

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5719528号
(P5719528)

(45) 発行日 平成27年5月20日 (2015.5.20)

(24) 登録日 平成27年3月27日 (2015.3.27)

(51) Int. Cl.	F I
C07D 251/16 (2006.01)	C O 7 D 251/16 C S P C
C09K 3/00 (2006.01)	C O 9 K 3/00 I O 4 C
C08K 5/3492 (2006.01)	C O 8 K 5/3492
C08L 101/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00

請求項の数 9 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2010-127240 (P2010-127240)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成22年6月2日 (2010.6.2)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2011-88884 (P2011-88884A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成23年5月6日 (2011.5.6)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
審査請求日	平成25年1月18日 (2013.1.18)	(72) 発明者	尼崎 一路 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2009-138650 (P2009-138650)	(72) 発明者	木村 桂三 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成21年6月9日 (2009.6.9)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2009-221662 (P2009-221662)		
(32) 優先日	平成21年9月25日 (2009.9.25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

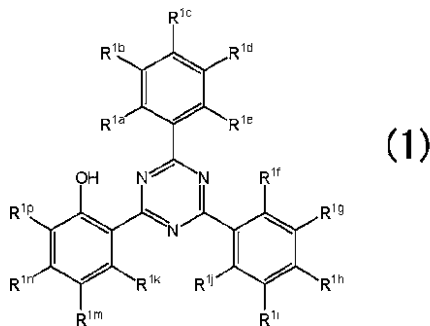
(54) 【発明の名称】 新規なトリアジン誘導体、紫外線吸収剤及び樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物。

【化1】



R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}のうち1~2個は、互いに独立してハメット則の p 値が正である置換基を表し、該ハメット則の p 値が正である置換基はCOOR^r、CONR^s₂、CN、CF₃、及びSO₂R^tより選択される基である。R^rは、水素原子又は炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖アルキル基を表し、R^sは水素原子を表し、R^tは水素原子、炭素数1~20のアルキル基、トリフルオロメチル基、又はアミノ基を表す。

前記R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}のうちハメット則の p 値が正である置換基を表さないも

の、並びに、 R^{1a} 及び R^{1e} は、互いに独立して、水素原子、又はOHを除く1価の置換基を表し、該OHを除く1価の置換基は、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、アシルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリーロキシ基、又はアルキルスルホニル基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

R^{1f} 、 R^{1g} 、 R^{1h} 、 R^{1i} 、 R^{1j} は、互いに独立して、水素原子又はOHを除く1価の置換基を表し、該OHを除く1価の置換基は、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリーロキシ基、又はアルキルスルホニル基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

10

R^{1k} 、 R^{1m} 、 R^{1n} 、 R^{1p} は、互いに独立して、水素原子又は1価の置換基を表し、該1価の置換基は、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリーロキシ基、又はアルキルスルホニル基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

【請求項2】

前記ハメット則の p 値が正である置換基が $COOR^r$ 、 $CONR^s$ 、 CN 、及び CF_3 より選択される基である請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

前記 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} のうち R^{1c} のみが前記ハメット則の p 値が正である置換基を表す請求項1又は2に記載の化合物。

20

【請求項4】

前記 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} のうち R^{1d} のみが前記ハメット則の p 値が正である置換基を表す請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項5】

前記ハメット則の p 値が正である置換基が $COOR^r$ であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項6】

前記ハメット則の p 値が正である置換基が、 CN であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物。

30

【請求項7】

前記 R^{1n} が、炭素数1～20のアルコキシ基であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物からなる紫外線吸収剤。

【請求項9】

請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物を含有する樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、新規なトリアジン誘導体、紫外線吸収剤及び樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から紫外線吸収剤を種々の樹脂などと共用して紫外線吸収性を付与することが行われている。紫外線吸収剤として無機系紫外線吸収剤と有機系紫外線吸収剤を用いる場合がある。無機系紫外線吸収剤（例えば、特許文献1～3等を参照。）では、耐候性や耐熱性などの耐久性に優れている反面、吸収波長が化合物のバンドギャップによって決定されるため選択の自由度が少なく、400nm付近の長波紫外線（UV-A）領域まで吸収できるものはなく、長波紫外線を吸収するものは可視域まで吸収を有するため着色を伴ってし

50

まう。

これに対して、有機紫外線吸収剤は、吸収剤の構造設計の自由度が高いために、吸収剤の構造を工夫することによって様々な吸収波長のものを得ることができる。

【0003】

これまでも様々な有機系紫外線吸収剤を用いた系が検討されており、特許文献4にはトリアゾール系の紫外線吸収剤が開示されている。しかし、極大吸収波長が長波紫外線領域にあるものは耐光性が悪く、紫外線遮蔽効果が時間とともに減少してってしまう。

更に近年開発の進む太陽電池等に適用される材料は、屋外で長時間太陽光の下に曝すことが必要であり、長期経時での紫外線の暴露により、その性質が劣化することは避けられなかった。このため、UV-A領域まで遮蔽効果を示し、かつこれまで以上の耐光性に優れた紫外線吸収剤として使用し得る化合物が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平5-339033号公報

【特許文献2】特開平5-345639号公報

【特許文献3】特開平6-56466号公報

【特許文献4】特表2002-524452号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

本発明の目的は、長波長領域においても紫外線遮蔽効果を示し、優れた耐光性を有する紫外線吸収剤として有用な新規なトリアジン系化合物を提供することにある。また、例えば高分子材料等の紫外光耐久性を向上させることだけでなく、該高分子材料を紫外線フィルタとして用いることによって他の安定でない化合物の分解を抑制することもできる、長波紫外線遮蔽効果を長時間維持した紫外線吸収剤及び樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、トリアジン系化合物について詳細に検討した結果、UV-A領域まで遮蔽効果を示し、これまでにない優れた耐光性を有する従来知られていない構造を有する化合物を見出し、本発明を完成するに至った。

30

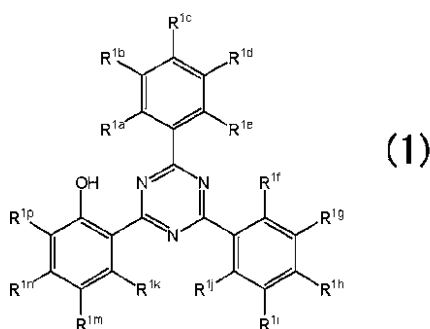
【0007】

本発明の課題は、以下の方法によって達成された。

< 1 >

下記一般式(1)で表される化合物。

【化101】



40

R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}のうち1~2個は、互いに独立してハメット則の p 値が正である置換基を表し、該ハメット則の p 値が正である置換基はCOOR^r、CONR^s、CN、CF₃、及びSO₂R^tより選択される基である。R^rは、水素原子又は炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖アルキル基を表し、R^sは水素原子を表し、R^tは水素原子、

50

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、トリフルオロメチル基、又はアミノ基を表す。

前記 R^{1b}、R^{1c}、R^{1d} のうちハメット則の p 値が正である置換基を表さないもの、並びに、R^{1a} 及び R^{1e} は、互いに独立して、水素原子、又は OH を除く 1 価の置換基を表し、該 OH を除く 1 価の置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、アシルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、アリーロキシ基、又はアルキルスルホニル基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

R^{1f}、R^{1g}、R^{1h}、R¹ⁱ、R^{1j} は、互いに独立して、水素原子又は OH を除く 1 価の置換基を表し、該 OH を除く 1 価の置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、アリーロキシ基、又はアルキルスルホニル基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

R^{1k}、R^{1m}、R¹ⁿ、R^{1p} は、互いに独立して、水素原子又は 1 価の置換基を表し、該 1 価の置換基は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、アリーロキシ基、又はアルキルスルホニル基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

< 2 >

前記ハメット則の p 値が正である置換基が COOR^r、CONR^s₂、CN、又は CF₃ である < 1 > に記載の化合物。

< 3 >

前記 R^{1b}、R^{1c}、R^{1d} のうち R^{1c} のみが前記ハメット則の p 値が正である置換基を表す < 1 > 又は < 2 > に記載の化合物。

< 4 >

前記 R^{1b}、R^{1c}、R^{1d} のうち R^{1d} のみが前記ハメット則の p 値が正である置換基を表す < 1 > 又は < 2 > に記載の化合物。

< 5 >

前記ハメット則の p 値が正である置換基が COOR^r であることを特徴とする、< 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の化合物。

< 6 >

前記ハメット則の p 値が正である置換基が、CN であることを特徴とする、< 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の化合物。

< 7 >

前記 R¹ⁿ が、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基であることを特徴とする、< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 項に記載の化合物。

< 8 >

< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の化合物からなる紫外線吸収剤。

< 9 >

< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の化合物を含有する樹脂組成物。

本発明は上記 < 1 > ~ < 9 > に関するものであるが、参考のためにその他の事項についても記載した。

(1)

下記一般式 (1) で表される化合物。

【 0 0 0 8 】

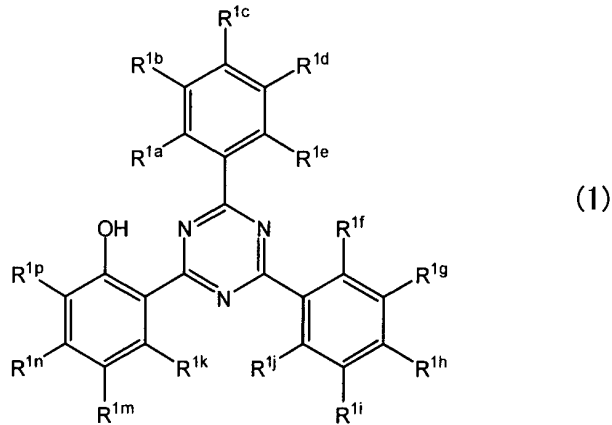
10

20

30

40

【化1】



10

【0009】

[R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{1e} は、互いに独立して、水素原子、又はOHを除く1価の置換基を表し、置換基のうち少なくとも1つは、ハメット則の p 値が正である置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。 R^{1f} 、 R^{1g} 、 R^{1h} 、 R^{1i} 、 R^{1j} は、互いに独立して、水素原子又はOHを除く1価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。 R^{1k} 、 R^{1m} 、 R^{1n} 、 R^{1p} は、互いに独立して、水素原子又は1価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。]

20

(2)

前記1価の置換基が、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数1~20のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基、ヒドロキシ基、炭素数1~20のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のスルファモイル基、チオシアネート基、又は置換又は無置換のアルキルスルホニル基であり、置換基を有する場合の置換基がハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数1~20のアルコキシ基、アリールオキシ基、スルファモイル基、チオシアネート基、又はアルキルスルホニル基であることを特徴とする、(1)に記載の化合物。

30

(3)

前記 R^{1c} が、ハメット則の p 値が正である置換基であることを特徴とする、(1)又は(2)に記載の化合物。

(4)

前記ハメット則の p 値が、0.1~1.2の範囲であることを特徴とする、(1)~(3)のいずれか1項に記載の化合物。

(5)

前記ハメット則の p 値が正である置換基が、 $COOR^r$ 、 $CONR^s_2$ 、 CN 、 CF_3 、ハロゲン原子、 NO_2 、 SO_2R^t 、及び SO_3M より選択される基であることを特徴とする、(1)~(4)のいずれか1項に記載の化合物[R^r 、 R^s 、 R^t は、互いに独立して、水素原子又は1価の置換基を表す。Mは、水素原子又はアルカリ金属を表す。]

40

(6)

前記ハメット則の p 値が正である置換基が $COOR^r$ であることを特徴とする、(1)~(5)のいずれか1項に記載の化合物[R^r は、水素原子又は1価の置換基を表す。]

(7)

50

前記 R^{1c} が、CNであることを特徴とする、(1)～(5)のいずれか1項に記載の化合物。

(8)

前記 R^{1n} が、OR^uであることを特徴とする、(1)～(7)のいずれか1項に記載の化合物[R^u は、水素原子又は1価の置換基を表す。]。

(9)

前記 R^u が、炭素数1～20のアルキル基であることを特徴とする、(1)～(8)のいずれか1項に記載の化合物。

(10)

pKaが-5.0～-7.0の範囲であることを特徴とする、(1)～(9)のいずれか1項に記載の化合物。

10

(11)

(1)～(10)のいずれか1項に記載の化合物からなる紫外線吸収剤。

(12)

(1)～(10)のいずれか1項に記載の化合物を含有する樹脂組成物。

【発明の効果】

【0010】

本発明の化合物は、紫外線吸収剤として用いることができる。また、長波紫外線領域においても高い光堅牢性を示し、プラスチック、繊維などの高分子成形品を形成する樹脂組成物に本発明の化合物を含有させることで、高分子成形品の光安定性を高めることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

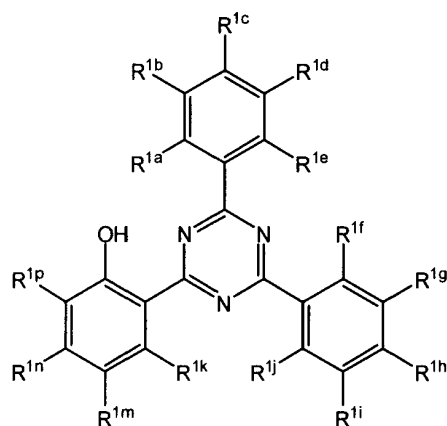
以下、本発明を詳細に説明する。

〔一般式(1)で表される化合物〕

本発明は下記一般式(1)で表される化合物に関する。

【0012】

【化2】



(1)

30

40

【0013】

[R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{1e} は、互いに独立して、水素原子又はOHを除く1価の置換基を表し、置換基のうち少なくとも1つは、ハメット則のp値が正である置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。 R^{1f} 、 R^{1g} 、 R^{1h} 、 R^{1i} 、 R^{1j} は、互いに独立して、水素原子又はOHを除く1価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。 R^{1k} 、 R^{1l} 、 R^{1m} 、 R^{1n} 、 R^{1o} は、互いに独立して、水素原子又は1価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。]

【0014】

50

R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{1e} は、互いに独立して、水素原子又はOHを除く1価の置換基を表し、置換基のうち少なくとも1つは、ハメット則の p 値が正である置換基を表す。

R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{1e} が表す置換基のうち1~3個がハメット則の p 値が正である置換基を表すことが好ましく、1~2個がハメット則の p 値が正である置換基を表すことがより好ましい。

また、 R^{1a} 、 R^{1c} 、 R^{1e} のうち少なくとも1つが、ハメット則の p 値が正である置換基を表すことが好ましく、 R^{1c} がハメット則の p 値が正である置換基を表すことがより好ましい。

R^{1c} がハメット則の p 値が正である置換基であり、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1d} 、 R^{1e} は水素原子を表すことがより好ましい。 10

R^{1c} がハメット則の p 値が正である置換基を表す場合、電子求引性基によりLUMOが安定化されるため、励起寿命が短くなり、耐光性が向上するため好ましい。

【0015】

前記一般式(1)における1価の置換基(以下Aとする)としては、例えば、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数1~20のアルキル基(例えばメチル、エチル)、炭素数6~20のアリール基(例えばフェニル、ナフチル)、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)、置換又は無置換のカルバモイル基(例えばカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル)、アルキルカルボニル基(例えばアセチル)、アリールカルボニル基(例えばベンゾイル)、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基(例えばアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、置換スルホアミノ基)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド、エトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、イミド基(例えばスクシンイミド、フタルイミド)、イミノ基(例えばベンジリデンアミノ)、ヒドロキシ基、炭素数1~20のアルコキシ基(例えばメトキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(例えばベンゼンスルホニルオキシ)、スルホ基、置換又は無置換のスルファモイル基(例えばスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ)、チオシアネート基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)、炭素数6~20のヘテロ環基(例えばピリジル、モルホリノ)などを挙げることができる。 20

また、置換基は更に置換されていても良く、置換基が複数ある場合は、同じでも異なっても良い。その際、置換基の例としては、上述の1価の置換基Aを挙げることができる。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

【0016】

置換基同士で結合して形成される環としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピリダジン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、シロール環、ゲルモール環、ホスホール環等が挙げられる。 40

【0017】

前記一般式(1)における1価の置換基としては、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数1~20のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基、ヒドロキシ基、置換又は無置換の炭素数1~20のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のスルファモイル基、チオシアネート基、又は置換又は無置換のアルキルスルホニル基が好ましく、OR^u(R^uは、水素原子又は1価の置換基を表す。)、アルキル基、アミド基がより好まし 50

く、 OR^u 、アルキル基が更に好ましい。

R^u は、水素原子又は1価の置換基を表し、1価の置換基としては前記置換基Aを挙げることができる。中でも炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖アルキル基を表すことが好ましい。炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖アルキル基が更に好ましく、炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖アルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*i*-ヘキシル、*t*-ヘキシル、*n*-オクチル、*t*-オクチル、*i*-オクチルを挙げることができ、メチル又はエチルが好ましく、メチルが特に好ましい。

