



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110809573 B

(45) 授权公告日 2022.03.08

(21) 申请号 201880044437.1

(22) 申请日 2018.06.21

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110809573 A

(43) 申请公布日 2020.02.18

(30) 优先权数据

2017-132977 2017.07.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/023663 2018.06.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/009093 JA 2019.01.10

(73) 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪

(72) 发明人 青木正矩 松本爱

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

公司 11283

代理人 戴香芸 刘兵

(51) Int. Cl.

C07C 321/28 (2006.01)

C07D 239/62 (2006.01)

C08K 5/375 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

G02B 5/22 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1627940 A, 2005.06.15

US 4591545 A, 1986.05.27

CN 102137910 A, 2011.07.27

US 3850960 A, 1974.11.26

F. Ielasi等. Influence of PPH

dendrimers' surface functions on the activation of human monocytes: a study of their interactions with pure lipid model systems. 《Phys. Chem. Chem. Phys.》. 2016, 第18卷 P21871-21880. (续)

审查员 邹雯

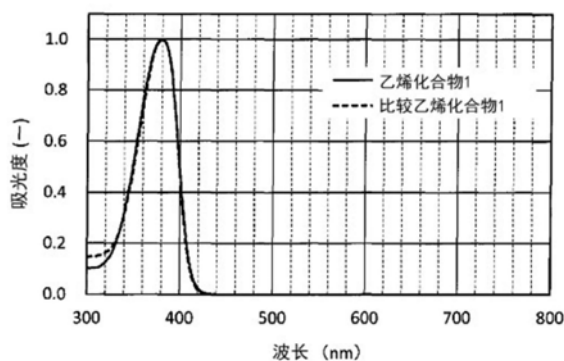
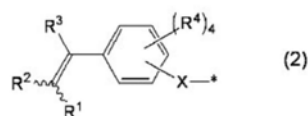
权利要求书2页 说明书30页 附图6页

(54) 发明名称

乙烯化合物、紫外线吸收剂及树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供下述式(1)所示的乙烯化合物以及含有该乙烯化合物的树脂组合物。[式(1)中, L表示2价以上的连结基团, a表示2以上的整数, A各自独立地表示下述式(2)所示的基团]。[式(2)中, R^1 表示氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基或卤代烷基, R^2 表示氢原子、氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基、烃基或杂芳基, R^1 与 R^2 也可以互相连结而形成环, R^3 表示氢原子或烷基, R^4 表示氢原子、有机基团或极性官能团, X表示硫原子或氧原子, *表示与式(1)的连结基团L键合的部位]。

L-(A)_a (1)

[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

Martin, Anthony等.Organocatalyzed Step-Growth Polymerization through Desymmetrization of Cyclic Anhydrides: Synthesis of Chiral Polyesters.《Chemistry-A European Journal》.2014,第20卷(第17期),P11946-11953.

Kelan Liu等.Fluorescent Sensor for Rapid Detection of Nucleophile and Convenient Comparison of Nucleophilicity.《Anal.Chem.》.2017,第89卷第5132页scheme1.

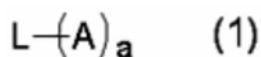
Min Ju Cho等.Star-shaped, nonlinear

optical molecular glass bearing 2-(3-cyano-4-{4-[ethyl-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-phenyl}-5-oxo-1-{4-[4-(3-oxo-3-phenyl-propenyl)-phenoxy]-butyl}-1,5-dihydro-pyrrol-2-ylidene)-malononitrile.《Dyes and Pigments》.2008,第77卷P335-342.

G.D.Sharma等.Synthesis and characterization of a new perylene bisimide (PBI)derivative and its application as electron acceptor for bulk heterojunction polymer solar cells.《Organic Electronics》.2012,第13卷P3188-3129.

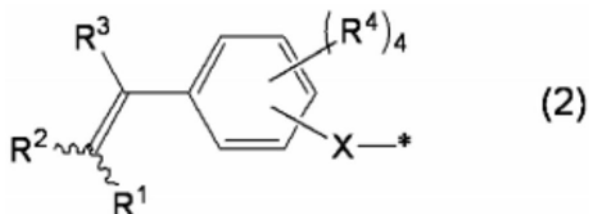
1. 一种乙烯化合物,其特征在于,所述乙烯化合物如下述式(1)所示,

[化学式1]



式(1)中,L表示亚烷基、将亚烷基和-O-组合的连结基团或将亚烷基和-S-组合的连结基团,a表示2以上的整数,A各自独立地表示下述式(2)所示的基团,

[化学式2]



式(2)中, R^1 表示氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基或卤代烷基,

R^2 表示氢原子、氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基、烃基或杂芳基,

当 R^1 与 R^2 同为酰基、羧酸酯基或酰胺基的情况下, R^1 与 R^2 也可以互相连结而形成环,

R^3 表示氢原子或烷基,

R^4 表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧羰基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、芳基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、芳氧羰基、芳基磺酰基、芳基亚磺酰基、杂芳基、氨基、酰胺基、磺酰胺基、羧基、氰基、卤代基、羟基、硝基或磺基,多个 R^4 可彼此相同或不同,

X表示硫原子,

*表示与式(1)的连结基团L键合的部位。

2. 根据权利要求1所述的乙烯化合物,其中,所述 R^2 表示氢原子、氰基、酰基、羧酸酯基或酰胺基。

3. 根据权利要求1或2所述的乙烯化合物,其中,在甲苯中测定的波长300nm-600nm范围的吸收光谱中,在波长420nm以下具有最大吸收峰。

4. 一种紫外线吸收剂,其特征在于,所述紫外线吸收剂包含权利要求1-3中任意一项所述的乙烯化合物。

5. 一种树脂组合物,其特征在于,所述树脂组合物包含权利要求1-3中任意一项所述的乙烯化合物和树脂成分。

6. 根据权利要求5所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还包含近红外线吸收色素和/或可见光吸收色素。

7. 根据权利要求5或6所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还包含选自含环氧基的硅烷偶联剂、其水解产物以及其水解缩合物中的至少一种。

8. 一种固化物,其为将权利要求5-7中任意一项所述的树脂组合物固化而成的固化物。

9. 一种滤光器,其特征在于,所述滤光器包含权利要求5-7中任意一项所述的树脂组合物或权利要求8所述的固化物。

10. 一种传感器,其特征在于,所述传感器具备权利要求9所述的滤光器。

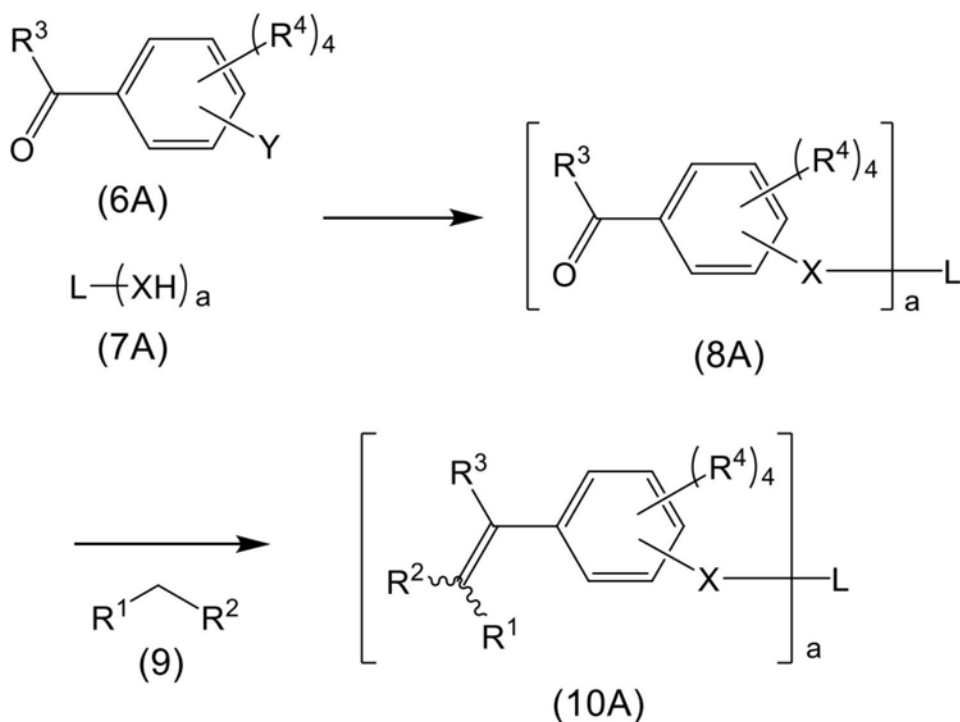
11. 一种乙烯化合物的制备方法,其特征在于,该方法包括:

使如下述式(6A)所示的化合物与如下述式(7A)所示的化合物反应,得到如下述式(8A)

所示的化合物的步骤,以及

使如下述式(8A)所示的化合物与如下述式(9)所示的化合物进行Knoevenagel缩合反应得到如下述式(10A)所示的乙烯化合物的步骤;

[化学式3]



上述式中,

R^3 表示氢原子或烷基,

R^4 表示氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧羰基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、芳基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、芳氧羰基、芳基磺酰基、芳基亚磺酰基、杂芳基、氨基、酰胺基、磺酰胺基、羧基、氰基、卤代基、羟基、硝基或磺基,多个 R^4 可彼此相同或不同,

Y表示卤原子,

L表示亚烷基、将亚烷基和-O-组合的连结基团或将亚烷基和-S-组合的连结基团,

a表示2以上的整数,

X表示硫原子,

R^1 表示氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基或卤代烷基,

R^2 表示氢原子、氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基、烃基或杂芳基,

当 R^1 与 R^2 同为酰基、羧酸酯基或酰胺基的情况下, R^1 与 R^2 也可以互相连结而形成环。

12. 根据权利要求11所述的乙烯化合物的制备方法,其中,所述L表示2价的连结基团,所述a表示2。

乙烯化合物、紫外线吸收剂及树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可吸收紫外-紫色区域的光的乙烯化合物、包含该乙烯化合物的树脂组合物及其固化物、以及包含该树脂组合物的滤光器或传感器。

背景技术

[0002] 以往,已知各种吸收紫外-紫色区域的光的化合物。作为这样的化合物,例如,专利文献1中公开了二苯甲酮系化合物,专利文献2中公开了部花青素系化合物,专利文献3中公开了三嗪系化合物。另外,专利文献4、5中公开了含有三嗪系紫外线吸收剂、苯并三唑系紫外线吸收剂或二苯甲酮系紫外线吸收剂的树脂组合物或由该树脂组合物形成的光学膜。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平7-285927号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2010-100787号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2013-82707号公报

[0008] 专利文献4:日本特开2003-26942号公报

[0009] 专利文献5:日本特开2003-43259号公报

发明内容

[0010] 紫外线吸收剂与树脂掺合作为树脂组合物使用时,可以将树脂组合物根据用途成形为各式各样的形状。随着树脂成形品的用途更加拓展,在要求耐热性这样的用途中的使用也随之增加。例如由透明树脂形成滤光器的情况等,虽然滤光器可通过将树脂组合物在透明基板上涂膜后加热形成,通过回流焊安装于电子部件上,或通过蒸镀形成电介质多层膜,而树脂组合物中含有紫外线吸收剂时,为了在经过这些工序之后也能发挥期望的紫外线吸收性能,要求紫外线吸收剂必须具有充分的耐热性。

[0011] 本发明鉴于上述情况而完成,其目的在于提供在紫外-紫色区域显示吸收峰、耐热性优良的化合物,以及含有该化合物的树脂组合物、滤光器等。

[0012] 本发明包括以下的发明。

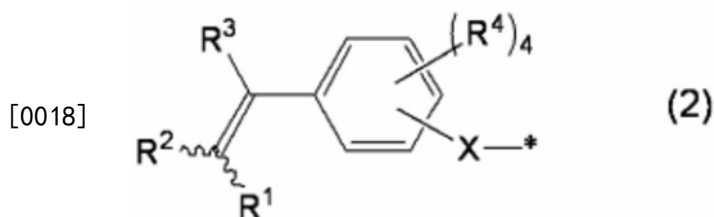
[0013] [1]一种乙烯化合物,其特征在于,所述乙烯化合物如下述式(1)所示,

[0014] [化学式1]

[0015]
$$L-(A)_a \quad (1)$$

[0016] [式(1)中,L表示2价以上的连结基团,a表示2以上的整数,A各自独立地表示下述式(2)所示的基团。]

[0017] [化学式2]



[0019] [式(2)中,

[0020] R^1 表示氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基或卤代烷基,

[0021] R^2 表示氢原子、氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基、烃基或杂芳基,

[0022] 当 R^1 与 R^2 同为酰基、羧酸酯基或酰胺基的情况下, R^1 与 R^2 也可以互相连结而形成环,

[0023] R^3 表示氢原子或烷基,

[0024] R^4 表示氢原子、有机基团或极性官能团,多个 R^4 可彼此相同或不同,

[0025] X表示硫原子或氧原子,

[0026] *表示与式(1)的连结基团L键合的部位。]

[0027] [2]根据[1]所述的乙烯化合物,其中,上述 R^2 表示氢原子、氰基、酰基、羧酸酯基或酰胺基。

[0028] [3]根据[1]或[2]所述的乙烯化合物,其中,在甲苯中测定的波长300nm-600nm范围的吸收光谱中,在波长420nm以下具有最大吸收峰。

[0029] [4]一种紫外线吸收剂,其特征在于,所述紫外线吸收剂包含[1]-[3]中任意一项所述的乙烯化合物。

[0030] [5]一种树脂组合物,其特征在于,所述树脂组合物包含[1]-[3]中任意一项所述的乙烯化合物和树脂成分。

[0031] [6]根据[5]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还包含近红外线吸收色素和/或可见光吸收色素。

[0032] [7]根据[5]或[6]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物还包含选自含环氧基的硅烷偶联剂、其水解产物以及其水解缩合物中的至少一种。

[0033] [8]一种固化物,其为将[5]-[7]中任意一项所述的树脂组合物固化而成的固化物。

[0034] [9]一种滤光器,其特征在于,所述滤光器包含[5]-[7]中任意一项所述的树脂组合物或[8]所述的固化物。

[0035] [10]一种传感器,其特征在于,所述传感器具备[9]所述的滤光器。

[0036] 本发明的乙烯化合物在紫外-紫色区域显示吸收峰,耐热性优良。

附图说明

[0037] 图1表示实施例得到的乙烯化合物1和比较乙烯化合物1在甲苯中的吸收光谱。

[0038] 图2表示由实施例得到的含有乙烯化合物2和近红外线吸收色素的环氧树脂组合物1形成的滤光器的透射光谱。

[0039] 图3表示由实施例得到的含有乙烯化合物14的环氧树脂组合物2形成的滤光器的透射光谱。

[0040] 图4表示由实施例得到的含有比较乙烯化合物1和近红外线吸收色素的环氧树脂组合物3形成的滤光器的透射光谱。

[0041] 图5表示由实施例得到的含有比较乙烯化合物2和近红外线吸收色素的环氧树脂组合物4形成的滤光器的透射光谱。

[0042] 图6表示由实施例得到的含有比较乙烯化合物3和近红外线吸收色素的环氧树脂组合物5形成的滤光器的透射光谱。

[0043] 图7表示由实施例得到的含有乙烯化合物1和近红外线吸收色素的环烯烃系树脂组合物1形成的滤光器的透射光谱。

[0044] 图8表示由实施例得到的含有比较乙烯化合物1和近红外线吸收色素的环烯烃系树脂组合物2形成的滤光器的透射光谱。

[0045] 图9表示由实施例得到的含有比较乙烯化合物3和近红外线吸收色素的环烯烃系树脂组合物3形成的滤光器的透射光谱。

[0046] 图10表示由实施例得到的含有乙烯化合物12和近红外线吸收色素的聚芳酯树脂组合物1形成的滤光器的透射光谱。

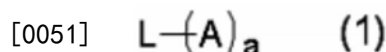
[0047] 图11表示由实施例得到的含有比较乙烯化合物1和近红外线吸收色素的聚芳酯树脂组合物2形成的滤光器的透射光谱。

[0048] 图12表示由实施例得到的含有乙烯化合物14和近红外线吸收色素的聚芳酯树脂组合物4形成的滤光器的透射光谱。

具体实施方式

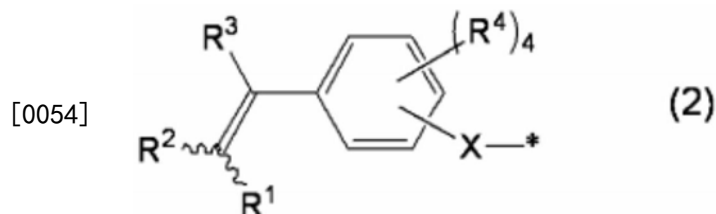
[0049] 本发明的乙烯化合物为下述式(1)所示的乙烯化合物。下述式(1)所示的乙烯化合物在紫外-紫色区域显示尖锐的吸收峰,并且耐热性优良。本发明的乙烯化合物可以作为紫外线吸收性乙烯化合物发挥作用。

