

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

訂正版

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年11月12日(12.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号

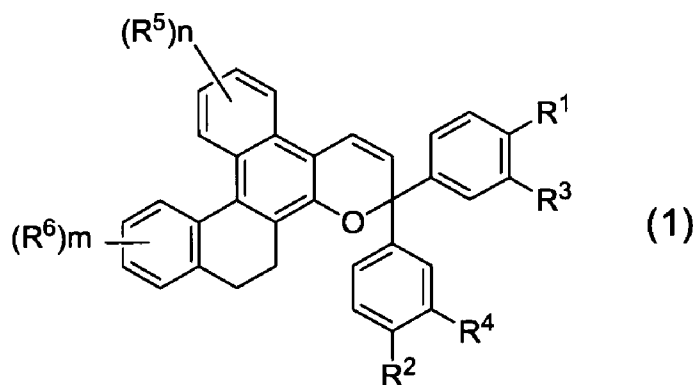
WO 2009/136668 A9

- (51) 国際特許分類:
C07D 311/78 (2006.01) C08K 5/1545 (2006.01)
C07D 407/04 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/059025
- (22) 国際出願日: 2009年5月8日(08.05.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-123510 2008年5月9日(09.05.2008) JP
特願 2008-141128 2008年5月29日(29.05.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ(TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 葛西 宗江(KASAI, Soko) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 和泉 忍(IZUMI, Shinobu) [JP/JP]; 〒7450053
- (74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,

[続葉有]

(54) Title: CHROMENE COMPOUND

(54) 発明の名称: クロメン化合物



(57) Abstract: Disclosed is a chromene compound represented by formula (1), which is hardly deteriorated when irradiated with light. In the formula, R¹ and R² are independently selected from alkyl groups having 1-9 carbon atoms and the like, provided that neither R¹ nor R² is an alkoxy group having 1-6 carbon atoms; R³ and R⁴ are independently selected from a hydrogen atom, alkyl groups having 1-9 carbon atoms and the like; or alternatively, R¹ and R³, or R² and R⁴ may combine together to form an alkylene group or an alkylenedioxy group; R⁵ and R⁶ are independently selected from a hydroxy group, alkyl groups having 1-9 carbon atoms and the like; and m and n independently represent an integer of 0-4.

(57) 要約: 本発明のクロメン化合物は、光照射しても劣化が少なく、下記式(1)で表される。式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数1~9のアルキル基等から選ばれ、ただしR¹およびR²がいずれも炭素数1~6のアルコキシ基であることはなく、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~9のアルキル基等から選ばれ、また、R¹とR³は一緒になって、あるいは、R²とR⁴は一緒になって、アルキレン基またはアルキレンジオキシ基を形成していてもよく、R⁵およびR⁶は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数1~9のアルキル基等から選ばれ、mおよびnは、それぞれ独立に、0から4の整数である。

WO 2009/136668 A9



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(48) この訂正版の公開日: 2010年10月7日

(15) 訂正情報:
2010年10月7日の更新情報 (Notice) を参照

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

クロメン化合物

5 技術分野

本発明は、新規なクロメン化合物およびその用途に関する。

背景技術

10 フォトクロミズムとは、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る可逆作用のことである。この性質を有する化合物はフォトクロミック化合物と呼ばれ、フォトクロミックプラスチックレンズの材料として使用されている。

このような用途に使用されるフォトクロミック化合物においては、(I) 紫外線を照射する前の可視光領域での着色度（以下、初期着色という。）が低いこと、(I I) 紫外線を照射した時の着色度（以下、発色濃度と言う。）が高いこと、(I I I) 紫外線を照射し始めてから発色濃度が飽和に達するまでの速度が速い（以下、発色感度が高いともいう。）こと、(I V) 紫外線の照射を止めてから元の状態に戻るまでの速度（以下、退色速度という。）が速いこと、(V) この可逆作用の繰
20 り返し耐久性がよいこと、及び (V I) 使用されるホスト材料への分散性が高くなるように硬化してホスト材料となるモノマー組成物に高濃度に溶解することといった特性が求められる。

上記の要求を満たすため、従来から様々なフォトクロミック化合物が合成されてきた。特にクロメン化合物は、耐久性や紫外線に対する感度が高いため、これ
25 までに多く研究がなされてきた。

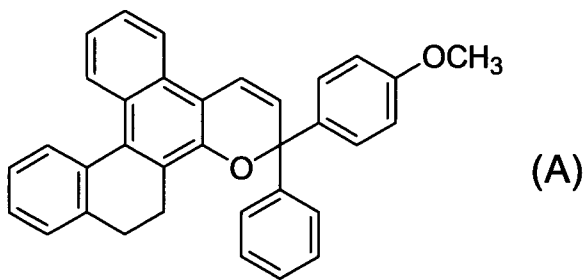
上記のフォトクロミック化合物をフォトクロミックプラスチックレンズに使用するには、以下の製造方法が知られている。フォトクロミック化合物を均一に分散してなるポリマーフィルム（高分子膜）をレンズ中にサンドウィッチすること

によりフォトクロミックプラスチックレンズとする方法、フォトクロミック化合物を重合性単量体中に分散させた後、所定の手法で重合することによりフォトクロミックプラスチックレンズとする方法、フォトクロミック化合物を例えばシリコーンオイル中に溶解し、150～200℃で10～60分かけてレンズ表面に
5 含浸させ、さらにその表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックプラスチックレンズとする方法、上記ポリマーフィルム（高分子膜）をレンズ表面に積層し、その表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックプラスチックレンズとする方法あるいはフォトクロミック化合物、および重合性単量体を含有するフォトクロミック硬化性組成物からなるコーティング剤（以下、単に「フォトクロミック化合物を含有するコーティング剤」とする場合もある）をレンズ基材の表面に塗布し、塗膜を硬化させ、フォトクロミックプラスチックレンズとする方法。

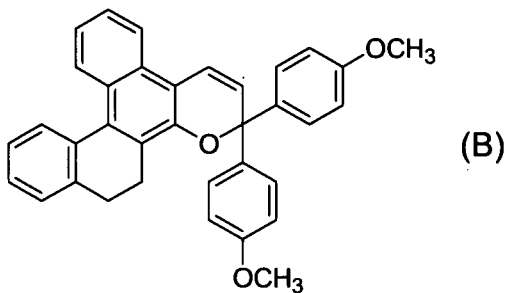
上記のようなフォトクロミックプラスチックレンズの作製方法のうち、フォトクロミック化合物を含有するコーティング剤をレンズ基材の表面に塗布し、光重合等により塗膜を硬化させる方法は、レンズ基材の特性を活かし、なおかつ良好なフォトクロミック特性が得られるという点で優れている。

ところが、本発明者らが、種々のフォトクロミック化合物を含有するコーティング剤を調整し、光重合によって塗膜を硬化させたところ、ある種のフォトクロミック化合物を含有するコーティング剤では、初期着色が少なかったにもかかわらず、フォトクロミック化合物が光重合中に光劣化し、塗膜が黄色く着色する場
20 合があり、さらに、その後、フォトクロミック特性が低下することが判明した。中でも、黄色に発色するクロメン化合物（以下、黄色化合物とする場合もある）は、色調を調整したり、種々の用途で使用されているが、以下のような問題があった。

例えば、下記式（A）で示されるクロメン化合物（国際公開WO06/045
25 495号パンフレット参照）を含有するコーティング剤を塗布した塗膜は、初期着色は少ないものの、光重合後、黄色く着色し、さらに耐久性も低下することが分かった。



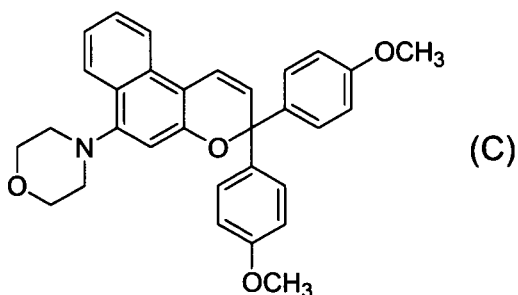
さらに、下記式 (B) で示されるクロメン化合物 (国際公開WO 03/082849号パンフレット参照) を含有するコーティング剤を塗布した塗膜は、初期着色は少なく、光重合後も黄色く着色しない点で優れているものの、発色濃度が低く、退色速度が速すぎるという欠点があった。さらに発色色調がオレンジであり、黄色化合物として利用するには吸収波長の短波長化も望まれた。



10

また、下記式 (C) で示されるクロメン化合物を含有するコーティング剤を塗布した塗膜は、発色濃度が高く、適度な退色速度を示すものの、初期着色が大きい。このクロメン化合物を用いてフォトクロミックプラスチックレンズを作製すると、紫外線を照射する前の状態の透過率が低くなるという欠点があった。

15



発明の開示

本発明の目的は、重合性単量体に高度に分散させることが可能で、それを含有する硬化性組成物が紫外線などのエネルギー線の照射によって硬化されても、黄色く着色することなく、しかも、初期着色が少なく且つ高い発色濃度および実用的な退色速度を示す良好なフォトクロミック特性を発揮する硬化体を形成することができるクロメン化合物を提供することにある。

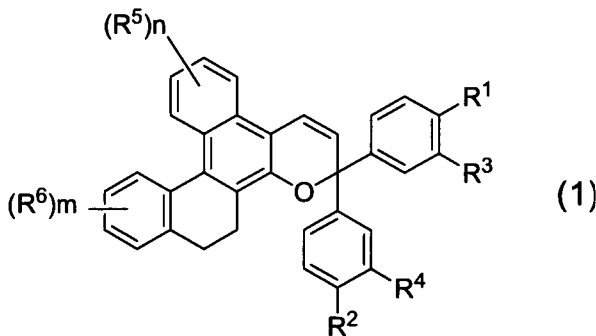
本発明の他の目的は、本発明の上記クロメン化合物と他のクロメン化合物とを組合せて、本発明のクロメン化合物単独では発色できない色調を発色可能としたクロメン組成物を提供することにある。

10 本発明のさらに他の目的は、本発明のクロメン化合物または上記クロメン組成物を含有するフォトクロミック硬化性組成物またはフォトクロミック光学部品を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、下記式(1)

15



式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のパーフルオロアルコキシ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数7～11のアラルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、または炭素数1～6のアルコキシ基であり、但し R^1 と R^2 がいずれも炭素数1～6のアルコキシ基であることは

ないものとする；

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～9 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 7～11 のアラルキル基、炭素数 7～11 のアラルコキシ基、炭素数 5 6～10 のアリール基、または炭素数 6～10 のアリールオキシ基であり；

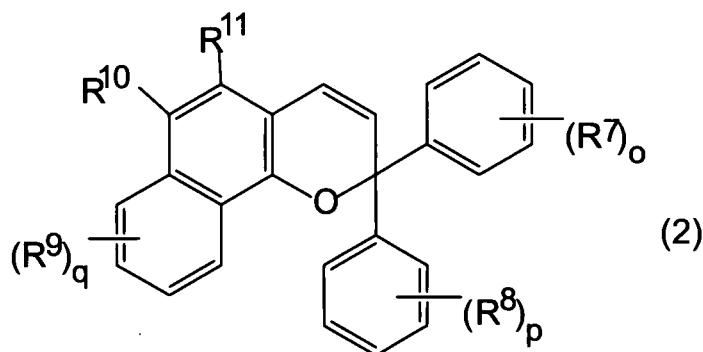
また、 R^1 と R^3 は一緒になってあるいは R^2 と R^4 は一緒になって、アルキレン基またはアルキレンジオキシ基を形成していてもよく；

R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1～9 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 7 10 7～11 のアラルキル基、炭素数 7～11 のアラルコキシ基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 6～10 のアリールオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のハロゲノアルキル基、または炭素数 1～6 のハロゲノアルコキシ基、であり、

m および n は、それぞれ独立に、0 から 4 の整数である、
15 示されるクロメン化合物により達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 2 に、前記式 (1) で示されるクロメン化合物およびサーモクロミズムによる吸光度が 0.1 以下であり且つ紫外光吸収スペクトルの吸収端の位置が 380 nm から 430 nm であるクロメン化合物を含有するクロメン組成物により達成される。

20 上記サーモクロミズムによる吸光度が 0.1 以下であり且つ紫外光吸収スペクトルの吸収端の位置が 380 nm から 430 nm であるクロメン化合物が、下記式 (2) で示されるクロメン化合物であるクロメン組成物であるのが好ましい。



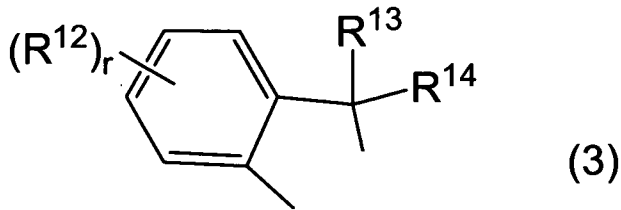
式中、 R^7 および R^8 は、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、または
5 ハロゲン原子であり、 o 及び p は、それぞれ、0～2の整数であり、 o 及び p が1～2の整数であるとき、 R^7 と R^8 、2つの R^7 および2つの R^8 は、同一の基であつてもよく、互いに異なる基であつてもよい；

R^9 は炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、またはハロゲン原子であり、
10 q は0～2の整数である；

また、 q が2の場合、両置換基は一緒になって炭素数が1～8のアルキレンジオキシ基を形成してもよい；

15 R^{10} および R^{11} は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～7のアシルオキシ基（炭素数はカルボニル炭素を含む数である。以下、アシルオキシ基の炭素数はカルボニル炭素を含むものとする。）、炭素数2～7のアルコキシカルボニル
20 基（炭素数はカルボニル炭素を含む数である。以下、アルコキシカルボニル基はカルボニル炭素を含むものとする）、ホルミル基、カルボキシ基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、アミド基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基である；

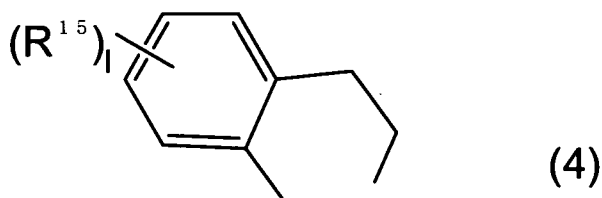
25 また R^{10} および R^{11} は一緒になって下記式(3)



式中、 R^{12} は炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数7～11のアラルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基であり、 r は0から3の整数である；

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基であり、さらに R^{13} および R^{14} が一緒になって環構造を形成していてもよい、

さらに R^{10} および R^{11} は一緒になって下記式(4)



式中、 R^{15} は炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数7～11のアラルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基であり、 r は0から3の整数である；

キシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基であり、1は0から3の整数である、

5 示す基を形成していてもよい。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、上記クロメン化合物またはクロメン組成物と、重合性単量体とを含有するフォトクロミック硬化性組成物により達成される。

10 前記クロメン化合物またはクロメン組成物の含有量は重合性単量体100質量部に対して0.001から10質量部であるのが好ましい。また上記フォトクロミック硬化性組成物は光重合開始剤および/または熱重合開始剤を含有するのが好ましい。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、高分子材料および

15 それに分散された上記クロメン化合物またはクロメン組成物を含有するフォトクロミック材料により達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第5に、前記クロメン化合物またはクロメン組成物が内部に分散した高分子成型体からなるフォトクロミック光学物品により達成される。

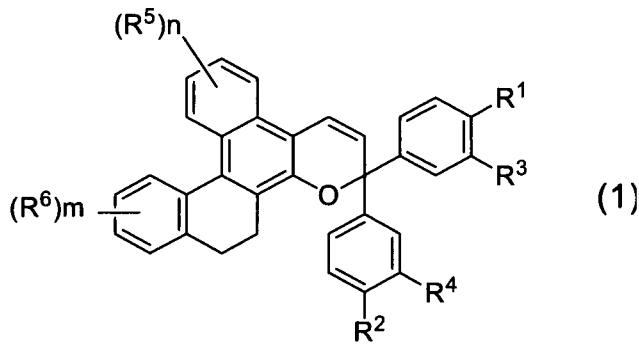
20 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第6に、前記クロメン化合物またはクロメン組成物が分散した高分子膜で被覆された光学基材からなる光学物品により達成される。

前記高分子膜は上記フォトクロミック硬化性組成物を光ラジカル重合により硬化された膜であるのが好ましい。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明のクロメン化合物は、下記式(1)で示される。



(基 R^1 および R^2)

前記式 (1) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1~9 のアルキル基、炭素数 3~12 のシクロアルキル基、炭素数 1~6 のパーフルオロアルコキシ基、炭素数 7~11 のアラルキル基、炭素数 7~11 のアラルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基、炭素数 6~10 のアリールオキシ基、または炭素数 1~6 のアルコキシ基であり、但し R^1 と R^2 がいずれも炭素数 1~6 のアルコキシ基であることはないものとする；

炭素数 1~9 のアルキル基を例示すると、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等を挙げることができる。

炭素数 3~12 のシクロアルキル基を例示すると、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

炭素数 1~6 のパーフルオロアルコキシ基を例示すると、トリフルオロメトキシ基、パーフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

炭素数 7~11 のアラルキル基を例示すると、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

炭素数 7~11 のアラルコキシ基を例示すると、ベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基等をあげることができる。

炭素数6～10のアリール基を例示すると、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。また、該アリール基の1もしくは2以上の水素原子が、上述と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アラルコキシ基、および後述するアリールオキシ基またはアルコキシ基等で置換された置換アリール基も
5 好適に用いることができる。

炭素数6～10のアリールオキシ基を例示すると、フェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げることができる。

炭素数1～6のアルコキシ基を例示すると、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*ter*
10 *t*-ブトキシ基等を挙げることができる。 R^1 および R^2 は、上記のようなアルコキシ基でありうるが、その場合、必ず一方の基は、アルコキシ基以外の基でなくてはならない。 R^1 および R^2 の両者がアルコキシ基となる場合には、重合性単量体およびクロメン化合物を含むフォトクロミック組成物を光重合により硬化させた際、得られる硬化体の発色濃度が低く、退色速度が速すぎるため好ましく
15 ない。

本発明において、クロメン化合物が高光重合耐性およびその後の高フォトクロミック耐久性を得るためには、基 R^1 および R^2 が電子供与性基であることが好ましい。電子供与性基としてはハメット則に準じた置換基が好ましく、例えばアルコキシ基、アラルコキシ基、シクロアルキル基、アルキル基、パーフルオロ
20 アルコキシ基が好ましい。特に、工業的な入手のしやすさの観点からアルキル基、アルコキシ基が好ましく、具体的に好適な置換基を例示すると、メチル基、エチル基、メトキシ基を挙げることができる。 R^1 と R^2 の好ましい組合せは、アルキル基とアルコキシ基またはアルキル基とアルキル基の組合せである。

(基 R^3 および R^4)

25 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数7～11のアラルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数6～10のアリールオキシ基である。

ここで、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基、およびアリールオキシ基の具体例としては、上記の R^1 および R^2 についての具体例と同様の基を好適な例として挙げられる。

本発明において、特に優れた効果を発揮するクロメン化合物は、 R^3 が水素原子、またはアルキル基であるかまたは R^4 が水素原子または R^2 と一緒に下
5 記するアルキレンジオキシ基であるものが好ましい。

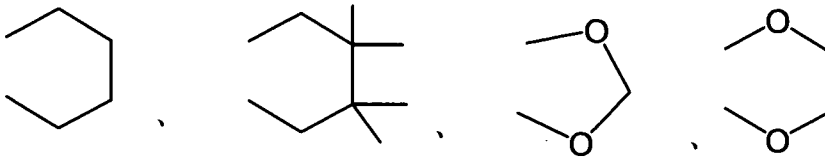
(R^1 と R^3 、あるいは R^2 と R^4 と一緒に形成する基)

また、 R^1 と R^3 あるいは R^2 と R^4 は、一緒にアルキレン基またはアルキ
10 レンジオキシ基を形成してもよい。つまり、 R^1 と R^3 あるいは R^2 と R^4 は、一緒に
なって R^1 と R^3 あるいは R^2 と R^4 が結合しているベンゼン環の炭素原子を含
めて、環を形成することもできる。中でも、特に優れた効果を発揮するクロメン
化合物は、 R^2 と R^4 と一緒にアルキレン基またはアルキレンジオキシ基
であるものである。

アルキレン基としては、炭素数が1~8のアルキレン基が好ましい。つまり、
15 R^1 と R^3 あるいは R^2 と R^4 とが結合する炭素原子を含めて形成される環の炭
素数が3~10であるものが好ましい。さらに該環にはベンゼン、ナフタレンな
どの芳香族炭化水素環が縮環していてもよい。また、該環は炭素数1~5のアル
キル基やアルコキシ基を置換基として有していてもよい。

アルキレンジオキシ基としては、炭素数が1~8のアルキレンジオキシ基が好
20 ましい。つまり、 R^1 と R^3 あるいは R^2 と R^4 とが結合する炭素原子を含めて
形成される環の炭素数が3~10であるものが好ましい。さらに該環にはベンゼ
ン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素環が縮環していてもよい。また、該環は炭
素数1~5のアルキル基やアルコキシ基を置換基として有していてもよい。

特に好適なアルキレン基、またはアルキレンジオキシ基としては、例えば下記
25 のような環が挙げられる。



本発明において、基 R^1 と R^3 あるいは基 R^2 と R^4 が一緒になって環を形成するときには、クロメン化合物が高光重合耐性およびその後の高フォトクロミック耐性であるために、該環は電子供与性基であることが好ましい。電子供与性基としてハメット則に準じた置換基が好ましく、例えばアルキレンジオキシ基が特に好ましい。中でも工業的な入手のしやすさの観点からメチレンジオキシ基が特に好ましい。

(基 R^5 および R^6)

前記式(1)において、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数1~9のアルキル基、炭素数3~12のシクロアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数7~11のアラルキル基、炭素数7~11のアラルコキシ基、炭素数6~10のアリール基、炭素数6~10のアリールオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数1~6のハロゲノアルキル基、または炭素数1~6のハロゲノアルコキシ基である。

ここで、これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基の具体例としては、前述の R^1 ~ R^4 についての具体例と同様な基を好適な例として挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を挙げることができる。

ハロゲノアルキル基としては、例えば上述のアルキル基の1または2以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子あるいは臭素原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、またはトリブロモメチル基が挙げられる。これらの中でもフッ素原子で置換されたものが好適である。ハロゲノアルキル基として好適な具体例

としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。

ハロゲノアルコキシ基としては、上述のアルコキシ基の1または2以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子あるいは臭素原子で置換されたものが挙げられる。

- 5 具体的には、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、ブロモメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、ジクロロメトキシ基、ジブロモメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、またはトリブロモメトキシ基が挙げられる。これらの中でもフッ素原子で置換されたものが好適である。ハロゲノアルコキシ基として特に好適なものとしては、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、
- 10 トリフルオロメトキシ基等を挙げることができる。

