长900nm处的透射率 T_{900} (%)满足下述式(1)的关系(以下,将波长 λ nm处的透射率记作 T_{λ} (%))。

$$[0027] \quad T_{900} - T_{600} \geq 60 \quad (1)$$

[0028] 通过满足上述关系,能够制成在近红外线区域的透射率高、可见光区域的透射率低的近红外线透射黑色颗粒。

[0029] 上述“ $T_{900} - T_{600}$ ”优选为65%以上,更优选为70%以上。

[0030] 上述“ $T_{900} - T_{600}$ ”的上限没有特别限定,越高越好,优选的上限为100%。

[0031] 上述 T_{600} 以及 T_{900} 例如能够通过使用带有积分球的分光光度计,安装与光线入射侧相向的相反侧的反射板来进行测定(以下, T_{850} 、 T_{800} 、 T_{600} 也使用同样的测定方法)。另外,在本说明书中,仅记为“透射率”的情况是指“总透光率”,与后述的“扩散透射率”相区别。

[0032] 另外,作为测定上述 T_{600} 以及 T_{900} 时的样品,使用通过以下方式得到的玻璃板:将本发明的近红外线透射黑色颗粒与聚乙烯醇缩醛树脂以1:9进行混合,在溶剂中溶解后,将溶液涂布在玻璃板上,使溶剂干燥形成厚度30 μ m的涂膜。

[0033] 另外,出于使红外线区域的透射率更高、使可见光区域的透射率更低的观点,优选满足下述式(2),更优选满足下述式(3)。

[0034] $T_{850} - T_{600} \geq 60$ (2)

[0035] $T_{800} - T_{600} \geq 50$ (3)

[0036] 上述“ $T_{850} - T_{600}$ ”优选为65%以上,更优选为70%以上。上述“ $T_{850} - T_{600}$ ”的上限没有特别限定,越高越好,优选的上限为100%。

[0037] 上述“ $T_{800} - T_{600}$ ”优选为55%以上,更优选为60%以上。上述“ $T_{800} - T_{600}$ ”的上限没有特别限定,越高越好,优选的上限为100%。

[0038] 对于本发明的近红外线透射黑色颗粒而言,上述 T_{600} 优选小于10%,更优选小于5%。通过设为上述范围,可见光阻隔性提高,如滤波器的脱色、传感器的误动那样的不良情况减少。另外,上述 T_{600} 的下限没有特别限定,但优选为0%。

[0039] 另外,上述 T_{900} 优选大于80%,更优选大于85%。通过设为上述范围,能够提高传感器的工作效率。需要说明的是,上述 T_{900} 的上限没有特别限定,但优选为100%。

[0040] 本发明的近红外线透射黑色颗粒的使用分光光度计测定的波长900nm处的扩散透射率 Td_{900} (%)优选为10%以下。通过设为上述范围,近红外光(日文:近赤外光)的扩散被抑制,透射的近红外光线的使用效率变高,变得能够有效利用近红外光线。另外,上述 Td_{900} 更优选为3%以下。需要说明的是,上述 Td_{900} 的下限没有特别限定,但优选为0%。

[0041] 本发明的近红外线透射黑色颗粒的使用分光光度计测定的波长1100nm处的扩散透射率 Td_{1100} (%)优选为10%以下。通过设为上述范围,近红外光的扩散被抑制,透射的近红外光线的使用效率变高,变得能够有效利用近红外光线。另外,上述 Td_{1100} 更优选为3%以下。需要说明的是,上述 Td_{1100} 的下限没有特别限定,但优选为0%。

[0042] 上述 Td_{900} 、 Td_{1100} 例如能够通过使用带有积分球的分光光度计,卸下与光线入射侧相向的相反侧的反射板,以仅有扩散光停留在积分球内的方式来进行测定。

[0043] 对于本发明的近红外线透射黑色颗粒而言,“ $T_{900} - T_{600}$ ”“ $T_{850} - T_{600}$ ”“ $T_{800} - T_{600}$ ”“ T_{600} ”“ T_{900} ”“ Td_{900} ”“ Td_{1100} ”的数值范围能够通过具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物、交联剂的组成、含有比、聚合反应等进行调整。

[0044] 本发明的近红外线透射黑色颗粒优选含有:具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物。

[0045] 通过含有上述共聚物,从而能够制成在近红外线区域的透射率高、可见光区域的透射率低的近红外线透射黑色颗粒。

[0046] 作为上述芳香环,例如可以举出苯环、萘环、蒽环等。其中,优选为苯环、萘环。

[0047] 作为具有含羟基的萘环的化合物,例如可以举出:1-萘酚、2-萘酚、二羟基萘、三羟基萘、四羟基萘、五羟基萘等。其中,优选为二羟基萘、1-萘酚,在二羟基萘中,优选为1,3-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘。