[0050] [化学式3]



[0052] 式(1)中,L表示2价以上的连结基团,a表示2以上的整数,A各自独立地表示下述式(2)所示的基团。

[0053] [化学式4]



[0055] 式(2)中, R^1 表示氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基或卤代烷基, R^2 表示氢原子、氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基、烃基或杂芳基,当 R^1 与 R^2 同为酰基、羧酸酯基或酰胺基的情况下, R^1 与 R^2 也可以互相连结而形成环, R^3 表示氢原子或烷基, R^4 表示氢原子、有机基团或极性官能团,多个 R^4 可彼此相同或不同,X表示硫原子或氧原子,*表示与式(1)的连结基团L键合的部位。

[0056] 在式(2)所示的基团A中,包含 R^1 与 R^2 的乙烯结构部作为发光基团起作用。式(2)中,

作为 R^1 和 R^2 ,可以使用氰基、酰基、羧基、羧酸酯基、酰胺基、卤代烷基、烃基或杂芳基。式(2)中, R^1 (或 R^2)相对于 R^3 ,可为顺位,也可为反位。

[0057] 作为 R^1 和 R^2 的酰基(烷酰基),可举出甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一酰基、十二酰基、十三酰基、十四酰基、十五酰基、十六酰基、十七酰基、十八酰基、十九酰基、二十酰基等。在酰基中,氢原子的一部分可被芳基、烷氧基、卤代基、羟基等取代。所述酰基中的烷基可为直链状,也可为支链状。酰基的碳原子数(除取代基外的碳原子数)优选为2-21,更优选为2-11,进一步优选为2-6。

[0058] R^1 和 R^2 的羧酸酯基用式: $*-C(=O)-O-R^{11}$ 表示,*表示与式(2)的乙烯双键的碳原子键合的部位。该式中, R^{11} 表示烃基,更优选表示烷基、芳基或芳烷基。

[0059] 作为 R^{11} 的烷基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基等直链状或支链状的烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等环状(脂环式)烷基等。在烷基中,氢原子的一部分可被烷氧基、芳基、氰基、卤代基、羟基、硝基等取代。烷基的碳原子数(除取代基外的碳原子数)优选为1-20,具体地,为直链状或支链状的烷基时,碳原子数优选为1-20,更优选为1-10,进一步优选为1-5,为环状的烷基时,碳原子数优选为4-10,更优选为5-8。

[0060] 作为 R^{11} 的芳基,可举出苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、茚基等。在芳基中,氢原子的一部分可被烷基、烷氧基、氰基、卤代基、羟基、硝基等取代。芳基的碳原子数(除取代基外的碳原子数)优选为6-20,更优选为6-12。

[0061] 作为 R^{11} 的芳烷基,可举出苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯戊基、萘甲基等。在芳烷基中含有的芳基中,氢原子的一部分可被烷基、烷氧基、氰基、卤代基、羟基、硝基等取代。芳烷基的碳原子数(除取代基外的碳原子数)优选为7-25,更优选为7-15。

[0062] R^1 和 R^2 的酰胺基用式: $*-C(=O)-NR^{12}R^{13}$ 表示,*表示与式(2)的乙烯双键的碳原子键合的部位。该式中, R^{12} 表示氢原子或烷基。 R^{13} 表示烃基,更优选表示烷基、酰基、芳基或芳烷基。 R^{12} 与 R^{13} 的烷基、 R^{13} 的酰基、芳基和芳烷基的具体例子参照上述 R^{11} 的烷基、芳基、芳烷基以及 R^1 与 R^2 的酰基的说明。

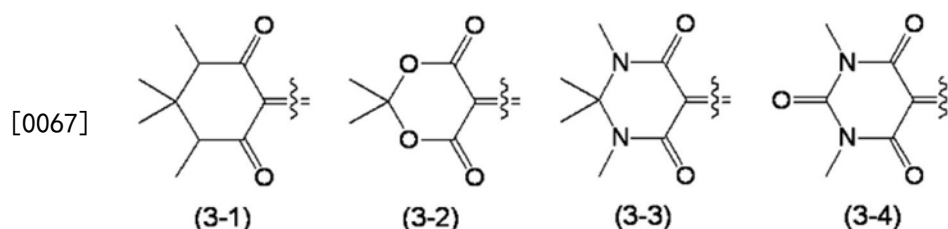
[0063] 当 R^1 与 R^2 同为酰基的情况下, R^1 与 R^2 也可以互相连结而形成环,作为此时 R^1 与 R^2 形成的基团,用式: $*-C(=O)-R^{14}-C(=O)-*$ 所示的基团表示。该式中, R^{14} 表示直链状或支链状的亚烷基,*表示与式(2)的乙烯双键的碳原子键合的部位。在亚烷基中,氢原子的一部分可被芳基、烷氧基、氰基、卤代基、羟基、硝基等取代。 R^{14} 的亚烷基的碳原子数(除取代基外的碳原子数)优选为2-10,更优选为3-8。作为通过 R^1 与 R^2 的酰基互相连结形成的基团(环状基),例如可举出下述式(3-1)所示的基团。

[0064] 当 R^1 与 R^2 同为羧酸酯基的情况下, R^1 与 R^2 也可以互相连结而形成环,作为此时 R^1 与 R^2 形成的基团,用式: $*-C(=O)-O-R^{15}-O-C(=O)-*$ 所示的基团表示。该式中, R^{15} 表示直链状或支链状的亚烷基,*表示与式(2)的乙烯双键的碳原子键合的部位。在亚烷基中,氢原子的一部分可被芳基、烷氧基、氰基、卤代基、羟基、硝基等取代。 R^{15} 的亚烷基的碳原子数(除取代基外的碳原子数)优选为1-8,更优选为1-6。作为通过 R^1 与 R^2 的羧酸酯基互相连结形成的基团(环状基),例如可举出下述式(3-2)所示的基团。

[0065] 当 R^1 与 R^2 同为酰胺基的情况下, R^1 与 R^2 也可以互相连结而形成环,作为由此时 R^1 与

R^2 形成的基团,用式: $*-C(=O)-NR^{16}-R^{17}-NR^{18}-C(=O)-*$ 所示的基团表示。该式中, R^{16} 和 R^{18} 表示氢原子或烷基, R^{17} 表示直链状或支链状的亚烷基,或者羰基,*表示与式(2)的乙烯双键的碳原子键合的部位。作为 R^{16} 与 R^{18} 的烷基,更优选为可举出烷基、芳基或芳烷基。 R^{16} 与 R^{18} 的烷基及芳基及芳烷基的具体例子参照上述 R^{11} 的烷基、芳基以及芳烷基的说明。在 R^{17} 的亚烷基中,氢原子的一部分可被芳基、烷氧基、氰基、卤代基、羟基、硝基等取代。 R^{17} 的亚烷基的碳原子数(除取代基外的碳原子数)优选为1-8,更优选为1-6。作为通过 R^1 与 R^2 的酰胺基互相连结形成的基团(环状基),例如可举出下述式(3-3)与式(3-4)所示的基团。

[0066] [化学式5]



[0068] 作为 R^1 的卤代烷基,可举出上述说明的 R^{11} 的烷基的一部分或全部氢原子被卤原子取代的卤代烷基。作为卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0069] 作为 R^2 的烷基,可举出脂肪族烷基、芳香族烷基(芳基)。脂肪族烷基可为饱和或不饱和中的任意一种,或者可以为直链状、支链状、环状中的任意一种。脂肪族饱和烷基的具体例子参照上述关于 R^{11} 的烷基的说明,脂肪族不饱和烷基的具体例子可举出上述说明过的 R^{11} 的烷基的碳-碳单键的一部分取代为双键或三键的脂肪族不饱和烷基。芳香族烷基(芳基)的具体例子参照上述关于 R^{11} 的芳基的说明。作为 R^2 的烷基,优选为芳基。

[0070] 作为 R^2 的杂芳基,可举出噻吩基、噻喃基、异硫代苯并吡喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、吡咯烷基、嘧啶基、哒嗪基、噻唑基、异噻唑基、呋喃基、哌喃基等。此外,杂芳基优选为碳原子与式(2)的乙烯双键的碳原子连结,更优选与杂原子相邻的碳原子与式(2)的乙烯双键的碳原子连结,由此更易于乙烯化合物的合成。杂芳基的碳原子数优选为3-18,更优选为4-12。

[0071] 在式(2)中, R^2 优选为氢原子、氰基、酰基、羰基、羧酸酯基或酰胺基,由此更容易有效地吸收紫外-紫色区域的光。希望将比乙烯化合物的吸收峰设定在更长波长侧的情况下,例如,不仅吸收全部的紫外区域,还要吸收波长350nm-420nm的区域的的光的情况下, R^2 优选不为氢原子。

[0072] 式(2)的 R^3 表示氢原子或烷基,烷基的具体例子参照上述关于 R^{11} 的烷基的说明。 R^3 的烷基优选为碳原子数1-3,更优选为碳原子数1-2。作为 R^3 ,特别优选为氢原子。

[0073] 在式(2)所示的基团A中,连结在乙烯结构部的苯环与连结在该苯环上的X(硫原子或氧原子)共同起到向乙烯结构部供应电子的作用,从而将乙烯结构部的发光基团的吸收波长调整至紫外-紫色区域。连结在该苯环上的 R^4 表示氢原子、有机基团或极性官能团,多个 R^4 可彼此相同或不同。

[0074] 作为式(2)的 R^4 的有机基团,可举出烷基、烷氧基、烷硫基、烷氧羰基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、芳基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、芳氧羰基、芳基磺酰基、芳基亚磺酰基、杂芳基、氨基、酰胺基、磺酰胺基、羧基(羧酸基)、氰基等。作为 R^4 的极性官能团,可举出卤代基、羟基、硝基、磺基(磺酸基)等。

[0075] R^4 的烷基的具体例子参照上述关于 R^{11} 的烷基的说明。 R^4 的烷基可以具有取代基,作为该烷基具有的取代基,可举出芳基、杂芳基、卤代基、羟基、羧基、烷氧基、氰基、硝基、氨基、磺基等。

[0076] R^4 的烷氧基、烷硫基、烷氧羰基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基中包含的烷基的具体例子参照关于 R^4 的烷基的说明。

[0077] R^4 的芳基与芳烷基的具体例子参照上述关于 R^{11} 的芳基和芳烷基的说明。 R^4 的芳基或者芳烷基中包含的芳基可以具有取代基,作为该取代基,可举出烷基、烷氧基、杂芳基、卤代基、卤代烷基、羟基、氰基、硝基、氨基、硫氰酸酯基、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨甲酰基、磺基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氨基磺酰基等。

[0078] R^4 的芳氧基、芳硫基、芳氧羰基、芳基磺酰基、芳基亚磺酰基中包含的芳基的具体例子参照关于 R^4 的芳基的说明。

[0079] R^4 的杂芳基的具体例子参照上述关于 R^2 的杂芳基的说明。杂芳基可以具有取代基,作为杂芳基具有的取代基,可举出烷基、烷氧基、芳基、卤代基、卤代烷基、羟基、氰基、氨基、硝基、硫氰酸酯基、酰基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨甲酰基、磺基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氨基磺酰基等。

[0080] 作为 R^4 的胺基,用式: $-NR^{21}R^{22}$ 表示, R^{21} 和 R^{22} 各自独立可举出氢原子、烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基、杂芳基等。烷基、芳基、芳烷基、杂芳基的具体例子参照上述说明,作为烯基和炔基,可举出上述所说明的烷基的碳-碳单键的一部分取代为双键或三键的取代基,这些取代基中氢原子的一部分可被卤原子取代。另外, R^{21} 与 R^{22} 也可以互相连结而形成环。

[0081] 作为 R^4 的酰胺基,用式: $-NH-C(=O)-R^{23}$ 表示, R^{23} 可举出烷基、芳基、芳烷基、杂芳基等。烷基、芳基、芳烷基、杂芳基的具体例子参照上述说明,氢原子的一部分可被卤原子取代。

[0082] 作为 R^4 的磺酰胺基,用式: $-NH-SO_2-R^{24}$ 表示, R^{24} 可举出烷基、芳基、芳烷基、杂芳基等。烷基、芳基、芳烷基、杂芳基的具体例子参照上述说明,氢原子的一部分可被卤原子取代。

[0083] 作为 R^4 的卤代基,可举出氟基、氯基、溴基、碘基等。

[0084] 作为 R^4 ,优选为选自氢原子、烷基、烷氧基、烷硫基、芳烷基、芳氧基和芳硫基中的1种以上。例如, R^4 为含氮取代基的情况下,由于取代基 R^4 因加热、反应等而分解,转变为其他的结构,乙烯化合物容易呈现黄色等的着色,因而不优选。从乙烯化合物能够稳定地吸收紫外-紫色区域的光的观点来看, R^4 优选为氢原子或烷基,该烷基的碳原子数优选为1-4,更优选为1-3。其中,特别是键合在式(2)的基团A的苯环上的4个 R^4 中,优选2个以上为氢原子,更优选3个以上为氢原子,最优选4个全部为氢原子。

[0085] 式(2)的X表示硫原子或氧原子,由此,乙烯化合物更容易稳定地吸收紫外-紫色区域的光。从能够有效吸收UV区域的光的观点来看,X优选为硫原子。

[0086] 在式(2)所示的基团A中,X相对于乙烯结构部可以键合在邻位,可以键合在间位,也可以键合在对位。此外,从乙烯化合物的制备容易性的观点来看,X相对于乙烯结构部优选键合在对位。

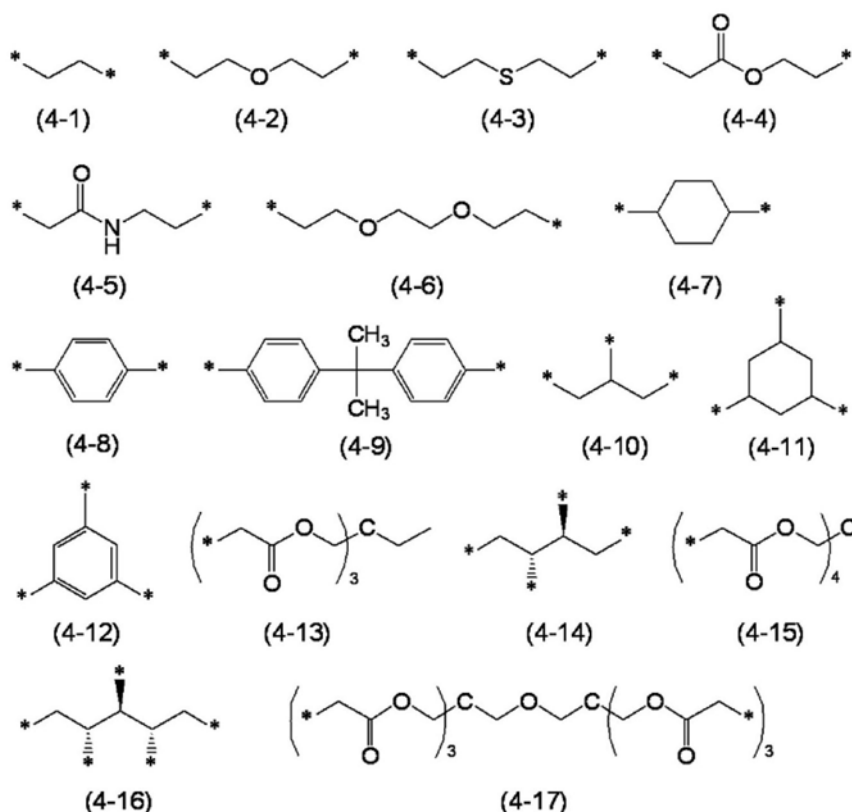
[0087] 在式(1)中,在连结基团L上键合有2个以上的基团A。通过在连结基团L上键合有2个以上的基团A,可以提高乙烯化合物的耐热性。键合在连结基团L上的2个以上的基团A可

以彼此相同或不同。键合在式(1)上的连结基团L的基团A的数目a优选为8以下,更优选为6以下,进一步优选为4以下。从容易制备稳定性高的乙烯化合物的观点来看,a优选为3以下,更优选为2。

[0088] 作为连结基团L,可举出亚烷基、亚芳基、杂亚芳基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-等2价的连结基团;可具有烷基的次甲基(-C<)、-N<等3价的连结基团;>C<等4价的连结基团;以及将这些连结基团组合的连结基团。亚烷基可为直链状、支链状、环状中的任意一种。另外,亚烷基和亚芳基可具有羟基和/或巯基。

