



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105247391 B

(45)授权公告日 2018.06.12

(21)申请号 201480020247.8

(22)申请日 2014.04.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105247391 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据

2013-083139 2013.04.11 JP

2013-153988 2013.07.24 JP

2014-008918 2014.01.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/060439 2014.04.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/168221 JA 2014.10.16

(73)专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京港区西麻布2丁目26番30号

(72)发明人 稻崎毅 川岛敬史 人见诚一

佐佐木晃逸

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 杨贝贝 臧建明

(51)Int.Cl.

G02B 5/22(2006.01)

H01L 27/14(2006.01)

H04N 5/225(2006.01)

G09B 57/10(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开平11-101911 A, 1999.04.13, 说明书第0019, 0021, 0026段.

审查员 周亚婷

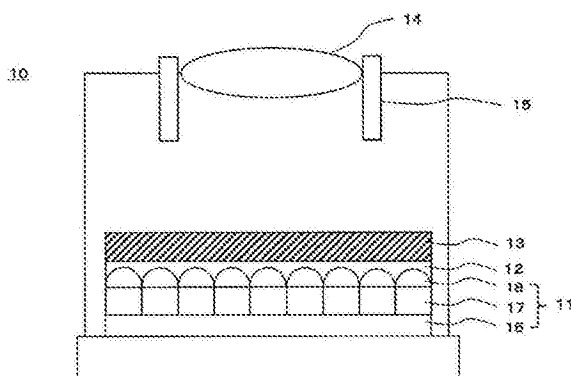
权利要求书3页 说明书100页 附图2页

(54)发明名称

近红外线吸收性组合物、近红外线截止滤波器及其制造方法、以及照相机模块及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种在制成硬化膜时近红外线遮蔽性高的近红外线吸收性组合物、近红外线截止滤波器及其制造方法、以及照相机模块及其制造方法。本发明的近红外线吸收性组合物含有铜络合物,所述铜络合物是使具有至少两处配位部位的化合物(A)与铜成分反应而成。



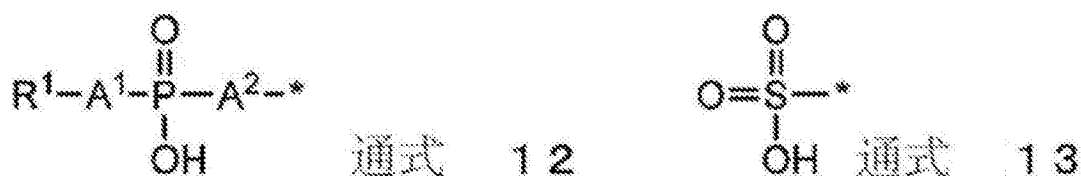
1. 一种近红外线吸收性组合物, 含有铜络合物、硬化性化合物及溶剂, 所述铜络合物是使具有至少两处配位部位的化合物A与铜成分反应而成, 所述化合物A为具有两个以上的以非共价电子对进行配位的配位原子的化合物A3, 所述硬化性化合物为三官能以上的丙烯酸酯、三官能以上的甲基丙烯酸酯及三官能以上的环氧树脂的至少一种。

2. 一种近红外线吸收性组合物, 含有铜络合物, 所述铜络合物是使具有两处单阴离子性配位部位的化合物A1、或具有其盐的化合物与铜成分反应而成, 所述化合物A1是由下述通式10所表示;



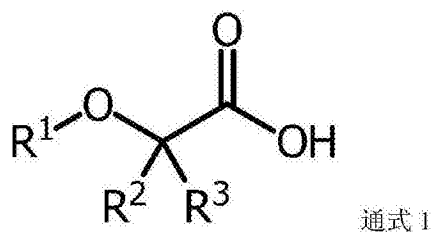
通式10中, X^1 及 X^2 分别独立地表示所述单阴离子性配位部位, L^1 表示亚烷基、亚烯基、亚芳基、杂环基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{N1}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO_2-$ 或包含这些的组合的二价连结基; 此处, R^{N1} 表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基;

所述 X^1 及 X^2 是由下述通式12或通式13所表示;



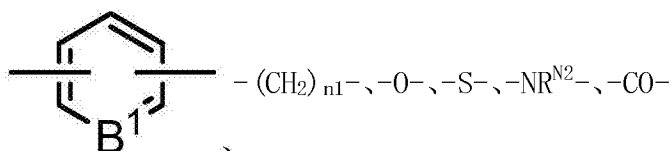
通式12中, R^1 表示烷基、烯基、芳基、芳烷基; A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子、硫原子或单键; 通式12及通式13中, *表示与所述 L^1 的连结部。

3. 一种近红外线吸收性组合物, 含有铜络合物, 所述铜络合物是使具有至少两处配位部位的化合物A与铜成分反应而成, 所述化合物A为分别具有至少各一个以阴离子进行配位的配位部位与以非共价电子对进行配位的配位原子的化合物A2, 所述化合物A2是由通式1所表示;



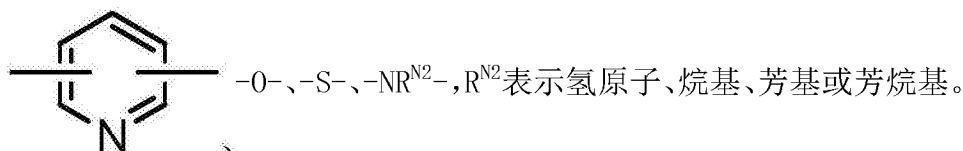
通式1中, R^1 表示烃基; R^2 及 R^3 表示氢原子。

4. 根据权利要求2所述的近红外线吸收性组合物, 其中所述 L^1 为下述结构、或包含这些的组合的基团;



$n1$ 表示1~10的整数, B^1 表示 $-CH-$ 或 $-N-$, R^{N2} 表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。

5. 根据权利要求2所述的近红外线吸收性组合物, 其中所述 L^1 含有下述结构中的至少一种,



6. 根据权利要求2所述的近红外线吸收性组合物，其中所述L¹是由下述通式14～通式17的任一个所表示；



通式14中，B²表示-S-、-O-或-NR^{N3}-，n₂及n₃分别独立地表示0～5的整数，n₄表示1～5的整数；通式15中，B³表示-S-、-O-或-NR^{N4}-；R^{N3}及R^{N4}分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基；通式16中，n₅及n₆分别独立地表示1～5的整数；通式17中，n₇表示1～10的整数；*表示与所述X¹或X²的连结部。

7. 根据权利要求2所述的近红外线吸收性组合物，其中所述A¹及A²为单键。

8. 根据权利要求4所述的近红外线吸收性组合物，其中所述A¹及A²为单键。

9. 根据权利要求2或3所述的近红外线吸收性组合物，还含有硬化性化合物及溶剂。

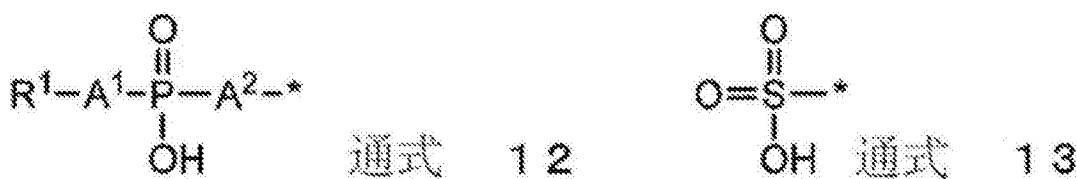
10. 根据权利要求9所述的近红外线吸收性组合物，其中所述硬化性化合物为三官能以上的丙烯酸酯、三官能以上的甲基丙烯酸酯及三官能以上的环氧树脂的至少一种。

11. 一种近红外线吸收性组合物，含有铜络合物，所述铜络合物为以铜作为中心金属且以具有两处单阴离子性配位部位的化合物作为配体的铜络合物，或为含有所述具有两处单阴离子性配位部位的结构铜络合物，所述化合物是由下述通式10所表示；



通式10中，X¹及X²分别独立地表示所述单阴离子性配位部位，L¹表示亚烷基、亚烯基、亚芳基、杂环基、-O-、-S-、-NR^{N1}-、-CO-、-CS-、-SO₂-或包含这些的组合的二价连结基；此处，R^{N1}表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基；

所述X¹及X²是由下述通式12或通式13所表示；



通式12中，R¹表示烷基、烯基、芳基、芳烷基；A¹及A²分别独立地表示氧原子、硫原子或单键；通式12及通式13中，*表示与所述L¹的连结部。

12. 一种近红外线截止滤波器，其是使用根据权利要求1至11中任一项所述的近红外线吸收性组合物而获得。

13. 一种近红外线截止滤波器的制造方法，包括：在固体摄像元件的受光侧，涂布根据权利要求1至11中任一项所述的近红外线吸收性组合物，由此形成膜的步骤。

14. 一种照相机模块，具有固体摄像元件、及配置于所述固体摄像元件的受光侧的近红外线截止滤波器，并且所述近红外线截止滤波器为使根据权利要求1至11中任一项所述的近红外线吸收性组合物硬化而成的近红外线截止滤波器。

15. 一种照相机模块的制造方法，制造具有固体摄像元件、及配置于所述固体摄像元件

的受光侧的近红外线截止滤波器的照相机模块,并且所述照相机模块的制造方法包括:在所述固体摄像元件的受光侧,涂布根据权利要求1至11中任一项所述的近红外线吸收性组合物,由此形成所述近红外线截止滤波器的步骤。

近红外线吸收性组合物、近红外线截止滤波器及其制造方法、 以及照相机模块及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种近红外线吸收性组合物、使用其的近红外线截止滤波器及其制造方法、以及照相机模块及其制造方法。

背景技术

[0002] 在摄影机(video camera)、数字静态相机(digital still camera)、带有照相机功能的移动电话等中,一直使用作为彩色图像的固体摄像元件的电荷耦合元件(Charge-Coupled Device, CCD)或互补金属氧化物半导体(Complementary Metal-Oxide-Semiconductor, CMOS)。这些固体摄像元件在其受光部中使用对近红外线具有感度的硅光电二极管(silicon photodiode),故必须进行视感度(luminosity factor)修正,大多情况下使用近红外线截止滤波器。

[0003] 作为用以形成此种近红外线截止滤波器的材料,例如已知有使用磷酸酯铜络合物的近红外线吸收性组合物(专利文献1~专利文献3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利特开2002-69305号公报

[0007] 专利文献2:日本专利特开平11-52127号公报

[0008] 专利文献3:日本专利特开2011-63814号公报

发明内容

[0009] 发明所欲解决的问题

[0010] 然而,本发明人进行了研究,结果得知,在使用专利文献1~专利文献3中记载的铜络合物的情形时,在溶剂中的溶解性变低,或若使用含有所述铜络合物的组合物来形成近红外线截止滤波器,则有时无法提高近红外线遮蔽性。

[0011] 本发明的目的在于解决所述问题,且其目的在于提供一种在制成硬化膜时近红外线遮蔽性高的近红外线吸收性组合物。

[0012] 解决问题的手段

[0013] 本发明人根据所述状况进行了努力研究,结果发现,通过特定的铜络合物可解决所述课题。

[0014] 另外发现,通过在近红外线吸收性组合物中调配以下铜络合物,可解决所述问题,所述铜络合物是使具有两处单阴离子性配位部位的化合物、或具有其盐的化合物进行反应而成。

[0015] 虽不拘于任何理论,但可推测,使用所述具有两处单阴离子性配位部位的化合物所得的铜络合物,其结构歪斜,色值增大(在可见光范围内不吸光,且提高近红外范围的吸光能力(分光特性)),结果在制成硬化膜时可提高近红外线遮蔽性。

[0016] 具体而言,通过以下的手段<1>、优选为手段<2>~手段<19>解决了所述课题。

[0017] <1>一种近红外线吸收性组合物,含有铜络合物,所述铜络合物是使具有至少两处配位部位的化合物(A)与铜成分反应而成。

[0018] <2>一种近红外线吸收性组合物,含有铜络合物,所述铜络合物是使具有两处单阴离子性配位部位的化合物(A1)、或具有其盐的化合物与铜成分反应而成。

[0019] <3>根据<1>所记载的近红外线吸收性组合物,其中化合物(A)为分别具有至少各一个以阴离子进行配位的配位部位与以非共价电子对进行配位的配位原子的化合物(A2)。

[0020] <4>根据<1>所记载的近红外线吸收性组合物,其中化合物(A)为具有两个以上的以非共价电子对进行配位的配位原子的化合物(A3)。

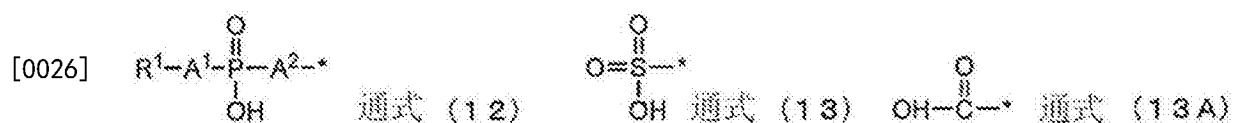
[0021] <5>根据<2>所记载的近红外线吸收性组合物,其中化合物(A1)是由下述通式(10)所表示;

[0022] $X^1-L^1-X^2$ 通式(10)

[0023] 通式(10)中, X^1 及 X^2 分别独立地表示单阴离子性配位部位, L^1 表示亚烷基、亚烯基、亚芳基、杂环基、-O-、-S-、-NR^{N1}-、-CO-、-CS-、-SO₂-或包含这些的组合的二价连结基;此处, R^{N1} 表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。

[0024] <6>根据<5>所记载的近红外线吸收性组合物,其中 X^1 及 X^2 是由下述通式(12)、通式(13)或通式(13A)所表示;

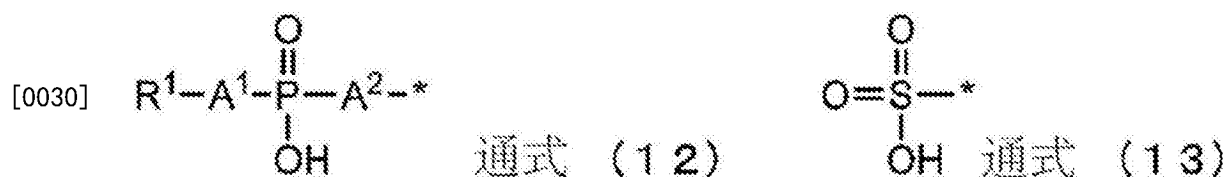
[0025] [化1]



[0027] 通式(12)中, R^1 表示烷基、烯基、芳基、芳烷基; A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子、硫原子或单键;通式(12)、通式(13)及通式(13A)中,*表示与 L^1 的连结部。

[0028] <7>根据<5>所记载的近红外线吸收性组合物,其中 X^1 及 X^2 是由下述通式(12)或通式(13)所表示;

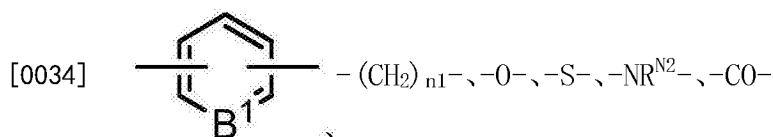
[0029] [化2]



[0031] 通式(12)中, R^1 表示烷基、烯基、芳基、芳烷基; A^1 及 A^2 分别独立地表示氧原子、硫原子或单键;通式(12)及通式(13)中,*表示与 L^1 的连结部。

[0032] <8>根据<5>至<7>中任一项所记载的近红外线吸收性组合物,其中 L^1 为下述结构或包含这些的组合的基团;

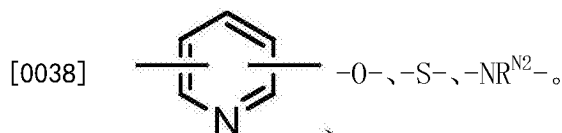
[0033] [化3]



[0035] $n1$ 表示 1~10 的整数, B^1 表示 $-\text{CH}-$ 或 $-\text{N}-$, R^{N2} 表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。

[0036] <9> 根据 <8> 所记载的近红外线吸收性组合物, 其中 L^1 含有下述结构中的至少一种,

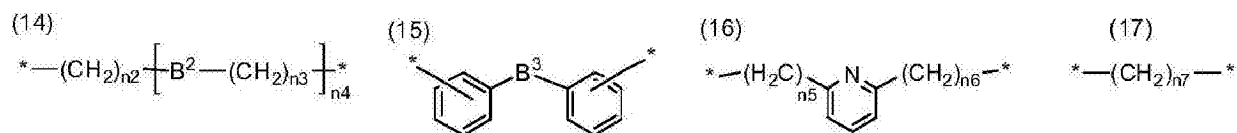
[0037] [化4]



[0039] <10> 根据 <8> 或 <9> 所记载的近红外线吸收性组合物, 其中 L^1 是由下述通式 (14)~通式 (17) 的任一个所表示;

[0040] [化5]

[0041]

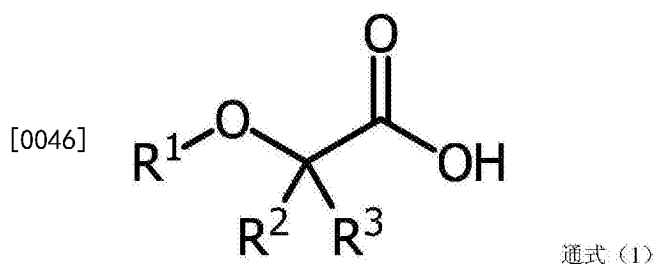


[0042] 通式 (14) 中, B^2 表示 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}^{N3}-$, $n2$ 及 $n3$ 分别独立地表示 0~5 的整数, $n4$ 表示 1~5 的整数; 通式 (15) 中, B^3 表示 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}^{N4}-$; R^{N3} 及 R^{N4} 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基; 通式 (16) 中, $n5$ 及 $n6$ 分别独立地表示 1~5 的整数; 通式 (17) 中, $n7$ 表示 1~10 的整数; * 表示与 X^1 或 X^2 的连结部。

[0043] <11> 根据 <6> 至 <10> 中任一项所记载的近红外线吸收性组合物, 其中 A^1 及 A^2 为单键。

[0044] <12> 根据 <3> 所记载的近红外线吸收性组合物, 其中化合物 (A2) 是由通式 (1) 所表示;

[0045] [化6]



[0047] 通式 (1) 中, R^1 表示烃基; R^2 及 R^3 表示氢原子。

[0048] <13> 根据 <1> 至 <12> 中任一项所记载的近红外线吸收性组合物, 还含有硬化性化合物及溶剂。

[0049] <14> 根据 <13> 所记载的近红外线吸收性组合物, 其中硬化性化合物为三官能以上的丙烯酸酯、三官能以上的甲基丙烯酸酯及三官能以上的环氧树脂的至少一种。

[0050] <15> 一种近红外线吸收性组合物, 含有铜络合物, 所述铜络合物为以铜作为中心金属、且以具有两处单阴离子性配位部位的化合物作为配体的铜络合物, 或为含有具有

两处单阴离子性配位部位的结构铜络合物。

[0051] <16>一种近红外线截止滤波器,其是使用根据<1>至<15>中任一项所记载的近红外线吸收性组合物而获得。

[0052] <17>一种近红外线截止滤波器的制造方法,包括:在固体摄像元件的受光侧,涂布根据<1>至<15>中任一项所记载的近红外线吸收性组合物,由此形成膜的步骤。

[0053] <18>一种照相机模块,具有固体摄像元件、及配置于固体摄像元件的受光侧的近红外线截止滤波器,并且近红外线截止滤波器为使根据<1>至<15>中任一项所记载的近红外线吸收性组合物硬化而成的近红外线截止滤波器。

[0054] <19>一种照相机模块的制造方法,制造具有固体摄像元件、及配置于固体摄像元件的受光侧的近红外线截止滤波器的照相机模块,并且所述照相机模块的制造方法包括:在固体摄像元件的受光侧,涂布根据<1>至<15>中任一项所记载的近红外线吸收性组合物,由此形成近红外线截止滤波器的步骤。

[0055] 发明的效果

[0056] 根据本发明,可提供一种在制成硬化膜时近红外线遮蔽性高的近红外线吸收性组合物。

附图说明

[0057] 图1为表示本发明的实施形态的具有近红外线截止滤波器的照相机模块的构成的概略剖面图。

[0058] 图2为表示照相机模块中的近红外线截止滤波器周边部分的一例的概略剖面图。

[0059] 图3为表示照相机模块中的近红外线截止滤波器周边部分的一例的概略剖面图。

[0060] 图4为表示照相机模块中的近红外线截止滤波器周边部分的一例的概略剖面图。

[0061] 符号的说明

[0062] 10:照相机模块

[0063] 11:固体摄像元件

[0064] 12:平坦化层

[0065] 13:近红外线截止滤波器

[0066] 14:摄像镜头

[0067] 15:透镜固持器

[0068] 16:摄像元件部

[0069] 17:彩色滤波器

[0070] 18:微透镜

[0071] 19:紫外·红外光反射膜

[0072] 20:透明基材

[0073] 21:近红外线吸收层

[0074] 22:抗反射层

具体实施方式

[0075] 以下,对本发明的内容加以详细说明。另外,在本说明书中,“~”是以包含其前后

所记载的数值作为下限值及上限值的含意使用。

[0076] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基。另外,在本说明书中,“单体”与“单体(monomer)”为相同含意。单体是指与寡聚物及聚合物相区分、重量平均分子量为2,000以下的化合物。在本说明书中,所谓聚合性化合物,是指具有聚合性官能基的化合物,可为单体,也可为聚合物。所谓聚合性官能基,是指参与聚合反应的基团。

[0077] 另外,本说明书的基团(原子团)的表述中,未记载经取代及未经取代的表述包含不具有取代基的基团(原子团),并且也包含具有取代基的基团(原子团)。例如所谓“烷基”,不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),而且也包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0078] 关于本发明中所用的化合物的重量平均分子量及数量平均分子量的测定方法,可利用凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)来测定,将所述分子量定义为由GPC的测定所得的聚苯乙烯换算值。例如可通过以下方式求出:使用HLC-8220(东曹(股)制造),使用TSKgel Super AWM-H(东曹(股)制造,6.0mm ID×15.0cm)作为管柱,且使用10mmol/L的溴化锂的N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP)溶液作为洗脱液。

[0079] 所谓近红外线,是指最大吸收波长范围为700nm~2500nm的光(电磁波)。

[0080] 在本说明书中,所谓总固体成分,是指自组合物的总组成中去掉溶剂所得的成分的总质量。本发明中的固体成分是指25℃下的固体成分。

[0081] <近红外线吸收性组合物>

[0082] 本发明的近红外线吸收性组合物(以下也称为本发明的组合物)的特征在于含有铜络合物,所述铜络合物是使具有至少两处配位部位的化合物(A)与铜成分反应而成。通过设定为此种构成,可在制成硬化膜时提高近红外线遮蔽性。另外,根据本发明的组合物,可提高本发明的组合物中的铜络合物在溶剂中的溶解性。

[0083] 本发明的组合物也可含有以下铜络合物:以铜作为中心金属、且以具有至少两处配位部位的化合物作为配体的铜络合物,或含有具有至少两处配位部位的结构铜络合物。

[0084] 根据本发明的组合物,可获得在可见光范围内透射率高、且可实现高的近红外线遮蔽性的近红外线截止滤波器。另外,根据本发明,可使近红外线截止滤波器的膜厚变薄,有助于照相机模块的薄型化。

[0085] 本发明的组合物至少含有铜络合物,所述铜络合物是使所述本发明中所用的化合物(A)反应而成。所述铜络合物成为所述本发明中所用的化合物(A)或具有其盐的化合物配位于中心金属的铜上而成的铜络合物(铜化合物)的形态。本发明中所用的铜络合物中的铜通常为二价铜,例如可使所述本发明中所用的化合物(A)或具有其盐的化合物与铜成分(铜或含有铜的化合物)混合并进行反应等而获得。化合物(A)可使用一种或组合使用两种以上。

[0086] 此处,若可自本发明的组合物中检测出铜成分及本发明中所用的化合物(A)的结构,则可谓在本发明的组合物中形成了以上述本发明中所用的化合物(A)作为配体的铜络合物。自本发明的组合物中检测铜及本发明中所用的化合物(A)的方法例如可列举感应耦

合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)发光分析,可由所述方法来检测铜及本发明中所用的化合物(A)。

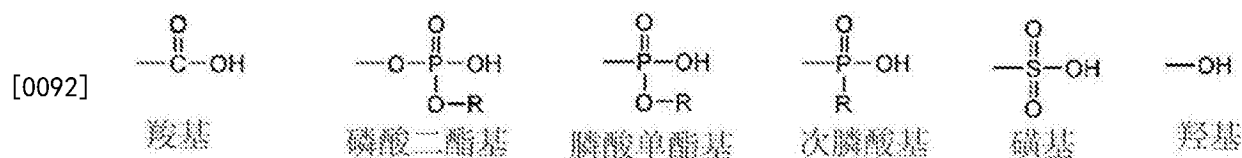
[0087] 具有至少两处配位部位的化合物(以下也称为化合物(A))的具体形态可列举:具有两处单阴离子性配位部位的化合物(以下也称为化合物(A1))、分别具有至少各一个以阴离子进行配位的配位部位与以非共价电子对进行配位的配位原子的化合物(以下也称为化合物(A2))、具有两个以上的以非共价电子对进行配位的配位原子的化合物(以下也称为化合物(A3))等。化合物(A1)~化合物(A3)可分别独立地使用一种或组合使用两种以上。

[0088] <<化合物(A1)>>

[0089] 化合物(A)的优选第一实施形态为具有两处单阴离子性配位部位的化合物。此处,所谓单阴离子性配位部位,表示在与铜原子的配位时,经由一个具有负电荷的官能基而与铜原子配位的部位。具有此种单阴离子性配位部位的结构例如可列举下述所示的结构(羧基、磷酸二酯基、磷酸单酯基、次磷酸基、磺基及羟基)或其盐。

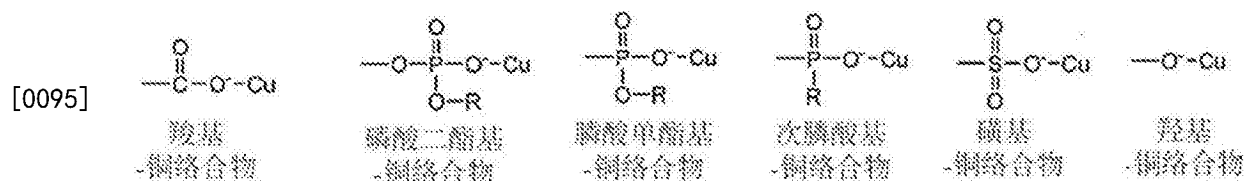
[0090] 此处,具有两处单阴离子性配位部位的化合物(A1)中不包括以下化合物:具有经由两个具有负电荷的官能基而与铜原子配位的部位作为阴离子性配位部位的化合物、即具有一处二阴离子性配位部位的化合物。例如本发明中所用的化合物(A1)中,不包括日本专利特开2011-63814号公报的段落0026中记载的通式(1)所表示的磷酸化合物。

[0091] [化7]



[0093] 例如,具有所述单阴离子性配位部位的结构如以下所示那样与铜原子配位,由此形成铜络合物。例如形成(1)羧基-铜络合物、(2)磷酸二酯基-铜络合物、(3)磷酸单酯基-铜络合物、(4)次磷酸基-铜络合物、(5)磺基-铜络合物、(6)羟基-铜络合物。

[0094] [化8]



[0096] 更具体而言,本发明中所用的化合物(A1)优选为由下述通式(10)所表示。

[0097] $X^1-L^1-X^2$ 通式(10)

[0098] (通式(10)中, X^1 及 X^2 分别独立地表示所述单阴离子性配位部位, L^1 表示亚烷基、亚烯基、亚芳基、杂环基、-O-、-S-、-NR^{N1}-、-CO-、-CS-、-SO₂-或包含这些的组合的二价连结基。此处,R^{N1}表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基)

[0099] 所述通式(10)中, L^1 表示亚烷基、亚烯基、亚芳基、杂环基、-O-、-S-、-NR^{N1}-、-CO-、-CS-、-SO₂-或包含这些的组合的二价连结基。此处,NR^{N1}表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。

[0100] 亚烷基可列举:经取代或未经取代的碳数1~20的直链状或分支状的亚烷基、经取代或未经取代的碳数3~20的环状的亚烷基等。

[0101] 亚烯基优选为经取代或未经取代的碳数2~10的亚烯基,更优选为经取代或未经

团。经氟原子取代的烷基的碳数优选为1~10,更优选为1~5,进而优选为1~3。经氟原子取代的烷基优选为末端的结构为(-CF₃)。经氟原子取代的烷基优选为氟原子的取代率为50%~100%,更优选为80%~100%。此处,所谓氟原子的取代率,是指经氟原子取代的烷基中,氢原子经氟原子取代的比率(%)。

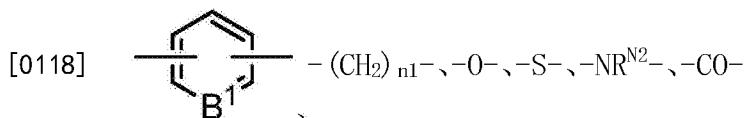
[0113] 尤其卤化烷基更优选为全氟烷基,进而优选为碳数1~10的全氟烷基。

[0114] 在-Si-(OR^{N22})₃中,R^{N22}为碳数1~3的烷基或苯基,n为1~3的整数。

[0115] 具体而言,在所述通式(10)中,L¹为包含亚芳基与-O-的组合的基团的情形时,亚芳基可具有的取代基优选为烷基。

[0116] 本发明中所用的化合物(A1)优选为所述通式(10)中的L¹为下述结构、或包含这些的组合的基团。

[0117] [化9]



[0119] (n₁表示1~10的整数,B¹表示-CH-或-N-,R^{N2}表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基)

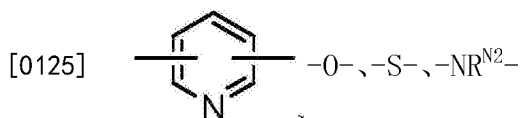
[0120] 所述n₁表示1~10的整数,优选为1~8的整数,更优选为1~6的整数。

[0121] 所述B¹表示-CH-或-N-,优选为-N-。

[0122] R^{N2}表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。烷基、芳基及芳烷基与所述通式(10)中的-NR^{N1}-的R^{N1}为相同含意,优选范围也相同。

[0123] 另外,本发明中所用的化合物(A1)优选为在上文所述的下述结构、或包含这些的组合的基团中,含有下述结构的至少一种作为所述L¹。

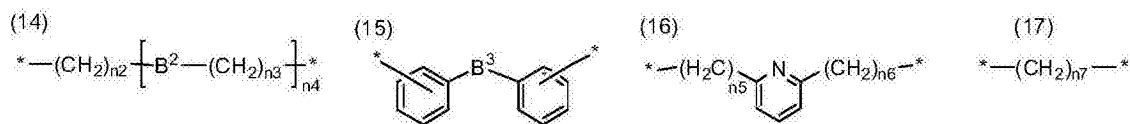
[0124] [化10]



[0126] 另外,本发明中所用的化合物(A1)优选为所述通式(10)中的L¹是由下述通式(14)~通式(17)的任一个所表示。

[0127] [化11]

[0128]

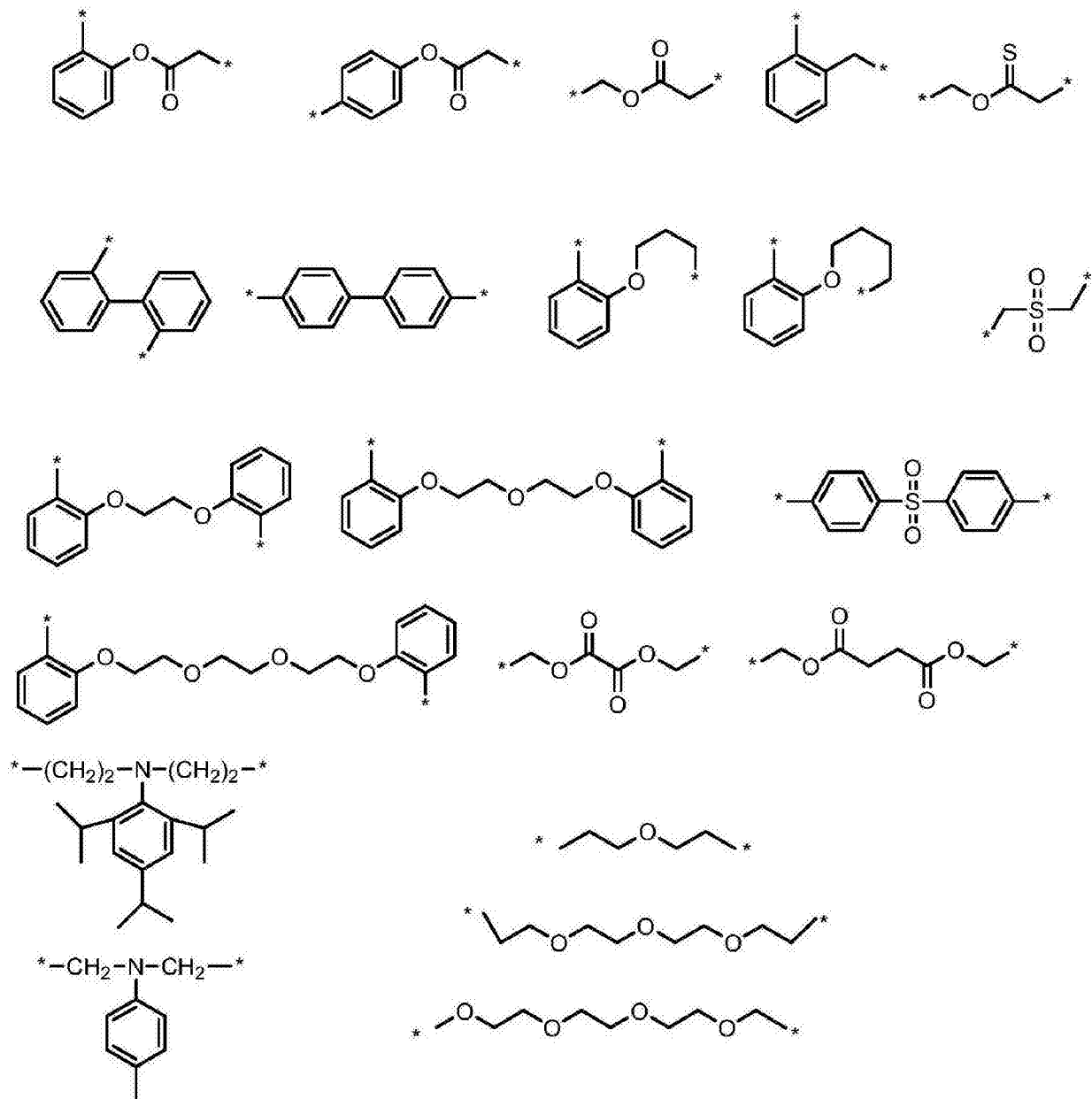


[0129] (通式(14)中,B²表示-S-、-O-或-NR^{N3}-,n₂及n₃分别独立地表示0~5的整数,n₄表示1~5的整数。通式(15)中,B³表示-S-、-O-或-NR^{N4}-,R^{N3}及R^{N4}分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。通式(16)中,n₅及n₆分别独立地表示1~5的整数。通式(17)中,n₇表示1~10的整数。*表示与所述X¹或X²的连结部)

[0130] 通式(14)中,B²表示-S-、-O-或-NR^{N3}-,在-NR^{N3}-中,R^{N3}表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。烷基、芳基及芳烷基与所述通式(10)中的-NR^{N1}-的R^{N1}为相同含意,优选范围也相同。

[0131] 通式(14)中,n₂及n₃分别独立地表示0~5的整数,优选为表示0~3的整数,更优选为表示0~2的整数。

[0142]



[0143] 所述通式(10)中的L¹所表示的结构的具体例中,优选为下述结构。

[0144] [化15]

[0156] 芳烷基优选为经取代或未经取代的碳数7~20的芳烷基,更优选为经取代或未经取代的碳数7~16的芳烷基。

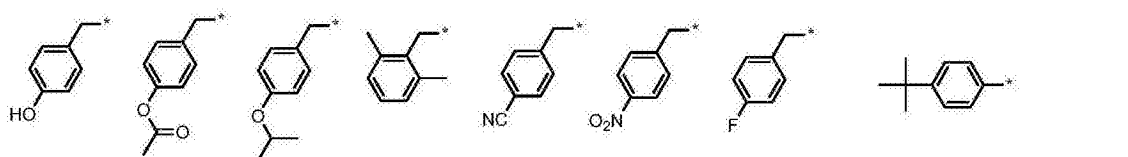
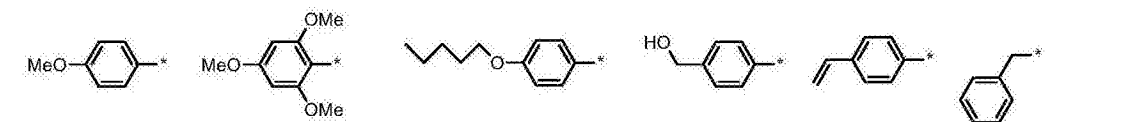
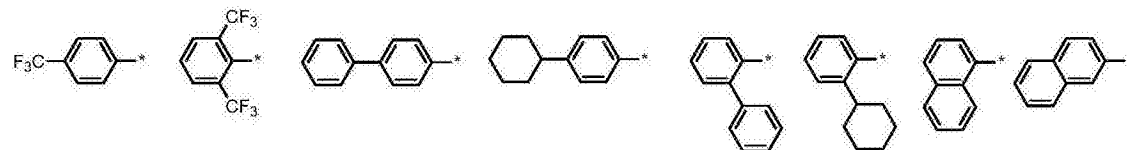
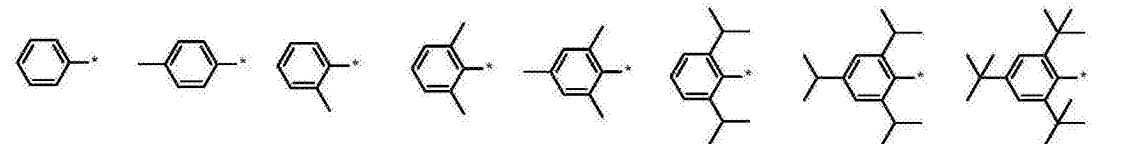
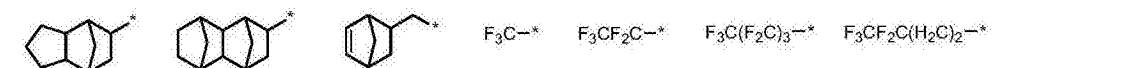
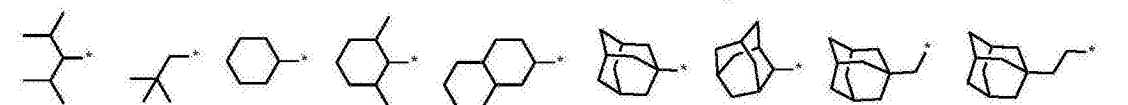
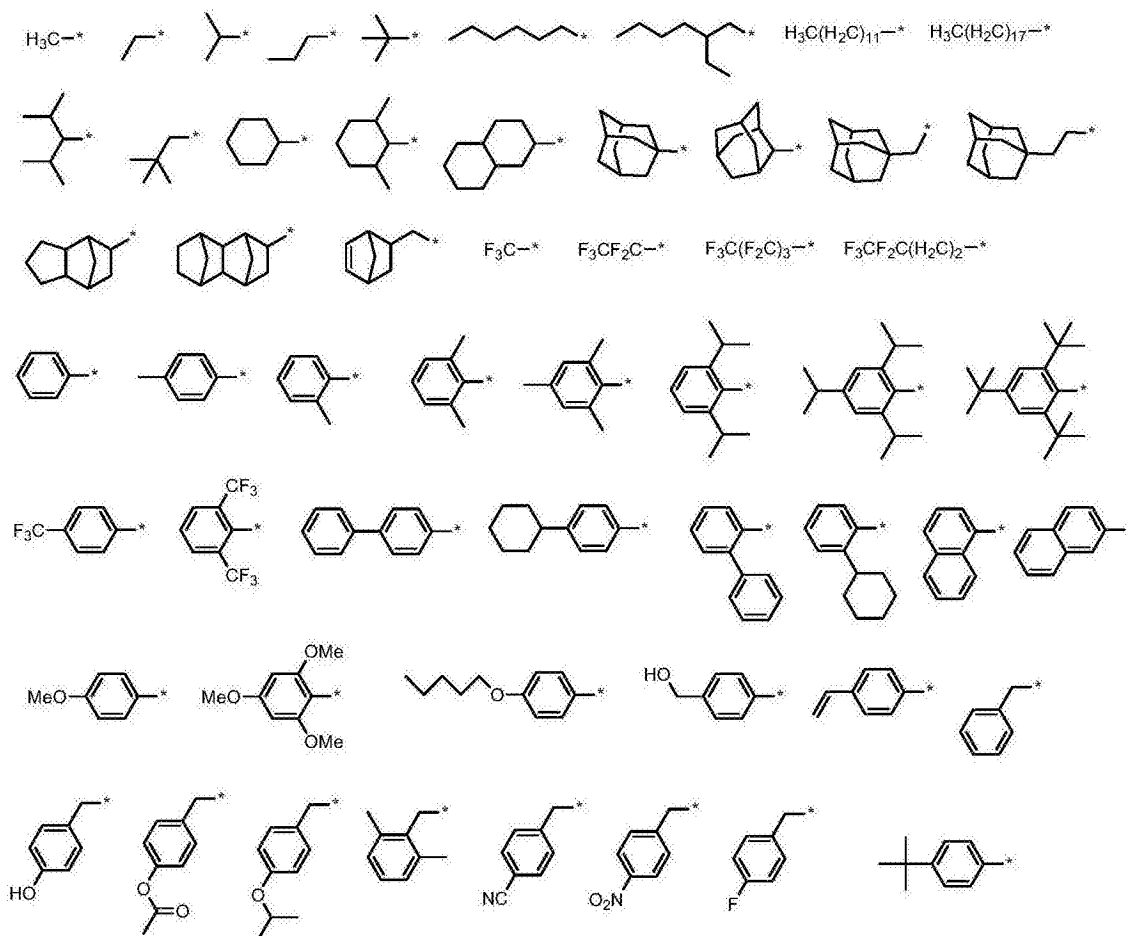
[0157] 所述通式(12)中的R¹可具有的取代基与所述通式(10)中的L¹可具有的取代基为相同含意,优选为烷基、芳基、醚基、-Si-(OR^{N22})₃等。