【0018】

前記一般式(1)で表される化合物において、 R^{1n} が1価の置換基を表すことが好ましく、 R^{1n} が OR^u を表すことがより好ましい。 R^{1n} が OR^u を表し、 R^{1k} 、 R^{1m} 、 R^{1p} がいずれも水素原子を表すことが更に好ましい。モル吸光係数が大きくなり、遮蔽効果が増すためである。

10

【0019】

前記一般式(1)におけるハメット則の p 値が正である置換基として、好ましくは、 p 値が0.1~1.2の電子求引性基である。 p 値が0.1以上の電子求引性基の具体例としては、 $COOR^r$ (R^r は、水素原子又は1価の置換基を表す。)、 $CONR^s$ (R^s は、水素原子又は1価の置換基を表す。)、 CN 、ハロゲン原子、 NO_2 、 SO_2R^t (R^t は、水素原子又は1価の置換基を表す。)、 SO_3M (M は、水素原子又はアルカリ金属を表す。)、アシル基、ホルミル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアルキルホスフィニル基、ジアリールホスフィニル基、ホスホリル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルボキシ基(又はその塩)、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基(例えば CF_3)、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、アシルアミノ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも2つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、 p 値が0.2以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、セレノシアネート基などが挙げられる。ハメットの p 値については、Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R.W. Chem. Rev. 1991, 91, 165-195に詳しく記載されている。

20

30

【0020】

前記一般式(1)におけるハメット則の p 値が正である置換基として、より好ましくは、 $COOR^r$ 、 $CONR^s$ 、 CN 、 CF_3 、ハロゲン原子、 NO_2 、 SO_2R^t 、 SO_3M である [R^r 、 R^s は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基を表す。 M は、水素原子又はアルカリ金属を表す]。中でも $COOR^r$ 又は CN がより好ましく、 $COOR^r$ 、であることが更に好ましい。優れた耐光性と溶解性を有するためである。

R^r としては水素原子又は1価の置換基を表し、1価の置換基としては前記置換基Aを挙げることができる。中でも炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖アルキル基が好ましく、炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖アルキル基がより好ましい。炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖アルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*-ペンチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*i*-ヘキシル、*t*-ヘキシル、*t*-オクチル、*i*-オクチル、*n*-オクチルを挙げることができ、メチル又はエチルが好ましく、メチルが特に好ましい。

40

前記一般式(1)で表される化合物において、 R^{1c} が $COOR^r$ 、 $CONR^s$ 、 CN 、 CF_3 、ハロゲン原子、 NO_2 、 SO_2R^t 、 SO_3M のいずれかであることが好ましく $COOR^r$ 又は CN であることがより好ましい。耐光性の観点からは R^{1c} は CN であることが好ましい。

【0021】

50

また、本発明において、 R^{1f} 、 R^{1g} 、 R^{1h} 、 R^{1i} 、 R^{1j} 、 R^{1k} 、 R^{1m} 、 R^{1n} 、 R^{1p} のうち少なくとも1つが、前記ハメット則の p 値が正である置換基を表すことがより好ましく、 R^{1f} 、 R^{1g} 、 R^{1h} 、 R^{1i} 、 R^{1j} のうち少なくとも1つが、前記ハメット則の p 値が正である置換基を表すことがより好ましく、 R^{1h} が前記ハメット則の p 値が正である置換基を表すことが更に好ましい。

R^{1c} 及び R^{1h} が共に前記ハメット則の p 値が正である置換基を表すことが特に好ましい。

優れた耐光性を有するためである。

【0022】

前記一般式(1)で表される化合物は pK_a が $-5.0 \sim -7.0$ の範囲であることが好ましい。更に $-5.2 \sim -6.5$ の範囲であることがより好ましく、 $-5.4 \sim -6.0$ の範囲であることが特に好ましい。

10

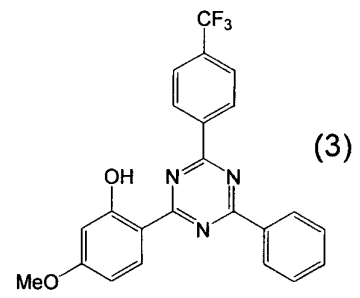
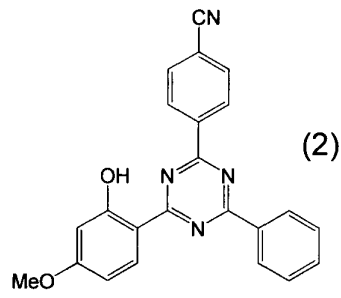
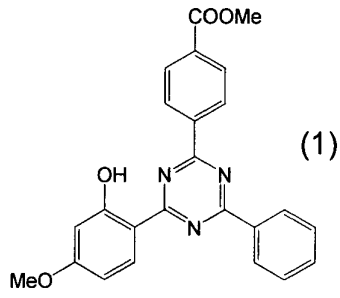
【0023】

前記一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。

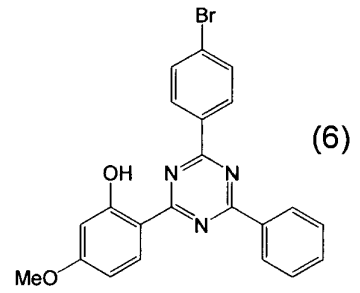
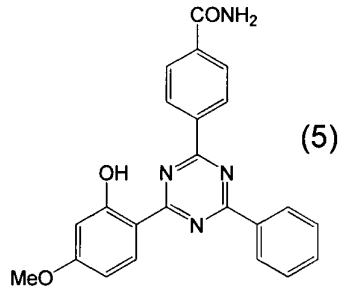
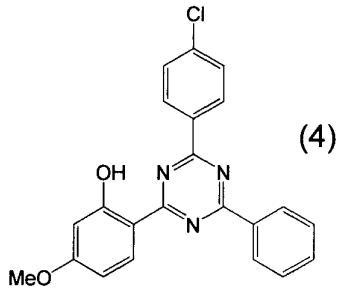
なお、下記具体例中 Me はメチル基を表し、 Ph はフェニル基を表し、 $-C_6H_{13}$ は n -ヘキシルを表す。

【0024】

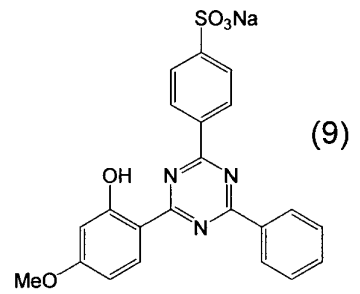
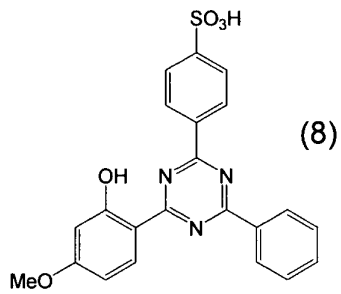
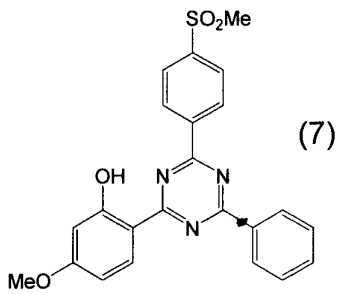
【化3】



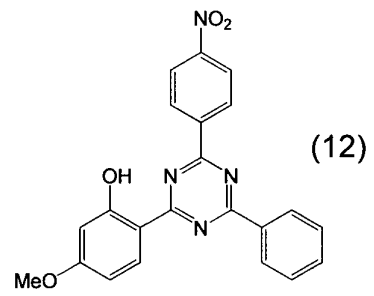
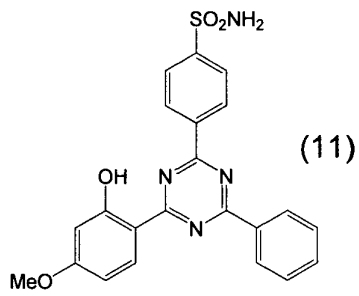
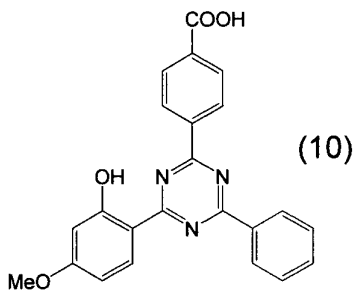
10



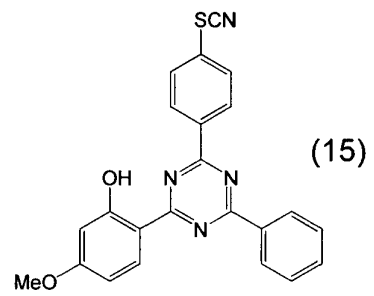
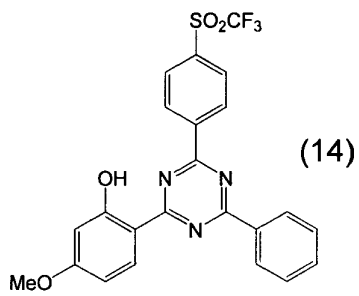
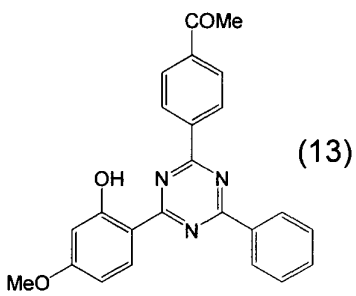
20



30

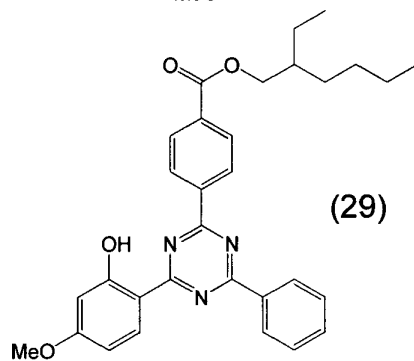
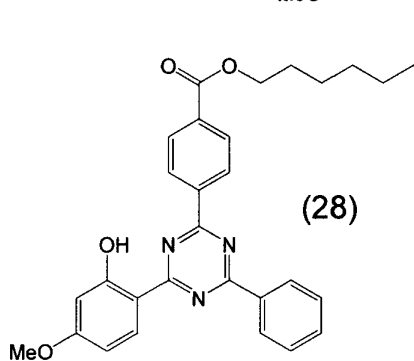
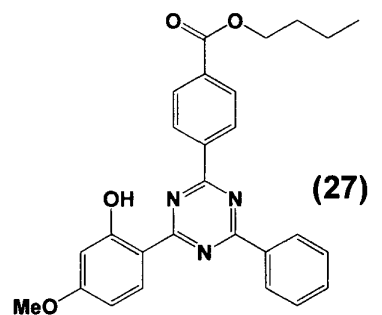
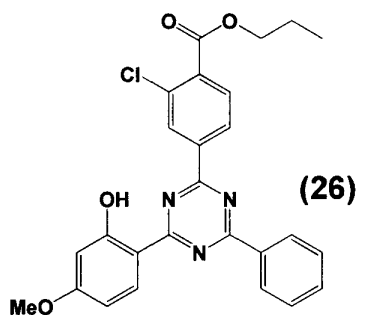
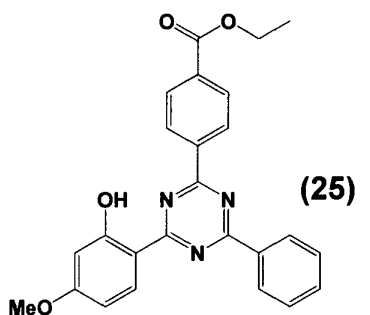
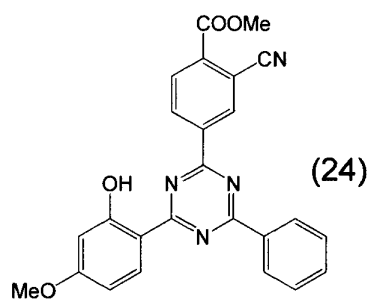
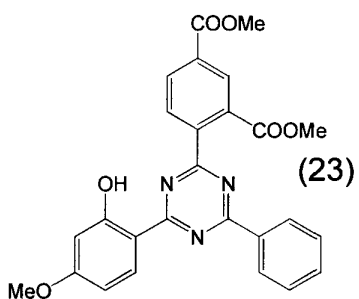
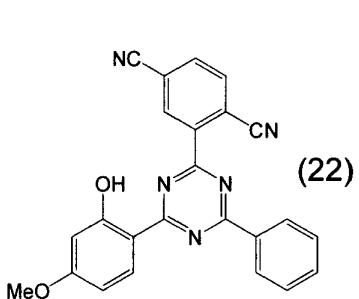
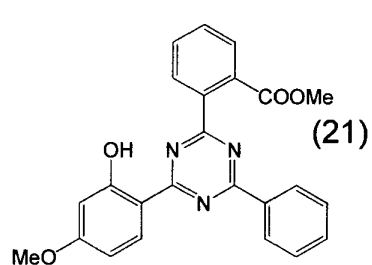
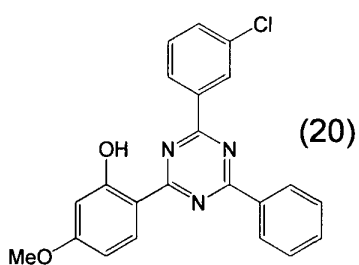
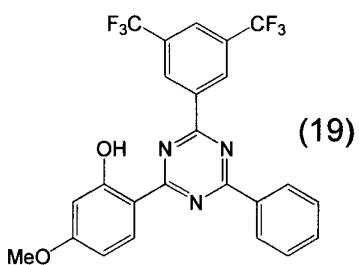
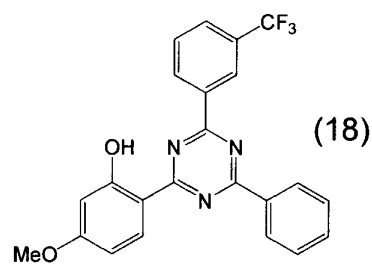
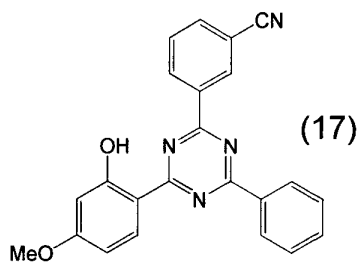
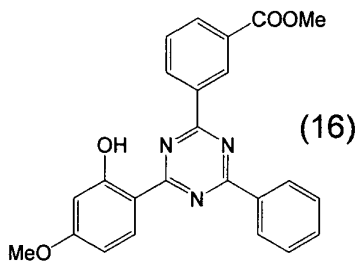


40



【0025】

【化4】



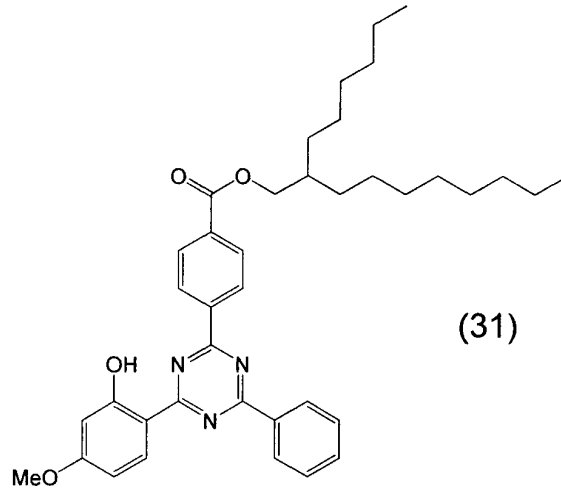
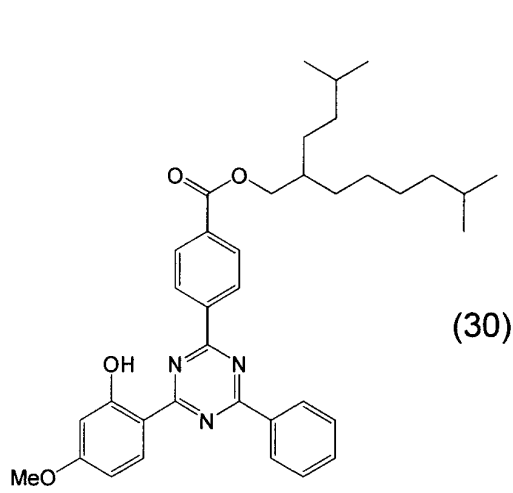
10