[0089] 作为连结基团L,例如可举出下述式(4-1)~式(4-17)所示的基团。式(4-1)~式(4-17)中,*表示基团A的键合部位。式(4-1)~式(4-9)的连结基团L上键合有2个基团A,式(4-10)~式(4-13)的连结基团L上键合有3个基团A,式(4-14)~式(4-15)的连结基团L上键合有4个基团A,式(4-16)上键合有5个基团A,式(4-17)上键合有6个基团A。

[0090] [化学式6]

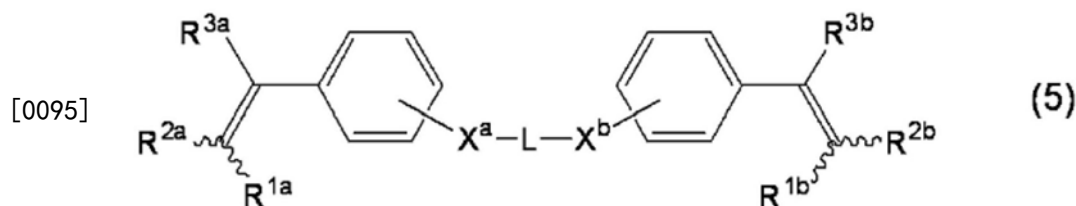


[0092] 从提高乙烯化合物的稳定性的观点来看,连结基团L优选为氢原子的一部分可被羟基和/或巯基取代的亚烷基、氢原子的一部分可被羟基和/或巯基取代的亚芳基、-O-、-S-、以及将这些基团组合的连结基团(但是,醚键和硫醚键不连续)。另外,直链状或支链状的亚烷基的碳原子数(连续的碳原子数)优选为6以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。为环状的亚烷基时,碳原子数优选为4以上,更优选为5以上,另外,优选为10以下,更优选为8以下。亚芳基的碳原子数优选为5以上,更优选为6以上,另外,优选为10以下,更优选为8以下。

[0093] 作为乙烯化合物,最优选为下述式(5)所示的乙烯化合物。这样的乙烯化合物具有例如在波长300nm-420nm的范围内具有吸收最大的峰,可有效地吸收紫外-紫色区域的光,并且稳定性优良、容易制备。在下述式(5)中,R^{1a}与R^{1b}的说明参照上述R¹的说明,R^{2a}与R^{2b}的

说明参照上述 R^2 的说明, R^{3a} 与 R^{3b} 的说明参照上述 R^3 的说明, X^a 与 X^b 的说明参照上述 X 的说明。

[0094] [化学式7]



[0096] 本发明的乙烯化合物在甲苯中测定的波长300nm-600nm的范围(更优选为300nm-700nm的范围,进一步优选为300nm-800nm的范围)的吸收光谱中,优选在波长420nm以下具有最大吸收峰。即,乙烯化合物在甲苯中测定吸收光谱时,具有在波长300nm-420nm的范围内具有吸收最大的峰,并且该吸收峰的最大吸收在波长300nm-600nm的范围内为最大值。乙烯化合物显示这样的吸收光谱时,可以有效吸收紫外-紫色区域的光。上述吸收峰的最大波长优选为310nm以上,更优选为315nm以上,另外,优选为410nm以下,更优选为400nm以下。

[0097] 将乙烯化合物在上述最大吸收峰的最大波长的吸光度作为1时,该吸收峰的吸光度为0.5时的峰宽优选为100nm以下,更优选为80nm以下,进一步优选为70nm以下。如果乙烯化合物显示这样的吸收光谱,则可以选择性吸收紫外-紫色区域的光。该峰宽的下限值没有特别的限定,例如可以为20nm以上,也可以为30nm以上。

[0098] 将乙烯化合物在上述最大吸收峰的最大波长的吸光度作为1时,在波长470nm-600nm的范围(更优选为波长450nm-700nm的范围)的平均吸光度优选为0.03以下,更优选为0.02以下,进一步优选为0.01以下,由此,在可见光区域的广范围内,可以提高光线透过率。

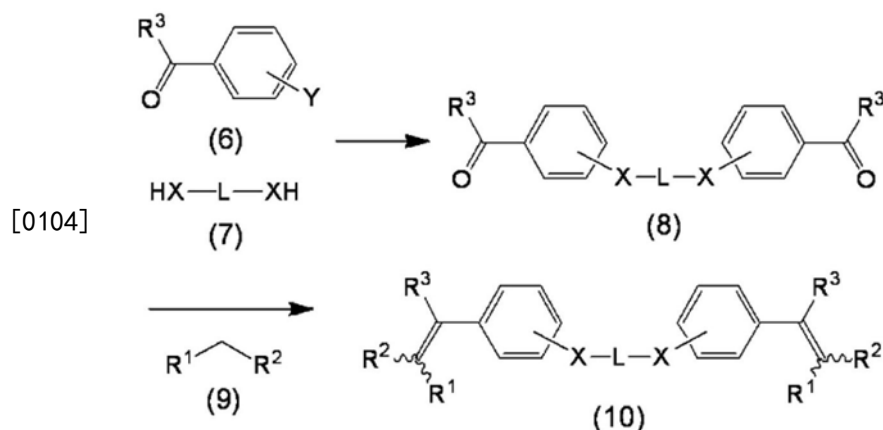
[0099] 吸收光谱通过在预定波长范围测定每1nm测定间距的吸光度而求得。不满测定间距(1nm)的波长的吸光度的值从1nm间距的吸光度的测定值通过线性内插而算出。甲苯中的乙烯化合物的浓度以在最大吸收峰的吸收最大时的吸光度为 1 ± 0.003 的方式进行调整。波长470nm-600nm范围的平均吸光度通过将波长470nm-600nm的范围以1nm间距测定的131点的吸光度的值平均而求得。

[0100] 由于本发明的乙烯化合物可以有效地吸收紫外-紫色区域的光,可以适合作为紫外线吸收剂使用。乙烯化合物可以溶解或分散在任意的溶剂(例如水、有机溶剂)中使用。因此,紫外线吸收剂可以含有溶剂。

[0101] 紫外线吸收剂中包含的乙烯化合物可以仅为1种,也可以为2种以上。紫外线吸收剂可以包含本发明的乙烯化合物以外的公知的紫外线吸收剂(例如,苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物、水杨酸系化合物、苯并恶嗪酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、苯并恶唑系化合物、部花青素系化合物、三嗪系化合物等)。

[0102] 本发明的乙烯化合物可以按照例如下述所示的方案制备。下述的方案中, $R^1 \sim R^3$ 、 X 、 L 与上述式(1)中的含义相同,其优选方式也如上述说明。 Y 表示卤原子。此外,在下述中基团 R^4 省略表示,另外,示出了作为连结基团 L 使用提供2价的连结基团的化合物的例子。

[0103] [化学式8]



[0105] 首先,通过使提供基团A的前驱体的式(6)的化合物与提供连结基团L的式(7)的化合物反应,得到在连结基团L的两末端键合有基团A的前驱体的式(8)的化合物。式(6)的化合物为卤代苯基酮化合物或卤代苯基醛化合物,式(6)的化合物可以仅使用1种,也可以使用2种以上。式(7)的化合物为具有羟基和/或巯基的化合物。通过式(6)的化合物与式(7)的化合物反应,式(7)的化合物的X(硫原子或氧原子)对于键合在式(6)的化合物的卤原子的碳原子进行亲核性的作用,可以得到在连结基团L上键合有基团A的前驱体的式(8)的化合物。

[0106] 作为化合物(7),可以使用乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-乙二硫醇、1,2-丙二硫醇、2-巯乙醇、硫二甘醇、双(2-巯基乙基)醚、双(2-巯基乙基)硫醚、1,3-双(2-巯基乙基)丙烷、环己二醇、苯二酚、双酚A等的提供2价的连结基团L的化合物;甘油、二巯基丙醇、环己烷三醇、苯三酚、三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三-[(3-巯基丙酰氧基)-乙基]-异氰脲酸酯等的提供3价的连结基团L的化合物;赤藓糖醇、季戊四醇四基巯基乙酸酯、季戊四醇四基(3-巯基丙酸酯)等的提供4价的连结基团L的化合物;核糖醇等的提供5价的连结基团L的化合物;二季戊四醇六巯基乙酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)等提供6价的连结基团L的化合物等。

[0107] 接着,通过使式(8)的化合物与式(9)的化合物进行Knoevenagel缩合反应,得到式(10)的本发明的乙烯化合物。式(9)的化合物当 R^1 与 R^2 之间的亚甲基夹在羰基和/或羰基之间时,与式(8)的化合物的羰基的反应性特别高。式(9)的化合物可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0108] 作为化合物(9),可以使用乙腈、丙腈、丙二腈、乙酸苯酯、氰乙酸酯、丙二酸二酯、2-氰基-N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基乙酰乙酰胺、乙酰乙酰苯胺、N,N,N',N'-四甲基丙二酰胺、1,3-环己二酮、二甲基酮、米氏酸、巴比妥酸等。

[0109] 上述反应优选在溶剂存在下进行。作为可以使用的溶剂,例如可举出氯仿、二氯甲烷等的氯系烃类;苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等的芳香族烃类;氯甲苯、二氯苯等的氯系芳香族类;四氢呋喃(THF)、二恶烷、环戊基甲醚、二异丙醚、二乙醚等的醚类;乙腈、丙腈、丙烯腈、丁腈等的腈类;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等的醇类;甲酸、乙酸、丙酸等的有机酸类等。这些溶剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

[0110] 在上述反应中反应温度适当设定即可,例如优选为 0°C 以上,更优选为 5°C 以上,进一步优选为 10°C 以上,另外,优选为 200°C 以下,更优选为 150°C 以下。该反应也可以在回流下进行。反应时间没有特别的限定,根据反应的进行状况适当设定即可,例如优选为0.5小

时以上,更优选为1小时以上,另外,优选为48小时以下,更优选为24小时以下。反应时的气氛,在式(8)的化合物的生成反应中,优选在惰性气体(氮、氩等)气氛下进行。

[0111] 得到的乙烯化合物,根据需要,可以通过过滤、硅胶柱层析、氧化铝柱层析、升华、再结晶、晶析等公知的精制手段适当精制。

[0112] 本发明的乙烯化合物可以与树脂成分混合形成树脂组合物。本发明的乙烯化合物由于耐热性优良,例如即使是在掺合在热塑性树脂中,并将其加热成型的情况等,也可以良好地发挥紫外线吸收效果。另外,含有本发明的乙烯化合物的树脂组合物可以抑制因紫外-紫色区域的光引起的劣化,同时通过将其固化成膜等的树脂成型体,可以适用作为截断紫外-紫色区域的光的滤光器等。进而,在树脂组合物、树脂成型体等的保管时以及滤光器的制备、加工(例如蒸镀、安装等)时等,即使暴露于紫外光,也可以保护树脂成分、树脂组合物中包含的其他成分(后述的近红外线吸收色素等)免受该紫外光的影响,抑制这些成分的劣化。

[0113] 树脂组合物至少包含本发明的乙烯化合物与树脂成分。树脂组合物中包含的乙烯化合物可以仅有1种,也可以为2种以上。树脂组合物也可以进一步包含其他的紫外线吸收剂(例如苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物、水杨酸系化合物、苯并恶唑酮系化合物、氰基丙烯酸酯系化合物、苯并恶唑系化合物、部花青素系化合物、三嗪系化合物等)。

[0114] 树脂组合物中的乙烯化合物的含量,从表现期望的性能的观点来看,在树脂组合物的固体成分100质量%中,优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。另外,从提高树脂组合物的成型性、成膜性等的观点来看,树脂组合物中的乙烯化合物的含量,在树脂组合物的固体成分100质量%中,优选为25质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下。树脂组合物还包含其他紫外线吸收剂的情况下,这些合计含量优选在上述范围内。此外,其他紫外线吸收剂的含量,相对于乙烯化合物100质量份,优选为100质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为30质量份以下。树脂组合物的固体分量是指树脂组合物含有溶剂的情况下,除溶剂外的树脂组合物的量。

[0115] 树脂组合物中包含的树脂成分可以使用公知的树脂。作为树脂成分,优选为透明性高、可以溶解或分散本发明的乙烯化合物的树脂成分。树脂组合物还含有如后述的近红外线吸收色素、可见光吸收色素等的情况下,树脂成分优选也可以溶解或分散该色素。通过选择这样的树脂成分,可兼具需要透过的波长域中的高透过率以及需要遮蔽的波长域中的高吸收性。

[0116] 作为树脂成分,不仅可以使使用聚合完成的树脂,也可以使用树脂原料(包含树脂的前驱体、该前驱体的原料、构成树脂的单体等),在树脂组合物成型时进行聚合反应或交联反应而组合到树脂中的树脂成分。在本发明中,任意的树脂均包含在树脂成分中。此外,后者的情况下,通过聚合反应得到的反应液中存在的未反应物、反应性末端官能团、离子性基团、催化剂、酸-碱性基团等,可以使乙烯化合物的结构的一部分或全部分解。因此,在有这样的担心的情况下,优选在聚合完成的树脂中掺合乙烯化合物,形成树脂组合物。

[0117] 作为树脂成分,优选使用透明性高的树脂,由此,可以适当利用树脂组合物中包含的乙烯化合物的特性。作为树脂成分,例如可举出(甲基)丙烯酸系树脂、(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚偏二氯乙烯树脂、聚烯烃树脂(例如聚乙烯树脂、聚丙烯

树脂)、环烯烃系树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、苯乙烯系树脂、聚乙酸乙烯酯、聚酰胺树脂(例如,尼龙)、芳纶树脂、聚亚酰胺树脂、聚酰胺亚酰胺树脂、醇酸树脂、苯酚树脂、环氧树脂、聚酯树脂(例如,聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)树脂、聚芳酯树脂等)、聚砒树脂、缩丁醛树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚系树脂、ABS树脂(丙烯腈丁二烯苯乙烯树脂)、AS树脂(丙烯腈-苯乙烯共聚物)、硅酮树脂、改性硅酮树脂(例如,(甲基)丙烯酸硅酮系树脂、烷基聚硅氧烷系树脂、硅酮脲烷树脂、硅酮聚酯树脂、硅酮丙烯酸树脂等)、氟系树脂(例如,氟化芳香族聚合物、聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基氟树脂(PFA)、氟化聚芳基醚酮(FPEK)、氟化聚亚酰胺(FPI)、氟化聚酰胺酸(FPAA)、氟化聚醚腈(FPEN)等)等。它们中,从透明性、耐热性优良的观点来看,优选为聚亚酰胺树脂、聚酰胺亚酰胺树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、环烯烃系树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚芳酯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚砒树脂、氟化芳香族聚合物。

[0118] 聚亚酰胺树脂系主链的重复单元中含有亚酰胺键的聚合物,例如可以通过使四羧酸二酐与二胺缩聚得到聚酰胺酸,并使其脱水、环化(亚酰胺化)而制备。作为聚亚酰胺树脂,优选使用芳香族环用亚酰胺键连结的芳香族聚亚酰胺。聚亚酰胺树脂例如可以使用三菱瓦斯化学社制的Neopulim(注册商标)、杜邦社制的Kapton(注册商标)、三井化学社制的AURUM(注册商标)、Saint-Gobain社制的MELDIN(注册商标)、东丽塑料精工社制的TPS(注册商标)TI3000系列等。

[0119] 聚酰胺亚酰胺树脂是主链的重复单元中含有酰胺键及亚酰胺键的聚合物。聚酰胺亚酰胺树脂例如可以使用Solvay Advanced Polymers社制的TORLON(注册商标)、东洋纺社制的Vylomax(注册商标)、东丽塑料精工社制的TPS(注册商标)TI5000系列等。

[0120] (甲基)丙烯酸系树脂是具有来自(甲基)丙烯酸或其衍生物的重复单元的聚合物,更优选使用例如聚(甲基)丙烯酸酯树脂等的具有来自(甲基)丙烯酸酯的重复单元的树脂。(甲基)丙烯酸系树脂优选在主链具有环结构,例如可举出内酯环结构、戊二酸酐结构、戊二酰亚胺结构、马来酸酐结构、马来酰吡喃亚胺环结构等的含羰基的环结构;环氧丙烷环结构、氮杂环丁烷环结构、四氢呋喃环结构、吡咯啉环结构、四氢哌喃环结构、哌啶环结构等的不含羰基的环结构。此外,含羰基的环结构也包括含亚酰胺基等的羰基衍生物基的结构。具有含羰基的环结构的(甲基)丙烯酸系树脂例如可以使用日本特开2004-168882号公报、日本特开2008-179677号公报、国际公开第2005/54311号、日本特开2007-31537号公报等记载的(甲基)丙烯酸系树脂。