[0158] 所述通式(12)中,A¹及A²分别独立地表示氧原子、硫原子或单键。尤其就进一步提高本发明的组合物的耐热性的观点而言,A¹及A²优选为单键。

[0159] 以下示出所述通式(12)中的R¹所表示的结构的具体例,但本发明不限于此。再者,下述结构中,*表示与所述通式(12)中的A¹的连结部分。

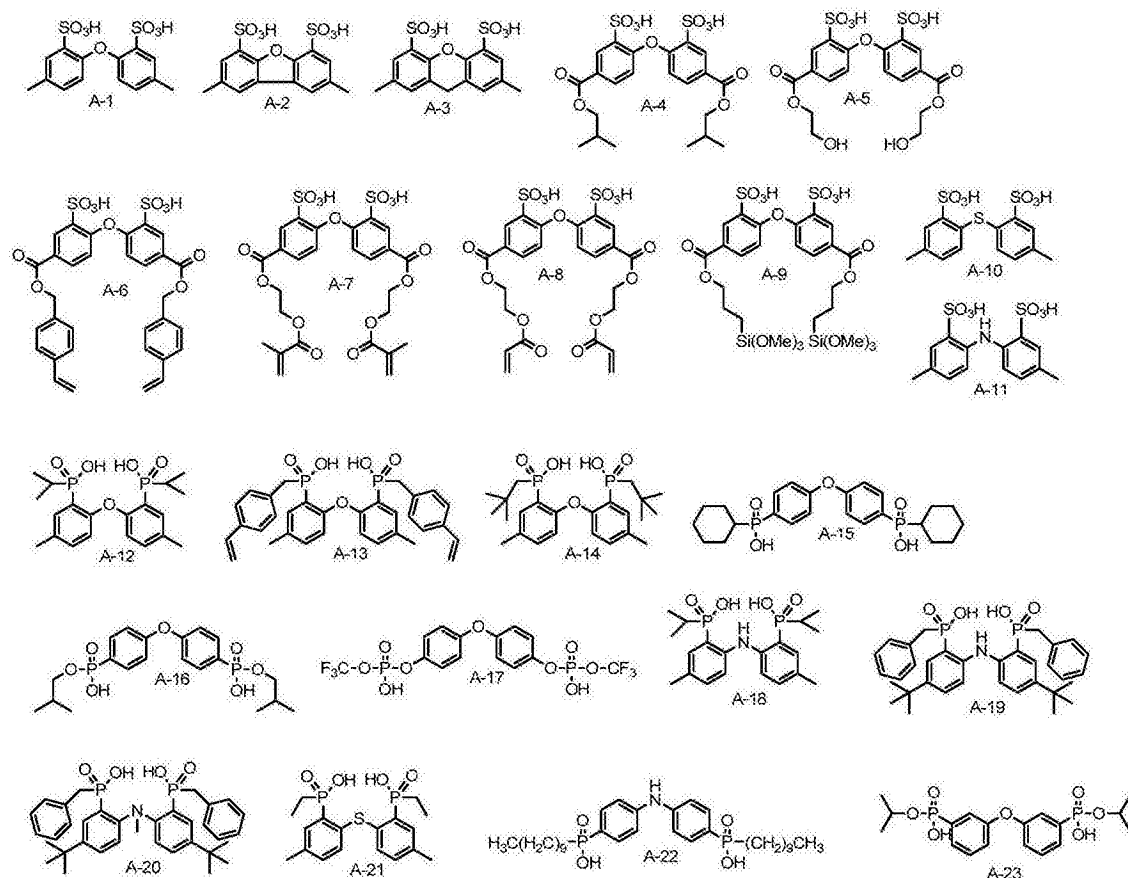
[0160] [化17]

[0161]



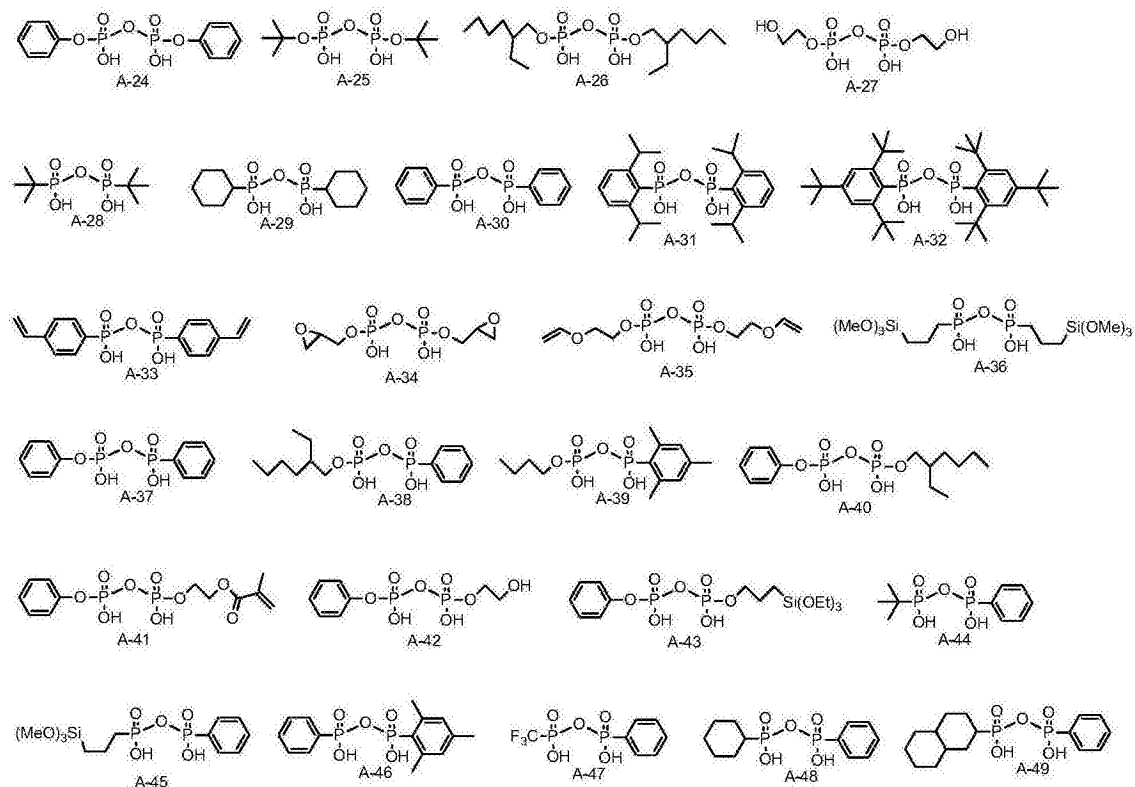
[0162] [化18]

[0169]



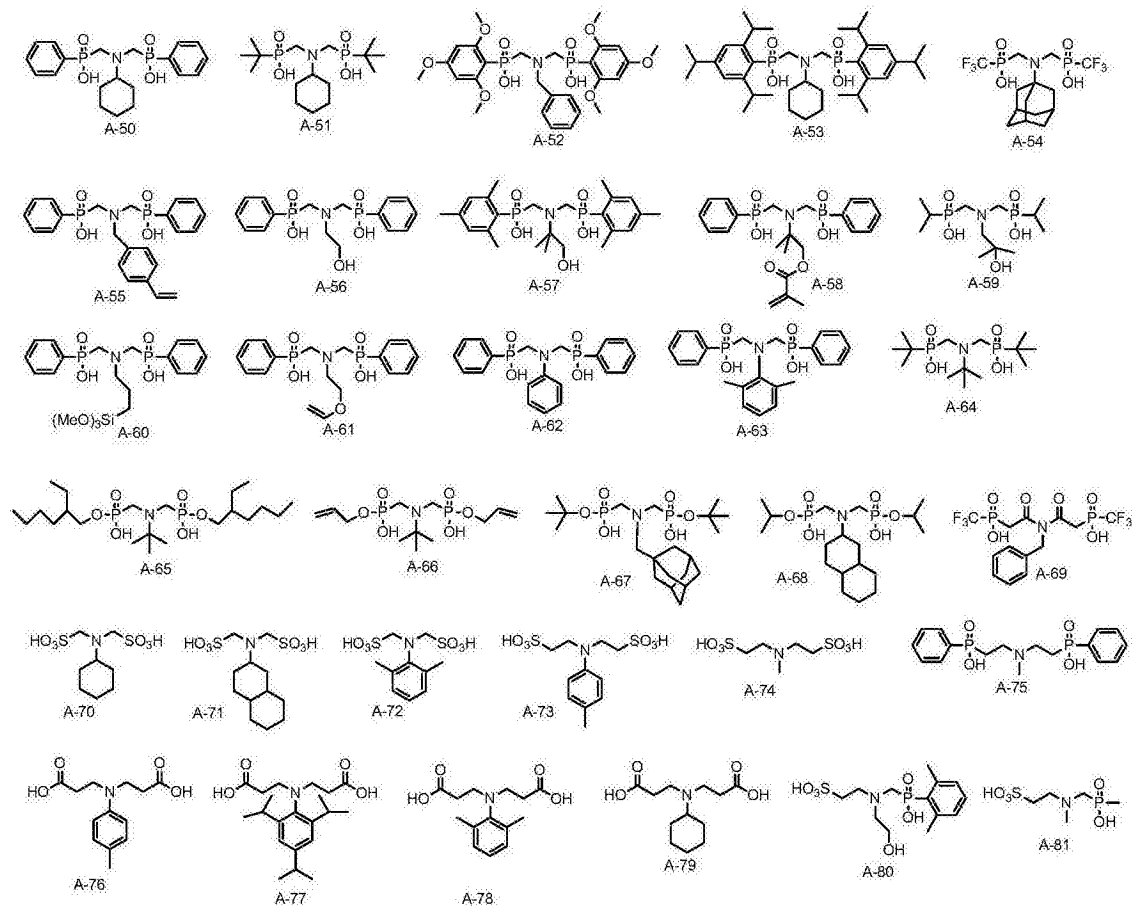
[0170] [化21]

[0171]



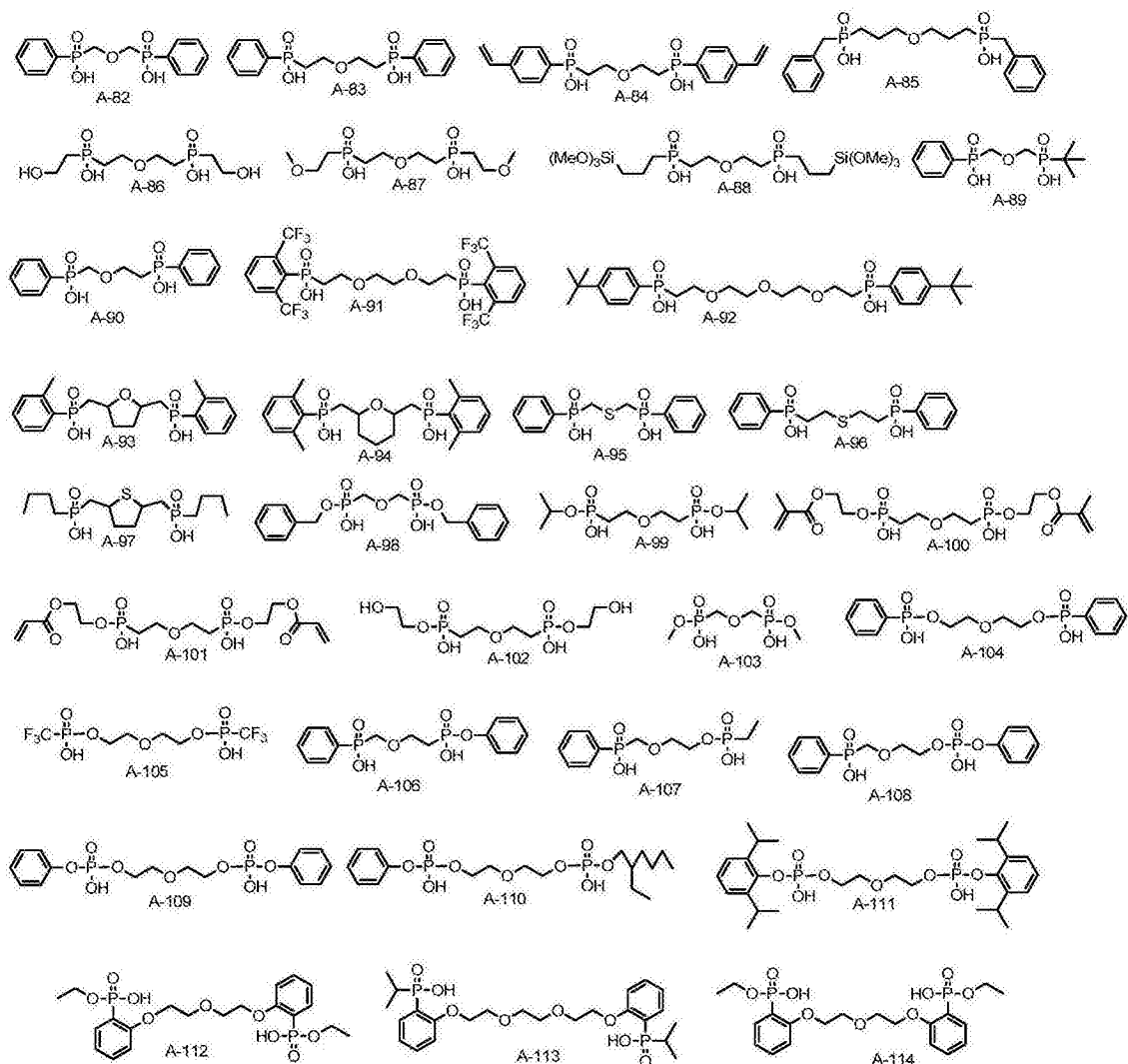
[0172] [化22]

[0173]



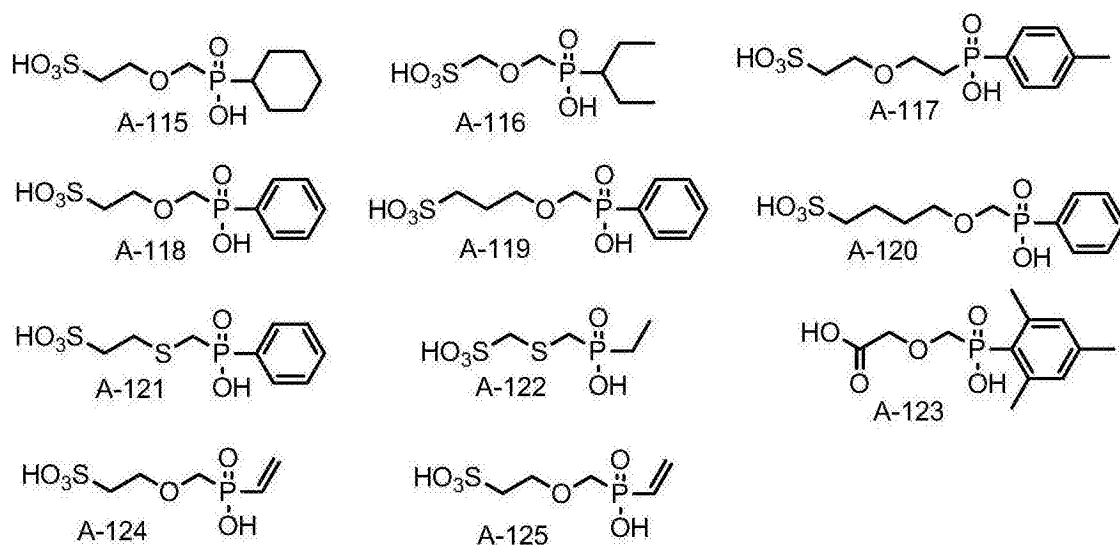
[0174] [化23]

[0175]



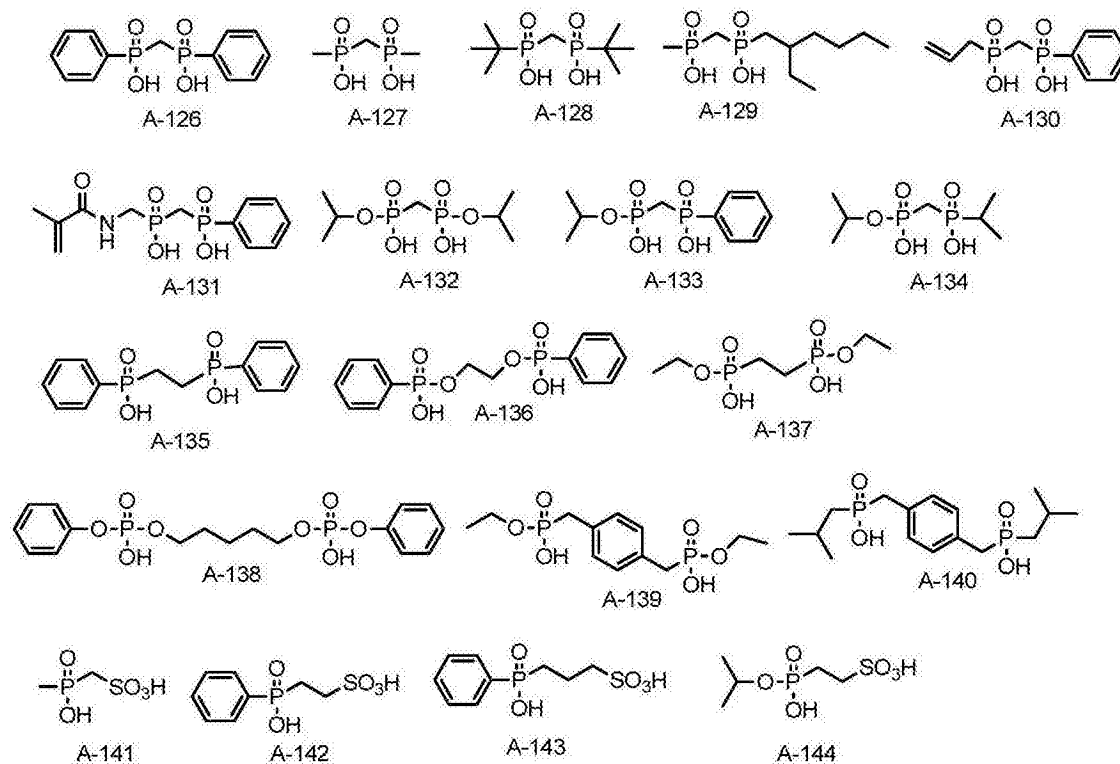
[0176] [化24]

[0177]



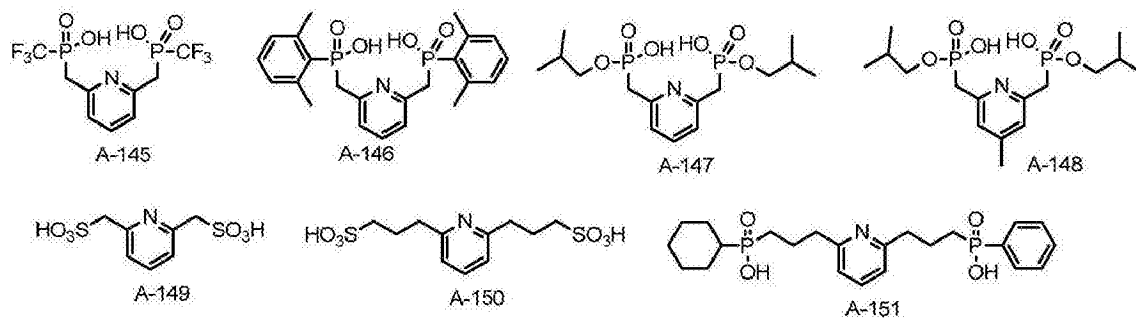
[0178] [化25]

[0179]



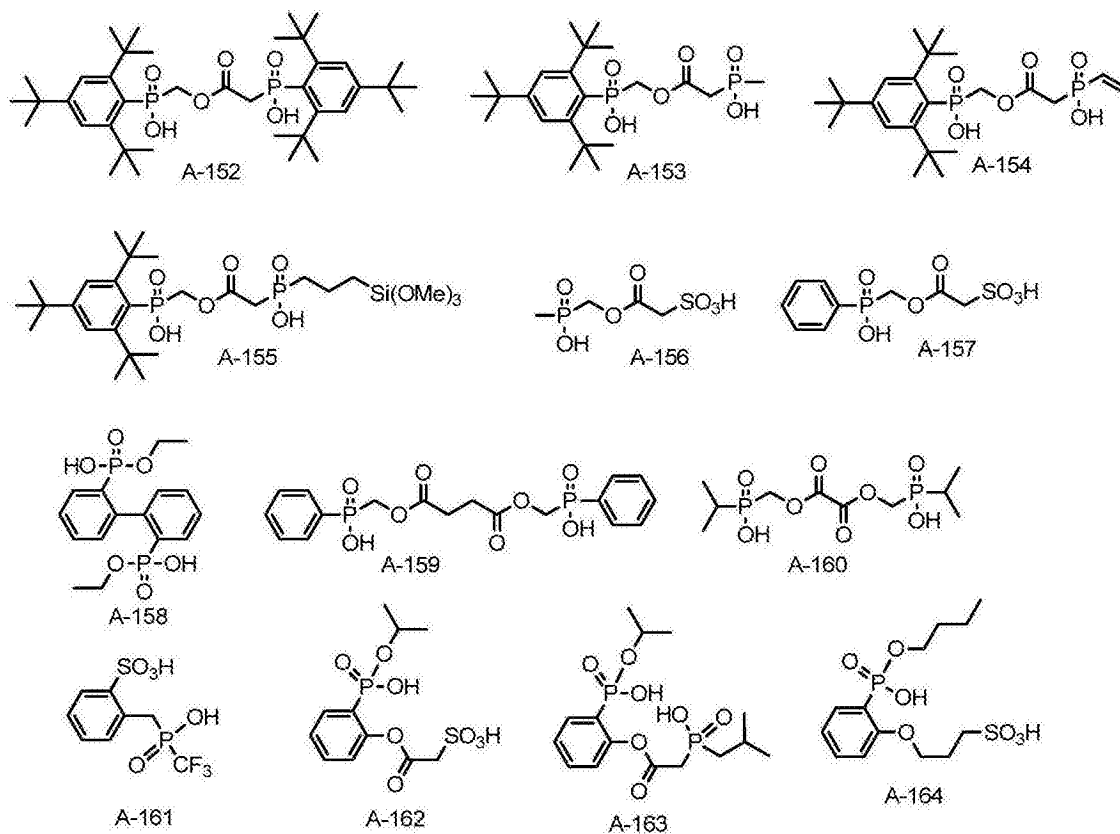
[0180] [化26]

[0181]



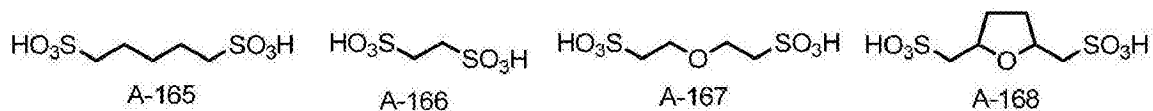
[0182] [化27]

[0183]



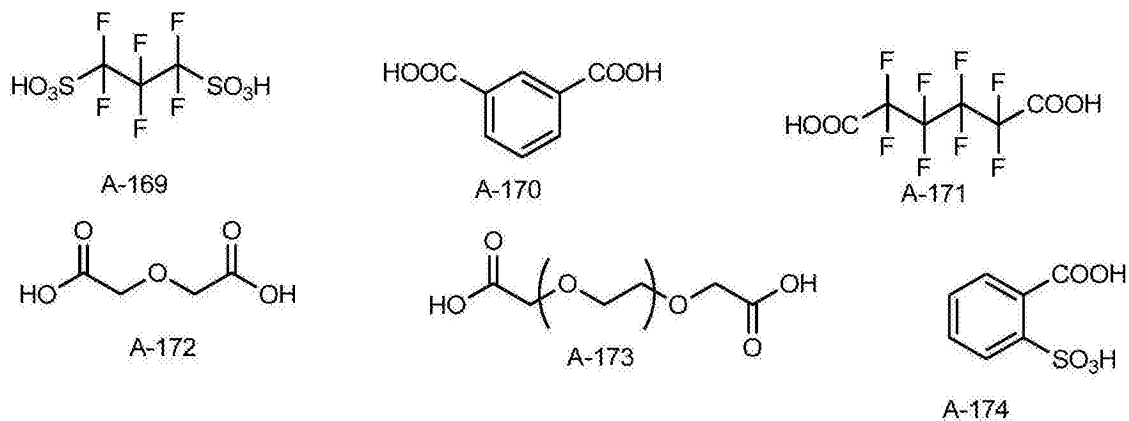
[0184] [化28]

[0185]



[0186] [化29]

[0187]

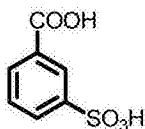


[0188] [化30]

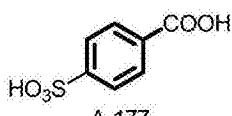
[0189]



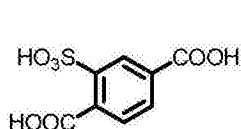
A-175



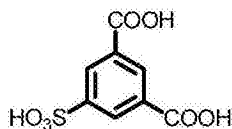
A-176



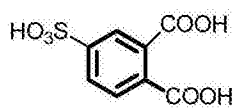
A-177



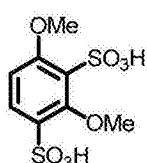
A-178



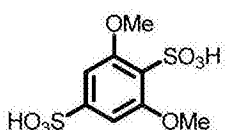
A-179



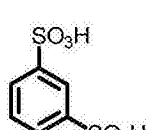
A-180



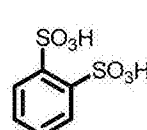
A-181



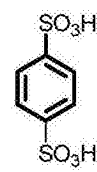
A-182



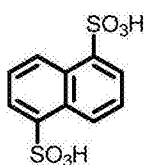
A-183



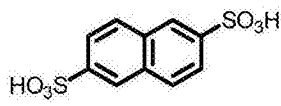
A-184



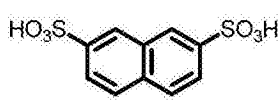
A-185



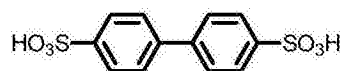
A-186



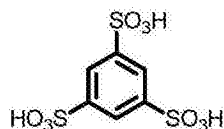
A-187



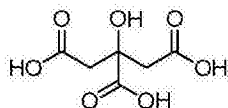
A-188



A-189



A-190



A-191

[0190] <<化合物(A1)的盐>>

[0191] 本发明中所用的化合物(A1)的盐、即具有两处单阴离子性配位部位的盐的化合物例如优选为金属盐,具体可列举钠盐、钾盐、镁盐、钙盐等。

[0192] <<化合物(A2)>>

[0193] 化合物(A)的优选的第二实施形态为化合物(A2),所述化合物(A2)分别具有至少各一个以阴离子进行配位的配位部位与以非共价电子对进行配位的配位原子。化合物(A2)在一分子内具有至少一个以阴离子进行配位的配位部位,也可具有2个。化合物(A2)只要一分子内的以阴离子进行配位的配位部位与以非共价电子对进行配位的配位原子的合计值为2个以上即可,也可3个,也可4个。

[0194] 以阴离子进行配位的配位部位与以非共价电子对进行配位的配位原子的合计值为3个的形态可列举:具有2个以阴离子进行配位的配位部位与1个以非共价电子对进行配位的配位原子的情形、具有1个以阴离子进行配位的配位部位与2个以非共价电子对进行配位的配位原子的情形。

[0195] 以阴离子进行配位的配位部位与以非共价电子对进行配位的配位原子的合计值为4个的形态可列举:具有2个以阴离子进行配位的配位部位与2个以非共价电子对进行配

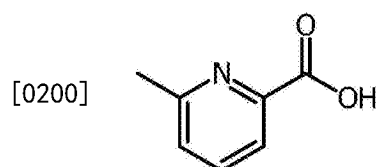
位的配位原子的情形、具有1个以阴离子进行配位的配位部位与3个以非共价电子对进行配位的配位原子的情形。

[0196] 在化合物(A2)中,将构成以阴离子进行配位的配位部位的阴离子、与以非共价电子对进行配位的配位原子连结的原子数优选为1~6,更优选为1~3。通过设定为此种构成,铜络合物的结构更容易歪斜,故可进一步增大色值。

[0197] 将构成以阴离子进行配位的配位部位的阴离子、与以非共价电子对进行配位的配位原子连结的原子可为一种或两种以上。将构成以阴离子进行配位的配位部位的阴离子、与以非共价电子对进行配位的配位原子连结的原子优选为碳原子。

[0198] 在以下的例示化合物中,构成以阴离子进行配位的配位部位的阴离子为氧阴离子,以非共价电子对进行配位的配位原子为氮原子,将构成以阴离子进行配位的配位部位的阴离子、与以非共价电子对进行配位的配位原子连结的原子为碳原子。另外,将构成以阴离子进行配位的配位部位的阴离子、与以非共价电子对进行配位的配位原子连结的原子数为2。

[0199] [化31]



[0201] 化合物(A2)的分子量优选为50~1000,更优选为50~600。

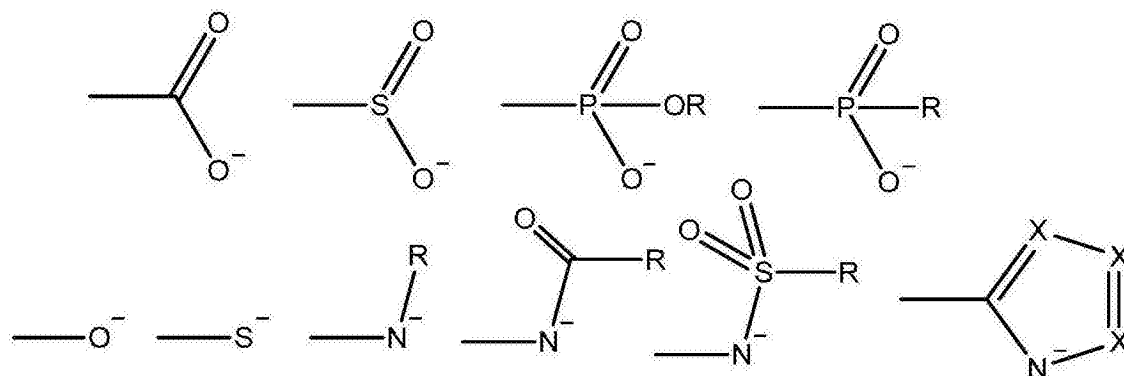
[0202] 在化合物(A2)中,构成以阴离子进行配位的配位部位的阴离子只要可配位于铜成分中的铜原子上即可,优选为氧阴离子、氮阴离子或硫阴离子。

[0203] 以阴离子进行配位的配位部位优选为选自以下组群(AN)中的至少一种。

[0204] 组群(AN)

[0205] [化32]

[0206]



[0207] 所述以阴离子进行配位的配位部位中,X表示N或CR,R优选为分别独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基。

[0208] 烷基可为直链状、分支状或环状,优选为直链状。烷基的碳数优选为1~10,更优选为1~6,进而优选为1~4。烷基的例子可列举甲基。烷基也可具有取代基,取代基可列举卤素原子、羧基、杂环基。作为取代基的杂环基可为单环也可多环,另外,可为芳香族也可非芳香族。构成杂环的杂原子的个数优选为1~3,更优选为1或2。构成杂环的杂原子优选为

氮原子。在烷基具有取代基的情形时,也可还具有取代基。

[0209] 烯基的碳数优选为1~10,更优选为1~6。

[0210] 炔基的碳数优选为1~10,更优选为1~6。

[0211] 芳基可为单环也可为多环,优选为单环。芳基的碳数优选为6~18,更优选为6~12,进而优选为6。

[0212] 杂芳基可为单环也可为多环。构成杂芳基的杂原子的个数优选为1~3。构成杂芳基的杂原子优选为氮原子、硫原子、氧原子。杂芳基的碳数优选为6~18,更优选为6~12。

[0213] 在化合物(A2)中,以非共价电子对进行配位的配位原子优选为氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,更优选为氧原子、氮原子或硫原子,进而优选为氮原子。

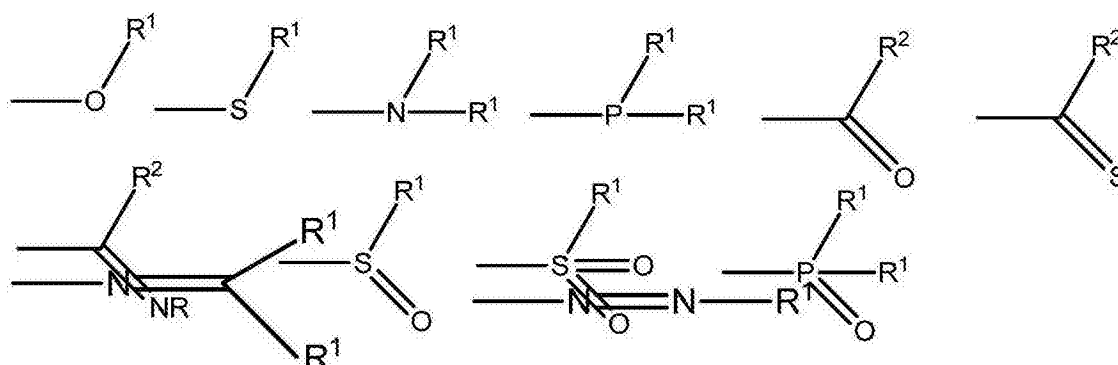
[0214] 在化合物(A2)中以非共价电子对进行配位的配位原子为氮原子的情形时,优选为邻接于氮原子的原子为碳原子,且所述碳原子具有取代基。

[0215] 以非共价电子对进行配位的配位原子优选为含有于环中,或含有于选自以下组群(UE)中的至少一种部分结构中。

[0216] 组群(UE)

[0217] [化33]

[0218]



[0219] 组群(UE)中, R^1 分别独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基, R^2 分别独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷硫基、芳硫基、杂芳硫基、氨基或酰基。

[0220] 在以非共价电子对进行配位的配位原子含有于环中的情形时,含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环可为单环也可为多环,另外,可为芳香族也可为非芳香族。含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环优选为5元环~12元环,更优选为5元环~7元环。

[0221] 含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环也可具有取代基,取代基可列举:碳数1~10的直链状或分支状或环状的烷基、碳数6~12的芳基、卤素原子、硅原子、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的酰基、碳数1~12的烷硫基、羧基等。

[0222] 在含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环具有取代基的情形时,也可还具有取代基,可列举:包含含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环的基团、包含选自所述组群(UE)中的至少一种部分结构的基团、碳数1~12的烷基、碳数2~12的酰基、羟基。

[0223] 在以非共价电子对进行配位的配位原子含有于组群(UE)所表示的部分结构中的情形时, R^1 优选为分别独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基。

[0224] 烷基、炔基、芳基及杂芳基与所述以阴离子进行配位的配位部位中说明的烷基、炔

基、芳基及杂芳基为相同含意,优选范围也相同。

[0225] 烷基与所述以阴离子进行配位的配位部位中说明的烷基为相同含意,优选范围也相同。

[0226] 炔基与所述以阴离子进行配位的配位部位中说明的炔基为相同含意,优选范围也相同。

[0227] 芳基与所述以阴离子进行配位的配位部位中说明的芳基为相同含意,优选范围也相同。

[0228] 杂芳基与所述以阴离子进行配位的配位部位中说明的杂芳基为相同含意,优选范围也相同。

[0229] 在以非共价电子对进行配位的配位原子含有于组群(UE)所表示的部分结构中的情形时, R^2 优选为分别独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷硫基、芳硫基、杂芳硫基、氨基或酰基。

[0230] 烷氧基的碳数优选为1~12,更优选为3~9。

[0231] 芳氧基的碳数优选为6~18,更优选为6~12。

[0232] 杂芳氧基可为单环也可为多环。构成杂芳氧基的杂芳基与所述以阴离子进行配位的配位部位中说明的杂芳基为相同含意,优选范围也相同。

[0233] 烷硫基的碳数优选为1~12,更优选为1~9。

[0234] 芳硫基的碳数优选为6~18,更优选为6~12。

[0235] 杂芳硫基可为单环也可为多环。构成杂芳硫基的杂芳基与所述以阴离子进行配位的配位部位中说明的杂芳基为相同含意,优选范围也相同。

[0236] 酰基的碳数优选为2~12,更优选为2~9。

[0237] 化合物(A2)也优选为由下述通式(IV)所表示。

[0238] $X^1-L^1-Y^1$ 通式(IV)

[0239] (通式(IV)中, X^1 表示组群(AN)所表示的配位部位。 Y^1 表示含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环、或组群(UE)所表示的部分结构。 L^1 表示单键或二价连结基)

[0240] 通式(IV)中, X^1 与所述以阴离子进行配位的配位部位为相同含意,优选范围也相同。

[0241] 通式(IV)中, Y^1 与所述含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环、或所述含有以非共价电子对进行配位的配位原子的部分结构为相同含意,优选范围也相同。

[0242] 在通式(IV)中,在 L^1 表示二价连结基的情形时,优选为碳数1~12的亚烷基、碳数6~12的亚芳基、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 或包含这些的组合的基团,更优选为碳数1~3的亚烷基、亚苯基或 $-SO_2-$ 。

[0243] 化合物(A2)的更详细的例子还可列举下述通式(IV-1)~通式(IV-8)所表示的化合物。

[0244] $X^2-L^2-Y^2-L^3-X^3$ (IV-1)

[0245] $Y^3-L^4-Y^4-L^5-X^4$ (IV-2)

[0246] $Y^5-L^6-X^5-L^7-X^6$ (IV-3)

[0247] $Y^6-L^7-X^7-L^8-Y^7$ (IV-4)

[0248] $X^8-L^9-Y^8-L^{10}-Y^9-L^{11}-X^9$ (IV-5)

[0249] $X^9-L^{12}-Y^{10}-L^{13}-Y^{11}-L^{14}-Y^{12}$ (IV-6)

[0250] $Y^{13}-L^{15}-X^{10}-L^{16}-X^{11}-L^{17}-Y^{14}$ (IV-7)

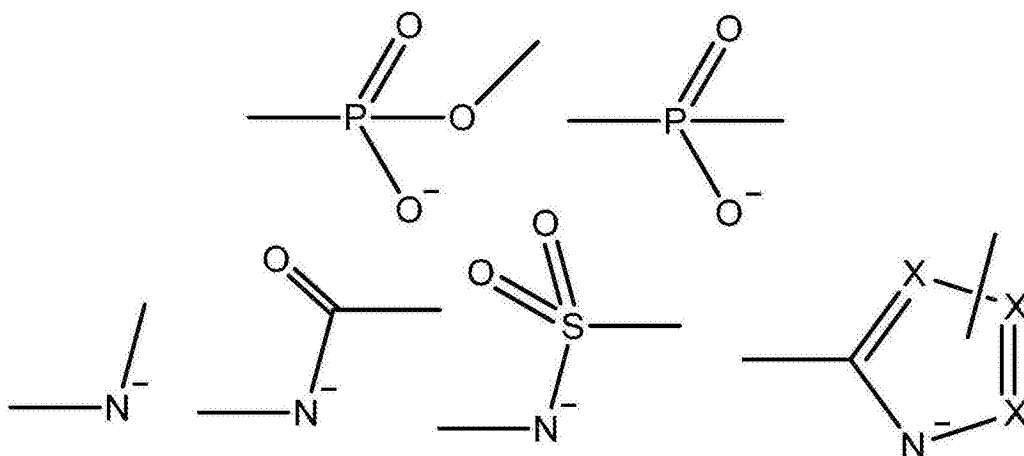
[0251] $Y^{15}-L^{18}-X^{12}-L^{19}-Y^{16}-L^{20}-Y^{17}$ (IV-8)