20

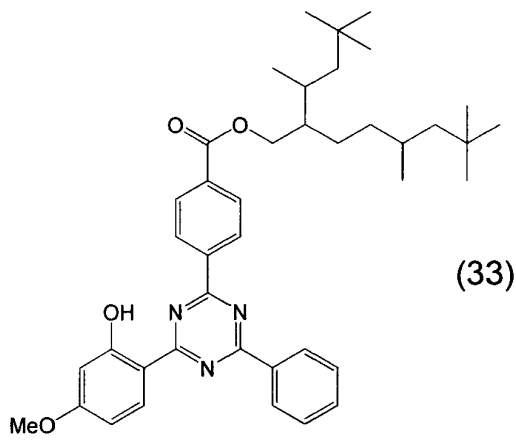
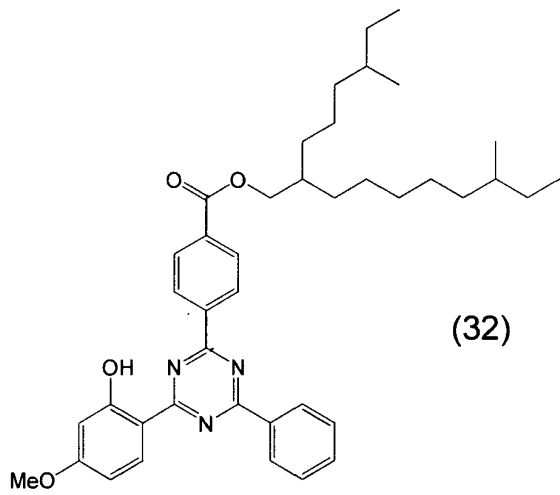
30

40

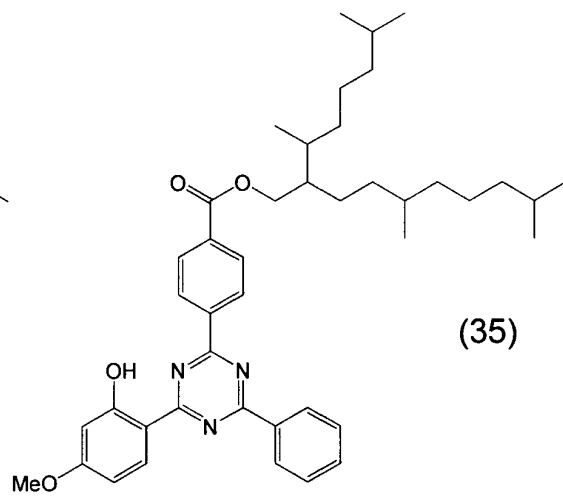
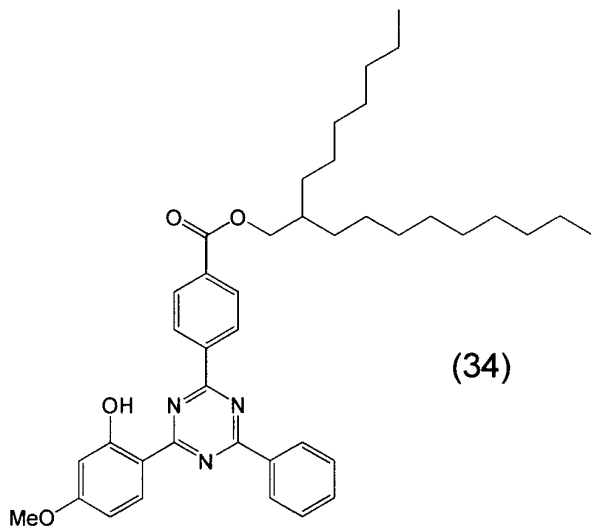
【化5】



10



20

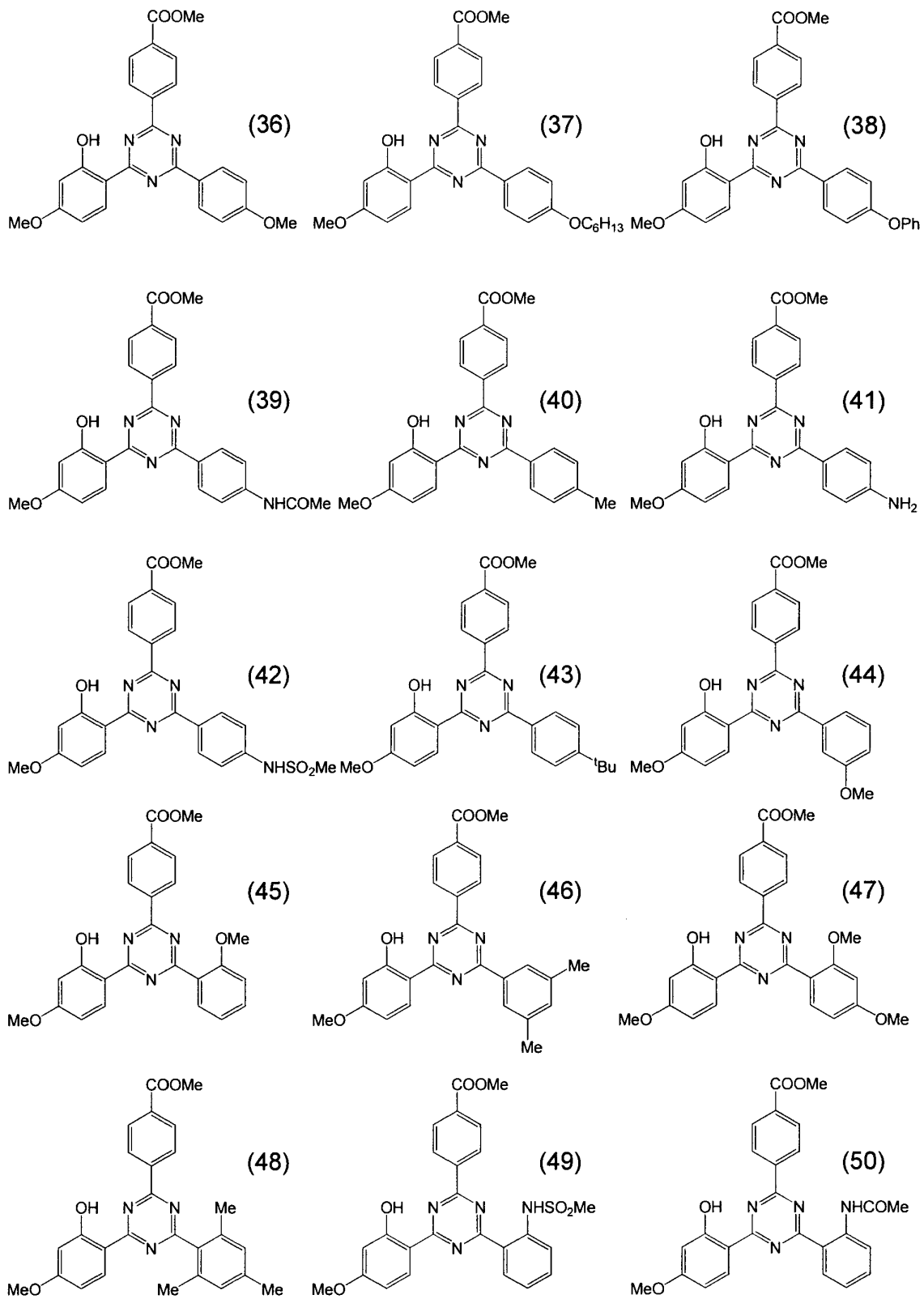


30

40

【0027】

【化6】



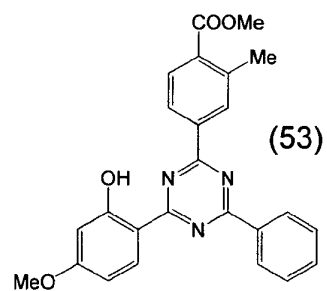
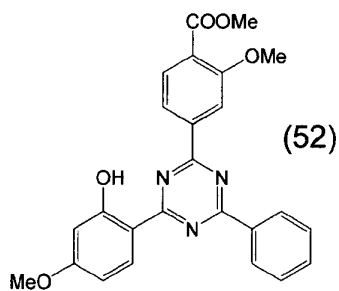
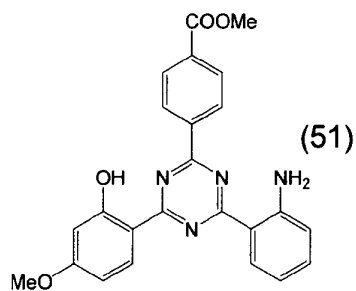
10

20

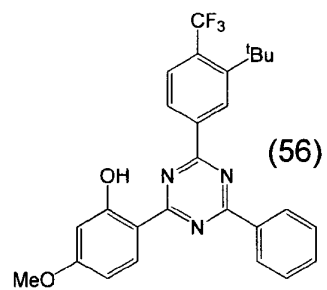
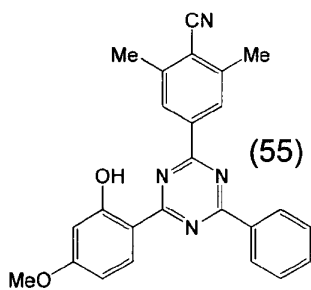
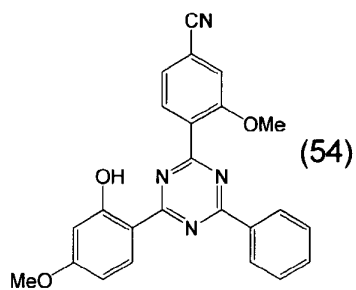
30

40

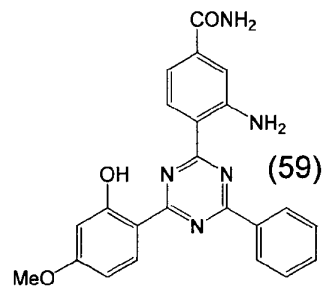
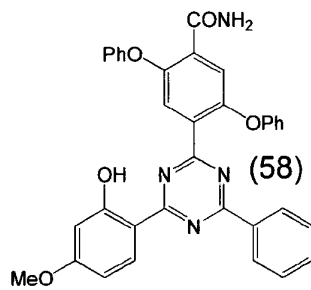
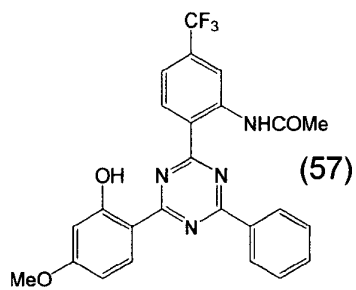
【化7】



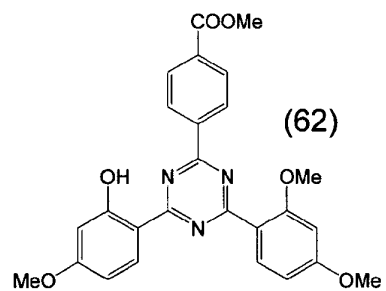
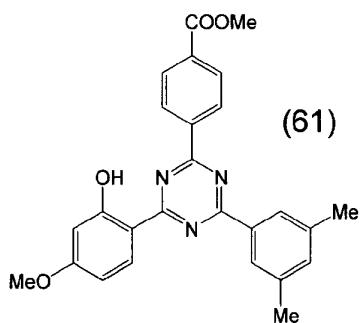
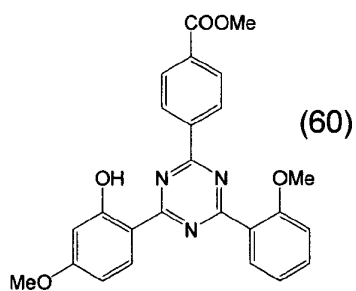
10



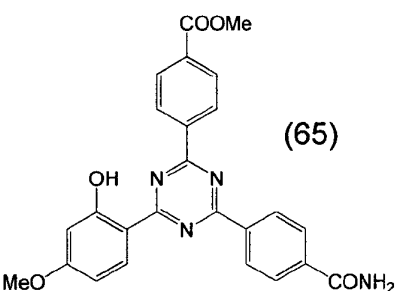
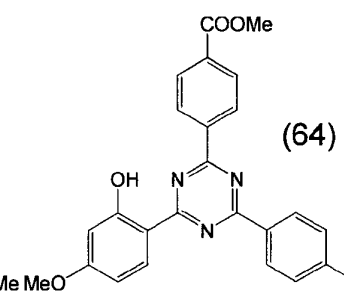
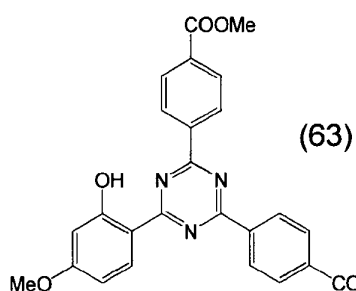
20



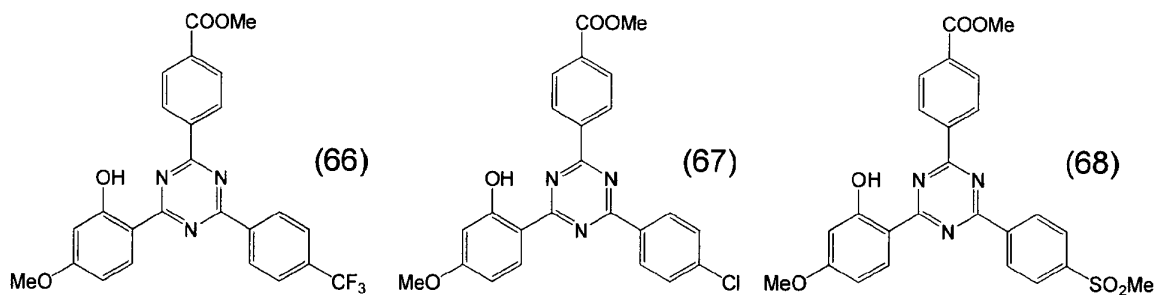
30



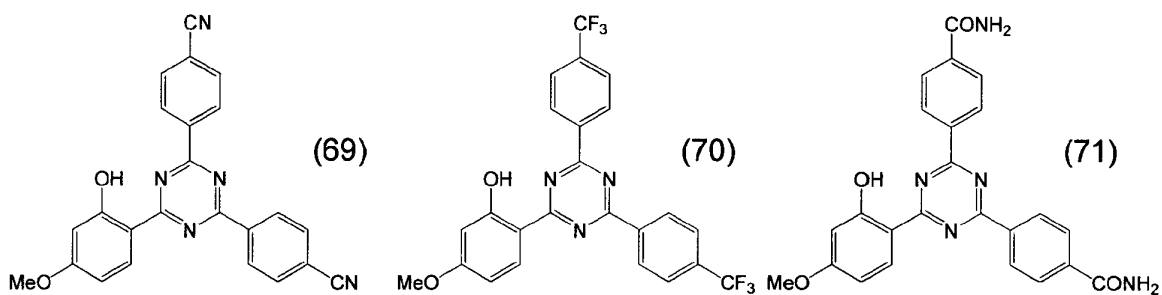
40



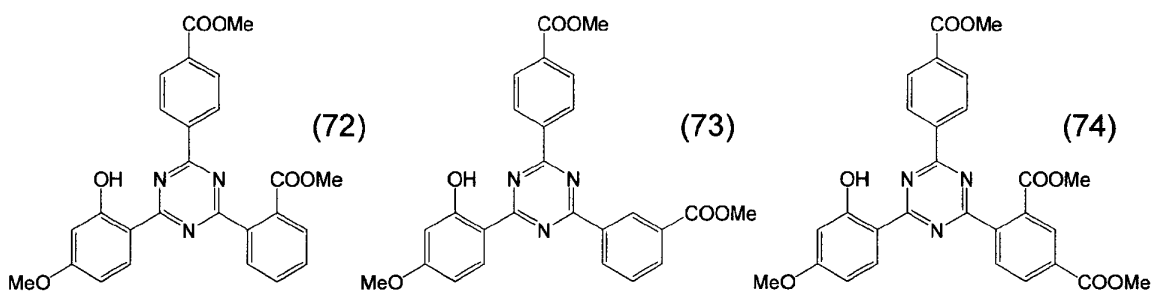
【化 8】



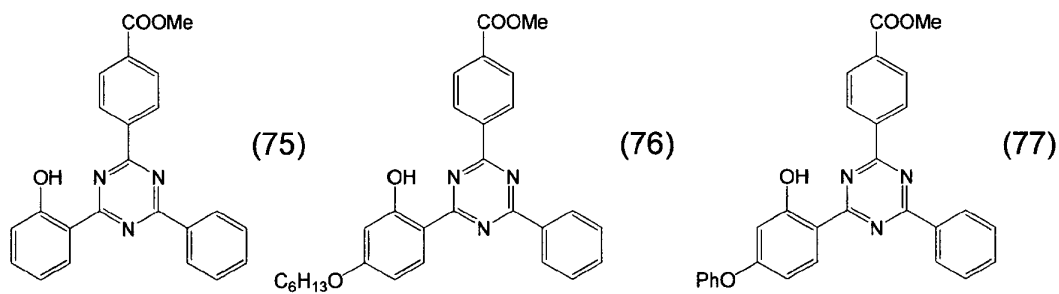
10



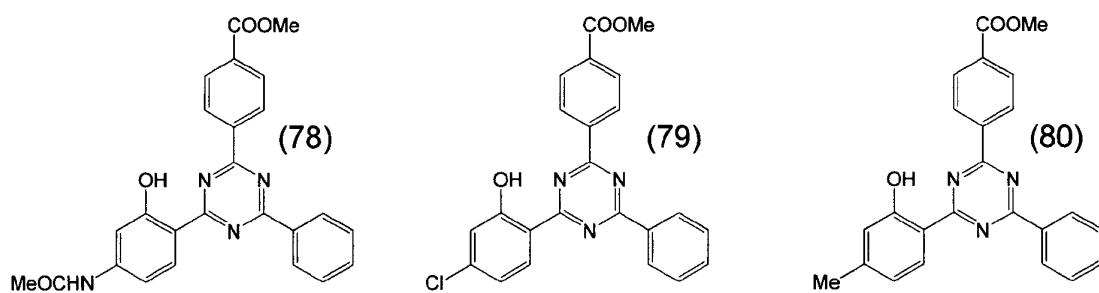
20



30

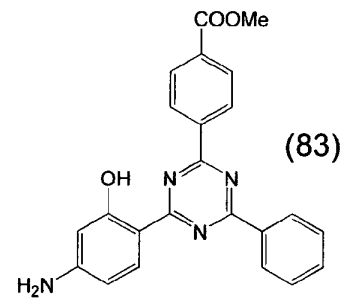
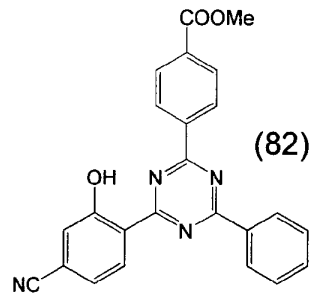
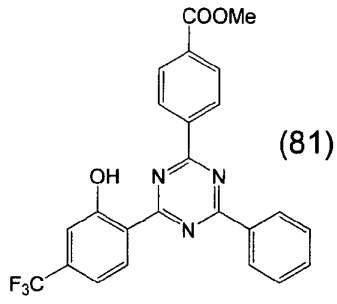