[0121] 环烯烃系树脂是作为单体成分的至少一部分使用环烯烃,并将其聚合得到的聚合物,只要是在主链的一部分上具有脂环结构即可,没有特别的限定。作为环烯烃系树脂,例如可以使用POLYPLASTICS社制的TOPAS(注册商标)、三井化学社制的APEL(注册商标)、日本Zeon社制的ZEONEX(注册商标)和ZEONOR(注册商标)、JSR社制的ARTON(注册商标)等。

[0122] 环氧树脂是将环氧化合物(预聚物)在固化剂、固化催化剂等的存在下进行交联化,使其固化的树脂。作为环氧化合物,可举出芳香族环氧化合物、脂肪族环氧化合物、脂环式环氧化合物、氢化环氧化合物等,例如可以使用大阪燃气化学社制的茛环环氧树酯(OGSOL(注册商标)PG-100)、三菱化学社制的双酚A型环氧化合物(JER(注册商标)828EL)或氢化双酚A型环氧化合物(JER(注册商标)YX8000)等、大赛璐社制的脂环式环氧化合物(EHPE(注册商标)3150)或二官能脂环式环氧化合物(CELLOXIDE(注册商标)2021P)等。

[0123] 聚酯树脂是在主链的重复单元含有酯键的聚合物,例如可以通过将多元羧酸(二羧酸)与多元醇(二醇)缩聚而得到。作为聚酯树脂,可举出聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸丙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等,例如可以使用大阪瓦斯化学社制的OKP系列、帝人社制的TRN系列、Teonex(注册商标)、杜邦社制的Rynite(注册商标)、三菱化学社制的NOVAPEX(注册商标)、三菱工程塑料社制的Novaduran(注册商标)、东丽社制的Lumirror(注册商标)、Toraycon(注册商标)、Unitika社制的Elitel(注册商标)等。

[0124] 聚芳酯树脂是2价苯酚化合物与二元酸(例如邻苯二甲酸等的芳香族二羧酸)缩聚得到的聚合物,具有在主链的重复单元含有芳香族环和酯键的重复单元。聚芳酯树脂例如可以使用可乐丽社制的Vectran(注册商标)、Unitika社制的U POLYMER(注册商标)、UNIFINER(注册商标)等。

[0125] 聚酰胺树脂是在主链的重复单元含有酰胺键的聚合物,例如可以通过将二胺与二羧酸缩聚得到。聚酰胺树脂也可以在主链具有脂肪族骨架,作为这样的酰胺树脂,可以使用例如尼龙。聚酰胺树脂可以具有芳香族骨架,作为这样的聚酰胺树脂,已知芳纶树脂。从耐热性优良,具有强机械强度的观点来看,聚芳酰胺树脂更优选可以使用例如帝人社制的Twaron(注册商标)、Conex(注册商标)、杜邦社制的Kevlar(注册商标)、Nomex(注册商标)等。

[0126] 聚碳酸酯树脂是在主链的重复单元包含碳酸酯基(-O-(C=O)-O-)的聚合物。作为聚碳酸酯树脂,可以使用帝人社制的PANLITE(注册商标),三菱工程塑料社制的IUPILON(注册商标)、NOVAREX(注册商标)、XANTAR(注册商标),住化斯泰隆聚碳酸酯社制的SD POLYCA(注册商标)等。

[0127] 聚砒树脂是具有含有芳香族环、砒基(-SO₂-)和氧原子的重复单元的聚合物。聚砒树脂例如可以使用住友化学社制的SUMIKAEXCEL(注册商标) PES3600P或PES4100P、苏威特种聚合物社制的UDEL(注册商标) P-1700等。

[0128] 氟化芳香族聚合物是具有含有具有1个以上氟原子的芳香族环以及选自醚键、酮键、砒键、酰胺键、亚酰胺键和酯键中的至少1种键的重复单元的聚合物,它们中,优选为必须含有包含具有1个以上氟原子的芳香族环和醚键的重复单元的聚合物。氟化芳香族聚合物例如可以使用日本特开2008-181121号公报记载的氟化芳香族聚合物。

[0129] 树脂成分优选透明性高,由此,树脂组合物容易适当地应用于光学用途。树脂成分,例如厚度0.1mm的全光线透过率优选为75%以上,更优选为80%以上,进一步优选为85%以上。树脂成分的所述全光线透过率的上限没有特别的限定,全光线透过率为100%以下即可,例如也可以为95%以下。全光线透过率基于JIS K 7105进行测定。

[0130] 树脂成分优选玻璃化转变温度(Tg)高,由此,可以提高树脂组合物及由其得到的各种成形体等的耐热性。树脂成分的玻璃化转变温度,例如优选为110℃以上,更优选为120℃以上,进一步优选为130℃以上。树脂成分的玻璃化转变温度的上限没有特别的限定,从确保树脂组合物的成形加工性的观点来看,例如优选为380℃以下。

[0131] 树脂组合物可以含有近红外线吸收色素和/或可见光吸收色素。树脂组合物进一步含有近红外吸收色素和/或可见光吸收色素时,可以由该树脂组合物得到具有光选择透射性的滤光器。例如,树脂组合物含有本发明的乙烯化合物和近红外线吸收色素时,可以作

为抑制紫外-紫色区域以及红色-近红外区域的光的透射,使可见光区域的光优先透射的光选择透射滤片用的树脂组合物使用。树脂组合物含有本发明的乙烯化合物和可见光吸收色素的情况下,可以作为着色滤片或降低蓝光滤片用等的树脂组合物。

[0132] 近红外线吸收色素优选在波长600nm-1100nm的范围内具有最大吸收。近红外区域色素更优选在波长450nm-1100nm范围的吸收光谱中,具有在波长600nm-1100nm的范围内具有最大吸收的峰,并且该吸收峰的最大吸收在波长450nm-1100nm的范围内呈现最大值。更优选该最大吸收波长为630nm以上,进一步优选为660nm以上,更进一步优选为680nm以上,另外,优选为1000nm以下,更优选为900nm以下,进一步优选为800nm以下。

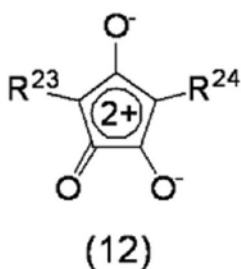
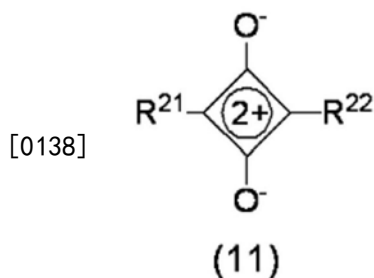
[0133] 作为可见光吸收色素,只要是在可见光区域(例如超过波长420nm不满680nm的范围)具有最大吸收的光吸收色素即可使用,没有特别的限定。其中,作为可见光吸收色素,优选使用视见度高的波长500nm以上不满680nm的范围内具有最大吸收的可见光吸收色素。

[0134] 近红外吸收色素和可见光吸收色素可以为有机色素,也可以为无机色素,也可以为有机无机复合色素(例如金属原子或离子配位的有机化合物),没有特别的限定。作为近红外线吸收色素和可见光吸收色素,例如可举出方酸菁系色素、克酮酸菁系色素、可具有铜(例如Cu(II))或锌(例如Zn(II))等作为中心金属离子的环状四吡咯系色素(卟啉类、二氢卟吩类、酞菁类、萘酞菁类、胆碱类等)、花青素系色素、偶氮系色素、醌系色素、咕吨系色素、吲哚系色素、芳基甲烷系色素、夸特锐烯(クアテリレン)系色素、二亚胺系色素、茈系色素、喹吖酮系色素、噁嗪系色素、二吡咯甲烷系色素、镍络合物系色素、铜离子系色素等。这些色素可以仅使用1种,也可以使用2种以上。其中,从可以有效地吸收期望波长的光的观点来看,作为近红外吸收色素和可见光吸收色素,优选使用选自青色素系色素、方酸菁化合物、克酮酸菁化合物、二吡咯甲烷系色素和酞菁化合物中的至少1种。作为近红外线吸收色素,从有效地吸收近红外区域的光,容易提高可见光透过率的观点来看,优选使用选自方酸菁化合物、克酮酸菁化合物和酞菁化合物中的至少1种。

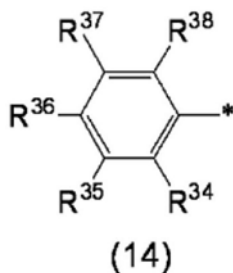
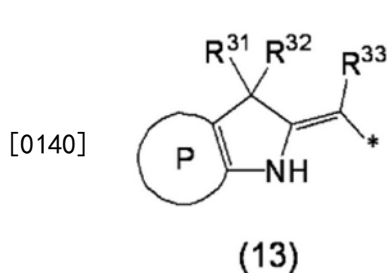
[0135] 树脂组合物中含有近红外线吸收色素和/或可见光吸收色素的情况下,树脂组合物中的近红外线吸收色素和可见光吸收色素的含量,从表现期望的性能的观点来看,树脂组合物的固体成分100质量%中,优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上。另外,从提高树脂组合物的成形性、成膜性等的观点来看,树脂组合物中的近红外线吸收色素和可见光吸收色素的含量,树脂组合物的固体成分100质量%中,优选为25质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下。此外,乙烯化合物、近红外线吸收色素和可见光吸收色素的合计含量(或者还包括其他紫外线吸收剂的合计含量),树脂组合物的固体成分100质量%中,优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0136] 树脂组合物作为使可见光区域的光优先透射的光选择透射滤片用的树脂组合物使用的情况下,作为近红外线吸收色素,优选使用例如下述式(11)所示的方酸菁化合物或下述式(12)所示的克酮酸菁化合物。在下述式(11)和式(12)中, $R^{21} \sim R^{24}$ 各自独立地表示下述式(13)或式(14)所示的基团。

[0137] [化学式9]



[0139] [化学式10]



[0141] 式(13)中,环P表示可具有取代基的芳香族烃环、芳香族杂环或者含有这些环结构的缩合环, $R^{31} \sim R^{33}$ 各自独立地表示氢原子、有机基团或极性官能团, R^{32} 与 R^{33} 也可以互相连结而形成环。式(14)中, $R^{34} \sim R^{38}$ 各自独立地表示氢原子、有机基团或极性官能团, R^{34} 与 R^{35} 、 R^{35} 与 R^{36} 、 R^{36} 与 R^{37} 、 R^{37} 与 R^{38} 也可以分别互相连结而形成环。*表示与式(11)中的4元环或式(12)中的5元环键合的部位。

[0142] $R^{31} \sim R^{38}$ 的有机基团和极性官能团的详细说明参照上述 R^4 的有机基团和极性官能团的说明。 $R^{31} \sim R^{38}$ 为独立的基团的情况下,优选 $R^{31} \sim R^{38}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、芳烷基、氨基、酰胺基或羟基。这些基团的详细说明参照上述关于 R^4 的说明。

[0143] 作为由 $R^{32} \sim R^{38}$ 形成的各环结构,可举出烃环、杂环等,这些环结构可以具有或不具有芳香族性,优选为非芳香族烃环或非芳香族杂环。作为非芳香族烃环,例如可举出环戊烷、环己烷、环庚烷等的环烷烃;环戊烯、环己烯、环己二烯(例如1,3-环己二烯)、环庚烯、环庚二烯等的环烯烃等。作为非芳香族杂环,可举出构成如上述说明的烃环的环的碳原子的1个以上被选自N(氮原子)、S(硫原子)和O(氧原子)中的至少1种以上的原子取代的环。作为非芳香族杂环,例如可举出吡咯啉环、四氢呋喃环、四氢噻吩环、哌啶环、四氢哌喃环、四氢噻喃环、吗啉环、六亚甲基亚胺环、环氧己烷环、六亚甲基硫醚环、七亚甲基亚胺等。

[0144] 在式(13)的基团中,作为 R^{32} 与 R^{33} 连结形成的环结构,优选为4-9元的不饱和烃环,其中更优选为环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯等环烷烃单烯。这样构成式(13)的基团时,可降低红色-近红外区域的吸收波形的肩峰,吸收峰尖锐。

[0145] 作为式(13)的环P的芳香族烃环,可举出苯环、萘环、菲环、蒽环、荧蒽环、环十四碳庚烯环等。芳香族烃环可以仅具有1个环结构,也可以由2个以上的环结构缩合而成。环P的芳香族杂环是在环结构中含有选自N(氮原子)、O(氧原子)和S(硫原子)中的1种以上的原子,并且具有芳香族性的芳香族杂环,例如可举出呋喃环、噻吩环、吡咯环、吡啶环、恶唑环、噻唑环、咪唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、嘌呤环、喋啶环等。芳香族杂环可以仅具有1个环结构,也可以由2个以上的环结构缩合而成。含有环P的这些环结构的缩合环具有芳香族烃环与芳香族杂环缩环的结构,例如可举出吡啶环、异吡啶环、苯并咪唑环、喹啉环、苯并吡喃环、吡啶环、咕吨环、呋唑环等。通过适当地设定环P的 π 共轭系,可以容易地调整红

色-近红外区域的吸收波长。

[0146] 环P可具有取代基,作为该取代基可举出上述说明的有机基团、极性官能团。环P具有取代基的情况下,其数量优选为1-3,更优选为1-2,进一步优选为1。环P也可以不具有取代基。

[0147] 具有式(13)的基团的方酸菁化合物以及克酮酸菁化合物的详细说明参照日本特开2016-74649号公报的记载。

[0148] 式(14)所示的基团中,优选 R^{35} 与 R^{36} 连结形成环,进而,也可以 R^{36} 与 R^{37} 连结形成环。此时,至少 R^{34} 和 R^{38} 为独立的基团。像这样构成式(14)的基团时,红色-近红外区域的吸收峰尖锐。此外,由 R^{35} 与 R^{36} 形成的环结构、由 R^{36} 与 R^{37} 形成的环结构等的环元数目优选为5以上,更优选为6以上,另外,优选为12以下,更优选为10以下,进一步优选为8以下。

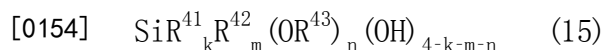
[0149] 式(14)所示的基团优选 R^{36} 为氨基,或者作为氨基的 R^{36} 与 R^{35} 连结形成环,或者进而与 R^{37} 也连结形成环。此时,吸收最大波长往长波长侧(例如685nm以上)偏移,提高红色区域的光的透过率,透射光的色调可以更接近真实。

[0150] 具有式(14)所示的基团的方酸菁化合物和克酮酸菁化合物,方酸菁骨架或克酮酸菁骨架的两侧的苯环也可以通过连结基团连结。作为这样的化合物,示出例如日本特开2015-176046号公报公开的方酸菁化合物。

[0151] 从提高在支撑体(基板)上形成树脂层时的粘附性的观点来看,树脂组合物优选含有选自硅烷偶联剂、硅烷偶联剂的水解产物以及硅烷偶联剂的水解缩合物中的至少一种(以下,这些有时合称为“特定硅烷化合物”)。作为可以在此使用的硅烷偶联剂,优选为含有环氧基、氨基或巯基的硅烷偶联剂,其中优选为含环氧基的硅烷偶联剂。使用这样的硅烷偶联剂时,与树脂组合物中含有乙烯化合物的情况相结合,可以提高树脂层对于支撑体的粘附性。

[0152] 作为含环氧基的硅烷偶联剂,可以使用具有环氧基和烷氧硅烷基的化合物。含环氧基的硅烷偶联剂中可以仅含有1个环氧基,也可以含有多个,另外,可以仅含有1个烷氧硅烷基,也可以含有多个。

[0153] 含环氧基的硅烷偶联剂仅含有1个烷氧硅烷基时,作为该硅烷偶联剂,更优选使用下述式(15)所示的具有环氧基的烷氧基硅烷。



[0155] 式(15)中, R^{41} 表示含环氧基的基团, R^{42} 和 R^{43} 各自独立地表示烷基,k表示1-3的整数,m表示0-2的整数,n表示1-3的整数。k为2以上时,多个 R^{41} 彼此可以相同也可以不同,m为2时,多个 R^{42} 彼此可以相同也可以不同,n为2以上时,多个 OR^{43} 彼此可以相同也可以不同。 R^{41} 、 R^{42} 、 OR^{43} 和OH为分别直接键合于Si的基团。

[0156] 在式(15)中,作为 R^{41} 的含环氧基的基团,只要含有环氧基即可,没有特别的限定,可举出含环氧丙氧基的基团、含环烯烃氧化物(脂环式环氧基)的基团。环氧丙氧基、环烯烃氧化物等也可以通过亚烷基(更优选为碳原子数1-10的亚烷基)等的连结基团与硅原子键合。 R^{41} 中优选仅含有1个环氧基。作为 R^{41} 的含环氧基的基团,可举出环氧丙氧基、3-环氧丙氧基丙基、8-(环氧丙氧基)-n-辛基、3,4-环氧基环己基、2-(3,4-环氧基环己基)乙基等。此外,从提高树脂层对于支撑体的粘附性的观点来看,优选 R^{41} 中包含的环氧基与硅原子的距离不过远,例如环氧丙氧基、环烯烃氧化物等与硅原子直接键合,优选通过碳原子数1-6的