[0252] 通式 (IV-1) ~ 通式 (IV-8) 中, $X^2 \sim X^4$ 、 X^8 、 X^9 分别独立地表示选自所述组群 (AN) 中的至少一种。另外, X^5 、 X^7 、 $X^{10} \sim X^{12}$ 分别独立地为选自以下组群 (AN-1) 中的至少一种。组群 (AN-1) 中的 X 表示 N 或 CR, R 与所述组群 (AN) 中的 CR 中说明的 R 为相同含意。

[0253] 组群 (AN-1)

[0254] [化34]

[0255]

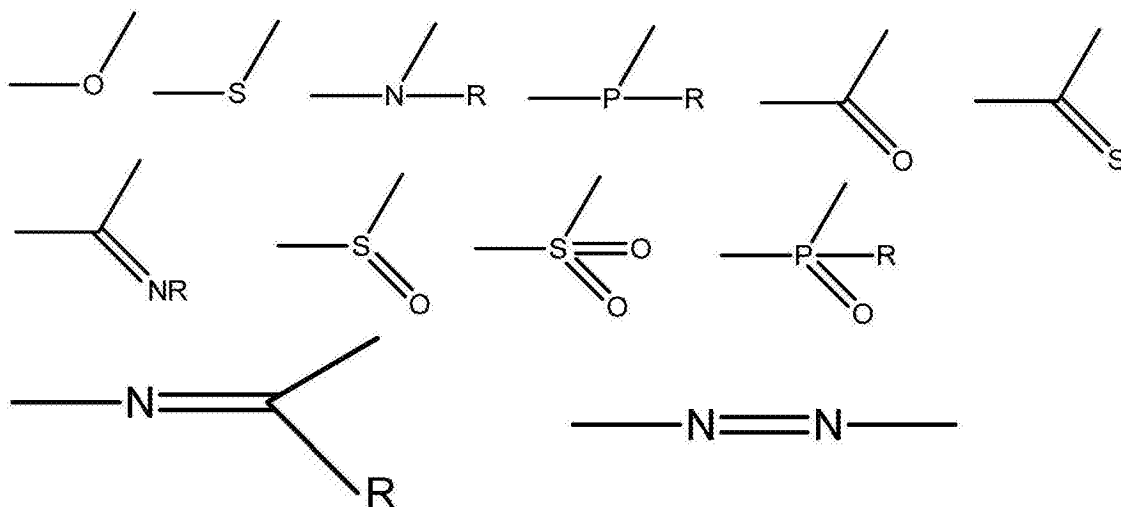


[0256] 通式 (IV-1) ~ 通式 (IV-8) 中, Y^3 、 $Y^5 \sim Y^7$ 、 $Y^{12} \sim Y^{15}$ 分别独立地表示含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环、或选自所述组群 (UE) 中的至少一种部分结构。另外, Y^2 、 Y^4 、 $Y^8 \sim Y^{11}$ 、 Y^{16} 分别独立地为含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环、或选自以下组群 (UE-1) 中的至少一种。组群 (UE-1) 中的 R 与以非共价电子对进行配位的配位原子含有于所述组群 (UE) 所表示的部分结构中的情形的 R 为相同含意。

[0257] 组群 (UE-1)

[0258] [化35]

[0259]



[0260] 通式 (IV-1) ~ 通式 (IV-8) 中, $L^2 \sim L^{20}$ 分别独立地表示单键或二价连结基。二价连结基与通式 (IV) 中的 L^1 表示二价连结基的情形为相同含意, 优选范围也相同。

[0261] 再者,为了提高可见光透射性,化合物(A2)优选为并非以下情形,即芳香族等的 π 共轭系连续而多个键结。

[0262] 化合物(A2)也优选为含有5元环或6元环的化合物,也优选为以共价电子对进行配位的配位原子构成5元环或6元环。

[0263] 还优选为化合物(A2)所具有的以非共价电子对进行配位的配位原子为氮原子。另外,还优选为化合物(A2)所具有的作为以非共价电子对进行配位的配位原子的氮原子的邻接原子为碳原子,且所述碳原子具有取代基。通过设定为此种构成,铜络合物的结构更容易歪斜,故可进一步增大色值。取代基与所述含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环可具有的取代基为相同含意,优选为碳数1~10的烷基、碳数6~12的芳基、羧基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的酰基、碳数1~12的烷硫基、卤素原子。尤其优选为烷基、芳基、羧基、卤素原子。

[0264] 化合物(A2)也优选为由式(II)或式(III)所表示。

[0265] [化36]



[0267] (式(II)中, X^2 表示含有以阴离子进行配位的配位部位的基团。 Y^2 表示氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。 A^1 及 A^5 分别独立地表示碳原子、氮原子或磷原子。 $A^2 \sim A^4$ 分别独立地表示碳原子、氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。 R^1 表示取代基。 R^{X2} 表示取代基。 n_2 表示0~3的整数。

[0268] 式(III)中, X^3 表示所述以阴离子进行配位的配位部位。 Y^3 表示氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。 A^6 及 A^9 分别独立地表示碳原子、氮原子或磷原子。 A^7 及 A^8 分别独立地表示碳原子、氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。 R^2 表示取代基。 R^{X3} 表示取代基。 n_3 表示0~2的整数)

[0269] 式(II)中, X^2 表示所述含有以阴离子进行配位的配位部位的基团,例如可仅包含所述含有以阴离子进行配位的配位部位的基团,也可使所述含有以阴离子进行配位的配位部位的基团具有取代基。含有以阴离子进行配位的配位部位的基团可具有的取代基可列举卤素原子、羧基、杂环基。作为取代基的杂环基可为单环也可为多环,另外,可为芳香族也可为非芳香族。构成杂环的杂原子的个数优选为1~3,更优选为1或2。构成杂环的杂原子优选为氮原子。

[0270] 式(II)中, Y^2 表示氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,优选为氧原子、氮原子或硫原子,更优选为氧原子或氮原子,进而优选为氮原子。

[0271] 式(II)中, A^1 及 A^5 分别独立地表示碳原子、氮原子或磷原子,优选为碳原子。

[0272] 式(II)中, $A^2 \sim A^4$ 分别独立地表示碳原子、氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。 A^2 及 A^3 优选为表示碳原子。 A^4 优选为表示碳原子或氮原子。

[0273] 式(II)中, R^1 表示取代基,在所述化合物(A2)所具有的作为以非共价电子对进行配位的配位原子的氮原子的邻接原子为碳原子的情形时,与所述碳原子所具有的取代基为

相同含意,优选范围也相同。

[0274] 式(II)中, R^{X2} 表示取代基,与所述含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环可具有的取代基为相同含意,优选范围也相同。 R^{X2} 优选为式(II)中的 $A^2 \sim A^4$ 的任一个取代基,另外, Y^2 上优选为未经取代。

[0275] 式(II)中, $n2$ 表示0~3的整数,优选为0或1,更优选为0。

[0276] 式(III)中, X^3 表示含有以阴离子进行配位的配位部位的基团,与式(II)中的 X^2 为相同含意,优选范围也相同。

[0277] 式(III)中, Y^3 表示氧原子、氮原子、硫原子或磷原子,优选为氧原子、氮原子或硫原子,更优选为氧原子或氮原子。

[0278] 式(III)中, A^6 及 A^9 分别独立地表示碳原子、氮原子或磷原子。 A^6 优选为碳原子或氮原子。 A^9 优选为碳原子。

[0279] 式(III)中, A^7 及 A^8 分别独立地表示碳原子、氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。 A^7 优选为碳原子。 A^8 优选为碳原子、氮原子或硫原子。

[0280] 式(III)中, R^2 表示取代基,与式(II)中的 R^1 为相同含意,优选范围也相同。

[0281] 式(III)中, R^{X3} 表示取代基,与式(II)中的 R^{X2} 为相同含意,优选范围也相同。

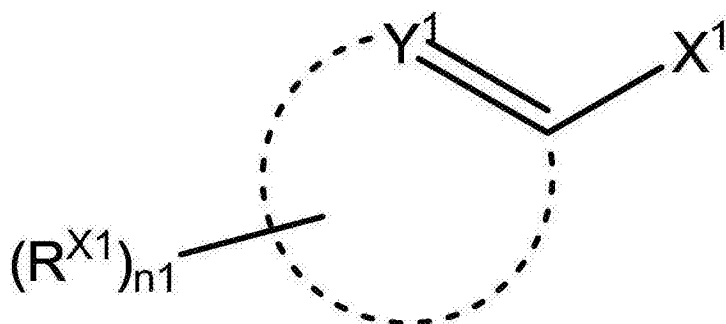
[0282] 式(III)中, $n3$ 表示0~2的整数,优选为0或1,更优选为0。

[0283] 再者,为了提高可见光透射性, R^{X3} 及 R^{X2} 优选为并非 π 共轭系连续而多个键结的取代基。

[0284] 化合物(A2)也优选为由下述式(I)所表示。通过设定为此种构成,可进一步提高耐热性。

[0285] [化37]

[0286]



式(I)

[0287] (式(I)中, X^1 表示含有以阴离子进行配位的配位部位的基团。 Y^1 表示氮原子或磷原子,与邻接的碳原子一起构成4元环~7元环。 R^{X1} 表示取代基, $n1$ 表示0~6的整数)

[0288] 式(I)中, X^1 表示含有以阴离子进行配位的配位部位的基团,与式(II)中的 X^2 为相同含意,优选范围也相同。

[0289] 式(I)中, Y^1 表示氮原子或磷原子,与邻接的碳原子一起构成4元环~7元环。尤其优选为式(I)中的 Y^1 表示氮原子,与邻接的碳原子一起构成5元环或6元环。

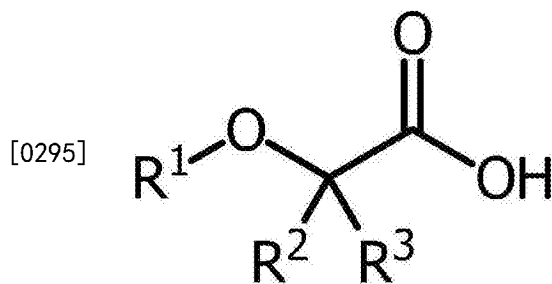
[0290] 式(I)中, R^{X1} 表示取代基,与所述以非共价电子对进行配位的配位原子含有于环中的情形时可具有的取代基为相同含意,优选范围也相同。

[0291] 式(I)中, $n1$ 表示0~6的整数,优选为0~2,更优选为0或1。

[0292] 再者,为了提高可见光透射性, R^{X1} 优选为并非 π 共轭系连续而多个键结的取代基。

[0293] 另外,化合物(A2)也优选为由式(1)所表示。

[0294] [化38]



式 (1)

[0296] (式(1)中, R¹表示烃基。R²及R³分别独立地表示氢原子、卤素原子或一价有机基。R¹与R²或R³也可相互键结而形成环)

[0297] 通过使用含有式(1)所表示的化合物的组合物,可在制成硬化膜时降低可见光范围内的透射性,另外,还可提高近红外线遮蔽性。

[0298] 式(1)中, R¹表示烃基,优选为表示烷基或芳基。

[0299] 在式(1)中的R¹表示烷基的情形时,烷基可为直链状、分支状或环状的任一种。烷基的碳数优选为1~12,更优选为1~10,进而优选为1~5。具体而言,烷基优选为甲基、乙基或丙基。在式(1)中的R¹表示烷基的情形时,也可还具有取代基。烷基可具有的取代基可列举:烷氧基、烷基羰基、酰基、烷氧基羰基、卤素原子(例如氟原子)、杂环基(例如氧杂环戊烷环、噁烷环、二氧杂环戊烷环、呋喃环、二噁烷环、吡喃环)、聚合性基(例如乙烯基、(甲基)丙烯酰基)等。具有取代基的烷基也可还具有取代基。

[0300] 在式(1)中的R¹表示芳基的情形时,芳基的碳数优选为6~18,更优选为6~12。芳基优选为苯基。在式(1)中的R¹表示芳基的情形时,也可还具有取代基。烷基可具有的取代基与式(1)中的R¹表示烷基的情形为相同含意。

[0301] 式(1)中, R²及R³分别独立地表示氢原子、卤素原子或一价有机基。

[0302] 式(1)所表示的化合物的第一形态为式(1)中R²及R³两者为氢原子的形态,第二形态为式(1)中R²及R³的至少一个表示卤素原子或一价有机基的形态,均优选。

[0303] 在式(1)中的R²及R³表示卤素原子的情形时,优选为氟原子。

[0304] 在式(1)中的R²及R³表示一价有机基的情形时,优选为烷基或芳基,更优选为烷基。烷基可为直链状、分支状或环状的任一种,优选为直链状或分支状。烷基的碳数优选为1~8,更优选为1~5。尤其烷基优选为甲基、乙基或丙基。芳基的碳数优选为6~18,更优选为6~12。芳基优选为苯基。

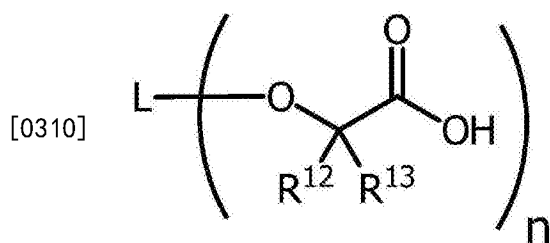
[0305] 式(1)中,也优选为R¹与R²相互键结而形成含有氧原子的5元环或6元环,且R³为氢原子。

[0306] 含有氧原子的5元环或6元环可为芳香环也可为非芳香环,优选为非芳香环。构成含有氧原子的5元环或6元环的原子优选为氧原子及碳原子。含有氧原子的5元环或6元环中的氧原子的个数优选为1~3,更优选为1或2,进而优选为1。含有氧原子的5元环或6元环中的碳原子的个数优选为1~5,更优选为4或5。含有氧原子的5元环或6元环的具体例可列举:氧杂环戊烷环、噁烷环、二氧杂环戊烷环、呋喃环、二噁烷环、吡喃环等。

[0307] 式(1)所表示的化合物也优选为由式(2)所表示。

[0308] 式(2)

[0309] [化39]



[0311] 式(2)中, R^{12} 及 R^{13} 分别独立地表示氢原子、卤素原子或一价有机基。 L 表示 n 价烃基、或包含烃基与 $-\text{O}-$ 的组合的 n 价基团。 n 表示2~6的整数)

[0312] 式(2)中, R^{12} 及 R^{13} 与式(1)中的 R^2 及 R^3 为相同含意, 优选为均表示氢原子。

[0313] 式(2)中, L 表示 n 价烃基、或包含烃基与 $-\text{O}-$ 的组合的 n 价基团。烃基可为直链状、分支状或环状的任一种。烃基为直链状的情形的碳数优选为2~12, 更优选为2~5。烃基为分支状的情形的碳数优选为3~12, 更优选为6~10。烃基为环状的情形的碳数优选为3~12, 更优选为6~12, 进而优选为6。在烃基为环状的情形时, 可为芳香环也可为非芳香环, 优选为非芳香环。

[0314] 式(2)中, n 表示2~6的整数, 优选为2~4的整数, 更优选为2或3, 进而优选为2。

[0315] 式(1)所表示的化合物的羧基当量优选为1~3, 更优选为1~2。

[0316] 化合物(A2)的具体例可列举以下化合物及以下化合物的盐(例如钠等金属盐(碱金属盐)), 但不限于于这些化合物。

[0317] [化40]

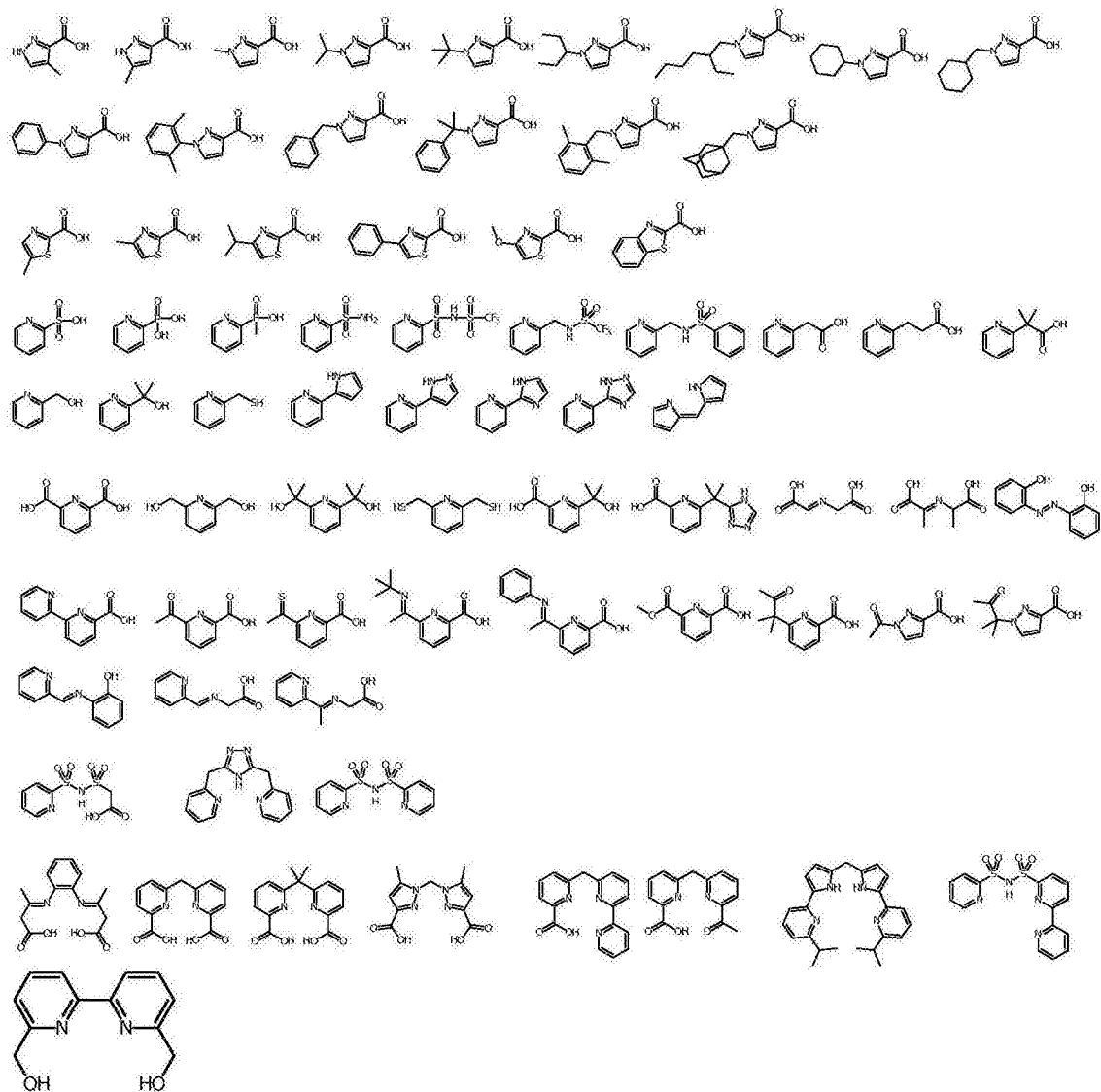
The image displays a large collection of chemical structures, all of which are carboxylic acid derivatives. These structures are organized into a grid-like pattern, showing a wide variety of chemical environments and functional groups. The molecules include:

- Amino acids (e.g., glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, proline, and various substituted prolines).
- Organic acids (e.g., acetic acid, propionic acid, butyric acid, and various branched and cyclic acids).
- Benzoic acid derivatives (e.g., substituted benzoic acids with various functional groups like nitro, amino, hydroxyl, and halogens).
- Pyridine and quinoline derivatives (e.g., pyridine-2-carboxylic acid, pyridine-3-carboxylic acid, and various substituted pyridines and quinolines).
- Indole and furan derivatives (e.g., indole-2-carboxylic acid, indole-3-carboxylic acid, and various substituted indoles and furans).
- Thiazole and selenazole derivatives (e.g., thiazole-2-carboxylic acid, thiazole-4-carboxylic acid, and various substituted thiazoles and selenazoles).
- Imidazole and triazole derivatives (e.g., imidazole-2-carboxylic acid, imidazole-4-carboxylic acid, and various substituted imidazoles and triazoles).
- Phosphonic acid derivatives (e.g., phosphonic acid, phosphonic acid derivatives, and various substituted phosphonic acids).
- Other specialized derivatives (e.g., selenoamino acids, telluroamino acids, and various other specialized functional groups).

The structures are presented in a clear, black-and-white format, allowing for easy identification and comparison of the different chemical environments.

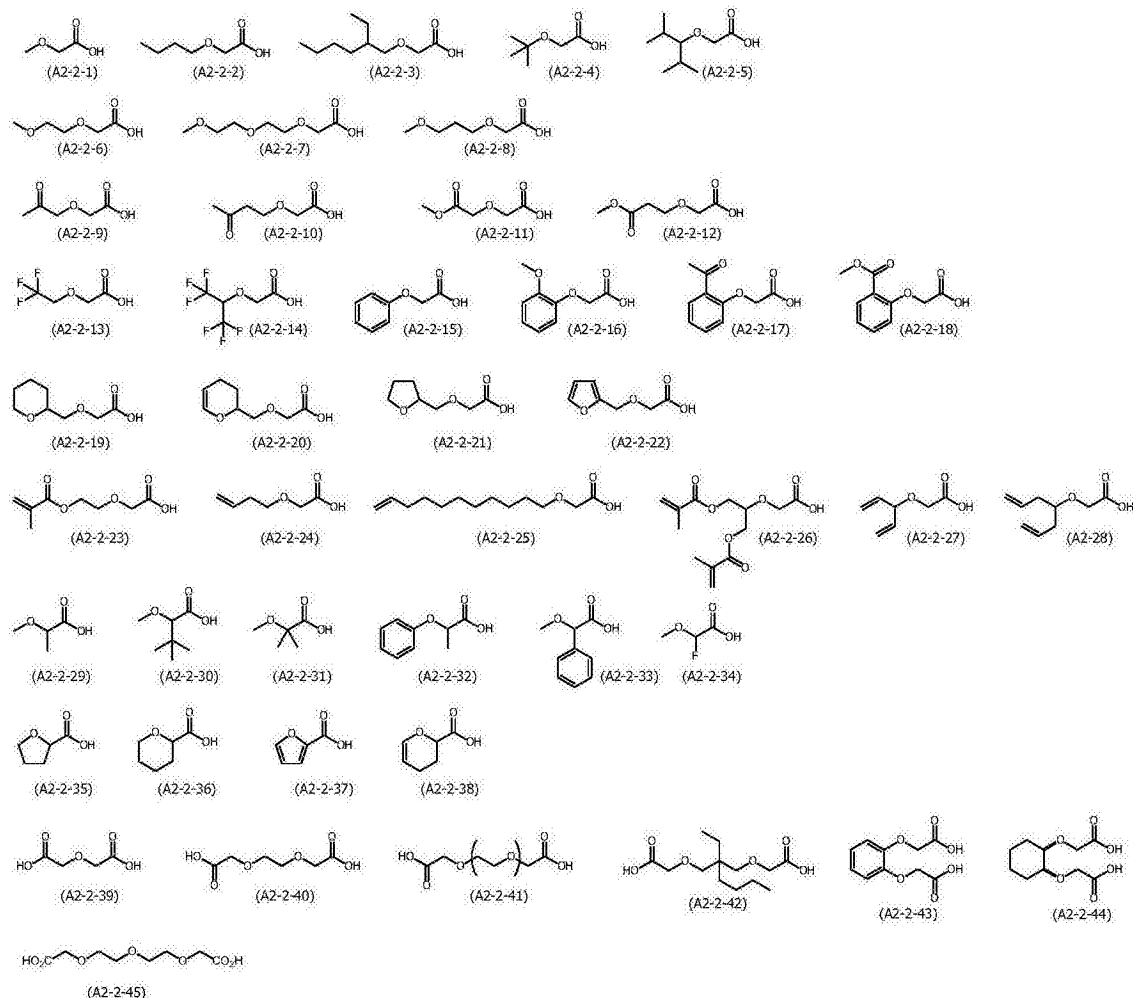
33

[0320]



[0321] [化42]

[0322]



[0323] <<化合物(A2)的盐>>

[0324] 本发明中所用的化合物(A2)的盐、即单阴离子性配位部位的盐例如优选为金属盐,具体可列举钠盐、钾盐、镁盐、钙盐等。

[0325] <<化合物(A3)>>

[0326] 化合物(A)的优选的第三实施形态为具有2个以上的以非共价电子对进行配位的配位原子的化合物(A3)。化合物(A3)只要在一分子内具有2个以上的以非共价电子对进行配位的配位原子即可,也可具有3个以上,优选为具有2个~4个,更优选为具有2个或3个。

[0327] 化合物(A3)可在分子内具有以阴离子进行配位的配位部位,也可不具有以阴离子进行配位的配位部位。此处,所谓以阴离子进行配位的配位部位,是指含有可配位于铜成分中的铜原子上的阴离子的,例如可列举含有氧阴离子、氮阴离子或硫阴离子的。

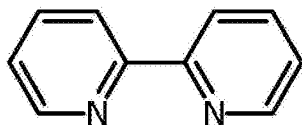
[0328] 在化合物(A3)中,将以非共价电子对进行配位的配位原子彼此连结的原子数优选为1~6,更优选为1~3。通过设定为此种构成,铜络合物的结构更容易歪斜,故可进一步增大色值。

[0329] 将以非共价电子对进行配位的配位原子彼此连结的原子可为一种或两种以上。将以非共价电子对进行配位的配位原子彼此连结的原子优选为碳原子。

[0330] 在以下的例示化合物中,以非共价电子对进行配位的配位原子为氮原子,将以非共价电子对进行配位的配位原子彼此连结的原子为碳原子,将氮原子连结的碳原子数为2。

[0331] [化43]

[0332]



[0333] 化合物 (A3) 可具有的不饱和键的个数优选为9以下,更优选为1~9。

[0334] 化合物 (A3) 的分子量优选为50~1000,更优选为50~600。

[0335] 在化合物 (A3) 中,以非共价电子对进行配位的配位原子与所述化合物 (A2) 中说明的为相同含意,优选范围也相同。

[0336] 化合物 (A3) 也优选为由下述通式 (V) 所表示。

[0337] $Y^1-L^1-Y^2$ 通式 (V)

[0338] (通式 (V) 中, Y^1 及 Y^2 分别独立地表示含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环、或组群 (UE) 所表示的部分结构。 L^1 表示单键或二价连结基)

[0339] 通式 (V) 中, Y^1 及 Y^2 与所述含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环、或所述含有以非共价电子对进行配位的配位原子的部分结构为相同含意,优选范围也相同。

[0340] 通式 (V) 中,在 L^1 表示二价连结基的情形时,优选为碳数1~12的亚烷基、碳数6~12的亚芳基、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 或包含这些的组合的基团,更优选为碳数1~3的亚烷基、亚苯基或 $-SO_2-$ 。

[0341] 化合物 (A3) 的更详细的例子也可列举下述通式 (V-1) 或通式 (V-2) 所表示的化合物。

[0342] $Y^3-L^2-Y^4-L^3-Y^5$ (V-1)

[0343] $Y^6-L^6-Y^7-L^7-Y^8-L^8-Y^9$ (V-2)

[0344] 通式 (V-1) 及通式 (V-2) 中, Y^3 、 Y^5 、 Y^6 及 Y^9 分别独立地表示含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环、或组群 (UE) 所表示的部分结构。

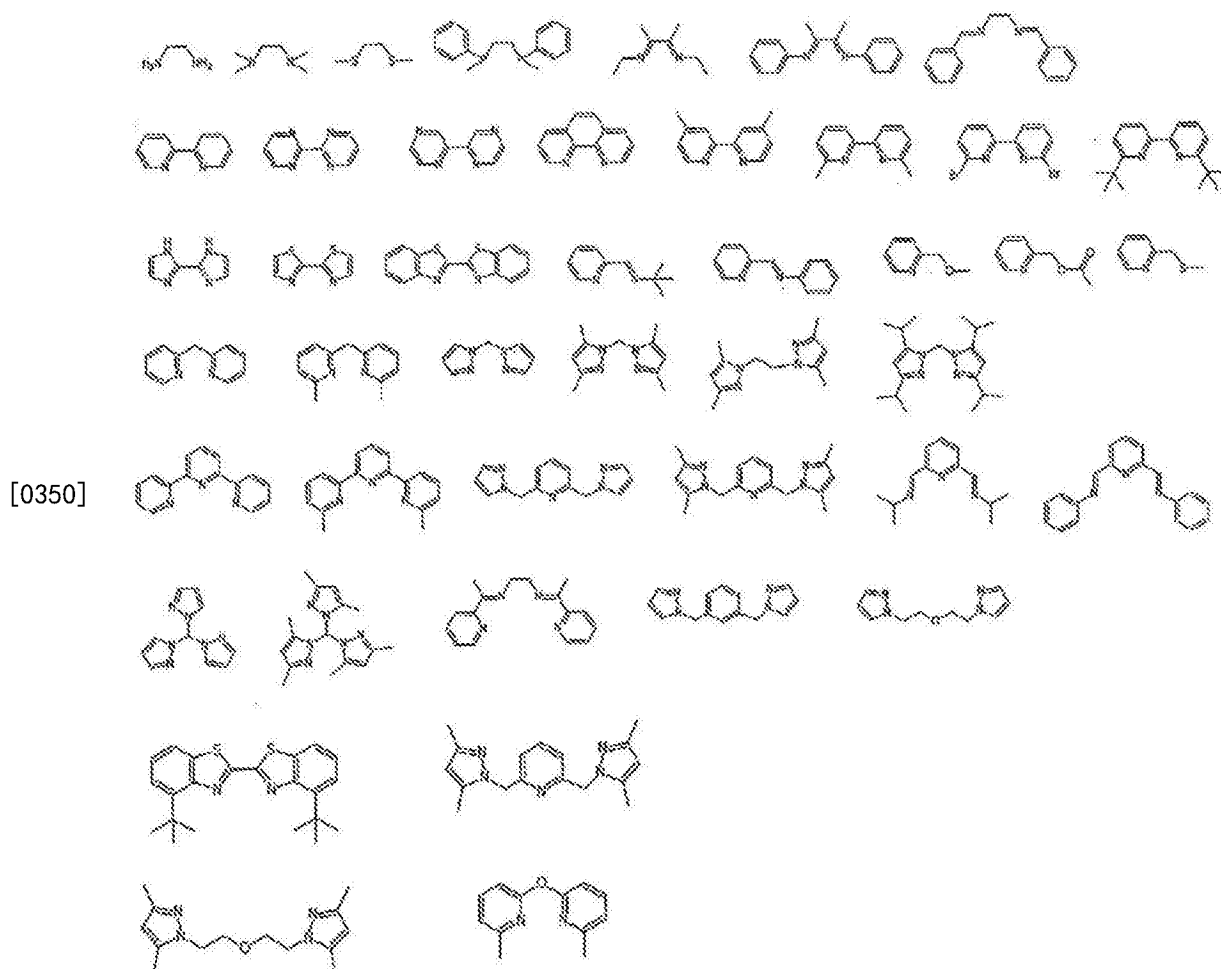
[0345] 另外, Y^4 、 Y^7 、 Y^8 分别独立地为含有以非共价电子对进行配位的配位原子的环、或选自所述化合物 (A2) 的组群 (UE-1) 中的至少一种。

[0346] 通式 (V-1) 及通式 (V-2) 中, L^2 ~ L^8 分别独立地表示单键或二价连结基。二价连结基与通式 (V) 中的 L^1 表示二价连结基的情形为相同含意,优选范围也相同。

[0347] 化合物 (A3) 也优选为含有5元环或6元环的化合物,与所述化合物 (A2) 为相同含意,优选范围也相同。

[0348] 化合物 (A3) 的具体例可列举以下化合物,但不限于这些化合物。

[0349] [化44]



[0351] <<铜成分>>

[0352] 本发明中所用的铜络合物中的铜成分可使用铜或含有铜的化合物。含有铜的化合物例如可使用氧化铜或铜盐。铜盐优选为一价铜或二价铜，更优选为二价铜。铜盐更优选为乙酸铜、氯化铜、甲酸铜、氢氧化铜、硬脂酸铜、苯甲酸铜、乙基乙酰乙酸铜、焦磷酸铜、环烷酸铜、柠檬酸铜、硝酸铜、硫酸铜、碳酸铜、氯酸铜、(甲基)丙烯酸铜、过氯酸铜、次磷酸铜、二苯基次磷酸铜、甲磺酸铜。尤其用于所述化合物(A1)及化合物(A2)的铜盐优选为乙酸铜、氯化铜、硫酸铜、氢氧化铜、苯甲酸铜、(甲基)丙烯酸铜。用于所述化合物(A3)的铜盐优选为乙酸铜、氯化铜、次磷酸铜、二苯基次磷酸铜、甲磺酸铜，更优选为乙酸铜、次磷酸铜、二苯基次磷酸铜、甲磺酸铜。

[0353] <<化合物(A)与铜成分的反应>>

[0354] 关于使铜成分与所述化合物(A)或具有其盐的化合物反应时的反应比率，以摩尔比率计优选为设定为1:0.5~1:8，更优选为设定为1:0.5~1:4。

[0355] 另外，使铜成分与所述化合物A或具有其盐的化合物反应时的反应条件例如优选为设定为在20℃~50℃下反应0.5小时以上。

[0356] 关于使用两种以上的本发明中所用的化合物(A)的情形的摩尔比，例如在使用两种本发明中所用的化合物(A) (本发明的化合物(A10)及本发明的化合物(A11))的情形时，摩尔比率((A10)/(A11))优选为1/9~9/1，更优选为1/5~5/1，进而优选为1/2~2/1，尤其优选为1/1。

[0357] 关于使铜成分与所述化合物A或具有其盐的化合物反应时的反应比率,以摩尔比率计优选为设定为1:0.5~1:8,更优选为设定为1:0.5~1:4。

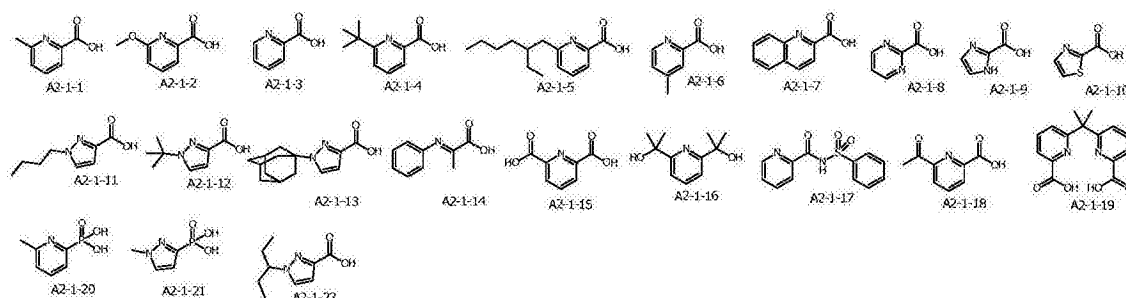
[0358] 另外,使铜成分与所述化合物A或具有其盐的化合物反应时的反应条件例如优选为设定为在20℃~50℃下反应0.5小时以上。

[0359] 本发明中所用的铜络合物的具体例可列举:使用本发明中所用的化合物(A)的例示化合物(A-1)~例示化合物(A-191)或其盐的任一种以上的铜络合物。例如可列举下述铜络合物的例示化合物(Cu-1)~例示化合物(Cu-444)。本发明的组合物中所含的铜络合物不限于下述例示化合物。下述表中的(A-6)等与本发明中所用的化合物(A1)的例示化合物(A-1)~例示化合物(A-106)相对应。例如,铜络合物Cu-1表示使本发明中所用的化合物(A-1)与铜成分反应所得的铜络合物。另外,铜络合物Cu-25表示使本发明中所用的化合物(A-82)及化合物(A-83)与铜成分反应所得的铜络合物。

[0360] 另外,本发明中所用的铜络合物的具体例也可列举下述铜络合物Cu-445~铜络合物Cu-452、铜络合物Cu1-1~铜络合物Cu1-52、铜络合物Cu2-1~铜络合物Cu2-49。下述表中,化合物A2-1-1~化合物A2-1-22表示以下的化合物A2-1-1~化合物A2-1-22。另外,下述表中,化合物A2-2-1~化合物A2-2-44表示所述化合物A2-2-1~化合物A2-2-44。

[0361] [化45]

[0362]



[0363] [表1]

[0364]

铜络合物	配体 (1)	配体 (2)	铜络合物	配体 (1)	配体 (2)
Cu-1	A-1	—	Cu-41	A-19	—
Cu-2	A-7	—	Cu-42	A-20	—
Cu-3	A-12	—	Cu-43	A-21	—
Cu-4	A-24	—	Cu-44	A-22	—
Cu-5	A-25	—	Cu-45	A-23	—
Cu-6	A-31	—	Cu-46	A-26	—
Cu-7	A-50	—	Cu-47	A-27	—
Cu-8	A-52	—	Cu-48	A-28	—
Cu-9	A-65	—	Cu-49	A-29	—
Cu-10	A-73	—	Cu-50	A-30	—
Cu-11	A-77	—	Cu-51	A-32	—
Cu-12	A-82	—	Cu-52	A-33	—
Cu-13	A-83	—	Cu-53	A-34	—

Cu-14	A-88	-	Cu-54	A-35	-
Cu-15	A-92	-	Cu-55	A-36	-
Cu-16	A-96	-	Cu-56	A-37	-
Cu-17	A-109	-	Cu-57	A-38	-
Cu-18	A-112	-	Cu-58	A-39	-
Cu-19	A-126	-	Cu-59	A-40	-
Cu-20	A-132	-	Cu-60	A-41	-
Cu-21	A-135	-	Cu-61	A-42	-
Cu-22	A-138	-	Cu-62	A-43	-
Cu-23	A-142	-	Cu-63	A-44	-
Cu-24	A-146	-	Cu-64	A-45	-
Cu-25	A-82	A-83	Cu-65	A-46	-
Cu-26	A-2	-	Cu-66	A-47	-
Cu-27	A-3	-	Cu-67	A-48	-
Cu-28	A-4	-	Cu-68	A-49	-
Cu-29	A-5	-	Cu-69	A-51	-
Cu-30	A-6	-	Cu-70	A-53	-
Cu-31	A-8	-	Cu-71	A-54	-
Cu-32	A-9	-	Cu-72	A-55	-
Cu-33	A-10	-	Cu-73	A-56	-
Cu-34	A-11	-	Cu-74	A-57	-
Cu-35	A-13	-	Cu-75	A-58	-
Cu-36	A-14	-	Cu-76	A-59	-
Cu-37	A-15	-	Cu-77	A-60	-
Cu-38	A-16	-	Cu-78	A-61	-
Cu-39	A-17	-	Cu-79	A-62	-
Cu-40	A-18	-	Cu-80	A-63	-

[0365] [表2]

[0366]

铜络合物	配体 (1)	配体 (2)	铜络合物	配体 (1)	配体 (2)
Cu-81	A-64	-	Cu-121	A-114	-
Cu-82	A-66	-	Cu-122	A-115	-
Cu-83	A-67	-	Cu-123	A-116	-
Cu-84	A-68	-	Cu-124	A-117	-
Cu-85	A-69	-	Cu-125	A-118	-
Cu-86	A-70	-	Cu-126	A-119	-
Cu-87	A-71	-	Cu-127	A-120	-
Cu-88	A-72	-	Cu-128	A-121	-
Cu-89	A-74	-	Cu-129	A-122	-

Cu-90	A-75	—	Cu-130	A-123	—
Cu-91	A-76	—	Cu-131	A-124	—
Cu-92	A-78	—	Cu-132	A-125	—
Cu-93	A-79	—	Cu-133	A-127	—
Cu-94	A-80	—	Cu-134	A-128	—
Cu-95	A-81	—	Cu-135	A-129	—
Cu-96	A-84	—	Cu-136	A-130	—
Cu-97	A-85	—	Cu-137	A-131	—
Cu-98	A-86	—	Cu-138	A-133	—
Cu-99	A-87	—	Cu-139	A-134	—
Cu-100	A-89	—	Cu-140	A-136	—
Cu-101	A-90	—	Cu-141	A-137	—
Cu-102	A-91	—	Cu-142	A-139	—
Cu-103	A-93	—	Cu-143	A-140	—
Cu-104	A-94	—	Cu-144	A-141	—
Cu-105	A-95	—	Cu-145	A-143	—
Cu-106	A-97	—	Cu-146	A-144	—
Cu-107	A-98	—	Cu-147	A-145	—
Cu-108	A-99	—	Cu-148	A-147	—
Cu-109	A-100	—	Cu-149	A-148	—
Cu-110	A-101	—	Cu-150	A-149	—
Cu-111	A-102	—	Cu-151	A-150	—
Cu-112	A-103	—	Cu-152	A-151	—
Cu-113	A-104	—	Cu-153	A-152	—
Cu-114	A-105	—	Cu-154	A-153	—
Cu-115	A-106	—	Cu-155	A-154	—
Cu-116	A-107	—	Cu-156	A-155	—
Cu-117	A-108	—	Cu-157	A-156	—
Cu-118	A-110	—	Cu-158	A-157	—
Cu-119	A-111	—	Cu-159	A-158	—
Cu-120	A-113	—	Cu-160	A-159	—