40

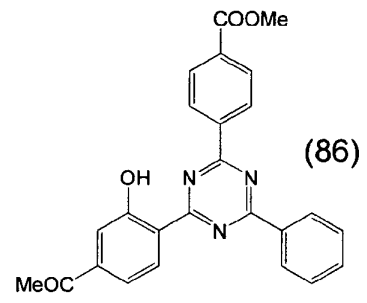
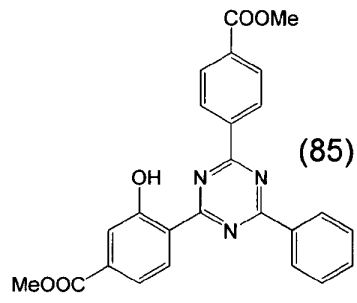
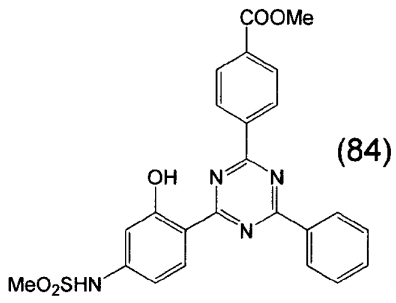


【 0 0 3 0 】

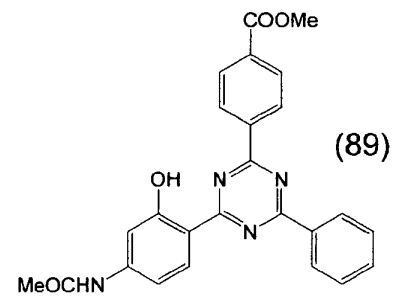
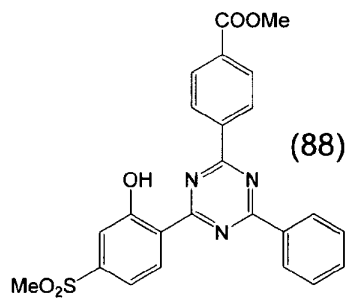
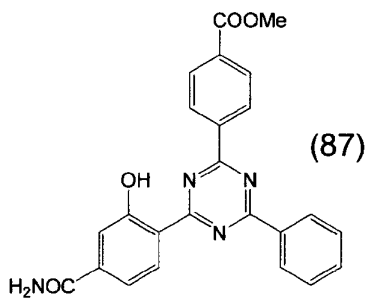
【化9】



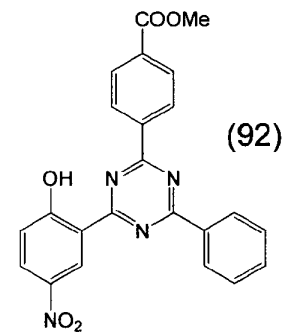
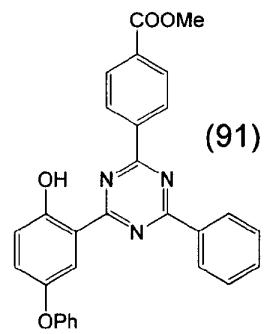
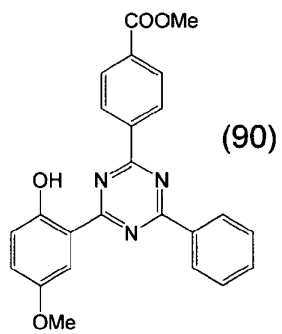
10



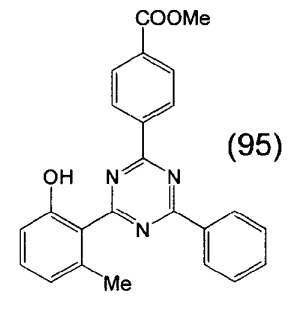
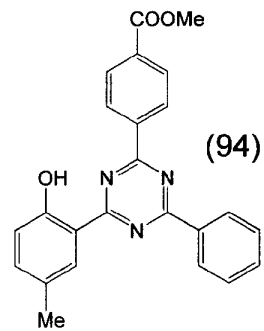
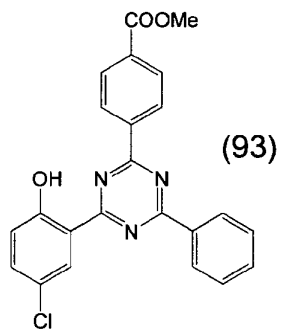
20



30

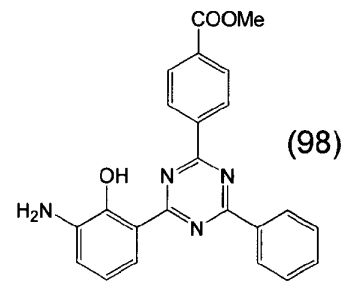
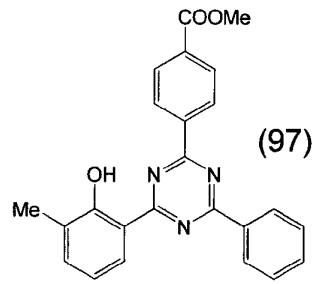
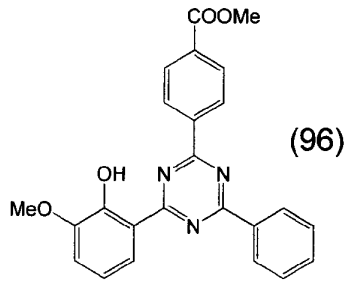


40

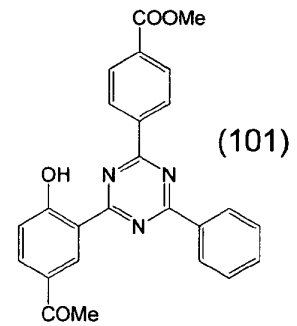
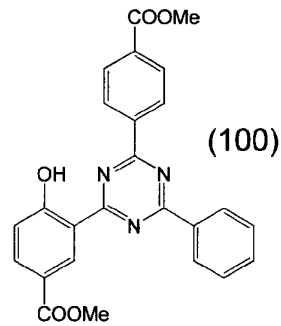
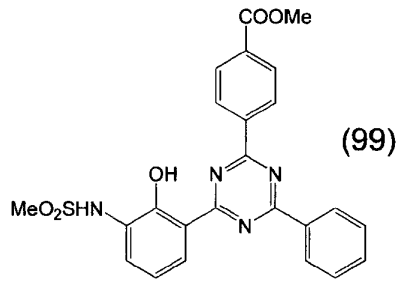


【0031】

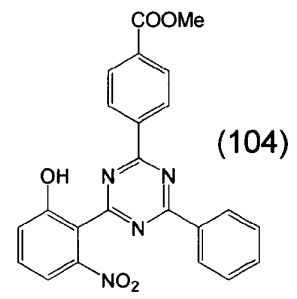
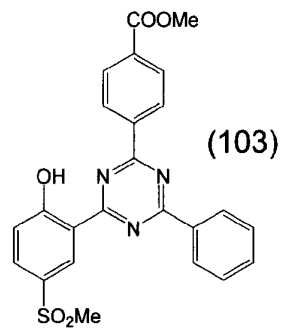
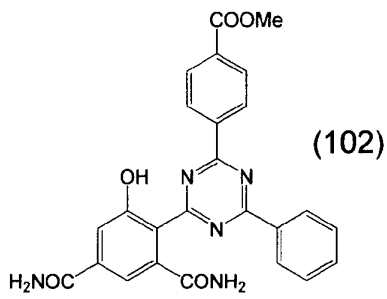
【化 1 0】



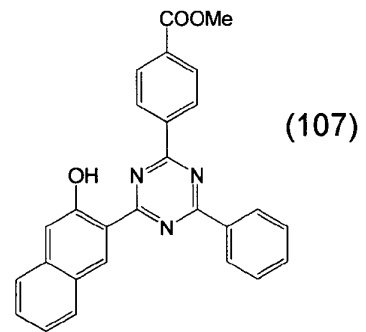
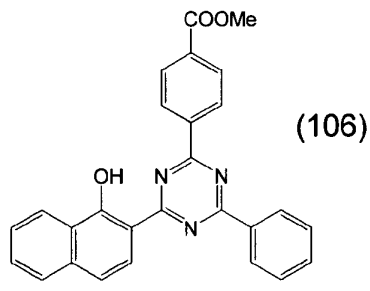
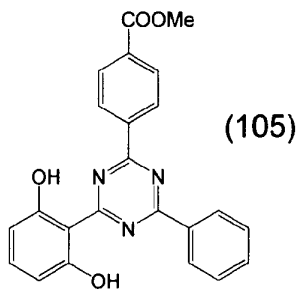
10



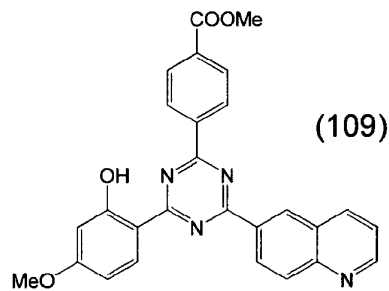
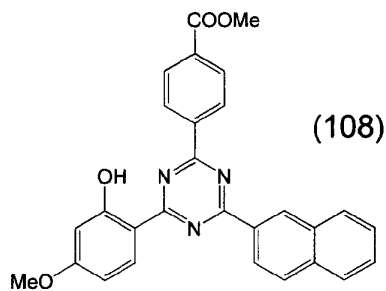
20



30

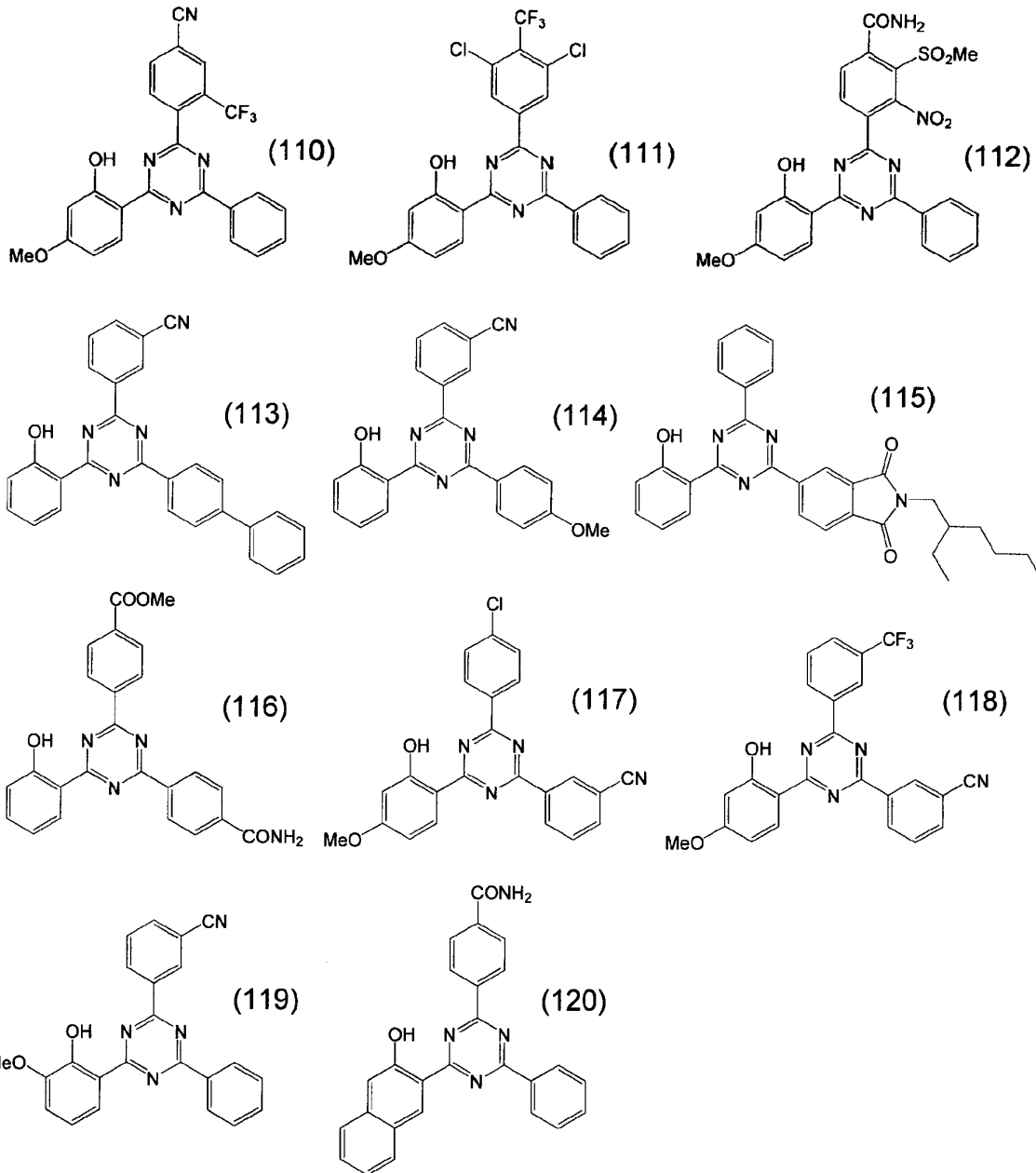


40



【 0 0 3 2】

【化 1 1】



10

20

30

【0033】

前記一般式(1)で表される化合物は、構造とその置かれた環境によって互変異性体を取り得る。本発明においては代表的な形の一つで記述しているが、本発明の記述と異なる互変異性体も本発明の化合物に含まれる。

【0034】

前記一般式(1)で表される化合物は、同位元素(例えば、 ^2H 、 ^3H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{17}O 、 ^{18}O など)を含有していてもよい。

【0035】

前記一般式(1)で表される化合物は、任意の方法で合成することができる。

例えば、公知の特許文献や非特許文献、例えば、特開平7-188190号公報、特開平11-315072号公報、特開2001-220385号公報、「染料と薬品」第40巻12号(1995)の325~339ページなどを参考にして合成できる。具体的には、例示化合物(19)は4-メトキシサリチルアミドと3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリドとベンズアミジン塩酸塩とを反応させることにより合成できる。

40

50

【0036】

本発明の化合物は、有機材料を光・酸素又は熱による損傷に対して安定化させるのに特に適している。中でも本発明の前記一般式(1)で表される化合物は、光安定剤、とりわけ紫外線吸収剤として好適に用いることができる。

【0037】

〔紫外線吸収剤〕

以下、前記一般式(1)で表される化合物からなる紫外線吸収剤について説明する。

【0038】

本発明の紫外線吸収剤は、一般式(1)で表される化合物からなる。本発明の一般式(I)で表される化合物は特定の位置にハメット則の p 値が正である置換基を有するため、電子求引性基により LUMO が安定化されるため、励起寿命が短くなり、優れた耐光性を有するという特徴を有する。紫外線吸収剤として用いた際にも、既知のトリアジン系化合物を用いた場合は、長時間使用した場合は分解して黄変するなど悪影響を及ぼす。