亚烷基键与硅原子键合。

[0157] 在式(15)中, R^{42} 和 R^{43} 的烷基的碳原子数优选为1-6,更优选为1-4,进一步优选为1-3。作为 R^{42} ,优选可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基。作为 OR^{43} ,更优选为可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基。

[0158] 在式(15)中,k优选为1或2,更优选为1,由此容易提高树脂层对于支撑体的粘附性。另外,m优选为0或1,更优选为0,n优选为2或3。

[0159] 含环氧基的硅烷偶联剂包含多个烷氧硅烷基时,作为该硅烷偶联剂,可以使用聚合物型多官能含环氧基的硅烷偶联剂(以下,有时简称为“聚合物型硅烷偶联剂”)。聚合物型硅烷偶联剂具有在有机聚合物链键合有含环氧基的基团和含烷氧硅烷基的基团的结构,1个分子中包含多个烷氧硅烷基,同时也可以包含多个环氧基。此外,在聚合物型硅烷偶联剂的有机链上不包含聚硅氧烷。由于聚合物型硅烷偶联剂可以像这样在1个分子中具有多个烷氧硅烷基和环氧基,形成较多的与树脂、支撑体的反应位点,可以提高树脂层对于支撑体的粘附性。

[0160] 含环氧基的硅烷偶联剂的水解产物可以通过将该硅烷偶联剂中包含的烷氧硅烷基进行加水分解转变成硅醇基而获得。另外,含环氧基的硅烷偶联剂的水解缩合物可以通过使该硅烷偶联剂的水解产物中包含的硅醇基脱水缩合形成硅氧烷键($-Si-O-Si-$)而得到。通常使硅烷偶联剂水解时,得到硅烷偶联剂的水解产物的同时,通过引发该水解产物中包含的硅醇基的脱水缩合反应,也容易得到硅烷偶联剂的水解缩合物。硅烷偶联剂的水解缩合物可以为相同种类的硅烷偶联剂的水解产物的脱水缩合物,也可以为不同种类的硅烷偶联剂的水解产物的脱水缩合物。

[0161] 从提高树脂层对于支撑体的粘附性的观点来看,树脂组合物优选至少含有含环氧基的硅烷偶联剂的水解产物或水解缩合物。更优选地,树脂组合物中含有具有环氧基的烷氧基硅烷(例如上述式(15)所示的烷氧基硅烷)的水解产物或水解缩合物,进一步优选地,含有具有环氧基的烷氧基硅烷(例如上述式(15)所示的烷氧基硅烷)的水解缩合物。作为此时的脱水缩合物,例如在测定树脂组合物中包含的特定硅烷化合物的重均分子量时,优选为相当于五聚物(但是,烷氧基全部为羟基)的分子量以下,更优选为相当于四聚物的分子量以下。作为该重均分子量的具体值,例如优选为300以上,另外,优选为1000以下,更优选为800以下,进一步优选为600以下。另外,特性硅烷化合物100质量%中的含环氧基的硅烷偶联剂的水解产物和水解缩合物的合计含有比例优选为10质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为50质量%以上。

[0162] 树脂组合物中的特定硅烷化合物的含量,在树脂组合物的固体成分100质量%中,优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上,另外,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0163] 树脂组合物中的特定硅烷化合物的含量可以通过气相层析法、高效液相层析法而求得。通过气相层析法、高效液相层析法等将树脂组合物中包含的特定硅烷化合物依各种类定量,由其总和可以求得特定硅烷化合物的含量。含有硅烷偶联剂的脱水缩合物(二聚物、三聚物等寡聚物)的情况下,配合凝胶渗透层析法分析等,可以作为脱水缩合物的存在形态的判断材料。例如,将含环氧基的硅烷偶联剂水解或进一步脱水缩合时,从初期使用的硅烷偶联剂的量,减去加水分解或进一步脱水缩合后的其残存量,可以求得其水解产物和

水解缩合物的含量。

[0164] 树脂组合物可以含有溶剂。例如,树脂组合物为经涂料化的树脂组合物时,通过包含溶剂使树脂组合物的涂布变得容易。经涂料化的树脂组合物,可以通过例如将乙烯化合物溶解于包括树脂成分的溶剂中,或将乙烯化合物分散于包括树脂成分的溶剂(分散介质)而得到。溶剂可以作为乙烯化合物的溶剂(溶媒)起作用,也可以作为分散介质起作用。作为溶剂,例如可举出甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等的酮类;PGMEA(2-乙酰氧基-1-甲氧基丙烷)、乙二醇单丁醚、乙二醇单乙醚、乙二醇乙醚乙酸酯等的乙二醇衍生物类(醚化合物、酯化合物、醚酯化合物等);N,N-二甲基乙酰胺等的酰胺类;乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等的酯类;N-甲基-吡咯烷酮(具体地,1-甲基-2-吡咯烷酮等)等的吡咯烷酮类;甲苯、二甲苯等的芳香族烃类;环己烷、庚烷等的脂肪族烃类;四氢呋喃、二恶烷、二乙醚、二丁醚等的醚类;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等的醇类等。这些溶剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

[0165] 作为溶剂的含量,树脂组合物100质量%中,例如优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,另外,优选为不满100质量%,更优选为95质量%以下。通过将溶剂的含量调整在这样的范围内,容易得到乙烯化合物浓度高的树脂组合物。

[0166] 树脂组合物可以包含表面调节剂,由此,当将树脂组合物固化形成树脂层时,可以抑制树脂层上条纹、凹陷等外观上的缺陷产生。表面调节剂的种类没有特别的限定,可以使用硅氧烷类表面活性剂、炔二醇类表面活性剂、氟类表面活性剂、丙烯酸类流平剂等。作为表面调节剂,例如可以使用BYK-Chemie社制的BYK(注册商标)系列、信越化学工业社制的KF系列等。

[0167] 树脂组合物可以包含分散剂,由此,可以使树脂组合物中的乙烯化合物等的分散性稳定化,抑制再凝集。分散剂的种类没有特别的限定,可以使用EFKA Additives社制的EFKA系列、BYK-Chemie社制的BYK(注册商标)系列、日本Lubrizol社制的Solsperse(注册商标)系列、楠本化成社制的DISPARLON(注册商标)系列、Ajinomoto Fine-Techno社制的AJISPER(注册商标)系列、信越化学工业社制的KP系列、共荣社化学社制的POLYFLOW系列、DIC社制的MEGAFAC(注册商标)系列、Sannopco社制的DISPERSANT系列等。

[0168] 树脂组合物中,根据需要也可以包含塑化剂、表面活性剂、粘度调节剂、消泡剂、防腐剂、比电阻调节剂、粘附性提升剂等的各种添加剂。

[0169] 树脂组合物可以通过固化形成固化物。树脂组合物可以通过树脂成分的反应(例如聚合反应、交联反应)而固化,也可以通过使树脂组合物中包含的溶剂干燥或加热去除而固化。作为这样的树脂组合物,例如可以使用可以通过射出成形、挤出成形等成形的热塑性树脂组合物、通过旋涂法、溶剂浇铸法、辊涂法、喷涂法、棒涂法、浸涂法、丝网印刷法、柔版印刷法、喷墨法、狭缝涂布法等涂布的经涂料化的树脂组合物。此外,本发明中,“固化”是指树脂组合物的流动性降低而实质上不具有流动性的状态。“固化”包括通过树脂的反应(例如聚合反应、交联反应)使树脂组合物固化的情况、将树脂组合物中包含的溶剂去除使树脂组合物固化的情况等。

[0170] 树脂组合物为热塑性树脂组合物时,可以通过将该树脂组合物进行射出成形、挤出成形、真空成形、压缩成形、吹制成形等得到固化物。该方法中,使用热塑性树脂作为树脂成分,在该热塑性树脂中掺合乙烯化合物,通过加热成形得到成形品。例如,在基底树脂的粉体或颗粒中添加乙烯化合物,加热至150℃-350℃左右,使其溶解后进行加以成形。成形

品的形状没有特别的限定,可举出板状、片状、粒状、粉状、块状、粒子凝聚体状、球状、椭圆球状、透镜状、立方体状、柱状、棒状、锥形状、筒状、针状、纤维状、中空丝状、多孔质状等。另外,在混练树脂时,也可以添加塑化剂等的通常在树脂成形中使用的添加剂。

[0171] 树脂组合物为经涂料化的树脂组合物时,通过将含有乙烯化合物和树脂成分的液状或膏状的树脂组合物涂布于基材(例如树脂板、膜、玻璃板等)上,可以得到厚度200 μm 以下的膜状、厚度超过200 μm 的片状等的固化物。这样得到的固化物可以从基材剥离作为膜、片等进行操作,也可以与基材一体化进行操作。

[0172] 树脂组合物的固化物可以由单一的树脂层(将树脂组合物固化形成的层)构成,也可以由多个树脂层构成。固化物与基材一体化进行操作时,固化物可以仅形成于基材的一面,也可以形成于双面。此外,固化物与基材一体化的产物可以通过将由树脂组合物形成的成形体与基材进行热压接化学键合而形成。

[0173] 由于本发明的乙烯化合物耐热性优良,掺合在热塑性树脂中并将其加热成形时、通过热压接、化学键合与支撑体一体化时,可以很好地发挥紫外线吸收效果。另外,使用在高温下的热固化反应需要的树脂(例如,聚亚酰胺前驱体、环氧树酯、丙烯酸树脂等)、在高温下的干燥需要的树脂(例如,含有高沸点溶剂的树脂、玻璃化转变温度高的树脂)进行成形时,由于乙烯化合物的优良耐热性,可以很好地发挥紫外线吸收效果。

[0174] 含有本发明的乙烯化合物的紫外线吸收剂、树脂组合物及其固化物等可以用于涂层玻璃、树脂玻璃、内外装饰材料等的建材、用于涂料、粘接剂、汽车部件、用于放入食品、医药品、化妆品、化学药品等的容器、各种膜(保护膜、光学膜、位相差膜、包装用膜、农业用膜等)、各种透镜(太阳眼镜、护目镜、防蓝光用眼镜、医疗用保护眼镜等)、在电线等中使用的电话电缆护套材料、紫外线作为光源的照射装置用部件、纤维、显示器部件、触控面板、滤光器部件、光学传感器部件、防护玻璃或盖板等的表面保护部件、去除对人体有害光线的过滤器部件、各种传感器部件(包括防止误动作)、照明部件、太阳电池部件、招牌、标识等。

[0175] 本发明的树脂组合物可以作为在光学设备用途、显示设备用途、机械部件、电气·电子部件等各种用途中使用的滤片形成用的树脂组合物使用。树脂组合物例如可以适用于例如紫外线去除滤片、使可见光区域的光优先透射的光选择透射滤片等的滤光器。

[0176] 在移动电话用相机、数码相机、车载用相机、摄影机、显示元件(LED等)等的摄像装置中,通常使用将被拍摄体的光转换为电信号并输出的摄像元件,但这样的摄像元件具备例如CCD(Charge Coupled Device)、CMOS(Complementary Metal-Oxide Semiconductor)等的受光元件、透镜等,同时为了高性能化,具备用于去除会妨碍图像处理等的光学噪声(例如重影、光斑等)的光选择透射滤片。这样的光选择透射滤片中,通常设置有将高折射率材料层和低折射率材料层交替层叠的电介质多层膜,电介质多层膜通过调整高折射率材料层和低折射率材料层的各层的厚度,可以截断预设波长区域的光的入射。

[0177] 但是,电介质多层膜由于入射角造成截断波长区域或透射波长区域改变,当入射角从垂直方向变为斜方向时,截断波长区域、透射波长区域向短波长侧偏移。因此,电介质多层膜对于斜方向的入射光,可能发生无法充分截断预设波长区域的光,或者可见光区域的光线也被截断而色调改变的情况。特别是摄像元件近年来强力地要求小型化和薄型化,随着这样透镜与受光元件的距离缩短,受光元件必须从更斜的方向接收入射光。此时,由于截断波长区域、透射波长区域的入射角依存性变得更强,以往几乎没有影响的短波长区域

的光,即紫外-紫色区域的光向短波长侧的偏移变得明显。

[0178] 本发明的树脂组合物含有上述说明的乙烯化合物,由于该乙烯化合物在紫外-紫色区域显示尖锐的吸收峰,由该树脂组合物形成的滤光器可以选择性地吸收紫外-紫色区域的光,可以降低可见光区域的在短波长侧的入射角依存性。进而,树脂组合物含有乙烯化合物以及近红外线吸收色素时,由该树脂组合物形成的滤光器可以降低在可见光区域的短波长侧和长波长侧的两者的入射角依存性。并且,由于滤光器中包含的乙烯化合物耐热性优良,将树脂组合物加热成形或加热固化时、通过蒸镀设置电介质多层膜的情况下,可以抑制乙烯化合物的分解、挥发等,可以有效地截断紫外-紫色区域的光。进而,滤光器的保管和制备、加工等(例如,蒸镀、安装等)时,即使暴露于紫外光,也可以抑制该紫外光引起的树脂成分或近红外线吸收色素等的劣化。

[0179] 滤光器可以由单一或多个树脂层形成,也可以与支撑体一体化而形成。与支撑体一体化的滤片可以例如通过在支撑体表面(或者,支撑体与树脂层之间具有粘着剂层等的其他层的情况下,在该其他层的表面)通过旋涂法、溶剂浇铸法等涂布树脂组合物,使其干燥或固化而形成。另外,也可以通过对于支撑体将由树脂组合物形成的面状成形体进行热压接而形成滤片。

[0180] 由树脂组合物形成的树脂层可以仅设置于支撑体的一面,也可以设置于双面。树脂层的厚度没有特别的限定,从为了确保期望的近红外线截断性能的观点来看,例如优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $2\mu\text{m}$ 以上,另外,优选为 1mm 以下,更优选为 $500\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $200\mu\text{m}$ 以下。在支撑体上涂布经涂料化的树脂组合物等形成树脂层时,由于可以通过支撑体确保滤片的强度,树脂层的厚度可以更薄。在支撑体上形成树脂层时的树脂层的厚度,例如优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0181] 作为支撑体,优选使用树脂板、树脂膜、玻璃板等的透明基板。可以用于支撑体的树脂板或树脂膜,例如可以使用由上述说明的树脂成分形成的树脂板或树脂膜。从提高滤光器的耐热性的观点来看,优选为使用玻璃基板作为支撑体,如此形成的滤光器例如可以通过回流焊安装于电子部件上。另外,玻璃基板即使暴露于高温,也不易发生破裂或翘曲等,容易确保与树脂层的粘附性。使用玻璃基板作为支撑体时,在支撑体与树脂层之间,可以设置例如由硅烷偶联剂形成的粘着剂层,由此可以提高树脂层与玻璃基板的粘附性。

[0182] 支撑体(基板)的厚度,例如从确保强度的观点来看,优选为 0.05mm 以上,更优选为 0.1mm 以上,另外,从薄型化的观点来看,优选为 0.4mm 以下,更优选为 0.3mm 以下。

[0183] 由树脂组合物形成的树脂层中,作为第二树脂层,可以层叠由与该树脂层相同或不同的树脂构成的保护层。通过设置保护层,可以提高树脂层中包含的乙烯化合物的耐久性(耐分解性)。保护层可以仅设置于树脂层的一面,也可以设置于双面。树脂层设置在支撑体上时,保护层优选设置于树脂层的与支撑体相反侧的面。

[0184] 滤光器可以具有降低萤光灯等的眩光(映り込み)的抗反射性或防眩性等的层(防反射膜)、具有防止刮伤性能的层、具有其他功能的透明基材等。滤光器可以在树脂层上具有紫外线反射膜、近红外线反射膜等。紫外线反射膜、近红外线反射膜优选设置在比树脂层更靠近入光侧。滤光器设置有紫外线反射膜、近红外线反射膜时,可以进一步从滤光器的透射光中截断紫外线、近红外线。紫外线反射膜和近红外线反射膜可以为1片兼具紫外线反射