[0367] [表3]

[0368]

铜络合物	配体 (1)	配体 (2)	铜络合物	配体 (1)	配体 (2)
Cu-161	A-160	—	Cu-201	A-7	A-77
Cu-162	A-161	—	Cu-202	A-7	A-82
Cu-163	A-162	—	Cu-203	A-7	A-83
Cu-164	A-163	—	Cu-204	A-7	A-88
Cu-165	A-164	—	Cu-205	A-7	A-92

Cu-166	A-165	-	Cu-206	A-7	A-96
Cu-167	A-166	-	Cu-207	A-7	A-109
Cu-168	A-167	-	Cu-208	A-7	A-112
Cu-169	A-168	-	Cu-209	A-7	A-126
Cu-170	A-1	A-7	Cu-210	A-7	A-132
Cu-171	A-1	A-12	Cu-211	A-7	A-135
Cu-172	A-1	A-24	Cu-212	A-7	A-138
Cu-173	A-1	A-25	Cu-213	A-7	A-142
Cu-174	A-1	A-31	Cu-214	A-7	A-146
Cu-175	A-1	A-50	Cu-215	A-12	A-24
Cu-176	A-1	A-52	Cu-216	A-12	A-25
Cu-177	A-1	A-65	Cu-217	A-12	A-31
Cu-178	A-1	A-73	Cu-218	A-12	A-50
Cu-179	A-1	A-77	Cu-219	A-12	A-52
Cu-180	A-1	A-82	Cu-220	A-12	A-65
Cu-181	A-1	A-83	Cu-221	A-12	A-73
Cu-182	A-1	A-88	Cu-222	A-12	A-77
Cu-183	A-1	A-92	Cu-223	A-12	A-82
Cu-184	A-1	A-96	Cu-224	A-12	A-83
Cu-185	A-1	A-109	Cu-225	A-12	A-88
Cu-186	A-1	A-112	Cu-226	A-12	A-92
Cu-187	A-1	A-126	Cu-227	A-12	A-96
Cu-188	A-1	A-132	Cu-228	A-12	A-109
Cu-189	A-1	A-135	Cu-229	A-12	A-112
Cu-190	A-1	A-138	Cu-230	A-12	A-126
Cu-191	A-1	A-142	Cu-231	A-12	A-132
Cu-192	A-1	A-146	Cu-232	A-12	A-135
Cu-193	A-7	A-12	Cu-233	A-12	A-138
Cu-194	A-7	A-24	Cu-234	A-12	A-142
Cu-195	A-7	A-25	Cu-235	A-12	A-146
Cu-196	A-7	A-31	Cu-236	A-24	A-25
Cu-197	A-7	A-50	Cu-237	A-24	A-31
Cu-198	A-7	A-52	Cu-238	A-24	A-50
Cu-199	A-7	A-65	Cu-239	A-24	A-52
Cu-200	A-7	A-73	Cu-240	A-24	A-65

[0369] [表4]

[0370]

铜络合物	配体 (1)	配体 (2)	铜络合物	配体 (1)	配体 (2)
Cu-241	A-24	A-73	Cu-281	A-31	A-83

Cu-242	A-24	A-77	Cu-282	A-31	A-88
Cu-243	A-24	A-82	Cu-283	A-31	A-92
Cu-244	A-24	A-83	Cu-284	A-31	A-96
Cu-245	A-24	A-88	Cu-285	A-31	A-109
Cu-246	A-24	A-92	Cu-286	A-31	A-112
Cu-247	A-24	A-96	Cu-287	A-31	A-126
Cu-248	A-24	A-109	Cu-288	A-31	A-132
Cu-249	A-24	A-112	Cu-289	A-31	A-135
Cu-250	A-24	A-126	Cu-290	A-31	A-138
Cu-251	A-24	A-132	Cu-291	A-31	A-142
Cu-252	A-24	A-135	Cu-292	A-31	A-146
Cu-253	A-24	A-138	Cu-293	A-50	A-52
Cu-254	A-24	A-142	Cu-294	A-50	A-65
Cu-255	A-24	A-146	Cu-295	A-50	A-73
Cu-256	A-25	A-31	Cu-296	A-50	A-77
Cu-257	A-25	A-50	Cu-297	A-50	A-82
Cu-258	A-25	A-52	Cu-298	A-50	A-83
Cu-259	A-25	A-65	Cu-299	A-50	A-88
Cu-260	A-25	A-73	Cu-300	A-50	A-92
Cu-261	A-25	A-77	Cu-301	A-50	A-96
Cu-262	A-25	A-82	Cu-302	A-50	A-109
Cu-263	A-25	A-83	Cu-303	A-50	A-112
Cu-264	A-25	A-88	Cu-304	A-50	A-126
Cu-265	A-25	A-92	Cu-305	A-50	A-132
Cu-266	A-25	A-96	Cu-306	A-50	A-135
Cu-267	A-25	A-109	Cu-307	A-50	A-138
Cu-268	A-25	A-112	Cu-308	A-50	A-142
Cu-269	A-25	A-126	Cu-309	A-50	A-146
Cu-270	A-25	A-132	Cu-310	A-52	A-65
Cu-271	A-25	A-135	Cu-311	A-52	A-73
Cu-272	A-25	A-138	Cu-312	A-52	A-77
Cu-273	A-25	A-142	Cu-313	A-52	A-82
Cu-274	A-25	A-146	Cu-314	A-52	A-83
Cu-275	A-31	A-50	Cu-315	A-52	A-88
Cu-276	A-31	A-52	Cu-316	A-52	A-92
Cu-277	A-31	A-65	Cu-317	A-52	A-96
Cu-278	A-31	A-73	Cu-318	A-52	A-109
Cu-279	A-31	A-77	Cu-319	A-52	A-112
Cu-280	A-31	A-82	Cu-320	A-52	A-126

[0371] [表5]

[0372]

铜络合物	配体 (1)	配体 (2)	铜络合物	配体 (1)	配体 (2)
Cu-321	A-52	A-1 32	Cu-361	A-77	A-112
Cu-322	A-52	A-135	Cu-362	A-77	A-126
Cu-323	A-52	A-1 38	Cu-363	A-77	A-132
Cu-324	A-52	A-142	Cu-364	A-77	A-135
Cu-325	A-52	A-146	Cu-365	A-77	A-138
Cu-326	A-65	A-73	Cu-366	A-77	A-142
Cu-327	A-65	A-77	Cu-367	A-77	A-146
Cu-328	A-65	A-82	Cu-368	A-82	A-88
Cu-329	A-65	A-83	Cu-369	A-82	A-92
Cu-330	A-65	A-88	Cu-370	A-82	A-96
Cu-331	A-65	A-92	Cu-371	A-82	A-109
Cu-332	A-65	A-96	Cu-372	A-82	A-1 1 2
Cu-333	A-65	A-109	Cu-373	A-82	A-126
Cu-334	A-65	A-1 1 2	Cu-374	A-82	A-1 32
Cu-335	A-65	A-126	Cu-375	A-82	A-135
Cu-336	A-65	A-132	Cu-376	A-82	A-1 38
Cu-337	A-65	A-1 35	Cu-377	A-82	A-142
Cu-338	A-65	A-1 38	Cu-378	A-82	A-146
Cu-339	A-65	A-142	Cu-379	A-83	A-88
Cu-340	A-65	A-146	Cu-380	A-83	A-92
Cu-341	A-73	A-77	Cu-381	A-83	A-96
Cu-342	A-73	A-82	Cu-382	A-83	A-109
Cu-343	A-73	A-83	Cu-383	A-83	A-112
Cu-344	A-73	A-88	Cu-384	A-83	A-126
Cu-345	A-73	A-92	Cu-385	A-83	A-182
Cu-346	A-73	A-96	Cu-386	A-83	A-135
Cu-347	A-73	A-109	Cu-387	A-83	A-138
Cu-348	A-73	A-1 1 2	Cu-388	A-83	A-142
Cu-349	A-73	A-126	Cu-389	A-83	A-146
Cu-350	A-73	A-132	Cu-390	A-88	A-92
Cu-351	A-73	A-1 35	Cu-391	A-88	A-96
Cu-352	A-73	A-1 38	Cu-392	A-88	A-109
Cu-353	A-73	A-142	Cu-393	A-88	A-112
Cu-354	A-73	A-146	Cu-394	A-88	A-126
Cu-355	A-77	A-82	Cu-395	A-88	A-132
Cu-356	A-77	A-83	Cu-396	A-88	A-135

Cu-357	A-77	A-88	Cu-397	A-88	A-138
Cu-358	A-77	A-92	Cu-398	A-88	A-142
Cu-359	A-77	A-96	Cu-399	A-88	A-146
Cu-360	A-77	A-109	Cu-400	A-92	A-96

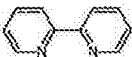
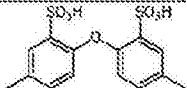
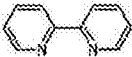
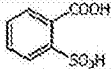
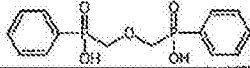
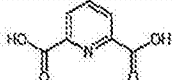
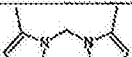
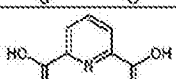
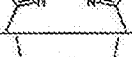
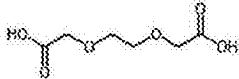
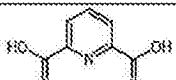
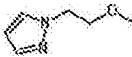
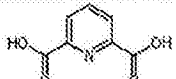
[0373] [表6]

[0374]

铜络合物	配体 (1)	配体 (2)	铜络合物	配体 (1)	配体 (2)
Cu-401	A-92	A-109	Cu-423	A-109	A-146
Cu-402	A-92	A-112	Cu-424	A-112	A-126
Cu-403	A-92	A-126	Cu-425	A-112	A-132
Cu-404	A-92	A-132	Cu-426	A-112	A-135
Cu-405	A-92	A-135	Cu-427	A-112	A-138
Cu-406	A-92	A-138	Cu-428	A-112	A-142
Cu-407	A-92	A-142	Cu-429	A-112	A-146
Cu-408	A-92	A-146	Cu-430	A-126	A-132
Cu-409	A-96	A-109	Cu-431	A-126	A-135
Cu-410	A-96	A-112	Cu-432	A-126	A-138
Cu-411	A-96	A-126	Cu-433	A-126	A-142
Cu-412	A-96	A-132	Cu-434	A-126	A-146
Cu-413	A-96	A-135	Cu-435	A-132	A-135
Cu-414	A-96	A-138	Cu-436	A-132	A-138
Cu-415	A-96	A-142	Cu-437	A-132	A-142
Cu-416	A-96	A-146	Cu-438	A-132	A-146
Cu-417	A-109	A-112	Cu-439	A-135	A-138
Cu-418	A-109	A-126	Cu-440	A-135	A-142
Cu-419	A-109	A-132	Cu-441	A-135	A-146
Cu-420	A-109	A-135	Cu-442	A-138	A-142
Cu-421	A-109	A-138	Cu-443	A-138	A-146
Cu-422	A-109	A-142	Cu-444	A-142	A-146

[0375] [表7]

[0376]

铜络合物	配体 (1)	配体 (2)
Cu-445		
Cu-446		
Cu-447		
Cu-448		
Cu-449		
Cu-450		
Cu-451		
Cu-452		

[0377]

[表8]

[0378]

铜络合物	化合物 (A2)					铜成分	化合物 (A2): 铜的比
	化合物 (A2) ①	化合物 (A2) ②	化合物 (A2) ③	化合物 (A2) ④	①: ②: ③: ④		
Cu1-1	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-2	A2-1-2	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-3	A2-1-3	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-4	A2-1-4	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-5	A2-1-5	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-6	A2-1-6	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-7	A2-1-7	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-8	A2-1-8	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-9	A2-1-9	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-10	A2-1-10	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-11	A2-1-11	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-12	A2-1-12	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-13	A2-1-13	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-14	A2-1-14	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-15	A2-1-15	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-16	A2-1-16	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-17	A2-1-17	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-18	A2-1-18	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-19	A2-1-19	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-20	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	1: 2
Cu1-21	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	1: 1
Cu1-22	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	3: 1
Cu1-23	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	3: 2
Cu1-24	A2-1-1	A2-1-2	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-25	A2-1-1	A2-1-2	-	-	1: 2: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-26	A2-1-1	A2-1-2	-	-	2: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-27	A2-1-1	A2-1-2	A2-1-10	-	1: 1: 1: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-28	A2-1-1	A2-1-2	A2-1-10	A2-1-18	1: 1: 1: 1	硫酸铜	2: 1
Cu1-29	A2-1-1	A2-1-2	A2-1-10	A2-1-18	1: 1: 1: 3	硫酸铜	2: 1
Cu1-30	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	乙酸铜	2: 1
Cu1-31	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu1-32	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	氯化铜	2: 1
Cu1-33	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	硝酸铜	2: 1

[0379]

Cu1-34	A2-1-20	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-35	A2-1-21	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-36	A2-1-1	A2-1-5	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-37	A2-1-1	A2-1-11	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-38	A2-1-1	A2-1-12	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-39	A2-1-1	A2-1-13	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-40	A2-1-1	A2-1-15	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-41	A2-1-1	A2-1-18	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-42	A2-1-1	A2-1-20	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-43	A2-1-1	A2-1-21	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-44	A2-1-3	A2-1-5	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-45	A2-1-5	A2-1-11	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-46	A2-1-5	A2-1-12	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-47	A2-1-5	A2-1-13	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-48	A2-1-11	A2-1-12	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-49	A2-1-12	A2-1-13	-	-	1: 1: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-50	A2-1-1	A2-1-5	A2-1-13	-	1: 1: 1: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-51	A2-1-11	A2-1-12	A2-1-13	-	1: 1: 1: 0	硫酸铜	2: 1
Cu1-52	A2-1-1	A2-1-5	A2-1-12	A2-1-13	1: 1: 1: 1	硫酸铜	2: 1
Cu1-53	A2-1-22	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1

[0380] [表9]

[0381]

铜络合物	化合物 (A2)					铜成分	化合物 (A2): 铜的比
	化合物 (A2) ①	化合物 (A2) ②	化合物 (A2) ③	化合物 (A2) ④	①: ②: ③: ④		
Cu2-1	A2-2-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-2	A2-2-3	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-3	A2-2-4	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-4	A2-2-7	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-5	A2-2-10	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-6	A2-2-12	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-7	A2-2-13	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-8	A2-2-18	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-9	A2-2-19	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-10	A2-2-21	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-11	A2-2-22	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-12	A2-2-23	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1

[0382]

Cu2-13	A2-2-24	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-14	A2-2-28	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-15	A2-2-29	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-16	A2-2-31	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-17	A2-2-33	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-18	A2-2-34	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-19	A2-2-35	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-20	A2-2-36	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-21	A2-2-37	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-22	A2-2-40	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-23	A2-2-41	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-24	A2-2-42	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-25	A2-2-44	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-26	A2-2-3	-	-	-	1: 0: 0: 0	乙酸铜	2: 1
Cu2-27	A2-2-3 的钠盐	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	2: 1
Cu2-28	A2-2-40	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	1: 1
Cu2-29	A2-2-41	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	1: 1
Cu2-30	A2-2-42	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	1: 1
Cu2-31	A2-2-44	-	-	-	1: 0: 0: 0	氢氧化铜	1: 1
Cu2-32	A2-2-1	A2-2-3	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-33	A2-2-1	A2-2-4	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-34	A2-2-1	A2-2-7	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-35	A2-2-1	A2-2-19	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-36	A2-2-1	A2-2-29	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-37	A2-2-1	A2-2-30	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-38	A2-2-1	A2-2-32	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-39	A2-2-1	A2-2-33	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-40	A2-2-1	A2-2-35	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-41	A2-2-1	A2-2-36	-	-	1: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-42	A2-2-1	A2-2-39	-	-	2: 1: 0: 0	氢氧化铜	3: 2
Cu2-43	A2-2-1	A2-2-42	-	-	2: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-44	A2-2-1	A2-2-44	-	-	2: 1: 0: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-45	A2-2-1	A2-2-3	A2-2-36	-	1: 1: 1: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-46	A2-2-1	A2-2-7	A2-2-36	-	1: 1: 1: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-47	A2-2-1	A2-2-33	A2-2-36	-	1: 1: 1: 0	氢氧化铜	2: 1
Cu2-48	A2-2-1	A2-2-3	A2-2-7	A2-2-36	1: 1: 1: 1	氢氧化铜	2: 1
Cu2-49	A2-2-1	A2-2-7	A2-2-33	A2-2-36	1: 1: 1: 1	氢氧化铜	2: 1

[0383] <<铜络合物的特性>>

[0384] 本发明中所用的铜络合物优选为在近红外线波长范围700nm~2500nm内具有最大吸收波长($\lambda_{\max}$),更优选为在720nm~890nm内具有最大吸收波长,进而优选为在730nm~880nm内具有最大吸收波长。最大吸收波长例如可使用卡里(Cary)5000紫外-可见-近红外(Ultraviolet-visible-near infrared,UV-Vis-NIR)(分光光度计,安捷伦科技(Agilent Technologies)股份有限公司制造)来测定。

[0385] 通过使用如以上那样的本发明中所用的铜络合物,可提供一种在制成硬化膜时近红外线遮蔽性高的近红外线吸收性组合物。另外,通过使用本发明中所用的铜络合物,可提供一种含有在溶剂中的溶解性优异的铜络合物的近红外线吸收性组合物。虽不拘于任何理论,但可推测,使用本发明中所用的化合物(A)或其盐所得的铜络合物,其结构歪斜,色值增大(在可见光范围内不吸光,且提高近红外范围的吸光能力(分光特性)),结果可提供一种在制成硬化膜时近红外线遮蔽性高、含有在溶剂中的溶解性优异的铜络合物的近红外线吸收性组合物。

[0386] 另外,通过使用本发明中所用的铜络合物,也可提高近红外线吸收性组合物的耐热性。

[0387] 本发明的组合物中的总固体成分中的铜络合物的含量优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,进而优选为30质量%以上。另外,优选为15质量%~60质量%,更优选为20质量%~50质量%,进而优选为25质量%~45质量%。通过增加铜络合物的含量,可提高近红外线遮光能力。

[0388] 相对于本发明的组合物,本发明的组合物中的使化合物(A)与铜成分反应而成的铜络合物的含量优选为1质量%~60质量%,更优选为5质量%~40质量%,进而优选为5质量%~20质量%。

[0389] 相对于本发明的组合物,本发明的组合物中的使化合物(A)与铜成分反应而成的铜络合物以外的其他铜络合物(近红外线吸收性物质)的含量优选为0质量%~20质量%,更优选为0质量%~10质量%,进而优选为0质量%~5质量%。

[0390] 本发明的组合物中所含的近红外线吸收性物质中,使化合物(A)与铜成分反应而成的化合物的比例优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进而优选为95质量%以上。

[0391] 相对于组合物,本发明的近红外线吸收性组合物的总固体成分优选为1质量%~50质量%,更优选为1质量%~40质量%,进而优选为10质量%~35质量%。

[0392] 本发明的组合物可单独使用一种所述本发明中所用的铜络合物,也可并用两种以上。在并用两种以上的所述本发明中所用的铜络合物的情形时,其合计量优选为在所述范围内。

[0393] 本发明的近红外线吸收性组合物只要含有所述铜络合物即可,视需要也可调配其他近红外线吸收性化合物、溶剂、硬化性化合物、粘合聚合物、表面活性剂、聚合引发剂、其他成分。

[0394] <<其他近红外线吸收性化合物>>

[0395] 本发明中可使用的其他近红外线吸收性化合物可使用:由含有酸基或其盐的聚合物与铜成分的反应所得的铜化合物、由所述具有两处单阴离子性配位部位的化合物以外的低分子(例如分子量为1000以下)的含有酸基或其盐的化合物与铜成分的反应所得的铜化

合物。

[0396] 由含有酸基或其盐的聚合物与铜成分的反应所得的铜化合物例如为含有含酸基离子部位的聚合物及铜离子的聚合物型的铜化合物,优选形态为以聚合物中的酸基离子部位作为配体的聚合物型的铜化合物。所述聚合物型的铜化合物通常在聚合物的侧链中具有酸基离子部位,酸基离子部位键结于铜上(例如形成配位键),以铜作为起点而在侧链间形成交联结构。

[0397] 铜成分优选为含有二价铜的化合物。铜成分中的铜含量优选为2质量%~40质量%,更优选为5质量%~40质量%。铜成分可使用仅一种,也可并用两种以上。含有铜的化合物例如可使用氧化铜或铜盐。铜盐更优选为二价铜。铜盐尤其优选为氢氧化铜、乙酸铜及硫酸铜。

[0398] 含有酸基或其盐的聚合物所具有的酸基只要可与所述铜成分反应,则并无特别限定,优选为与铜成分形成配位键。具体可列举酸解离常数(pKa)为12以下的酸基,优选为磺酸基、羧酸基、磷酸基、膦酸基、次膦酸基、酰亚胺酸基等。聚合物所具有的酸基可仅为一种,也可两种以上。

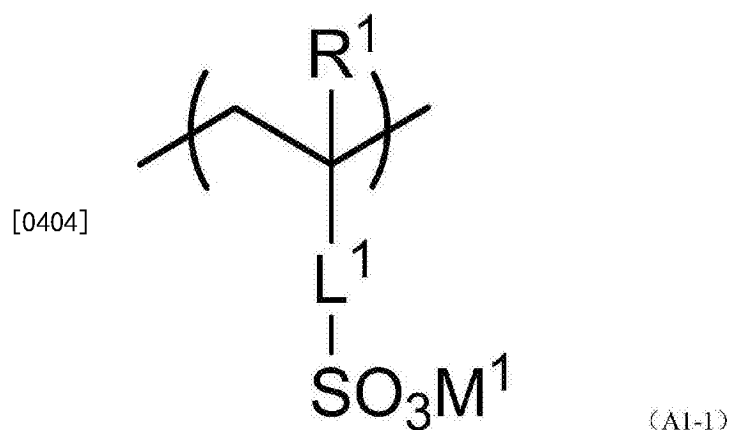
[0399] 构成本发明中所用的酸基的盐的原子或原子团可列举:钠等金属原子(特别是碱金属原子)、四丁基铵等那样的原子团。另外,在含有酸基或其盐的聚合物中,酸基或其盐只要含有于其主链及侧链的至少一个中即可,优选为至少含有于侧链中。

[0400] 含有酸基或其盐的聚合物优选为含有羧酸基或其盐、和/或磺酸基或其盐的聚合物,更优选为含有磺酸基或其盐的聚合物。

[0401] <<<第1含有酸基或其盐的聚合物>>>

[0402] 含有酸基或其盐的聚合物的优选一例为主链具有碳-碳键的结构,优选为含有下述式(A1-1)所表示的结构单元。

[0403] [化46]



[0405] (式(A1-1)中, R^1 表示氢原子或甲基, L^1 表示单键或二价连结基, M^1 表示氢原子、或与磺酸基构成盐的原子或原子团)

[0406] 所述式(A1-1)中, R^1 优选为氢原子。

[0407] 所述式(A1-1)中,在 L^1 表示二价连结基的情形时,二价连结基并无特别限定,例如可列举:二价烃基、亚杂芳基、-O-、-S-、-CO-、-C(=O)-、-OC(=O)-、-SO₂-、-NX- (X表示氢原子或烷基,优选为氢原子)、或包含这些的组合的基团。

[0408] 二价烃基可列举直链状、分支状或环状的亚烷基或亚芳基。烃基也可具有取代基,

优选为未经取代。

[0409] 直链状的亚烷基的碳数优选为1~30,更优选为1~15,进而优选为1~6。另外,分支状的亚烷基的碳数优选为3~30,更优选为3~15,进而优选为3~6。

[0410] 环状的亚烷基可为单环、多环的任一种。环状的亚烷基的碳数优选为3~20,更优选为4~10,进而优选为6~10。

[0411] 亚芳基的碳数优选为6~18,更优选为6~14,进而优选为6~10,尤其优选为亚苯基。

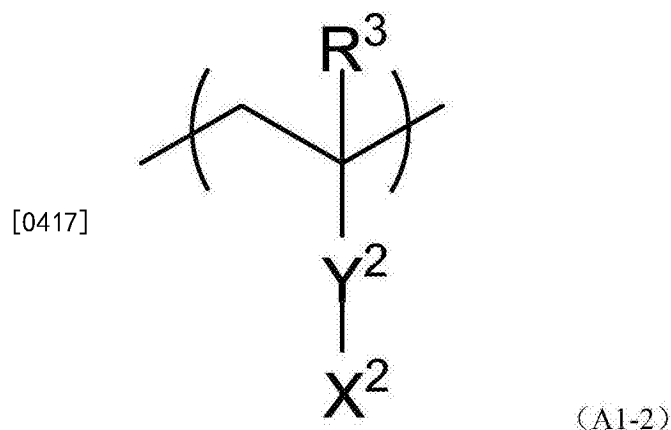
[0412] 亚杂芳基并无特别限定,优选为5元环或6元环。另外,亚杂芳基可为单环也可为缩合环,优选为单环或缩合数为2~8的缩合环,更优选为单环或缩合数为2~4的缩合环。

[0413] 所述式(A1-1)中, M^1 所表示的与磺酸基构成盐的原子或原子团与所述构成酸基的盐的原子或原子团为相同含意,优选为氢原子或碱金属原子。

[0414] 式(A1-1)所表示的结构单元以外的其他结构单元可参考:日本专利特开2010-106268号公报的段落编号0068~段落编号0075(对应的美国专利申请公开第2011/0124824号说明书的[0112]~[0118])中揭示的共聚合成分的记载,将这些内容并入至本说明书中。

[0415] 优选的其他结构单元可列举下述式(A1-2)所表示的结构单元。

[0416] [化47]



[0418] 式(A1-2)中, R^3 表示氢原子或甲基,优选为氢原子。

[0419] Y^2 表示单键或二价连结基,二价连结基与上文所述的所述式(A1)的二价连结基为相同含意。尤其 Y^2 优选为 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、直链状或分支状的亚烷基、或包含这些的组合的基团、或单键。

[0420] 式(A1-2)中, X^2 表示 $-PO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OH$ 或 $-COOH$,优选为 $-COOH$ 。

[0421] 在含有所述式(A1-1)所表示的结构单元的聚合物含有其他结构单元(优选为所述式(A1-2)所表示的结构单元)的情形时,所述式(A1-1)所表示的结构单元与所述式(A1-2)所表示的结构单元的摩尔比优选为95:5~20:80,更优选为90:10~40:60。

[0422] <<<第2含有酸基或其盐的聚合物>>>

[0423] 本发明中可使用的铜化合物也可使用:由具有酸基或其盐且在主链中具有芳香族烃基和/或芳香族杂环基的聚合物(以下称为含芳香族基的聚合物)、与铜成分的反应所得的聚合物型的铜化合物。含芳香族基的聚合物只要在主链中具有芳香族烃基及芳香族杂环基中的至少一种即可,也可具有两种以上。关于酸基或其盐及铜成分,与由所述含有酸基或

其盐的聚合物与铜成分的反应所得的铜化合物为相同含意,优选范围也相同。

[0424] 芳香族烃基例如优选为芳基。芳基的碳数优选为6~20,更优选为6~15,进而优选为6~12。尤其优选为苯基、萘基或联苯基。芳香族烃基可为单环或多环,优选为单环。

[0425] 芳香族杂环基例如可使用碳数2~30的芳香族杂环基。芳香族杂环基优选为5元环或6元环。另外,芳香族杂环基为单环或缩合环,可例示单环或缩合数为2~8的缩合环。杂环所含的杂原子可例示氮、氧、硫原子,优选为氮或氧。

[0426] 在芳香族烃基和/或芳香族杂环基具有取代基T的情形时,取代基T例如可例示:烷基、聚合性基(优选为含有碳-碳双键的聚合性基)、卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、羧酸酯基、卤化烷基、烷氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、醚基、磺酰基、硫醚基、酰胺基、酰基、羟基、羧基、芳烷基等,优选为烷基(特别是碳数1~3的烷基)。

[0427] 尤其含芳香族基的聚合物优选为选自以下聚合物中的至少一种聚合物:聚醚砜系聚合物、聚砜系聚合物、聚醚酮系聚合物、聚苯醚系聚合物、聚酰亚胺系聚合物、聚苯并咪唑系聚合物、聚苯系聚合物、酚树脂系聚合物、聚碳酸酯系聚合物、聚酰胺系聚合物及聚酯系聚合物。以下示出各聚合物的例子。

[0428] 聚醚砜系聚合物:具有(-O-Ph-SO₂-Ph-)所表示的主链结构(Ph表示亚苯基,以下相同)的聚合物

[0429] 聚砜系聚合物:具有(-O-Ph-Ph-O-Ph-SO₂-Ph-)所表示的主链结构的聚合物

[0430] 聚醚酮系聚合物:具有(-O-Ph-O-Ph-C(=O)-Ph-)所表示的主链结构的聚合物

[0431] 聚苯醚系聚合物:具有(-Ph-O-、-Ph-S-)所表示的主链结构的聚合物

[0432] 聚苯系聚合物:具有(-Ph-)所表示的主链结构的聚合物

[0433] 酚树脂系聚合物:具有(-Ph(OH)-CH₂-)所表示的主链结构的聚合物

[0434] 聚碳酸酯系聚合物:具有(-Ph-O-C(=O)-O-)所表示的主链结构的聚合物

[0435] 聚酰胺系聚合物例如为具有(-Ph-C(=O)-NH-)所表示的主链结构的聚合物

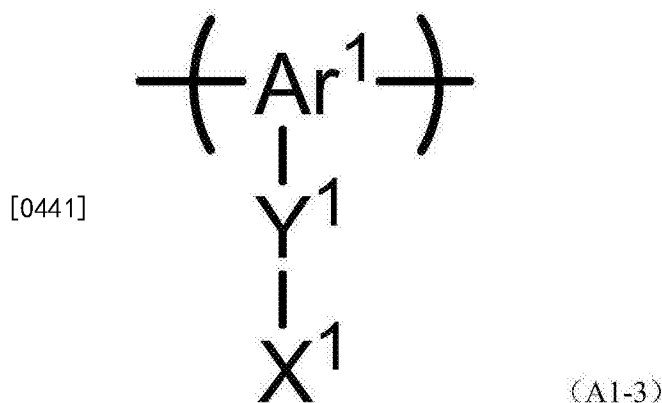
[0436] 聚酯系聚合物例如为具有(-Ph-C(=O)O-)所表示的主链结构的聚合物

[0437] 聚醚砜系聚合物、聚砜系聚合物及聚醚酮系聚合物例如可参考日本专利特开2006-310068号公报的段落0022及日本专利特开2008-27890号公报的段落0028中记载的主链结构,将这些内容并入至本说明书中。

[0438] 聚酰亚胺系聚合物可参考日本专利特开2002-367627号公报的段落0047~段落0058的记载及日本专利特开2004-35891号公报的段落0018~段落0019中记载的主链结构,将这些内容并入至本说明书中。

[0439] 含芳香族基的聚合物的优选一例优选为含有下述式(A1-3)所表示的结构单元。

[0440] [化48]



[0442] (式(A1-3)中, Ar^1 表示芳香族烃基和/或芳香族杂环基, Y^1 表示单键或二价连结基, X^1 表示酸基或其盐)

[0443] 式(A1-3)中, 在 Ar^1 表示芳香族烃基的情形时, 与所述芳香族烃基为相同含意, 优选范围也相同。在 Ar^1 表示芳香族杂环基的情形时, 与所述芳香族杂环基为相同含意, 优选范围也相同。

[0444] Ar^1 除了所述式(A1-3)中的 $-\text{Y}^1-\text{X}^1$ 以外也可具有取代基。在 Ar^1 具有取代基的情形时, 取代基与所述取代基T为相同含意, 优选范围也相同。

[0445] 式(A1-3)中, Y^1 优选为单键。在 Y^1 表示二价连结基的情形时, 二价连结基例如可列举: 烃基、芳香族杂环基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NX}-$ (X表示氢原子或烷基, 优选为氢原子)、 $-\text{C}(\text{R}^{\text{Y1}})(\text{R}^{\text{Y2}})-$ 、或包含这些的组合的基团。此处, R^{Y1} 及 R^{Y2} 分别独立地表示氢原子、氟原子或烷基。

[0446] 烃基例如可列举: 直链状、分支状或环状的亚烷基或亚芳基。直链状的亚烷基的碳数优选为1~20, 更优选为1~10, 进而优选为1~6。分支状的亚烷基的碳数优选为3~20, 更优选为3~10, 进而优选为3~6。环状的亚烷基可为单环、多环的任一种。环状的亚烷基的碳数优选为3~20, 更优选为4~10, 进而优选为6~10。这些直链状、分支状或环状的亚烷基中, 亚烷基中的氢原子可经氟原子取代。

[0447] 亚芳基与所述式(A1-1)的二价连结基为亚芳基的情形时为相同含意。

[0448] 芳香族杂环基并无特别限定, 优选为5元环或6元环。另外, 芳香族杂环基可为单环也可缩合环, 优选为单环或缩合数为2~8的缩合环, 更优选为单环或缩合数为2~4的缩合环。

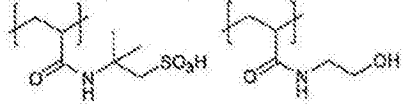
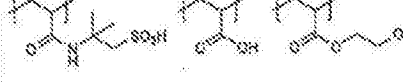
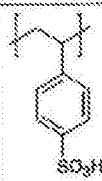
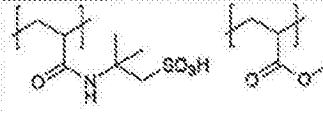
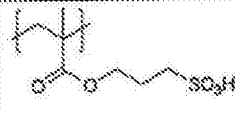
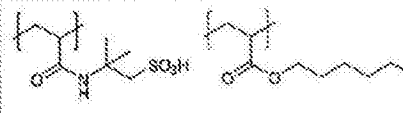
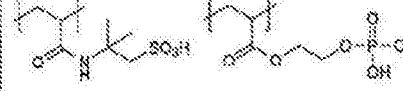
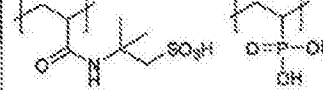
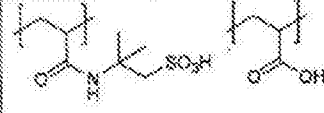
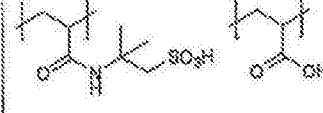
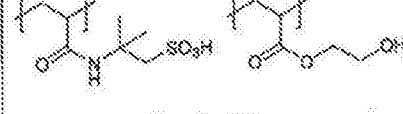
[0449] 式(A1-3)中, X^1 所表示的酸基或其盐与所述酸基或其盐为相同含意, 优选范围也相同。

[0450] 含有式(A1-1)、式(A1-2)或式(A1-3)所表示的结构单元的聚合物的重量平均分子量优选为1000以上, 更优选为1000~1000万, 进而优选为3000~100万, 尤其优选为4000~400,000。

[0451] 含有所述式(A1-1)、式(A1-2)或式(A1-3)所表示的结构单元的聚合物的具体例可列举下述所记载的化合物及下述化合物的盐, 但不限于这些化合物。

[0452] [表10]

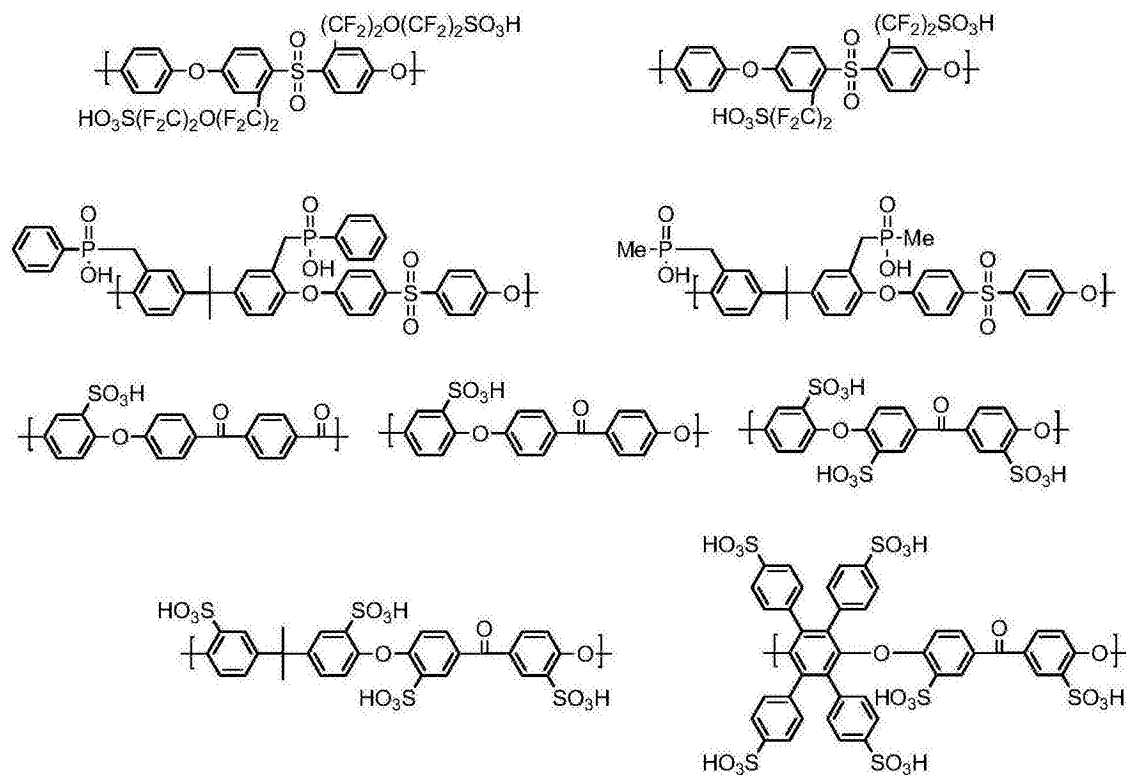
[0453]

P-1	 Mw=100,000	P-9	 Mw=30,000
P-2	 Mw=10,000	P-10	 Mw=30,000
P-3	 Mw=30,000	P-11	 Mw=30,000
P-4	 Mw=20,000	P-12	 Mw=30,000
P-5	 Mw=5,000	P-13	 Mw=30,000
P-6	 Mw=20,000	P-14	 Mw=30,000
P-7	 Mw=100,000	P-15	 Mw=20,000
P-8	 Mw=30,000		

[0454] [化49]

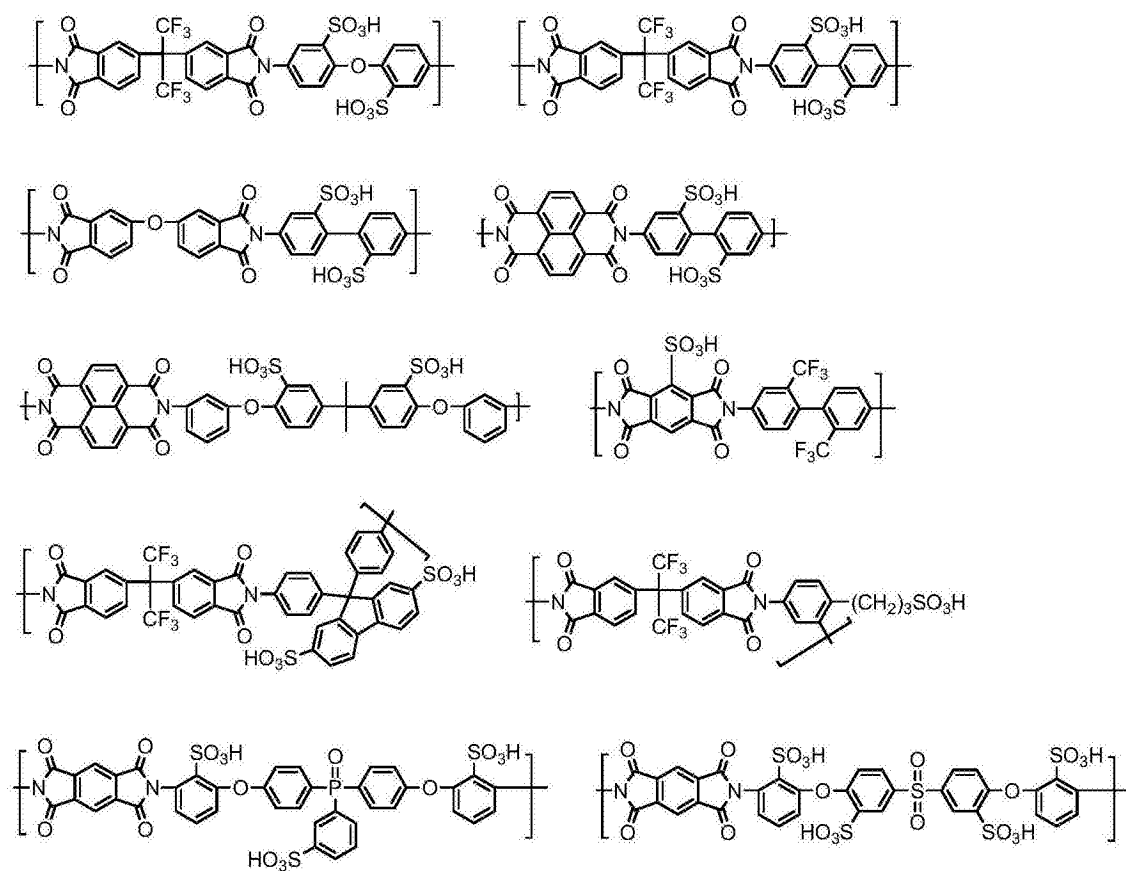
56

[0457]