[0048] 另外,作为具有含羟基的苯环的化合物,例如可以举出:苯酚及其衍生物、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚及其衍生物、偏苯三酚、间苯三酚、连苯三酚及其衍生物、四羟基苯及其衍生物等。

[0049] 关于上述具有含羟基的芳香环的化合物,优选组合多种进行使用。此时,优选组合不同的具有含羟基的芳香环的化合物进行使用,更优选组合具有含羟基的萘环的化合物、以及具有含羟基的苯环的化合物进行使用。由此,能够表现出由萘环带来的可见光阻隔与

由苯环带来的近红外线透射的难以共存的特性。此外,关于具有含羟基的萘环的化合物,也可以组合多种进行使用。

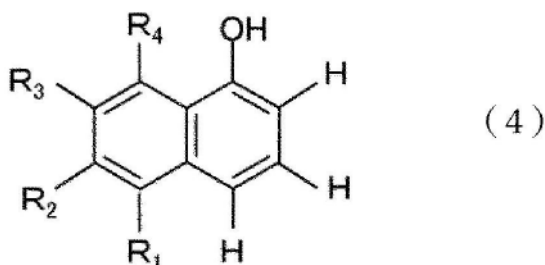
[0050] 键合于芳香环的羟基表现出芳香环的亲核性(成为芳香环的亲核攻击的起点),因此优选在羟基的邻位和/或对位(在具有含羟基的萘环的化合物的情况下,为取代有羟基的苯环上的羟基的邻位和/或对位)具有氢原子。由此,能够彻底地进行攻击。

[0051] 具体而言,关于含羟基的萘环,当羟基为一个时,在羟基于1位进行取代的情况下,优选2位和/或4位仅为没有取代基的氢;在羟基于2位进行取代的情况下,优选1位和/或3位仅为没有取代基的氢。当羟基为两个时,在1位取代有一个羟基的情况下,优选的是,2位、4位仅为没有取代基的氢,第二个羟基在5、6、7、8位进行取代;在2位取代有一个羟基的情况下,优选的是,1位、3位仅为没有取代基的氢、第二个羟基在5、6、7、8位进行取代。

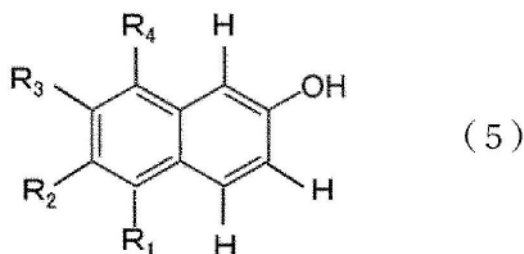
[0052] 具体而言,优选具有下述式(4)、式(5)中的任一结构。

[0053] 通过设为这样的结构,能够维持源自羟基的芳香环的亲核攻击性高的状态。

[0054] [化学式1]



[0055]



[0056] 式(4)以及(5)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 表示氢或者碳原子数为20以下的烷基。

[0057] 另外,上述具有含羟基的苯环的化合物优选具有1~3个羟基,上述具有含羟基的萘环的化合物优选具有1~4个羟基。由此,能够维持一般的亲核攻击性。

[0058] 上述含氨基的化合物对于作为发色团的具有含羟基的芳香环的化合物,具有作为提供电子的助色团的功能。

[0059] 因此,上述含氨基的化合物除氨基以外,也可以具有醚基、羟基等。

[0060] 另外,上述含氨基的化合物只要为含有氨基的化合物则没有特别限定,可以举出含有伯氨基、仲氨基、叔氨基的化合物,但优选为具有伯氨基的化合物。

[0061] 作为上述含氨基的化合物,除氨、胍以外,可以使用链状脂肪族胺、脂环式胺、芳香族胺、烷醇胺等。

[0062] 其中,优选为芳香族胺。

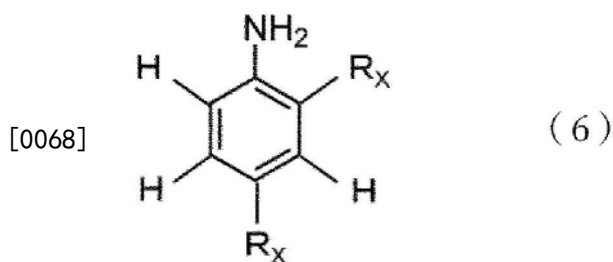
[0063] 作为上述芳香族胺,可以举出芳香族单胺、芳香族聚胺等。

[0064] 作为上述芳香族单胺,可以举出:苯胺、对甲苯胺、对乙基苯胺、对茴香胺、 α -萘胺、对丁基苯胺、对氨基苯乙醚、4-氨基苯酚等。其中,优选为苯胺、对茴香胺。