(nおよびm)

- 前記式(1)において、nはR⁵の置換基の数を表し、nは0から4の整数である。また、mはR⁶の置換基の数を表し、mは0から4の整数である。中でも、得られるクロメン化合物の製造が容易でかつ優れたフォトクロミック特性を示す
- 15 ものとして、nは0から1の整数であることが好ましく、mは0から1の整数であることが好ましい。

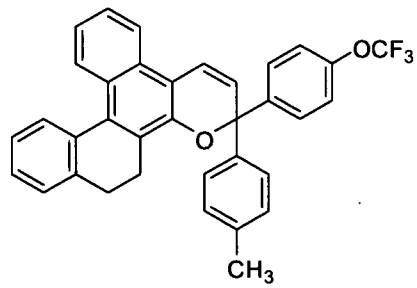
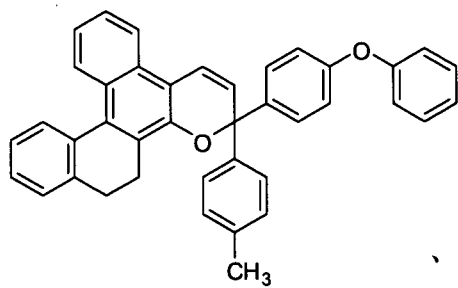
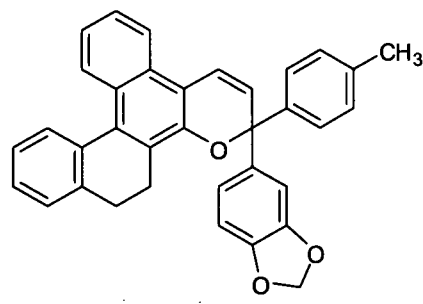
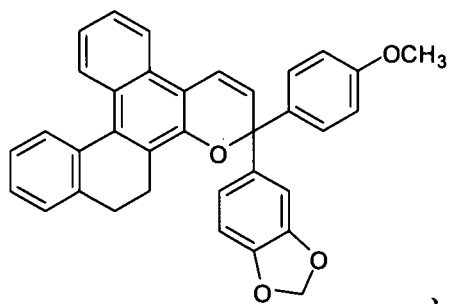
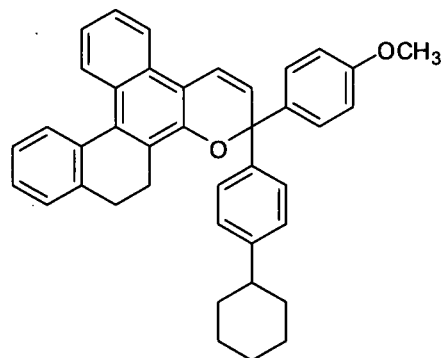
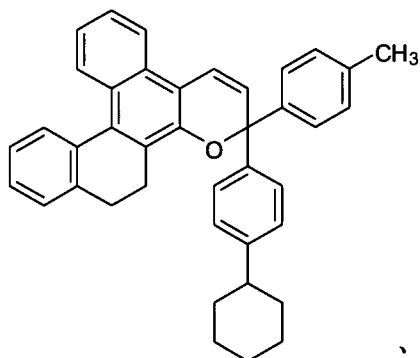
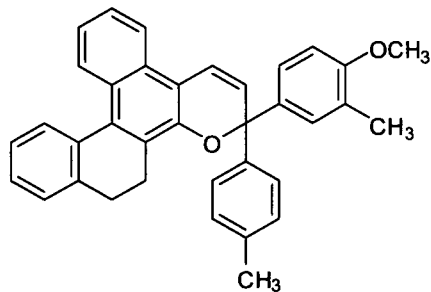
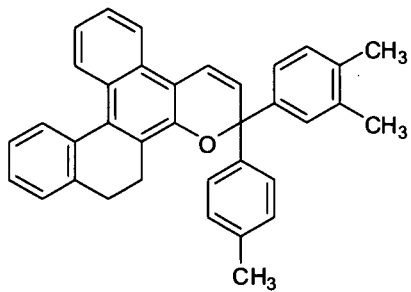
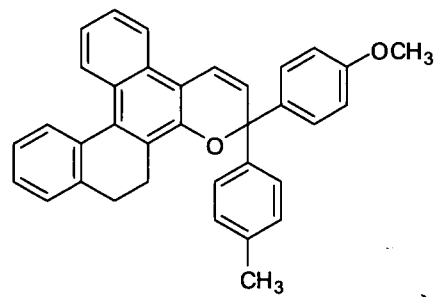
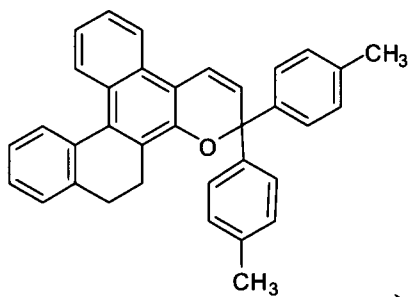
(好適なクロメン化合物)

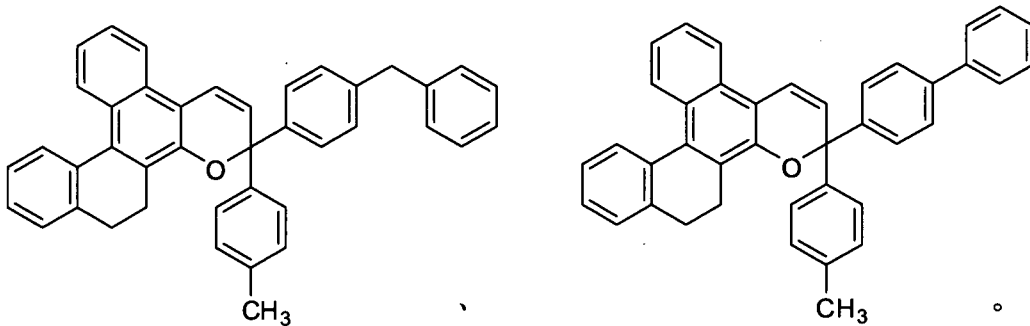
本発明において特に好適なクロメン化合物を具体的に例示すれば、次のような化合物を挙げることができる。

- 20 <1> 2,2-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,1,4-ジヒドロナフト[1,2-h]-ベンゾ[f]-クロメン。
- <2> 2-(4-メチルフェニル), 2-(4-メトキシフェニル)-1,3,1,4-ジヒドロナフト[1,2-h]-ベンゾ[f]-クロメン。
- <3> 2-(3,4-ジメチルフェニル), 2-(4-メチルフェニル)-1,3,1,4-ジヒドロナフト[1,2-h]-ベンゾ[f]-クロメン。
- 25 <4> 2-(4-メチルフェニル), 2-(3-メチル-4-メトキシフェニル)-1,3,1,4-ジヒドロナフト[1,2-h]-ベンゾ[f]-クロメン。
- <5> 2-(4-シクロヘキシルフェニル), 2-(4-メチルフェニル)-1

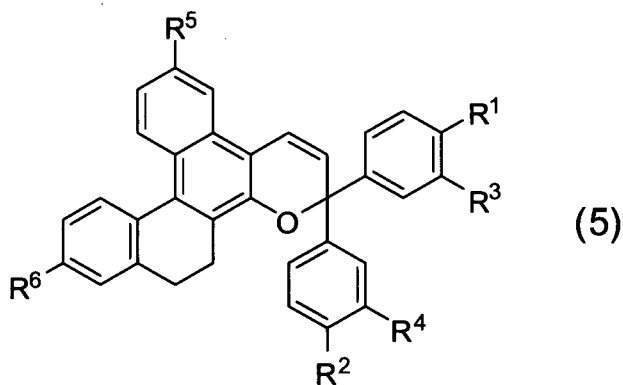
- 3, 14-ジヒドロナフト [1, 2-h] -ベンゾ [f] -クロメン。
- <6> 2-(4-シクロヘキシルフェニル), 2-(4-メトキシフェニル) -
13, 14-ジヒドロナフト [1, 2-h] -ベンゾ [f] -クロメン。
- <7> 2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル), 2-(4-メトキシフェニル) -
5 13, 14-ジヒドロナフト [1, 2-h] -ベンゾ [f] -クロメン。
- <8> 2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル), 2-(4-メチルフェニル) -
13, 14-ジヒドロナフト [1, 2-h] -ベンゾ [f] -クロメン。
- <9> 2-(4-メチルフェニル), 2-(4-トリフルオロメトキシフェニル) -
13, 14-ジヒドロナフト [1, 2-h] -ベンゾ [f] -クロメン。
- 10 <10> 2-(4-ピフェニル), 2-(4-メチルフェニル) -13, 14-
ジヒドロナフト [1, 2-h] -ベンゾ [f] -クロメン。
- <11> 2-(3, 4-ジメチルフェニル), 2-(4-メチルフェニル) -6
-メトキシ-13, 14-ジヒドロナフト [1, 2-h] -ベンゾ [f] -クロ
メン。
- 15 <12> 2-(3, 4-ジメトキシフェニル), 2-(4-メチルフェニル) -
6-メトキシ-13, 14-ジヒドロナフト [1, 2-h] -ベンゾ [f] -ク
ロメン。

上記クロメン化合物を含め、その他、好ましいクロメン化合物の構造式を以下に示す。

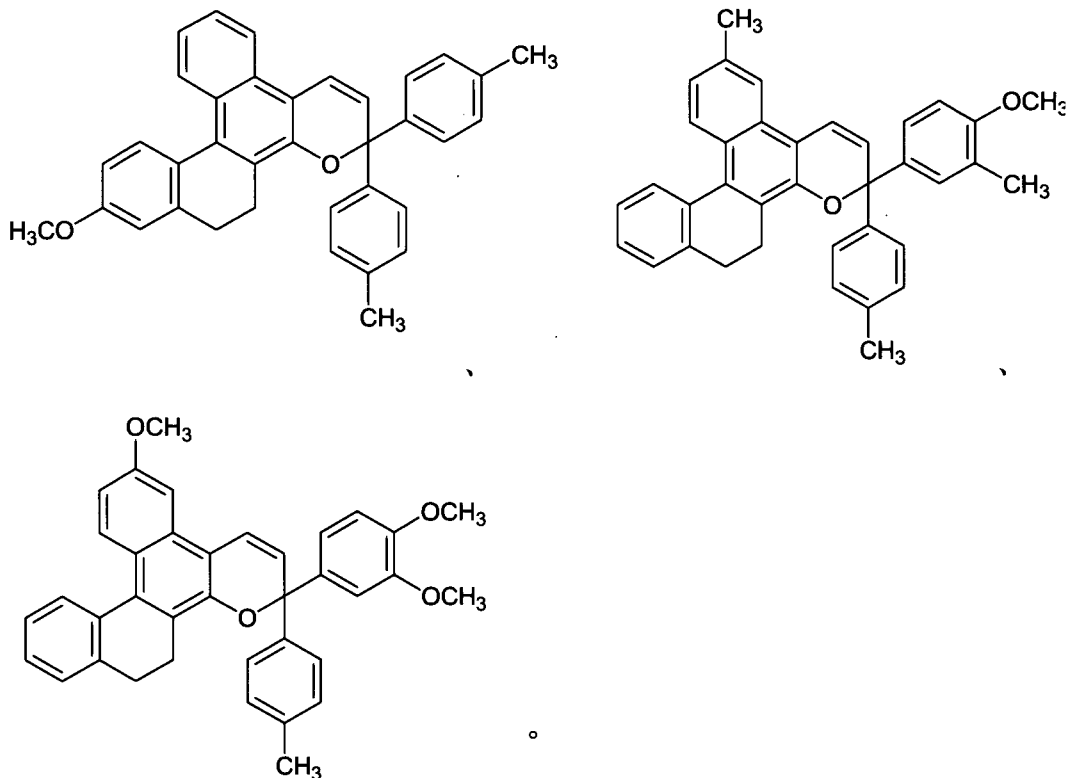




また、本発明のクロメン化合物は、基 R^5 および基 R^6 が存在することにより、
 5 比較的高い発色濃度を有する。中でも、基 R^5 および基 R^6 の少なくとも一つの基
 が存在することが好ましい。このうち、下記式(5)で示されるクロメン化合物
 が特に好ましい。



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 は、前記式(1)におけるものと
 10 同義である。上記式(5)の中でも、特に、 R^5 および R^6 は、電子供与基である
 ことが好ましく、より具体的には、上記基 R^1 において説明したアルコキシ基ま
 たはアルキル基であることが好ましい。また、上記式(5)において、 R^5 およ
 び R^6 のいずれか一方は水素原子であってもよい(上記式(1)において、 n 、
 および m のいずれか一方が0である場合に相当する)。上記式(5)で示される好
 15 適なクロメン化合物の具体例を下記する。



(クロメン化合物の同定)

5 本発明のクロメン化合物は、常温常圧で無色あるいは淡黄色の固体または粘稠な液体として存在し、次の(イ)～(ハ)のような手段で確認できる。

(イ) プロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) を測定することにより、 δ 5.0～9.0 ppm付近にアロマティックなプロトン及びアルケンのプロトンに基づくピーク、 δ 0.5～4.0 ppm付近にアルキル基及びアルキレン基のプロトンに基づくピークが現れる。また、それぞれのスペクトル強度を相対的に比較することにより、それぞれの結合基のプロトンの個数を知ることができる。

10

(ロ) 元素分析によって相当する生成物の組成を決定することができる。

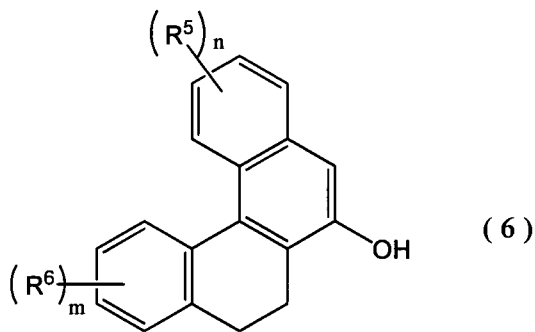
(ハ) ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル ($^{13}\text{C-NMR}$) を測定することにより、 δ 110～160 ppm付近に芳香族炭化水素基の炭素に基づくピーク、 δ 80～140 ppm付近にアルケン及びアルキンの炭素に基づくピーク、 δ 10～80 ppm付近にアルキル基及びアルキレン基の炭素に基づくピークが現われる。

15

(クロメン化合物の製造方法)

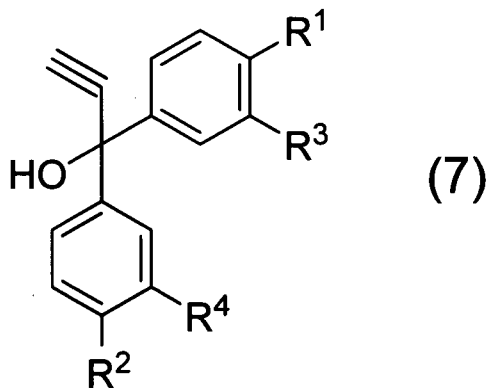
本発明の式(1)で示されるクロメン化合物の製造方法は特に限定されず、いかなる合成法によって得てもよい。好適に採用される代表的な方法を以下に説明する。

5 下記式(6)



式中、 R^5 、 R^6 、 m および n は前記式(1)におけると同義である

10 示されるナフトール誘導体と、下記式(7)

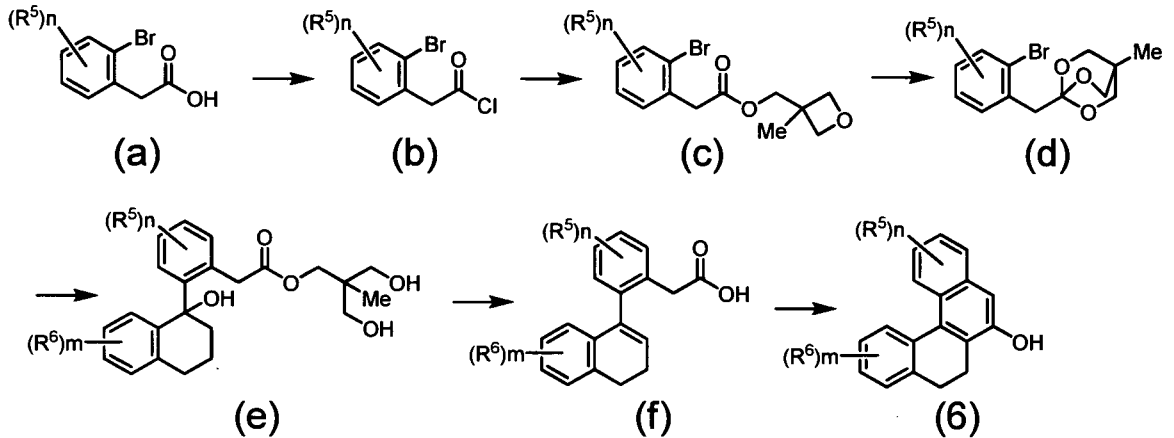


式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記式(1)におけると同義である
 15 示されるプロパルギルアルコール誘導体を酸触媒存在下で反応させることにより、前記式(1)のクロメン化合物を製造することができる。

なお、前記式(6)で示されるナフトール誘導体は、Tetrahedron Lett. 24 (50), 5571-5574, 1983, Bioorg.

Med. Chem. Lett. 12 (11), 1457-1461, 2002, Tetrahedron 53 (48), 16575-16596, 1997 等の論文に記載の反応方法に基づいて合成することができる。具体的な反応式を下記に示す。

5



上記反応の具体的な条件の例を説明する。原料であるブロモフェニル酢酸誘導体 (a) を定法により酸クロライド (b) へと導いたのち、例えば、ジクロロメタン中、ピリジン存在下にて3-メチル-3-オキセタンメタノールと反応させてエステル体 (c) を得る。エステル体 (c) に対しLewis酸を作用させてオルトエステル体 (d) へと導き、オルトエステル体 (d) のグリニヤ試薬を調整したのち、 α -テトラロンとの反応を行い、アルコール体 (e) を得る。これを塩酸などで処理し、アルカリ水溶液中にてエステルの加水分解を行い、カルボン酸 (f) を得る。続いて、例えば、トルエン溶媒中、ポリリン酸を作用させて環化することで、前記式 (6) で示されるナフトール誘導体を得ることができる。

また、前記式 (7) で示されるプロパルギルアルコール誘導体は、例えば、前記式 (7) に対応するケトン誘導体とリチウムアセチリド等の金属アセチレン化合物と反応させることにより合成できる。

前記式 (6) で示される化合物と前記式 (7) で示される化合物との酸触媒存在下での反応は次のようにして行われる。すなわち、これら2種の化合物の反応比率は、広い範囲から採用され、好ましくは1:10~10:1 (モル比) の範

20

囲から選択される。

また、酸触媒としては硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエン sulfonic 酸、酸性アルミナ等が好ましく用いられる。酸触媒は上記式(6)で示される化合物と上記式(7)で示される化合物(反応基質)の総和に対して、好ましくは0.

- 5 1~10質量部の範囲で用いられる。反応温度は、0~200℃が好ましく、溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

生成物の精製方法としては特に限定されない。例えば、シリカゲルカラム精製を行い、さらに再結晶により、生成物の精製を行こうことができる。

- 10 (クロメン化合物の特性)

本発明のクロメン化合物は、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の汎用の有機溶媒によく溶ける。このような溶媒に上記式(1)で示されるクロメン化合物を溶かしたとき、溶液はほぼ無色透明であり、太陽光あるいは紫外線を照射すると速やかに発色し、光を遮断すると可逆的に速やかに元の無色にもど
15 る良好なフォトクロミック作用を呈する。本発明のクロメン化合物は、黄色化合物でありながら、初期の着色が非常に少なく透明であるため、本発明のクロメン化合物と異なる他のフォトクロミック化合物(クロメン化合物)と混合して色調を調整し易く、調整したフォトクロミック組成物においても、初期着色を非常に少なくすることができる。

- 20 本発明のもう一つは、初期着色の少ないフォトクロミック組成物を与えることである。本発明フォトクロミック化合物は黄色から橙色なので、その他の色調を発色させるためには他のフォトクロミック化合物と組み合わせる必要がある。組み合わせるフォトクロミック化合物は公知の化合物がなんら制限なく組み合わせることができる。例えばフルギド、フルギミド、スピロオキサジン、クロメン等
25 が挙げられる。中でも耐光重合性とフォトクロミック耐久性を勘案するとスピロオキサジン、クロメン化合物が好ましい。さらに初期着色を少なくできる点を考慮するとクロメン化合物が最も好ましい。

すなわち、もうひとつの本発明は、本発明のクロメン化合物を含有しさらに他

の初期着色の少ないクロメン化合物を組み合わせることにより、高透明性を与えるフォトクロミック組成物（以下、クロメン組成物ということがある）を与えることにある。

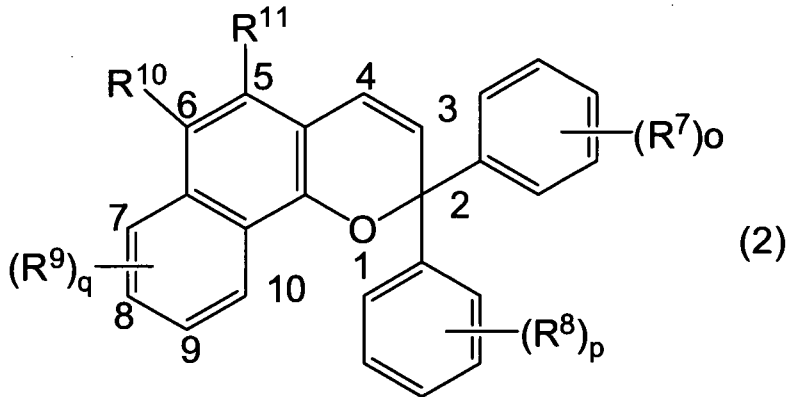
- ここで初期着色とは、クロメン化合物の二つの特性が関係している。一つ目は
- 5 サーモクロミズムによる初期着色であり、室温におけるクロメン化合物の紫外線未照射状態の吸光度のことである。例えば本組成物をメガネレンズのような光学材料に応用した場合においては、この値が低いほど、室温において高い透明性を与えることになる。二つ目は、クロメン化合物の紫外線吸収スペクトルが可視域にかか
- 10 部分（吸収端）が可視光域にかかるにつれて、紫外線未照射状態で、黄色味を帯びるようになる。プラスチックレンズでは、黄色味の強いレンズは好まれないため、黄色味の少ないフォトクロレンズを与えるためには、クロメン化合物の紫外線吸収スペクトルの吸収端は、可視光域深くまで達していないものが好ましい。