それに対して、本発明の一般式(I)で表される化合物は優れた耐光性を有するため長時間使用した場合でも分解せず黄変することがないという効果が得られる。

【0039】

前記一般式(I)で表される化合物は、一種のみ用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

本発明の紫外線吸収剤の使用形態は、いずれでも良い。例えば、液体分散物、溶液、樹脂組成物などが挙げられる。

本発明の紫外線吸収剤の極大吸収波長は、特に限定されないが、好ましくは 250 ~ 400 nm であり、より好ましくは 280 ~ 380 nm である。半値幅は好ましくは 20 ~ 100 nm であり、より好ましくは 40 ~ 80 nm である。

【0040】

本発明において規定される極大吸収波長及び半値幅は、当業者が容易に測定することができる。測定方法に関しては、例えば日本化学会編「第4版実験化学講座7分光II」(丸善, 1992年)180~186ページなどに記載されている。具体的には、適当な溶媒に試料を溶解し、石英製又はガラス製のセルを用いて、試料用と対照用の2つのセルを使用して分光光度計によって測定される。用いる溶媒は、試料の溶解性と合わせて、測定波長領域に吸収を持たないこと、溶質分子との相互作用が小さいこと、揮発性があまり著しくなく等が要求される。上記条件を満たす溶媒であれば、任意のものを選択することができる。本発明においては、酢酸エチル(EtOAc)を溶媒に用いて測定を行うこととする。

【0041】

本発明における化合物の極大吸収波長及び半値幅は、酢酸エチルを溶媒として、濃度約 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液を調製し、光路長 10 mm の石英セルを使用して測定した値を使用する。

【0042】

スペクトルの半値幅に関しては、例えば日本化学会編「第4版実験化学講座3 基本操作III」(丸善, 1991年)154ページなどに記載がある。なお、上記成書では波数目盛りで横軸を取った例で半値幅の説明がなされているが、本発明における半値幅は波長目盛りで軸を取った場合の値を用いることとし、半値幅の単位は nm である。具体的には、極大吸収波長における吸光度の 1/2 の吸収帯の幅を表し、吸収スペクトルの形を表す値として用いられる。半値幅が小さいスペクトルはシャープなスペクトルであり、半値幅が大きいスペクトルはブロードなスペクトルである。ブロードなスペクトルを与える紫外線吸収化合物は、極大吸収波長から長波側の幅広い領域にも吸収を有するので、黄色味着色がなく長波紫外線領域を効果的に遮蔽するためには、半値幅が小さいスペクトルを有する紫外線吸収化合物の方が好ましい。

【0043】

時田澄男著「化学セミナー9 カラーケミストリー」(丸善, 1982年)154~1

10

20

30

40

50

55 ページに記載されているように、光の吸収の強さすなわち振動子強度はモル吸光係数の積分に比例し、吸収スペクトルの対称性がよいときは、振動子強度は極大吸収波長における吸光度と半値幅の積に比例する（但しこの場合の半値幅は波長目盛りで軸を取った値である）。このことは遷移モーメントの値が同じとした場合、半値幅が小さいスペクトルを有する化合物は極大吸収波長における吸光度が大きくなることを意味している。このような紫外線吸収化合物は少量使用するだけで極大吸収波長周辺の領域を効果的に遮蔽できるメリットがあるが、波長が極大吸収波長から少し離れると急激に吸光度が減少するために、幅広い領域を遮蔽することができない。

【0044】

紫外線吸収剤は、極大吸収波長におけるモル吸光係数が20000以上であることが好ましく、30000以上であることがより好ましく、50000以上であることが特に好ましい。20000以上であれば、紫外線吸収剤の質量当たりの吸収効率が十分得られるため、紫外線領域を完全に吸収するための紫外線吸収剤の使用量を低減できる。これは皮膚刺激性や生体内への蓄積を防ぐ観点、及びブリードアウトが生じにくい点から好ましい。極なお、モル吸光係数については、例えば日本化学会編「新版実験化学講座9 分析化学 [I I]」（丸善、1977年）244ページなどに記載されている定義を用いたものであり、上述した極大吸収波長及び半値幅を求める際に合わせて求めることができる。

10

【0045】

本発明の紫外線吸収剤（以下単に「紫外線吸収剤」と称する場合がある）は、紫外線吸収剤が分散媒体に分散された分散物の状態でも使用できる。以下、本発明の紫外線吸収剤を含む紫外線吸収剤分散物について説明する。

20

本発明の紫外線吸収剤を分散する媒体はいずれのものであってもよい。例えば、水、有機溶剤、樹脂、樹脂の溶液などが挙げられる。これらを単独で用いてもよいし、組み合わせて使用してもよい。

【0046】

本発明に用いられる分散媒体の有機溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタンなどの炭化水素系、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系、ジエチルエーテル、メチル - t - ブチルエーテルなどのエーテル系、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系、メチルエチルケトンなどのケトン系、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドンなどのアミド系、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン系、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸系、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン系、テトラヒドロフラン、ピリジンなどのヘテロ環系、などが挙げられる。これらを任意の割合で組み合わせて使用することもできる。

30

【0047】

本発明に用いられる分散媒体の樹脂としては、従来公知の各種成形体、シート、フィルム等の製造に従来から使用されている熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、スチレン - アクリロニトリル系樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル系共重合体、エチレン - ビニルアルコール系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）、液晶ポリエステル樹脂（LCP）、ポリアセタール樹脂（POM）、ポリアミド樹脂（PA）、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）等が挙げられ、これらは一種又は二種以上のポリマーブレンドあるいはポリマーアロイとして使用される。また、これらの樹脂は、ナチュラル樹脂にガラス繊維、炭素繊維、半炭化繊維、セルロース系繊維、ガラスビーズ等のフィラーや難燃剤等を含有させた熱可塑性成形材料としても使用される。また、必要に応じて従来使用されている樹脂用の添加剤、例えば、ポリオレフ

40

50

イン系樹脂微粉末、ポリオレフィン系ワックス、エチレンビスアמיד系ワックス、金属石鹼等を単独であるいは組み合わせて使用することもできる。

【0048】

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられ、これらはナチュラル樹脂のほかガラス繊維、炭素繊維、半炭化繊維、セルロース系繊維、ガラスビーズ等のフィラーや難燃剤を含有させた熱硬化性成形材料としても使用することができる。

【0049】

紫外線吸収剤を含む分散物には、分散剤、泡防止剤、保存剤、凍結防止剤、界面活性剤などを合わせて用いることもできる。その他に任意の化合物を合わせて含んでもよい。例えば、染料、顔料、赤外線吸収剤、香料、重合性化合物、ポリマー、無機物、金属などが挙げられる。

10

【0050】

本発明の紫外線吸収剤を含む分散物を得るための装置として、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機などを使用できる。具体的には、コロイドミル、ホモジナイザー、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ポールマン笛を有する乳化装置などがある。本発明で使用するのに好ましい高速攪拌型分散機は、ディゾルバー、ポリトロン、ホモキサー、ホモブレンダー、ケデーミル、ジェットアジターなど、分散作用する要部が液中で高速回転(500~15,000rpm。好ましくは2,000~4,000rpm)するタイプの分散機である。本発明で使用する高速攪拌型分散機は、ディゾルバーないしは高速インペラー分散機とも呼ばれ、特開昭55-129136号公報にも記載されているように、高速で回転する軸に鋸歯状のプレートを交互に上下方向に折り曲げたインペラーを装着して成るものも好ましい一例である。

20

【0051】

疎水性化合物を含む乳化分散物を調製する際には、種々のプロセスに従うことができる。例えば、疎水性化合物を有機溶媒に溶解するときは、高沸点有機物質、水非混和性低沸点有機溶媒又は水混和性有機溶媒の中から任意に選択された一種、又は二種以上の任意の複数成分混和物に溶解し、次いで界面活性化合物の存在化で、水中あるいは親水性コロイド水溶液中に分散せしめる。疎水性化合物を含む水不溶性相と水性相との混合方法としては、攪拌下に水性相中に水不溶性相を加えるいわゆる順混合法でも、その逆の逆混合法でもよい。

30

【0052】

また、本発明の紫外線吸収剤は、液体状の媒体に溶解された溶液の状態でも使用できる。以下、本発明の紫外線吸収剤を含む紫外線吸収剤溶液について説明する。

本発明の紫外線吸収剤を溶解する液体はいずれのものであってもよい。例えば、水、有機溶剤、樹脂、樹脂の溶液などが挙げられる。有機溶剤、樹脂、樹脂の溶液の例としては、上述の分散媒体として記載したものが挙げられる。これらを単独で用いてもよいし、組み合わせて使用してもよい。

【0053】

本発明の紫外線吸収剤の溶液は、その他に任意の化合物を合わせて含んでもよい。例えば、染料、顔料、赤外線吸収剤、香料、重合性化合物、ポリマー、無機物、金属などが挙げられる。本発明の紫外線吸収剤以外は必ずしも溶解していなくてもよい。

40

【0054】

本発明の紫外線吸収剤を含む溶液における前記紫外線吸収剤の含有量は、使用目的と使用形態によって異なるため一義的に定めることはできないが、使用する目的に応じて任意の濃度であってよい。好ましくは溶液の全量に対して0.001~30質量%であり、より好ましくは0.01~10質量%である。あらかじめ高濃度で溶液を作製しておき、所望の時に希釈して使用することもできる。希釈溶媒としては上述の溶媒から任意に選択できる。

50

【 0 0 5 5 】

本発明の紫外線吸収剤によって安定化されるものは、染料、顔料、食品、飲料、身体ケア製品、ビタミン剤、医薬品、インク、油、脂肪、ロウ、表面コーティング、化粧品、写真材料、織物及びその色素、プラスチック材料、ゴム、塗料、樹脂組成物、高分子添加剤などが挙げられる。

本発明の紫外線吸収剤を用いる場合、その態様はいずれの方法であってもよい。本発明の紫外線吸収剤を単独で用いても、組成物として用いても良いが、組成物として用いることが好ましい。中でも、本発明の紫外線吸収剤を含む樹脂組成物であることが好ましい。以下、本発明の紫外線吸収剤を含む樹脂組成物について説明する。

【 0 0 5 6 】

〔樹脂組成物〕

本発明の紫外線吸収剤を含む樹脂組成物は樹脂を含有する。本発明の紫外線吸収剤を含む樹脂組成物は、樹脂を任意の溶媒に溶解して形成されたものでもよい。

【 0 0 5 7 】

本発明の紫外線吸収剤は、様々な方法で樹脂組成物に含有させることができる。本発明の紫外線吸収剤が樹脂組成物との相溶性を有する場合は、本発明の紫外線吸収剤を樹脂組成物に直接添加することができる。樹脂組成物との相溶性を有する補助溶媒に、本発明の紫外線吸収剤を溶解し、その溶液を樹脂組成物に添加してもよい。本発明の紫外線吸収剤を高沸点有機溶媒やポリマー中に分散し、その分散物を樹脂組成物に添加してもよい。

【 0 0 5 8 】

（高沸点有機溶媒）

高沸点有機溶媒の沸点は、180 以上であることが好ましく、200 以上であることが更に好ましい。高沸点有機溶媒の融点は、150 以下であることが好ましく、100 以下であることが更に好ましい。高沸点有機溶媒の例には、リン酸エステル、ホスホン酸エステル、安息香酸エステル、フタル酸エステル、脂肪酸エステル、炭酸エステル、アミド、エーテル、ハロゲン化炭化水素、アルコール及びパラフィンが含まれる。リン酸エステル、ホスホン酸エステル、フタル酸エステル、安息香酸エステル及び脂肪酸エステルが好ましい。

本発明の紫外線吸収剤の添加方法については、特開昭58-209735号、同63-264748号、特開平4-191851号、同8-272058号の各公報及び英国特許第2016017A号明細書を参考にできる。

【 0 0 5 9 】

（樹脂）

樹脂組成物に用いられる樹脂について説明する。樹脂としては、天然あるいは合成ポリマーのいずれであってもよい。例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ4-メチルペンテン、ポリビニルシクロヘキサシラン、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(-メチルスチレン)、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリシクロペンテン、ポリノルボルネンなど)、ビニルモノマーのコポリマー（例えば、エチレン/プロピレンコポリマー、エチレン/メチルペンテンコポリマー、エチレン/ヘプテンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキサシランコポリマー、エチレン/シクロオレフィンコポリマー（例えば、エチレン/ノルボルネンのようなシクロオレフィンコポリマー（COC: Cyclo-Olefin Copolymer））、プロピレン/ブタジエンコポリマー、イソブチレン/イソブレンコポリマー、エチレン/ビニルシクロヘキサシランコポリマー、エチレン/アルキルアクリレートコポリマー、エチレン/アルキルメタクリレートコポリマーなど）、アクリル系ポリマー（例えば、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなど）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマー、ポリエーテル（例えば、ポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなど）、ポリアセタール（例えば、ポリオキシメチレン）、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリ尿

10

20

30

40

50

素、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなど）、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリスルホンポリエーテルケトン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、セルロースエステル（例えば、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリシロキサン、天然ポリマー（例えば、セルロース、ゴム、ゼラチンなど）、などが挙げられる。

【0060】

本発明に用いられる樹脂は、合成ポリマーである場合が好ましく、ポリオレフィン、アクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロースエステルがより好ましい。中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（4-メチルペンテン）、ポリメタク
10
リル酸メチル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、トリアセチルセルロースが特に好ましい。

本発明に用いられる樹脂は、熱可塑性樹脂であることが好ましい。

【0061】

本発明の紫外線吸収剤は、所望の性能を付与するために必要な任意の量を含有させることができる。これらは用いる化合物や樹脂によって異なるが、適宜含有量を決定することが
20
できる。含有量としては樹脂組成物中0質量%より大きく20質量%以下であることが好ましく、0質量%より大きく10質量%以下であることがより好ましく、0.05質量%以上5質量%以下であることが更に好ましい。含有量が上記の範囲であれば十分な紫外線遮蔽効果が得られ、ブリードアウトを抑制することができるため好ましい。

【0062】

本発明の樹脂組成物は、上記の高分子物質及び紫外線安定剤に加えて、必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、加工安定剤、老化防止剤、相溶化剤等の任意の添加剤を適宜含有してもよい。

【0063】

本発明の紫外線吸収剤を含む樹脂組成物は、合成樹脂が使用される全ての用途に使用可能であるが、特に日光又は紫外線を含む光に晒される可能性のある用途に特に好適に使用
30
できる。具体例としては、例えばガラス代替品とその表面コーティング材、住居、施設、輸送機器等の窓ガラス、採光ガラス及び光源保護ガラス用のコーティング材、住居、施設、輸送機器等のウインドウフィルム、住居、施設、輸送機器等の内外装材及び内外装用塗料及び該塗料によって形成させる塗膜、アルキド樹脂ラッカー塗料及び該塗料によって形成される塗膜、アクリルラッカー塗料及び該塗料によって形成される塗膜、蛍光灯、水銀灯等の紫外線を発する光源用部材、精密機械、電子電気機器用部材、各種ディスプレイから発生する電磁波等の遮断用材、食品、化学品、薬品等の容器又は包装材、ボトル、ボックス、プリスター、カップ、特殊包装用、コンパクトディスクコート、農工業用シート又はフィルム材、印刷物、染色物、染顔料等の退色防止剤、ポリマー支持体用（例えば、機械及び自動車部品のようなプラスチック製部品用）の保護膜、印刷物オーバーコート、インクジェット媒体被膜、積層艶消し、オブティカルライトフィルム、安全ガラス/フロントガラス中間層、エレクトロクロミック/フォトクロミック用途、オーバーラミネートフィルム、太陽熱制御膜、日焼け止めクリーム、シャンプー、リンス、整髪料等の化粧品、
40
スポーツウェア、ストッキング、帽子等の衣料用繊維製品及び繊維、カーテン、絨毯、壁紙等の家庭用内装品、プラスチックレンズ、眼鏡レンズ、コンタクトレンズ、義眼等の医療用器具、光学フィルタ、バックライトディスプレイフィルム、プリズム、鏡、写真材料等の光学用品、金型膜、転写式ステッカー、落書き防止膜、テープ、インク等の文房具、標示板、標示器等とその表面コーティング材等を挙げることができる。

【0064】

本発明の樹脂組成物より形成した高分子成型品の形状としては、平膜状、粉状、球状粒子、破碎粒子、塊状連続体、繊維状、管状、中空糸状、粒状、板状、多孔質状などのいずれの形状であってもよい。

【0065】

10

20

30

40

50

本発明の高分子材料は、本発明の紫外線吸収剤を含有しているため、優れた耐光性（紫外光堅牢性）を有しており、紫外線吸収剤の析出や長期使用によるブリードアウトが生じることがない。また、本発明の樹脂組成物は、優れた長波紫外線吸収能を有するので、紫外線吸収フィルタや容器として用いることができ、紫外線に弱い化合物などを保護することもできる。例えば、前記高分子物質を押出成形又は射出成形などの任意の方法により成形することで、本発明の樹脂組成物からなる成形品（容器等）を得ることができる。また、別途作製した成形品に前記高分子物質の溶液を塗布・乾燥することで、本発明の樹脂組成物からなる紫外線吸収膜がコーティングされた成形品を得ることができる。