[0065] 作为上述芳香族聚胺,可以举出N,N-二甲基-1,4-苯二胺、甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷等。

[0066] 特别是在上述芳香族聚胺中,优选的是,第一氨基优选为没有取代基的伯氨基,在上述氨基的邻位或对位、更优选在对位而具有供电子性的烷基、氨基、烷氧基。就在对位进行取代的第二以后的氨基、烷氧基而言,优选为烷基进行取代而没有活性氢的状态。具体而言,优选具有下述式(6)的结构。

[0067] [化学式2]



[0069] 式(6)中, R_x 表示氢、-OR或-NR'R'',R、R'、R''表示碳原子数为20以下的烷基。

[0070] 作为上述链状脂肪族胺,可以举出:乙胺、1-丙胺、2-丙胺、1-丁胺、1-戊胺、1-己胺、1-庚胺、1-辛胺以及1-月桂胺、1,2-乙烷二胺、1,3-丙烷二胺、1,4-丁烷二胺、1,5-戊烷二胺、1,6-己烷二胺、亚乙基三胺、二亚乙基三胺、乙基胍、1-丙基胍、1-丁基胍、1-戊基胍、1-己基胍、1-庚基胍、1-辛基胍、琥珀酸二酰胍、对苯二甲酸二酰胍、胍、1-丁基胍、1-氰基胍、双氰胺等。

[0071] 作为上述脂环式胺,可以举出:环丙胺、环丁胺、环戊胺、环己胺、环丙烷二胺、异佛尔酮二胺、环丁烷二胺、环戊烷二胺、环己烷二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、哌嗪、N-氨基乙基哌嗪等。

[0072] 另外,作为上述烷醇胺,可以举出单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

[0073] 上述含氨基的化合物优选具有1~3个氨基。由此,氨基与具有羟基的芳香环进行充分的反应。另外,通过将上述氨基设为3个以下,能够将每个氨基的碱性设为合适的程度。此外,从不易受到反应性的空间位阻的观点出发,上述氨基优选存在于分子的端部。

[0074] 上述具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物优选包含助色团。

[0075] 作为上述助色团,除上述氨基以外,可以举出硫醇基、醛基、羧基、羟基等。上述助色团可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0076] 本发明的近红外线透射黑色颗粒优选含有交联剂。

[0077] 通过含有上述交联剂,上述具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物被交联,能够制成构成要素进行了树脂化的处理性优异的黑色颗粒。这种情况下,上述共聚物成为具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、源自含氨基的化合物的结构单元、以及源自交联剂的结构单元的构造。

[0078] 需要说明的是,上述交联剂与上述具有含羟基的芳香环的化合物以及含氨基的化

合物不同。

[0079] 作为上述交联剂,优选为容易受到酚性亲核攻击的亲电子反应剂。

[0080] 作为上述交联剂,可以举出:聚胺系交联剂、硫脲系交联剂、噻二唑系交联剂、三嗪系交联剂、喹啉系交联剂、双酚系交联剂、有机过氧化物系交联剂、醛系交联剂、硅烷系交联剂等。另外,也可以使用甲阶酚醛树脂等酚系交联剂。

[0081] 作为上述聚胺系交联剂,可以举出:乙二胺、六亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、六亚甲基四胺、对苯二胺、异丙基苯二胺、N,N'-双肉桂缩醛-1,6-己二胺、乙二胺氨基甲酸酯、六亚甲基二胺氨基甲酸酯等。

[0082] 作为上述硫脲系交联剂,可以举出:2-巯基咪唑啉(亚乙基硫脲)、1,3-二乙基硫脲、1,3-二丁基硫脲、三甲基硫脲等。

[0083] 作为上述噻二唑系交联剂,可以举出:2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-1,3,4-噻二唑-5-硫代苯甲酸酯等。

[0084] 作为上述三嗪系交联剂,可以举出:2,4,6-三巯基-1,3,5-三嗪、2-己基氨基-4,6-二巯基三嗪、2-二乙基氨基-4,6-二巯基三嗪、2-环己基氨基-4,6-二巯基三嗪、2-二丁基氨基-4,6-二巯基三嗪、2-苯胺基-4,6-二巯基三嗪、2-苯基氨基-4,6-二巯基三嗪等。

[0085] 作为上述喹啉系交联剂,可以举出:2,3-二巯基喹啉、喹啉-2,3-二硫代碳酸酯、6-甲基喹啉-2,3-二硫代碳酸酯、5,8-二甲基喹啉-2,3-二硫代碳酸酯等。