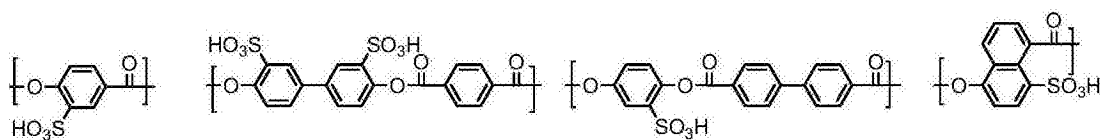


[0458] [化51]

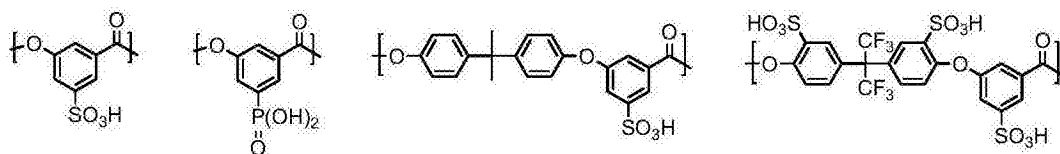
[0459]



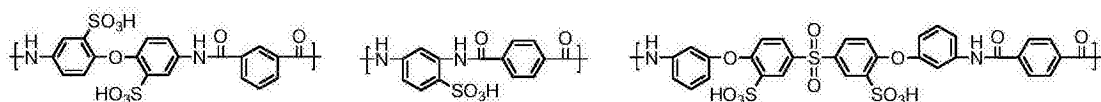
[0460] [化52]



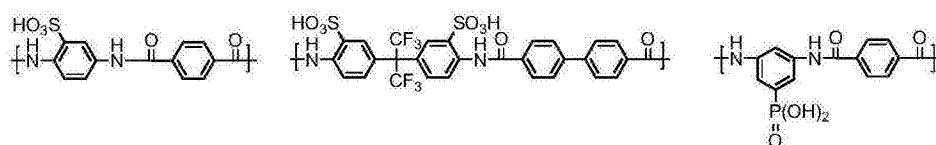
[0461]



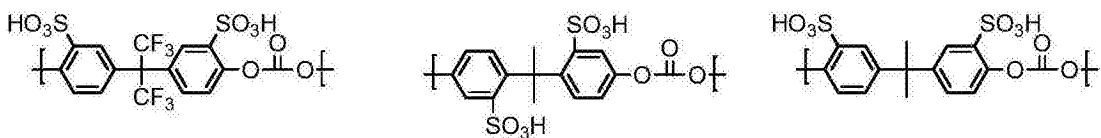
[0462] [化53]



[0463]



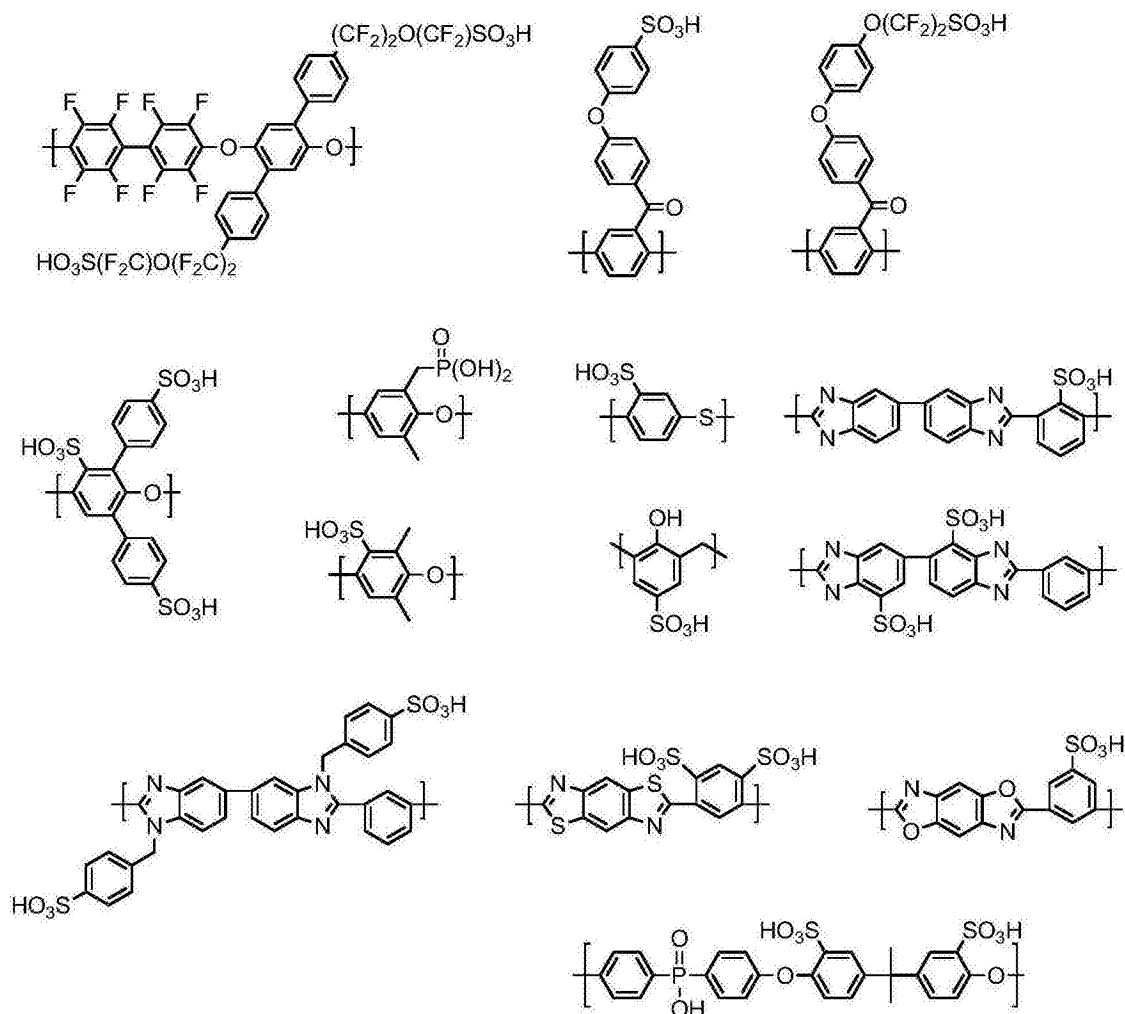
[0464] [化54]



[0465]

[0466] [化55]

[0467]



[0468] 关于本发明中可使用的由具有两处单阴离子性配位部位的化合物以外的低分子的具有酸基或其盐的化合物、与铜成分的反应所得的化合物,为由含有酸基或其盐的化合物、与铜成分的反应所得的铜络合物,优选为下式(i)所表示的铜络合物。

[0469] $\text{Cu}(\text{L})_{n1} \cdot (\text{X})_{n2}$ 式(i)

[0470] 所述式(i)中,L表示配位于铜上的配体,X不存在或表示卤素原子、 H_2O 、 NO_3 、 ClO_4 、 SO_4 、 CN 、 SCN 、 BF_4 、 PF_6 、 BPh_4 (Ph表示苯基)或醇。 $n1$ 、 $n2$ 分别独立地表示1~4的整数。

[0471] 配体L具有含有C、N、O、S作为可配位于铜上的原子的取代基,更优选为具有具备N或O、S等的孤立电子对的基团。可配位的基团在分子内不限于一种,也可含有两种以上,可解离也可非解离。在非解离的情形时,X不存在。

[0472] 所述铜络合物为配体配位于中心金属的铜上的铜化合物,铜通常为二价铜。例如可使成为配体的化合物或其盐与铜成分混合并进行反应等而获得所述铜络合物。

[0473] 所述成为配体的化合物或其盐并无特别限定,例如可优选地列举有机酸化合物(例如磺酸化合物、羧酸化合物、磷酸化合物)或其盐等。

[0474] 所述成为配体的化合物或其盐优选为下述通式(ii)所表示的化合物。

[0475] 通式(ii)

[0476] [化56]



[0478] (通式(ii)中, R^1 表示n价有机基, X^1 表示酸基, $n3$ 表示1~6的整数)

[0479] 通式(ii)中, n价有机基优选为烃基或氧化烯基, 更优选为脂肪族烃基或芳香族烃基。烃基也可具有取代基, 取代基可列举卤素原子(优选为氟原子)、(甲基)丙烯酰基、具有不饱和双键的基团。另外, 取代基还可列举: 烷基、聚合性基(例如乙烯基、环氧基、氧杂环丁烷基等)、磺酸基、羧酸基、含磷原子的酸基、羧酸酯基(例如 $-CO_2CH_3$)、羟基、烷氧基(例如甲氧基)、氨基、氨甲酰基、氨甲酰氧基、卤化烷基(例如氟烷基、氯烷基)等。在烃基具有取代基的情形时, 也可还具有取代基, 取代基可列举烷基、所述聚合性基、卤素原子等。在所述烃基为一价的情形时, 优选为烷基或芳基, 更优选为芳基。另外, 在所述烃基为一价的情形时, 也可作为烯基。在烃基为二价的情形时, 优选为亚烷基、亚芳基、氧化烯基, 更优选为亚芳基。在烃基为三价以上的情形时, 优选为与所述一价烃基或二价烃基相对应的基团。

[0480] 所述烷基及亚烷基的碳数优选为1~20, 更优选为1~10。烷基及亚烷基可为直链状、分支状或环状的任一种。直链状的烷基及亚烷基的碳数优选为1~20, 更优选为1~12, 进而优选为1~8。分支状的烷基及亚烷基的碳数优选为3~20, 更优选为3~12, 进而优选为3~8。环状的烷基及亚烷基可为单环、多环的任一种。环状的烷基及亚烷基的碳数优选为3~20, 更优选为4~10, 进而优选为6~10。

[0481] 烯基的碳数优选为2~10, 更优选为2~8, 进而优选为2~4。

[0482] 所述芳基及亚芳基的碳数优选为6~18, 更优选为6~14, 进而优选为6~12, 尤其优选为6~10。

[0483] 通式(ii)中, X^1 优选为磺酸基、羧酸基及含磷原子的酸基中的至少一个, 且优选为具有磺酸基及羧酸基。 X^1 可为单独一种也可为两种以上, 优选为两种以上。

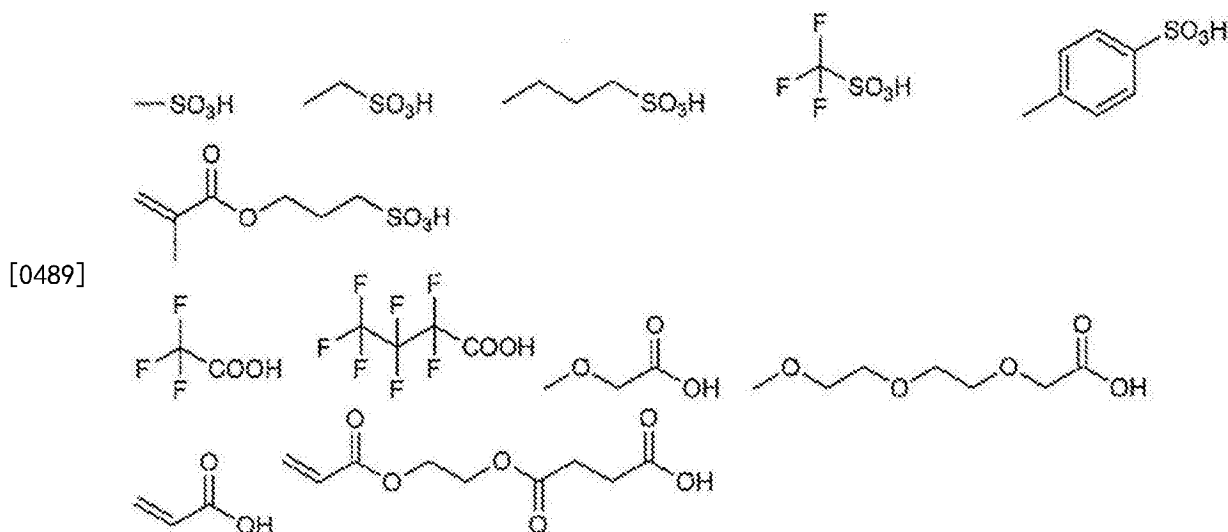
[0484] 通式(ii)中, $n3$ 优选为1~3, 更优选为2或3, 进而优选为3。

[0485] 所述成为配体的化合物或其盐(含有酸基或其盐的化合物)的分子量优选为1000以下, 优选为70~1000, 更优选为70~500。

[0486] 含有酸基或其盐的化合物的优选形态可列举: (1) 具有磺酸基、羧酸基及含磷原子的酸基中的至少一种的化合物。

[0487] (1) 具有磺酸基、羧酸基及含磷原子的酸基中的至少一种化合物的具体例可列举以下化合物。

[0488] [化57]



[0490] (无机微粒子)

[0491] 本发明的组合物也可含有无机微粒子作为其他近红外线吸收性化合物。无机微粒子可仅使用一种,也可使用两种以上。

[0492] 无机微粒子为主要发挥将红外线遮光(吸收)的作用的粒子。就红外线遮光性更优异的方面而言,无机微粒子优选为选自由金属氧化物粒子及金属粒子所组成的组群中的至少一种。

[0493] 无机微粒子例如可列举:氧化铟锡(Indium Tin Oxide,ITO)粒子、氧化铟锡(ATO)粒子、也可经铝掺杂的氧化锌(也可经Al掺杂的ZnO)粒子、掺氟二氧化锡(掺F的SnO₂)粒子、或掺铌二氧化钛(掺Nb的TiO₂)粒子等金属氧化物粒子,或银(Ag)粒子、金(Au)粒子、铜(Cu)粒子或镍(Ni)粒子等金属粒子。再者,为了兼具红外线遮光性与光刻性,理想的是曝光波长(365nm~405nm)的透射率高,优选为氧化铟锡(ITO)粒子或氧化铟锡(ATO)粒子。

[0494] 无机微粒子的形状并无特别限制,当然可为球状、非球状,也可为片状、线状、管状。

[0495] 另外,无机微粒子可使用氧化钨系化合物,具体而言,更优选为下述通式(组成式)(I)所表示的氧化钨系化合物。

[0496] $M_xW_yO_z \cdots (I)$

[0497] M表示金属,W表示钨,O表示氧。

[0498] $0.001 \leq x/y \leq 1.1$

[0499] $2.2 \leq z/y \leq 3.0$

[0500] M的金属可列举:碱金属、碱土金属、镁(Mg)、锆(Zr)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钌(Ru)、钴(Co)、铑(Rh)、铱(Ir)、镍(Ni)、钯(Pd)、铂(Pt)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)、锌(Zn)、镉(Cd)、铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锡(Sn)、铅(Pb)、钛(Ti)、铌(Nb)、钒(V)、钼(Mo)、钽(Ta)、铼(Re)、铍(Be)、铪(Hf)、锇(Os)、铋(Bi),优选为碱金属,优选为Rb或Cs,更优选为Cs。M的金属可为一种也可为两种以上。

[0501] 通过使x/y为0.001以上,可充分遮蔽红外线,通过使x/y为1.1以下,能更可靠地避免在氧化钨系化合物中生成杂质相的情况。

[0502] 通过使z/y为2.2以上,可进一步提高作为材料的化学稳定性,通过使z/y为3.0以下,可充分遮蔽红外线。

[0503] 金属氧化物优选为氧化钨铈。

[0504] 所述通式(I)所表示的氧化钨系化合物的具体例可列举 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.33}\text{WO}_3$ 等,优选为 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 或 $\text{Rb}_{0.33}\text{WO}_3$,更优选为 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 。

[0505] 金属氧化物优选为微粒子。金属氧化物的微粒子的平均粒径优选为800nm以下,更优选为400nm以下,进而优选为200nm以下。通过使平均粒径为此种范围,金属氧化物不易因光散射而遮蔽可见光,故能使可见光范围的透光性更可靠。就避免光散射的观点而言,平均粒径越小越优选,但就制造时的操作容易性等理由而言,金属氧化物的平均粒径通常为1nm以上。

[0506] 氧化钨系化合物例如可作为住友金属矿山股份有限公司制造的YMF-02、YMF-02A、YMS-01A-2、YMF-10A-1等钨微粒子的分散物而获取。

[0507] 相对于含有金属氧化物的组合物的总固体成分质量,金属氧化物的含量优选为0.01质量%~30质量%,更优选为0.1质量%~20质量%,进而优选为1质量%~10质量%。

[0508] 本发明的组合物也可使用日本专利特开2013-195480号公报的段落0013~段落0029中记载的酞菁化合物作为其他近红外线吸收性化合物,将其内容并入至本说明书中。

[0509] <溶剂>

[0510] 本发明的组合物也可含有溶剂。

[0511] 本发明中所用的溶剂并无特别限制,只要可将本发明的组合物的各成分均匀地溶解或分散,则可根据目的而适当选择,例如可使用水、有机溶剂。本发明的组合物使用所述化合物(A),故在使用有机溶剂作为溶剂的情形时,还可减少对分光特性的影响。溶剂例如可优选地列举:醇类、酮类、酯类、芳香族烃类、卤化烃类、及二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、环丁砷等。在所述情形时,尤其优选为由选自以下溶剂中的两种以上所构成的混合溶液:3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚及丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0512] 醇类、芳香族烃类、卤化烃类的具体例可列举日本专利特开2012-194534号公报段落0136等中记载的,将其内容并入至本说明书中。另外,酯类、酮类、醚类的具体例可列举日本专利特开2012-208494号公报段落0497(对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0609])中记载的,进而可列举:乙酸正戊酯、丙酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、苯甲酸乙酯、硫酸甲酯、丙酮、甲基异丁基酮、二乙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯等。

[0513] 溶剂的含量优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进而优选为30质量%以上,进而更优选为40质量%以上。另外,相对于本发明的组合物,溶剂优选为以10质量%~90质量%的比例含有,更优选为含有20质量%~80质量%的溶剂,尤其优选为含有30质量%~70质量%的溶剂。溶剂可仅为一种,也可两种以上,在为两种以上的情形时,合计量成为所述范围。

[0514] 另外,在本发明的组合物含有水或水系溶剂的情形时,水或水系溶剂可仅为一种,也可两种以上。相对于本发明的组合物,优选为含有20质量%以上的水或水系溶剂,更优选为含有20质量%~90质量%的水或水系溶剂,进而优选为含有25质量%~85质量%的水或水系溶剂。

[0515] <硬化性化合物>

[0516] 本发明的组合物优选为含有硬化性化合物。本发明的组合物在铜络合物自身为具有聚合性基的硬化性化合物的情形时，未必要含有硬化性化合物。硬化性化合物可为聚合性化合物，也可作为粘合剂等非聚合性化合物。另外，硬化性化合物可为热硬化性化合物，也可作为光硬化性化合物，热硬化性组合物的情况下因反应率高故优选。

[0517] <具有聚合性基的化合物>

[0518] 硬化性组合物优选为含有具有聚合性基的化合物（以下有时称为“聚合性化合物”）。此种化合物组群在所述产业领域中广为人知，本发明可无特别限定地使用这些化合物。这些化合物例如可为单体、寡聚物、预聚物、聚合物等化学形态的任一种。

[0519] 聚合性化合物可为单官能也可作为多官能，优选为多官能。通过含有多官能化合物，可进一步提高近红外线遮蔽性及耐热性。官能基的个数并无特别限定，优选为2官能～8官能，更优选为3官能～6官能。

[0520] 在本发明的组合物中含有所述铜络合物并且含有硬化性化合物的情形时，硬化性化合物的优选形态可列举下述化合物。本发明不限于以下形态。硬化性化合物可列举：单官能的（甲基）丙烯酸酯、多官能的（甲基）丙烯酸酯（优选为3官能～6官能的（甲基）丙烯酸酯）、多元酸改性丙烯酸系寡聚物、环氧树脂、或多官能的环氧树脂。

[0521] <<聚合性单体及聚合性寡聚物>>

[0522] 本发明的组合物的第一优选实施形态含有具有聚合性基的单体（聚合性单体）或具有聚合性基的寡聚物（聚合性寡聚物）（以下有时将聚合性单体与聚合性寡聚物一并称为“聚合性单体等”）作为聚合性化合物。

[0523] 聚合性单体等的例子可列举不饱和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、异丁烯酸、马来酸等）或其酯类、酰胺类，优选为不饱和羧酸与脂肪族多元醇化合物的酯、及不饱和羧酸与脂肪族多元胺化合物的酰胺类。另外，也可优选地使用以下反应物：具有羟基或氨基、巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物，或者与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合反应物等。另外，以下反应物也优选：具有异氰酸酯基或环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的加成反应物，进而具有卤素基或甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。另外，作为其他例，还可使用代替所述不饱和羧酸而替换成不饱和膦酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙醚等而成的化合物组群。

[0524] 关于这些的具体化合物，也可将日本专利特开2009-288705号公报的段落编号0095～段落编号0108中记载的化合物优选地用于本发明中。

[0525] 另外，所述聚合性单体等也优选为具有至少一个可进行加成聚合的乙烯基、且在常压下具有100℃以上的沸点的具有乙烯性不饱和基的化合物，优选为单官能（甲基）丙烯酸酯、二官能（甲基）丙烯酸酯、三官能以上的（甲基）丙烯酸酯（例如3官能～6官能的（甲基）丙烯酸酯）。

[0526] 其例子可列举：聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇单（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯等单官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；

[0527] 聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲

基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、异氰脲酸三(丙烯酰氧基乙基)酯、在甘油或三羟甲基乙烷等多官能醇上加成环氧乙烷或环氧丙烷后加以(甲基)丙烯酸酯化而成的;

[0528] 日本专利特公昭48-41708号、日本专利特公昭50-6034号、日本专利特开昭51-37193 号各公报中记载那样的(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯类,日本专利特开昭48-64183号、日本专利特公昭49-43191号、日本专利特公昭52-30490号各公报中记载的聚酯丙烯酸酯类,作为环氧聚合物与(甲基)丙烯酸的反应产物的环氧丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯及这些的混合物。

[0529] 其中,聚合性化合物优选为亚乙氧基改性季戊四醇四丙烯酸酯(市售品为NK酯(NK Ester) ATM-35E;新中村化学公司制造)、二季戊四醇三丙烯酸酯(市售品为卡亚拉得(KAYARAD) D-330;日本化药股份有限公司制造)、二季戊四醇四丙烯酸酯(市售品为卡亚拉得(KAYARAD) D-320;日本化药股份有限公司制造)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(市售品为卡亚拉得(KAYARAD) D-310;日本化药股份有限公司制造)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(市售品为卡亚拉得(KAYARAD) DPHA;日本化药股份有限公司制造)、及这些的(甲基)丙烯酰基介隔乙二醇残基、丙二醇残基的结构。另外,也可使用这些的寡聚物类型。

[0530] 聚合性化合物也可列举多官能(甲基)丙烯酸酯等,所述多官能(甲基)丙烯酸酯是使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环状醚基及乙烯性不饱和基的化合物与多官能羧酸反应而获得。

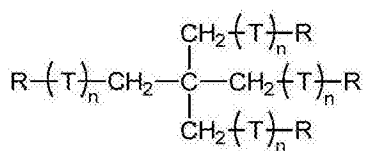
[0531] 另外,其他优选的聚合性单体等也可使用:日本专利特开2010-160418、日本专利特开 2010-129825、日本专利4364216等中记载的具有苕环且具有二官能以上的乙烯性聚合性基的化合物,卡多(cardo)聚合物。

[0532] 另外,在常压下具有100℃以上的沸点、且具有至少一个可进行加成聚合的乙烯性不饱和基的化合物还优选为日本专利特开2008-292970号公报的段落编号[0254]~段落编号 [0257]中记载的化合物。

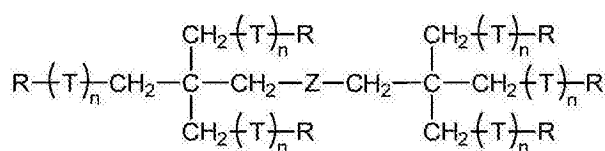
[0533] 另外,日本专利特开平10-62986号公报中作为通式(1)及通式(2)而与其具体例一并记载的在所述多官能醇上加成环氧乙烷或环氧丙烷后加以(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物也可用作聚合性单体。

[0534] 本发明中所用的聚合性单体更优选为下述通式(M0-1)~通式(M0-6)所表示的聚合性单体。

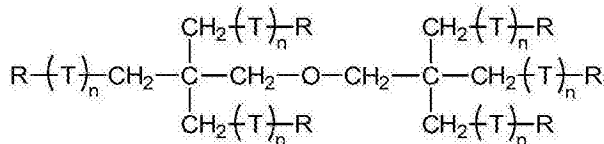
[0535] [化58]



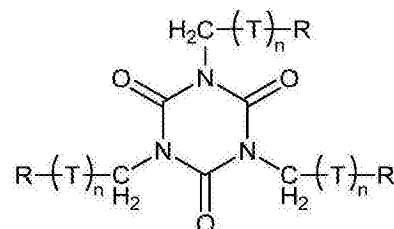
(MO-1)



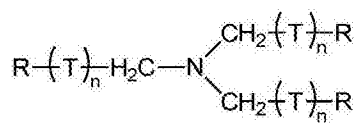
(MO-2)



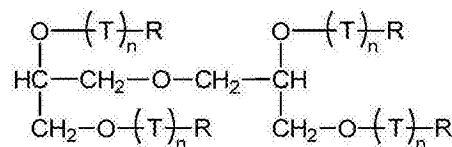
(MO-3)



(MO-4)

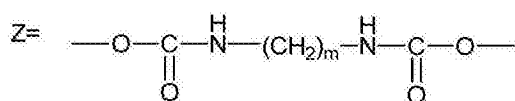
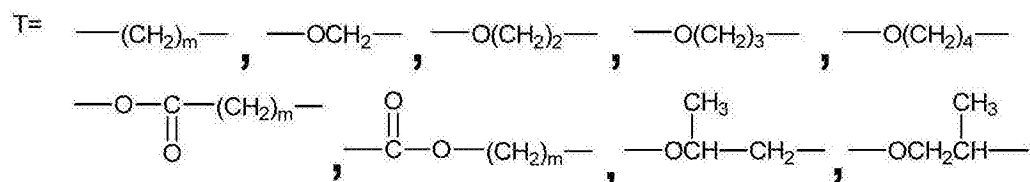
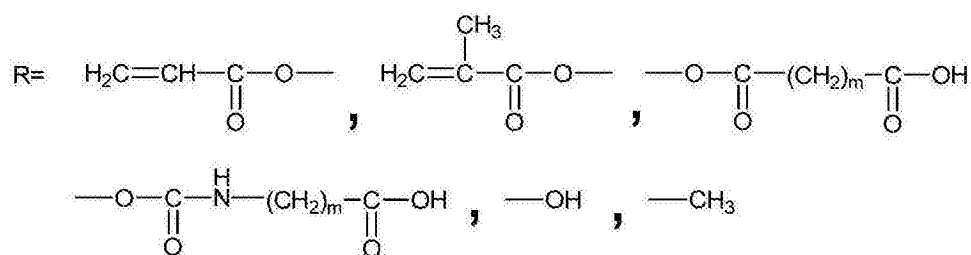


(MO-5)



(MO-6)

[0536]



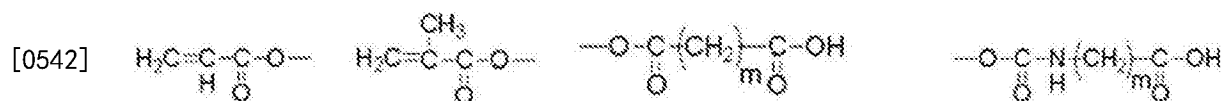
[0537] (式中,n分别为0~14,m分别为1~8。在一分子内存在多个的R、T及Z可分别相同,也可不同。在T为氧化烯基的情形时,碳原子侧的末端键结于R。R中的至少一个为聚合性基)

[0538] n优选为0~5,更优选为1~3。

[0539] m优选为1~5,更优选为1~3。

[0540] R优选为以下四个结构。

[0541] [化59]



[0543] R更优选为所述四个结构中的以下两个结构。

[0544] [化60]



[0546] 关于所述通式(M0-1)～通式(M0-6)所表示的自由基聚合性单体的具体例,也可将日本专利特开2007-269779号公报的段落编号0248～段落编号0251中记载的化合物优选地用于本发明中。

[0547] 其中,聚合性单体等可列举日本专利特开2012-208494号公报段落0477(对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0585])中记载的聚合性单体等,将这些内容并入至本说明书中。另外,优选为二甘油环氧乙烷(Ethylene Oxide,EO)改性(甲基)丙烯酸酯(市售品为M-460;东亚合成制造)。季戊四醇四丙烯酸酯(新中村化学制造,A-TMMT)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(日本化药公司制造,卡亚拉得(KAYARAD) HDDA)也优选。也可使用这些的寡聚物类型。

[0548] 例如可列举RP-1040(日本化药股份有限公司制造)等。

[0549] 聚合性单体等也可作为多官能单体,且也可具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基。因此,乙烯性化合物只要如上文所述为混合物的情形那样具有未反应的羧基,则可直接利用,视需要也可使非芳香族羧酸酐与上述乙烯性化合物的羟基反应而导入酸基。在所述情形时,所使用的非芳香族羧酸酐的具体例可列举:四氢邻苯二甲酸酐、烷基化四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、烷基化六氢邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐。

[0550] 在本发明中,具有酸基的单体为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,优选为使非芳香族羧酸酐与脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基反应而具有酸基的多官能单体,尤其优选为在其酯中,脂肪族多羟基化合物为季戊四醇和/或二季戊四醇。市售品例如可列举:东亚合成股份有限公司制造的作为多元酸改性丙烯酸系寡聚物的亚罗尼斯(Aronix)系列的M-305、M-510、M-520等。

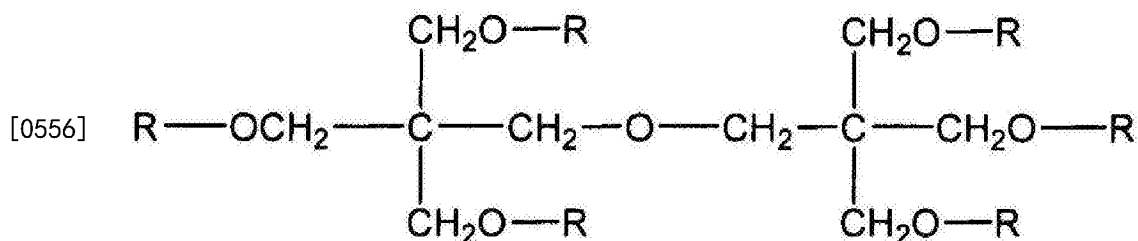
[0551] 具有酸基的多官能单体的优选酸值为0.1mg-KOH/g～40mg-KOH/g,尤其优选为5mg-KOH/g～30mg-KOH/g。在并用两种以上的酸基不同的多官能单体的情形、或并用不具有酸基的多官能单体的情形时,优选为以多官能单体总体的酸值在所述范围内的方式调整。

[0552] 另外,优选为含有具有己内酯改性结构的多官能性单体作为聚合性单体等。

[0553] 具有己内酯改性结构的多官能性单体只要在其分子内具有己内酯改性结构,则并无特别限定。例如具有己内酯改性结构的多官能性单体可列举ε-己内酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯,所述ε-己内酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯是通过将三羟甲基乙烷、二-三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、甘油(glycerine)、二甘油(diglycerol)、三羟甲基三聚氰胺等多元醇与(甲基)丙烯酸及ε-己内酯加以酯化而获得。其中,优选为下述式(20)所表示的具有己内酯改性结构的多官能性单体。

[0554] 式(20)

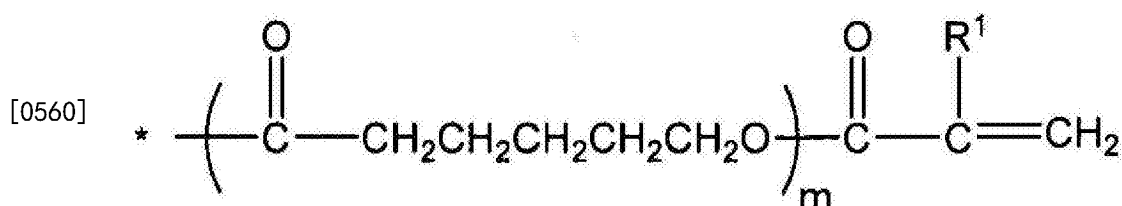
[0555] [化61]



[0557] (式中,6个R全部为下述式(21)所表示的基团,或6个R中的1个~5个为下述式(21)所表示的基团,其余为下述式(22)所表示的基团)

[0558] 式(21)

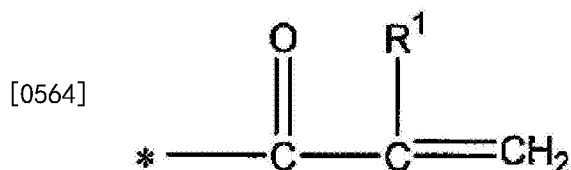
[0559] [化62]



[0561] (式中, R^1 表示氢原子或甲基,m表示1或2的数,*表示结合键)

[0562] 式(22)

[0563] [化63]



[0565] (式中, R^1 表示氢原子或甲基,*表示结合键)

[0566] 此种具有己内酯改性结构的多官能性单体例如是由日本化药(股)作为卡亚拉得(KAYARAD)DPCA系列而市售,可列举:DPCA-20(所述式(20)~式(22)中 $m=1$ 、式(21)所表示的基团的个数=2、 R^1 全部为氢原子的化合物)、DPCA-30(所述式(20)~式(22)中 $m=1$ 、式(21)所表示的基团的个数=3、 R^1 全部为氢原子的化合物)、DPCA-60(所述式(20)~式(22)中 $m=1$ 、式(21)所表示的基团的个数=6、 R^1 全部为氢原子的化合物)、DPCA-120(所述式(20)~式(22)中 $m=2$ 、式(21)所表示的基团的个数=6、 R^1 全部为氢原子的化合物)等。

[0567] 在本发明中,具有己内酯改性结构的多官能性单体可单独使用或混合使用两种以上。

[0568] 聚合性单体等市售品例如可列举:沙多玛(Sartomer)公司制造的具有4个亚乙氧基链的四官能丙烯酸酯SR-494,日本化药股份有限公司制造的具有6个亚戊氧基链的六官能丙烯酸酯DPCA-60、具有3个亚异丁氧基链的三官能丙烯酸酯TPA-330等。

[0569] <<具有环氧基或氧杂环丁烷基的化合物>>

[0570] 本发明的第三优选形态为含有具有环氧基或氧杂环丁烷基的化合物作为聚合性化合物的形态。具有环氧基或氧杂环丁烷基的化合物具体而言有在侧链中具有环氧基的聚合物、及分子内具有两个以上的环氧基的聚合性单体或寡聚物,可列举:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、脂肪族环氧树脂等。另外,也可列举单官能或多官能缩水甘油醚化合物,优选为多官能脂肪族缩水甘油醚化

合物。

[0571] 这些化合物可使用市售品,也可通过对聚合物的侧链导入环氧基而获得。

[0572] 市售品例如可参考日本专利特开2012-155288号公报段落0191等的记载,将这些内容并入至本说明书中。

[0573] 另外,市售品可列举:代那考尔(Denacol)EX-212L、代那考尔(Denacol)EX-214L、代那考尔(Denacol)EX-216L、代那考尔(Denacol)EX-321L、代那考尔(Denacol)EX-850L(以上为长濑化成(Nagase Chemtex)(股)制造)等多官能脂肪族缩水甘油醚化合物。这些化合物为低氯品,也可同样地使用并非低氯品的代那考尔(Denacol)EX-212、代那考尔(Denacol)EX-214、代那考尔(Denacol)EX-216、代那考尔(Denacol)EX-321、代那考尔(Denacol)EX-850等。

[0574] 除此以外,还可列举:艾迪科树脂(ADEKA RESIN)EP-4000S、艾迪科树脂(ADEKA RESIN)EP-4003S、艾迪科树脂(ADEKA RESIN)EP-4010S、艾迪科树脂(ADEKA RESIN)EP-4011S(以上为艾迪科(ADEKA)(股)制造)、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502(以上为艾迪科(ADEKA)(股)制造)、JER1031S等。

[0575] 进而,苯酚酚醛清漆型环氧树脂的市售品可列举JER-157S65、JER-152、JER-154、JER-157S70(以上为三菱化学(股)制造)等。

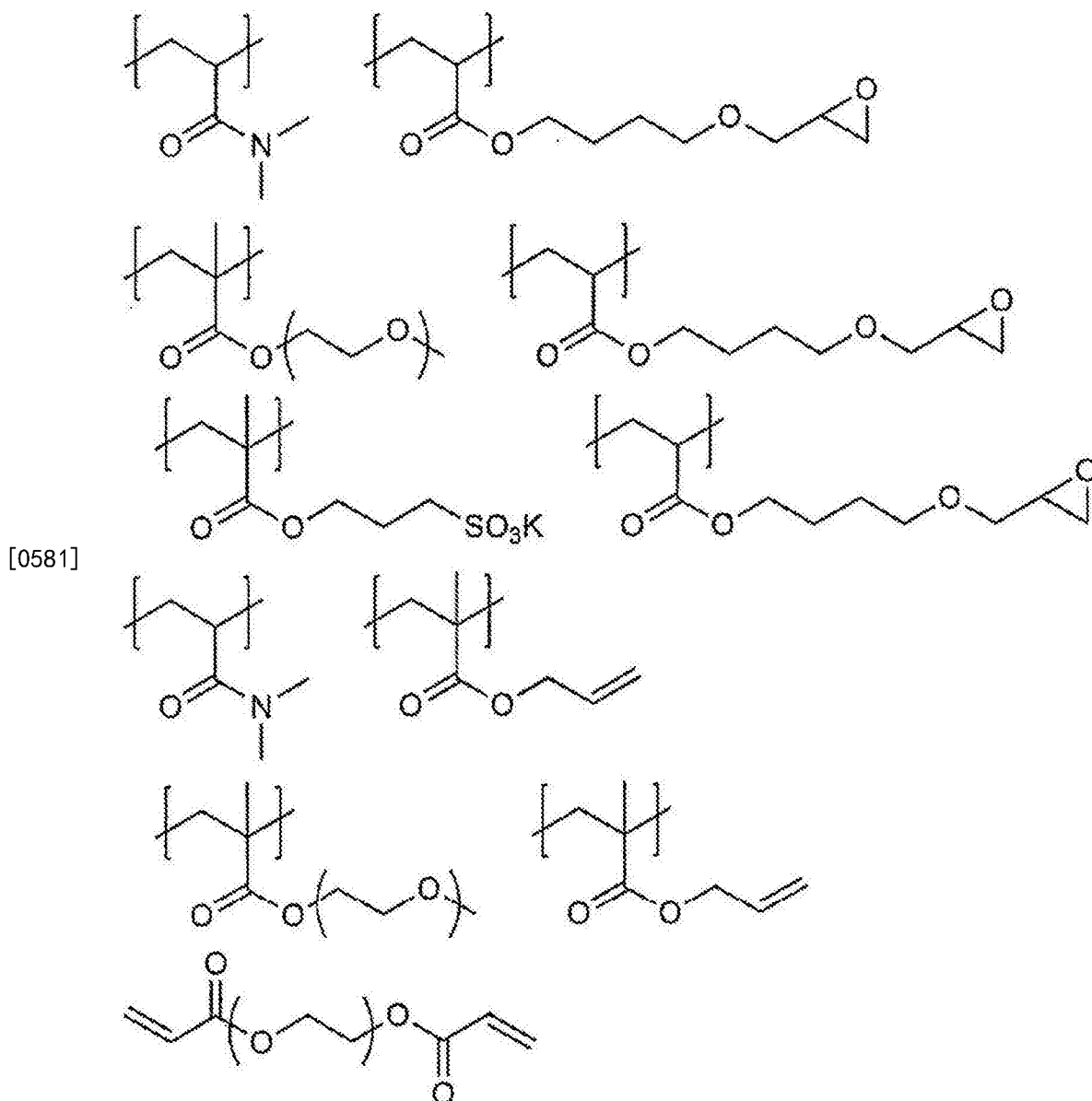
[0576] 在侧链中具有氧杂环丁烷基的聚合物、及所述分子内具有两个以上的氧杂环丁烷基的聚合性单体或寡聚物的具体例可使用:亚龙氧杂环丁烷(Aron Oxetane)OXT-121、亚龙氧杂环丁烷(Aron Oxetane)OXT-221、亚龙氧杂环丁烷(Aron Oxetane)OX-SQ、亚龙氧杂环丁烷(Aron Oxetane)PNOX(以上为东亚合成(股)制造)。