【0066】

本発明の樹脂組成物を紫外線吸収フィルタや紫外線吸収膜として用いる場合、高分子物質は透明であることが好ましい。透明樹脂の例としては、セルロースエステル（例、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン）、ポリメチルメタクリレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド及びポリオキシエチレンなどが挙げられる。好ましくはセルロースエステル、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリオレフィン、アクリル樹脂であり、より好ましくはポリカーボネート、ポリエステルである。更に好ましくはポリエステルであり、特に好ましくはポリエチレンテレフタレートである。本発明の樹脂組成物より得られた高分子成型品は透明支持体として用いることもでき、透明支持体の透過率は80%以上であることが好ましく、86%以上であることが更に好ましい。

【0067】

本発明において、紫外線吸収剤として、異なる構造を有する二種類以上の前記一般式（1）で表される化合物を併用してもよい。また、前記一般式（1）で表される化合物とそれ以外の構造を有する一種類以上の紫外線吸収剤とを併用してもよい。基本骨格構造の異なる二種類（好ましくは三種類）の紫外線吸収剤を併用すると、広い波長領域の紫外線を吸収することができる。また、二種類以上の紫外線吸収剤を併用すると、紫外線吸収剤の分散状態が安定化する作用もある。前記一般式（1）以外の構造を有する紫外線吸収剤としては、いずれのものでも使用でき、トリアジン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、メロシアニン系、シアニン系、ジベンゾイルメタン系、桂皮酸系、シアノアクリレート系、安息香酸エステル系などの化合物が挙げられる。例えば、ファインケミカル、2004年5月号、28～38ページ、東レリサーチセンター調査研究部門発行「高分子用機能性添加剤の新展開」（東レリサーチセンター、1999年）96～140ページ、大勝靖一監修「高分子添加剤の開発と環境対策」（シーエムシー出版、2003年）54～64ページなどに記載されている紫外線吸収剤が挙げられる。

【0068】

前記一般式（1）以外の構造を有する紫外線吸収剤として好ましくは、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、サリチル酸系化合物、ベンゾオキサジノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、メロシアニン系化合物、トリアジン系化合物である。より好ましくはベンゾオキサジノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物である。特に好ましくはベンゾオキサジノン系化合物である。上記一般式（1）以外の構造を有する紫外線吸収剤は、特願2008-273950号公報の段落番号〔0117〕～〔0121〕に詳述されており、該公報に記載の材料は、本発明においても適用することができる。

【0069】

10

20

30

40

50

前述したように、本発明においては、一般式(1)で表される化合物とベンゾオキサジノン系化合物を組み合わせて用いることが好ましい。一般式(1)で表される化合物は長波長領域においても優れた耐光性を有するため、より長波長領域まで遮蔽可能なベンゾオキサジノンの劣化を防ぐという効果を奏し、ベンゾオキサジノン系化合物と共に用いることで、より長波長領域まで長時間において遮蔽効果が持続できるため好ましい。

【0070】

本発明においては、本発明の紫外線吸収剤のみで実用的には十分な紫外線遮蔽効果が得られるものの、更に厳密を要求する場合には隠蔽力の強い白色顔料、例えば酸化チタンなどを併用してもよい。また、外観、色調が問題となる時、あるいは好みによって微量(0.05質量%以下)の着色剤を併用することができる。また、透明あるいは白色であることが重要である用途に対しては蛍光増白剤を併用してもよい。蛍光増白剤としては市販のものや特開2002-53824号公報記載の一般式[1]や具体的化合物例1~35などが挙げられる。

10

【実施例】

【0071】

本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

なお、下記実施例4、23、25は「参考例」に読み替える。

実施例1

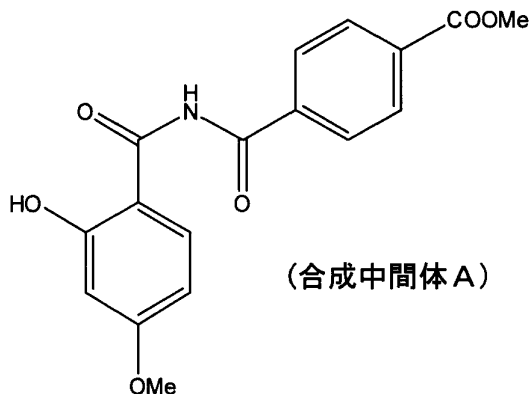
(例示化合物(1)の合成)

4-メトキシサリチルアミド20.0gにアセトニトリル80mLとDBU(ジアザビシクロウンデセン(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene))36.4gを添加し溶解させた。この溶液に4-(クロロホルミル)安息香酸メチル23.8gを添加し、室温で24時間攪拌した。この反応液に水100mLと35%塩酸20mLを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Aを36.0g得た(収率91%)。

20

【0072】

【化12】



30

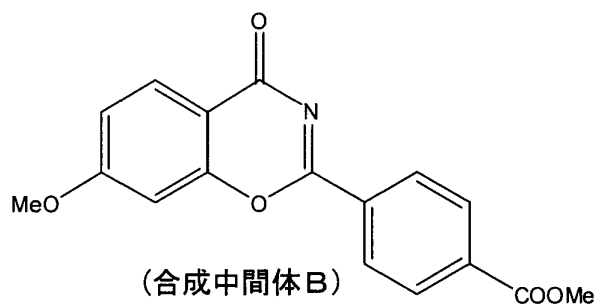
【0073】

合成中間体A20.0gにアセトニトリル200mLと硫酸8.9gを添加し、90で4時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン80mLを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Bを17.1g得た(収率90%)。

40

【0074】

【化13】



【0075】

10

ベンズアミジン塩酸塩 2.8 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.4 g を添加した。この溶液に合成中間体 B 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (1) を 6.1 g 得た (収率 92%)。

MS: m/z 414 (M^+) 1H NMR ($CDCl_3$): 6.55 - 6.56 (1H), 6.62 - 6.64 (1H), 7.58 - 7.65 (3H), 8.22 - 8.24 (2H), 8.62 - 8.65 (3H), 8.71 (2H), 13.39 (1H) max (極大吸収波長) = 341 nm (EtOAc)

【0076】

20

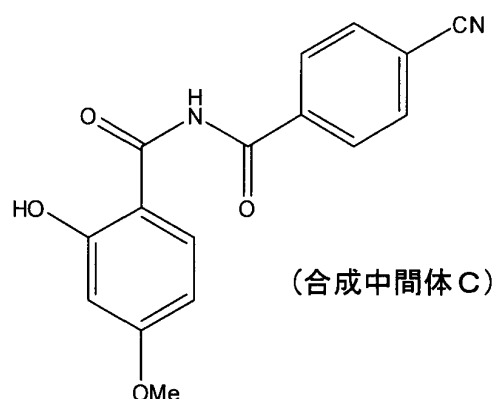
実施例 2

(例示化合物 (2) の合成)

4-メトキシサリチルアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 36.4 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-シアノベンゾイルクロリド 19.8 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 C を 31.2 g 得た (収率 88%)。

【0077】

【化14】



30

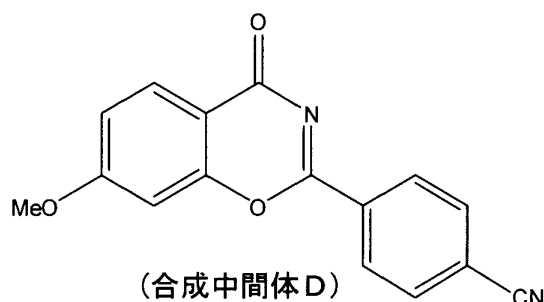
【0078】

合成中間体 C 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 9.9 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 D を 16.5 g 得た (収率 88%)。

【0079】

40

【化15】



10

【0080】

ベンズアミジン塩酸塩 3.1 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.8 g を添加した。この溶液に合成中間体 D 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (2) を 6.3 g 得た (収率 93%)。

MS: m/z 381 (M+) ^1H NMR (CDCl₃): 6.55 - 6.56 (1 H), 6.62 - 6.64 (1 H), 7.58 - 7.62 (3 H), 7.65 - 7.69 (2 H), 8.60 - 8.62 (3 H), 8.76 (2 H), 13.26 (1 H) max = 342 nm (EtOAc)

20

【0081】

実施例 3

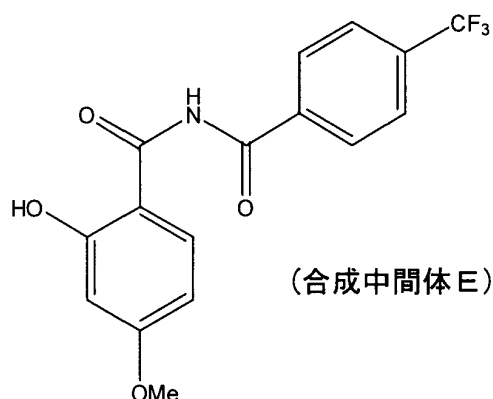
(例示化合物 (3) の合成)

4-メトキシサリチルアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 36.4 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリド 24.9 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 E を 37.5 g 得た (収率 92%)。

【0082】

30

【化16】



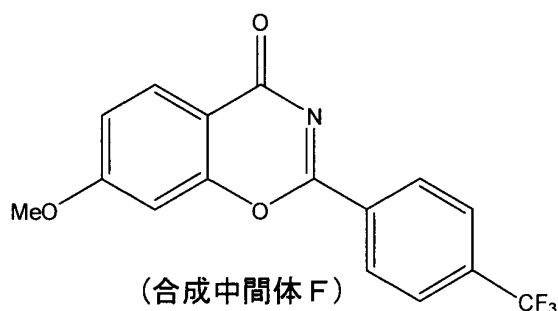
40

【0083】

合成中間体 E 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 8.8 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 F を 17.0 g 得た (収率 90%)。

【0084】

【化17】



10

【0085】

ベンズアミジン塩酸塩 2.8 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.3 g を添加した。この溶液に合成中間体 F 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (3) を 6.0 g 得た (収率 92%)。

MS: m/z 424 (M+) ¹H NMR (CDCl₃): 6.56 - 6.57 (1 H), 6.62 - 6.65 (1 H), 7.58 - 7.66 (3 H), 7.82 - 7.85 (2 H), 8.62 - 8.64 (3 H), 8.76 (2 H), 13.35 (1 H) max = 342 nm (EtOAc)

20

【0086】

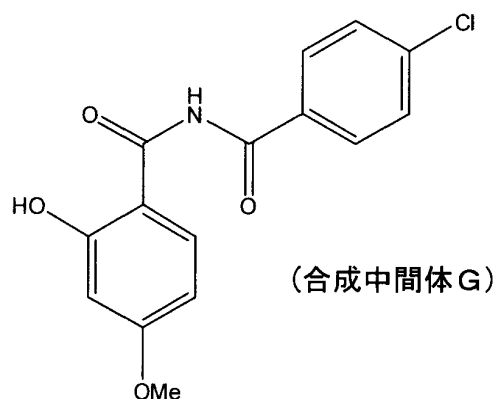
実施例 4

(例示化合物 (4) の合成)

4-メトキシサリチルアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 36.4 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-クロロベンゾイルクロリド 20.9 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 G を 35.0 g 得た (収率 96%)。

【0087】

【化18】



30

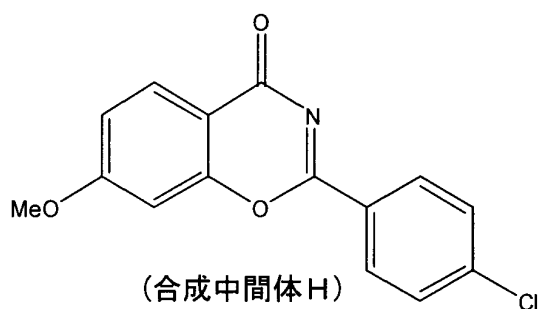
40

【0088】

合成中間体 G 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 9.6 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 H を 17.1 g 得た (収率 91%)。

【0089】

【化19】



10

【0090】

ベンズアミジン塩酸塩 3.0 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.7 g を添加した。この溶液に合成中間体 H 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (4) を 6.5 g 得た (収率 96%)。

MS : m/z 390 (M^+) 1H NMR ($CDCl_3$) : 6.54 - 6.55 (1 H), 6.61 - 6.63 (1 H), 7.53 - 7.67 (5 H), 8.60 - 8.62 (5 H), 13.26 (1 H) $max = 340 nm$ (EtOAc)

20

【0091】

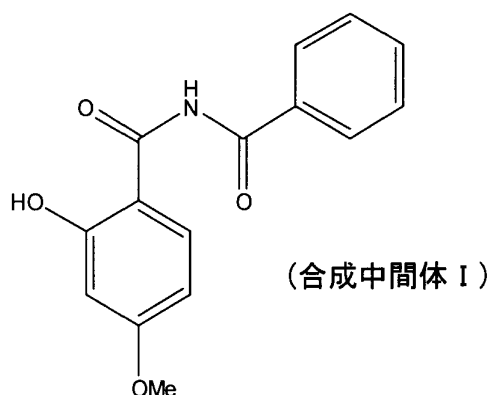
実施例 5

(例示化合物 (5) の合成)

4-メトキシサリチルアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 36.4 g を添加し溶解させた。この溶液にベンゾイルクロリド 16.8 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 I を 29.5 g 得た (収率 91%)。

【0092】

【化20】



30

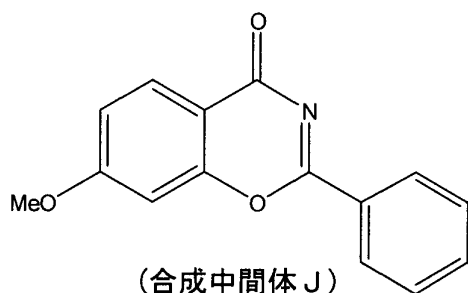
40

【0093】

合成中間体 I 25.0 g にアセトニトリル 250 mL と硫酸 13.5 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 100 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 J を 21.1 g 得た (収率 91%)。

【0094】

【化 2 1】



10

【 0 0 9 5 】

塩酸 4 - アミノベンズアミド 3 . 5 g にメタノール 1 0 0 m L と 2 8 % ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3 . 4 g を添加した。この溶液に合成中間体 J 4 . 0 g を添加し、6 0 °C で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、3 5 % 塩酸を 0 . 2 m L 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (5) を 5 . 8 g 得た (収率 9 2 %) 。

MS : m / z 3 9 9 (M +) ¹ H NMR (C D C l ₃) : 6 . 5 7 (1 H) , 6 . 6 3 - 6 . 6 5 (1 H) , 7 . 5 8 - 7 . 6 6 (3 H) , 8 . 0 0 - 8 . 0 2 (2 H) , 8 . 6 4 - 8 . 6 6 (3 H) , 8 . 7 4 (2 H) , 1 3 . 4 1 (1 H) m a x = 3 4 0 n m (E t O A c)

20

【 0 0 9 6 】

実施例 6

(例示化合物 (2 7) の合成)

例示化合物 (1) 1 0 g にブタノール 2 7 . 5 g 、 Na O M e 0 . 1 3 g とキシレン 1 0 0 m L を添加し、減圧下 9 0 °C で 6 時間攪拌した。この反応液に水と酢酸エチルを添加して攪拌し、分液した有機相を濃縮した。得られた残渣をヘキサン / イソプロピルアルコール (体積比で 1 : 1 0) で晶析することで例示化合物 (2 7) を 1 0 . 5 g 得た (収率 9 5 %) 。

MS : m / z 4 5 6 (M +)

30

【 0 0 9 7 】

実施例 7

(例示化合物 (2 9) の合成)

例示化合物 (1) 1 0 g に 2 - エチルヘキサノール 3 1 . 6 g 、 Na O M e 0 . 1 3 g とキシレン 1 0 0 m L を添加し、減圧下 9 0 °C で 6 時間攪拌した。この反応液に水と酢酸エチルを添加して攪拌し、分液した有機相を濃縮した。得られた残渣をヘキサン / イソプロピルアルコール (体積比で 1 : 1 0) で晶析することで例示化合物 (2 9) を 1 1 . 5 g 得た (収率 9 3 %) 。

MS : m / z 5 1 2 (M +)

40

【 0 0 9 8 】

実施例 8

(例示化合物 (3 2) の合成)

例示化合物 (1) 1 0 g にファインオキシコール 1 8 0 N (日産化学化学工業製) 9 . 8 g 、 Na O M e 0 . 1 3 g とキシレン 1 0 0 m L を添加し、減圧下 9 0 °C で 6 時間攪拌した。この反応液に水と酢酸エチルを添加して攪拌し、分液した有機相を濃縮した。得られた残渣をヘキサン / イソプロピルアルコール (体積比で 1 : 1 0) で晶析することで例示化合物 (3 2) を 1 5 . 1 g 得た (収率 9 6 %) 。