[0086] 作为上述双酚系交联剂,可以举出双酚AF、双酚S等。

[0087] 作为上述有机过氧化物系交联剂,可以举出:叔丁基过氧化氢、对孟烷过氧化氢、二枯基过氧化物、叔丁基过氧化物、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯等。

[0088] 作为上述醛系交联剂,例如可以举出:乙二醛、丙二醛、丁二醛、顺丁烯二醛、戊二醛、甲醛、乙醛、苯甲醛、1,3,5-三噁烷等。

[0089] 作为上述硅烷系交联剂,可以举出:甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷等。

[0090] 在这些中,从添加的容易(溶剂溶解)性和反应性高[与吸电子性原子相邻的碳原子存在于相对较大的空间内(空间位阻小)]的观点出发,优选为聚胺系交联剂、醛系交联剂。

[0091] 在本发明的近红外线透射黑色颗粒含有:具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物的情况下,相对于上述源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元的上述源自含氨基的化合物的结构单元的含有比(源自含氨基的化合物的结构单元/源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元)优选为0.1以上且50以下,更优选为0.5以上且30以下,进一步优选为0.8以上且10以下。通过为0.1以上,能够提高可见光阻隔性,通过为50以下,能够提高红外线透射性。

[0092] 另外,上述具有含羟基的芳香环的化合物优选为具有含羟基的萘环的化合物与具有含羟基的苯环的化合物的组合。这种情况下,相对于源自上述具有含羟基的萘环的化合物的结构单元的源自上述具有含羟基的苯环的化合物的结构单元的含有比(源自具有含羟

基的苯环的化合物的结构单元/源自具有含羟基的萘环的化合物的结构单元) 优选为0.1以上且50以下,更优选为0.5以上且30以下,进一步优选为1以上且10以下。

[0093] 在本发明的近红外线透射黑色颗粒含有:具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、以及源自交联剂的结构单元的共聚物的情况下,相对于上述源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元的上述源自交联剂的结构单元的含有比(源自交联剂的结构单元/源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元) 优选为0.3以上且10以下,更优选为0.5以上且5以下,进一步优选为0.5以上且2以下。

[0094] 即便设为10以上也不会提高本发明的效果,如果为0.3以下则会变得难以促进固体化。

[0095] 上述具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元、和源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物是通过将上述具有含羟基的芳香环的化合物和上述含氨基的化合物进行聚合而得到的。即,上述具有源自具有含羟基的芳香环的化合物的结构单元和源自含氨基的化合物的结构单元的共聚物为具有含羟基的芳香环的化合物与含氨基的化合物的共聚物。

[0096] 在上述聚合反应中,相对于上述具有含羟基的芳香环的化合物的上述含氨基的化合物的摩尔比(含氨基的化合物/具有含羟基的芳香环的化合物) 优选为0.5以上且50以下,更优选为0.8以上且10以下。通过为0.5以上,能够提高可见光阻隔性,通过为50以下,能够提高红外线透射性。

[0097] 另外,上述具有含羟基的芳香环的化合物优选为具有含羟基的萘环的化合物与具有含羟基的苯环的化合物的组合。在这种情况下,相对于上述具有含羟基的萘环的化合物的上述具有含羟基的苯环的化合物的摩尔比(具有含羟基的苯环的化合物/具有含羟基的萘环的化合物) 优选为0.5以上且50以下,更优选为1以上且10以下。

[0098] 在上述聚合反应中,相对于上述具有含羟基的芳香环的化合物的上述交联剂的摩尔比(交联剂/具有含羟基的芳香环的化合物) 优选为0.5以上且10以下,更优选为0.5以上且2以下。

[0099] 即便设为10以上也不会提高本发明的效果,如果为0.5以下则会变得难以促进固体化。

[0100] 上述聚合的温度优选为0°C以上、优选为100°C以下。通过为上述范围内,能够使水分散体个数平均粒径为合适的程度。

[0101] 需要说明的是,关于上述聚合反应,将在确认残留于反应液中的单体的量时、单体的70重量%以上进行了反应而被聚合的情形判断为反应结束。

[0102] 另外,上述残留的单体的量例如能够通过以下方式进行确认:将反应液加热至上述具有含羟基的芳香环的化合物以及上述含氨基的化合物挥发的温度以上而进行干燥,测量残留固体成分的量;通过基于气相色谱的定量分析而进行测定。

[0103] 在上述聚合中,优选添加添加剂。

[0104] 作为上述添加剂,例如可以举出:碘、溴、氯等卤素化合物;硫酸、盐酸、硝酸、高氯酸、氟硼酸、次磷酸等质子酸;这些质子酸的各种盐;三氯化铝、三氯化铁、氯化钼、氯化铈、五氟化砷、五氟化铋等路易斯酸;乙酸、三氟乙酸、聚丙烯酸(日文:ポリエチレンカルボン酸)、甲酸、苯甲酸、柠檬酸等有机羧酸;这些有机羧酸的各种盐;苯酚、硝基苯酚、氰基苯酚