（組み合わせる他のクロメン化合物）

- 15 組み合わせる他のクロメン化合物としては、サーモクロミズムによる吸光度が0.1以下であり、且つ紫外線吸収スペクトルの吸収端が380～430 nmであるものが、透明性を与えるため好ましい。なお、このサーモクロミズムによる吸光度、及び紫外線吸収スペクトルの吸収端は、下記の実施例で記載した方法により測定した値である。
- 20 中でも、グレーあるいはブラウンの色調に発色し、優れたフォトクロミック特性を発揮するためには、下記式（2）で表される他のクロメン化合物と組み合わせることが好ましい。さらにはサーモクロミズムによる吸光度が0.03以下であり且つ、吸収端が380～410 nmまでのものが高透明性を与えるうえで特に好ましい。
- 25 さらに、本発明のクロメン化合物は、後述の高分子固体マトリックス中で退色半減期が25秒以上120秒以下とすることができるため、他のクロメン化合物と混合した場合の退色時の均一な色調を考慮すると、組み合わせる他のクロメン化合物としても、同高分子固体マトリックス中で退色半減期が25秒以上120

秒以下となるものが好ましい。

これらの好適な他のクロメン化合物を具体的に挙げると、下記式(2)のクロメン化合物をあげることができる。



5

(基 R^7 および R^8)

前記式(2)において、 R^7 および R^8 は、炭素数1~9のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~10のアリール基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、またはハロゲン原子であり、 o 及び p は、それぞれ、0~2の整数であり、 o 及び p が1~2の整数であるとき、 R^7 と R^8 、2つの R^7 および2つの R^8 は、同一の基であってもよく、互いに異なる基であってもよい。

ここで炭素数1~9のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等を好ましく挙げる

ことができる。

炭素数1~6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等を好ましく挙げる

ことができる。

炭素数6~10のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等を挙げる

ことができる。また、該アリール基は、置換基を有していてもよく、この置換基を有するアリール基としては、上記アリール基の1つ以上の水素原子が炭

素数 1～9 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 7～11 のアラ
ルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、炭素数 6～10 のアラルキル基、炭素数
6～10 のアリール基で置換されたものを挙げるができる。

アミノ基としては、一級アミノ基、置換基を有する 2 級アミノ基や 3 級アミノ
5 基のいずれであってもよい。かかるアミノ基が有する置換基としては、アルキル
基またはアリール基が代表的である。このような置換アミノ基（2 級アミノ基或
いは 3 級アミノ基）の好適な例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基等の
アルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ
基；フェニルアミノ基等のアリールアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリー
10 ルアミノ基；などを挙げるができる。

窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼ
ン環に結合する複素環基としては、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリ
ジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基、インドリニル基等を挙げる
ことができる。さらに、該複素環基は、メチル基等のアルキル基を置換基として
15 有していてもよい。このような置換基を有する複素環基としては、例えば 2, 6
-ジメチルモルホリノ基、2, 6-ジメチルピペリジノ基、2, 2, 6, 6-テ
トラメチルピペリジノ基等が挙げられる。特に、最終的に得られるクロメン化合
物の性能を考慮すると、モルホリノ基、ピペリジノ基が好適である。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を
20 挙げるができる。

(基 R⁹)

R⁹ は炭素数 1～9 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、炭素
数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 6～10 のアリ
ールオキシ基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子で
25 れが結合しているベンゼン環（基本骨格）に結合する複素環基、またはハロゲン
原子であり、q は 0～2 の整数である。また紫外光吸収スペクトルの吸収端を短
波長化する効果から、R⁹ として 8 位に電子供与性基、具体的には炭素数 1～6
のアルコキシ基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子で

それが結合しているベンゼン環に結合する複素環基を有することが好ましい。

- 上記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、炭素数6～10のアリー
ル基、炭素数6～10のアリーロキシ基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子と
して有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、
5 またはハロゲン原子は特に限定されず、前記式(2)の基 R^7 および R^8 と同様な
置換基が挙げられる。

- さらに吸収端の短波長化を考慮すると、 R^9 として8位にアルコキシ基、アミ
ノ基あるいは窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合して
いるベンゼン環(基本骨格)に結合する複素環基を有することが好ましく、具体
10 的にはメトキシ基、エトキシ基、モルホリノ基、ジメチルアミノ基を挙げるこ
とができる。さらに退色速度の向上を考慮すると、 R^9 として8、9位で炭素数が
1～8のアルキレンジオキシ基を形成することが好ましく、工業的入手のしやす
さから、メチレンジオキシ基を有することが好適である。

(基 R^{10} および R^{11})

- 15 R^{10} および R^{11} は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～9のアルキル基、炭
素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～1
0のアリール基、炭素数6～10のアリーロキシ基、炭素数1～7のアシルオ
キシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、カルボキシル基、
アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合してい
20 るベンゼン環に結合する複素環基、アミド基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハ
ロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基である。

- ここで炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～
10のアリール基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子
でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、ハロゲン原子の具体例と
25 しては、特に限定されず、前記式(2)の基 R^7 および R^8 と同様な基が挙げられ
る。

炭素数3～12のシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シク
ロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロ

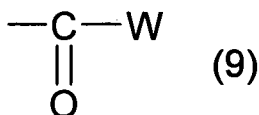
オクチル基等が挙げられる。

炭素数6～10のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げる事ができる。また、該アリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、この置換基を有するアリールオキシ基としては、上記アリールオキシ基の1つ若しくは2つ以上の水素原子が炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～11のアラルコキシ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数6～10のアリール基、アミノ基、ハロゲン原子、で置換されたものを挙げる事ができる。

炭素数2～7のアシルオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、シクロヘキサノイルオキシ基、ベンゾイロキシ基等を挙げる事ができる。該ベンゾイロキシ基は、置換基を有していてもよく、この置換基を有するベンゾイロキシ基としては、上記ベンゾイロキシ基の1つ若しくは2つ以上の水素原子が炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基で置換されたものを挙げる事ができる。

炭素数2～7のアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げる事ができる。該フェノキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、この置換基を有するフェノキシカルボニル基としては、上記フェノキシカルボニル基の1つ若しくは2つ以上の水素原子が炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基で置換されたものを挙げる事ができる。

アミド基としては、アミド基の窒素に置換した炭素数が1～7のアミド基が好ましく、具体的には、N-メチルアミド、N'N'-ジメチルアミド、N'N'-ジエチルアミド、シクロペンチルアミド、シクロヘキシルアミド等があげられる。または下記式(9)



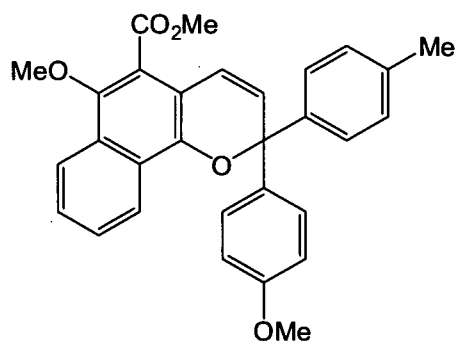
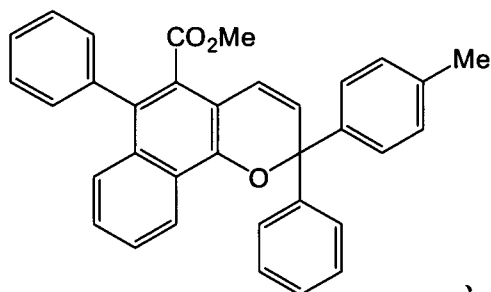
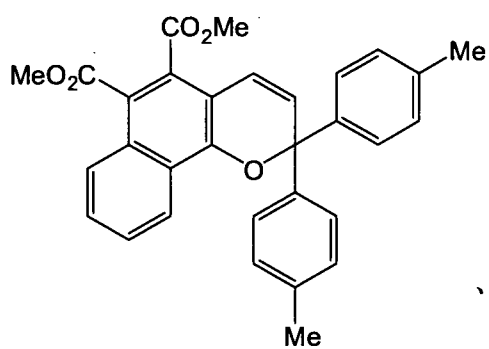
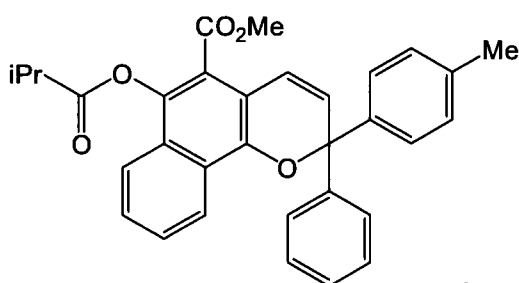
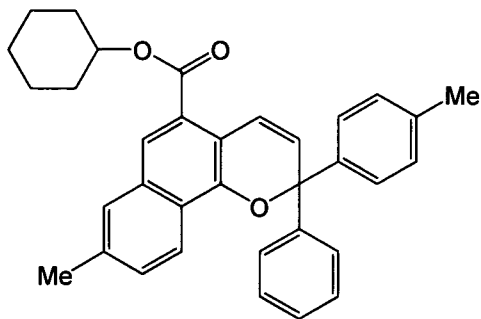
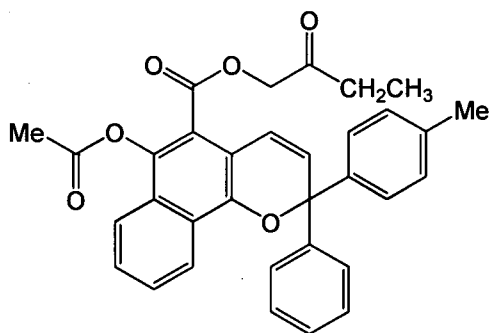
- ここで、Wが窒素のみを含むか、または窒素と酸素を含む炭素数5～6のヘテロ環である、で示される基であってもよい。さらにアミド基の窒素にフェニル基が置換されたN-フェニルアミド、N, N'-ジフェニルアミド等が挙げられる。
- 5 該ヘテロ環及びN, N'-ジフェニルアミドは置換基を有していてもよく、上記ヘテロ環及びN, N'-ジフェニルアミド基の1若しくは2以上の水素原子が炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン基で置換されたものを挙げるることができる。
- 10 炭素数1～6のハロゲノアルキル基としては、前記アルキル基の1つ或いは2つ以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、又は臭素原子で置換されたものが挙げられる。これらの中でもフッ素原子で置換されたものが好適である。好適なハロゲノアルキル基として、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等を挙げるることができる。
- 15 炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基としては、前記アルコキシ基の1つ或いは2つ以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、又は臭素原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、ブロモメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、ジクロロメトキシ基、ジブロモメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、またはトリブロモメトキシ基
- 20 が挙げられる。これらの中でもフッ素原子で置換されたものが好適である。好適なハロゲノアルコキシ基として、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基等を挙げるることができる。
- これらの化合物の中で組み合わせられたクロメン組成物が、グレーおよびブラウンの色調を発色するためには、例えば、黄色、赤色、青色のクロメン化合物を
- 25 組み合わせることにより達成することができる。
- 好適な黄～赤色系化合物としては前記式(2)で表される化合物中、
R¹⁰またはR¹¹はそれぞれ水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～

6 のアルコキシ基、炭素数 6～10 のアリール基、炭素数 2～7 アシルオキシ基、または炭素数 2～7 のアルコキシカルボニル基、シアノアルキレンオキシ基、またはヒドロキシアルキル基が好ましく、退色速度を勘案すると、 R^{11} は電子吸引性基もしくは炭素数 3～6 の分岐状のアルキル基またはアルコキシカルボニル基
5 が好ましい、特に好ましい基を例示すると、メトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、プロピオニルメトキシカルボニル基、シアノメチレンオキシ基、ヒドロキシメチル基、イソプロピル基を挙げることができる。

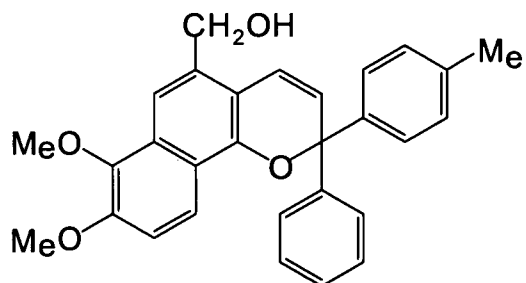
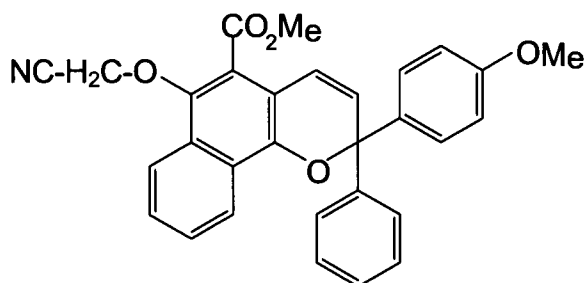
R^9 は水素原子、炭素数 1～9 のアルキル基または炭素数 1～6 のアルコキシ基、アミノ基あるいは窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが
10 結合しているベンゼン環に結合する複素環基が好ましく、吸収端の短波長化を考慮するとアルコキシ基、アミノ基あるいは窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で結合する複素環基で 8 位に置換されることが好ましい。具体的に好適な基を例示すると、メトキシ基、ジメチルアミノ基、モルホリノ基を挙げることができる。

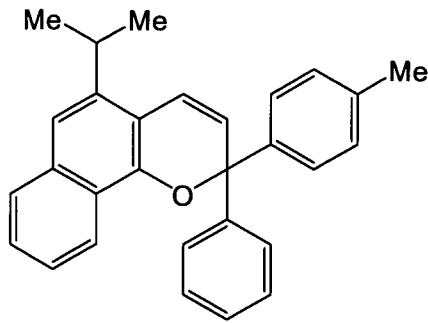
15 R^7 または R^8 はそれぞれ水素原子、炭素数 1～9 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基から選ばれる基が好ましい。特に耐光重合性とフォトクロミック耐久性および退色速度を考慮すると、 R^7 および R^8 の少なくとも一つは 4 位に置換されていることが好ましい。具体的には、メトキシ基、メチル基を挙げることができる。

20 具体的に好適な黄～赤色系化合物を例示すると下記式のクロメン化合物が挙げられる（式中、Me はメチル基、iPr はイソプロピル基を表す。以下においても同じ）。



5





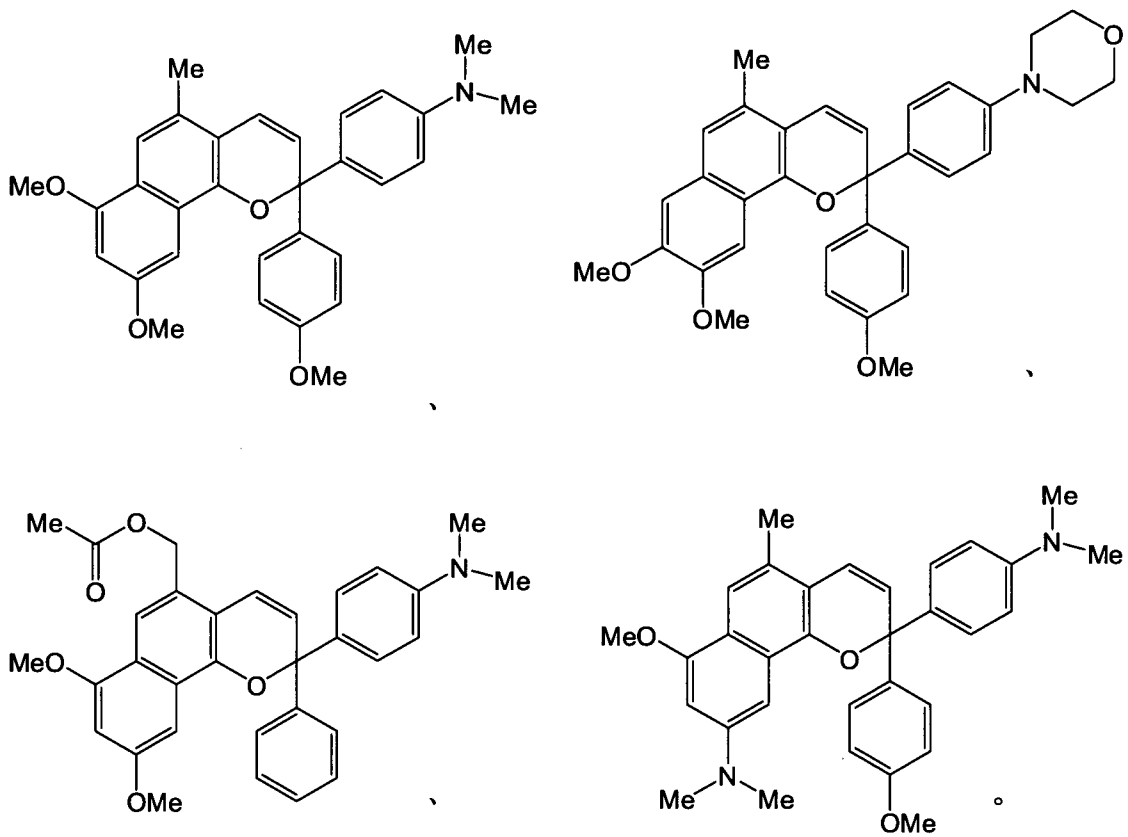
好適な青色系化合物としては前記式（２）で表される化合物中、

- 5 R^7 および R^8 の少なくとも一つはアミノ基あるいは窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基であって、特に耐光重合性とフォトクロミック耐久性を考慮すると、４位で置換されていることが好ましい。具体的に例示すると、ジメチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基等を挙げる事ができる。

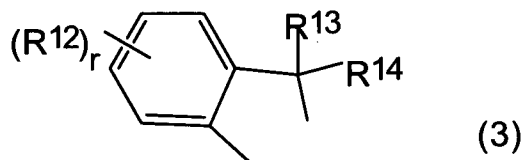
- 10 R^{10} および R^{11} は水素原子、炭素数１～９のアルキル基、炭素数１～６のアシルオキシアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、アセチルオキシメチレン基等が好適な基として挙げる事ができる。

- 15 吸収端の短波長化を考慮すると、 R^9 はアルコキシ基、アミノ基あるいは窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基で８位に置換されることが好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、モルホリノ基、ジメチルアミノ基を挙げる事ができる。さらに退色速度の向上を考慮すると、 R^9 は８、９位で環構造を形成した、メチレンジオキシ基を有することが好適である。

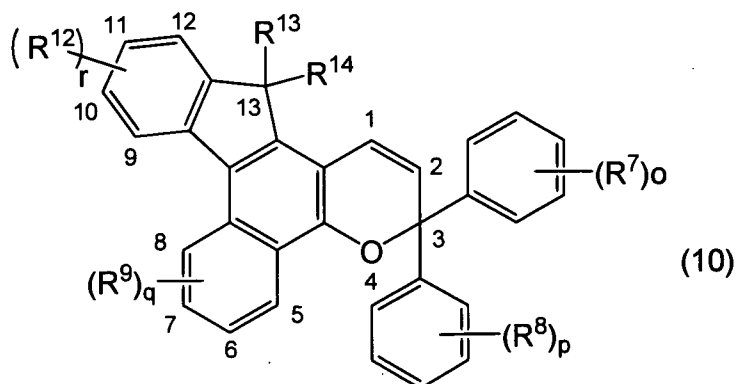
具体的に好適な青色化合物を例示すると、次のとおりである。



5 さらに、上記式 (2) の R^{10} および R^{11} は一緒になって下記式 (3)



で示される基を形成してもよい。この場合、上記式 (2) は下記式 (10)



で表される。

(R¹²)

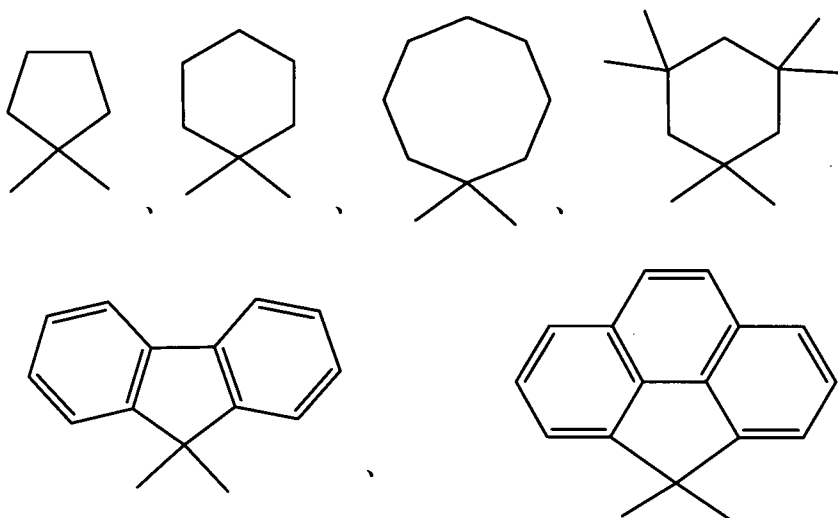
R¹²は炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素
5 数1～6のアルコキシ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数7～11のア
ラルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ
基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、窒素
原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に
結合する複素環基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハロゲノアルキル
10 基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基であり、

前記式(2)の基R¹⁰およびR¹¹に挙げたものと同様な置換基を挙げることが
できる。またrは0から3の整数である。具体的には、メチル基、メトキシ基、
プロポキシ基、ジメチルアミノ基、モルホリノ基、フッ素原子、シアノ基、トリ
フルオロメチル基、メトキシカルボニル基及びカルボキシル基を挙げることが
15 きる。

R¹³及びR¹⁴は、それぞれ水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～9のアルキル
基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のハロゲノアルキル基、炭素数
1～6のハロゲノアルコキシ基であり、前記式(2)の基R¹⁰およびR¹¹に挙げ
たものと同様な置換基を挙げるができる。具体的に好適な基を例示すると、
20 メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ヒドロ
キシ基を挙げるができる。

さらにR¹³およびR¹⁴が一緒になって環構造を形成していてもよい。R¹³とR¹⁴
14 が一緒になって環を形成するものとしては、環を形成する炭素数が4～10で
ある脂肪族炭化水素環が好ましい。さらに該脂肪族炭化水素環にはベンゼン、ナ
フタレンなどの芳香族炭化水素環が縮環していてもよい。また、該脂肪族炭化水
25 素環は炭素数1～5のアルキル基や炭素数1～9のアルコキシ基を置換基として
有していてもよい。特に退色速度の観点から好適なものとして下記のような環が
挙げられる。なお、下記に示す環において、最も下位に位置する2つの結合手を

有する炭素原子（スピロ炭素原子）が R^{13} と R^{14} が結合している5員環中の炭素原子に相当する。

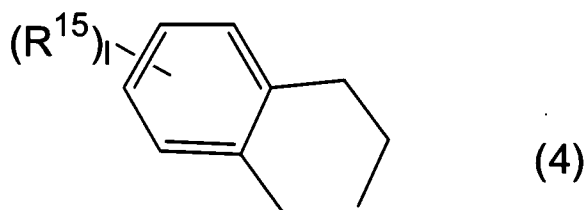


5

R^{13} と R^{14} は、フォトクロミックの耐久性または退色速度の観点で、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基あるいは R^{13} と R^{14} が一緒になって環を形成した炭素数4～10の脂肪族炭化水素環基であることが好ましい。

