

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年10月9日 (09.10.2003)

PCT

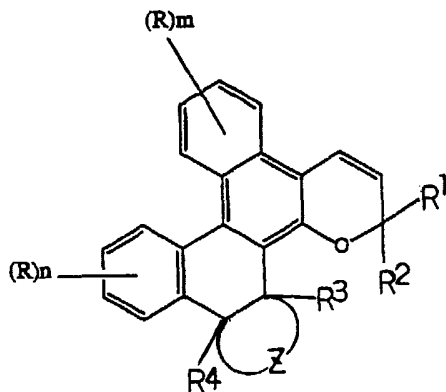
(10) 国際公開番号
WO 03/082849 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 311/78, (NAGOH, Hironobu) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県 徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
311/94, 491/052, G03C 1/73
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04000 前原 孝之 (MAEHARA, Takayuki) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県 徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (22) 国際出願日: 2003年3月28日 (28.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒105-0003 東京都 港区西新橋 1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, CN, JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-98855 2002年4月1日 (01.04.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SK, TR).
- (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]; 〒745-0053 山口県 徳山市御影町 1番1号 Yamaguchi (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 名郷 洋信

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CHROMENE COMPOUND

(54) 発明の名称: クロメン化合物



(1a)

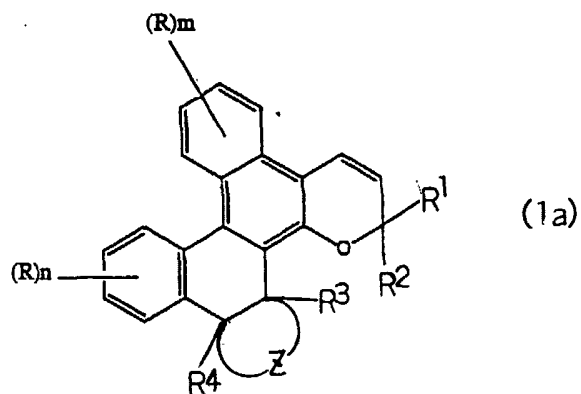
(57) Abstract: A chromene compound represented by the following general formula (1a): (1a) wherein R¹ and R² each is unsubstituted aryl or aryl having as substituents an amino group substituted by alkoxy or alkyl and a heterocyclic group having a nitrogen atom as a heteroatom; R³ and R⁴ each independently is hydrogen or halogeno; ring Z is an aliphatic hydrocarbon ring; R is a substituent; and m and n each is an integer of 1 to 3.

WO 03/082849 A1



(57) 要約:

本発明のクロメン化合物は、下記一般式 (1a) :



式中、 R^1 及び R^2 は、非置換アリール基、またはアルコキシ基、アルキル基で置換されたアミノ基及び窒素原子をヘテロ原子として有する複素環基を、置換基として有する置換アリール基であり、

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子であり、

環 Z は、脂肪族炭化水素環であり、

R は置換基であり、

m 及び n は、1~3の整数である、

で表わされる。

明細書

クロメン化合物

技術分野

本発明は、新規なクロメン化合物、および該クロメン化合物の用途に関する。

従来技術

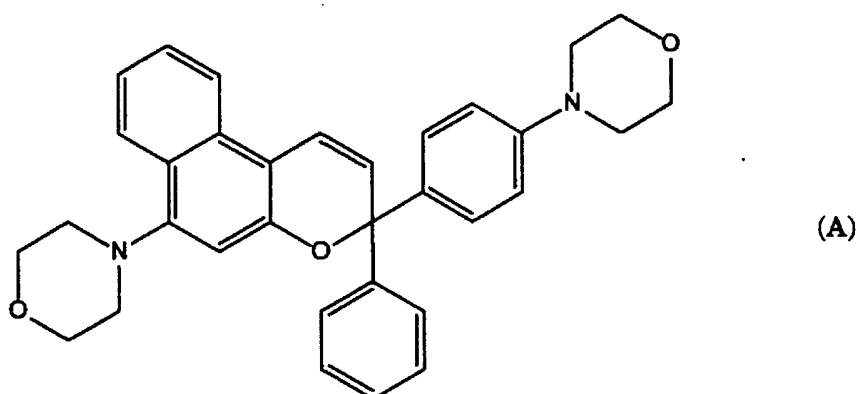
フォトクロミズムとは、ここ数年来注目されてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり（発色という）、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る（退色という）可逆作用のことである。この性質を有する化合物はフォトクロミック化合物と呼ばれている。このようなフォトクロミック化合物の用途の一つにサングラスレンズ用の調光材料がある。その用途においてフォトクロミック化合物に求められるフォトクロミック物性としては、例えば、発色段階にて、発色感度が高いこと、繰り返しの耐久性が良いこと、光未照射状態における着色度（以下、初期着色という）が小さいこと、退色速度が速いことなどが挙げられる。さらに近年では、青や黄色の化合物を任意の割合で混ぜ合わせて、グレー、ブラウンあるいは緑色といった中間色に発色することが求められている。このような中間色をつくりだすには、一般には、可視光の吸収波長領域が440～500 nmの黄色～オレンジに発色する化合物と、580～630 nmの青～水色に発色する化合物のものを混合しなければならない。