等酚类;这些酚类的各种盐;二(2-乙基己基)磺基琥珀酸、磺基琥珀酸等磺基琥珀酸类;磺基琥珀酸类的盐;聚丙烯酸等高分子酸;磷酸丙酯、磷酸丁酯、磷酸己酯等磷酸烷基酯;聚氧化乙烯十二烷基醚磷酸酯、聚氧化乙烯烷基醚磷酸酯等聚氧化亚烷基磷酸酯;烷基磷酸酯、聚氧化亚烷基磷酸酯的各种盐;硫酸月桂酯、硫酸鲸蜡酯、硫酸硬脂酯、月桂基醚硫酸酯等硫酸酯;这些硫酸酯的各种盐等。

[0105] 关于上述具有含羟基的芳香环的化合物与具有氨基的化合物的摩尔比,以配合比计,具有含羟基的芳香环的化合物的摩尔量优选为具有氨基的化合物的摩尔量的0.1倍量~10倍量。通过使上述摩尔比为0.1倍量以上,能够将具有氨基的化合物收入颗粒,能够体现本发明的效果。另外,通过使上述摩尔比为10倍量以下,具有氨基的化合物的效果提高,透光率的透射以及阻隔变化变得明了,是合适的。

[0106] 作为制作本发明的近红外线透射黑色颗粒的方法,例如可以举出:将具有含羟基的芳香环的化合物、含氨基的化合物、交联剂进行混合使之反应的方法等。

[0107] 具体而言,可以举出:制备包含具有含羟基的芳香环的化合物的溶液,进一步地,滴加包含含氨基的化合物的溶液使之反应,进一步添加交联剂溶液的方法。

[0108] 上述使之反应时的温度优选为0℃以上,优选为100℃以下。

[0109] 另外,反应时间优选为4小时以上,优选为48小时以下。

[0110] 在上述制作近红外线透射黑色颗粒的方法中,也可以进一步进行干燥工序。

[0111] 上述干燥工序的干燥温度优选为80℃以上,优选为200℃以下。另外,干燥时间优选为1小时以上,优选为48小时以下。

[0112] 本发明的近红外线透射黑色颗粒能够在涂膜、黑色涂料、滤色器用黑色矩阵、红外线传感器用墨水等用途中进行使用。

[0113] 需要说明的是,在使用本发明的近红外线透射黑色颗粒制作涂膜、黑色涂料、滤色器用黑色矩阵、红外线传感器用墨水等的情况下,其透光率受到近红外线透射黑色颗粒的分散介质、分散方法、用于形成涂膜的树脂粘合剂、颗粒含量、涂膜厚度的影响,通过调整从而分散介质可以选择亲水性~疏水性的溶剂。另外,颗粒含量可以调整为相对于树脂粘合剂100重量份而使颗粒为100重量份以下,涂膜厚度可以调整为30μm以下。

[0114] 作为形成上述黑色矩阵的方法,首先,将本发明的近红外线透射黑色颗粒、固化性化合物、进一步根据需要添加的固化剂、溶剂等使用搅拌机进行混合,制作包含近红外线透射黑色颗粒的组合物。

[0115] 接着,在基板上涂布上述组合物,使之干燥形成涂膜。

[0116] 在得到的涂膜上,隔着负型的掩模照射紫外线、准分子激光等活性能量射线而部分地进行曝光,由此能够形成具有规定的图案形状的黑色矩阵。

[0117] 另外,通过对分散有红色颜料的感光性树脂组合物、分散有绿色颜料的感光性树脂组合物、以及分散有蓝色颜料的感光性树脂组合物也进行形成上述黑色矩阵的方法的操作,而形成各种颜色的像素图案,由此能够形成滤色器。

[0118] 上述分散有红色颜料的感光性树脂组合物、上述分散有绿色颜料的感光性树脂组合物、以及上述分散有蓝色颜料的感光性树脂组合物可以使用一直以来公知的感光性树脂组合物。

[0119] 需要说明的是,上述滤色器也可以通过以下方法进行制造:从喷墨喷嘴向由上述

黑矩阵划分的各区域喷出红色、绿色以及蓝色的各色的墨水,利用热或光使蓄积的墨水固化。

[0120] 上述滤色器能够适合作为液晶显示装置、有机电致发光显示装置等显示装置的构件而使用。

[0121] 发明效果

[0122] 根据本发明,能够提供在近红外线区域的透射率高、可见光区域的透射率低的近红外线透射黑色颗粒。需要说明的是,能够使更长波长侧的近红外区域(波长1100nm以上)的透射率也高。