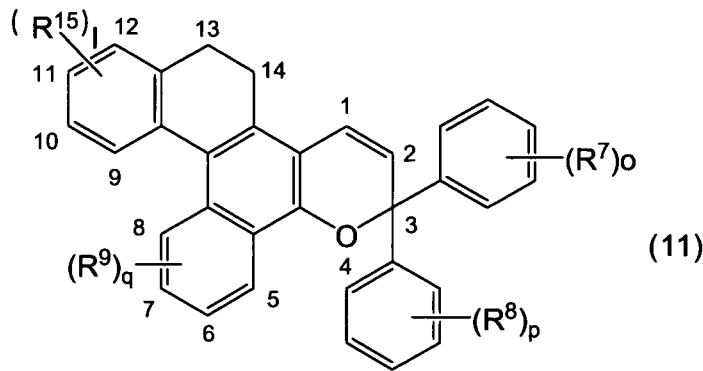
(R^{15})

10 さらに、 R^{10} および R^{11} は一緒になって下記式(4)



で示される基を形成してもよい。この場合、上記式(4)は下記式(11)で

15 表される。



R^{10} および R^{11} が一緒になって上記式(10)、または(11)に示される置換基を形成した場合、発色色調が青色系のみならず、グレーまたはブラウンといった中間色を示すクロメン化合物を得ることができる(中間色のクロメン化合物とはその物質の発色時の吸収極大が少なくとも450nm付近と580nm付近の2つを有する。)。中間色のクロメン化合物を組み合わせることにより、本発明のフォトクロミック組成物は、発退色中の色調を均一にすること、さらにフォトクロミック性の劣化に伴う発色色調の色ずれを抑制することが可能となる。

好適な青色系もしくは中間色のクロメン化合物としては、前記式(10)および(11)で表わされる化合物中、

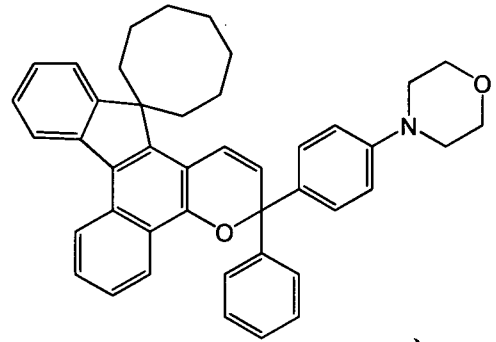
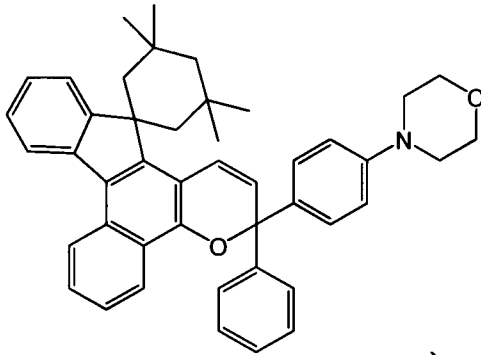
R^7 および R^8 は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アミノ基あるいは窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で結合する複素環基が好ましく、特に光重合耐久性、フォトクロミック耐久性および退色速度を考慮すると、 R^7 および R^8 の少なくとも1つは、4位に置換されていることが好ましい。具体的には、メチル基、メトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、モルホリノ基等を挙げることができる。

R^9 は水素、炭素数1~6のアルコキシ基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で結合する複素環基が好ましく、特に吸収端を短波長化する点から7位に置換していることが好ましい。具体的には、メトキシ基、モルホリノ基を挙げることができる。さらに吸収端の短波長化と退色速度の両方を考慮すると、6, 7位にアルキレンジオキシ等の電子供与性基が置換していることが好ましく、具体的にはメチレンジオキシ基が挙げられる。

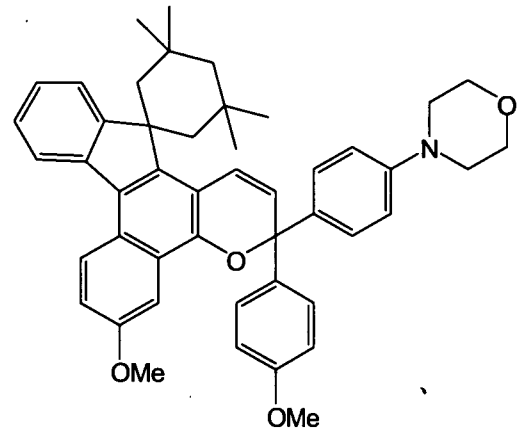
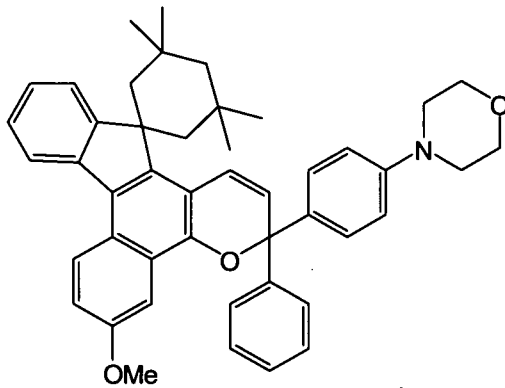
R¹⁵は吸収端を短波長化および退色速度を速くできる観点から、11位が電子吸引基で置換されていることが好ましく、具体的には、フッ素原子、シアノ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、トリフルオロメチル基が好ましい。

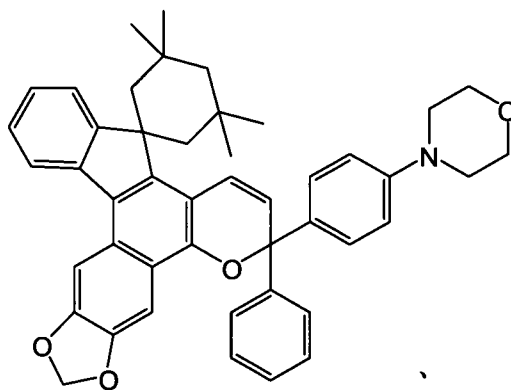
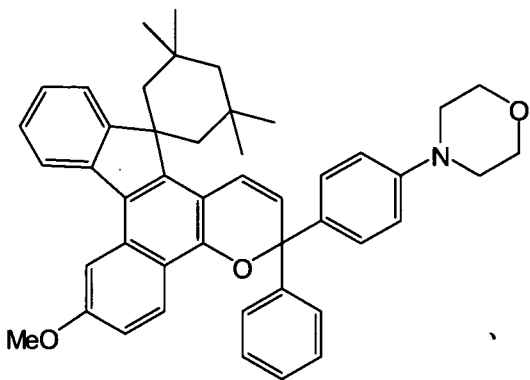
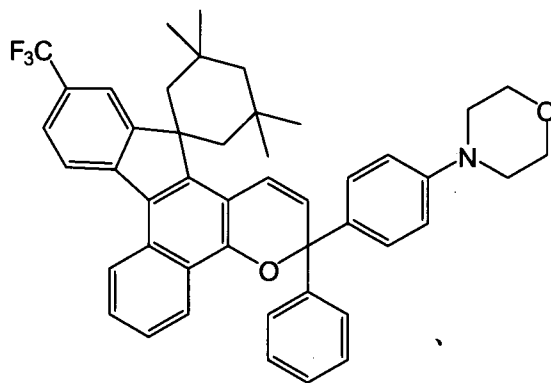
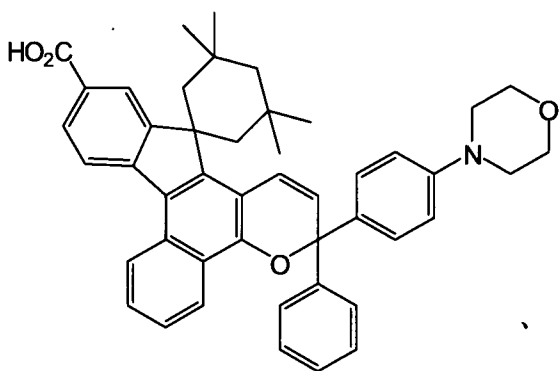
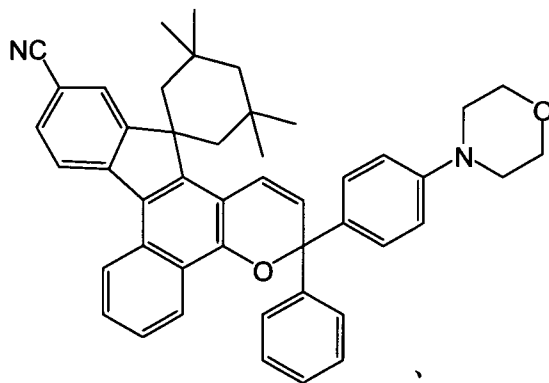
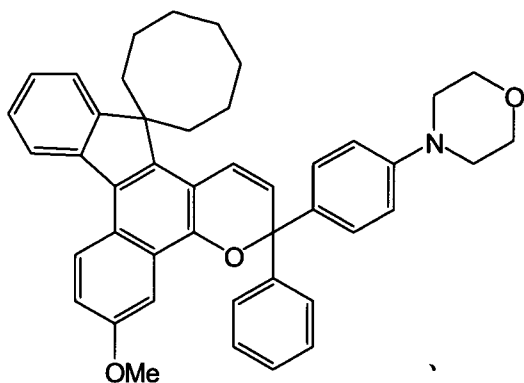
また、前記式(11)で表される化合物中、R¹⁵が水素原子である化合物が好ましい。

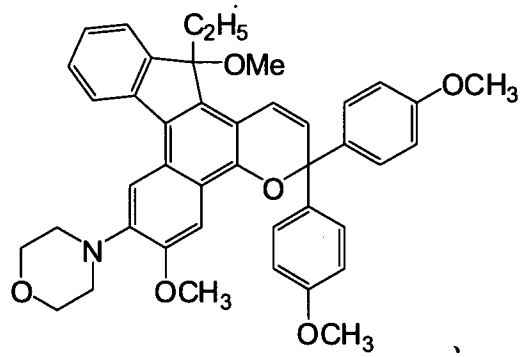
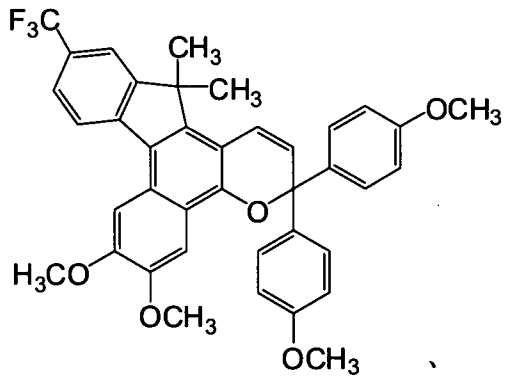
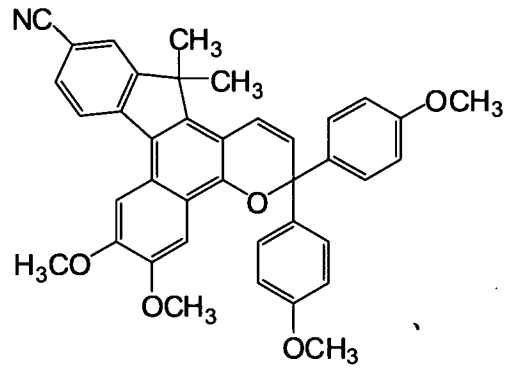
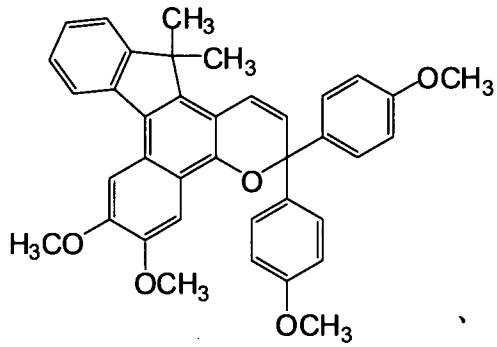
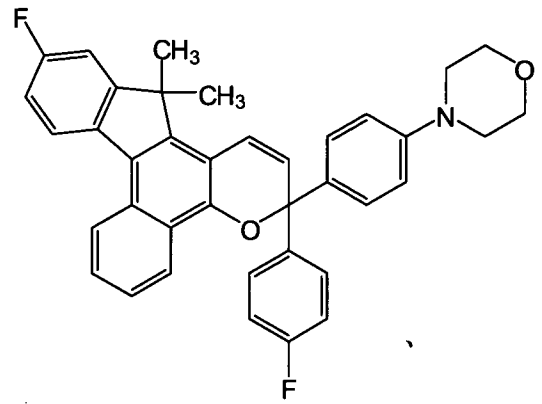
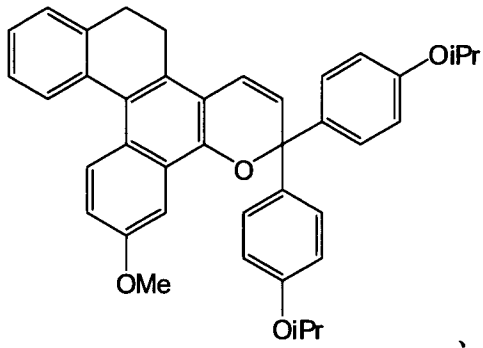
好適な化合物を例示すると下記式のクロメン化合物が挙げられる(式中、nBuはノルマルブチル基である)。



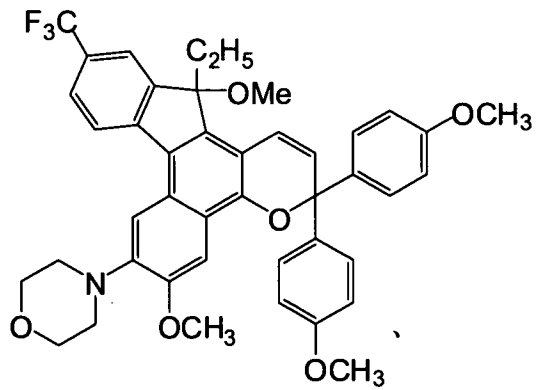
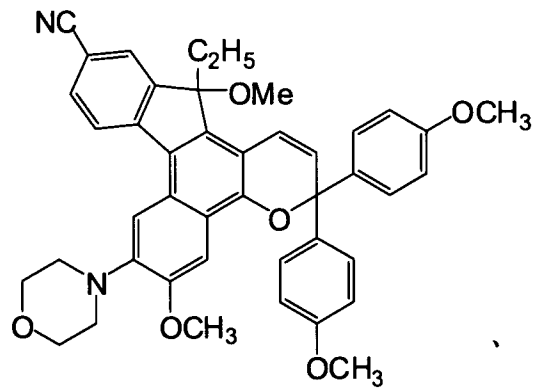
10

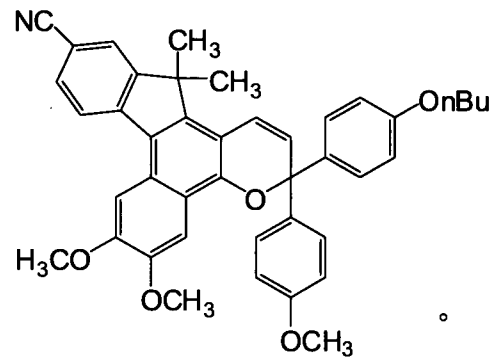
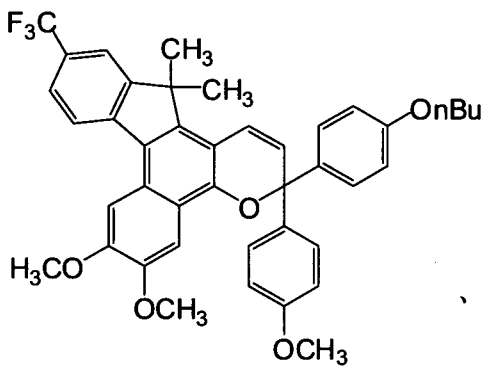
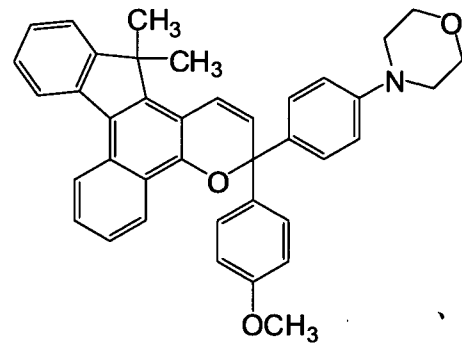
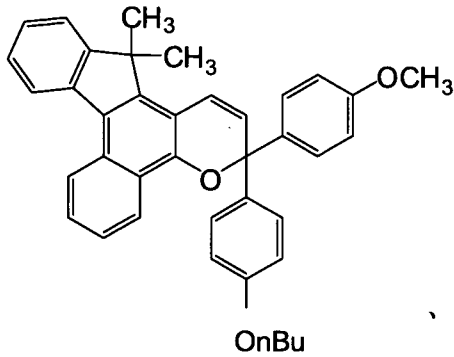






5





5

本発明のクロメン化合物と前記式 (2)、(10) または (11) で示されるクロメン化合物とを含むクロメン組成物とする場合、各クロメン化合物の配合割合は、所望とする色調に応じて適宜決定すればよい。その場合、本発明のクロメン化合物またはクロメン組成物が重合性単量体 100 質量部に対し 0.001~10 質量部とするのが好ましい。具体的に、より好ましくは、コーティングのような薄膜 (例えば 100 μm 程度の薄膜の場合) の場合は、コーティング膜あるいはコーティング膜を与える重合性単量体 100 質量部に対して、本発明のクロメン化合物 0.01~5.0 質量部、前記式 (2) で示されるクロメン化合物 0.01~5.0 質量部、前記式 (10) または (11) で示されるクロメン化合物を 0.01~5.0 質量部の範囲で色調を調整するのがよい。あるいは厚い硬化体 (例えば 1 ミリ以上の場合) の場合は、厚い硬化体あるいは厚い硬化体を与える重合性単量体 100 質量部に対して、本発明のクロメン化合物を 0.001~0.5 質量部、前記式 (2) で示されるクロメン化合物を 0.001~0.5 質

量部、前記式(10)または(11)で示されるクロメン化合物を0.001~0.5質量部の範囲で色調を調整するのがよい。また、色調の微調整を行うため、前記フォトクロミック化合物以外の他のフォトクロミック化合物をさらに混合することもできる。

5 (クロメン化合物の使用用途)

また、本発明のクロメン化合物および前記式(2)、(10)または(11)で示されるクロメン化合物を含むフォトクロミック組成物はいかなる媒体中においても優れたフォトクロミック特性を示すが、高分子材料中に分散または溶解させられた形態が最も実用的に好ましく、事実優れたフォトクロミック特性を与える。

- 10 かかる対象となる高分子固体マトリックス(高分子材料)としては、本発明のクロメン化合物が均一に分散するものであればよい。本発明のクロメン化合物を上記高分子固体マトリックス(高分子材料)中へ分散させる方法としては特に制限はなく、一般的な手法を用いることができる。例えば、上記熱可塑性樹脂とクロメン化合物を熔融状態にて混練し、樹脂(高分子材料)中に分散させる方法、
- 15 または上記重合性単量体にクロメン化合物を溶解させた後、重合触媒を加え、熱または光にて重合させて樹脂(高分子材料)中に分散させる方法、あるいは上記熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂の表面にクロメン化合物を染色することにより樹脂(高分子材料)中に分散させる方法等を挙げることができる。このような方法により得られる、上記熱可塑性樹脂または上記熱硬化性樹脂の高分子材料と、
- 20 本発明のクロメン化合物を含むフォトクロミック組成物は、その優れたフォトクロミック特性により様々な用途で使用することができる。

- その中でも、発色濃度が高く、退色速度が速く、耐久性がよいといった優れたフォトクロミック特性の観点から、以下の重合性単量体と前記式(1)と(2)、(10)または(11)で示したクロメン化合物を混ぜ合わせ、硬化性組成物と
- 25 することが好ましい。

例えば、

1) コーティング膜のような薄膜として使用される場合の硬化性組成物

A) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が40

以下である重合性単量体、B) 単独重合したときに得られる重合体のLスケール
ロックウエル硬度が60以上である3官能以上の多官能性重合性単量体、及びC)
前記式(1)および(2)、(10)または(11)で示したクロメン化合物を含
んでなり、必要に応じてD) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロ
ックウエル硬度が60以上である2官能性重合性単量体を含んでなる硬化性組成
物である。または

2) 厚い硬化体として使用される場合の硬化性組成物

A) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が40以
下である重合性単量体、B) 単独重合したときに得られる重合体のLスケールロ
ックウエル硬度が60以上である3官能以上の多官能性重合性単量体、C) 単独
重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である
2官能性重合性単量体、及びD) 前記式(1)および(2)、(10)または(1
1)で示したクロメン化合物を含んでなり、硬化体のLスケールロックウエル硬
度が65以上であることを特徴とする硬化性組成物である。

15 (単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が40以
下である重合性単量体)

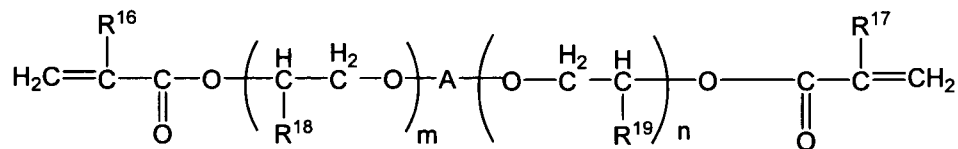
単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が40以下
である重合性単量体(以下、単に「低硬度モノマー」ともいう)は、単独重合し
て得られるホモポリマーのLスケールロックウエル硬度が40以下となる重合性
単量体であれば特に限定されず公知の重合性単量体が何ら制限なく使用できる。
Lスケールロックウエル硬度とは、JIS-B7726に従って測定される硬度
を意味し、各モノマーの単独重合体について該測定を行うことにより上記硬度の
条件を満足するかどうかを簡単に判断することができる。具体的には、後述する
実施例に示すように、モノマーを重合させて厚さ2mmの硬化体を得、これを2
5℃の室内で1日保持した後にロックウエル硬度計を用いて、Lスケールロック
ウエル硬度を測定することにより容易に確認することができる。かかる低硬度モ
ノマーを使用することにより、得られる硬化体は、発色濃度が高く、退色速度が
速い優れたフォトクロミック特性を有するものになる。このフォトクロミック特