[0577] 分子量以重量平均计而为500~5000000,更优选为1000~500000的范围。

[0578] 环氧不饱和化合物也可使用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯或烯丙基缩水甘油醚等具有缩水甘油基作为环氧基的化合物,优选为具有脂环式环氧基的不饱和化合物。此种化合物例如可参考日本专利特开2009-265518号公报段落0045等的记载,将这些内容并入至本说明书中。

[0579] 本发明的组合物也可含有具有不饱和双键、环氧基或氧杂环丁烷基等交联基的聚合物。具体可列举含有下述重复单元的聚合物(共聚物)。含有下述重复单元的聚合物优选为具有环氧基的聚合物。

[0580] [化64]



[0582] <<具有式(30)所表示的部分结构的化合物>>

[0583] 本发明中所用的硬化性化合物也可具有下述式(30)所表示的部分结构。所述硬化性化合物也可具有不饱和双键、环氧基或氧杂环丁烷基等交联基。

[0584] [化65]



[0586] (式(30)中, R¹表示氢原子或有机基)

[0587] 通过含有此种化合物,可在将本发明的近红外线吸收性组合物制成硬化膜时进一步提高近红外线遮蔽性,且进一步提高耐湿性。

[0588] 式(30)中, R¹表示氢原子或有机基。有机基可列举烃基、具体而言为烷基或芳基, 优选为碳数为1~20的烷基、碳数为6~20的芳基、或包含这些基团与二价连结基的组合的

基团。

[0589] 此种有机基的具体例优选为 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、或包含这些基团与 $-(CH_2)_m-$ (m 为1~10的整数)、碳数5~10的环状的亚烷基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 及 $-NH-$ 的至少一个的組合的基团。此处, R' 优选为氢原子、碳数为1~10的直链、碳数为3~10的分支或环状的烷基(优选为碳数1~7的直链的烷基、碳数3~7的分支或环状的烷基)、碳数为6~10的芳基、或包含碳数为6~10的芳基与碳数为1~10的亚烷基的組合的基团。

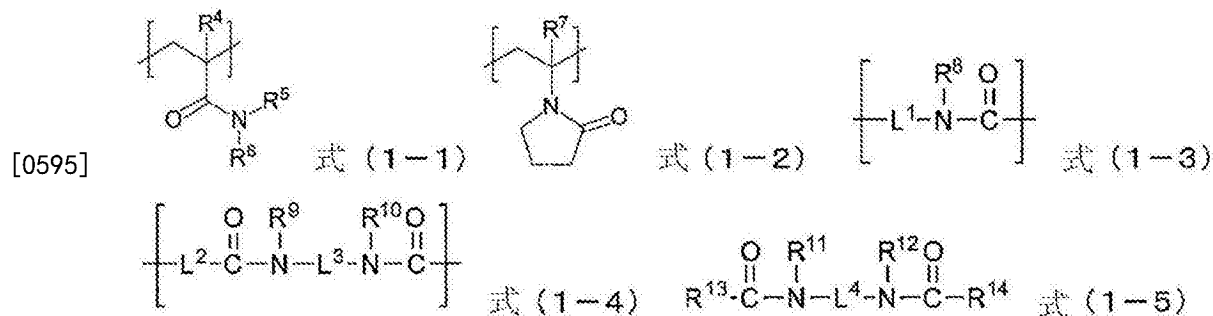
[0590] 另外,所述式(30)中, R^1 与C也可键结而形成环结构(杂环结构)。杂环结构中的杂原子为所述式(30)中的氮原子。杂环结构优选为5元环或6元环结构,更优选为5元环结构。杂环结构也可缩合环,优选为单环。

[0591] 尤其优选的 R^1 的具体例可列举:氢原子、碳数1~3的烷基、包含 $-OR'$ (R' 为碳数为1~5的直链烷基)与 $-(CH_2)_m-$ (m 为1~10的整数,优选为 m 为1~5的整数)的組合的基团、所述式(1)中的 R^1 与C键结而形成杂环结构(优选为5元环结构)的基团。

[0592] 具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物优选为由(聚合物的主链结构-所述式(30)的部分结构- R^1)所表示,或由(A-所述式(30)的部分结构-B)所表示。此处,A为碳数为1~10的直链烷基、碳数为3~10的分支烷基或碳数为3~10的环状烷基。另外,B为包含 $-(CH_2)_m-$ (m 为1~10的整数,优选为 m 为1~5的整数)、所述式(30)的部分结构及聚合性基的組合的基团。

[0593] 另外,具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物可列举下述式(1-1)~式(1-5)的任一个所表示的结构。

[0594] [化66]



[0596] (式(1-1)中, R^4 表示氢原子或甲基, R^5 及 R^6 分别独立地表示氢原子或有机基。式(1-2)中, R^7 表示氢原子或甲基。式(1-3)中, L^1 表示二价连结基, R^8 表示氢原子或有机基。式(1-4)中, L^2 及 L^3 分别独立地表示二价连结基, R^9 及 R^{10} 分别独立地表示氢原子或有机基。式(1-5)中, L^4 表示二价连结基, R^{11} ~ R^{14} 分别独立地表示氢原子或有机基)

[0597] 所述式(1-1)中, R^5 及 R^6 分别独立地表示氢原子或有机基。有机基与所述式(30)中的 R^1 为相同含意,优选范围也相同。

[0598] 所述式(1-3)~式(1-5)中, L^1 ~ L^4 表示二价连结基。二价连结基优选为包含 $-(CH_2)_m-$ (m 为1~10的整数)、碳数5~10的环状的亚烷基与 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 及 $-NH-$ 的至少一个的組合的基团,更优选为 $-(CH_2)_m-$ (m 为1~8的整数)。

[0599] 所述式(1-3)~式(1-5)中, R^8 ~ R^{14} 分别独立地表示氢原子或有机基。有机基优选为烃基,具体而言为烷基或烯基。

[0600] 烷基也可经取代。另外,烷基可为链状、分支状、环状的任一种,优选为直链状或环

状的烷基。烷基优选为碳数1~10的烷基,更优选为碳数1~8的烷基,进而优选为碳数1~6的烷基。

[0601] 烯基也可经取代。烯基优选为碳数1~10的烯基,更优选为碳数1~4的烯基,尤其优选为乙烯基。

[0602] 取代基例如可例示:聚合性基、卤素原子、烷基、羧酸酯基、卤化烷基、烷氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、醚基、磺酰基、硫醚基、酰胺基、酰基、羟基、羧基等。这些取代基中,优选为聚合性基(例如乙烯基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰基、环氧基、氮丙啶基等),更优选为乙烯基。

[0603] 另外,具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物可为单体也可为聚合物,优选为聚合物。即,具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物优选为所述式(1-1)或所述式(1-2)所表示的化合物。

[0604] 另外,在具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物为聚合物的情形时,优选为在聚合物的侧链中含有所述部分结构。

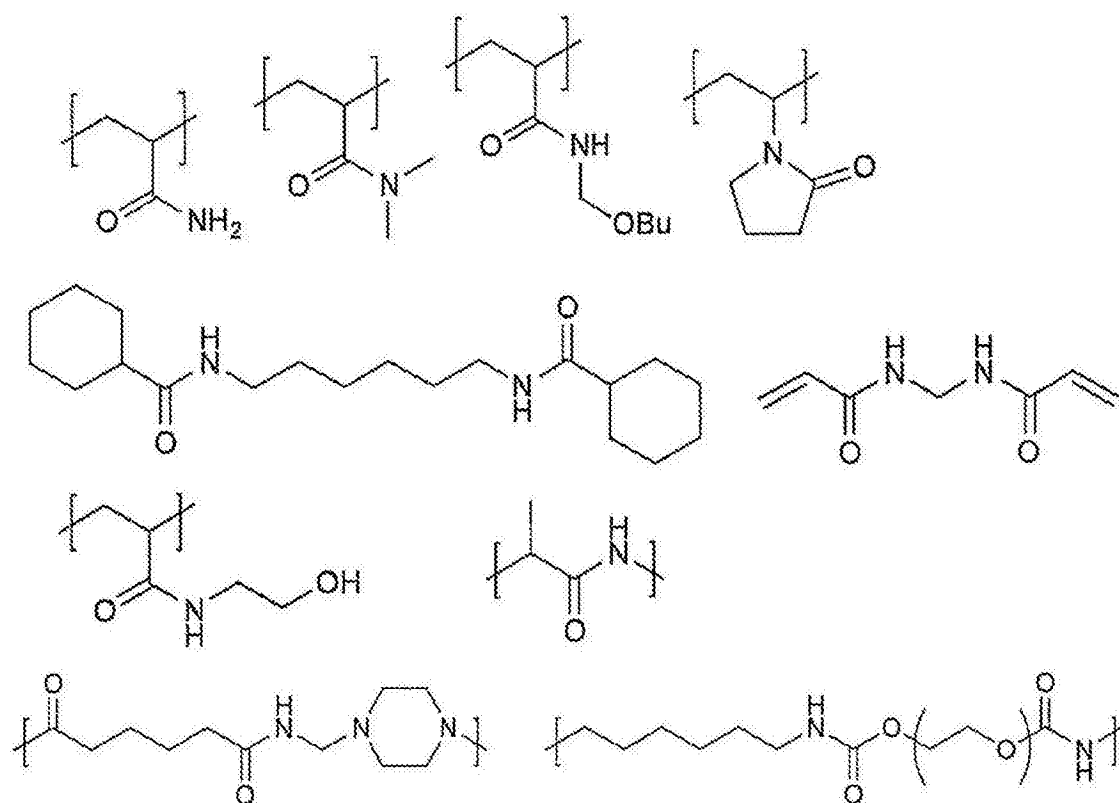
[0605] 具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物的分子量优选为50~1000000,更优选为500~500000。通过设定为此种分子量,可更有效地达成本发明的效果。

[0606] 在本发明的组合物中,具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物的含量优选为5质量%~80质量%,更优选为10质量%~60质量%。

[0607] 具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物的具体例可列举具有下述结构的化合物或下述例示化合物,但不限于这些化合物。本发明中,尤其优选为具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物为聚丙烯酰胺。

[0608] [化67]

[0609]



[0610] 另外,具有所述式(30)所表示的部分结构的化合物的具体例可列举水溶性聚合物,优选的主链结构可列举:聚乙烯基吡咯烷酮、聚(甲基)丙烯酰胺、聚酰胺、聚氨基甲酸酯、聚脲。水溶性聚合物也可作为共聚物,所述共聚物也可作为无规共聚物。

[0611] 聚乙烯基吡咯烷酮可使用商品名K-30、K-85、K-90、K-30W、K-85W、K-90W(日本催化剂公司制造)。

[0612] 聚(甲基)丙烯酰胺可列举(甲基)丙烯酰胺的聚合物、共聚物。丙烯酰胺的具体例可列举:丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-丙基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺、N-羟基乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-甲基苯基丙烯酰胺、N-(羟基苯基)丙烯酰胺、N-(氨磺酰基苯基)丙烯酰胺、N-(苯基磺酰基)丙烯酰胺、N-(甲苯基磺酰基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-苯基丙烯酰胺、N-羟基乙基-N-甲基丙烯酰胺等。另外,也可同样地使用与这些化合物相对应的甲基丙烯酰胺。

[0613] 水溶性聚酰胺树脂尤其可列举聚酰胺树脂与亲水性化合物共聚合而成的化合物。所谓水溶性聚酰胺树脂的衍生物,例如是指以水溶性聚酰胺树脂作为原料、且酰胺键($-\text{CONH}-$)的氢原子经甲氧基甲基($-\text{CH}_2\text{OCH}_3$)取代的化合物那样,通过水溶性聚酰胺树脂分子中的原子经取代或进行加成反应,而酰胺键的结构变化而成的化合物。

[0614] 聚酰胺树脂例如可列举:由 ω 氨基酸的聚合所合成的所谓“n-尼龙”或由二胺与二羧酸的共聚合所合成的所谓“n,m-尼龙”。其中,就赋予亲水性的观点而言,优选为二胺与二羧酸的共聚物,更优选为 ϵ -己内酰胺与二羧酸的反应产物。

[0615] 亲水性化合物可列举亲水性含氮环状化合物、聚亚烷基二醇等。

[0616] 此处,所谓亲水性含氮环状化合物,是指在侧链或主链中具有三级胺成分的化合物,且例如可列举:氨基乙基哌嗪、双氨基丙基哌嗪、 α -二甲基氨基 ϵ -己内酰胺等。

[0617] 另一方面,聚酰胺树脂与亲水性化合物进行共聚合而成的化合物中,因在聚酰胺树脂的主链上例如共聚合有选自亲水性含氮环状化合物及聚亚烷基二醇所组成的组群中的至少一种,故聚酰胺树脂的酰胺键部的氢键能力大于N-甲氧基甲基化尼龙。

[0618] 在聚酰胺树脂与亲水性化合物进行共聚合而成的化合物中,优选为1) ϵ -己内酰胺与亲水性含氮环状化合物与二羧酸的反应产物、及2) ϵ -己内酰胺与聚亚烷基二醇与二羧酸的反应产物。

[0619] 这些化合物例如是由东丽精密技术(Toray Finetech)(股)以“AQ尼龙”的商标而市售。 ϵ -己内酰胺与亲水性含氮环状化合物与二羧酸的反应产物可作为东丽精密技术(Toray Finetech)(股)制造的AQ尼龙A-90而获取, ϵ -己内酰胺与聚亚烷基二醇与二羧酸的反应产物可作为东丽精密技术(Toray Finetech)(股)制造的AQ尼龙P-70而获取。可使用AQ尼龙A-90、AQ尼龙P-70、AQ尼龙P-95、AQ尼龙T-70(东丽公司制造)。

[0620] 含有具有所述式(30)所表示的部分结构的重复单元与具有环氧基的重复单元的聚合物的摩尔比优选为10/90~90/10,更优选为30/70~70/30。所述共聚物的重量平均分子量优选为3,000~1,000,000,更优选为5,000~200,000。

[0621] 关于本发明的组合物中的聚合性化合物的添加量,优选为相对于除了溶剂以外的总固体成分而以1质量%~90质量%、更优选为15质量%~80质量%、尤其优选为40质量%~75质量%的范围添加。

[0622] 另外,在使用含有具有交联基的重复单元的聚合物作为聚合性化合物的情形时,

优选为相对于除了溶剂以外的本发明的组合物的总固体成分而设定为10质量%~75质量%、更优选为20质量%~65质量%、尤其优选为20质量%~60质量%的范围。

[0623] 聚合性化合物可仅为一种,也可两种以上,在为两种以上的情形时,合计量成为所述范围。

[0624] <粘合聚合物>

[0625] 在本发明中,为了提高皮膜特性等,视需要除了所述聚合性化合物以外可还含有粘合聚合物。粘合聚合物可优选地使用碱可溶性树脂。通过含有碱可溶性树脂,在耐热性等的提高或涂布适性的微调整方面有效。

[0626] 碱可溶性树脂可参考日本专利特开2012-208494号公报的段落0558~段落0571(对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0685]~[0700])以后的记载,将这些内容并入至本说明书中。

[0627] 相对于组合物的总固体成分,本发明的粘合聚合物的含量优选为1质量%~80质量%,更优选为5质量%~50质量%,进而优选为7质量%~30质量%。

[0628] <表面活性剂>

[0629] 本发明的组合物也可含有表面活性剂。表面活性剂可仅使用一种,也可组合两种以上。相对于本发明的组合物的固体成分,表面活性剂的添加量优选为0.0001质量%~2质量%,更优选为0.005质量%~1.0质量%,进而优选为0.01质量%~0.1质量%。

[0630] 表面活性剂可使用:氟系表面活性剂、非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、硅酮系表面活性剂等各种表面活性剂。

[0631] 尤其本发明的组合物通过含有氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂的至少任一种,制备成涂布液时的溶液特性(特别是流动性)进一步提高。由此进一步改善涂布厚度的均匀性或省液性。

[0632] 即,在使用应用含有氟系表面活性剂及硅酮系表面活性剂的至少任一种的组合物的涂布液来进行膜形成的情形时,通过使被涂布面与涂布液的界面张力减小,对被涂布面的濡湿性得到改善,对被涂布面的涂布性提高。因此,即便在以少量的液量来形成几微米(μm)左右的薄膜的情形时,也可更适宜地进行厚度不均小的均匀厚度的膜形成,就此方面而言有效。

[0633] 氟系表面活性剂中的氟含有率优选为3质量%~40质量%,更优选为5质量%~30质量%,尤其优选为7质量%~25质量%。氟含有率为所述范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度的均匀性或省液性的方面有效,在着色感光性组合物中的溶解性也良好。

[0634] 氟系表面活性剂具体可列举日本专利特开2012-208494号公报段落0552(对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0678])等中记载的表面活性剂,将这些内容并入至本说明书中。

[0635] 非离子系表面活性剂可列举:聚氧亚乙基烷基醚、聚氧亚乙基烷基烯丙基醚、聚氧亚乙基脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧亚乙基脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧亚乙基烷基胺、甘油脂肪酸酯、氧亚乙氧基亚丙基嵌段共聚物、乙炔二醇系表面活性剂、乙炔系聚氧环氧乙烷等。这些非离子系表面活性剂可单独使用或使用两种以上。

[0636] 具体的商品名可列举:苏菲诺(Surfynol) 61、苏菲诺(Surfynol) 82、苏菲诺(Surfynol) 104、苏菲诺(Surfynol) 104E、苏菲诺(Surfynol) 104H、苏菲诺(Surfynol)

104A、苏菲诺 (Surfynol) 104BC、苏菲诺 (Surfynol) 104DPM、苏菲诺 (Surfynol) 104PA、苏菲诺 (Surfynol) 104PG-50、苏菲诺 (Surfynol) 104S、苏菲诺 (Surfynol) 420、苏菲诺 (Surfynol) 440、苏菲诺 (Surfynol) 465、苏菲诺 (Surfynol) 485、苏菲诺 (Surfynol) 504、苏菲诺 (Surfynol) CT-111、苏菲诺 (Surfynol) CT-121、苏菲诺 (Surfynol) CT-131、苏菲诺 (Surfynol) CT-136、苏菲诺 (Surfynol) CT-141、苏菲诺 (Surfynol) CT-151、苏菲诺 (Surfynol) CT-171、苏菲诺 (Surfynol) CT-324、苏菲诺 (Surfynol) DF-37、苏菲诺 (Surfynol) DF-58、苏菲诺 (Surfynol) DF-75、苏菲诺 (Surfynol) DF-110D、苏菲诺 (Surfynol) DF-210、苏菲诺 (Surfynol) GA、苏菲诺 (Surfynol) OP-340、苏菲诺 (Surfynol) PSA-204、苏菲诺 (Surfynol) PSA-216、苏菲诺 (Surfynol) PSA-336、苏菲诺 (Surfynol) SE、苏菲诺 (Surfynol) SE-F、苏菲诺 (Surfynol) TG、戴诺 (Dynol) 604 (以上为日信化学(股)及空气化工产品(Air Products&Chemicals)公司),奥路菲 (Olfine) A、奥路菲 (Olfine) B、奥路菲 (Olfine) AK-02、奥路菲 (Olfine) CT-151W、奥路菲 (Olfine) E1004、奥路菲 (Olfine) E1010、奥路菲 (Olfine) P、奥路菲 (Olfine) SPC、奥路菲 (Olfine) STG、奥路菲 (Olfine) Y、奥路菲 (Olfine) 32W、奥路菲 (Olfine) PD-001、奥路菲 (Olfine) PD-002W、奥路菲 (Olfine) PD-003、奥路菲 (Olfine) PD-004、奥路菲 (Olfine) EXP.4001、奥路菲 (Olfine) EXP.4036、奥路菲 (Olfine) EXP.4051、奥路菲 (Olfine) AF-103、奥路菲 (Olfine) AF-104、奥路菲 (Olfine) SK-14、奥路菲 (Olfine) AE-3 (以上为日信化学(股)),阿塞迪诺 (Acetylenol) E00、阿塞迪诺 (Acetylenol) E13T、阿塞迪诺 (Acetylenol) E40、阿塞迪诺 (Acetylenol) E60、阿塞迪诺 (Acetylenol) E81、阿塞迪诺 (Acetylenol) E100、阿塞迪诺 (Acetylenol) E200 (以上全部为商品名,川研精化(股)公司制造)等。其中,优选为奥路菲 (Olfine) E1010。

[0637] 此外,非离子系表面活性剂具体可列举日本专利特开2012-208494号公报的段落0553 (对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0679]) 等中记载的非离子系表面活性剂,将这些内容并入至本说明书中。

[0638] 阳离子系表面活性剂具体可列举日本专利特开2012-208494号公报的段落0554 (对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0680]) 中记载的阳离子系表面活性剂,将这些内容并入至本说明书中。

[0639] 阴离子系表面活性剂具体可列举W004、W005、W017 (裕商(股)公司制造)等。

[0640] 硅酮系表面活性剂例如可列举日本专利特开2012-208494号公报的段落0556 (对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0682]) 等中记载的硅酮系表面活性剂,将这些内容并入至本说明书中。另外,还可例示:东丽·道康宁 (Toray-Dow corning) (股) 制造的“东丽硅酮 (Toray Silicone) SF8410”、“东丽硅酮 (Toray Silicone) SF8427”、“东丽硅酮 (Toray Silicone) SH8400”、“东丽硅酮 (Toray Silicone) ST80PA”、“东丽硅酮 (Toray Silicone) ST83PA”、“东丽硅酮 (Toray Silicone) ST86PA”,迈图高新材料 (Momentive Performance Materials) 公司制造的“TSF-400”、“TSF-401”、“TSF-410”、“TSF-4446”,信越硅酮股份有限公司制造的“KP321”、“KP323”、“KP324”、“KP340”等。

[0641] <聚合引发剂>

[0642] 本发明的组合物也可含有聚合引发剂。聚合引发剂可仅为一种,也可两种以上,在为两种以上的情形时,合计量成为下述范围。聚合引发剂的含量优选为0.01质量%~30质量%,更优选为0.1质量%~20质量%,尤其优选为0.1质量%~15质量%。

[0643] 聚合引发剂只要具有通过光、热的任一个或其两者来引发聚合性化合物的聚合的能力,则并无特别限制,可根据目的而适当选择,优选为光聚合性化合物。在利用光来引发聚合的情形时,优选为对紫外线范围至可见光线具有感光性的。

[0644] 另外,在利用热来引发聚合的情形时,优选为在150℃~250℃下分解的聚合引发剂。

[0645] 本发明中可使用的聚合引发剂优选为至少具有芳香族基的化合物,例如可列举:酰基膦化合物、苯乙酮系化合物、 α -氨基酮化合物、二苯甲酮系化合物、安息香醚系化合物、缩酮衍生物化合物、噻吨酮化合物、脞化合物、六芳基联咪唑化合物、三卤甲基化合物、偶氮化合物、有机过氧化物、重氮化合物、碘化合物、铈化合物、吡嗪鎓化合物、茂金属化合物等鎓盐化合物、有机硼盐化合物、二砷化合物、硫醇化合物等。

[0646] 苯乙酮系化合物、三卤甲基化合物、六芳基联咪唑化合物、脞化合物具体可参考日本专利特开2012-208494号公报的段落0506~段落0510(对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0622~0628])等的记载,将这些内容并入至本说明书中。

[0647] 另外,还可优选地使用日本专利特开2007-231000公报(对应的美国专利申请公开第2011/0123929号说明书)、及日本专利特开2007-322744公报中记载的环状脞化合物。

[0648] 除此以外,还可列举日本专利特开2007-269779公报(对应的美国专利申请公开第2010/0104976号说明书)中所示的具有特定取代基的脞化合物、或日本专利特开2009-191061公报(对应的美国专利申请公开第2009/023085号说明书)中所示的具有硫代芳基的脞化合物。

[0649] 可参考日本专利特开2012-208494号公报的段落0513(对应的美国专利申请公开第2012/235099号说明书的[0632])以后的式(OX-1)、式(OX-2)或式(OX-3)所表示的化合物的说明,将这些内容并入至本说明书中。

[0650] 另外,脞化合物的具体例可参考日本专利特开2009-191061公报的段落0090~段落0106(对应的美国专利申请公开第2009/023085号说明书的段落0393)、日本专利特开2012-032556号公报的段落0054、日本专利特开2012-122045号公报的段落0054等的记载,将这些内容并入至本说明书中。

[0651] 光聚合引发剂更优选为脞化合物、苯乙酮系化合物或酰基膦化合物。更具体而言,例如也可使用日本专利特开平10-291969号公报中记载的氨基苯乙酮系引发剂、日本专利第4225898号公报中记载的酰基膦氧化物系引发剂、及所述脞系引发剂,进而脞系引发剂也可使用日本专利特开2001-233842号公报中记载的化合物。

[0652] 脞化合物可使用作为市售品的易璐佳(IRGACURE)-OXE 01(巴斯夫(BASF)公司制造)、易璐佳(IRGACURE)-OXE 02(巴斯夫(BASF)公司制造)。苯乙酮系引发剂可使用作为市售品的易璐佳(IRGACURE)-907、易璐佳(IRGACURE)-369及易璐佳(IRGACURE)-379(商品名,均为日本巴斯夫(BASF Japan)公司制造)。另外,酰基膦系引发剂可使用作为市售品的易璐佳(IRGACURE)-819或达罗卡(DAROCUR)-TPO(商品名,均为日本巴斯夫(BASF Japan)公司制造)。

[0653] <其他成分>

[0654] 本发明的组合物中可并用的其他成分例如可列举:分散剂、增感剂、交联剂、硬化促进剂、填料、热硬化促进剂、热聚合抑制剂、塑化剂等,进而也可并用对基材表面的密接促

进剂及其他助剂类(例如导电性粒子、填充剂、消泡剂、阻燃剂、流平剂、剥离促进剂、抗氧化剂、香料、表面张力调整剂、链转移剂等)。

[0655] 通过适当含有这些成分,可调整目标近红外线吸收滤波器的稳定性、膜物性等性质。

[0656] 这些成分例如可参考日本专利特开2012-003225号公报(对应的美国专利申请公开第 2013/0034812)的段落编号0183~0260、日本专利特开2008-250074号公报的段落编号 0101~段落编号0102、段落编号0103~段落编号0104及段落编号0107~段落编号0109、日本专利特开2013-195480号公报的段落编号0159~段落编号0184等的记载,将这些内容并入至本说明书中。

[0657] 本发明的近红外线吸收性组合物的用途并无特别限定,可列举固体摄像元件的受光侧的近红外线截止滤波器(例如对晶片级透镜(wafer level lens)的近红外线截止滤波器)、固体摄像元件的背面侧(与受光侧为相反侧)的近红外线截止滤波器等,优选为固体摄像元件的受光侧的近红外线截止滤波器。另外,优选为将本发明的近红外线吸收性组合物直接涂布于固体摄像元件上而形成涂膜。

[0658] 在通过涂布来形成红外线截止层的情形时,本发明的近红外线吸收性组合物的粘度优选为在1mPa·s以上、3000mPa·s以下的范围内,更优选为10mPa·s以上、2000mPa·s以下的范围,进而优选为100mPa·s以上、1500mPa·s以下的范围。

[0659] 本发明的组合物能以可涂布的状态供给,故可容易地在固体摄像元件的所需构件或位置上形成近红外线截止滤波器。

[0660] 使用本发明的组合物所得的近红外线截止滤波器优选为光透射率满足以下(1)~(9)中的至少一个条件,更优选为满足以下的(1)~(8)的所有条件,进而优选为满足(1)~(9)的所有条件。

[0661] (1) 波长400nm下的光透射率优选为80%以上,更优选为90%以上,进而优选为92%以上,尤其优选为95%以上。

[0662] (2) 波长450nm下的光透射率优选为80%以上,更优选为90%以上,进而优选为92%以上,尤其优选为95%以上。

[0663] (3) 波长500nm下的光透射率优选为80%以上,更优选为90%以上,进而优选为92%以上,尤其优选为95%以上。

[0664] (4) 波长550nm下的光透射率优选为80%以上,更优选为90%以上,进而优选为92%以上,尤其优选为95%以上。

[0665] (5) 波长700nm下的光透射率优选为20%以下,更优选为15%以下,进而优选为10%以下,尤其优选为5%以下。

[0666] (6) 波长750nm下的光透射率优选为20%以下,更优选为15%以下,进而优选为10%以下,尤其优选为5%以下。

[0667] (7) 波长800nm下的光透射率优选为20%以下,更优选为15%以下,进而优选为10%以下,尤其优选为5%以下。

[0668] (8) 波长850nm下的光透射率优选为20%以下,更优选为15%以下,进而优选为10%以下,尤其优选为5%以下。

[0669] (9) 波长900nm下的光透射率优选为20%以下,更优选为15%以下,进而优选为

10%以下,尤其优选为5%以下。

[0670] 近红外线截止滤波器可根据目的而适当选择,优选为将膜厚设定为300 μm 以下,更优选为设定为200 μm 以下,进而优选为设定为100 μm 以下。膜厚的下限例如优选为1 μm 以上,更优选为5 μm 以上,进而优选为20 μm 以上。根据本发明的组合物,因具有高的近红外线遮蔽性,故可使近红外线截止滤波器的膜厚变薄。

[0671] 近红外线截止滤波器优选为膜厚300 μm 以下、且波长400nm~550nm的整个范围内的可见光透射率为85%以上,更优选为90%以上。另外,优选为波长700nm~800nm的范围的至少一波长下的光透射率为20%以下,进而优选为波长700nm~800nm的整个范围下的光透射率为20%以下。根据本发明,可确保高透射率的可见光范围广,可提供一种具有高的近红外线遮蔽性的近红外线截止滤波器。

[0672] 近红外线截止滤波器可用于具有吸收·截止近红外线的功能的透镜(数字照相机或移动电话或车载照相机等照相机用镜头、f- θ 透镜、摄像透镜(pick-up lens)等光学透镜)及半导体受光元件用的光学滤波器、用于节能的阻断热线的近红外线吸收滤波器或近红外线吸收板、以选择性地利用太阳光为目的的农业用涂布剂、利用近红外线的吸收热的记录媒体、电子设备用或照片用近红外线滤波器、防护眼镜(safety goggles)、太阳镜、热线阻断膜、光学文字读取记录、机密文件防影印用、电子照片感光体、激光焊接等。另外,作为CCD照相机用噪声截止滤波器、CMOS图像传感器用滤波器也有用。

[0673] 本发明还涉及一种近红外线截止滤波器的制造方法,包括以下步骤:在固体摄像元件的受光侧,应用(优选为滴加法、涂布或印刷)本发明的近红外线吸收性组合物,由此形成膜的步骤;以及进行干燥的步骤。关于膜厚、层叠结构等,可根据目的而适当选择。

[0674] 应用本发明的组合物的支撑体可为包含玻璃等的透明基板,也可为固体摄像元件,也可为设置于固体摄像元件的受光侧的其他基板,也可为设置于固体摄像元件的受光侧的平坦化层层层。

[0675] 形成近红外线截止滤波器的方法例如可通过使用滴加法(滴铸(drop cast))、旋涂机、狭缝旋涂机、狭缝涂布机、网版印刷、敷料器涂布等来实施。滴加法(滴铸)的情况下,优选为以由既定的膜厚获得均匀的膜的方式,在玻璃基板上形成以光致抗蚀剂为隔离壁的近红外线吸收性组合物的滴加区域。再者,关于膜厚,可调整组合物的滴加量及固体成分浓度、滴加区域的面积。

[0676] 另外,涂膜的干燥条件也视各成分、溶剂的种类、使用比例等而不同,通常在60 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥30秒钟~15分钟左右。

[0677] 使用本发明的近红外线吸收性组合物来形成近红外线截止滤波器的方法也可包括其他步骤。其他步骤并无特别限制,可根据目的而适当选择,例如可列举基材的表面处理步骤、前加热步骤(预烘烤步骤)、硬化处理步骤、后加热步骤(后烘烤步骤)等。

[0678] <前加热步骤·后加热步骤>

[0679] 前加热步骤及后加热步骤中的加热温度通常为80 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$,优选为90 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 。前加热步骤及后加热步骤中的加热时间通常为30秒钟~240秒钟,优选为60秒钟~180秒钟。

[0680] <硬化处理步骤>

[0681] 硬化处理步骤为视需要对所形成的所述膜进行硬化处理的步骤,通过进行所述处

理,近红外线截止滤波器的机械强度提高。

[0682] 所述硬化处理步骤并无特别限制,可根据目的而适当选择,例如可优选地列举全面曝光处理、全面加热处理等。此处,本发明中所谓“曝光”是以如下含意使用:不仅包含各种波长的光,还包含电子束、X射线等放射线的照射。

[0683] 曝光优选为通过放射线的照射来进行,曝光时可使用的放射线尤其可优选地使用电子束、KrF、ArF、g射线、h射线、i射线等紫外线或可见光。

[0684] 曝光方式可列举步进机曝光或利用高压水银灯的曝光等。

[0685] 曝光量优选为 $5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$,尤其优选为 $50\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0686] 全面曝光处理的方法例如可列举对所形成的所述膜的整个面进行曝光的方法。在近红外线吸收性组合合物含有聚合性化合物的情形时,通过全面曝光,由所述组合合物所形成的膜中的聚合成分的硬化受到促进,所述膜的硬化进一步进行,机械强度、耐久性得到改良。

[0687] 进行所述全面曝光的装置并无特别限制,可根据目的而适当选择,例如可优选地列举超高压水银灯等UV曝光机。

[0688] 另外,全面加热处理的方法可列举对所形成的所述膜的整个面进行加热的方法。通过全面加热,可提高图案的膜强度。

[0689] 全面加热的加热温度优选为 $120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$,更优选为 $160^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 。若所述加热温度为 120°C 以上,则通过加热处理而膜强度提高,若为 250°C 以下,则可防止所述膜中的成分发生分解而膜质变得又弱又脆的情况。

[0690] 全面加热的加热时间优选为3分钟 $\sim$ 180分钟,更优选为5分钟 $\sim$ 120分钟。

[0691] 进行全面加热的装置并无特别限制,可自公知的装置中根据目的而适当选择,例如可列举烘箱(dry oven)、热板(hot plate)、红外线(Infrared, IR)加热器等。

[0692] 本发明的照相机模块具有固体摄像元件、及配置于固体摄像元件的受光侧的近红外线截止滤波器,且所述照相机模块的特征在于:近红外线截止滤波器为上文所述的近红外线截止滤波器。

[0693] 另外,本发明的照相机模块的制造方法制造具有固体摄像元件、及配置于固体摄像元件的受光侧的近红外线截止滤波器的照相机模块,并且所述照相机模块的制造方法的特征在于包括以下步骤:在固体摄像元件的受光侧涂布所述本发明的近红外线吸收性组合物,由此形成膜。

[0694] 图1为表示具有本发明的实施形态的近红外线截止滤波器的照相机模块的构成的概略剖面图。

[0695] 照相机模块10例如具备固体摄像元件11、设置于固体摄像元件11上的平坦化层12、近红外线截止滤波器13、及配置于近红外线截止滤波器的上方且在内部空间中具有摄像镜头14的透镜固持器15。

[0696] 照相机模块10中,来自外部的入射光 $h\nu$ 依序透射摄像镜头14、近红外线截止滤波器13、平坦化层12后,到达固体摄像元件11的摄像元件部16。

[0697] 固体摄像元件11例如在作为基体的硅基板的主面上依序具备摄像元件部16、层间绝缘膜(未图示)、基质层(未图示)、彩色滤波器17、外涂层(未图示)、微透镜18。彩色滤波器

17(红色的彩色滤波器、绿色的彩色滤波器、蓝色的彩色滤波器)或微透镜18是以与摄像元件部16相对应的方式分别配置。

[0698] 另外,也可为以下形态:代替在平坦化层12的表面上设置近红外线截止滤波器13,而在微透镜18的表面、基质层与彩色滤波器17之间、或彩色滤波器17与外涂层之间,设置近红外线截止滤波器13。例如,近红外线截止滤波器13也可设置于距微透镜表面2mm以内(更优选为1mm以内)的位置。若设置于所述位置,则形成近红外线截止滤波器的步骤可简化,可充分截止对微透镜的不需要的近红外线,故可进一步提高近红外线阻断性。

[0699] 本发明的红外线截止滤波器可供于回焊(reflow solder)步骤。通过利用回焊步骤来制造照相机模块,可实现必须进行焊接的电子零件安装基板等的自动安装化,与不使用回焊步骤的情形相比较,可格外地提高生产性。进而,由于可自动进行,故也可实现低成本化。在供于回焊步骤的情形时,要暴露于250℃~270℃左右的温度下,故近红外线截止滤波器优选为具有可耐受回焊步骤的耐热性(以下也称为“耐回焊性”)。

[0700] 在本说明书中,所谓“具有耐回焊性”,是指在200℃下进行10分钟加热的前后保持作为红外线截止滤波器的特性。更优选为在230℃下进行10分钟加热的前后保持特性。进而优选为在250℃下进行3分钟加热的前后保持特性。在不具有耐回焊性的情形时,有时在所述条件下保持时红外线截止滤波器的红外线吸收能力降低,或作为膜的功能变得不充分。

[0701] 另外,本发明还涉及一种包括进行回流焊(reflow)处理的步骤的照相机模块的制造方法。本发明的红外线截止滤波器即便具有回流焊步骤,也维持近红外线吸收能力,故不会损及经小型轻量・高性能化的照相机模块的特性。

[0702] 图2~图4为表示照相机模块的近红外线截止滤波器周边部分的一例的概略剖面图。

[0703] 如图2所示,照相机模块依序具有固体摄像元件11、平坦化层12、紫外・红外光反射膜 19、透明基材20、近红外线吸收层21及抗反射层22。

[0704] 紫外・红外光反射膜19具有赋予或提高近红外线截止滤波器的功能的效果,例如可参考日本专利特开2013-68688号公报的段落0033~段落0039,将其内容并入至本说明书中。

[0705] 透明基材20透射可见光范围的波长的光,例如可参考日本专利特开2013-68688号公报的段落0026~段落0032,将其内容并入至本说明书中。

[0706] 近红外线吸收层21可通过涂布所述本发明的近红外线吸收性组合物而形成。

[0707] 抗反射层22具有以下功能:防止入射至近红外线截止滤波器中的光的反射,由此提高透射率,高效地利用入射光,例如可参考日本专利特开2013-68688号公报的段落0040,将其内容并入至本说明书中。

[0708] 如图3所示,照相机模块也可依序具有固体摄像元件11、近红外线吸收层21、抗反射层22、平坦化层12、抗反射层22、透明基材20及紫外・红外光反射膜19。

[0709] 如图4所示,照相机模块也可依序具有固体摄像元件11、近红外线吸收层21、紫外・红外光反射膜19、平坦化层12、抗反射层22、透明基材20及抗反射层22。

[0710] 实施例

[0711] 以下列举实施例对本发明加以更具体说明。以下实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不偏离本发明的主旨,则可适当变更。因此,本发明的范围不

限定于以下所示的具体例。再者,只要无特别说明,则“%”及“份”为质量基准。

[0712] 在本实施例中,采用以下简称。

[0713] <硬化性化合物>

[0714] 卡亚拉得(KAYARAD)DPHA:(日本化药公司制造,二季戊四醇五丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物)

[0715] JER157S65:(三菱化学公司制造,特殊酚醛清漆型环氧树脂)

[0716] 卡亚拉得(KAYARAD)D-320:(日本化药公司制造,二季戊四醇四丙烯酸酯)

[0717] M-510:(东亚合成公司制造,多元酸改性丙烯酸系寡聚物)

[0718] M-520:(东亚合成公司制造,多元酸改性丙烯酸系寡聚物)

[0719] DPCA-60:(日本化药公司制造,具有6个亚戊氧基链的六官能丙烯酸酯)

[0720] <溶剂>

[0721] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0722] 第1实施例

[0723] <合成例>

[0724] <化合物A1的合成>

[0725] (化合物A1-1、化合物A1-7的合成)

[0726] 利用30ml的二氯甲烷将氯磺酸(14.11g、121.1mmol)稀释,在冰水浴中冷却至5℃。在所述溶液中滴加二-(对甲苯基)醚(10.0g、50.44mmol)的二氯甲烷溶液(20ml)后,使反应液回到室温并搅拌2小时。在反应液中滴加蒸馏水(10ml),利用蒸发器将二氯甲烷蒸馏去除。将所得的溶液滴加至500ml的饱和食盐水中,将所得的沉淀过滤分离回收后,在400ml的蒸馏水中加热溶解。将所述溶液在冰水中冷却,对所得的沉淀进行过滤分离回收。将所得的固体溶解于甲醇50ml,添加安博莱特(Amberlite)IR120氢型(奥德里奇(Aldrich)公司制造)20g,在室温下搅拌30分钟。继而,将反应液过滤,对所得的滤液进行浓缩干燥,由此获得化合物A1-1(4.7g、14.23mmol)。