MS : m / z 6 5 2 (M +) m a x = 3 4 0 n m (E t O A c)

【 0 0 9 9 】

実施例 9

50

(例示化合物(63)の合成)

4-メトキシサリチル酸フェニル10.0gにメタノール100mL、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液15.8g、塩酸4-アミジノ安息香酸メチル14.6gを添加した。この溶液を60で5時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35%塩酸を0.2mL添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物(63)を18.0g得た(収率93%)。

MS: m/z 472 (M+)

【0100】

実施例10

(例示化合物(64)の合成)

塩酸4-アミジノ安息香酸メチル4.2gにメタノール100mLと28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液3.8gを添加した。この溶液に合成中間体D5.0gを添加し、60で3時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35%塩酸を0.2mL添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物(64)を7.5g得た(収率95%)。

MS: m/z 439 (M+)

【0101】

実施例11

(例示化合物(65)の合成)

塩酸4-アミジノベンズアミド3.6gにメタノール100mLと28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液3.4gを添加した。この溶液に合成中間体B5.0gを添加し、60で3時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35%塩酸を0.2mL添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物(65)を6.9g得た(収率94%)。

MS: m/z 457 (M+)

【0102】

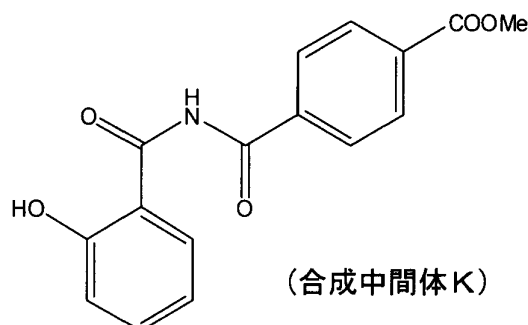
実施例12

(例示化合物(75)の合成)

サリチルアミド20.0gにアセトニトリル80mLとDBU44.4gを添加し溶解させた。この溶液に4-(クロロホルミル)安息香酸メチル29.0gを添加し、室温で24時間攪拌した。この反応液に水100mLと塩酸20mLを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Kを40.0g得た(収率92%)。

【0103】

【化22】



【0104】

合成中間体K20.0gにアセトニトリル200mLと硫酸9.4gを添加し、90で4時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン80mLを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Lを18.2g得た(収率97%)。

10

20

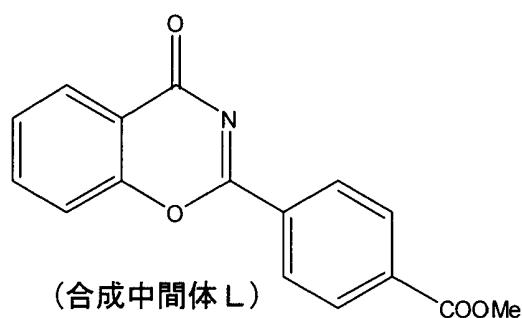
30

40

50

【 0 1 0 5 】

【 化 2 3 】



10

【 0 1 0 6 】

ベンズアミジン塩酸塩 3.1 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.8 g を添加した。この溶液に合成中間体 L 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (75) を 6.4 g 得た (収率 94%)。

MS : m / z 384 (M +)

【 0 1 0 7 】

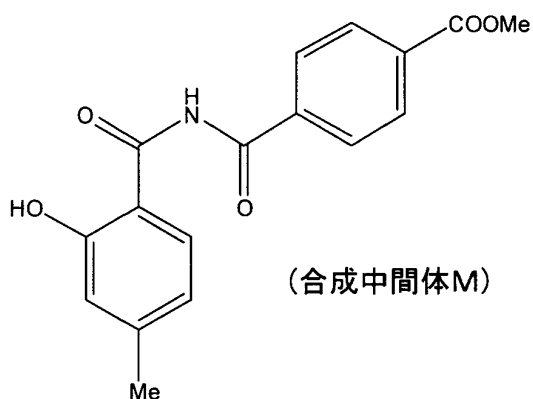
実施例 13

(例示化合物 (80) の合成)

2-ヒドロキシ-4-メチルベンズアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 40.3 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-(クロロホルミル)安息香酸メチル 25.8 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 M を 36.3 g 得た (収率 89%)。

【 0 1 0 8 】

【 化 2 4 】



30

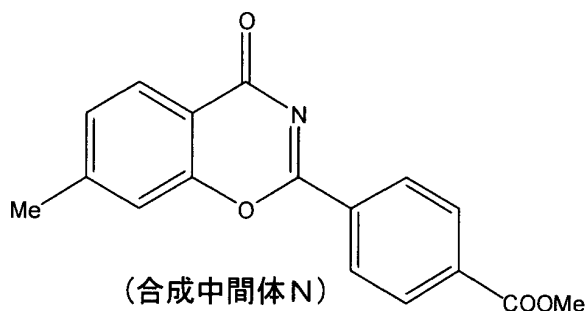
40

【 0 1 0 9 】

合成中間体 M 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 9.1 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 N を 17.6 g 得た (収率 93%)。

【 0 1 1 0 】

【化25】



10

【0111】

ベンズアミジン塩酸塩 2.9 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.7 g を添加した。この溶液に合成中間体 N 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (80) を 6.3 g 得た (収率 94%)。

MS : m/z 398 (M+)

【0112】

実施例 14

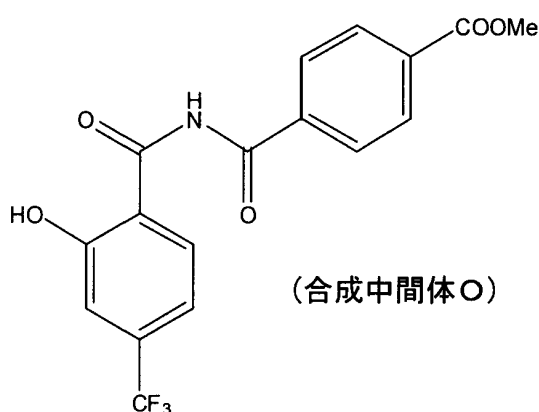
20

(例示化合物 (81) の合成)

2-ヒドロキシ-4-(トリフルオロメチル)ベンズアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 29.7 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-(クロロホルミル)安息香酸メチル 19.4 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 O を 34.1 g 得た (収率 95%)。

【0113】

【化26】



30

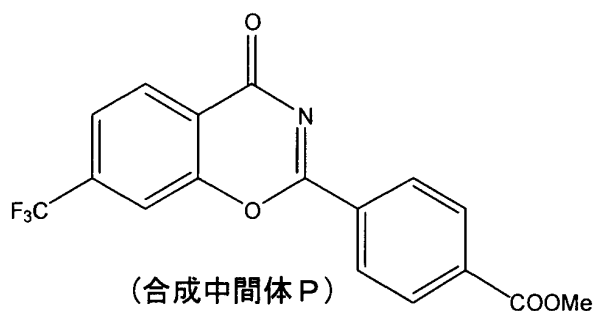
40

【0114】

合成中間体 O 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 6.9 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 P を 18.4 g 得た (収率 97%)。

【0115】

【化27】



10

【0116】

ベンズアミジン塩酸塩 2.3 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.4 g を添加した。この溶液に合成中間体 P 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (81) を 5.9 g 得た (収率 91%)。

MS : m/z 452 (M+)

【0117】

実施例 15

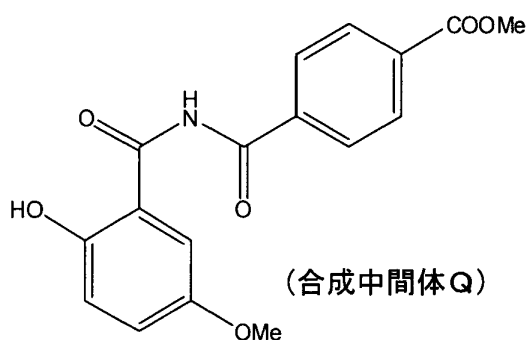
20

(例示化合物 (90) の合成)

2-ヒドロキシ-5-メトキシベンズアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 36.4 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-(クロロホルミル)安息香酸メチル 23.8 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 Q を 38.0 g 得た (収率 96%)。

【0118】

【化28】



30

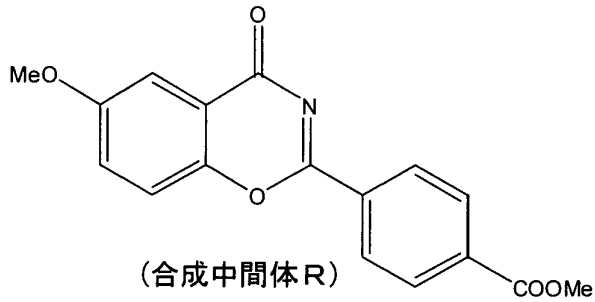
【0119】

40

合成中間体 Q 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 8.9 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 R を 18.1 g 得た (収率 96%)。

【0120】

【化29】



10

【0121】

ベンズアミジン塩酸塩 2.8 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.4 g を添加した。この溶液に合成中間体 R 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (90) を 6.2 g 得た (収率 93%)。

MS : m/z 414 (M+)

【0122】

実施例 16

20

(例示化合物 (93) の合成)

2-ヒドロキシ-5-クロロベンズアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 35.4 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-(クロロホルミル)安息香酸メチル 23.1 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 S を 38.1 g 得た (収率 98%)。

【0123】

【化30】



30

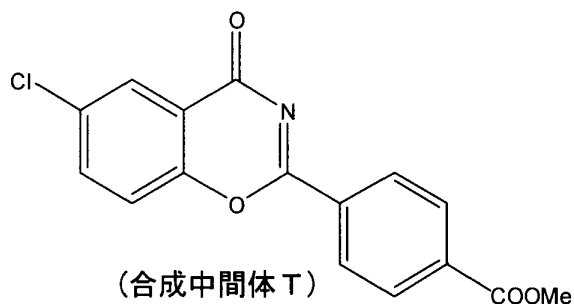
【0124】

40

合成中間体 S 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 9.0 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 T を 18.3 g 得た (収率 97%)。

【0125】

【化 3 1】



10

【0 1 2 6】

ベンズアミジン塩酸塩 2.5 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.3 g を添加した。この溶液に合成中間体 T 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (93) を 6.1 g 得た (収率 92%)。

MS : m/z 418 (M+)

【0 1 2 7】

実施例 17

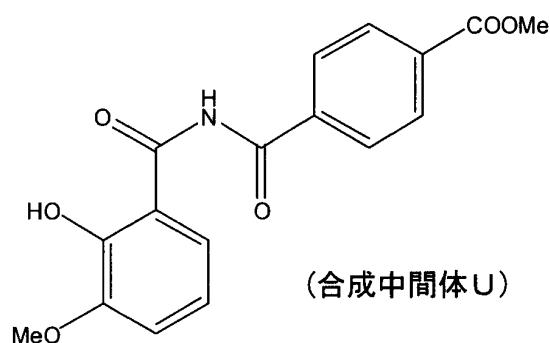
20

(例示化合物 (96) の合成)

2-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 36.4 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-(クロロホルミル)安息香酸メチル 23.8 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 U を 37.8 g 得た (収率 95%)。

【0 1 2 8】

【化 3 2】



30

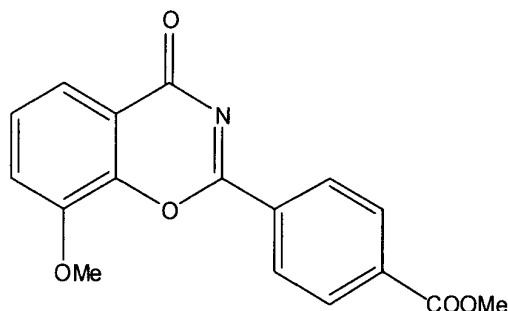
40

【0 1 2 9】

合成中間体 U 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 8.9 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 V を 17.7 g 得た (収率 94%)。

【0 1 3 0】

【化33】



(合成中間体V)

10

【0131】

ベンズアミジン塩酸塩 2.8 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.4 g を添加した。この溶液に合成中間体 V 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (96) を 6.5 g 得た (収率 98%)。

MS : m/z 414 (M+)

【0132】

実施例 18

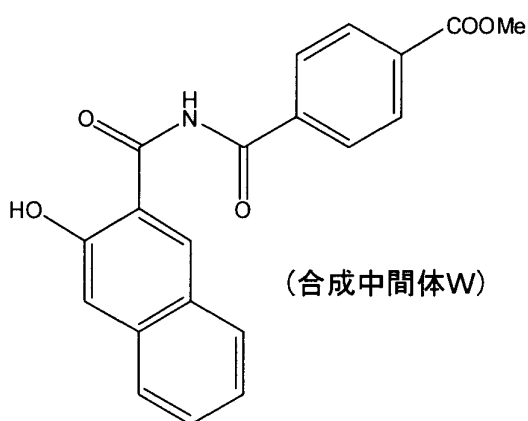
20

(例示化合物 (107) の合成)

3-ヒドロキシ-2-ナフトアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 32.4 g を添加し溶解させた。この溶液に 4-(クロロホルミル)安息香酸メチル 21.2 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 W を 35.1 g 得た (収率 94%)。

【0133】

【化34】



(合成中間体W)

30

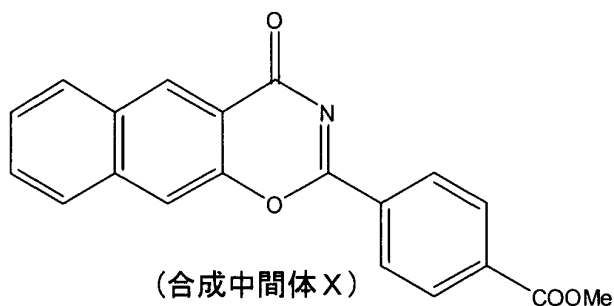
40

【0134】

合成中間体 W 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 9.1 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 X を 17.9 g 得た (収率 94%)。

【0135】

【化35】



10

【0136】

ベンズアミジン塩酸塩 2.3 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.0 g を添加した。この溶液に合成中間体 X 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (107) を 6.1 g 得た (収率 94%)。

MS : m/z 434 (M+)

【0137】

実施例 19

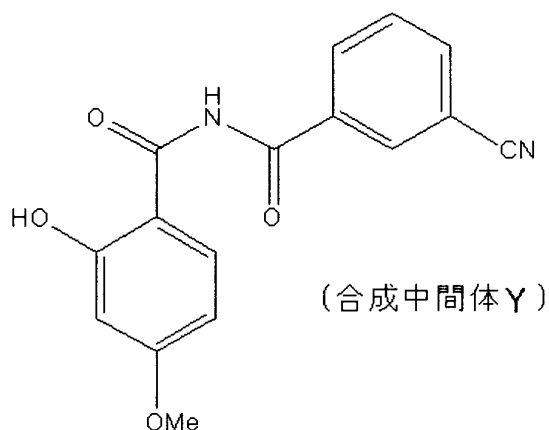
20

(例示化合物 (17) の合成)

4-メトキシサリチルアミド 20.0 g にアセトニトリル 80 mL と DBU 36.4 g を添加し溶解させた。この溶液に 3-シアノベンゾイル クロリド 19.8 g を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この反応液に水 100 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 Y を 34.5 g 得た (収率 97%)。

【0138】

【化36】



30

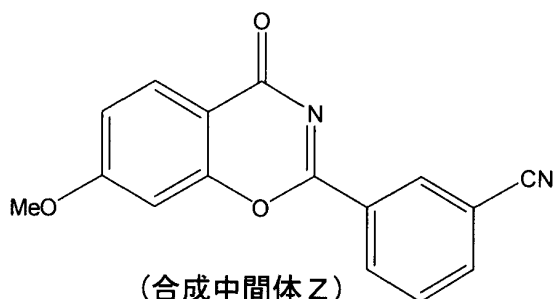
【0139】

40

合成中間体 Y 20.0 g にアセトニトリル 200 mL と硫酸 9.9 g を添加し、90 で 4 時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 80 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 Z を 16.7 g 得た (収率 89%)。

【0140】

【化37】



10

【0141】

ベンズアミジン塩酸塩 3.1 g にメタノール 100 mL と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 3.8 g を添加した。この溶液に合成中間体 Z 5.0 g を添加し、60 で 3 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35% 塩酸を 0.2 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (17) を 6.5 g 得た (収率 96%)。

MS: m/z 381 (M+) $m_{max} = 343$ nm (EtOAc)

【0142】

実施例 20

20

(例示化合物 (10) の合成)