功能和近红外线反射功能的反射膜。

[0185] 紫外线反射膜、近红外线反射膜、防反射膜(防可见光反射膜)可以由高折射率材料层和低折射率材料层交替层叠的电介质多层膜构成。因此,将这样的功能赋予滤光器时,滤光器优选具有电介质多层膜。作为构成高折射率材料层的材料,可以使用折射率为1.7以上的材料,折射率的范围通常选择1.7-2.5的材料。作为构成高折射率材料层的材料,例如可举出氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化镧、氧化钇、氧化铟、氧化铌、氧化钽、氧化锡、氧化铋等的氧化物;氮化硅等的氮化物;所述氧化物、所述氮化物等的混合物或者在它们中掺杂铝、铜等的金属、碳等的混合物(例如掺杂锡的氧化铟(ITO)、掺杂铋的氧化锡(ATO))等。作为构成低折射率材料层的材料,可以使用折射率为1.6以下的材料,折射率的范围通常选择1.2-1.6的材料。作为构成低折射率材料层的材料,例如可举出二氧化硅(硅石)、氧化铝、氟化镧、氟化镁、六氟化铝钠等。

[0186] 滤光器还可以具有铝蒸镀膜、贵金属薄膜、以氧化铟作为主成分分散有含有少量氧化锡的金属氧化物微粒的树脂膜等。

[0187] 滤光器的厚度例如优选为1mm以下。由此,可以充分应对例如摄像元件的小型化的要求。滤光器的厚度更优选为500 μ m以下,进一步优选为300 μ m以下,更进一步优选为150 μ m以下,另外,优选为30 μ m以上,更优选为50 μ m以上。

[0188] 滤光器可以作为图像传感器(摄像元件)、照度传感器、邻近传感器等的传感器的构成构件的一个使用。例如图像传感器可以作为将被拍摄体的光转换为电信号并输出的电子部件使用,可举出CCD(Charge Coupled Device)、CMOS(Complementary Metal-Oxide Semiconductor)等。图像传感器可以用于移动电话用相机、数码相机、车载用相机、监视相机、显示元件(LED等)等。传感器包含1或2片以上的上述滤光器,根据需要,还可以具有其他的滤片(例如可见光线截断滤片、红外线截断滤片、紫外线截断滤片等)、透镜等。

[0189] 本申请主张2017年7月6日申请的日本专利申请第2017-132977号为基础的优先权的利益。2017年7月6日申请的日本专利申请第2017-132977号的说明书的全部内容,引入到本发明中作为参考。

[0190] 实施例

[0191] 以下,通过举出实施例对本发明进行更具体的说明,本发明并不受下述实施例的限制,在符合前后文的主旨的范围内可以进行适当地变更实施,它们均包含在本发明的技术范围内。

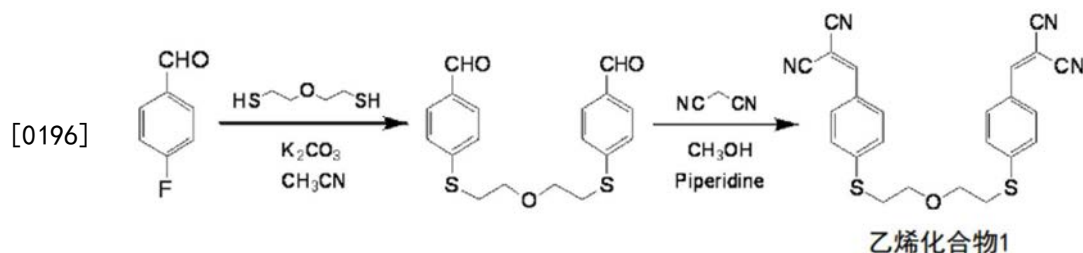
[0192] (1) 化合物的合成

[0193] (1-1) 合成例1: 乙烯化合物1的合成

[0194] 在200mL的四口烧瓶中加入4-氟苯甲醛4.98g(0.039mol)、双(2-巯基乙基)醚2.72g(0.020mol)、碳酸钾10.86g(0.079mol)、乙腈74g,在氮气流下(10mL/min),一边使用搅拌叶片搅拌一边在60℃下反应12小时。反应结束后,通过减压过滤滤掉不溶成分后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂。将得到的浓缩物加入200mL的四口烧瓶中,在其中加入丙二腈5.19g(0.079mol)、哌啶3.32g(0.039mol)、甲醇68g,在回流条件下使其反应4小时。反应结束后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂,将得到的浓缩物通过柱层析法(展开溶剂:氯仿)进行精制,得到6.2g的乙烯化合物1。相对于4-氟苯甲醛的产率为71.3mol%。得到的化合物分取约5mg,稀释在预定量的氘代溶剂(氘代氯仿或氘代二甲基亚砜)中,通过¹H-NMR测定确定结

构。

[0195] [化学式11]



[0197] (1-2) 合成例2: 乙烯化合物2的合成

[0198] 在合成例1中,除了使用氰乙酸甲酯代替丙二腈以外,通过与合成例1相同的步骤得到15.9g表1所示的乙烯化合物2。相对于4-氟苯甲醛的产率为87.4mol%。

[0199] (1-3) 合成例3: 乙烯化合物3的合成

[0200] 在合成例1中,除了使用丙二酸二甲酯代替丙二腈以外,通过与合成例1相同的步骤得到3.4g表1所示的乙烯化合物3。相对于4-氟苯甲醛的产率为35.7mol%。

[0201] (1-4) 合成例4: 乙烯化合物4的合成

[0202] 在合成例3中,除了追加使用与哌啶等量摩尔的乙酸以外,通过与合成例3相同的步骤得到6.1g表1所示的乙烯化合物4。相对于4-氟苯甲醛的产率为80.0mol%。

[0203] (1-5) 合成例5: 乙烯化合物5的合成

[0204] 在合成例1中,除了使用氰乙酸丁酯代替丙二腈以外,通过与合成例1相同的步骤得到1.3g表1所示的乙烯化合物5。相对于4-氟苯甲醛的产率为14.8mol%。

[0205] (1-6) 合成例6: 乙烯化合物6的合成

[0206] 在合成例1中,除了使用氰乙酸异丁酯代替丙二腈以外,通过与合成例1相同的步骤得到1.6g表1所示的乙烯化合物6。相对于4-氟苯甲醛的产率为18.1mol%。

[0207] (1-7) 合成例7: 乙烯化合物7的合成

[0208] 在合成例1中,除了使用氰乙酸2-乙基己酯代替丙二腈以外,通过与合成例1相同的步骤得到2.5g表1所示的乙烯化合物7。相对于4-氟苯甲醛的产率为24.2mol%。

[0209] (1-8) 合成例8: 乙烯化合物8的合成

[0210] 在合成例1中,除了使用米氏酸代替丙二腈以外,通过与合成例1相同的步骤得到5.8g表1所示的乙烯化合物8。相对于4-氟苯甲醛的产率为49.1mol%。

[0211] (1-9) 合成例9: 乙烯化合物9的合成

[0212] 在合成例1中,除了使用1,3-二甲基巴比妥酸代替丙二腈以外,通过与合成例1相同的步骤得到7.3g表2所示的乙烯化合物9。相对于4-氟苯甲醛的产率为58.9mol%。

[0213] (1-10) 合成例10: 乙烯化合物10的合成

[0214] 在合成例2中,除了使用乙二醇双(2-巯基乙基)醚代替双(2-巯基乙基)醚以外,通过与合成例2相同的步骤得到3.8g表2所示的乙烯化合物10。相对于4-氟苯甲醛的产率为75.6mol%。

[0215] (1-11) 合成例11: 乙烯化合物11的合成

[0216] 在合成例3中,除了使用乙二醇双(2-巯基乙基)醚代替双(2-巯基乙基)醚以外,通过与合成例3相同的步骤得到1.1g表2所示的乙烯化合物11。相对于4-氟苯甲醛的产率为

25.2mol%。

[0217] (1-12) 合成例12: 乙烯化合物12的合成

[0218] 在合成例6中,除了使用乙二醇双(2-巯基乙基)醚代替双(2-巯基乙基)醚以外,通过与合成例6相同的步骤得到4.6g表2所示的乙烯化合物12。相对于4-氟苯甲醛的产率为79.6mol%。

[0219] (1-13) 合成例13: 乙烯化合物13的合成

[0220] 在200mL的四口烧瓶中加入4-氯苯甲醛4.61g (0.0328mol)、乙二醇双(2-巯基乙基)醚2.92g (0.016mol)、碳酸钾6.63g (0.048mol)、四丁基溴化铵0.52g (0.0016mol)、乙腈30.11g,在氮气流下(10mL/min),一边使用搅拌叶片搅拌一边在75℃下反应6小时。反应结束后,通过减压过滤滤掉不溶成分后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂。将得到的浓缩物加入200mL的四口烧瓶中,在其中加入丙二酸7.37g (0.071mol)、哌啶0.61g (0.007mol)、吡啶15g,在回流条件下反应2小时。反应结束后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂,将得到的浓缩物通过柱层析法(展开溶剂:氯仿)进行精制,得到7.0g表2所示的乙烯化合物13。相对于4-氯苯甲醛的产率为92.0mol%。得到的化合物分取约5mg,稀释在预定量的氘代溶剂(氘代氯仿或氘代二甲基亚砷)中,通过¹H-NMR测定确定结构。

[0221] (1-14) 合成例14: 乙烯化合物14的合成

[0222] 在200mL的四口烧瓶中,加入合成例13得到的乙烯化合物13 4.75g (0.010mol)、对甲苯磺酸一水合物0.19g (0.001mol)、1-丁醇80g,在氮气流下(10mL/min),一边使用搅拌叶片搅拌一边在回流条件下反应5小时。反应结束后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂,将得到的浓缩物通过柱层析法(展开溶剂:氯仿)进行精制,得到4.9g表2所示的乙烯化合物14。相对于4-氯苯甲醛的产率为83.5mol%。将得到的化合物分取约5mg,稀释于预定量的氘代溶剂(氘代氯仿或氘代二甲基亚砷)中,通过¹H-NMR测定确定结构。

[0223] (1-15) 合成例15: 比较乙烯化合物1的合成

[0224] 在200mL的四口烧瓶中加入4-氟苯甲醛3.85g (0.031mol)、4-氯苄硫醇5.02g (0.031mol)、碳酸钾8.57g (0.062mol)、乙腈36g,在氮气流下(10mL/min),一边使用搅拌叶片搅拌一边在60℃下反应12小时。反应结束后,通过减压过滤滤掉不溶成分后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂。将得到的浓缩物加入200mL的四口烧瓶中,在其中加入丙二腈4.10g (0.062mol)、哌啶2.64g (0.031mol)、甲醇41g,在回流条件下反应4小时。反应结束后,使用蒸发器蒸馏除去溶剂,将得到的浓缩物通过柱层析法(展开溶剂:氯仿)进行精制,得到8.9g表2所示的比较乙烯化合物1。相对于4-氟苯甲醛的产率为92.6mol%。

[0225] (1-16) 合成例16: 比较乙烯化合物2的合成

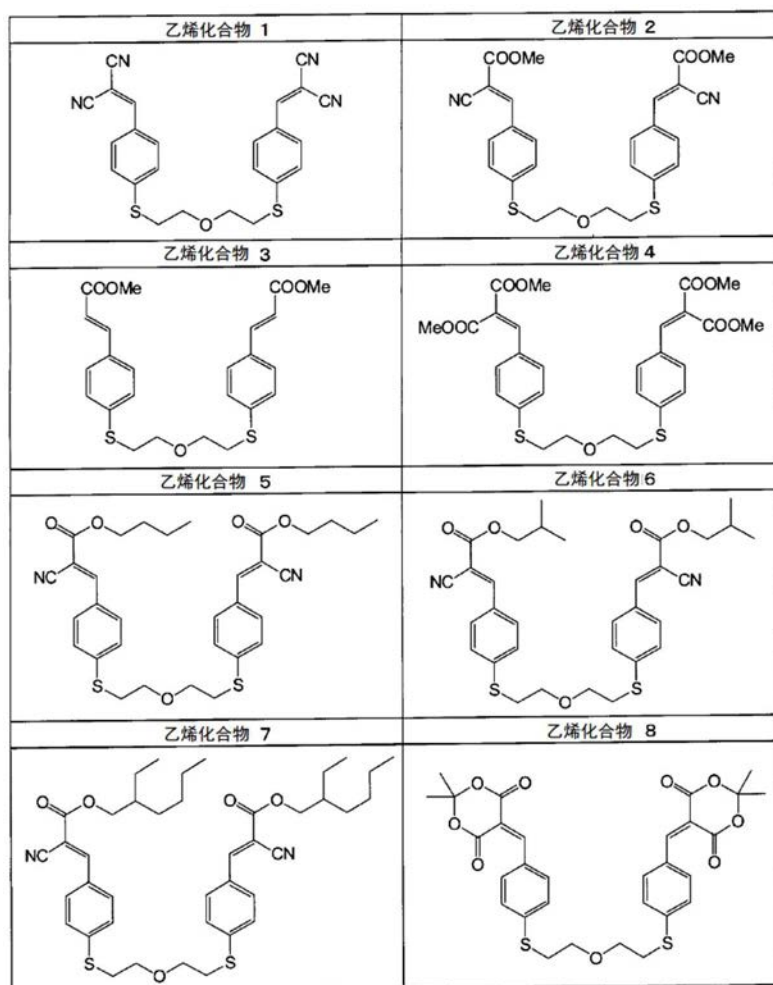
[0226] 在合成例15中,除了使用氰乙酸甲酯代替丙二腈以外,通过与合成例15相同的步骤得到1.7g表2所示的比较乙烯化合物2。相对于4-氟苯甲醛的产率为29.9mol%。

[0227] (1-17) 合成例17: 比较乙烯化合物3的合成

[0228] 在合成例15中,除了使用4-异丙苯硫酚代替4-氯苄硫醇以外,通过与合成例15相同的步骤得到3.5g表2所示的比较乙烯化合物3。相对于4-氟苯甲醛的产率为71.9mol%。

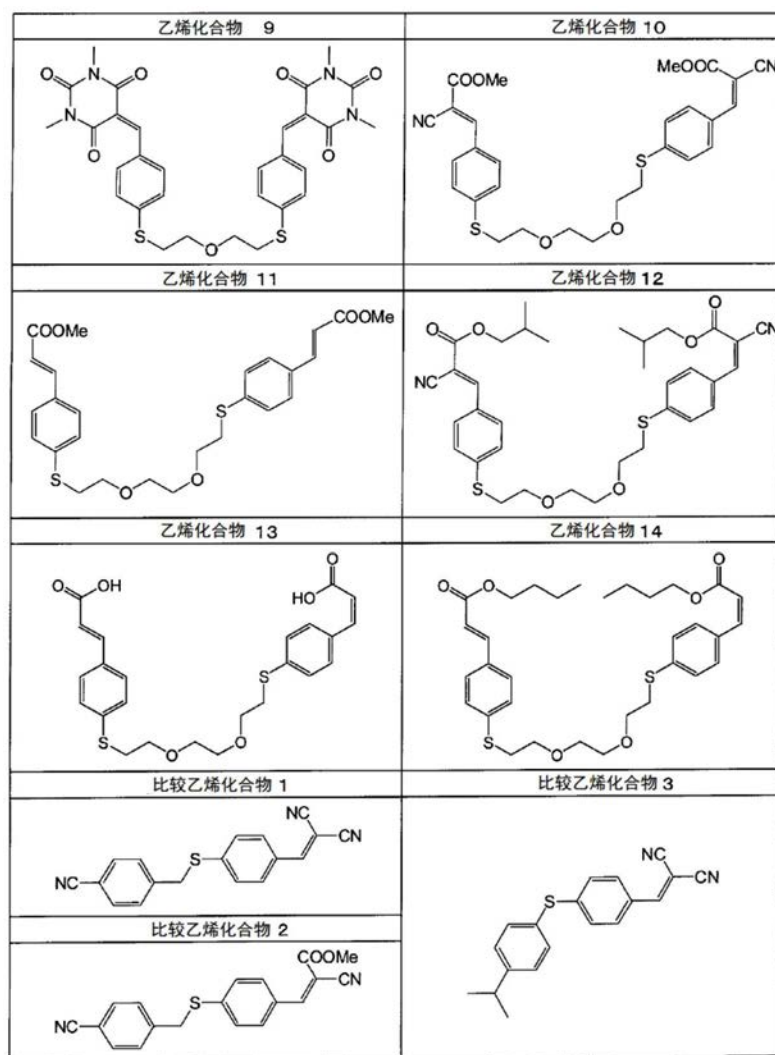
[0229] [表1]

[0230]



[0231] [表2]

[0232]