[0123] 另外,由于本发明的近红外线透射黑色颗粒不使用碳系、金属系的材料,因此可以使电绝缘性高。

[0124] 此外,在使用本发明的近红外线透射黑色颗粒的情况下,不需要将所形成的涂敷膜的膜厚增厚、或者将颗粒添加量增多至所需量以上,涂膜设计的自由度变高。

[0125] 而且,本发明的近红外线透射黑色颗粒能够适合地应用于黑色涂料、涂膜、滤色器用黑色矩阵、红外线传感器用墨水等用途。

附图说明

[0126] 图1是对在实施例1~5、比较例1、2中得到的涂膜进行总透光率测定时得到的图表(横轴:波长,纵轴:透射率)。

具体实施方式

[0127] 以下示出实施例对本发明的方式进一步进行详细说明,但本发明不限于这些实施例。

[0128] (实施例1)

[0129] 将1,5-二羟基萘(东京化成工业公司制)12g(75mmol)和叔丁基邻苯二酚(东京化成工业公司制)37.4g(225mmol)添加至2-丙醇3.5L中进行搅拌,由此得到1,5-二羟基萘、叔丁基邻苯二酚的混合溶液。

[0130] 另外,将对茴香胺(东京化成工业公司制)55.4g(450mmol)溶解于水3.5L中得到水溶液。

[0131] 将得到的对茴香胺水溶液滴加至1,5-二羟基萘、叔丁基邻苯二酚的混合溶液中进行混合。

[0132] 将得到的混合液在室温(25℃)下搅拌8小时后,升温至60℃进一步搅拌12小时,然后冷却至室温,添加六亚甲基四胺(富士胶片和光纯药公司制)10%水溶液210g(150mmol),在室温(25℃)下搅拌8小时后,升温至80℃进一步搅拌12小时,然后冷却至室温得到颗粒分散液。

[0133] 将得到的颗粒分散液用0.1 μ m的膜滤器过滤后,通过110℃、3小时的真空干燥,得到黑色粉体颗粒。

[0134] 需要说明的是,由于滤液侧所含的固体成分(干燥后重量)几乎没有(相当于总固体成分的不足0.1%),因此可以确认添加成分几乎都包含于黑色粉体颗粒内。

[0135] 对于环己酮,以得到的黑色粉体颗粒成为1重量%浓度、聚乙烯醇缩丁醛(S-LEC

BH-S,积水化学工业公司制)成为9重量%浓度的方式进行添加,通过搅拌而得到黑色颗粒分散液(环己酮浓度90重量%)。

[0136] 将得到的黑色颗粒分散液用涂布机涂布在载玻片上,在90℃进行干燥,由此在载玻片上形成涂膜(干燥后涂膜厚度30 μm)。

[0137] (实施例2)

[0138] 除使用对苯二酚(富士胶片和光纯药公司制)24.8g(225mmol)代替叔丁基邻苯二酚以外,与实施例1同样地操作而得到黑色粉体颗粒和涂膜。

[0139] (实施例3)

[0140] 除使用1-萘酚(富士胶片和光纯药公司制)10.8g(75mmol)代替1,5-二羟基萘以外,与实施例1同样地操作而得到黑色粉体颗粒和涂膜。

[0141] (实施例4)

[0142] 除使用苯胺(富士胶片和光纯药公司制)41.9g(450mmol)代替对茴香胺以外,与实施例1同样地操作而得到黑色粉体颗粒和涂膜。

[0143] (实施例5)

[0144] 使用1-萘酚(富士胶片和光纯药公司制)43.3g(300mmol)代替1,5-二羟基萘和叔丁基邻苯二酚这二者,使用N,N-二甲基-1,4-苯二胺(东京化成工业公司制)12.2g(90mmol)代替对茴香胺,进一步使用1,3,5-三噁烷(东京化成工业公司制)18.6g(205mmol)代替六亚甲基四胺水溶液,除此以外,与实施例1同样地操作而得到黑色粉体颗粒和涂膜。

[0145] (实施例6~11)

[0146] 除使用表1中所示化合物、交联剂以外,与实施例1同样地操作而得到黑色粉体颗粒和涂膜。

[0147] (比较例1)

[0148] 除未添加叔丁基邻苯二酚(东京化成工业公司制)37.4g(225mmol)、未混合对茴香胺水溶液以外,与实施例1同样地操作而得到黑色粉体颗粒和涂膜。

[0149] (比较例2)

[0150] 除未添加1,5-二羟基萘(东京化成工业公司制)12g(75mmol)以外,与实施例4同样地操作而得到黑色粉体颗粒和涂膜。

[0151] (比较例3)