例示化合物 (1) 4.0 g に水 16 mL を添加し、室温で水酸化カリウム 4.0 g を溶解させたエタノール溶液 60 mL を室温で滴下した。50 で 2 時間攪拌した後、室温まで冷却し、pH が 2 になるまで 35% 塩酸を添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物 (10) を 3.5 g 得た (収率 91%)。

$^1\text{H NMR}$ (重 DMSO): 3.88 (3H), 6.60 - 6.61 (1H), 6.69 - 6.71 (1H), 7.69 - 7.76 (3H), 8.18 - 8.21 (2H), 8.58 - 8.62 (3H), 8.67 - 8.69 (2H), 13.26 (1H) $m_{max} = 342$ nm (EtOAc)

【0143】

30

実施例 21

(例示化合物 (18) の合成)

実施例 19 に記載の例示化合物 (17) と同様の合成法で、原料の 3-シアノベンゾイルクロリドを 3-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリドに変更して例示化合物 (18) を合成した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃): 3.89 (3H), 6.56 (1H), 6.60 - 6.64 (1H), 7.57 - 7.73 (4H), 7.87 - 7.89 (1H), 8.60 - 8.63 (3H), 8.82 (1H), 8.90 (1H), 13.34 (1H) $m_{max} = 343$ nm (EtOAc)

【0144】

40

実施例 22

(例示化合物 (19) の合成)

実施例 21 に記載の例示化合物 (18) と同様の合成法で、原料の 3-(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリドを 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリドに変更して例示化合物 (19) を合成した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃): 3.92 (3H), 6.57 - 6.58 (1H), 6.66 - 6.68 (1H), 7.61 - 7.69 (3H), 8.14 (1H), 8.59 - 8.63 (3H), 9.11 (2H), 13.23 (1H) $m_{max} = 344$ nm (EtOAc)

【0145】

50

実施例 2 3

(例示化合物(113)の合成)

実施例 1 2 に記載の例示化合物(75)と同様の合成法で、原料の 4 - (クロロホルミル)安息香酸メチルを 4 - フェニルベンゾイルクロリドに変更し、ベンズアミジン塩酸塩を 3 - シアノベンズアミジン塩酸塩に変更して例示化合物(113)を合成した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.07 - 7.13 (2H), 7.43 - 7.46 (1H), 7.51 - 7.58 (3H), 7.71 - 7.76 (3H), 7.84 - 7.86 (2H), 7.93 - 7.95 (1H), 8.68 - 8.76 (3H), 8.92 - 8.94 (1H), 9.03 (1H), 13.07 (1H) max = 317 nm (EtOAc)

【0146】

実施例 2 4

(例示化合物(114)の合成)

実施例 2 3 に記載の例示化合物(113)と同様の合成法で、原料の 4 - フェニルベンゾイルクロリドを 4 - メトキシベンゾイルクロリドに変更して例示化合物(114)を合成した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 2.50 (3H), 7.07 - 7.10 (2H), 7.40 - 7.42 (2H), 7.52 - 7.55 (1H), 7.70 - 7.74 (1H), 7.90 - 7.92 (1H), 8.49 - 8.51 (2H), 8.70 - 8.72 (1H), 8.88 - 8.90 (1H), 8.99 (1H), 13.09 (1H) max = 344 nm (EtOAc)

【0147】

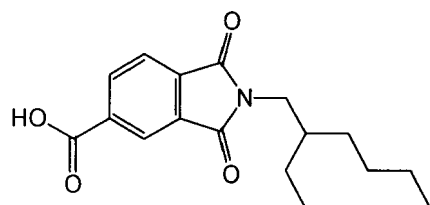
実施例 2 5

(例示化合物(115)の合成)

トリメリット酸無水物 50.0 g に酢酸 300 mL と 2 - エチルヘキシルアミン 37.0 g を添加し、120 で 4 時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、水を 500 mL 添加して、得られた固体を濾過、水と酢酸で洗浄して合成中間体 AA を 68.0 g 得た(収率 86%)。

【0148】

【化 3 8】



(合成中間体 AA)

【0149】

合成中間体 AA 20.0 g にトルエン 40 mL、オキサリルクロリド 8.4 g と DMF を 5 滴添加した。この反応液を 45 で 2 時間攪拌した。サリチルアミド 9.0 g にアセトニトリル 50 mL と DBU 20.0 g を添加した溶液に、上記の反応液を氷冷下で滴下した。この反応液を 12 時間室温で攪拌し、水 5 mL と 35% 塩酸 20 mL を添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体 AB を 20.5 g 得た(収率 74%)。

【0150】

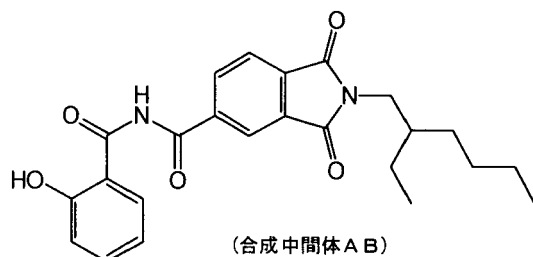
10

20

30

40

【化39】



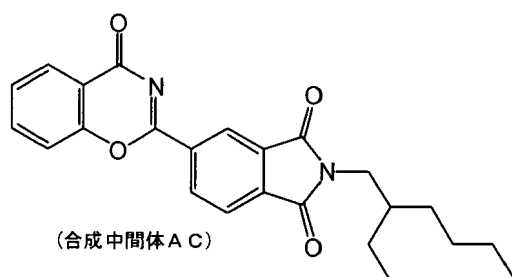
10

【0151】

合成中間体AB 16.0 g にアセトニトリル 80 mL と硫酸 3.7 g を添加し、90 で4時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン 32 mL を添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体ACを14.0 g 得た(収率91%)。

【0152】

【化40】



20

【0153】

ベンズアミジン塩酸塩 6.0 g にメタノール 150 mL と28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液 7.4 g を添加した。この溶液に合成中間体AC 14.0 g を添加し、60 で2時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、35%塩酸を0.9 mL 添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物(115)を16.8 g 得た(収率96%)。

30

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 0.89 - 0.97 (6H), 1.32 - 1.40 (8H), 1.88 - 1.92 (1H), 3.65 - 3.67 (2H), 7.07 - 7.11 (2H), 7.52 - 7.71 (4H), 8.04 - 8.05 (1H), 8.61 - 8.63 (2H), 8.73 - 8.75 (1H), 9.04 - 9.06 (1H), 9.13 (1H), 13.00 (1H) $\text{max} = 340 \text{ nm}$ (EtOAc)

【0154】

実施例26

40

(例示化合物(116)の合成)

実施例12に記載の例示化合物(75)と同様の合成法で、原料のベンズアミジン塩酸塩を塩酸4-アミノベンズアミドに変更して例示化合物(116)を合成した。

$^1\text{H NMR}$ (重DMSO): 3.93 (3H), 7.07 - 7.13 (2H), 7.58 - 7.63 (2H), 8.13 - 8.15 (2H), 8.20 - 8.24 (3H), 8.63 - 8.73 (5H), 12.88 (1H) $\text{max} = 346 \text{ nm}$ (EtOAc)

【0155】

実施例27

(例示化合物(117)の合成)

50

実施例 24 に記載の例示化合物 (113) と同様の合成法で、原料のサリチルアミドを 4 - メトキシサリチルアミドに変更し、4 - メトキシベンゾイルクロリドを 4 - クロロベンゾイルクロリドに変更して例示化合物 (117) を合成した。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: 3.91 (3H), 6.54 (1H), 6.61 - 6.64 (1H), 7.55 - 7.57 (2H), 7.69 - 7.73 (1H), 7.90 - 7.92 (1H), 8.51 - 8.59 (3H), 8.83 (1H), 8.92 (1H), 13.10 (1H) max = 345 nm (EtOAc)

【0156】

実施例 28

(例示化合物 (118) の合成)

実施例 27 に記載の例示化合物 (117) と同様の合成法で、原料の 4 - クロロベンゾイルクロリドを 3 - (トリフルオロメチル)ベンゾイルクロリドに変更して例示化合物 (118) を合成した。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: 3.92 (3H), 6.57 (1H), 6.64 - 6.67 (1H), 7.72 - 7.77 (2H), 7.91 - 7.95 (2H), 8.60 - 8.63 (1H), 8.80 - 8.93 (4H), 13.01 (1H) max = 346 nm (EtOAc)

【0157】

実施例 29

(例示化合物 (119) の合成)

実施例 19 に記載の例示化合物 (17) と同様の合成法で、原料の 4 - メトキシサリチルアミドを 3 - メトキシサリチルアミドに変更して例示化合物 (119) を合成した。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: 3.98 (3H), 6.98 - 6.70 (1H), 7.11 - 7.12 (1H), 7.57 - 7.72 (4H), 7.90 - 7.92 (1H), 8.27 - 8.29 (1H), 8.60 - 8.62 (2H), 8.88 - 8.90 (1H), 8.97 (1H), 13.55 (1H) max = 365 nm (EtOAc)

【0158】

実施例 30

(例示化合物 (120) の合成)

実施例 5 に記載の例示化合物 (5) と同様の合成法で、原料の 4 - メトキシサリチルアミドを 3 - ヒドロキシー 2 - ナフトアミドに変更して例示化合物 (120) を合成した。

$^1\text{H NMR (重DMSO)}$: 7.40 - 7.43 (1H), 7.46 (1H), 7.56 - 7.60 (1H), 7.64 (1H), 7.71 - 7.84 (4H), 8.16 - 8.18 (3H), 8.26 (1H), 8.69 - 8.71 (2H), 8.75 - 8.77 (2H), 9.45 (1H), 12.79 (1H) max = 398 nm (EtOAc)

【0159】

< pKa の測定法 >

例示化合物 (1) を吸光度が 1 となるようにアセトニトリルに溶解させ、この溶液に 70% 過塩素酸 (酢酸溶媒) を滴下し、pH を変化させていった。その際の溶液吸収スペクトルを測定し、max における吸光度から各 pH におけるトリアジンフリー体とプロトン付加体の比率を計算した。その値が等しくなる点より pKa の値を求めた。同様にして例示化合物 (2)、例示化合物 (3)、例示化合物 (4)、例示化合物 (5)、例示化合物 (10)、例示化合物 (17)、例示化合物 (18)、例示化合物 (19)、例示化合物 (29)、例示化合物 (32)、例示化合物 (63)、例示化合物 (64)、例示化合物 (65)、例示化合物 (75)、例示化合物 (80)、例示化合物 (81)、例示化合物 (90)、例示化合物 (93)、例示化合物 (96)、例示化合物 (107)、例示化合物 (113)、例示化合物 (114)、例示化合物 (115)、例示化合物 (116)、例示化合物 (117)、例示化合物 (118)、例示化合物 (119)、例示化合物 (

10

20

30

40

50

120)、並びに比較化合物A、比較化合物BについてpKaの値を求めた。吸収スペクトルは、島津製作所製分光光度計UV-3600(商品名)を用いて測定した。pHは、東亜電波工業製pHメーター計HM60G(商品名)を用いて測定した。

【0160】

<ポリマーフィルムの作成及び評価>

塩化メチレンにPMMA樹脂(商品名:ダイヤナールBR-80、三菱レイヨン製)を22質量%溶解し、バインダー溶液を調製した。次に、当該バインダー溶液に例示化合物(1)を0.2質量%溶解させ、塗布液を調製した。ガラスを基材とし、その上に上記塗布液を200μmのブレードにより塗布し、10分間100℃で乾燥させ、膜厚50μmの被膜を形成して、フィルムを作成した。同様に、例示化合物(2)、例示化合物(3)、例示化合物(4)、例示化合物(5)、例示化合物(10)、例示化合物(17)、例示化合物(18)、例示化合物(19)、例示化合物(29)、例示化合物(32)、例示化合物(63)、例示化合物(64)、例示化合物(65)、例示化合物(75)、例示化合物(80)、例示化合物(81)、例示化合物(90)、例示化合物(93)、例示化合物(96)、例示化合物(107)、例示化合物(113)、例示化合物(114)、例示化合物(115)、例示化合物(116)、例示化合物(117)、例示化合物(118)、例示化合物(119)、例示化合物(120)、並びに比較化合物A、比較化合物Bについてフィルムを作成した。作成したフィルムは島津製作所製分光光度計UV-3600(商品名)を用いて吸光度を測定した。このフィルムに対して、メタルハライドランプ(商品名:アイスーパーUVテスター、岩崎電気製)で照度90mW/cm²、温度63℃、湿度50%の条件で光照射し、400時間照射後の各化合物の残存量をそれぞれ測定した。残存量は次式に従い計算した。

残存量(%) = 100 × (100 - 照射後の透過率) / (100 - 照射前の透過率)

なお、透過率はそれぞれの化合物の極大吸収波長で測定した値である。結果を表1に示す。

【0161】

10

20

【表 1】

表 1

試料No.	化合物	残存量(%)	pKa	
1	例示化合物(1)	99	-5.0	本発明
2	例示化合物(2)	99	-5.4	本発明
3	例示化合物(3)	97	-5.3	本発明
4	例示化合物(4)	93	-5.0	本発明
5	例示化合物(5)	95	-5.0	本発明
6	例示化合物(27)	99	-5.0	本発明
7	例示化合物(29)	99	-5.0	本発明
8	例示化合物(32)	99	-5.0	本発明
9	例示化合物(63)	99	-5.5	本発明
10	例示化合物(64)	99	-5.6	本発明
11	例示化合物(65)	99	-5.4	本発明
12	例示化合物(75)	99	-5.8	本発明
13	例示化合物(80)	98	-5.1	本発明
14	例示化合物(81)	98	-5.3	本発明
15	例示化合物(90)	98	-5.7	本発明
16	例示化合物(93)	97	-5.8	本発明
17	例示化合物(96)	97	-5.7	本発明
18	例示化合物(107)	95	-5.5	本発明
19	例示化合物(17)	91	-5.4	本発明
20	例示化合物(10)	99	-5.0	本発明
21	例示化合物(18)	99	-5.3	本発明
22	例示化合物(19)	99	-5.7	本発明
23	例示化合物(113)	94	-5.1	本発明
24	例示化合物(114)	91	-5.0	本発明
25	例示化合物(115)	93	-5.2	本発明
26	例示化合物(116)	99	-5.6	本発明
27	例示化合物(117)	99	-5.5	本発明
28	例示化合物(118)	99	-5.7	本発明
29	例示化合物(119)	97	-5.4	本発明
30	例示化合物(120)	96	-5.1	本発明
31	比較化合物A	63	-4.9	比較例
32	比較化合物B	21	-4.4	比較例

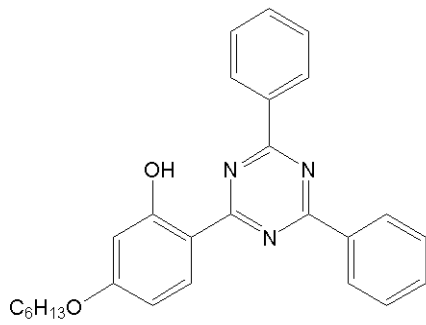
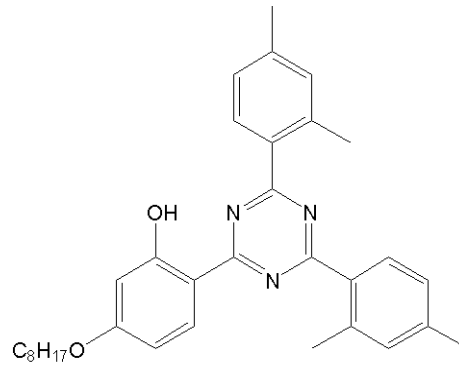
10

20

30

【 0 1 6 2 】

【化 4 1】

TINUVIN 1577 FF
(比較化合物A)SYASORB UV-1164
(比較化合物B)

10

【 0 1 6 3 】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の化合物は、比較化合物（UV - A 領域に吸収を有する既存の紫外線吸収剤）と比較して、フィルム中の残存率が高く、光照射によって分解しにくいことがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 古川 和史

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士フイルム株式会社内

審査官 瀬下 浩一

- (56)参考文献 特表平11-503112(JP,A)
国際公開第02/028854(WO,A1)
特表平08-501291(JP,A)
特開平02-084555(JP,A)
特開2007-298648(JP,A)
特開2007-297469(JP,A)
特表2007-508275(JP,A)
米国特許第03249608(US,A)
スイス国特許発明第00481954(CH,A5)
特開2007-002195(JP,A)
特開平03-091574(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0274933(US,A1)
特表2002-506836(JP,A)
特開平11-116558(JP,A)
米国特許第03113941(US,A)
米国特許第04826978(US,A)
Chemische Berichte, 1965年, Vol.98, No.5, pp.1385-1390
The IP.com Journal, 2008年, Vol.8, No.11B, 9(No.IPCOM000176126D)
Chemical Reviews, 1991年, Vol.91, No.1, pp.165-195

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 251/16
C08K 5/3492
C08L 101/00
C09K 3/00
CAplus/REGISTRY(STN)