性をより優れたものにする観点からは、低硬度モノマーのLスケールロックウェル硬度は、35以下であるのが好ましい。

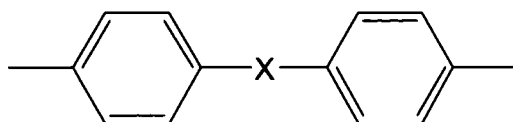
ここで、重合性基とは重合性を示す基であれば特に限定されずエポキシ基等であつても良いが、ラジカル重合性を示す基が好ましい。ラジカル重合性基として
5 はメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、アリル基等を挙げることができ、メタクリロイル基、アクリロイル基が特に好適である。

また、上記Lスケールロックウェル硬度を測定するに供する重合体は、仕込んだ単量体の90モル%以上(重合率が90%以上)、好適には95モル%以上が重合する条件で注型重合させることで得る。このような重合割合で単独重合させた
10 際に、得られる重合体のLスケールロックウェル硬度が上記値を満足し得るラジカル重合性単量体を用いることにより、得られる硬化体が前記発色濃度や退色速度に関して優れたフォトクロミック特性を有するものになる。

これら低硬度モノマーとしては、例えば国際公開WO01/05854号パンフレットに記載の低硬度モノマーを使用することができる。好適な具体例は、
15 記式で示される。



式中、R¹⁶及びR¹⁷はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、R¹⁸及びR¹⁹はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~2のアルキル基であり、基-Aは、
20 $-\text{CHR}^{18}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、あるいは、



25 で示される基であり、式中の基-Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、-

C(=O)-O-, -CH₂-, -CH=CH-または-C(CH₃)₂-で表される基であり、m及びnはm+nが8~30となる整数である、
で表される低硬度モノマー。

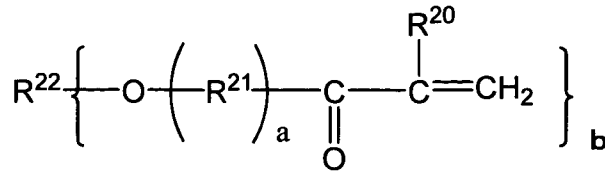
(単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である2官能および多官能性重合性単量体)

本発明のフォトクロミック化合物を含有してなる硬化性組成物では、上記低硬度モノマーと共に、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である2官能及び多官能性重合性単量体（以下、これらを併せて「高硬度モノマー」ともいう）を併用することにより、得られる硬化体は、前記発色速度及び退色速度に関する優れたフォトクロミック特性を保持しつつ、硬度や耐熱性等の基本特性にも優れるものになる。なお、Lスケールロックウエル硬度の確認方法については前記した低硬度モノマーと同様である。

ここで、重合性基としては、重合性を示す基であれば特に限定されないが、ラジカル重合性を示す基が好ましく、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、アリル基等を挙げることができる。中でもメタクリロイル基、アクリロイル基が特に好適である。

多官能性高硬度モノマーを詳細に述べると、単独重合して得られるホモポリマーのLスケールロックウエル硬度が60以上となる分子内に重合性基を3個以上有する重合性単量体であれば特に限定されず公知のものが使用できる。工業的な入手のしやすさから分子中に重合性基を3~6個有するものが好ましい。

多官能性高硬度モノマーを使用することにより、得られる硬化体は、硬度や耐熱性等の基材特性が著しく向上し、さらにフォトクロミック特性の発色および退色感度が向上する。かかる効果をより顕著に発揮させる観点からは、多官能性重合性単量体は、Lスケールロックウエル硬度が80~130のものをを用いるのがより好ましい。これら高硬度モノマーとしては、例えば国際公開WO01/05854号パンフレットに記載の低硬度モノマーを使用することができる。好適な具体例を挙げると、下記式で示されるものが好ましい。

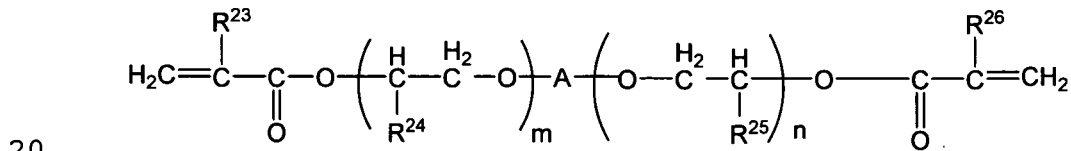


式中、 R^{20} は水素原子又はメチル基であり、基 $-R^{21}-$ は $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 又は $-C(=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ で表される基であり、 R^{22} は3～6価の有機残基であり、 a は0～3の整数であり、 b は3～6の整数である、

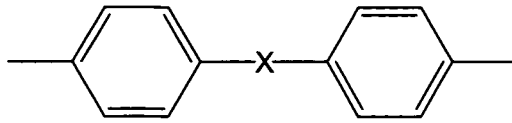
で表される多官能高硬度モノマー

次に、2官能性高硬度モノマーを詳細に述べると、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である2官能性重合性単量体としては、単独重合して得られるホモポリマーのLスケールロックウエル硬度が60以上となる分子内に重合性基を2個有する重合性単量体であれば特に限定されず公知のものが何ら制限なく使用できる。

該高硬度モノマーは、得られる硬化体に、耐衝撃性等を付与し、且つ前記退色速度等のフォトクロミック性をバランス良く保持する効果を有する。かかる効果をより顕著に発揮させる観点からは、該高硬度モノマーは、Lスケールロックウエル硬度が65～120のものを用いるのがより好ましい。前記高硬度モノマーは国際公開WO01/05854号パンフレットに記載の高硬度モノマーを使用することができる。好適な具体例を挙げると、下記式で示されるものが好ましい。



式中、 R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、基 $-A-$ は、 $-CHR^{24}-CH_2-O-$ 、あるいは、



- 5 示される基であり、式中の基-Xは-O-、-S-、-S(=O)₂-、-C(=O)-O-、-CH₂-、-CH=CH-または-C(CH₃)₂-で表される基であり、m及びnはm+nが2~7となる整数である、
で表される2官能性高硬度モノマー。

(硬化性組成物)

- 10 本発明において、硬化性組成物をコーティング膜として使用するような場合は、前記低硬度モノマーおよび高硬度モノマーを共重合させて得られる硬化層のピッカース硬度が2.5 kg f以上、好適には3.0 kg f以上、特に好適には3.5~7.0 kg fになるような組成で混合したものが、フォトクロミック特性をよくするという観点で好ましい。ここで、硬化層のピッカース硬度の確認方法は、
15 対面角 $\alpha = 136$ 度の正四角錐ダイヤモンドで作られたピラミッド形をしている圧子を材料表面に押し込み、荷重を除いたあとに残ったへこみの対角線の長さd (mm) から表面積S (mm²) を算出し、試験荷重F (N) を算出した表面積S (mm²) で割った値により求めることができる。

- 硬化層のピッカース硬度が上記値になる組成範囲は、使用する各モノマーの種類によって異なり一概には限定できないが、一般には、その硬化体が良好なフォトクロミック特性および基材特性を発現するために、両モノマーの合計質量を基準として、低硬度モノマーが30~90質量%、特に40~80質量%、高硬度モノマーが10~70質量%、特に20~60質量%であるのが好適である。

- 本発明において、硬化性組成物を厚い硬化体として使用するような場合は、前
25 記低硬度モノマーおよび高硬度モノマーを共重合させて得られる硬化体のLスケールロックウエル硬度が60以上、好適には65以上、特に好適には70~110になるような組成で混合する。ここで、硬化体のLスケールロックウエル硬度

の確認方法は、前記した低硬度モノマーの場合と同様である。

硬化体のLスケールロックウエル硬度が上記値になる組成範囲は、使用する各モノマーの種類によって異なり一概には限定できないが、一般には、その硬化体が良好なフォトクロミック特性および基材特性を発現するために、両モノマーの
5 合計質量を基準として、低硬度モノマーが1～50質量%、特に2～30質量%、高硬度モノマーが50～99質量%、特に70～98質量%であるのが好適である。

さらに、高硬度モノマー全体の質量を基準として、多官能性高硬度モノマーが1～20質量%、特に2～10質量%、2官能性高硬度モノマーが80～99質
10 量%、特に90～98質量%であるのが、硬化体の硬度や耐熱性を向上させる観点からより好適である。

また、該硬化性組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲内で、低硬度モノマー及び高硬度モノマーに加えて他の重合性単量体（以下、任意モノマーともいう。）を必要に応じて添加することができる。

15 これら他の重合性単量体（以下、「任意モノマー」ともいう。）を具体的に例示すると、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオ
20 アクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン等のビニル化合物；などの重合性単官能単量体が挙げられる。

上記任意モノマーは単独または複数種類を混合して添加することができ、その
25 添加量は、低硬度モノマーと高硬度モノマーの合計量100重量部に対して、好ましくは40重量部以下、より好ましくは30重量部以下である。

さらに、優れた発色感度及び退色速度を有し且つ該フォトクロミック性が優れた耐久性を有するものにする観点から、硬化性組成物に含まれる全重合性単量体

中に、少なくとも1個のエポキシ基を有する重合性単量体を0.01～40質量%、好適には0.1～30質量%含有させるのが好ましい。この場合、該少なくとも1個のエポキシ基を有する重合性単量体は、前記低粘度モノマーおよび高硬度モノマーのいずれかにおいて、該要件を満足するモノマーを用いて含ませても良いし、任意モノマーとして含ませても良い。例えば、前記低高度モノマーの少なくとも一部として、低硬度モノマー5及び低硬度モノマー6を用いることにより満足させても良い。

本発明において、上記少なくとも1個のエポキシ基を有する重合性単量体としては国際公開WO 01/05854号パンフレットに記載のエポキシ基を有する重合性単量体を使用することができる。

(硬化性組成物の硬化方法)

本発明のフォトクロミック硬化体組成物から硬化体を得る硬化方法は、特に制限されるものではなく、例えば公知のラジカル重合方法を採用できる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、又は、紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガセット又はスパーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を混合した本発明のフォトクロミック硬化体組成物を注入し、空気炉中で硬化させた後、取り外す注型重合が採用される。代表的な重合開始剤を例示すると、熱重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を挙げることができ、光重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソ

プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン等のアセトフェノン系化合物; 1, 2 - ジフェニルエタンジオン、メチルフェニルグリオキシレート等の α - ジカルボニル系化合物; 2, 6 - ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィン酸メチルエステル、2, 6 - ジクロルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 6 - ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド系化合物を挙げることができる。これらの重合開始剤は1種、又は2種以上を混合して用いてもかまわない。また、熱重合開始剤と光重合開始剤を併用することもできる。光重合開始剤を用いる場合には3級アミン等の公知の重合促進剤を併用することができる。

本発明において、上記重合開始剤を使用する際、その重合開始剤の使用量は、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.01~5質量部の範囲である。

また、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を重合させる際、重合条件のうち、特に温度は得られるフォトクロミック硬化体の性状に影響を与える。この温度条件は、ラジカル重合開始剤の種類と量や単量体の種類によって影響を受けるので一概に限定はできないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下に硬化させる、所謂、テーパ型重合を行うのが好適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適である。2~24時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

また硬化体がコーティング層であるような場合、重合方法は、上述のような熱重合開始剤および/または光重合開始剤を含んでなる硬化性組成物に対し紫外線を照射し硬化させた後、さらに加熱して重合を完結させる方法である。加熱の温度としては、基材の耐熱性を考慮して適宜決定すればよいが、本発明の硬化性組成物を用いた場合、70~130℃の間で、1~3時間加熱すれば十分な基材との密着性を得ることができる。

紫外線等の光照射により重合させる場合には、公知の光源を何ら制限なく用いることができる。該光源を具体的に例示すれば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク、殺菌灯、メタルハライドランプ、無電極ランプ等を挙げることができる。該光源を用いた光照射の時間は、上記光
5 重合開始剤の種類、吸収波長および感度、さらにはフォトクロミック層の膜厚等により適宜決定すればよい。また、光源に電子線を用いる場合には、光重合開始剤を添加せずに、フォトクロミック層を硬化させることもできる。

本発明の硬化性組成物は、上記重合開始剤等を用いることにより硬化させて、それ単独でフォトクロミック性の材料として用いることも可能であるが、基材例
10 えば光学基材、好ましくは眼鏡レンズ等の光学材料をコーティングするコーティング材として使用するのが特に好ましい。

該光学材料としては、特に限定されず、眼鏡レンズ、家屋や自動車の窓ガラス等公知の光学材料が挙げられる。

眼鏡レンズとしては、(メタ)アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アリル樹脂、チオウレタン樹脂、ウレタン樹脂およびチオエポキシ樹脂の如きプラスチックの眼鏡レンズ、ガラスの眼鏡レンズが公知である。本発明の硬化性組成物を眼鏡レンズのコーティング材として用いる場合には、特に制限されることなくいずれの眼鏡レンズにも使用できるが、プラスチックの眼鏡レンズのコーティング材として使用することがより好ましく、(メタ)アクリル樹脂系ポリカーボネート樹脂、アリル樹脂、チオウレタン樹脂、ウレタン樹脂およびチオエポキシ樹脂等の眼鏡レンズのコーティング材として使用することがより好ましい。
15
20

眼鏡レンズ等の光学材料のコーティング材として用いる場合には、該光学材料へ本発明の硬化性組成物をスピコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ディップスピコーティング等で塗布し、その後、光照射して硬化させる方法、あるいは加熱硬化させる方法が好適である。より好ましくは光照射により硬化させた後、さらに加熱して重合を完結させる方法である。基材を硬化性組成物で塗布する際、基材を予め後述する前処理に付すことが好ましい。必要があれば、レンズとコーティング層の間に、密着性を強固にするためのさら
25

なる樹脂層を設けてもよい。これら密着性向上のための樹脂層は公知の樹脂層がなんら制限なく使用できるが、例えばウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記方法によって硬化させて得られるコーティング層の厚さは特に限定されないが、5 フォトクロミック化合物濃度が低くても十分な発色濃度が得られ、またフォトクロミック特性の耐久性も良好なため、該厚さは比較的厚い方が好ましい。しかしながら一方で、コーティング層の厚さが厚い方が初期の黄色度合さも増加するため、該コーティング層厚さは10～100 μm であるのが好ましく、20～50 μm であるのがより好ましい。

10 (本発明のクロメン化合物を用いたその他の応用方法)

例えば、フォトクロミックプラスチックレンズに使用する場合には、均一な調光性能が得られる方法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造すれば、該レンズの製造方法は特に制限されるものではない。具体的な方法を例示すると、本発明のクロメン化合物を均一に分散してなるポリマーフィルム（高分子膜）を15 レンズ中にサンドウィッチする方法、本発明のクロメン化合物を前記の重合性単量体中に分散させ、所定の手法により重合する方法、あるいは、本発明のクロメン化合物を例えばシリコンオイル中に溶解して150～200℃で10～60分かけてレンズ表面に含浸させ、さらにその表面を硬化性物質で被覆する方法などが挙げられる。

20 このようにして得られた硬化体あるいは光学材料はそのままフォトクロミック光学材料として使用することが可能であるが、より好ましくはさらにハードコート材で被覆することが好ましい。ハードコート材で被覆することにより、フォトクロミック光学材料の耐擦傷性を向上させることができる。

当該ハードコート材としては公知のものがなんら制限なく使用でき、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウムの如き金属の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤が使用できる。

さらに、本発明の硬化性組成物の単独硬化体、光学材料のコーティング材とし

での硬化表面、あるいはコーティング後さらにハードコートした表面に、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 の如き金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工および2次処理を施すことも可能である。

5 (その他応用)

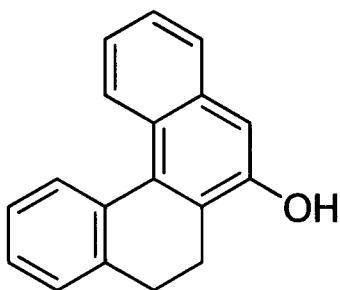
また、本発明のクロメン化合物はフォトクロミック材として広範囲に利用でき、例えば、銀塩感光材に代る各種の記憶材料、複写材料、印刷用感光体、陰極線管用記憶材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料などの種々の記憶材料として利用できる。その他、本発明のクロメン化合物を用いたフォトクロミック材は、フォトクロミックプラスチックレンズ、光学フィルター材料、ディスプレイ材料、光量計、装飾などの光学物品としても利用できる。

実施例

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

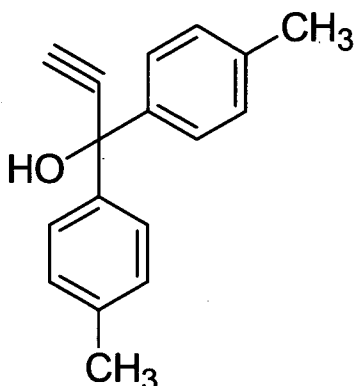
実施例 1

下記のナフトール誘導体



20

4. 9 g (20 mmol) と、下記のプロパルギルアルコール誘導体



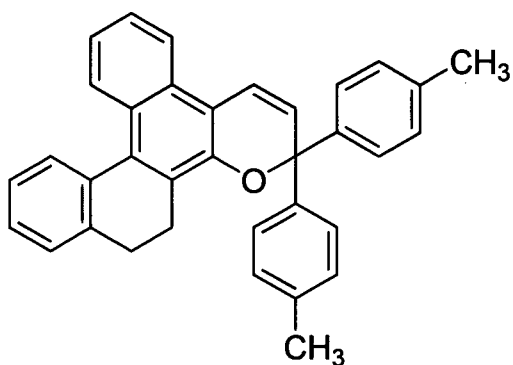
5. 2 g (22 mmol) をトルエン 300 ml に溶解し、さらに p-トルエン
スルホン酸を 0.05 g 加えて還流温度で 30 分攪拌した。反応後、溶媒を除去
5 し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、白色粉末
状の生成物を 3.5 g 得た。

この生成物の元素分析値は C : 90.30%、H : 6.06%、O : 3.64%
であって、 $C_{35}H_{28}O$ の計算値である C : 90.52%、H : 6.00%、
O : 3.48% に良く一致した。

- 10 また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 0.5 ~ 4.0 p
ppm 付近にアルキレン基に基づく 10H のピーク、 δ 5.0 ~ δ 9.0 ppm 付
近にアロマティックなプロトン、およびアルケンのプロトンに基づく 18H のピ
ークを示した。

- さらに、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 110 ~ 160
15 ppm 付近に芳香環の炭素に基づくピーク、 δ 80 ~ 140 ppm 付近にアルケ
ンの炭素に基づくピーク、 δ 20 ~ 60 ppm にアルキルの炭素に基づくピーク
を示した。

上記の結果から単離生成物は、下記構造式で示される化合物であることを確認
した。



実施例 2～16

- 実施例 1 と同様にして表 1、表 2、表 3 および表 4 に示したクロメン化合物を
- 5 合成した。得られた生成物について、実施例 1 と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表 1、表 2、表 3 および表 4 に示す構造式で示される化合物であることを確認した。また、構造解析の結果を表 5 に示す。

表1

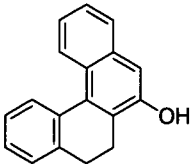
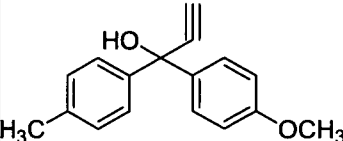
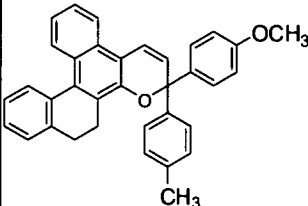
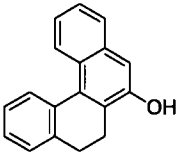
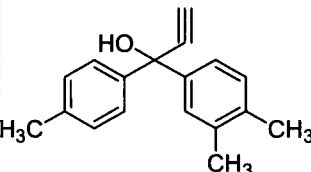
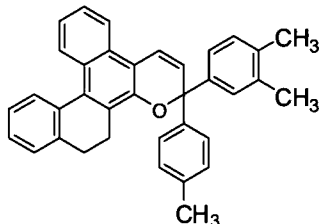
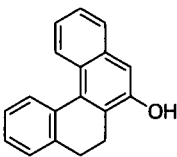
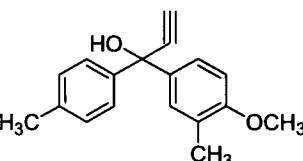
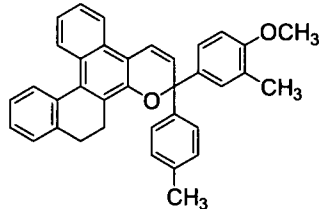
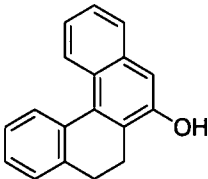
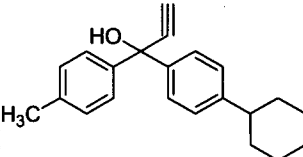
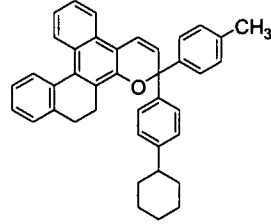
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール誘導体	プロパルギルアルコール誘導体		
2				36
3				24
4				21
5				39

表 2

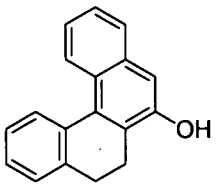
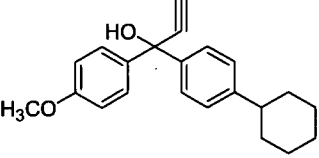
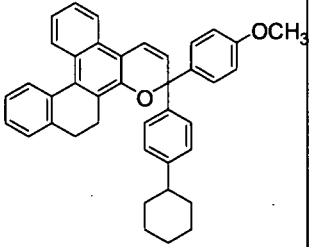
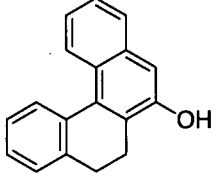
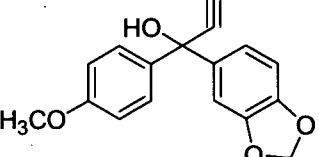
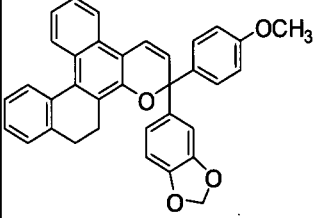
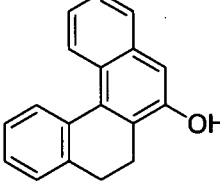
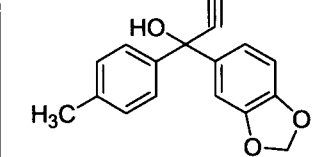
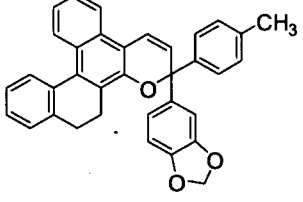
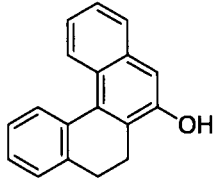
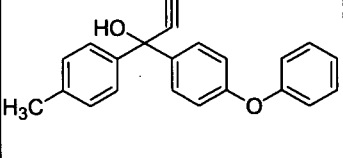
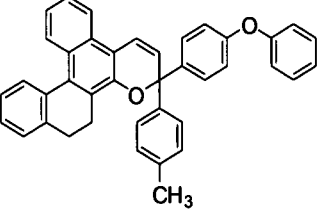
実施 例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギルアルコー ル誘導体		
6				37
7				17
8				19
9				29