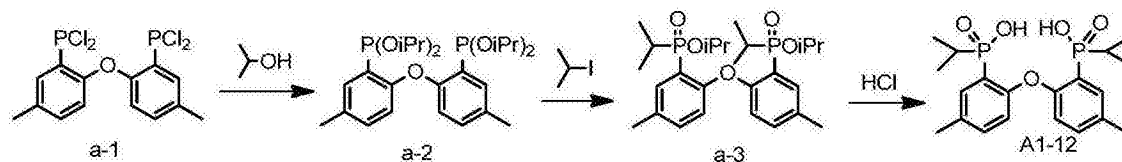
[0727] 关于化合物(A1-7),也利用同样的方法进行合成。

[0728] (化合物A1-12的合成)

[0729] 依据《四面体(Tetrahedron)》(54,(1998),10111-10118)中记载的方法,由二-(对甲苯基)醚获得下述所示的化合物(a-1)。继而,在化合物(a-1)(10.0g、25.0mmol)中添加己烷100ml、吡啶(7.91g、100.0mmol),在冰水浴中冷却至5℃。在所述溶液中滴加2-丙醇(6.01g、100.0mmol),回到室温并搅拌2小时。对反应液进行硅藻土过滤,将滤液浓缩,由此获得化合物a-2(11.75g、23.75mmol)。继而将化合物a-2(7.0g、14.15 mmol)在氮气环境下加热至130℃,滴加2-碘丙烷(4.81g、28.30mmol)。将反应液冷却至室温后,利用管柱色谱法进行纯化,由此获得化合物a-3(6.17g、12.88mmol)。继而,在化合物a-3(5.0g、10.43mmol)中添加3N盐酸水溶液(30ml),回流12小时。回到室温后,将反应液浓缩,由此获得化合物A1-12(4.28g、10.43mmol)。

[0730] [化68]

[0731]



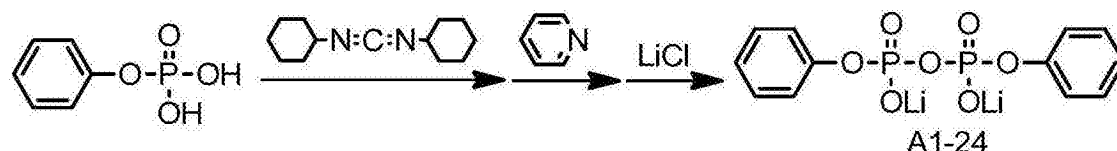
[0732] (化合物A1-24、化合物A1-25、化合物A1-31的合成)

[0733] 将苯基膦酸(15.0g、86.16mmol)溶解于四氢呋喃(THF) 80ml中,在冰水浴中冷却至5℃。在所述溶液中滴加二环己基碳二酰亚胺(9.77g、47.35mmol)的THF溶液(30ml),回到室温后搅拌3小时。将所生成的沉淀过滤分离,利用蒸发器将滤液浓缩。将所得的液体溶解于乙腈100ml中,滴加吡啶(13.63g、172.31mmol)。将所生成的沉淀过滤分离,利用蒸发器将滤液浓缩。将所得的反应物溶解于乙腈100ml中,滴加氯化锂(3.66g、86.4 mmol)的水溶液(10ml),结果生成白色沉淀。将所得的沉淀过滤分离回收,在甲醇(100 ml)中进行再结晶纯化,由此获得化合物A1-24的锂盐(5.5g、16.08mmol)。

[0734] 另外,关于化合物A1-25、化合物A1-31,也利用同样的方法来进行合成。

[0735] [化69]

[0736]



[0737] (化合物A1-50、化合物A1-52、化合物A1-65的合成)

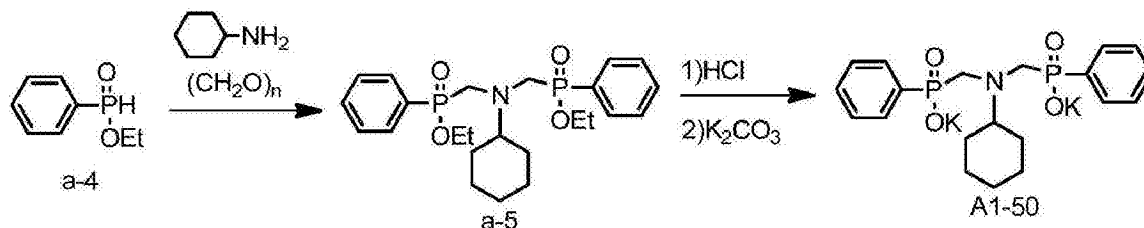
[0738] 将乙醇(76.54g、2.10mol)在冰水浴中冷却至5℃,滴加二氯苯基膦(75.0g、419.0 mmol)。回到室温并搅拌3小时后,利用蒸发器将反应液浓缩。利用乙酸乙酯将所得的液体稀释,滴加饱和碳酸氢钠水溶液。利用分液漏斗将水层去除后,利用无水硫酸镁将有机层干燥,利用蒸发器进行浓缩,由此获得下述所示的化合物a-4(65.60g、385.52mmol)。

[0739] 继而,将化合物a-4(8.5g、48.25mmol)、环己胺(2.39g、24.12mmol)、多聚甲醛(paraformaldehyde)(1.45g、48.25mmol)、蒸馏水40ml混合,回流8小时。回到室温后,将反应液移至分液漏斗中,添加乙酸乙酯150ml、2%碳酸钾水溶液150ml进行萃取。将水层去除后,利用无水硫酸镁将有机层干燥,利用蒸发器进行浓缩。利用管柱色谱法将所得的液体纯化,由此获得化合物a-5(4.70g、10.13mmol)。

[0740] 继而,在化合物a-5(2.0g、4.58mmol)中添加3N盐酸水溶液15ml,在80℃下搅拌8小时。回到室温后,在反应液中添加饱和食盐水30ml及乙酸乙酯50ml,移至分液漏斗中进行萃取。将水层去除后,利用无水硫酸镁将有机层干燥,利用蒸发器进行浓缩。利用四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF) 150ml对所得的固体进行再结晶纯化,由此获得化合物A1-50的盐酸盐(1.92g、4.58mmol)。在所述盐酸盐(1.0g、2.25mmol)中添加蒸馏水5 ml及碳酸钾(467.1mg、3.38mmol),在室温下搅拌10分钟后,将蒸馏水减压去除。在反应液中添加甲醇/乙酸乙酯(1/1)的混合液20ml,将溶解残留的盐过滤分离。对滤液进行浓缩,由此获得化合物A1-50的钾盐(1.09g、2.25mmol)。

[0741] [化70]

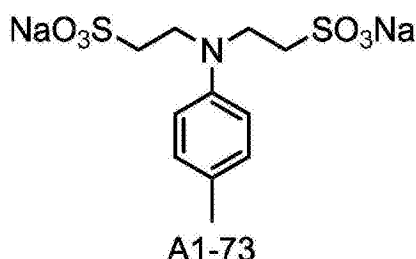
[0742]



[0743] (化合物A1-73的合成)

[0744] 依据《四面体快报(Tetrahedron Letters)》(47, (2006), 8279-8284) 中记载的方法, 由对甲基苯胺获得化合物A1-73的钠盐。

[0745] [化71]



[0746]

[0747] (化合物A1-77的合成)

[0748] 依据《多面体(Polyhedron)》(21, (2002), 2719-2725) 中记载的方法, 由2,4,6-三异丙基苯胺获得化合物A-77。

[0749] (化合物A1-82、化合物A1-83、化合物A1-88、化合物A1-92、化合物A1-96的合成)

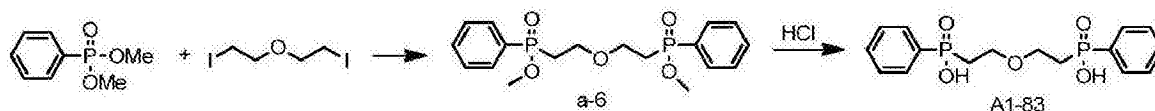
[0750] 将双(2-碘乙基)醚(4.56g、14.0mmol)在氮气流下加热至120℃, 以反应液的温度成为120℃~125℃的范围的方式, 缓缓滴加二甲氧基苯基膦(5.72g、33.6mmol)。滴加结束后, 搅拌1小时后, 回到室温。利用管柱色谱法将所得的液体纯化, 由此获得化合物a-6(1.12g、2.93mmol)。

[0751] 继而, 在化合物a-6(1.0g、2.62mmol)中添加3N盐酸水溶液(15ml), 回流6小时。回到室温后, 将反应液浓缩, 获得化合物A1-83(0.93g、2.62mmol)。

[0752] 关于化合物A1-82、化合物A1-88、化合物A1-92、化合物A1-96, 也利用同样的方法进行合成。

[0753] [化72]

[0754]



[0755] (化合物A1-109、化合物A1-138的合成)

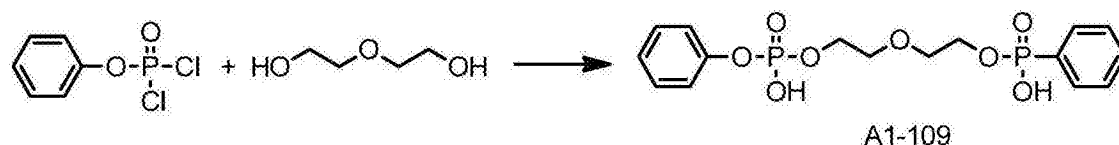
[0756] 利用THF(100ml)将二氯磷酸苯酯(40.0g、189.6mmol)稀释, 在冰水浴中冷却至 5℃。在所述溶液中滴加二乙二醇(10.06g、94.80mmol)及吡啶(7.50g、94.80mmol)的 THF 溶液(100ml), 回到室温, 搅拌5小时。在反应液中添加饱和碳酸氢钠水溶液直至溶液的pH值达到8以上为止, 利用蒸发器将THF蒸馏去除。将所述溶液移至分液漏斗中, 利用乙酸乙酯200ml进行清洗后, 在水层中添加浓盐酸, 将溶液的pH值调整为1以下。添加乙酸乙酯200ml及甲醇20ml, 进行萃取。利用1N盐酸200ml将有机层清洗2次, 利用硫酸镁进行干燥后, 利用

蒸发器进行浓缩,由此获得化合物A-109(7.2g、17.21mmol)。

[0757] 关于化合物A1-138,也利用同样的方法进行合成。

[0758] [化73]

[0759]



[0760] (化合物A1-112的合成)

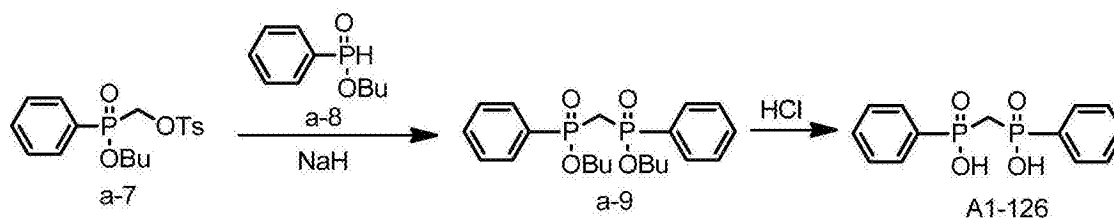
[0761] 利用《俄罗斯普通化学杂志(Zh.Obshch.Khim.)》(59,(1989),62)中记载的方法获得化合物A1-112。

[0762] (化合物A1-126的合成)

[0763] 利用《有机通讯(Org.Lett.)》(14,13,(2012),3404-3407)中记载的方法合成下述化合物a-7。继而,在氢化钠(50%油状,1.48g,30.86mmol)中添加THF 30ml,在氮气环境下在冰水浴中冷却至5℃,滴加下述化合物a-8(5.83g、29.39mmol)的THF溶液(10ml)。使反应液回到室温并搅拌30分钟后,滴加化合物a-7(11.24g、29.39mmol)的THF溶液(10ml)。在室温下反应2小时后,滴加饱和氯化铵水溶液,将所生成的盐溶解后,利用蒸发器将THF蒸馏去除。利用200ml的乙酸乙酯将反应物稀释,利用200ml的饱和氯化铵水溶液清洗2次,利用硫酸镁将有机层干燥后,加以浓缩。利用管柱色谱法将所得的液体纯化,由此获得化合物a-9(5.82g、14.25mmol)。继而,与化合物A1-83的合成同样地将次磷酸酯水解,由此获得化合物A1-126。

[0764] [化74]

[0765]



[0766] (化合物A1-132的合成)

[0767] 利用《合成通讯(Synth.Comm.)》(34,2,(2004),331-334)中记载的方法来获得化合物A1-132。

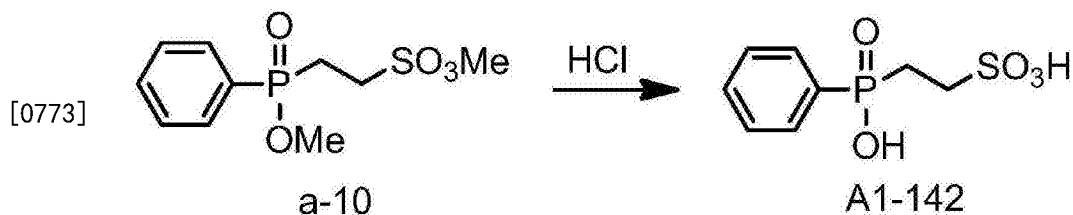
[0768] (化合物A1-135的合成)

[0769] 利用《合成通讯(Synth.Comm.)》(9,(1979),261-266)中记载的方法获得化合物A1-135。

[0770] (化合物A1-142的合成)

[0771] 利用《大分子(Macromol.)》(11,5,(1978),1027-1030)中记载的方法合成下述所示的化合物a-10,继而与化合物A1-83的合成同样地将次磷酸酯及磺酸酯水解,由此获得化合物A1-142。

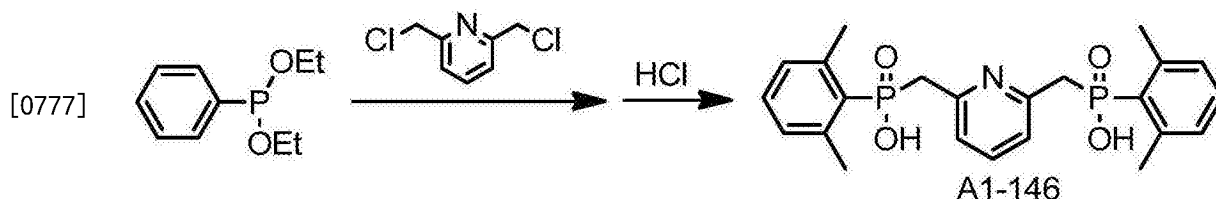
[0772] [化75]



[0774] (化合物A1-146的合成)

[0775] 依据《USSR科学院公报,化学分院(Bull.Acad.Sci.USSR,Chem.Sci.)》(37,4,(1988),800-803)中记载的方法,由二乙氧基(2,6-二甲基苯基)膦获得化合物A1-146。

[0776] [化76]



[0778] <铜络合物的合成>

[0779] (铜络合物1-1的合成)

[0780] 将化合物A1-1 (886mg、2.47mmol) 溶解于甲醇20ml中。使所述溶液升温至50℃后,滴加乙酸铜(449mg、2.47mmol)的甲醇溶液(160ml),在50℃下反应2小时。反应结束后,利用蒸发器将所产生的乙酸及溶剂蒸馏去除,由此获得铜络合物1-1 (1.00g)。

[0781] (铜络合物1-2、铜络合物1-3及铜络合物1-11~铜络合物1-25的合成)

[0782] 铜络合物1-2、铜络合物1-3及铜络合物1-11~铜络合物1-25是利用依据所述铜络合物1-1的合成法的方法而获得。

[0783] (铜络合物1-4的合成)

[0784] 将化合物A1-24的锂盐(1.00g、2.92mmol)溶解于甲醇20ml中,加热至50℃后,滴加硫酸铜五水合物(0.73g、2.92mmol)的甲醇溶液(20ml)。在50℃下加热1小时后,在冰水浴中将反应液冷却至5℃,将反应液过滤。利用蒸发器将滤液浓缩,由此获得铜络合物1-4 (1.14g)。

[0785] (铜络合物1-5~铜络合物1-10的合成)

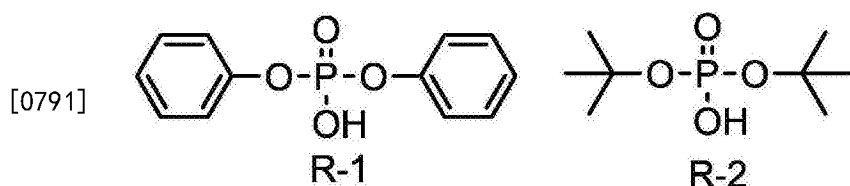
[0786] 铜络合物1-5~铜络合物1-10是利用依据所述铜络合物1-4的合成法的方法而获得。

[0787] <比较合成例>

[0788] <铜络合物1-26及铜络合物1-27的合成>

[0789] 铜络合物1-26是将下述化合物R-1用于配体,利用依据铜络合物1的合成法的方法而获得,铜络合物1-27是将下述化合物R-2用于配体,利用依据铜络合物1的合成法的方法而获得。

[0790] [化77]



[0792] <评价>

[0793] <<铜络合物的溶解性评价>>

[0794] 在试管中量取所述铜络合物0.5g,以固体成分浓度成为40质量%、30质量%、20质量%的方式添加PGMEA,振荡10分钟。按照以下基准来评价目测产生浑浊的固体成分浓度。

[0795] A:固体成分浓度为40质量%

[0796] B:固体成分浓度为30质量%

[0797] C:固体成分浓度为20质量%

[0798] <<铜络合物的耐热性评价>>

[0799] 量取所述铜络合物3mg,使用热分析装置Q-500 (TA Instruments (TA仪器) 公司制造) 来进行热重量测定。测定5%重量减少温度(Td₅),按照以下基准来评价耐热性。

[0800] A:200℃<Td₅

[0801] B:180℃<Td₅≤200℃

[0802] C:Td₅≤180℃

[0803] <<近红外线吸收性组合物的评价>>

[0804] (近红外线吸收性组合物的制备)

[0805] (实施例A1-1)

[0806] 将下述化合物混合,制备实施例1的近红外线吸收性组合物。

·所述铜络合物 1-1	20 质量份
·卡亚拉得 (KAYARAD) DPHA	20 质量份
·JER157S65	20 质量份
·PGMEA	120 质量份

[0808] 除了将铜络合物1-1变更为铜络合物1-2~铜络合物1-27以外,设定为与实施例A1-1 相同的组成,由此制备各实施例及各比较例的近红外线吸收性组合物。

[0809] (近红外线截止滤波器的制作)

[0810] 在玻璃基板上涂布光致抗蚀剂,通过微影进行图案化,形成近红外线吸收性组合物的滴加区域。分别滴加实施例及比较例中制备的近红外线吸收性组合物3ml。将所述带有涂布膜的基板在室温下放置24小时,由此使其干燥后,评价涂布膜厚,结果膜厚为192μm。

[0811] (近红外线遮蔽性评价)

[0812] 使用分光光度计U-4100 (日立高新技术 (Hitachi High-technologies) 公司制造),对如上文所述那样获得的近红外线截止滤波器的波长800nm的透射率进行测定。按照以下基准来评价近红外线遮蔽性。

[0813] A:800nm的透射率≤5%

[0814] B:5%<800nm的透射率≤7%

[0815] C:7%<800nm的透射率≤10%

[0816] D:10%<800nm的透射率

[0817] [表11]

[0818]

	铜络合物			评价		
				铜络合物		红外线截止滤波器
	化合物 A (摩尔比)	化合物 A/铜 的摩尔比	铜络合物	溶解性	耐热性	近红外线遮蔽性
实施例 A1-1	A1-1	1/1	1-1	B	B	B
实施例 A1-2	A1-7	1/1	1-2	A	C	A
实施例 A1-3	A1-12	4/3	1-3	B	A	A
实施例 A1-4	A1-24	1/1	1-4	B	B	B
实施例 A1-5	A1-25	2/1	1-5	B	B	B
实施例 A1-6	A1-31	1/1	1-6	A	A	A
实施例 A1-7	A1-50	4/3	1-7	A	A	A
实施例 A1-8	A1-52	1/1	1-8	A	A	A
实施例 A1-9	A1-65	1/1	1-9	A	B	A
实施例 A1-10	A1-73	1/1	1-10	C	B	B
实施例 A1-11	A1-77	1/1	1-11	B	B	B
实施例 A1-12	A1-82	4/3	1-12	B	A	A
实施例 A1-13	A1-83	1/1	1-13	B	A	A
实施例 A1-14	A1-88	1/1	1-14	A	A	B
实施例 A1-15	A1-92	1/1	1-15	A	A	B
实施例 A1-16	A1-96	4/3	1-16	B	A	A
实施例 A1-17	A1-109	5/4	1-17	B	C	B
实施例 A1-18	A1-112	1/1	1-18	B	B	B
实施例 A1-19	A1-126	2/1	1-19	B	A	B
实施例 A1-20	A1-132	4/3	1-20	B	B	B
实施例 A1-21	A1-135	4/3	1-21	B	A	B
实施例 A1-22	A1-138	1/1	1-22	B	B	B
实施例 A1-23	A1-142	1/1	1-23	B	A	B
实施例 A1-24	A1-146	1/1	1-24	A	A	A
实施例 A1-25	A1-82/A1-83 (1/1)	1/1	1-25	A	A	A
比较例 A1-1	R-1	2/1	1-26	C	C	D
比较例 A1-2	R-2	2/1	1-27	C	C	D

[0819] 由所述表所表明,实施例的近红外线吸收性组合物在制成硬化膜时可提高近红外线遮蔽性。另外得知,实施例的近红外线吸收性组合物可提高铜络合物在溶剂中的溶解性。另外得知,实施例的近红外线吸收性组合物的铜络合物的耐热性也良好。

[0820] 另一方面,比较例的近红外线吸收性组合物与实施例相比较,在制成硬化膜时难以提高近红外线遮蔽性。另外,难以提高铜络合物在溶剂中的溶解性。

[0821] 另外,在实施例A1-1的近红外线吸收性组合物中,将聚合性化合物(卡亚拉得(KAYARAD)DPHA)20质量份变更为等量的下述表的聚合性化合物,除此以外,与实施例1同样地获得实施例A1-26~实施例A1-29的近红外线截止滤波器。可确认,这些近红外线截止滤波器也在制成硬化膜时可提高近红外线遮蔽性。另外可确认,可提高铜络合物在溶剂中的溶解性。

[0822] [表12]

[0823]

	聚合性化合物
实施例A1-26	卡亚拉得 (KAYARAD) D-320
实施例A1-27	M-510
实施例A1-28	M-520
实施例A1-29	DPCA-60

[0824] 即便在实施例A1-1中所得的近红外线吸收性组合物中,将铜络合物1-1变更为具有下述化合物作为配体的铜络合物的情形时,也可与实施例A1-1的近红外线截止滤波器同样地获得优异的效果。

[0825] [表13]

[0826]	A-166		A-174	
	A-175		A-176	
	A-177		A-178	
	A-179		A-180	
	A-181		A-182	
	A-183		A-184	
[0827]	A-185		A-186	
	A-187		A-188	
	A-189		A-190	

[0828] 另外,即便在实施例A1-1~实施例A1-25的近红外线吸收性组合中,将聚合性化合物(卡亚拉得(KAYARAD)DPHA)20质量份变更为等量的卡亚拉得(KAYARAD)D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-120(以上为日本化药股份有限公司制造)、M-305、M-460(东亚合成制造)、A-TMMT(新中村化学制造)、SR-494(沙多玛(Sartomer)公司制造)、代那考尔(Denacol)EX-212L(长濑化成(Nagase Chemtex)(股)制造)或JER-157S65(三菱化学(股)制造)的情形时,也与这些实施例同样地可获得优异的效果。

[0829] 另外,即便在实施例A1-1~实施例A1-25的近红外线吸收性组合中,将铜络合物相对于组合物的总固体成分的含量分别设定为15质量%、20质量%、30质量%或40质量%的情形时,也与这些实施例同样地可获得优异的近红外线遮光能力。

[0830] 另外,即便在实施例A1-1~实施例A1-25的近红外线吸收性组合中,将溶剂(PGMEA)的含量设定为10质量%、20质量%、30质量%或40质量%的情形时,也与这些实施例同样地可获得优异的涂布性。

[0831] 第2实施例

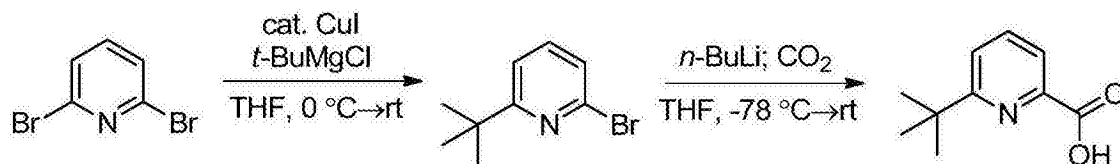
[0832] <合成例>

[0833] 化合物A2-1-1~化合物A2-1-3、化合物A2-1-6、化合物A2-1-7、化合物A2-1-9、化合物A2-1-15及化合物A2-2-1、化合物A2-2-33、化合物A2-2-35、化合物A2-2-37是作为试剂而由东京化成、和光纯药或奥德里奇(Aldrich)所市售,不进行进一步的纯化而直接使用。A2-2-39及A2-2-45是使用市售品。

[0834] 化合物A2-1-4的合成例

[0835] [化78]

[0836]



[0837] 在三口烧瓶中,在氮气环境下导入2,6-二溴吡啶14.24g、碘化铜(I)0.61g、四氢呋喃(市售脱水溶剂)180mL,冷却至0℃。在其中滴加氯化叔丁基镁的1.0M四氢呋喃溶液70mL,在室温下搅拌1小时。添加饱和氯化铵水溶液100mL、乙酸乙酯100mL,将通过萃取·分液所得的有机层浓缩,利用硅胶管柱色谱法(溶剂:己烷)将所得的粗产物纯化,由此获得2-溴-6-叔丁基吡啶10g。

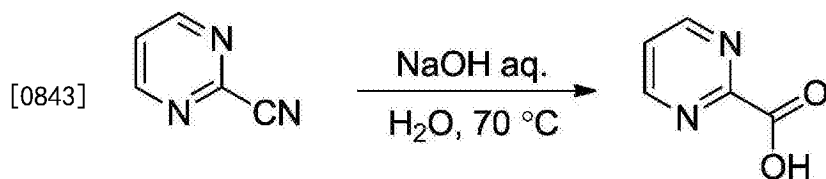
[0838] 继而,在三口烧瓶中,在氮气环境下导入上文中合成的2-溴-6-叔丁基吡啶3.65g、四氢呋喃(市售脱水溶剂)50mL,冷却至-78℃。在其中滴加正丁基锂的1.6M己烷溶液10.0mL,在-78℃下搅拌30分钟。在其中缓慢添加大量过剩的经粉碎的干冰,在室温下搅拌2小时。添加水100mL、乙酸乙酯50mL,通过萃取·分液来回收水层(将pH值调整为11)。对所述水层逐次少量添加浓盐酸而将pH值调整为2,利用乙酸乙酯50mL进行3次萃取,将所得的有机层浓缩,由此获得2g的化合物A2-1-4。

[0839] 化合物A2-1-5的合成例

[0840] 使用溴化2-乙基己基镁代替氯化叔丁基镁,利用与化合物A2-1-4相同的方法进行合成。

[0841] 化合物A2-1-8的合成例

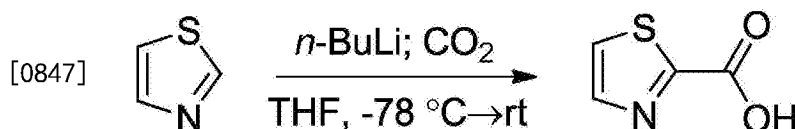
[0842] [化79]



[0844] 在烧瓶中添加2-氰基咪唑0.10g、12质量%氢氧化钠水溶液13mL,在70℃下进行30分钟搅拌。逐次少量添加1N稀盐酸而将pH值调整为3,利用乙酸乙酯10mL进行3次萃取,将所得的有机层浓缩,由此获得0.10g的化合物A2-1-8。

[0845] 化合物A2-1-10的合成例

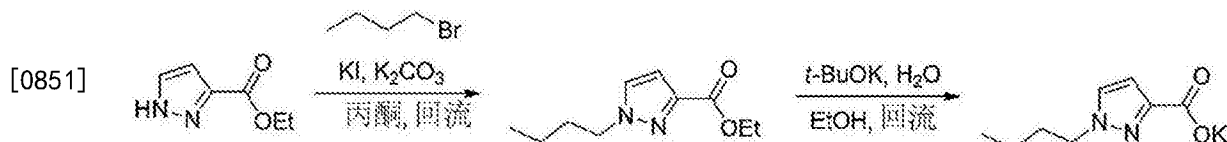
[0846] [化80]



[0848] 在三口烧瓶中,在氮气环境下导入噻唑8.5g、四氢呋喃(市售脱水溶剂)150mL,冷却至-78℃。在其中滴加正丁基锂的1.6M己烷溶液60mL,在-78℃下搅拌30分钟。在其中缓慢添加大量过剩的经粉碎的干冰,在室温下搅拌2小时。添加水100mL、乙酸乙酯50 mL,通过萃取・分液来回收水层(将pH值调整为11)。对所述水层逐次地少量添加浓盐酸而将pH值调整为2,利用乙酸乙酯50mL进行3次萃取,将所得的有机层浓缩,由此获得 12g的化合物A2-1-10。

[0849] 化合物A2-1-11的合成例

[0850] [化81]

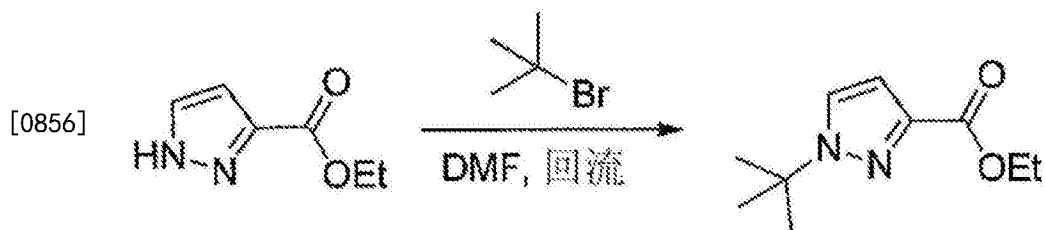


[0852] 在三口烧瓶中,在氮气环境下添加吡唑-3-羧酸乙酯3.0g、碘化钾3.55g、碳酸钾4.44g、1-溴丁烷4.40g、丙酮48mL,加热回流10小时。冷却至室温后,通过过滤将不溶物去除,将滤液浓缩,利用硅胶管柱色谱法(溶剂:己烷/乙酸乙酯)将所得的粗产物纯化,由此获得1-丁基吡唑-3-羧酸乙酯2.8g。

[0853] 在烧瓶中添加所述产物0.39g、乙醇3mL,一面在室温下搅拌一面添加水0.05g、叔丁氧基钾0.22g后,在70℃下搅拌30分钟。将其减压浓缩所得的固体为对应的羧酸钾,将其直接用于铜络合物化。

[0854] 化合物A2-1-12的合成例

[0855] [化82]

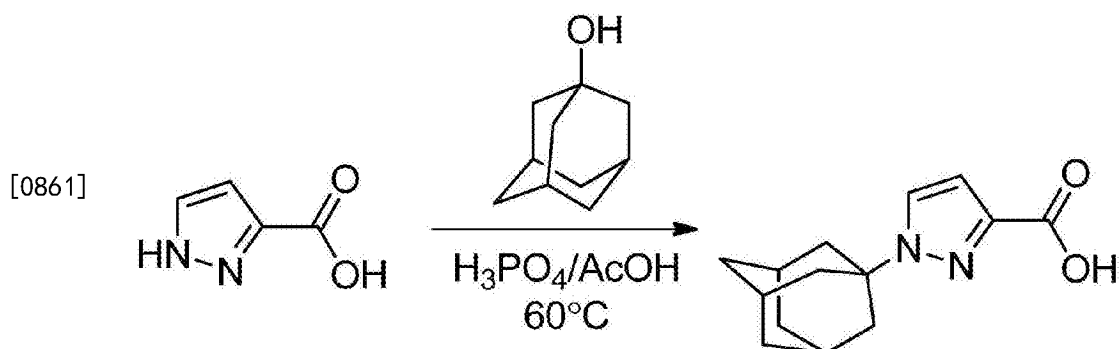


[0857] 在三口烧瓶中,在氮气环境下添加吡唑-3-羧酸乙酯3.0g、2-溴-2-甲基丙烷4.40g、二甲基甲酰胺48mL,加热回流72小时。冷却至室温后,通过过滤将不溶物去除,将滤液浓缩,利用硅胶管柱色谱法(溶剂:己烷/乙酸乙酯)将所得的粗产物纯化,由此获得1-叔丁基-吡唑-3-羧酸乙酯0.8g。

[0858] 利用与化合物A2-1-11相同的方法将酯水解,获得化合物A2-1-12。

[0859] 化合物A2-1-13的合成例

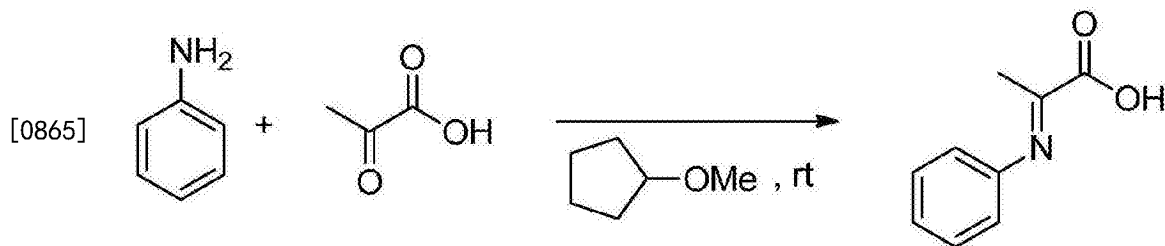
[0860] [化83]



[0862] 在三口烧瓶中,在氮气环境下添加吡唑-3-羧酸5.5g、1-金刚烷醇7.5g、磷酸100mL、乙酸25mL,在60℃下搅拌7小时。冷却至室温后,添加水200mL,通过过滤来回收所析出的白色固体。在所述白色固体中添加水300mL、乙酸乙酯100mL,一面在室温下搅拌,一面添加50质量%氢氧化钠水溶液直至pH值调整为12为止。通过萃取·分液来回收水层,利用乙酸乙酯100mL进行4次清洗。若对所述水层逐次少量添加浓盐酸而将pH值调整为2,则白色固体析出,将所述白色固体过滤,以水进行清洗,由此获得1-(1-金刚烷基)吡唑-3-羧酸3.9g。

[0863] 化合物A2-1-14的合成例

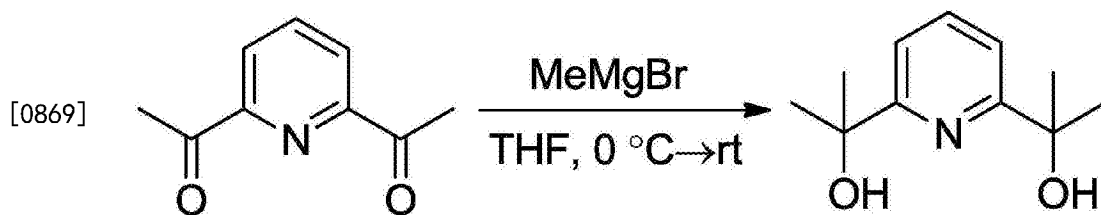
[0864] [化84]



[0866] 在三口烧瓶中,在氮气环境下添加丙酮酸4.4g、环戊基甲醚10mL,在室温下搅拌。在其中滴加苯胺4.7g,进行10分钟搅拌后,冷却至0℃,通过过滤来回收所析出的固体,由此获得3.6g的化合物A2-1-14。

[0867] 化合物A2-1-16的合成例

[0868] [化85]



[0870] 在三口烧瓶中,在氮气环境下导入2,6-二乙酰基吡啶16.3g、四氢呋喃(市售脱水溶剂) 160mL,冷却至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在其中滴加甲基溴化镁正丁基锂的3M二乙醚溶液33mL,在室温下搅拌3小时。添加饱和氯化铵水溶液100mL、乙酸乙酯100mL,将通过萃取·分液所得的有机层浓缩,由此获得19.5g的化合物A2-1-16。

[0871] 化合物A2-1-17的合成例

[0872] [化86]

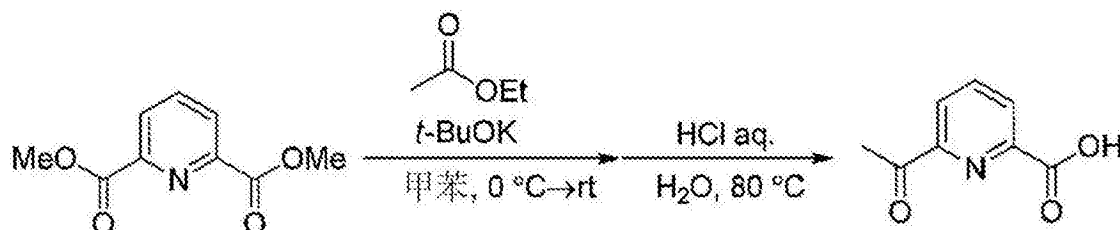


[0874] 在三口烧瓶中,在氮气环境下添加吡啶甲酸2.46g、三氟甲磺酰胺3.0g、N,N-二甲基氨基吡啶(DMAP) 3.66g、二甲基甲酰胺150mL,在室温下搅拌。在其中添加1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二酰亚胺盐酸盐(EDCI) 5.73g,在室温下搅拌4小时。添加水100mL、乙酸乙酯100mL,通过萃取·分液来回收水层,在其中逐次少量添加浓盐酸而将pH值调整为2。添加乙酸乙酯100mL,将通过萃取·分液所得的有机层浓缩,由此获得1.56g的化合物A2-1-17。

[0875] 化合物A2-1-18的合成例

[0876] [化87]

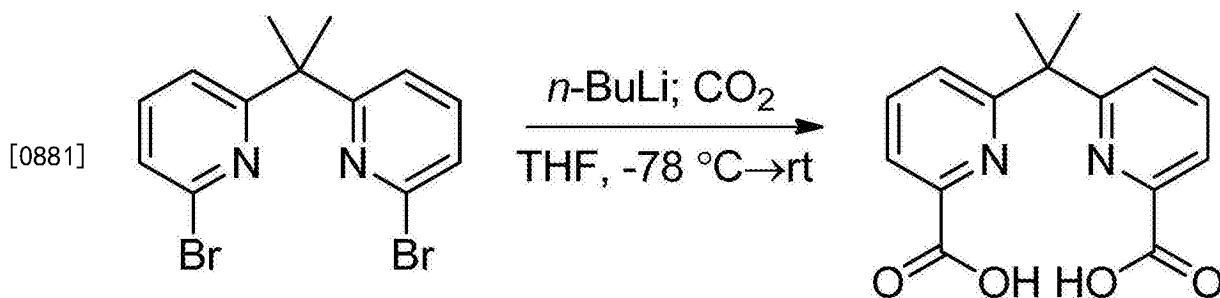
[0877]



[0878] 在三口烧瓶中,在氮气环境下添加叔丁氧基钾11.20g、甲苯100mL,冷却至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在其中滴加乙酸乙酯5.30g后,导入二吡啶甲酸二甲酯9.75g,在室温下搅拌2小时。添加饱和氯化铵水溶液200mL,将萃取·分液所得的有机层浓缩,添加2N稀盐酸50mL,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌2小时。添加乙酸乙酯50mL,将萃取·分液所得的有机层浓缩,利用热水对所得的粗产物进行2次再结晶,由此获得10g的化合物A2-1-18。

[0879] 化合物A2-1-19的合成例

[0880] [化88]



[0882] 在三口烧瓶中,在氮气环境下导入利用W02006098505号手册中记载的方法所合成的 2,2-双(6-溴-2-吡啶基)丙烷5.6g、四氢呋喃(市售脱水溶剂) 150mL,冷却至-78℃。在其中滴加正丁基锂的1.6M己烷溶液20mL,在-78℃下搅拌30分钟。在其中缓慢添加大量过剩的经粉碎的干冰,在室温下搅拌2小时。添加水100mL、乙酸乙酯50mL,通过萃取・分液来回收水层(将pH值调整为11)。对所述水层逐次少量添加浓盐酸而将pH值调整为2,利用乙酸乙酯50mL进行3次萃取,将所得的有机层浓缩,由此获得4.2g的化合物A2-1-19。

[0883] 化合物A2-1-20的合成例

[0884] 利用《有机化学期刊(J.Org.Chem.)》(1970,35,4114)中记载的方法来进行合成。

[0885] 化合物A2-1-21的合成例

[0886] 使用利用《四面体(Tetrahedron)》(1999,55,14791)中记载的方法所合成的吡唑-3-膦酸二乙酯代替吡唑-3-羧酸乙酯,且使用对甲苯磺酸甲酯代替1-溴丁烷,利用与化合物 A2-1-14相同的方法进行合成。