[0152] 除未添加1,5-二羟基萘(东京化成工业公司制)12g(75mmol)和叔丁基邻苯二酚(东京化成工业公司制)37.4g(225mmol)以外,与实施例1同样地进行操作,但没有得到黑色粉体颗粒和涂膜。

[0153] (评价)

[0154] 对在实施例和比较例中得到的黑色粉体颗粒和涂膜,进行以下的评价。结果示出于表1。

[0155] (1)总透光率

[0156] 对于得到的涂膜,使用带有积分球的分光光度计(日立制作所公司制,U-4100型),测定波长400~1200nm的区域的透光率。需要说明的是,在测定时,安装与光线入射侧相向的相反侧的反射板进行总透光率的测定。

[0157] 接着,确定波长600nm处的透射率 T_{600} (%)以及波长900处的透射率 T_{900} (%),算出

$T_{900} - T_{600}$ 。另外,关于波长650、700、750、800、850nm处的透射率 T_{650} 、 T_{700} 、 T_{750} 、 T_{800} 、 T_{850} (%)也示出于表1。

[0158] 此外,连续地测定 T_{1100} (波长1100nm处的透射率) ~ T_{2000} (波长2000nm处的透射率)的透射率,将中间值(T_{1550})的透射率为90%以上的情况判定为“○”,将小于90%的情况判定为“×”。需要说明的是, T_{1550} 表示在近红外线区域中较长波长处的透射率。

[0159] 需要说明的是,关于实施例1~5、比较例1、2,将相对于波长的透射率的图表示出于图1。

[0160] (2) 扩散透射率

[0161] 卸下带有积分球的分光光度计(日立制作所公司制,U-4100型)的与光线入射侧相反的相反侧的反射板,以平行光线不会留在积分球内、并且仅扩散光留在积分球内的方式进行设置,对(1)总透光率测定所使用的相同涂膜测定在波长400~1200nm的区域的扩散透射率。

[0162] 接着,确定波长600nm处的扩散透射率 Td_{600} (%)、波长900nm处的扩散透射率 Td_{900} (%)以及波长1100nm处的扩散透射率 Td_{1100} (%)。

[0163] [表1]

[0164]

	具有含羟基的萘环的化合物		具有含羟基的萘环的化合物的种类		具有氨基的化合物		交联剂		透光率评价								扩散透射率评价			
	种类	添加量 (mmol) [a1]	种类	添加量 (mmol) [a2]	种类	添加量 (mmol) [B]	种类	添加量 (mmol) [C]	T ₆₀₀	T ₆₅₀	T ₇₀₀	T ₇₅₀	T ₈₀₀	T ₈₅₀	T ₉₀₀	T ₉₀₀ -T ₁₀₀₀	T ₁₀₀₀ ~T ₂₀₀₀	Td ₆₀₀	Td ₈₀₀	Td ₁₀₀₀
实施例1	1,5-二羟基萘	75	叔丁基邻苯二酚	225	对茴香胺	450	六亚甲基四胺	150	2.0	2.0	3.9	33.0	70.9	84.9	89.8	87.8	○	0.1	1.2	1
实施例2	1,5-二羟基萘	75	对苯二酚	225	对茴香胺	450	六亚甲基四胺	150	26.9	56.6	78	89.2	94.6	97.1	98.4	71.5	○	0.5	1.2	1
实施例3	1-萘酚	75	叔丁基邻苯二酚	225	对茴香胺	450	六亚甲基四胺	150	3.6	8.1	14.5	36	54.4	65.3	72.7	69.1	○	2.2	8.4	6.7
实施例4	1,5-二羟基萘	75	叔丁基邻苯二酚	225	苯胺	450	六亚甲基四胺	150	12.7	19.4	32	56.8	69.3	76	80.3	67.6	○	1	1.5	1
实施例5	1-萘酚	300	-	-	N,N'-二甲基-1,4-苯二胺	90	1,3,5-三噁烷	205	0.2	0.2	1.9	18.3	62.4	89.6	96.6	96.4	○	0	0.2	0.2
实施例6	1,5-二羟基萘	75	叔丁基邻苯二酚	225	N,N'-二甲基-1,4-苯二胺	813	1,3,5-三噁烷	233	0.3	1.4	12	35.9	58	76.2	87.2	86.9	○	1.2	1	0.1
实施例7	1,6-二羟基萘	150	叔丁基邻苯二酚	150	N,N'-二甲基-1,4-苯二胺	406	六亚甲基四胺	300	0.6	2.8	18.3	43.8	63	75.1	82	81.4	○	0.5	0.2	0.2
实施例8	1,5-二羟基萘	200	叔丁基邻苯二酚	111	N,N'-二甲基-1,4-苯二胺	406	1,3,5-三噁烷	233	0	0.4	11	45	67.7	80.6	87.8	87.8	○	1	1.2	1
实施例9	1,5-二羟基萘 1-萘酚	150 173	-	-	N,N'-二甲基-1,4-苯二胺	102	1,3,5-三噁烷	233	0.8	1.3	10	39.7	66.3	80	87.8	87	○	1.8	1.4	1
实施例10	1,6-二羟基萘 1,3-二羟基萘	339 100	连苯三酚	50	N,N'-二甲基-1,4-苯二胺	325	1,3,5-三噁烷	186	2.5	7.7	24	43	58.6	72.1	83.2	80.7	○	2.1	1.8	1
实施例11	1-萘酚	174	4-乙基间苯二酚	181	N,N'-二甲基-1,4-苯二胺	184	六亚甲基四胺	150	0.2	0.3	3.5	28.4	69.9	89.7	95.2	95	○	1.5	1.1	0.8
比较例1	1,5-二羟基萘	75	-	-	-	-	六亚甲基四胺	150	9.5	16.3	26.7	36.1	43.5	49.9	56.3	46.8	×	6	32.5	32.4
比较例2	-	-	叔丁基邻苯二酚	225	苯胺	450	六亚甲基四胺	150	92.2	98	99.2	99.7	99.9	100.1	100.3	8.1	○	1.2	0.7	0.6
比较例3	-	-	-	-	对茴香胺	450	六亚甲基四胺	150	无法制作涂膜								无法制作涂膜			