表 3

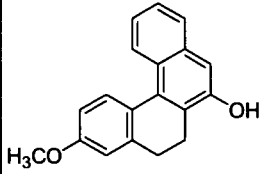
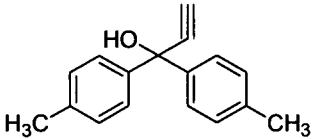
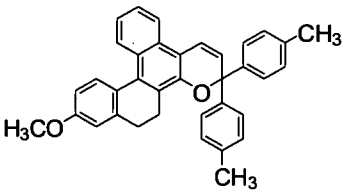
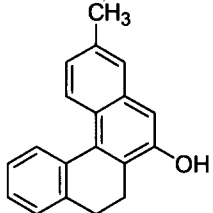
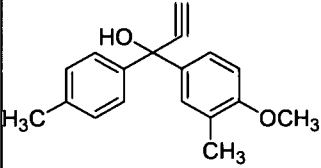
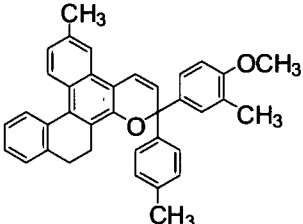
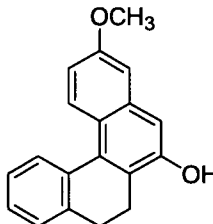
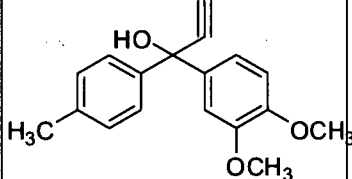
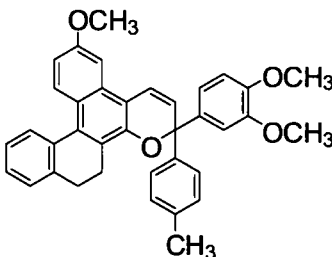
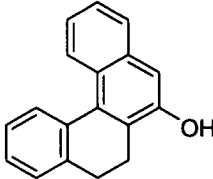
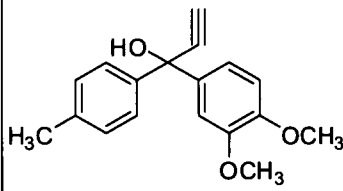
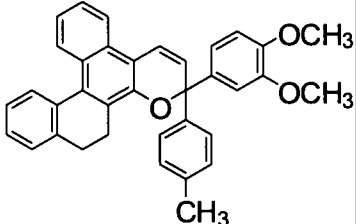
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール誘導体	プロパルギルアルコール誘導体		
10				33
11				26
12				29
13				31

表 4

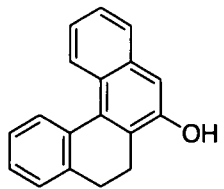
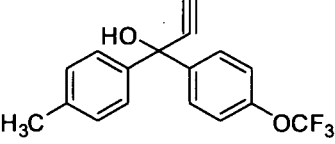
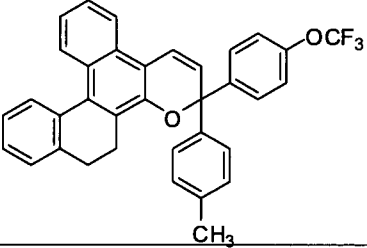
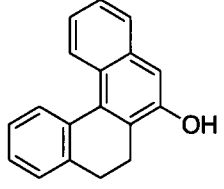
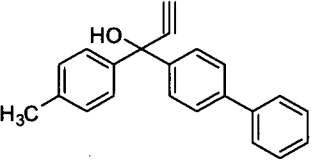
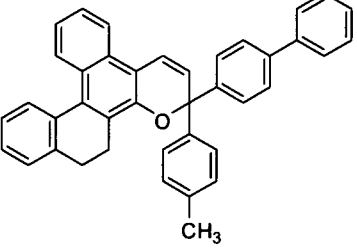
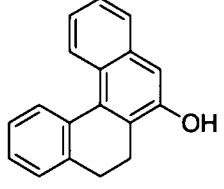
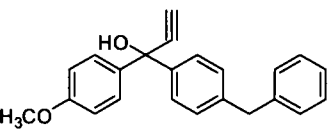
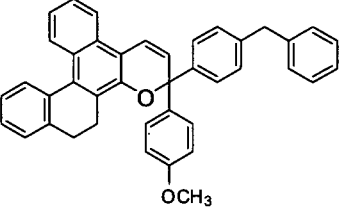
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール誘導体	プロパルギルアルコール誘導体		
14				35
15				28
16				25

表5

実施例 No.	元素分析値(%)						¹ H-NMR (NMR)
	実験値			計算値			
	C	H	O	C	H	O	
2	87.41	5.99	6.60	87.47	5.87	6.66	δ 5.0~9.0 18H δ 0.5~4.0 10H
3	90.32	6.27	3.41	90.34	6.32	3.34	δ 5.0~9.0 17H δ 0.5~4.0 13H
4	87.32	6.17	6.51	87.42	6.11	6.47	δ 5.0~9.0 17H δ 0.5~4.0 13H
5	90.14	6.83	3.03	90.19	6.81	3.00	δ 5.0~9.0 18H δ 0.5~4.0 18H
6	87.49	6.59	5.92	87.56	6.61	5.83	δ 5.0~9.0 18H δ 0.5~4.0 18H
7	82.22	5.14	12.64	82.33	5.13	12.53	δ 5.0~9.0 17H δ 0.5~4.0 9H
8	84.95	5.29	9.76	85.00	5.30	9.70	δ 5.0~9.0 17H δ 0.5~4.0 9H
9	88.51	5.55	5.94	88.53	5.57	5.90	δ 5.0~9.0 23H δ 0.5~4.0 7H
10	87.35	6.13	6.52	87.42	6.11	6.47	δ 5.0~9.0 17H δ 0.5~4.0 13H
11	87.41	6.28	6.31	87.37	6.34	6.29	δ 5.0~9.0 16H δ 0.5~4.0 16H
12	82.15	5.99	11.86	82.20	5.97	11.84	δ 5.0~9.0 16H δ 0.5~4.0 16H
13	84.80	5.94	9.26	84.68	5.92	9.40	δ 5.0~9.0 17H δ 0.5~4.0 13H
14	78.62	4.73	5.99	78.64	4.71	5.99	δ 5.0~9.0 18H δ 0.5~4.0 7H
15	91.20	5.77	3.03	91.22	5.74	3.04	δ 5.0~9.0 23H δ 0.5~4.0 7H
16	88.55	5.74	5.71	88.46	5.79	5.75	δ 5.0~9.0 23H δ 0.5~4.0 9H

実施例 17

(コーティング法により作成したフォトクロミック硬化体の物性評価)

実施例 1 で得られたクロメン化合物を光重合開始剤、および重合性単量体と混合後、レンズ基材表面に塗布し、さらに紫外線を照射して、レンズ基材表面の塗膜の重合の様子を観察した。フォトクロミック硬化性組成物としては、ラジカル重合性単量体として 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン/ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量 532)/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート(ダイセルユーシービー(株)製、EB-1830)/グリシジルメタクリレートをそれぞれ 50 質量部/10 質量部/10 質量部/10 質量部/10 質量部の配合割合で配合したものを使用した。このラジカル重合性単量体の混合物 90 質量部に対して、実施例 1 で得られたクロメン化合物 1 質量部を添加し十分に混合した後に、光重合開始剤である CGI 1800 {1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルーペンチルフォスフィンオキサイドの混合物(重量比 3:1)} を 0.3 質量部、安定剤であるビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル)セバケートを 5 質量部、シランカップリング剤である γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを 7 質量部、および N-メチルジエタノールアミンを 3 質量部添加して十分に混合し、フォトクロミック硬化性組成物とした。

続いて上記方法で得られたフォトクロミック硬化性組成物、約 2 g を MIKASA 製 スピンコーター 1H-DX2 を用いて、レンズ基材(CR39:アリル樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.50)の表面にスピンコートした。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力 120 mW/cm² のメタルハライドランプを用いて、3 分間照射し、塗膜を硬化させた(クロメン化合物が分散した高分子膜で被覆された光学基材(フォトクロミックプラスチックレンズ)を作製した。)

また、得られたフォトクロミックプラスチックレンズについて、下記フォトク

ロミック特性を評価した。

[1] 極大吸収波長 (λ_{max}): (株)大塚電子工業(株)製の分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD3000)により求めた発色後の極大吸収波長である。該極大吸収波長は、発色時の色調に係る。

5 [2] 発色濃度 (A_0): 前記極大吸収波長における、120秒間光照射した後の吸光度 $\{\varepsilon(120)\}$ と上記 $\varepsilon(0)$ との差。この値が高いほどフォトクロミック特性が優れているといえる。

[3] 退色半減期 $\{\tau_{1/2}(\text{sec.})\}$: 120秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記極大吸収波長における吸光度が $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$ の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほど退色速度が速い。

[4] サーモクロミズムによる初期着色 $\{\varepsilon(0)\}$: 前記極大吸収波長における光未照射状態の吸光度。例えばメガネレンズのような光学材料においては、この値が低いほどフォトクロミック特性が優れているといえる。

15 [5] 黄変度 (YI) = 重合硬化後の黄変度を評価するために、上記重合硬化後の試料について、スガ試験機(株)製の色差計(SM-4)を用いて色差を測定した。YIの値が小さいほど、重合硬化体(硬化膜を含む)の透明度が高い、または評価化合物の劣化度が小さい。

[6] 残存率 ($A_{50}/A_0 \times 100$): 光照射による発色の耐久性を評価するのために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られた重合体(試料)をスガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25により50時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A_0) および試験後の発色濃度 (A_{50}) を測定し、その比 (A_{50}/A_0) を残存率とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

25

これらの結果を表6に示した。

実施例18~32

クロメン化合物として実施例2~16で得られた化合物を用いた以外は実施例

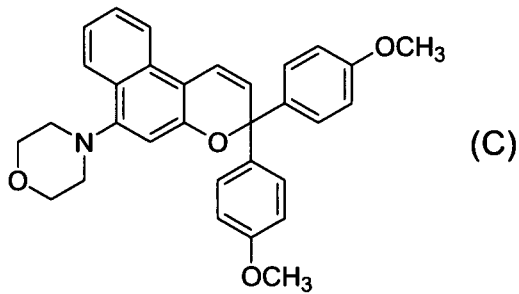
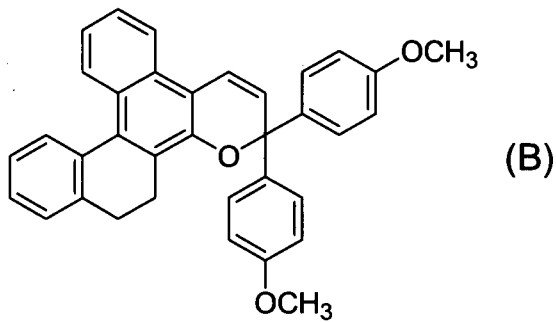
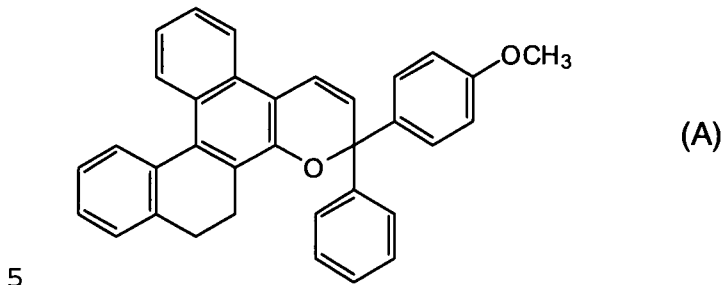
17と同様にしてフォトクロミック硬化薄膜（クロメン化合物が分散した高分子膜）を得、得られた光学基材（フォトクロミックプラスチックレンズ）の特性を評価した。その結果をまとめて表6に示した。なお、表6において、化合物No. は実施例No. に相当する。以下、実施例1～16のクロメン化合物を化合物No. 1～16とする場合もある。

表6

実施例 No.	化合物 No.	λ max	発色濃度	退色 半減期	初期着色 (サーモクロミズム)	黄変度	残存率
		(nm)	A_0	τ 1/2 (sec)	ϵ (0)	YI	(A_{50}/A_0) $\times 100$
17	1	448	0.69	41	0.01	2.5	51%
18	2	461	0.58	33	0.01	2.1	68%
19	3	449	0.84	68	0.02	2.4	56%
20	4	460	0.70	55	0.01	2.0	71%
21	5	450	0.68	40	0.01	2.5	54%
22	6	462	0.57	31	0.01	2.1	69%
23	7	468	0.72	59	0.01	1.8	73%
24	8	463	0.88	71	0.01	2.0	62%
25	9	454	0.66	42	0.01	2.3	66%
26	10	443	0.73	58	0.01	2.4	53%
27	11	455	0.71	62	0.01	1.9	70%
28	12	445	0.94	68	0.01	1.9	73%
29	13	462	0.89	60	0.01	2.0	74%
30	14	455	0.57	58	0.01	2.2	65%
31	15	450	0.70	38	0.01	2.5	60%
32	16	462	0.60	30	0.01	2.1	70%

比較例 1 ~ 3

さらに比較のために、下記式 (A) (比較例 1)、下記式 (B) (比較例 2) および下記式 (C) (比較例 3)



10

で示される化合物を用い同様にしてフォトクロミック硬化薄膜（クロメン化合物が分散した高分子膜）を得、得られた光学基材（フォトクロミックプラスチックレンズ）の特性を評価した。その結果を表 7 に示した。

表 7

比較例 No.	化合物 No.	λ max	発色濃度	退色 半減期	初期着色 (サーモクロミズム)	黄変度	残存率
		(nm)	A_0	τ 1/2 (sec)	ϵ (0)	YI	(A_{50}/A_0) $\times 100$
1	A	457	0.56	36	0.01	8.0	4%
2	B	473	0.41	19	0.01	1.9	70%
3	C	454	0.79	48	0.06	5.2	64%

比較例 1 においては、発色濃度および退色半減期は良好であるが、重合硬化後の黄変度が著しく高く、且つ、スガ試験器（株）製キセノンウェザーメーター X 2 5 による耐久性が著しく低い。また、比較例 2 においては、重合硬化後の黄変度が低く、スガ試験器（株）製キセノンウェザーメーター X 2 5 による耐久性も高く良好であるが、発色濃度が低く退色速度が速すぎるため、色調を調整するには好ましくない。また、比較例 3 においては、発色濃度が高く、適度な退色速度を示すものの、初期着色が大きい。これに対し、本発明のクロメン化合物を用いた実施例 1 7 ~ 3 2 では、光重合硬化後の黄変度が低く、すなわち光重合耐性が高く、またスガ試験器（株）製キセノンウェザーメーター X 2 5 による耐久性も良好であり、発色濃度が高く優れたフォトクロミック特性を示す。また、本発明のクロメン化合物は耐久性も高く、適度な退色半減期を示すため、色調の調整に用いることが容易である。

15

実施例 3 3

実施例 1 のクロメン化合物（化合物 No. 1 のクロメン化合物）を以下に記述する重合方法にてフォトクロミック硬化体とし、得られた硬化体のフォトクロミック特性を実施例 1 7 と同様な方法にて評価した。

20 該硬化体は、以下のようにして製造した。クロメン化合物 0. 0 4 質量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート（商品名 NK エステル 4 G 新中村化学（株）製） 1 3 質量部、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシエトキシ) フ

エニル] プロパン (商品名 NKエステルBPE-100 新中村化学 (株) 製) 48質量部、ポリエチレングリコールモノアリアルエーテル (商品名 ユニオックスPKA-5009 日油 (株) 製、MW (分子量) = 550) 2質量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート (商品名 NKエステルTMP 新中村化学 (株) 製) 20質量部、グリシジルメタクリレート9質量部、アルファメチルスチレン6質量部、アルファメチルスチレンダイマー2質量部、及び重合開始剤として、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサネート1質量部を加えて2時間以上十分に混合したのち、得られたフォトクロミック硬化性組成物をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasket (直径 7.3 cm) で構成された鋳型の中に注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を用い、33℃で8時間加熱後、4時間かけて33℃から40℃に昇温し (昇温速度 1.75℃/h)、次に4時間かけて40℃から55℃に昇温し (昇温速度1.25℃/h)、さらに2時間かけて55℃から90℃に昇温した (昇温速度17.5℃/h)。90℃にて2時間保持した後、1時間かけて80℃まで降温した (降温速度10℃/h)。重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外し、加熱オープンにて110℃で2時間加熱することにより、硬化体を得た。得られた硬化体 (厚さ2 mmのフォトクロミック硬化体) は、上記の通り、実施例17と同様な方法にて評価した。また、サーモクロミズムによる吸光度と紫外光スペクトルの吸収端の位置を以下の方法で測定した。これらの結果を表8に示した。表8における化合物No. は実施例No. に相当する。なお、上記フォトクロミック硬化性組成物において、クロメン化合物を除くモノマー組成物 (硬化体の屈折率1.55) を単に重合モノマー (A) とする場合もある。

本発明において、サーモクロミズムによる吸光度、及び紫外光吸収スペクトルの吸収端の位置は、上記重合モノマー (A) とクロメン化合物からなるフォトクロミック硬化性組成物を上記の重合条件で硬化させ、得られた厚み2 mmのフォトクロミック硬化体を以下の方法により測定したものとする。

1. サーモクロミズムによる吸光度

上記条件にて得られた硬化体 (厚み2 mm) を試料として、先ず、室温にて硬

化体を発色させ、その極大吸収波長を求める。次いで、室温にて該極大吸収波長における光未照射状態の吸光度を測定し、この吸光度を「サーモクロミズムによる吸光度」とする。なお、この吸光度は、(株)大塚電子工業(株)製の分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD3000)により測定した。吸光度が0.1以下の場合、初期着色が少なく、さらに0.03以下であると透明感のあるフォトクロミック硬化体を得られる。

2. 紫外光スペクトルの吸収端の位置

上記条件にて得られた硬化体(厚み2mm)を試料として、これを一昼夜暗所にて保存したのち、室温にて紫外可視分光光度計(Shimadzu、UV-2550)にて350nm~800nmまでの紫外光の透過率(T%)を測定する。得られた紫外光吸収曲線の透過率(T%)が50%となる点を通るように、該紫外光吸収曲線に対して接線を引き、その接線の透過率(T%)が0となる吸収波長を吸収端(紫外光スペクトルの吸収端)とする。吸収端が380~430nm以下である場合は、初期着色が薄いフォトクロミック硬化体を得られ、特に吸収端が380~410nm以下である場合に透明感のあるフォトクロミック硬化体を得られる。

実施例34-48

表8中に示したようにクロメン化合物を変えた以外は実施例33と同様にして、フォトクロミック硬化体を作製した。結果を表8に示した。表8における化合物No.は実施例No.に相当する。

表 8

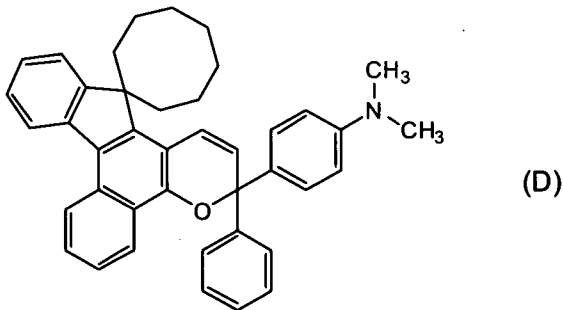
実施例 No	化合物 No.	λ max (nm)	発色濃度 A_0	褪色半減期 τ 1/2 (sec)	吸光度(サー モクロミズム) ϵ (0)	初期着色(吸収 端) nm	黄変度 YI	残存率%
33	1	449	0.91	63	0.01	396	3.4	91
34	2	462	0.88	54	0.01	396	3.2	93
35	3	450	0.95	75	0.01	396	3.4	91
36	4	460	0.92	64	0.01	396	3.0	93
37	5	450	0.89	56	0.01	396	3.4	90
38	6	463	0.76	48	0.01	396	3.5	91
39	7	469	0.94	63	0.01	396	3.1	94
40	8	463	1.11	73	0.01	396	2.8	92
41	9	455	0.91	65	0.01	396	3.0	92
42	10	444	0.93	65	0.01	398	3.3	89
43	11	454	0.91	59	0.01	399	3.4	92
44	12	463	1.18	69	0.01	399	3.0	93
45	13	462	1.11	65	0.01	396	2.9	93
46	14	455	0.87	58	0.01	396	3.2	92
47	15	449	0.91	45	0.01	396	3.4	90
48	16	463	0.75	42	0.01	396	3.0	90

厚み 2 mm のフォトクロミック硬化体においても、実施例 33～48 で得られた硬化体は、コーティング方法で得られたフォトクロミック硬化体と同様に優れたフォトクロミック特性を示した。また、評価した実施例 1～16 のクロメン(化合物 No. 1～16 のクロメン化合物) のサーモクロミズムによる吸光度は 0.01 と低く、また、吸収端も 396～399 nm であり、初期着色の少ないクロメン化合物であることがわかった。

実施例 49

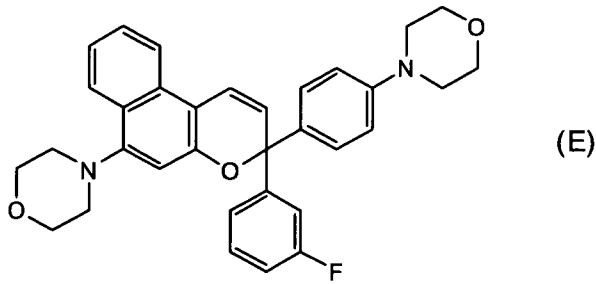
10 実施例 1 で得られたクロメン化合物 1.4 質量部と下記に示すクロメン化合物 (D) 1.8 質量部を用い、実施例 17 と同様の手法でフォトクロミックプラスチックレンズを得た。このフォトクロミックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射するとグレーの色調に発色した。フォトクロミック特性の評価結果を表 9 に示した。