[0233] (2) 环氧树脂 (EP树脂) 组合物的调制

[0234] (2-1) 固化催化剂的调制

[0235] 按照国际公开第1997/031924号中记载的合成方法,调制TPB(三(五氟苯基)硼烷)含量7%的ANDOH PARACHEMIE社制Isopar(注册商标)E溶液255g。在60℃下向该溶液中滴入水,使白色结晶析出,将其冷却至室温后,抽滤,用正庚烷洗净。得到的滤饼在60℃下减压干燥,得到作为白色结晶的TPB·水络合物(含TPB粉末)18.7g。该络合物的水分量为9.2%(卡尔-费希尔水分计),TPB含有率为90.8%。对于干燥后的络合物实施¹⁹F-NMR分析和GC分析,未检出TPB以外的峰。将得到的TPB·水络合物2.0g与甲苯1.1g掺合,在室温下混合10分钟。然后,添加2mol/L氨水-乙醇溶液2.6g,在室温混合60分钟,形成TPB催化剂的均匀溶液。将其作为阳离子固化催化剂。

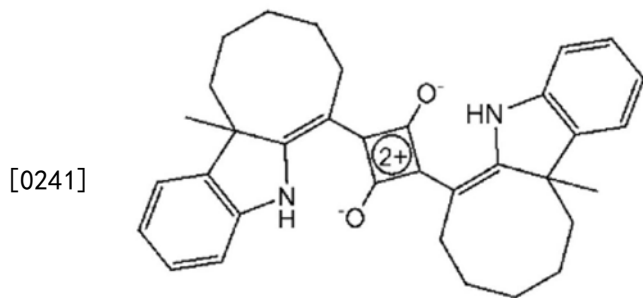
[0236] (2-2) 硅烷水解产物溶液的调制

[0237] 将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(东丽道康宁社制,0FS-6040)24.7质量份、2-丙醇32.1质量份与蒸馏水3.4质量份掺合,在25℃下均匀地混合。在其中加入甲酸1.54质量份混合90分钟,使3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的水解反应进行,得到硅烷水解产物溶液。

[0238] (2-3) 环氧树脂组合物1的调制

[0239] 将作为环氧树脂的2,2-双(羟甲基)-1-丁醇的1,2-环氧基-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物(大赛璐社制,EHPE3150)100质量份、作为溶剂的甲苯150质量份和邻二甲苯75质量份、作为近红外线吸收色素的下述所示的方酸菁化合物A(记载于日本特开2016-74649号公报的实施例1-18)8.9质量份、合成例2得到的乙烯化合物2 8.4质量份、作为表面调节剂的BYK-Chemie社制BYK-306(聚醚改性聚二甲基硅氧烷)0.3质量份掺合,在40℃下均匀地混合。将得到的混合物降温至25℃后,加入上述得到的阳离子固化催化剂2.5质量份和硅烷水解产物溶液10质量份并均匀地混合,将其用孔径0.45μm的过滤器(GL SCIENCES社制,非水系13N)过滤去除异物,得到环氧树脂组合物1。

[0240] [化学式12]



方酸菁化合物 A

[0242] (2-4) 环氧树脂组合物2的调制

[0243] 在上述环氧树脂组合物1的调制例中,除了不使用近红外线吸收色素,另外,使用乙烯化合物14代替乙烯化合物2以外,通过相同的步骤得到环氧树脂组合物2。

[0244] (2-5) 环氧树脂组合物3的调制

[0245] 在上述环氧树脂组合物1的调制例中,除了使用比较乙烯化合物1代替乙烯化合物2以外,通过相同的步骤得到环氧树脂组合物3。

[0246] (2-6) 环氧树脂组合物4的调制

[0247] 在上述环氧树脂组合物1的调制例中,除了使用比较乙烯化合物2代替乙烯化合物2以外,通过相同的步骤得到环氧树脂组合物4。

[0248] (2-7) 环氧树脂组合物5的调制

[0249] 在上述环氧树脂组合物1的调制例中,除了使用比较乙烯化合物3代替乙烯化合物2以外,通过相同的步骤得到环氧树脂组合物5。

[0250] (3) 环烯烃系树脂(COP树脂)组合物的调制

[0251] (3-1) 环烯烃系树脂组合物1的调制

[0252] 环烯烃系树脂(POLYPLASTICS社制,TOPAS(注册商标)5013)126质量份加入甲苯435质量份与邻二甲苯439质量份的混合溶剂中,进而在其中加入上述方酸菁化合物A 10质量份、合成例1得到的乙烯化合物1 8.4质量份、作为表面调节剂的BYK-Chemie社制BYK-330(聚醚改性聚二甲基硅氧烷)0.52质量份并均匀地混合,得到环烯烃系树脂组合物1。

[0253] (3-2) 环烯烃系树脂组合物2的调制

[0254] 在上述环烯烃系树脂组合物1的调制例中,除了使用比较乙烯化合物1代替乙烯化合物1以外,通过相同的步骤得到环烯烃系树脂组合物2。

[0255] (3-3) 环烯烃系树脂组合物3的调制

[0256] 在上述环烯烃系树脂组合物1的调制例中,除了使用比较乙烯化合物3代替乙烯化合物1以外,通过相同的步骤得到环烯烃系树脂组合物3。

[0257] (4) 聚芳酯树脂 (PAR树脂) 组合物的调制

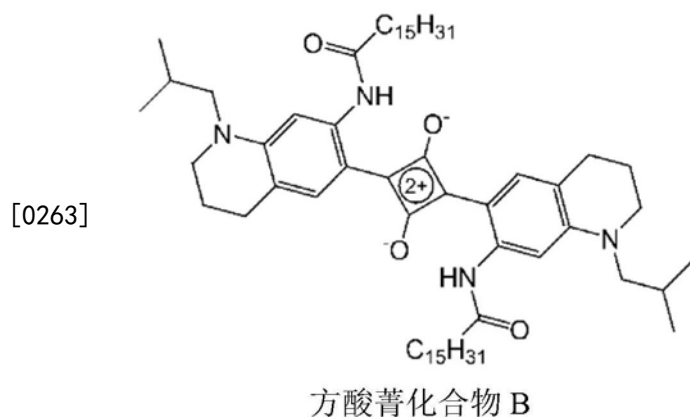
[0258] (4-1) 聚芳酯树脂的合成

[0259] 在具备搅拌翼的容量2升的反应容器中,加入2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷10.01g (0.044mol)、氢氧化钠3.59g (0.090mol)、离子交换水300g,溶解后,在其中加入三乙胺0.89g (0.009mol)并溶解。将对苯二甲酰氯3.57g (0.021mol)和间苯二甲酸二氯化物3.57g (0.021mol)溶解在500g的二氯甲烷中的溶液加入至滴液漏斗,并将其安装在上述反应容器上。反应容器中的溶液维持在20℃同时进行搅拌,用60分钟将二氯甲烷溶液从滴液漏斗滴下。进而,在其中添加将苯甲酰氯0.71g (0.005mol)溶解于10g的二氯甲烷中的溶液,搅拌60分钟。在得到的反应液中加入乙酸水溶液进行中和,当水相的pH到达7时,使用分液漏斗分离油相和水相。将得到的油相在搅拌下,滴入甲醇中使聚合物再沉淀,将沉淀物通过过滤回收,在80℃烤箱中干燥得到白色固体的聚芳酯树脂。产量为11.5g。得到的聚芳酯树脂的重均分子量(Mw)为33,780,数均分子量(Mn)为8,130。聚芳酯树脂的重均分子量和数均分子量通过凝胶渗透层析法测定求出的聚苯乙烯换算的值。

[0260] (4-2) 聚芳酯树脂组合物1的调制

[0261] 将上述得到的聚芳酯树脂100质量份加入甲苯283质量份和邻二甲苯283质量份的混合溶剂中,进而在其中加入作为近红外线吸收色素的上述方酸菁化合物A3.3质量份以及下述所示的方酸菁化合物B1.1质量份、8质量份的合成例12得到的乙烯化合物12、作为表面调节剂的BYK-Chemie社制BYK-330(聚醚改性聚二甲基硅氧烷)0.52质量份并均匀地混合,得到聚芳酯树脂组合物1。

[0262] [化学式13]



[0264] (4-3) 聚芳酯树脂组合物2的调制

[0265] 将上述得到的聚芳酯树脂100质量份加入至甲苯283质量份和邻二甲苯283质量份的混合溶剂中,进而在其中加入上述方酸菁化合物A3.3质量份、合成例13得到的比较乙烯化合物1 8.4质量份,作为表面调节剂的BYK-Chemie社制BYK-330(聚醚改性聚二甲基硅氧烷)0.52质量份并均匀地混合,得到聚芳酯树脂组合物2。

[0266] (4-4) 聚芳酯树脂组合物3的调制

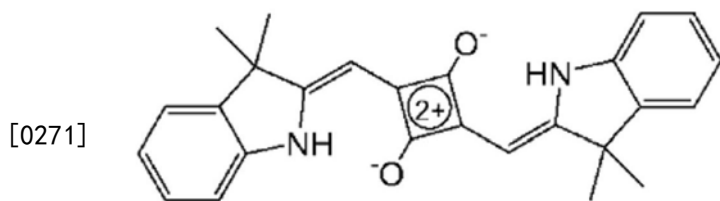
[0267] 将上述得到的聚芳酯树脂组合物1与含环氧基的硅烷偶联剂的水解溶液以前者:后者=99:1的质量比在25℃下均匀地混合,将其用孔径0.1μm的过滤器(GL SCIENCES社制,

非水系13N)过滤去除异物,得到聚芳酯树脂组合物3。此外,含环氧基的硅烷偶联剂的水解溶液通过将3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(东丽道康宁社制,0FS-6040)24.7质量份、2-丙醇32.1质量份和蒸馏水3.4质量份掺合,在25℃下均匀地混合后,加入甲酸1.54质量份混合90分钟,使3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的水解反应进行而调制。

[0268] (4-5) 聚芳酯树脂组合物4的调制

[0269] 在上述聚芳酯树脂组合物3的调制例中,除了使用作为可见光吸收色素的下述所示的方酸菁化合物C(Tetrahedron Letters, Vol.40, pp.4067-4068 (1999) 的表1公开的Product 3a)代替方酸菁化合物A和方酸菁化合物B,并使用合成例14得到的乙烯化合物14代替乙烯化合物12以外,按照与聚芳酯树脂组合物3的调制例相同的步骤得到聚芳酯树脂组合物4。

[0270] [化学式14]



方酸菁化合物 C

[0272] (4-6) 聚芳酯树脂组合物5的调制

[0273] 在聚芳酯树脂组合物3的调制例中,除了不使用方酸菁化合物A和方酸菁化合物B以外,通过相同的步骤得到聚芳酯树脂组合物5。

[0274] (4-7) 聚芳酯树脂组合物6的调制

[0275] 在聚芳酯树脂组合物5的调制例中,除了使用3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(东丽道康宁社制,0FS-6040)24.7质量份、2-丙醇32.1质量份、蒸馏水3.4质量份和甲酸1.54质量份掺合的混合溶液代替含环氧基的硅烷偶联剂的水解溶液以外,通过相同的步骤得到聚芳酯树脂组合物6。

[0276] (4-8) 聚芳酯树脂组合物7的调制

[0277] 在聚芳酯树脂组合物4的调制例中,除了不使用方酸菁化合物C以外,通过相同的步骤得到聚芳酯树脂组合物7。

[0278] (4-9) 聚芳酯树脂组合物8的调制

[0279] 在聚芳酯树脂组合物3的调制例中,除了不使用乙烯化合物12以外,通过相同的步骤得到聚芳酯树脂组合物8。

[0280] (5) 滤光器的制作

[0281] 将上述得到的各树脂组合物在玻璃基板(Schott社制,D263Teco)上滴下2cc后,使用旋涂机(MIKASA社制,1H-D7),用0.2秒钟使其旋转1600转,保持该转数20秒,然后用0.2秒钟回到0转,将树脂组合物在玻璃基板上成膜。将成膜有树脂组合物的玻璃基板使用精密恒温器(大和科学社制,DH611)在100℃下进行3分钟初期干燥(固化前)。然后,使用惰性烘箱(YAMATO科学社制,DN6101)在50℃下氮气置换30分钟后,用15分钟左右升温至190℃,通过在氮气气氛下在190℃进行30分钟干燥,在玻璃基板上形成树脂层(吸收层)(固化后)。在玻璃基板上形成的树脂层的厚度为2μm。通过这样在玻璃基板上形成树脂层制作滤光器。此

外,树脂层的厚度通过分别用测微计测定形成有树脂层的玻璃基板的厚度与玻璃基板单独的厚度,并由两者的差求得。

[0282] (6) 乙烯化合物和滤光器的透射(吸收)光谱测定

[0283] (6-1) 乙烯化合物的吸收光谱测定

[0284] 使用分光光度计(岛津制作所社制,UV-1800),甲苯中的各乙烯化合物的吸收光谱以测定间距1nm进行测定,求得在波长300nm-1100nm下光的透过率。求得在波长300nm-800nm的范围内的最大吸收峰的最大波长 λ_{\max} ,其结果汇总于表3中。另外,乙烯化合物1和比较乙烯化合物1的甲苯中的吸收光谱如图1所示。

[0285] [表3]

[0286]

	λ_{\max}
乙烯化合物1	379.0nm
乙烯化合物2	368.5nm
乙烯化合物3	328.0nm
乙烯化合物4	331.0nm
乙烯化合物5	367.5nm
乙烯化合物6	364.5nm
乙烯化合物7	367.0nm
乙烯化合物8	326.0nm
乙烯化合物9	393.0nm
乙烯化合物10	364.0nm
乙烯化合物11	321.0nm
乙烯化合物12	364.0nm
乙烯化合物13	325.0nm
乙烯化合物14	324.0nm
比较乙烯化合物1	380.0nm
比较乙烯化合物2	364.5nm
比较乙烯化合物3	383.0nm

[0287] (6-2) 滤光器的透射光谱测定

[0288] 对于玻璃基板上形成有树脂层的各滤光器,使用分光光度计(岛津制作所社制,UV-1800)以测定间距1nm测定透射光谱,求得在波长300nm-800nm下的光的透过率。对于树脂层的固化前和固化后的滤光器,测定透射光谱。结果如图2~图12所示。

[0289] (6-3) 结果

[0290] 如图1所示,乙烯化合物1和比较乙烯化合物1的甲苯中的吸收光谱均在波长约380nm处显示最大吸收峰。由含有乙烯化合物或者还含有方酸菁化合物的树脂组合物形成的滤光器的透射光谱如图2、图3、图7、图10、图12所示,在190℃的固化前后未见大的变化。另一方面,由含有比较乙烯化合物和方酸菁化合物的树脂组合物形成的滤光器的透射光谱如图4~图6、图8、图9、图11所示,在190℃的固化后的紫外-紫色区域的透过率变高。由这些结果可知,本发明的乙烯化合物耐热性优良。

[0291] (7) 粘附性评价

[0292] (7-1) 初期耐剥离性试验

[0293] 在上述得到的滤光器的树脂层上用切刀(NT社制,A-300)切出切口,在直列、横列分别以2mm间隔设置10条十字线,由此制作81块4mm²的方形,制作评价用样品基板。将该样品基板以不进入空气的方式粘贴胶带(3M社制,Scotch(注册商标)透明粘着胶带透明美色(注册商标)),放置5秒。然后,在1秒内从样品基板上将胶带剥离,以下述基准进行评价。此外,以在任意一块中剥离力均恒定的方式进行胶带的剥离。

[0294] A:制作的81块方形中,1块也没有发生剥离

[0295] B:制作的81块方形中,1-9块发生了剥离

[0296] C:制作的81块方形中,10-81块发生了剥离

[0297] (7-2) 水煮沸后耐剥离性试验

[0298] 在上述得到的滤光器的树脂层用切刀(NT社制,A-300)切出切口,在直列、横列分别以2mm间隔设置10条十字线,由此制作81块4mm²的方形,制作评价用样品基板。然后,将该样品基板放入加热至沸腾状态的超纯水中,煮沸2小时。接着,在室温下以不进入空气的方式粘贴胶带(3M社制,Scotch(注册商标)透明粘着胶带透明美色(注册商标)),放置5秒。然后,在1秒内从样品基板上将胶带剥离,以下述基准进行评价。此外,以在任意一块中剥离力均恒定的方式进行胶带的剥离。

[0299] A:制作的81块的方形中,1块也没有发生剥离

[0300] B:制作的81块的方形中,1-9块发生剥离

[0301] C:制作的81块的方形中,10-81块发生剥离

[0302] [表4]

[0303]

树脂组合物	色素	乙烯化合物	硅烷偶联剂		粘附性评价	
			添加	水解处理	初期	水煮沸后
聚芳酯树脂组合物1	方酸菁化合物A、B	乙烯化合物12	无	—	C	C
聚芳酯树脂组合物3	方酸菁化合物A、B	乙烯化合物12	有	有	A	A
聚芳酯树脂组合物4	方酸菁化合物C	乙烯化合物14	有	有	A	A
聚芳酯树脂组合物5	—	乙烯化合物12	有	有	A	A
聚芳酯树脂组合物6	—	乙烯化合物14	有	无	A	B
聚芳酯树脂组合物7	—	乙烯化合物14	有	有	A	A
聚芳酯树脂组合物8	方酸菁化合物A、B	—	有	有	C	C