[0887] 化合物A2-1-22的合成例

[0888] 使用3-溴戊烷代替1-溴丁烷,使用碳酸铯代替碳酸钾,利用与化合物A2-1-11相同的方法进行合成。

[0889] 化合物A2-2-3的合成例

[0890] 在三口烧瓶中,在氮气环境下导入2-乙基己醇13.0g、四氢呋喃(市售脱水溶剂) 200mL,冷却至0℃。在其中导入氢化钠(60%分散液) 4.0g,在0℃下搅拌30分钟。在其中滴加溴乙酸15.0g,在室温下搅拌5小时。添加饱和氯化铵200mL、乙酸乙酯100mL,将萃取・分液所得的有机层浓缩,由此获得18.4g的化合物A2-2-3。

[0891] 化合物A2-2-4的合成例

[0892] 使用叔丁醇代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

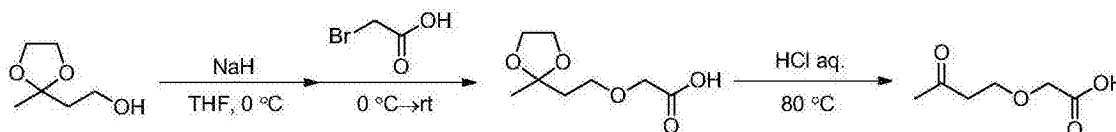
[0893] 化合物A2-2-7的合成例

[0894] 使用二乙二醇单乙醚代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

[0895] 化合物A2-2-10的合成例

[0896] [化89]

[0897]

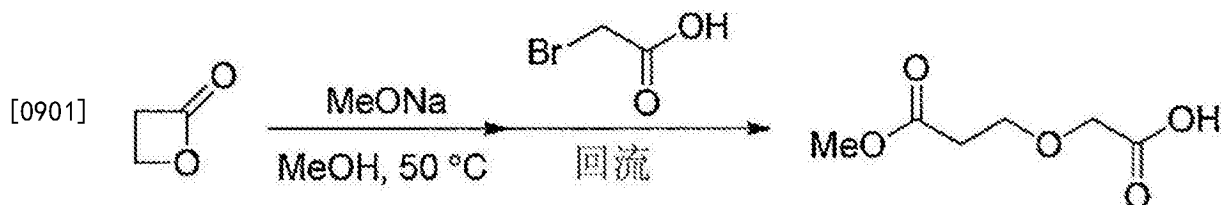


[0898] 使用利用《有机化学期刊(J.Org.Chem.)》(1989,54,3625)中记载的方法合成的

2-(2-甲基-1,3-二噁烷-2-基)乙醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法与溴乙酸反应,使所得的产物在浓盐酸中在80℃下加热回流2小时,由此进行缩醛脱保护。将脱保护反应液滴加至饱和碳酸氢钠水溶液中进行中和,利用乙酸乙酯进行萃取·分液,将所得的有机层浓缩,由此获得化合物A2-2-10。

[0899] 化合物A2-2-12的合成例

[0900] [化90]



[0902] 在三口烧瓶中导入β-丙内酯7.2g、甲醇100mL,一面在室温下搅拌,一面滴加甲氧化钠(28%甲醇溶液)19.3g,在50℃下进行2小时加热回流。冷却至室温后,滴加溴乙酸13.9g,进行5小时加热回流。添加饱和氯化铵200mL、乙酸乙酯100mL,将萃取·分液所得的有机层浓缩,由此获得12.4g的化合物A2-2-12。

[0903] 化合物A2-2-13的合成例

[0904] 使用2,2,2-三氟乙醇代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

[0905] 化合物A2-2-18的合成例

[0906] 使用水杨酸甲酯代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

[0907] 化合物A2-2-19的合成例

[0908] 使用四氢吡喃-2-甲醇代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

[0909] 化合物A2-2-21的合成例

[0910] 使用四氢糠醇代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

[0911] 化合物A2-2-22的合成例

[0912] 使用糠醇代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

[0913] 化合物A2-2-23的合成例

[0914] 利用《聚合物(Polymer)》(2013,54,2924)中记载的方法进行合成。

[0915] 化合物A2-2-24的合成例

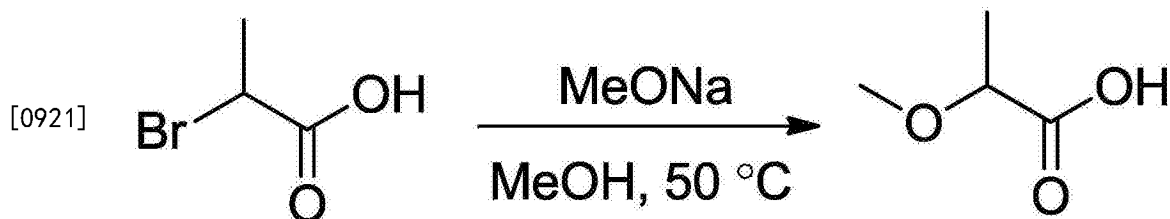
[0916] 使用3-丁烯-1-醇代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

[0917] 化合物A2-2-28的合成例

[0918] 使用1,6-庚二烯-4-醇代替2-乙基己醇,利用与化合物A2-2-3相同的方法进行合成。

[0919] 化合物A2-2-29的合成例

[0920] [化91]



[0922] 在三口烧瓶中导入2-溴丙酸15.3g、甲醇100mL,一面在室温下搅拌,一面滴加甲氧化钠(28%甲醇溶液)19.3g,在50℃下加热回流12小时。将反应液减压浓缩,添加1N 稀盐酸100mL、乙酸乙酯100mL,将萃取·分液所得的有机层浓缩,由此获得10.4g的化合物A2-2-12。

[0923] 化合物A2-2-31的合成例

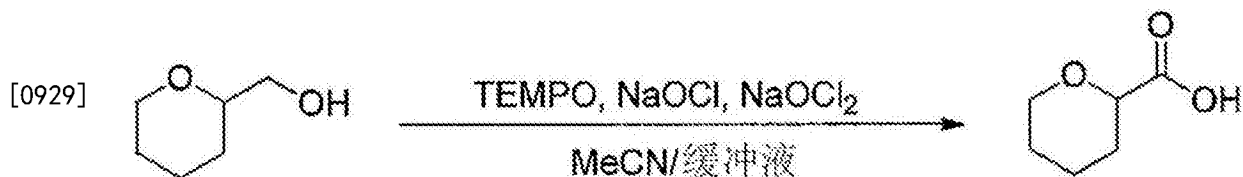
[0924] 利用《美国化学会期刊(J. Am. Chem. Soc.)》(1948,70,1157)中记载的方法进行合成。

[0925] 化合物A2-2-34的合成例

[0926] 使用利用《有机化学期刊(J. Org. Chem.)》(1957,23,1785.)中记载的方法合成的溴氟乙酸代替2-溴丙酸,利用与化合物A2-2-29相同的方法进行合成。

[0927] 化合物A2-2-36的合成例

[0928] [化92]

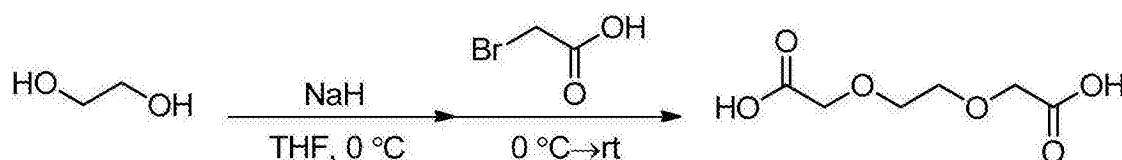


[0930] 在三口烧瓶中,在氮气环境下导入四氢吡喃-2-甲醇25.0g、乙腈375g,一面在室温下搅拌,一面依序导入2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)2.4g、pH值为6.8的磷酸缓冲液375g、亚氯酸钠38.9g。在其中缓慢滴加次氯酸钠的4质量%水溶液200.3g后,在40℃下搅拌6小时。冷却至室温后,导入饱和碳酸氢钠水溶液700mL、亚硫酸钠68g。利用乙酸乙酯进行3次清洗(400mL、300mL、300mL),缓慢添加浓盐酸直至pH值调整为2 为止。利用乙酸乙酯进行3次萃取·分液(300mL×3),对所得的有机层以水300mL、继而以饱和氯化钠水溶液300mL进行清洗,加以减压浓缩,由此获得22.3g的化合物2-2-36。

[0931] 化合物A2-2-40的合成例

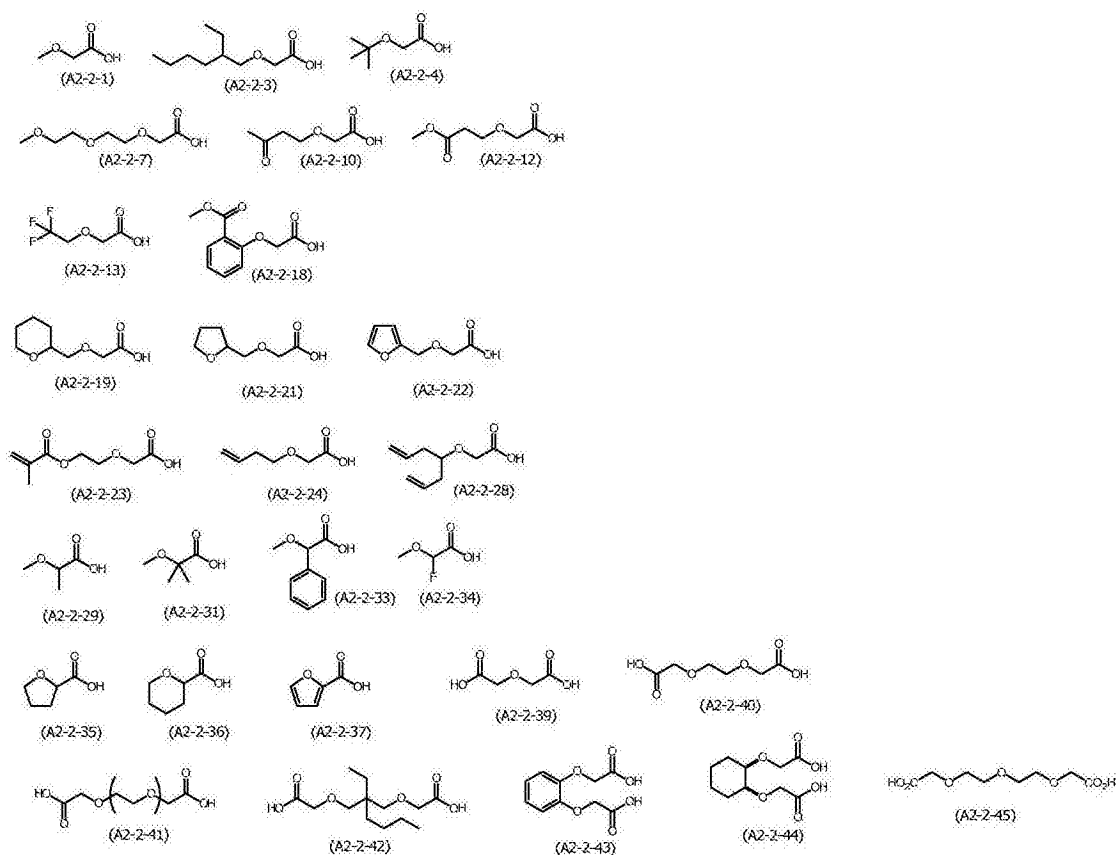
[0932] [化93]

[0933]



[0934] 在三口烧瓶中,在氮气环境下导入乙二醇12.4g、四氢呋喃(市售脱水溶剂)200mL,冷却至0℃。在其中导入氢化钠(60%分散液)16.0g,在0℃下搅拌30分钟。在其中滴加溴乙酸55.6g,在室温下搅拌5小时。添加饱和氯化铵200mL、乙酸乙酯100mL,将萃取·分液所得的有机层浓缩,由此获得32.4g的化合物A2-2-3。

- [0935] 化合物A2-2-41的合成例
- [0936] 使用二乙二醇代替乙二醇,利用与化合物A2-2-40相同的方法进行合成。
- [0937] 化合物A2-2-42的合成例
- [0938] 使用2,2-二乙基-1,3-丙二醇代替乙二醇,利用与化合物A2-2-40相同的方法进行合成。
- [0939] 化合物A2-2-44的合成例
- [0940] 使用顺式-1,2-环己二醇代替乙二醇,利用与化合物A2-2-40相同的方法进行合成。
- [0941] 化合物A2-2-45的合成例
- [0942] 使用邻苯二酚代替乙二醇,利用与化合物A2-2-40相同的方法进行合成。
- [0943] 在本实施例中,采用以下简称。
- [0944] <化合物(A)>
- [0945] 化合物A2-1-1~化合物A2-1-22:表示所述化合物A2-1-1~化合物A2-1-22。
- [0946] 化合物A2-2-1~化合物A2-2-45:表示下述化合物。
- [0947] [化94]
- [0948]



- [0949] <铜络合物的合成>
- [0950] (铜络合物A2-1-1的合成)
- [0951] 将化合物A2-1-1 (886mg, 2.47mmol) 溶解于甲醇20ml中。将所述溶液升温至50℃后,滴加氢氧化铜 (449mg, 2.47mmol) 的甲醇溶液 (160ml), 在50℃下反应2小时。反应结束后,利用蒸发器将所产生的水及溶剂蒸馏去除,由此获得铜络合物A2-1-1 (1.00g)。

[0952] (铜络合物A2-1-2~铜络合物A2-1-36的合成)

[0953] 铜络合物A2-1-2~铜络合物A2-1-36是利用依据所述铜络合物A2-1-1的合成法的方法而获得。

[0954] (铜络合物A2-2-1的合成)

[0955] 将化合物A2-2-1的钠盐(814mg, 2.97mmol)溶解于水50ml中。将所述溶液升温至50℃后,滴加硫酸铜五水合物(739mg、2.97mmol)的水溶液(50ml),在50℃下反应2小时。反应结束后,冷却至室温,通过过滤将析出的固体回收,由此获得铜络合物A2-2-1(1.00g)。

[0956] (铜络合物A2-2-2~铜络合物A2-2-29的合成)

[0957] 铜络合物A2-2-2~铜络合物A2-2-29是利用依据所述铜络合物A2-2-1的合成法的方法而获得。

[0958] (铜络合物A2-2-30的合成)

[0959] 将化合物A2-2-3的钠盐(1.00g、4.76mmol)溶解于甲醇20ml中,加热至50℃后,滴加硫酸铜五水合物(0.73g、2.92mmol)的甲醇溶液(20ml)。在50℃下加热1小时后,在冰水浴中将反应液冷却至5℃,将反应液过滤。利用蒸发器将滤液浓缩,由此获得铜络合物A2-2-30(1.14g)。

[0960] <近红外线吸收性组合物的评价>

[0961] <<近红外线吸收性组合物的制备>>

[0962] (实施例A2-1-1)

[0963] 将下述化合物混合,制备实施例A2-2-1的近红外线吸收性组合物。

所述铜络合物 A2-1-1	20 质量份
卡亚拉得(KAYARAD) DPHA	20 质量份
JER157S65	20 质量份
PGMEA	120 质量份

[0965] 将铜络合物A2-1-1变更为铜络合物A2-1-2~铜络合物A2-1-35,除此以外,设定为与实施例A2-1-1相同的组成,由此制备各实施例及比较例的近红外线吸收性组合物。

[0966] (实施例A2-2-1)

[0967] 将下述化合物混合,制备实施例A2-2-1的近红外线吸收性组合物。

所述铜络合物 A2-2-1	20 质量份
卡亚拉得(KAYARAD) DPHA	20 质量份
JER157S65	20 质量份
PGMEA	120 质量份

[0969] 将铜络合物A2-2-1变更为铜络合物A2-2-2~铜络合物A2-2-30或乙酸铜,除此以外,设定为与实施例A2-2-1相同的组成,由此制备各实施例及比较例的近红外线吸收性组合物。

[0970] <<近红外线截止滤波器的制作>>

[0971] 与第1实施例的近红外线截止滤波器同样地进行制作。

[0972] <<近红外线遮蔽性评价>>

[0973] 利用与第1实施例的近红外线遮蔽性评价相同的评价基准进行评价。

[0974] <<耐热性评价>>

[0975] 将所得的近红外线截止滤波器在200℃下放置5分钟。在耐热性试验前与耐热性试验后,分别使用分光光度计U-4100(日立高新技术(Hitachi High-technologies)公司制造),测定近红外线截止滤波器的波长700nm~1400nm下的最大吸光度(Absλ_{max})、及波长400nm~700nm下的最小吸光度(Absλ_{min}),求出“Absλ_{max}/Absλ_{min}”所表示的吸光度比。

[0976] 按照以下基准来评价|((试验前的吸光度比-试验后的吸光度比)/试验前的吸光度比)×100|(%)所表示的吸光度比变化率。将结果示于以下的表中。

[0977] A:吸光度比变化率≤2%

[0978] B:2%<吸光度比变化率≤4%

[0979] C:4%<吸光度比变化率≤7%

[0980] D:7%<吸光度比变化率

[0981]

[表 14]

	化合物 (A3)					铜成分	铜络合物	化合物 (A): 铜的比	近红外线透 透性	耐热性
	化合物 (A2) ①	化合物 (A2) ②	化合物 (A2) ③	化合物 (A2) ④	①: ②: ③: ④					
实施例 A2-1-1	A2-1-1	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-1	2: 1	A	A
实施例 A2-1-2	A2-1-2	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-2	2: 1	A	A
实施例 A2-1-3	A2-1-3	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-3	2: 1	A	B
实施例 A2-1-4	A2-1-4	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-4	2: 1	A	B
实施例 A2-1-5	A2-1-5	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-5	2: 1	A	B
实施例 A2-1-6	A2-1-6	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-6	2: 1	A	B
实施例 A2-1-7	A2-1-7	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-7	2: 1	A	B
实施例 A2-1-8	A2-1-8	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-8	2: 1	A	A
实施例 A2-1-9	A2-1-9	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-9	2: 1	A	B
实施例 A2-1-10	A2-1-10	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-10	2: 1	A	A
实施例 A2-1-11	A2-1-11	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-11	2: 1	A	B
实施例 A2-1-12	A2-1-12	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-12	2: 1	A	B
实施例 A2-1-13	A2-1-13	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-13	2: 1	A	B
实施例 A2-1-14	A2-1-14	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-14	2: 1	A	B
实施例 A2-1-15	A2-1-15	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-15	2: 1	A	B
实施例 A2-1-16	A2-1-16	-	-	-	1: 0: 0: 0	硫酸铜	A2-1-16	2: 1	A	A

[0982]

实施例 A2-1-17	A2-1-17	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-17	2: 1	A	A
实施例 A2-1-18	A2-1-18	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-18	2: 1	A	B
实施例 A2-1-19	A2-1-19	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-19	2: 1	A	B
实施例 A2-1-20	A2-1-1	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-20	1: 2	A	A
实施例 A2-1-21	A2-1-1	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-21	1: 1	A	A
实施例 A2-1-22	A2-1-1	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-22	3: 1	A	B
实施例 A2-1-23	A2-1-1	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-23	3: 2	A	A
实施例 A2-1-24	A2-1-1	A2-1-2	-	-	-	1: 1; 0; 0	硫酸铜	A2-1-24	2: 1	A	A
实施例 A2-1-25	A2-1-1	A2-1-2	-	-	-	1: 2; 0; 0	硫酸铜	A2-1-25	2: 1	A	B
实施例 A2-1-26	A2-1-1	A2-1-2	-	-	-	2: 1; 0; 0	硫酸铜	A2-1-26	2: 1	A	B
实施例 A2-1-27	A2-1-1	A2-1-2	A2-1-10	-	-	1: 1; 1; 0	硫酸铜	A2-1-27	2: 1	A	A
实施例 A2-1-28	A2-1-1	A2-1-2	A2-1-10	A2-1-18	-	1: 1; 1; 1	硫酸铜	A2-1-28	2: 1	A	B
实施例 A2-1-29	A2-1-1	A2-1-2	A2-1-10	A2-1-18	-	1: 1; 1; 3	硫酸铜	A2-1-29	2: 1	A	B
实施例 A2-1-30	A2-1-1	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	乙酸铜	A2-1-30	2: 1	A	A
实施例 A2-1-31	A2-1-1	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	氢氧化铜	A2-1-31	2: 1	A	A
实施例 A2-1-32	A2-1-1	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	氯化铜	A2-1-32	2: 1	A	A
实施例 A2-1-33	A2-1-1	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硝酸铜	A2-1-33	2: 1	A	A
实施例 A2-1-34	A2-1-20	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-34	2: 1	B	B
实施例 A2-1-35	A2-1-21	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-35	2: 1	B	B
实施例 A2-1-36	A2-1-22	-	-	-	-	1: 0; 0; 0	硫酸铜	A2-1-36	2: 1	A	A

[0983]

[表15]

[0984]

	化合物 (A2) 或其盐	铜成分	铜络合物	近红外线遮蔽性
实施例A2-2-1	A2-2-1	氢氧化铜	A2-2-1	A
实施例A2-2-2	A2-2-3	氢氧化铜	A2-2-2	B
实施例A2-2-3	A2-2-4	氢氧化铜	A2-2-3	B
实施例A2-2-4	A2-2-7	氢氧化铜	A2-2-4	B
实施例A2-2-5	A2-2-10	氢氧化铜	A2-2-5	B
实施例A2-2-6	A2-2-12	氢氧化铜	A2-2-6	B
实施例A2-2-7	A2-2-13	氢氧化铜	A2-2-7	B
实施例A2-2-8	A2-2-18	氢氧化铜	A2-2-8	B
实施例A2-2-9	A2-2-19	氢氧化铜	A2-2-9	B
实施例A2-2-10	A2-2-21	氢氧化铜	A2-2-10	B
实施例A2-2-11	A2-2-22	氢氧化铜	A2-2-11	B
实施例A2-2-12	A2-2-23	氢氧化铜	A2-2-12	B
实施例A2-2-13	A2-2-24	氢氧化铜	A2-2-13	B
实施例A2-2-14	A2-2-28	氢氧化铜	A2-2-14	B
实施例A2-2-15	A2-2-29	氢氧化铜	A2-2-15	A
实施例A2-2-16	A2-2-31	氢氧化铜	A2-2-16	A
实施例A2-2-17	A2-2-33	氢氧化铜	A2-2-17	B
实施例A2-2-18	A2-2-34	氢氧化铜	A2-2-18	A
实施例A2-2-19	A2-2-35	氢氧化铜	A2-2-19	A
实施例A2-2-20	A2-2-36	氢氧化铜	A2-2-20	A
实施例A2-2-21	A2-2-37	氢氧化铜	A2-2-21	B
实施例A2-2-22	A2-2-40	氢氧化铜	A2-2-22	A
实施例A2-2-23	A2-2-41	氢氧化铜	A2-2-23	B
实施例A2-2-24	A2-2-42	氢氧化铜	A2-2-24	A
实施例A2-2-25	A2-2-44	氢氧化铜	A2-2-25	A
实施例A2-2-26	A2-2-39	氢氧化铜	A2-2-26	B
实施例A2-2-27	A2-2-43	氢氧化铜	A2-2-27	B
实施例A2-2-28	A2-2-45	氢氧化铜	A2-2-28	A
实施例A2-2-29	A2-2-3	乙酸铜	A2-2-29	B
实施例A2-2-30	A2-2-3的钠盐	硫酸铜	A2-2-30	B
比较例A2-2-1	乙酸铜	—	—	B

[0985] 由所述表明确得知,实施例的近红外线吸收性组合物在制成硬化膜时,也可提高近红外线范围的遮蔽性。进而得知,实施例的近红外线截止滤波器均是波长550nm的透射率为80%以上,可提高可见光范围内的透射性及近红外线范围内的遮蔽性。另外还得知,实施例的近红外线截止滤波器可确保高透射率的可见光范围广,分光特性优异。

[0986] 另一方面得知,比较例的近红外线吸收性组合物与实施例相比较,在制成硬化膜时难以兼具可见光范围内的透射性及近红外线范围的遮蔽性。

[0987] 另外,在实施例A2-1-1~实施例A2-2-30的近红外线吸收性组合物中,将聚合性化合物(卡亚拉得(KAYARAD) DPHA) 20质量份变更为等量的卡亚拉得(KAYARAD) D-320、卡亚拉得(KAYARAD) M-510、卡亚拉得(KAYARAD) M-520或卡亚拉得(KAYARAD) DPCA-60,除此以外,可与这些实施例同样地获得近红外线截止滤波器。这些近红外线截止滤波器也可提高在制成硬化膜时的可见光范围内的透射性及近红外线范围内的遮蔽性。

[0988] 另外,在实施例A2-1-1~实施例A2-2-30的近红外线吸收性组合物中,将聚合性化合物(卡亚拉得(KAYARAD) DPHA) 20质量份变更为等量的卡亚拉得(KAYARAD) D-310、卡亚拉得(KAYARAD) D-330、卡亚拉得(KAYARAD) DPCA-20、卡亚拉得(KAYARAD) DPCA-30、卡亚拉得(KAYARAD) DPCA-120(以上为日本化药股份有限公司制造)、M-305、M-460(东亚合成制造)、A-TMMT(新中村化学制造)、SR-494(沙多玛(Sartomer)公司制造)、代那考尔(Denacol) EX-212L(长濑化成(Nagase Chemtex)(股)制造)或JER-157S65(三菱化学(股)制造),除此以外,可与这些实施例同样地获得近红外线截止滤波器。这些近红外线截止滤波器也与实施例A2-1-1的近红外线截止滤波器同样地可获得优异的效果。

[0989] 另外,即便在实施例A2-1-1~实施例A2-2-30的近红外线吸收性组合物中,将铜络合物 A2-1-1相对于组合物的总固体成分的含量设定为15质量%、20质量%、30质量%或40质量%的情形时,也与这些实施例同样地可获得优异的近红外线遮光能力。

[0990] 另外,即便在实施例A2-1-1~实施例A2-2-30的近红外线吸收性组合物中,将溶剂(PGMEA)的含量设定为10质量%、20质量%、30质量%或40质量%的情形时,也与实施例A2-1-1的近红外线吸收性组合物同样地可获得优异的涂布性。

[0991] 第3实施例

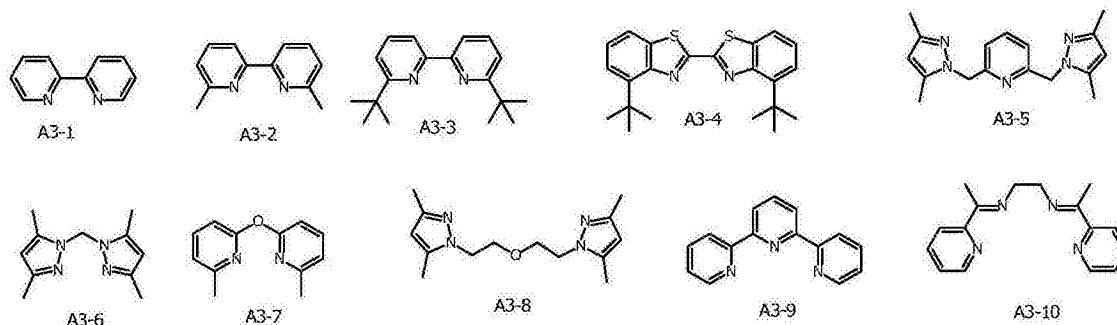
[0992] 在本实施例中,采用以下简称。

[0993] <化合物(A)>

[0994] 化合物A3-1~化合物A3-10

[0995] [化95]

[0996]



[0997] <化合物A3-1~化合物A3-10>

[0998] 化合物A3-1:东京化成工业(股)制造,2,2'-联吡啶

[0999] 化合物A3-2:东京化成工业(股)制造,6,6'-二甲基-2,2'-联吡啶

[1000] 化合物A3-3是利用《应用化学国际版(Angewandte Chemie-International Edition)》(2008, 47,8246-8250)中记载的方法来合成。

[1001] 化合物A3-4是利用《瑞士化学学报(HELVETICA CHIMICA ACTA)》(2000,83, 1161-1167.)中记载的方法来合成。

[1002] 化合物A3-5是利用《有机金属化学期刊(Journal of Organometallic Chemistry)》(2009, 694,2636-2641.)中记载的方法来合成。

[1003] 化合物A3-6是利用《多面体(POLYHEDRON)》(2008,27,1432-1446.)中记载的方法来合成。

[1004] 化合物A3-7是如以下那样合成。

[1005] 将东京化成工业(股)制造的2-溴-6-甲基吡啶10g (58.1mmol)及东京化成工业(股)制造的2-羟基-6-甲基吡啶7.6g (69.8mmol)、东京化成工业(股)制造的四甲基乙二胺1.02g (8.72mmol)、和光纯药(股)的碳酸钾16.0g (116.3mmol)、和光纯药(股)的碘化铜 0.56g (2.91mmol)在DMF (200mL)中进行12小时加热回流。添加水,进行利用乙酸乙酯的萃取、水清洗、硫酸镁的脱水。浓缩后,进行管柱纯化而获得4.0g的目标物。

[1006] 400MHz (CDCl₃) ,7.60 (2H,t) ,6.94 (2H,d) ,6.83 (2H,d) ,1.59 (6H,s) .

[1007] 化合物A3-8是利用《欧洲有机化学期刊(European Journal of Organic Chemistry)》(2007, 30,5112-5116.)中记载的方法来合成。

[1008] 化合物A3-9:东京化成工业(股)制造的 α,α',α'' -三联吡啶

[1009] 化合物A3-10是利用《欧洲无机化学期刊(European Journal of Inorganic Chemistry)》(2004, 12,2533-2541.)中记载的方法来合成。

[1010] <铜成分的合成例>

[1011] 甲磺酸铜是通过使甲磺酸(0.1g、2.05mmol)与氢氧化铜(0.197g、1.03mmol)在乙醇中在70℃下反应0.5小时而合成。

[1012] 二苯基磷酸铜是通过使二苯基磷酸(0.5g、2.29mmol)与乙酸铜(0.21g、1.15mmol)在乙醇中在70℃下反应0.5小时而合成。

[1013] <铜络合物的合成>

[1014] (铜络合物A3-1的合成)

[1015] 将化合物A3-1(0.2g,1.1mmol)溶解于乙醇5ml中。将所述溶液升温至70℃后,滴加乙酸铜(0.2g、1.1mmol)的乙醇溶液(5ml),在70℃下反应2小时。反应结束后,利用蒸发器将所产生的水及溶剂蒸馏去除,由此获得铜络合物A3-1(0.6g)。

[1016] 关于铜络合物A3-2~铜络合物A3-17,也如下述表所记载那样变更化合物(A)或铜成分,除此以外,与铜络合物A3-1同样地获得铜络合物。

[1017] <近红外线吸收性组合物的评价>

[1018] <<近红外线吸收性组合物的制备>>

[1019] (实施例A3-1)

[1020] 将下述化合物混合,制备实施例1的近红外线吸收性组合物。

所述铜络合物 A3-1	20 质量份
-------------	--------

[1021] 卡亚拉得(KAYARAD) DPHA	20 质量份
---------------------------	--------

JER157S65	20 质量份
-----------	--------

[1022] PGMEA	120 质量份
--------------	---------

[1023] 将铜络合物A3-1变更为铜络合物A3-2~铜络合物A3-17,除此以外,设定为与实施例 A3-1相同的组成,由此制备各实施例及比较例的近红外线吸收性组合物。

[1024] <<近红外线截止滤波器的制作>>

[1025] 与第1实施例的近红外线截止滤波器同样地进行制作。

[1026] <<近红外线遮蔽性评价>>

[1027] 以与第1实施例的近红外线遮蔽性评价相同的评价基准进行评价。

[1028] <<耐热性评价>>

[1029] 以与第2实施例的耐热性评价相同的评价基准进行评价。

[1030] [表16]

[1031]

	化合物 (A3)	铜成分	铜络合物	化合物(A3): 铜 化合物的摩尔比	近红外线遮 蔽性	耐热性
实施例 A3-1	A3-1	乙酸铜	A3-1	1: 1	A	B
实施例 A3-2	A3-1	乙酸铜	A3-2	2: 1	B	B
实施例 A3-3	A3-1	氯化铜	A3-3	1: 1	B	A
实施例 A3-4	A3-1	次磷酸铜	A3-4	1: 1	A	A
实施例 A3-5	A3-1	二苯基磷酸铜	A3-5	1: 1	A	B
实施例 A3-6	A3-1	甲磺酸铜	A3-6	1: 1	A	A
实施例 A3-7	A3-2	甲磺酸铜	A3-7	1: 1	A	A
实施例 A3-8	A3-3	甲磺酸铜	A3-8	1: 1	A	A
实施例 A3-9	A3-4	甲磺酸铜	A3-9	1: 1	A	A
实施例 A3-10	A3-5	甲磺酸铜	A3-10	1: 1	B	B
实施例 A3-11	A3-6	甲磺酸铜	A3-11	1: 1	A	A
实施例 A3-12	A3-7	甲磺酸铜	A3-12	1: 1	A	A
实施例 A3-13	A3-8	甲磺酸铜	A3-13	1: 1	B	B
实施例 A3-14	A3-9	甲磺酸铜	A3-14	1: 1	B	B
实施例 A3-15	A3-10	甲磺酸铜	A3-15	1: 1	B	B
比较例 A3-1	-	乙酸铜	A3-16	-	C	B
比较例 A3-2	-	氯化铜	A3-17	-	C	A

[1032] 由所述表明得知,实施例的近红外线吸收性组合物在制成硬化膜时也可提高近红外线范围内的遮蔽性。进而得知,实施例的近红外线截止滤波器均是波长550nm的透射率为80%以上,可提高可见光范围的透射性及近红外线范围的遮蔽性。另外还得知,实施例的近红外线截止滤波器可确保高透射率的可见光范围广,分光特性优异。

[1033] 另一方面得知,比较例的近红外线吸收性组合物在制成硬化膜时,近红外线范围的遮蔽性不充分。

[1034] 另外,在实施例A3-1~实施例A3-15的近红外线吸收性组合物中,将聚合性化合物(卡亚拉得(KAYARAD) DPHA) 20质量份变更为等量的卡亚拉得(KAYARAD) D-320、卡亚拉得(KAYARAD) M-510、卡亚拉得(KAYARAD) M-520或卡亚拉得(KAYARAD) DPCA-60,除此以外,可与这些实施例同样地获得近红外线截止滤波器。这些近红外线截止滤波器也在制成硬化膜时可提高近红外线范围的遮蔽性。

[1035] 另外,在实施例A3-1~实施例A3-15的近红外线吸收性组合物中,将聚合性化合物(卡亚拉得(KAYARAD) DPHA) 20质量份变更为等量的卡亚拉得(KAYARAD) D-310、卡亚拉得(KAYARAD) D-330、卡亚拉得(KAYARAD) DPCA-20、卡亚拉得(KAYARAD) DPCA-30、卡亚拉得(KAYARAD) DPCA-120(以上为日本化药股份有限公司制造)、M-305、M-460(东亚合成制)、A-TMMT(新中村化学制)、SR-494(沙多玛(Sartomer)公司制造)、代那考尔(Denacol) EX-212L(长濑化成(Nagase Chemtex)(股)制造)或JER-157S65(三菱化学(股)制造),除此以外,可

与这些实施例同样地获得近红外线截止滤波器。这些近红外线截止滤波器也与实施例A3-1的近红外线截止滤波器同样地可获得优异的效果。

[1036] 另外,即便在实施例A3-1~实施例A3-15的近红外线吸收性组合物中,将铜络合物A3-1 相对于组合物的总固体成分的含量设定为15质量%、20质量%、30质量%或40质量%的情形时,也与实施例A3-1的近红外线截止滤波器同样地可获得优异的近红外线遮光能力。

[1037] 另外,即便在实施例A3-1~实施例A3-15的近红外线吸收性组合物中,将溶剂(PGMEA) 的含量设定为10质量%、20质量%、30质量%或40质量%的情形时,也与实施例A3-1的近红外线吸收性组合物同样地可获得优异的涂布性。

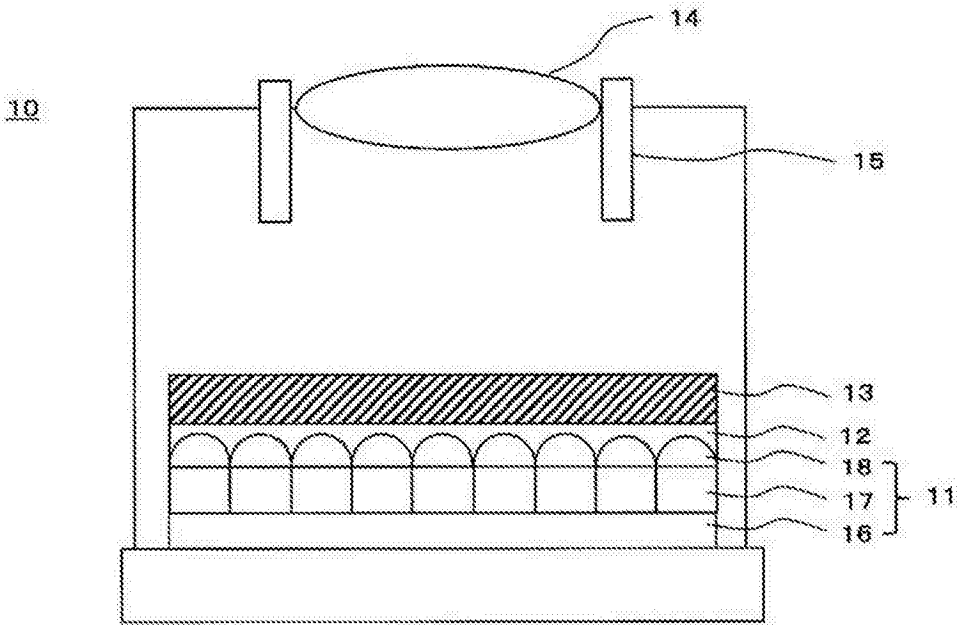


图1

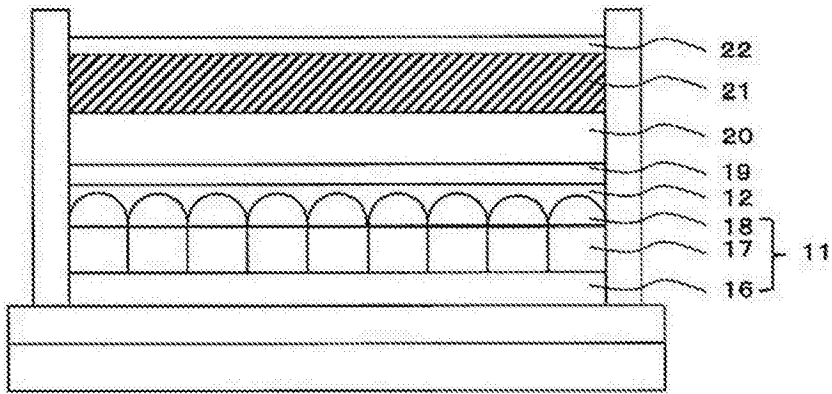


图2

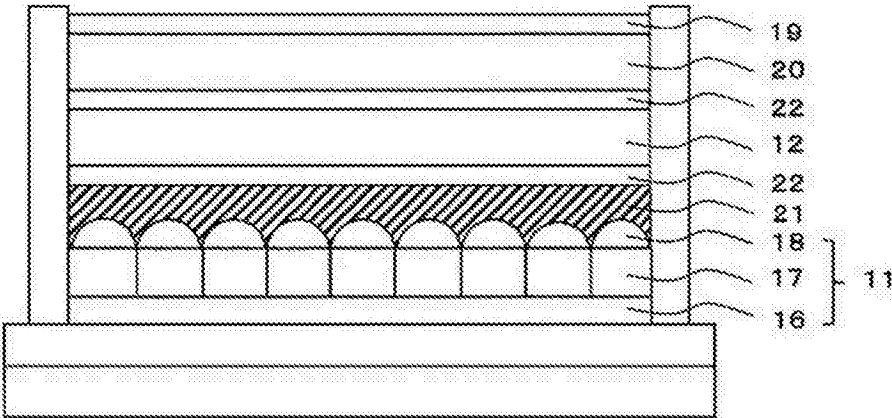


图3

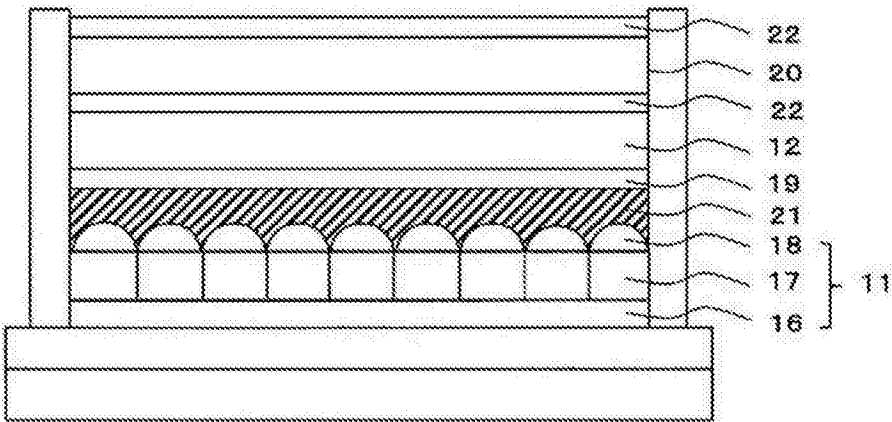


图4