15



実施例 50

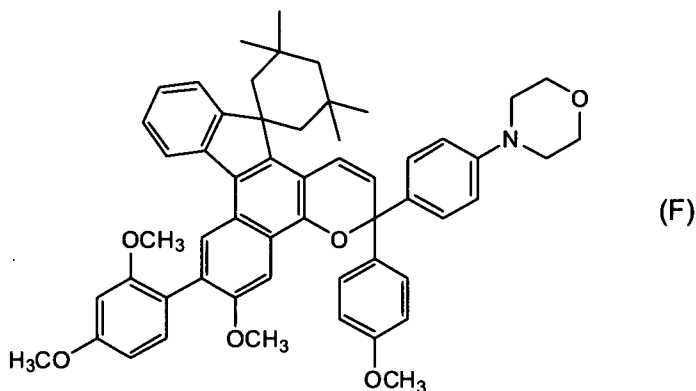
20 実施例 49 と同様に、実施例 1 で得られたクロメン化合物 1.0 質量部、前記クロメン化合物 (D) 0.9 質量部、および下記に示すクロメン化合物 (E) 0.6 質量部を用いてフォトクロミックプラスチックレンズを得た。このフォトクロミックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射するとブラウンの色調に発色した。フォトクロミック特性の評価結果を表 9 に示した。



実施例 5 1

実施例 4 9と同様に、実施例 3で得られたクロメン化合物 0. 2質量部、実施例 1 3で得られたクロメン化合物 0. 4質量部、前記クロメン化合物 (D) 1. 0質量部、および下記に示すクロメン化合物 (F) 1. 0質量部を用いてフォトクロミックプラスチックレンズを得た。このフォトクロミックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射するとグレーの色調に発色した。フォトクロミック特性の評価結果を表 9 に示した。

10



実施例 5 2

実施例 4 9と同様に、実施例 3で得られたクロメン化合物 0. 5質量部、実施例 1 3で得られたクロメン化合物 0. 5質量部、および前記クロメン化合物 (F) 1. 5質量部を用いてフォトクロミックプラスチックレンズを得た。このフォトクロミックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射するとブラウンの色調に発色した。フォトクロミック特性の評価結果を表 9 に示した。

実施例49～52のフォトクロミックレンズは初期着色が小さく、また耐久性が高く優れた特性を有する。

比較例4

- 5 比較のため、比較例1で示したクロメン化合物(A) 1.8質量部および前記クロメン化合物(D) 1.8質量部を用いて実施例33と同様の方法でフォトクロミックプラスチックレンズを得た。このフォトクロミックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射するとグレーの色調に発色するが、
- 10 スガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25による耐久性試験を行うと、色調がブルーに変化した。

比較例5

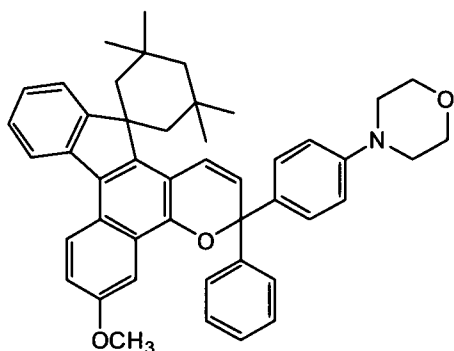
- 比較のため、比較例3で示したクロメン化合物(C) 1.4質量部および前記クロメン化合物(D) 1.8質量部を用いて実施例33と同様の方法でフォトクロミックプラスチックレンズを得た。このフォトクロミックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射するとグレーの色調に発色するが、
- 15 光照射前の初期着色が大きいため、屋内での光線透過率が低く、好ましくない。

表 9

実施例 No	λ max (nm)	発色濃度 A_0	退色半減期 τ 1/2(sec)	初期着色 (サーモクロミズム) ϵ (O)	黄変度 YI	残存率 $(A_{50}/A_0) \times 100$
49	448	0.84	38	0.02	2.6	69%
	586	1.10	42	0.02		72%
50	457	0.92	45	0.03	3.5	71%
	584	0.71	43	0.02		70%
51	455	0.88	49	0.02	2.4	74%
	590	1.05	51	0.02		75%
52	459	0.96	52	0.02	2.3	70%
	585	0.78	55	0.01		72%
比較例 No	λ max (nm)	発色濃度 A_0	退色半減期 τ 1/2(sec)	初期着色 (サーモクロミズム) ϵ (O)	黄変度 YI	残存率 $(A_{50}/A_0) \times 100$
4	458	0.77	51	0.02	9.1	8%
	586	1.08	40	0.01		68%
5	453	0.93	41	0.08	7.1	70%
	586	1.12	45	0.03		71%

実施例 5 3

実施例 1 で得られたクロメン化合物 0.02 質量部と下記に示すクロメン化合物 (G) 0.05 質量部を用い、実施例 3 3 と同様の手法でフォトクロミックプラスチックレンズ (フォトクロミック硬化体) を得た。このフォトクロミックプラスチックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射するとグレーの色調に発色した。フォトクロミック特性の評価結果を表 10 に示した。



(G)

10

実施例 5 4

実施例 5 3 と同様に、実施例 3 で得られたクロメン化合物 0.02 質量部、実施例 1 3 で得られたクロメン化合物 0.03 質量部、および前記クロメン化合物 (G) 0.03 質量部を用いてフォトクロミックプラスチックレンズ (フォトクロミック硬化体) を得た。このフォトクロミックプラスチックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射するとブラウンの色調に発色した。フォトクロミック特性の評価結果を表 10 に示した。

比較例 6

比較のため、比較例 2 で示したクロメン化合物 (B) 0.06 質量部および前記クロメン化合物 (G) 0.03 質量部を用いて実施例 5 3 と同様の方法でフォトクロミックプラスチックレンズ (フォトクロミック硬化体) を得た。このフォトクロミックプラスチックレンズに太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を

含む光を照射するとブラウンの色調に発色する。

表 1 0

実施例 No	λ max	発色濃度	退色半減期	吸光度 (サーモクロミズム)	黄変度
	(nm)	A_0	τ 1/2(sec)	ϵ (O)	YI
53	448	0.79	57	0.02	3.8
	584	0.96	65	0.02	
54	456	0.95	63	0.02	3.1
	585	0.72	65	0.01	
比較例 No	λ max	発色濃度	退色半減期	吸光度 (サーモクロミズム)	黄変度
	(nm)	A_0	τ 1/2(sec)	ϵ (O)	YI
6	472	0.83	25	0.01	2.9
	586	0.72	65	0.01	

- 5 実施例 5 3 および実施例 5 4 は初期着色（吸光度）が小さく、また、2つの波
長における退色半減期がほぼ同じであるため、光照射を止めたときに、均一な色
調で退色する点でも優れている。一方、比較化合物（B）を用いた比較例 6 では、
初期着色（吸光度）は小さいものの、退色半減期の差が大きいため、光照射を止
めたときに、ブラウンからブルーの色調に変化する。このような退色時の色調の
10 不均一性はフォトクロミックプラスチックレンズとして好ましくない。

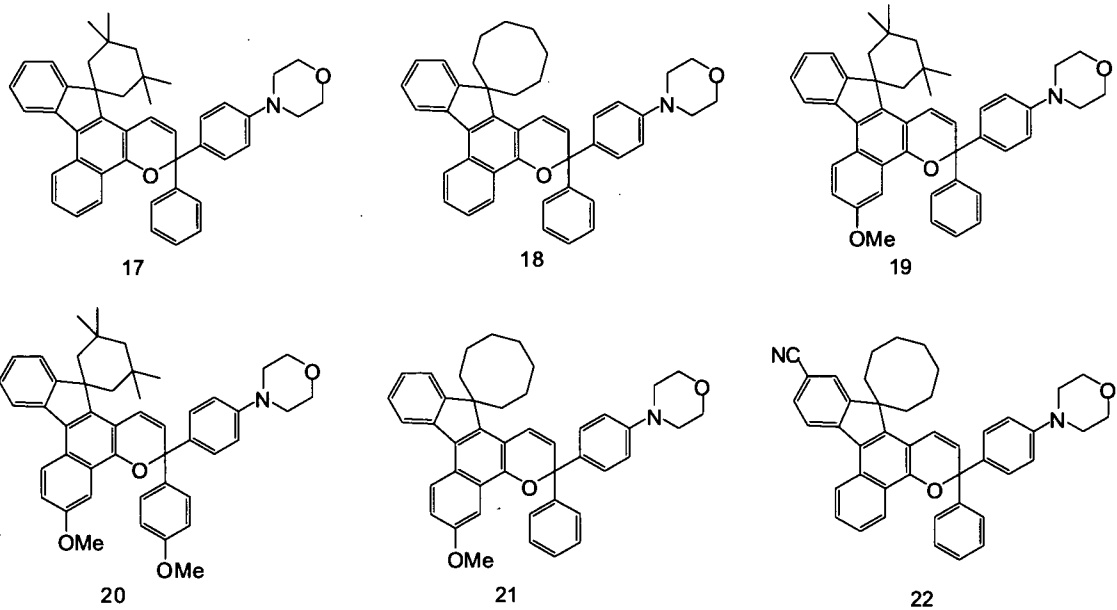
参考例 1 ~ 1 8

- 本発明のクロメン化合物をフォトクロミック硬化体を使用する場合、本発明の
クロメン化合物を単独で用いてもよいが、所望する色調を得るためには、さらに
15 その他複数のフォトクロミック化合物と合わせて用いることが好ましい。当然な

がら、初期着色の薄い、透明感のあるフォトクロミック硬化体を得るためには、本発明のクロメン化合物と混ぜ合わせる側の化合物についても初期着色が薄い化合物を用いることが、必須である。

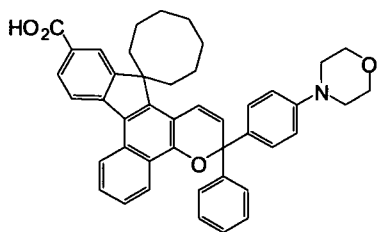
5 本参考例では、下記式 17～34 で表されるクロメン化合物について実施例 3 と同様な操作方法にて初期着色（サーモクロミズムによる吸光度、及び紫外光吸収スペクトルの吸収端）を詳細に調べた。表 11 にその結果を示した。併せて、それぞれの最大吸収波長、発色濃度および退色速度も評価した。結果を表 11 に示した（式中、Me はメチル基、iPr はイソプロピル基を表わす。）。

10

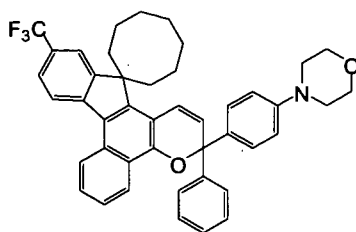


15

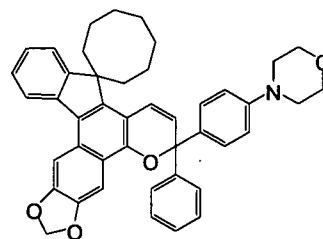
72



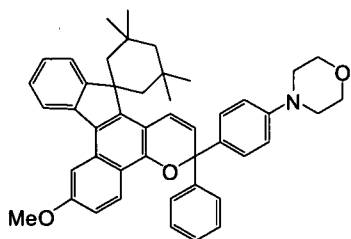
23



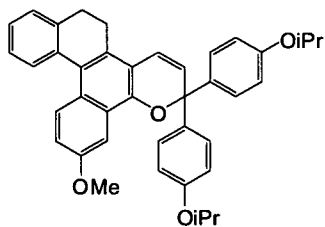
24



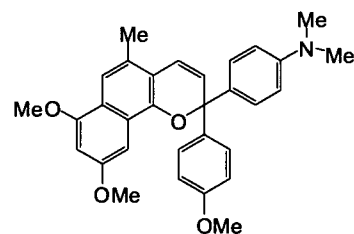
25



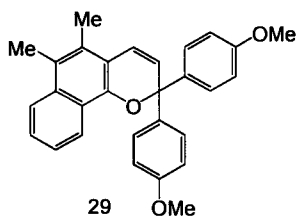
26



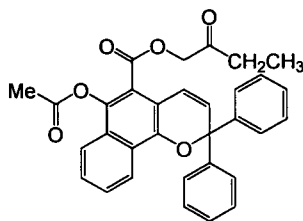
27



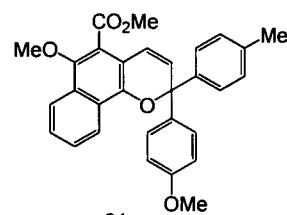
28



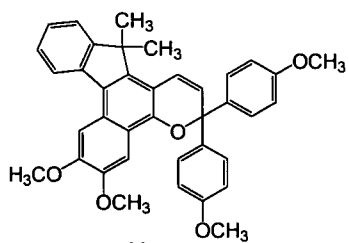
29



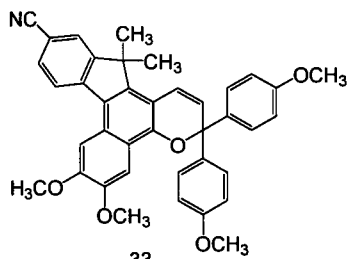
30



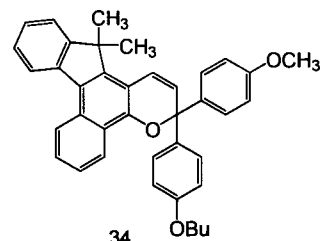
31



32



33



34

表 111

参考例 No.	クロメン 化合物 No	最大吸収波長 $\lambda_{\max}(\text{nm})$	発色濃度 Absorbance	退色半減期 $\tau_{1/2}(\text{秒})$	吸光度(サーモクロミズム)		初期着色(吸収端) nm
					$\epsilon(0)$		
1	17	564	0.84	39	0.01		396
2	18	564	1.15	74	0.01		396
3	19	477 579	0.46 0.86	63	0.02		406
4	20	471 591	0.44 0.61	72	0.02		406
5	21	477 579	0.63 1.24	118	0.02		406
6	22	572	0.38	28	0.01		392
7	23	572	0.35	26	0.02		392
8	24	560	0.45	35	0.01		392
9	25	477 580	0.81 0.9	100	0.01		396
10	26	470 554	0.41 0.84	51	0.01		391

表11のつづき

参考例 No.	クロメン 化合物 No	最大吸収波長 $\lambda_{max}(nm)$	発色濃度 Absorbance	退色半減期 $\tau_{1/2}(\text{秒})$	吸光度(サーモクロミズム)		初期着色(吸収端) nm
					$\epsilon(0)$		
11	27	443 569	0.73 0.78	68	0.02		396
12	28	489 580	0.57 0.9	73	0.01		385
13	29	503	0.8	70	0.01		372
14	30	464	0.55	85	0.01		375
15	31	482	0.52	69	0.01		369
16	32	455 576	1.11 0.71	150	0.01		400
17	33	458 574	0.67 0.43	95	0.02		395
18	34	572	0.81	74	0.01		396

化合物17から34を用いたフォトクロミック硬化体の吸光度は0.01~0.02と低く、加えて吸収端も406nm以下であり、初期着色の少ないクロメン化合物であることがわかった。さらに発色濃度も十分に高く、さらに退色速度も150秒以下で実用的な速度であった。クロメン化合物17~34は、本発明の
5 クロメン化合物と混合し、初期着色の少ないフォトクロミック硬化性組成物を与えうる、好適なクロメン化合物として使用できる。

実施例55~72

本発明の実施例1~16のクロメン化合物（化合物No.1~16のクロメン
10 化合物）とクロメン化合物17~34を表12、13に示したような組成で混合し、フォトクロミック硬化体を得た。得られたフォトクロミック硬化体を実施例33と同様な方法で特性評価を行った。評価結果を表14に示した。該フォトクロミック硬化体は、表12、表13において、重合モノマー（A）としたものは実施例33に示したモノマー組成物を使用し、実施例33と同様の方法で重合し
15 て得られたものである。一方、重合モノマー（B）としたものは、モノマー組成をトリプロピレングリコールジメタクリレート45質量部、ウレタンアクリレート（商品名EB8402 ダイセルサイテック（株）製）30質量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート10質量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート10質量部、グリシジルメタクリレート3質量部、アルファメチル
20 スチレンダイマー2質量部にしたものである。モノマー組成を変更した以外は、実施例33と同様の方法で重合を行い、フォトクロミック硬化体を得、前述と同様に特性評価を行った。重合モノマー（B）は硬化体の屈折率が1.50である。結果を表14に示した。

表 1 2

実施例 No.	フォトクロミック化合物										色調
	化合物 NO.	1	17	18	19	21	重合モノマー(A)				
55	化合物 NO.	0.015	0.01	0.005	0.04	0.005	100				グレー
	配合量(質量部)										
56	化合物 NO.	4	17	18	19	29	重合モノマー(A)				ブラウン
	配合量(質量部)	0.02	0.001	0.0075	0.03	0.004	100				
57	化合物 NO.	8	18	19	20	21	重合モノマー(B)				グレー
	配合量(質量部)	0.013	0.005	0.04	0.01	0.007	100				
58	化合物 NO.	11	18	19	21	29	重合モノマー(B)				ブラウン
	配合量(質量部)	0.02	0.01	0.03	0.0025	0.004	100				
59	化合物 NO.	3	22	18	19	21	重合モノマー(A)				グレー
	配合量(質量部)	0.015	0.02	0.005	0.04	0.005	100				
60	化合物 NO.	2	23	18	19	29	重合モノマー(A)				グレー
	配合量(質量部)	0.02	0.02	0.0075	0.03	0.004	100				
61	化合物 NO.	8	24	19	20	21	重合モノマー(B)				グレー
	配合量(質量部)	0.013	0.005	0.04	0.01	0.007	100				
62	化合物 NO.	5	17	18	25	21	重合モノマー(A)				グレー
	配合量(質量部)	0.015	0.01	0.005	0.04	0.005	100				
63	化合物 NO.	9	26	18	19	29	重合モノマー(A)				グレー
	配合量(質量部)	0.02	0.001	0.0075	0.03	0.004	100				

表 1 3

実施例 No.	フォトクロミック化合物							色調
	化合物 NO.	6	27	29	重合モノマー(A)			
64	配合量(質量部)	0.015	0.03	0.01	100			ブラウン
	化合物 NO.	14	27	30	重合モノマー(B)			
65	配合量(質量部)	0.03	0.01	0.02	100			ブラウン
	化合物 NO.	10	27	31	重合モノマー(A)			
66	配合量(質量部)	0.015	0.03	0.01	100			ブラウン
	化合物 NO.	7	28	31	重合モノマー(B)			
67	配合量(質量部)	0.03	0.01	0.01	100			ブラウン
	化合物 NO.	12	29	32	重合モノマー(A)			
68	配合量(質量部)	0.015	0.01	0.02	100			ブラウン
	化合物 NO.	13	29	33	重合モノマー(A)			
69	配合量(質量部)	0.015	0.01	0.03	100			ブラウン
	化合物 NO.	15	29	34	重合モノマー(A)			
70	配合量(質量部)	0.015	0.01	0.03	100			グレー
	化合物 NO.	16	29	34	重合モノマー(B)			
71	配合量(質量部)	0.02	0.01	0.03	100			グレー
	化合物 NO.	4	29	33	重合モノマー(B)			
72	配合量(質量部)	0.02	0.01	0.03	100			ブラウン
	化合物 NO.							

表 1 4

実施例 No.	最大吸収 波長 λ_{\max} (nm)	発色濃度 Absorbance	退色半減期 $\tau 1/2$ (秒)	吸光度 (サーモクロミズム) $\epsilon(0)$	初期着色 (吸収端) nm	残存率 $(A_{50}/A_0) \times 100$	黄変度 YI	色調																																																																																																			
55	468	0.8	62	0.02	409	71	1.7	グレー																																																																																																			
	576	1.31	65			72			56	456	1.61	60	0.02	404	69	3.1	ブラウン	568	0.88	65	70	57	452	0.96	71	0.02	409	73	2.1	グレー	579	1.36	72	74	58	454	2.2	63	0.02	404	70	2.8	ブラウン	570	1.0	66	72	59	466	0.85	69	0.02	409	72	2.3	グレー	570	1.34	58	74	60	467	0.71	52	0.02	404	68	2.5	グレー	575	1.03	52	71	61	460	1.0	38	0.02	409	73	2.6	グレー	578	1.3	30	74	62	452	1.1	87	0.02	409	71	2.5	グレー	572	1.4	89	75	63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2
56	456	1.61	60	0.02	404	69	3.1	ブラウン																																																																																																			
	568	0.88	65			70			57	452	0.96	71	0.02	409	73	2.1	グレー	579	1.36	72	74	58	454	2.2	63	0.02	404	70	2.8	ブラウン	570	1.0	66	72	59	466	0.85	69	0.02	409	72	2.3	グレー	570	1.34	58	74	60	467	0.71	52	0.02	404	68	2.5	グレー	575	1.03	52	71	61	460	1.0	38	0.02	409	73	2.6	グレー	578	1.3	30	74	62	452	1.1	87	0.02	409	71	2.5	グレー	572	1.4	89	75	63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2	グレー	575	0.90	65	71								
57	452	0.96	71	0.02	409	73	2.1	グレー																																																																																																			
	579	1.36	72			74			58	454	2.2	63	0.02	404	70	2.8	ブラウン	570	1.0	66	72	59	466	0.85	69	0.02	409	72	2.3	グレー	570	1.34	58	74	60	467	0.71	52	0.02	404	68	2.5	グレー	575	1.03	52	71	61	460	1.0	38	0.02	409	73	2.6	グレー	578	1.3	30	74	62	452	1.1	87	0.02	409	71	2.5	グレー	572	1.4	89	75	63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2	グレー	575	0.90	65	71																					
58	454	2.2	63	0.02	404	70	2.8	ブラウン																																																																																																			
	570	1.0	66			72			59	466	0.85	69	0.02	409	72	2.3	グレー	570	1.34	58	74	60	467	0.71	52	0.02	404	68	2.5	グレー	575	1.03	52	71	61	460	1.0	38	0.02	409	73	2.6	グレー	578	1.3	30	74	62	452	1.1	87	0.02	409	71	2.5	グレー	572	1.4	89	75	63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2	グレー	575	0.90	65	71																																		
59	466	0.85	69	0.02	409	72	2.3	グレー																																																																																																			
	570	1.34	58			74			60	467	0.71	52	0.02	404	68	2.5	グレー	575	1.03	52	71	61	460	1.0	38	0.02	409	73	2.6	グレー	578	1.3	30	74	62	452	1.1	87	0.02	409	71	2.5	グレー	572	1.4	89	75	63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2	グレー	575	0.90	65	71																																															
60	467	0.71	52	0.02	404	68	2.5	グレー																																																																																																			
	575	1.03	52			71			61	460	1.0	38	0.02	409	73	2.6	グレー	578	1.3	30	74	62	452	1.1	87	0.02	409	71	2.5	グレー	572	1.4	89	75	63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2	グレー	575	0.90	65	71																																																												
61	460	1.0	38	0.02	409	73	2.6	グレー																																																																																																			
	578	1.3	30			74			62	452	1.1	87	0.02	409	71	2.5	グレー	572	1.4	89	75	63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2	グレー	575	0.90	65	71																																																																									
62	452	1.1	87	0.02	409	71	2.5	グレー																																																																																																			
	572	1.4	89			75			63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2	グレー	575	0.90	65	71																																																																																						
63	470	0.76	56	0.02	404	70	3.2	グレー																																																																																																			
	575	0.90	65			71																																																																																																					