[0165] 产业上的可利用性

[0166] 根据本发明,能够提供在近红外线区域的透射率高、可见光区域的透射率低的近

红外线透射黑色颗粒。

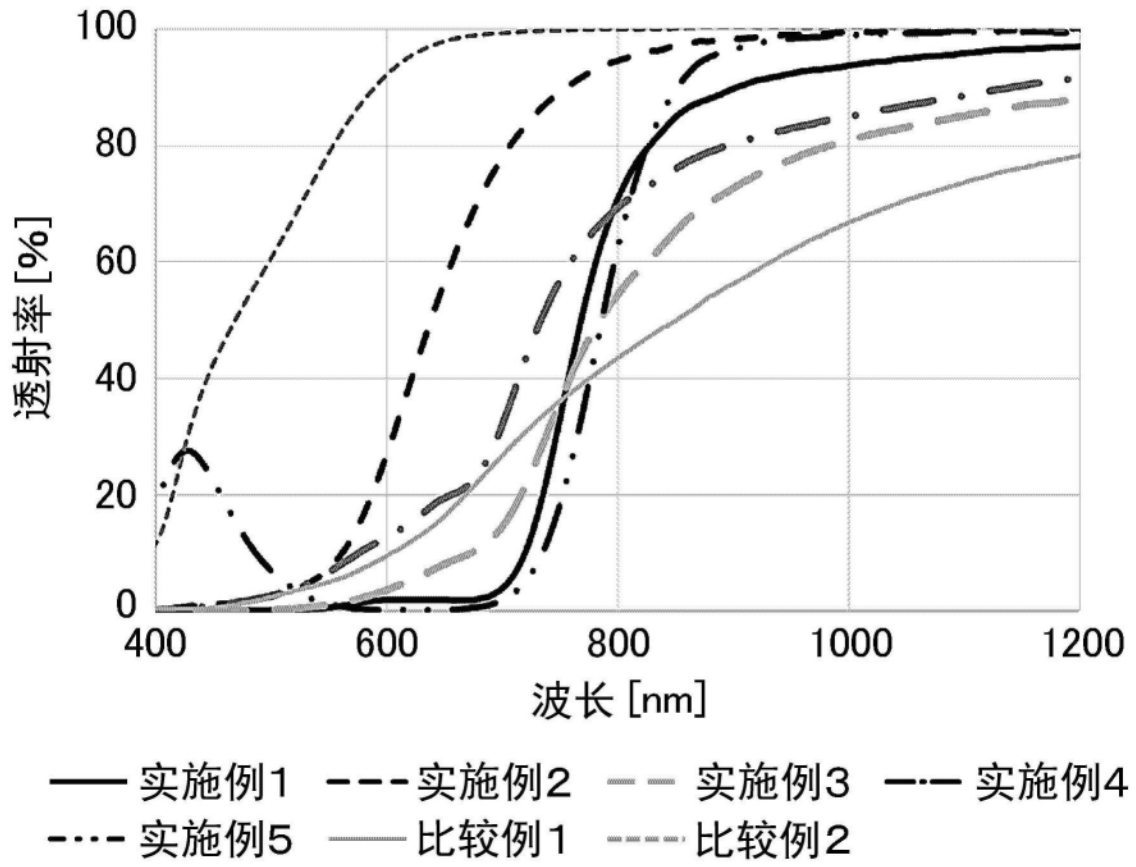


图1