[0304] (7-3) 结果

[0305] 使用聚芳酯树脂组合物1、3-8制作的滤光器的初期耐剥离性试验以及水煮沸后耐剥离性试验的结果如表4所示。从表4的结果可知,由含有本发明的乙烯化合物和硅烷偶联剂或其水解(缩合)物的树脂组合物形成的滤光器的树脂层与玻璃基板的粘附性优良。

[0306] 产业可利用性

[0307] 本发明的乙烯化合物通过与树脂掺合并成形为膜等,可以用于光学设备、显示设备、机械部件、电气・电子部件等用途中有用的光选择透射滤片等。

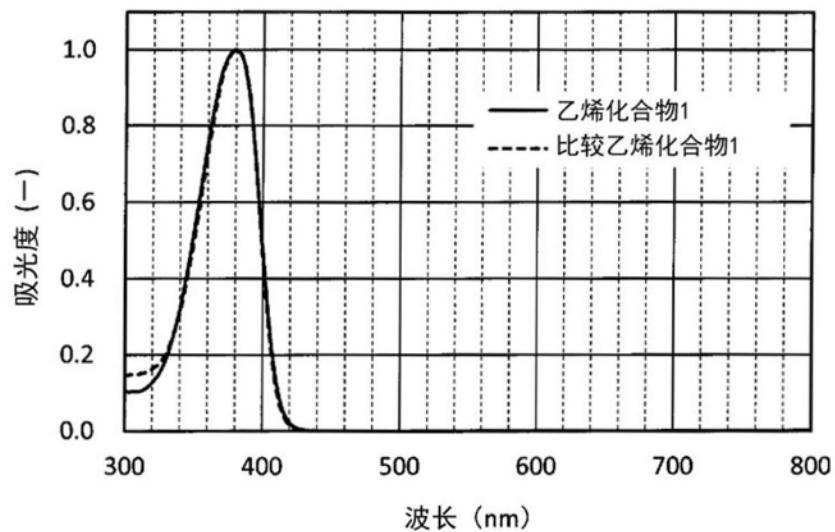


图1

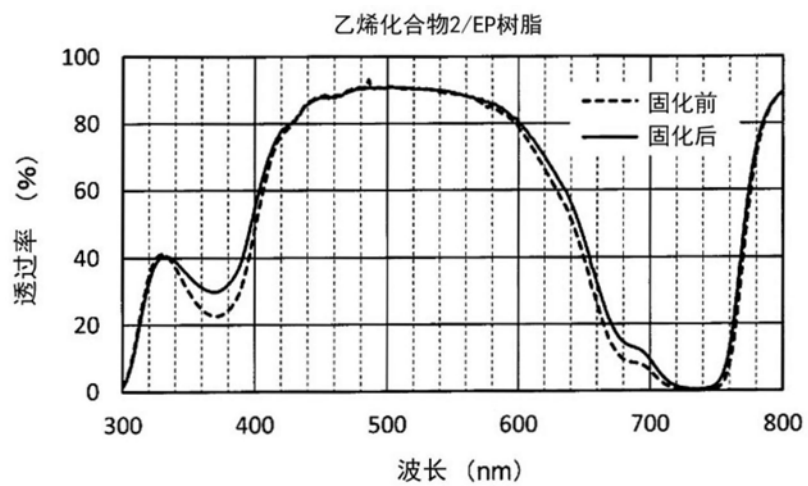


图2

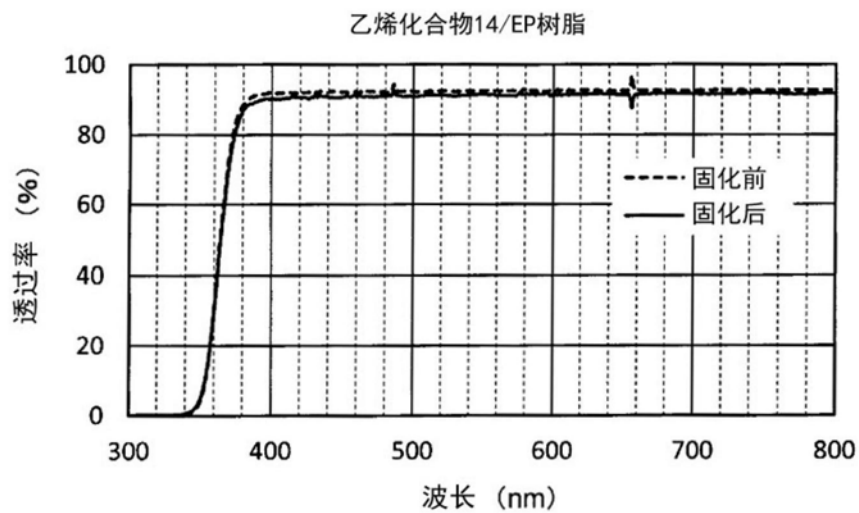


图3

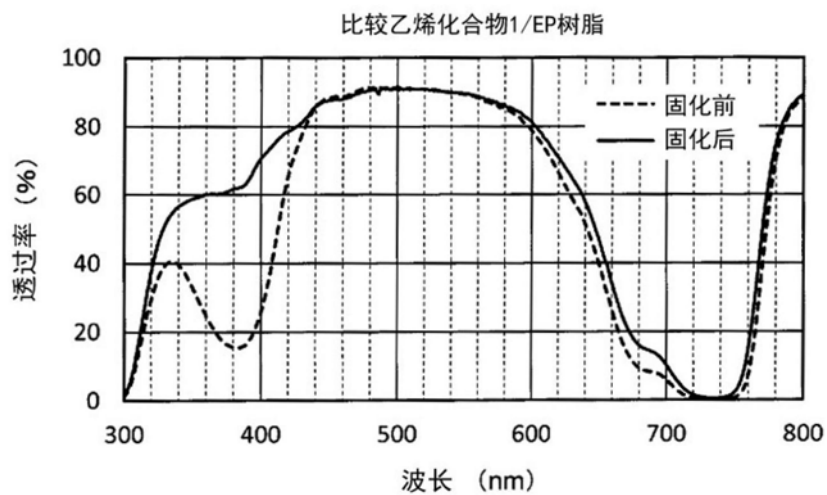


图4

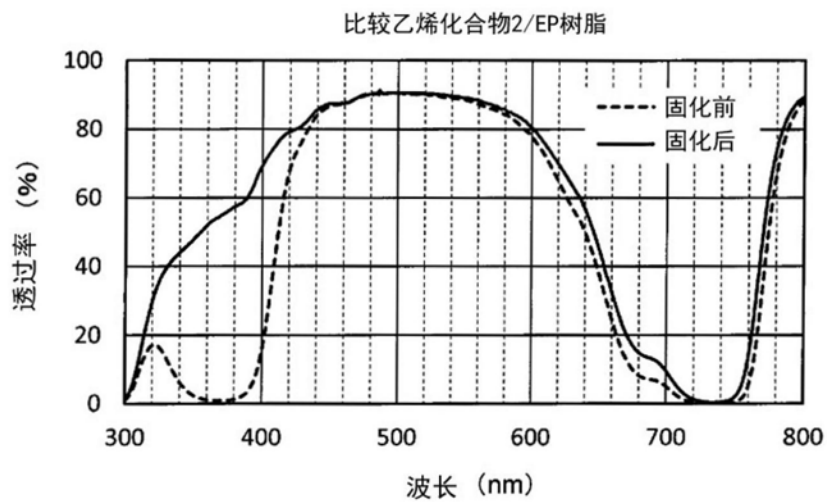


图5

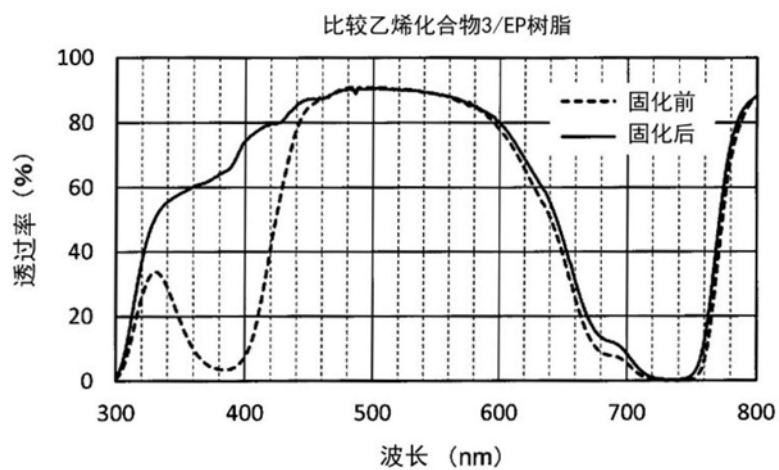


图6

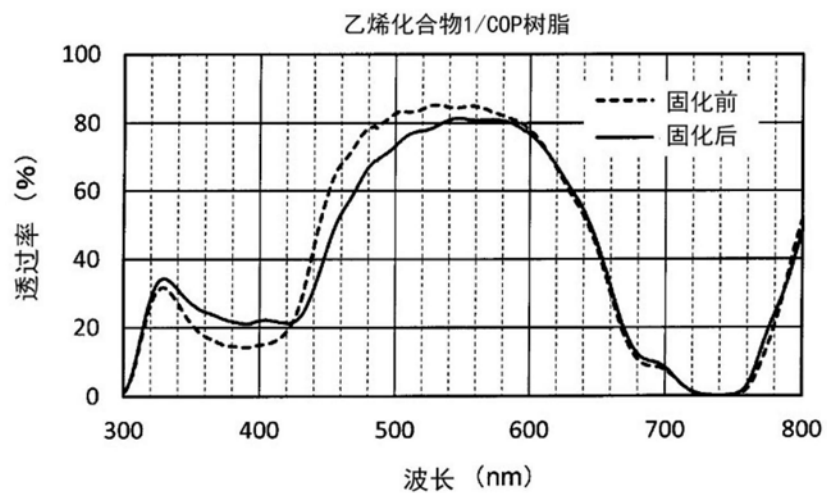


图7

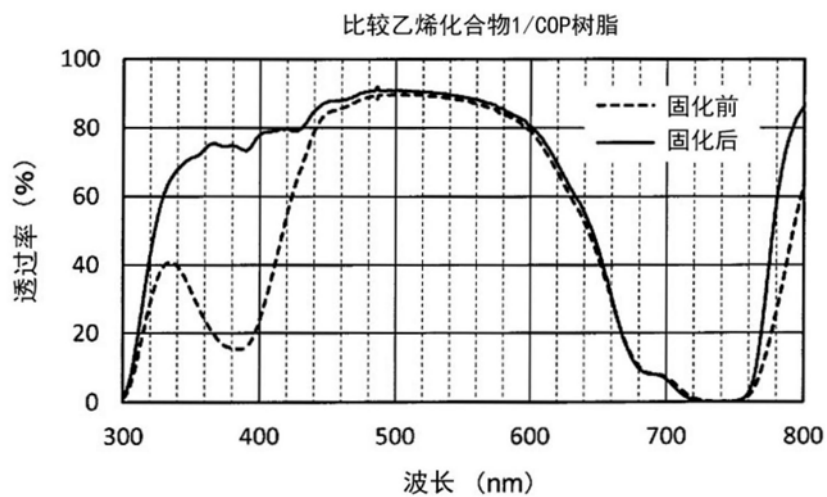


图8

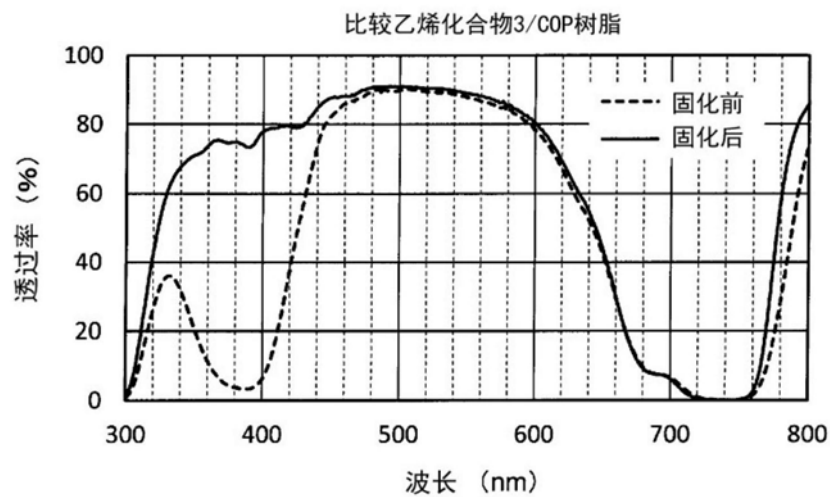


图9

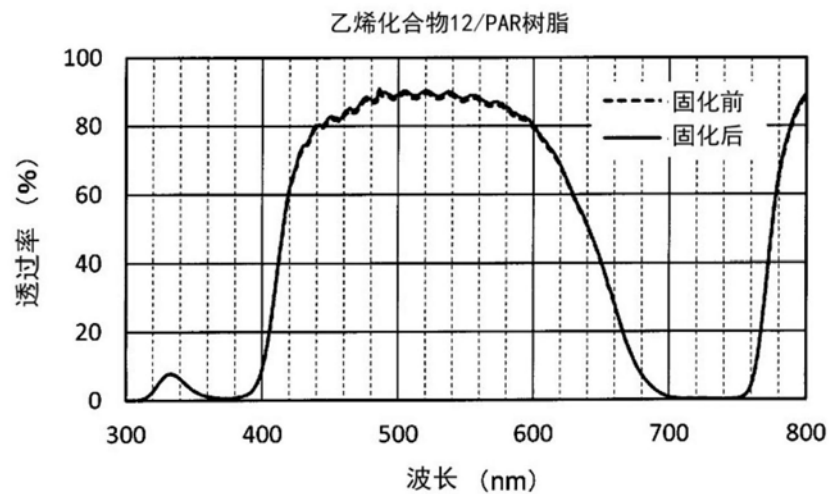


图10

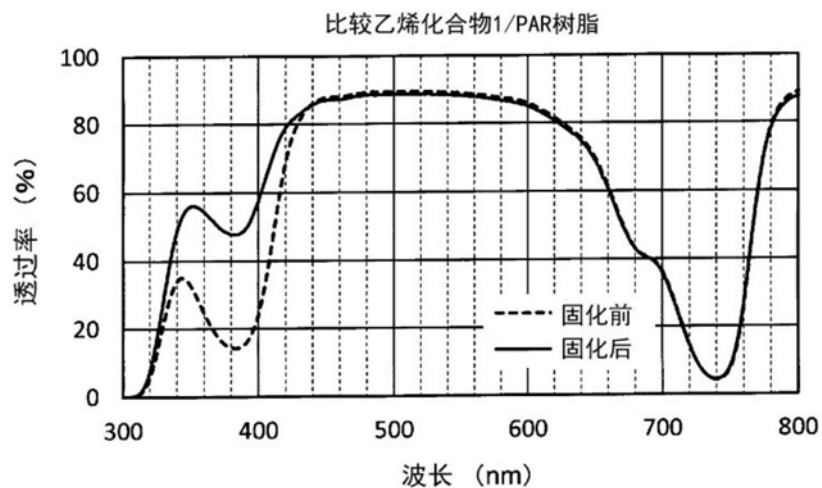


图11

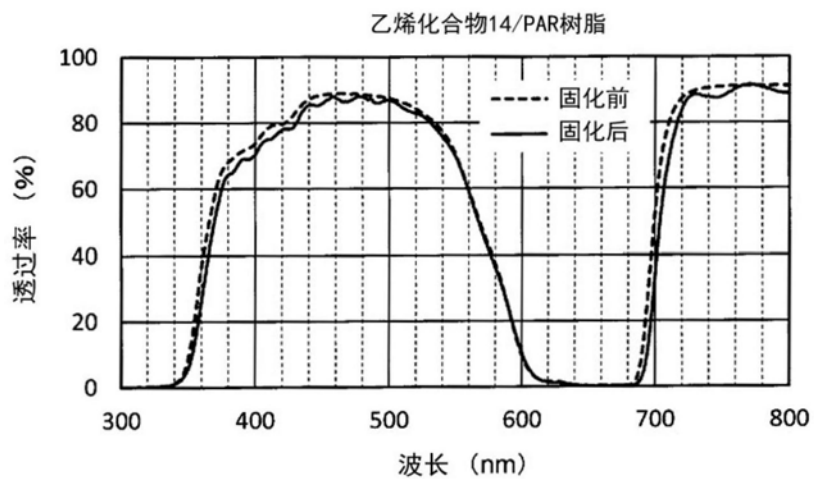


图12