表 1 4 (つづき)

実施例 No.	最大吸収 波長 λ_{\max} (nm)	発色濃度 Absorbance	退色半減期 $\tau 1/2$ (秒)	吸光度 (サーモクロミズム) $\epsilon(0)$	初期着色 (吸収端) nm	残存率 $(A_{50}/A_0) \times 100$	黄変度 YI	色調																																																																																																			
64	459	0.95	56	0.02	410	72	2.8	ブラウン																																																																																																			
	580	0.58	69			75			65	454	0.82	60	0.02	406	70	2.9	ブラウン	563	0.20	68	72	66	452	0.94	65	0.02	410	73	3	ブラウン	577	0.58	68	75	67	458	0.81	64	0.02	406	70	2.8	ブラウン	566	0.22	73	71	68	471	1.10	105	0.02	404	69	2.7	ブラウン	570	0.35	150	72	69	464	1.03	78	0.02	404	70	3.1	ブラウン	567	0.32	90	73	70	454	0.46	63	0.02	408	72	2.5	グレー	575	0.60	74	74	71	452	0.50	60	0.02	408	71	2.4	グレー	572	0.60	74	73	72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2
65	454	0.82	60	0.02	406	70	2.9	ブラウン																																																																																																			
	563	0.20	68			72			66	452	0.94	65	0.02	410	73	3	ブラウン	577	0.58	68	75	67	458	0.81	64	0.02	406	70	2.8	ブラウン	566	0.22	73	71	68	471	1.10	105	0.02	404	69	2.7	ブラウン	570	0.35	150	72	69	464	1.03	78	0.02	404	70	3.1	ブラウン	567	0.32	90	73	70	454	0.46	63	0.02	408	72	2.5	グレー	575	0.60	74	74	71	452	0.50	60	0.02	408	71	2.4	グレー	572	0.60	74	73	72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2	ブラウン	567	0.3	80	72								
66	452	0.94	65	0.02	410	73	3	ブラウン																																																																																																			
	577	0.58	68			75			67	458	0.81	64	0.02	406	70	2.8	ブラウン	566	0.22	73	71	68	471	1.10	105	0.02	404	69	2.7	ブラウン	570	0.35	150	72	69	464	1.03	78	0.02	404	70	3.1	ブラウン	567	0.32	90	73	70	454	0.46	63	0.02	408	72	2.5	グレー	575	0.60	74	74	71	452	0.50	60	0.02	408	71	2.4	グレー	572	0.60	74	73	72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2	ブラウン	567	0.3	80	72																					
67	458	0.81	64	0.02	406	70	2.8	ブラウン																																																																																																			
	566	0.22	73			71			68	471	1.10	105	0.02	404	69	2.7	ブラウン	570	0.35	150	72	69	464	1.03	78	0.02	404	70	3.1	ブラウン	567	0.32	90	73	70	454	0.46	63	0.02	408	72	2.5	グレー	575	0.60	74	74	71	452	0.50	60	0.02	408	71	2.4	グレー	572	0.60	74	73	72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2	ブラウン	567	0.3	80	72																																		
68	471	1.10	105	0.02	404	69	2.7	ブラウン																																																																																																			
	570	0.35	150			72			69	464	1.03	78	0.02	404	70	3.1	ブラウン	567	0.32	90	73	70	454	0.46	63	0.02	408	72	2.5	グレー	575	0.60	74	74	71	452	0.50	60	0.02	408	71	2.4	グレー	572	0.60	74	73	72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2	ブラウン	567	0.3	80	72																																															
69	464	1.03	78	0.02	404	70	3.1	ブラウン																																																																																																			
	567	0.32	90			73			70	454	0.46	63	0.02	408	72	2.5	グレー	575	0.60	74	74	71	452	0.50	60	0.02	408	71	2.4	グレー	572	0.60	74	73	72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2	ブラウン	567	0.3	80	72																																																												
70	454	0.46	63	0.02	408	72	2.5	グレー																																																																																																			
	575	0.60	74			74			71	452	0.50	60	0.02	408	71	2.4	グレー	572	0.60	74	73	72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2	ブラウン	567	0.3	80	72																																																																									
71	452	0.50	60	0.02	408	71	2.4	グレー																																																																																																			
	572	0.60	74			73			72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2	ブラウン	567	0.3	80	72																																																																																						
72	452	1.2	68	0.02	404	70	3.2	ブラウン																																																																																																			
	567	0.3	80			72																																																																																																					

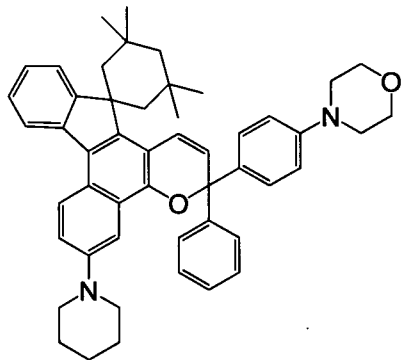
表14に示すように、本発明のクロメン組成物を硬化させたフォトクロミック硬化体は、サーモクロミズムによる吸光度が0.02と低く、且つ吸収端も410nm以下であり、初期着色の極めて少ないものであった。本フォトクロミック硬化体は、フォトクロミックプラスチックレンズとして好適に使用できる。

5

比較例7、8、9および10

実施例55、56における本発明のクロメン化合物を、前述のクロメン化合物(C)に置き換えた以外は、実施例55、56と同様な操作を行い、そのフォトクロミック硬化体の物性を評価した(比較例7、8)。クロメン組成物の組成表を
10 表15に、フォトクロミック特性の結果を表16に示した。さらに、比較例中のクロメン化合物19を下記クロメン化合物(H)に置き換えた以外は比較例7、8と同様の方法で評価を行った(比較例9、10)。結果を表15、16に示した。補足として、クロメン化合物(C)およびクロメン化合物(H)の初期着色特性を実施例33と同様の方法で評価し、結果を表17に示した。

15



(H)

表 15

比較例 No.	化合物 NO.	フォトクロミック化合物						重合モノマー(A)	色調
		(C)	17	18	19	21	重合モノマー(B)		
7	化合物 NO.	(C)	17	18	19	21	重合モノマー(A)	グレー	
	配合量(質量部)	0.015	0.01	0.005	0.04	0.005	100		
8	化合物 NO.	(C)	17	18	19	29	重合モノマー(B)	グレー	
	配合量(質量部)	0.02	0.001	0.075	0.03	0.004	100		
9	化合物 NO.	(C)	17	18	(H)	21	重合モノマー(A)	ブラウン	
	配合量(質量部)	0.015	0.01	0.005	0.04	0.005	100		
10	化合物 NO.	(C)	17	18	(H)	29	重合モノマー(B)	ブラウン	
	配合量(質量部)	0.02	0.001	0.075	0.03	0.004	100		

表 1 6

比較例 No.	最大吸収波長	発色濃度	退色半減期	吸光度 (サーモクロミズム)	初期着色 (吸収端)	残存率% $(A_{50}/A_0) \times 100$	色調
	$\lambda_{max}(nm)$	Absorbance	$\tau_{1/2}(\text{秒})$	$\epsilon(0)$	nm		
7	470	0.83	64	0.08	404	72	グレー
	572	1.36	60				
8	462	0.78	58	0.08	404	70	グレー
	579	0.91	65				
9	470	1.30	75	0.12	435	72	ブラウン
	590	1.24	76				
10	462	1.25	70	0.12	435	70	ブラウン
	590	1.20	81				

表 17

化合物 No.	吸光度 (サーモクロミズム) ϵ (0)	初期着色(吸収端)(nm)
(C)	0.06	390
(H)	0.1	435

比較例 7 及び 8 は吸収端による初期着色が抑えられてはいるが、サーモクロミズムによる吸光度が大きく、フォトクロミックプラスチックレンズとしては今ひとつの完成度である。また比較例 9 及び 10 はサーモクロミズムによる吸光度、吸収端による初期着色とも抑えられていないために、初期着色が強く、フォトクロミックプラスチックレンズとしては好ましくない。

発明の効果

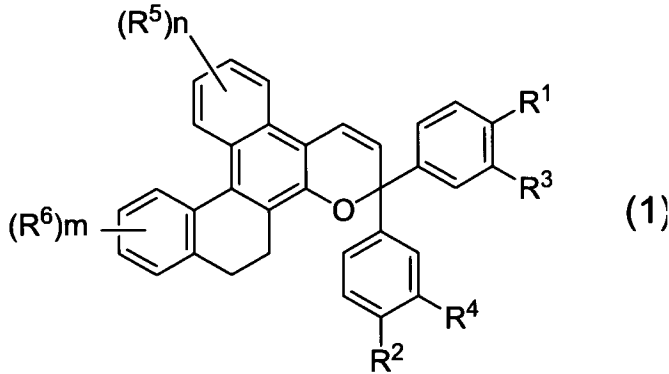
- 10 本発明のクロメン化合物は、特定の部位に、2つ以上、水素原子以外の置換基を有しており、これによって、該クロメン化合物、および重合性単量体を含有するフォトクロミック硬化性組成物を紫外線などのエネルギー線の照射をしても、得られる硬化体は、黄色く着色することはなく、実用的な退色速度を有し、耐久性の良好なフォトクロミック特性を発揮することが可能になる。
- 15 また、その他の効果として、本発明のクロメン化合物、および重合性単量体を含有してなるフォトクロミック硬化性組成物を光重合以外の方法、例えば熱によって硬化した硬化体とした場合、フォトクロミック硬化性組成物の初期着色が少ないため、硬化体は光線透過率が高く透明といった特徴を有する。該フォトクロミック組成物を外周部と中心部の厚みに差があるようなプラスチックレンズに適用した場合、外周部と中心部で光線透過率の差を最小化することができるため、
- 20 いわゆる逆バンダ現象（中心部が白く外周部が濃い）といった外観上の問題を生じない。さらに紫外線による劣化時の黄色着色も少ないため、長期間の使用にわ

たつて高透明感を維持することができ且つそのフォトクロミック特性の繰り返し耐久性が優れているため長期間使用できるという特徴を有する。

そのため、本発明のクロメン化合物は、フォトクロミック特性を示す光学物品の用途に好適に使用できる。

請求の範囲

1. 下記式(1)



5

式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1~9 のアルキル基、炭素数 3~12 のシクロアルキル基、炭素数 1~6 のパーフルオロアルコキシ基、炭素数 7~11 のアラルキル基、炭素数 7~11 のアラルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基、炭素数 6~10 のアリールオキシ基、または炭素数 1~6 のアルコキシ基であり、但し R^1 と R^2 がいずれも炭素数 1~6 のアルコキシ基であることはないものとする；

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1~9 のアルキル基、炭素数 3~12 のシクロアルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、炭素数 7~11 のアラルキル基、炭素数 7~11 のアラルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基、または炭素数 6~10 のアリールオキシ基であり；

また、 R^1 と R^3 は一緒になってあるいは R^2 と R^4 は一緒になって、アルキレン基またはアルキレンジオキシ基を形成していてもよく；

R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、炭素数 1~9 のアルキル基、炭素数 3~12 のシクロアルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、炭素数 7~11 のアラルキル基、炭素数 7~11 のアラルコキシ基、炭素数 6~10 のアリール基、炭素数 6~10 のアリールオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン

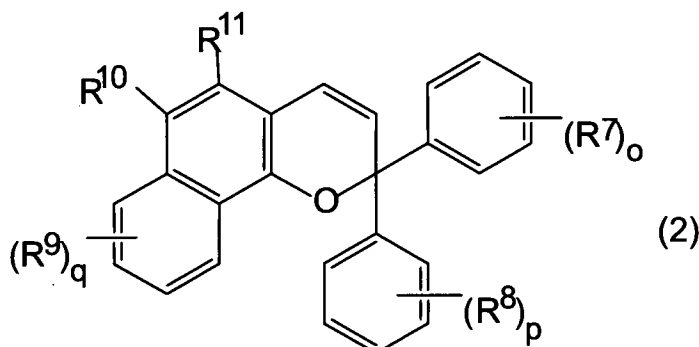
20

ン原子、炭素数1～6のハロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基、であり、

mおよびnは、それぞれ独立に、0から4の整数である、

で示されるクロメン化合物。

- 5 2. 前記式(1)で示されるクロメン化合物およびサーモクロミズムによる吸光度が0.1以下であり且つ紫外光吸収スペクトルの吸収端の位置が380nmから430nmであるクロメン化合物を含有するクロメン組成物。
3. サーモクロミズムによる吸光度が0.1以下であり且つ紫外光吸収スペクトルの吸収端の位置が380nmから430nmであるクロメン化合物が、下記
- 10 式(2)で示されるクロメン化合物である請求項2に記載のクロメン組成物。



- 式中、 R^7 および R^8 は、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、またはハロゲン原子であり、o及びpは、それぞれ、0～2の整数であり、o及びpが1～2の整数であるとき、 R^7 と R^8 、2つの R^7 および2つの R^8 は、同一の基であってもよく、互いに異なる基であってもよい；

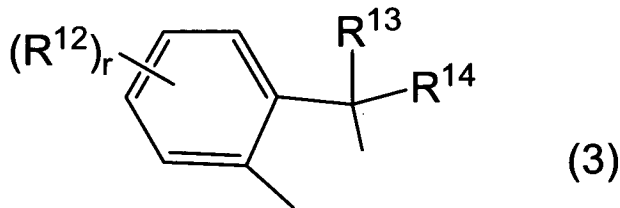
- 20 R^9 は炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、またはハロゲン原子であり、

qは0～2の整数である；

また、qが2の場合、両置換基は一緒になって炭素数が1～8のアルキレンジ
オキシ基を形成してもよい；

R¹⁰およびR¹¹は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～9のアルキル基、炭
5 素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～1
0のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～7のアシルオ
キシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、カルボキシル基、
アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合してい
るベンゼン環に結合する複素環基、アミド基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハ
10 ロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基である；

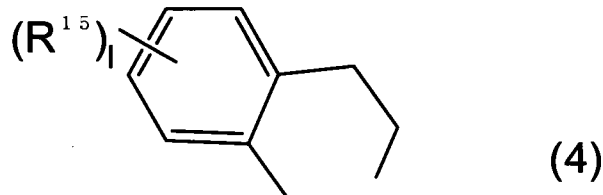
またR¹⁰およびR¹¹は一緒になって下記式(3)



15 式中、R¹²は炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、
炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数7～11
のアラルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオ
キシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、
窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン
20 環に結合する複素環基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハロゲノアル
キル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基であり、rは0から3の整
数である；R¹³及びR¹⁴は、それぞれ水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～9の
アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、
炭素数1～6のハロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ
25 基であり、さらにR¹³およびR¹⁴が一緒になって環構造を形成していてもよい、

に示す基を形成していてもよく；

さらに R^{10} および R^{11} は一緒になって下記式(4)



5

式中、 R^{15} は炭素数1～9のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数7～11のアラルコキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アミノ基、窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～6のハロゲノアルキル基、または炭素数1～6のハロゲノアルコキシ基であり、 l は0から3の整数である、

10

に示す基を形成していてもよい。

15

4. 請求項1に記載のクロメン化合物または請求項2もしくは3に記載のクロメン組成物と、重合性単量体とを含有するフォトクロミック硬化性組成物。

20

5. クロメン化合物の含有量が重合性単量体100質量部に対して0.001から10質量部である請求項4に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

6. 請求項2もしくは3のクロメン組成物の含有量が重合性単量体100質量部に対して0.001から10質量部である請求項4に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

25

7. 光重合開始剤をさらに含有してなる請求項4～6のいずれかに記載のフォトクロミック硬化性組成物。
8. 熱重合開始剤をさらに含有してなる請求項4～7のいずれかに記載のフォトクロミック硬化性組成物。
9. 高分子材料および高分子材料に分散された請求項1に記載のクロメン化合物または請求項2もしくは3に記載のクロメン組成物を含有するフォトクロミック材料。
- 10
10. 請求項1に記載のクロメン化合物または請求項2もしくは3に記載のクロメン組成物が内部に分散した高分子成型体からなるフォトクロミック光学物品。
11. 請求項1に記載のクロメン化合物または請求項2もしくは3に記載されたクロメン組成物が分散した高分子膜で被覆された光学基材からなる光学物品。
- 15
12. 前記高分子膜が請求項4～8のいずれかに記載のフォトクロミック硬化性組成物を光ラジカル重合により硬化された膜である請求項11に記載の光学物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/059025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D311/78(2006.01) i, C07D407/04(2006.01) i, C08K5/1545(2006.01) i,
C08L101/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D311/78, C07D407/04, C08K5/1545, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Caplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-509109 A (Optische Werke G. Rodenstock), 25 March, 2004 (25.03.04), & WO 2002/022594 A1 & AU 200178505 A & EP 1235823 A1 & US 2003/040623 A1 & EP 1235823 B1 & DE 50100383 G & ZA 200203275 A & US 6686468 B2 & ES 2201041 T3 & AU 778377 B2	1-12
A	JP 2007-516961 A (Corning Inc.), 28 June, 2007 (28.06.07), & US 2005/092972 A1 & EP 1529780 A1 & WO 2005/047277 A1 & IN 200602451 P1 & US 7250120 B2	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 July, 2009 (06.07.09)	Date of mailing of the international search report 21 July, 2009 (21.07.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059025

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/045495 A1 (RODENSTOCK GMBH), 04 May, 2006 (04.05.06), & EP 1805278 A1 & AU 2005298913 A1 & DE 112005002092 A5 & US 2007/246692 A1 & JP 2008-517017 A & ZA 200701884 A	1-12
A	JP 2000-504031 A (TRANSITIONS OPOTICAL, INC.), 04 April, 2000 (04.04.00), & WO 97/048993 A1 & US 5723072 A & AU 9733772 A & ZA 9705175 A & EP 912908 A1 & AU 709675 B & CN 1226319 A & BR 9709811 A & MX 9810738 A1 & KR 2000016720 A & MX 210015 B & PH 1199756979 B1 & CA 2256479 C & EP 912908 B1 & DE 69730833 E & ES 2229367 T3 & DE 69730833 T2	1-12
A	JP 2001-512434 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 21 August, 2001 (21.08.01), & US 5698141 A & WO 98/032037 A1 & AU 9741765 A & EP 958514 A1 & CN 1247604 A & HU 200000056 A2 & MX 9906638 A1 & NZ 336837 A & AU 737007 B & BR 9714777 A & MX 216584 B & CA 2278139 C & EP 958514 B1 & DE 69732372 E & ES 2236823 T3 & DE 69732372 T2 & PH 1199803450 B1	1-12
A	JP 2003-513017 A (TRANSITIONS OPOTICAL, INC.), 08 April, 2003 (08.04.03), & WO 2001/019813 A1 & AU 200073826 A & US 6296785 B1 & EP 1214311 A1 & BR 200014575 A & ZA 200202037 A & MX 2002002911 A1 & EP 1214311 B1 & DE 60013863 E & AU 775867 B2 & ES 2228606 T3 & DE 60013863 T2 & MX 228966 B & PH 1200002572 B1 & JP 4105436 B2	1-12
A	WO 2003/025638 A1 (VISION EASE LENS INC.), 27 March, 2003 (27.03.03), & US 2003/092918 A1 & US 6608215 B2 & AU 2002326994 A1	1-12
P,X	JP 2009-67680 A (Tokuyama Corp.), 02 April, 2009 (02.04.09), (Family: none)	1-12
P,X	JP 2009-108159 A (Tokuyama Corp.), 21 May, 2009 (21.05.09), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D311/78(2006.01)i, C07D407/04(2006.01)i, C08K5/1545(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D311/78, C07D407/04, C08K5/1545, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-509109 A (オペティッシュュ. ウエルケ. ゲー. ローデンス トック) 2004. 03. 25, & WO 2002/022594 A1 & AU 200178505 A & EP 1235823 A1 & US 2003/040623 A1 & EP 1235823 B1 & DE 50100383 G & ZA 200203275 A & US 6686468 B2 & ES 2201041 T3 & AU 778377 B2	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.07.2009

国際調査報告の発送日

21.07.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

荒木 英 則

4P

9736

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-516961 A (コーニング インコーポレイテッド) 2007. 06. 28, & US 2005/092972 A1 & EP 1529780 A1 & WO 2005/047277 A1 & IN 200602451 P1 & US 7250120 B2	1-12
A	WO 2006/045495 A1 (RODENSTOCK GMBH) 2006. 05. 04, & EP 1805278 A1 & AU 2005298913 A1 & DE 112005002092 A5 & US 2007/246692 A1 & JP 2008-517017 A & ZA 200701884 A	1-12
A	JP 2000-504031 A (トランシジョンズ・オプティカル・インコーポ レイテッド) 2000. 04. 04, & WO 97/048993 A1 & US 5723072 A & AU 9733772 A & ZA 9705175 A & EP 912908 A1 & AU 709675 B & CN 1226319 A & BR 9709811 A & MX 9810738 A1 & KR 2000016720 A & MX 210015 B & PH 1199756979 B1 & CA 2256479 C & EP 912908 B1 & DE 69730833 E & ES 2229367 T3 & DE 69730833 T2	1-12
A	JP 2001-512434 A (ピーピージー・インダストリーズ・オハイオ・ インコーポレイテッド) 2001. 08. 21, & US 5698141 A & WO 98/032037 A1 & AU 9741765 A & EP 958514 A1 & CN 1247604 A & HU 2000000056 A2 & MX 9906638 A1 & NZ 336837 A & AU 737007 B & BR 9714777 A & MX 216584 B & CA 2278139 C & EP 958514 B1 & DE 69732372 E & ES 2236823 T3 & DE 69732372 T2 & PH 1199803450 B1	1-12
A	JP 2003-513017 A (トランシジョンズ・オプティカル・インコーポ レイテッド) 2003. 04. 08, & WO 2001/019813 A1 & AU 200073826 A & US 6296785 B1 & EP 1214311 A1 & BR 200014575 A & ZA 200202037 A & MX 2002002911 A1 & EP 1214311 B1 & DE 60013863 E & AU 775867 B2 & ES 2228606 T3 & DE 60013863 T2 & MX 228966 B & PH 1200002572 B1 & JP 4105436 B2	1-12
A	WO 2003/025638 A1 (VISION EASE LENS INC) 2003. 03. 27, & US 2003/092918 A1 & US 6608215 B2 & AU 2002326994 A1	1-12

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P X	JP 2009-67680 A (株式会社トクヤマ) 2009.04.02 (ファミリーなし)	1-12
P X	JP 2009-108159 A (株式会社トクヤマ) 2009.05.21 (ファミリーなし)	1-12