青～水色に発色する化合物としては、例えば米国特許第4882438号に記載のフルギド化合物、特開昭61-228402号に記載のスピロオキサジン化合物、WO96/14596号に記載のクロメン化合物等があり、これらは比較的退色速度の速い化合物である。

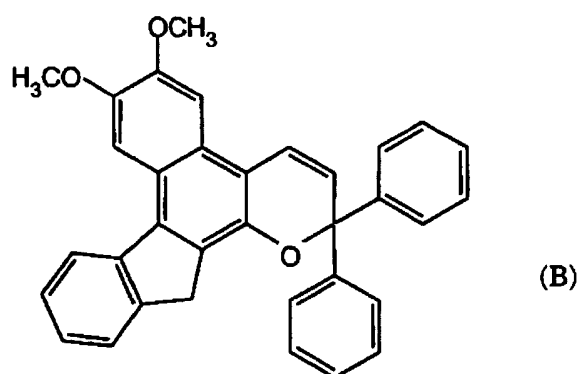
一方、黄色～オレンジに発色する化合物は、各種の発色色調を有すフォトクロミック特性の中でも特に退色速度が遅い。そのため、これら青～水色に発色する化合物と、黄色～オレンジに発色する化合物とを混合して上記中間色を作成して

も、その退色速度の違いから、発色時の色と、退色過程における色が異なってしまふ、いわゆる「色ずれ」等の問題点が発生する。

例えば、黄色～オレンジに発色する化合物として、WO 98/45281号公開明細書には、下記式（A）で示されるクロメン化合物が開示されているが、この化合物は上記した通り退色速度が遅いという問題がある。



さらに米国特許出願US 5869658号公開明細書には、下記式（B）で示されるクロメン化合物が開示されているが、このクロメン化合物もまた退色速度が遅いという問題がある。



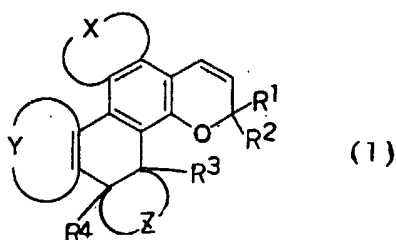
また、上記の式（A）や（B）で示される従来公知のクロメン化合物は、耐光性が低く、光照射を繰り返して行くと、発色濃度や初期着色性が低下したり、退色速度が遅くなる（即ち、繰り返しの耐久性が低い）という欠点もある。

発明の開示

本発明の目的は、従来の黄色～オレンジに発色するフォトクロミック化合物が持つ退色速度が遅いという問題を解決し、さらにはメガネ用として十分な発色濃度、退色速度、耐光性（繰り返しの耐久性）等の各種物性を有するクロメン化合物を提供することである。

上記の課題に鑑み、本発明者らは鋭意研究を続けてきた。その結果、上記問題を解決する新規な構造のクロメン化合物を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、下記一般式（1）：



式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、置換もしくは非置換の環基であるか、または R^1 と R^2 とが一緒になって置換もしくは非置換の環を構成していてもよく、

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲノアルキル基、アルコキシ基、ハロゲノアルコキシ基、アラルキル基、アリアルオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、または置換もしくは非置換の環基であり、

環X及び環Yは、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環であり、

環Zは、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素環である、
で示されるクロメン化合物が提供される。

発明の好ましい実施の態様

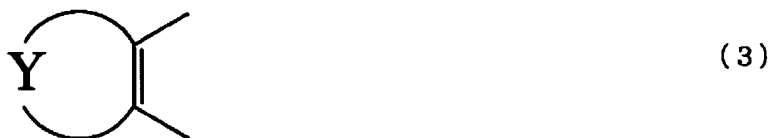
4.

(環 X 及び環 Y)

前記一般式 (1) 中、下記式 (2) :



で表わされる環 X、及び下記式 (3) :



で示される環 Y は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環である。

上記の芳香族炭化水素環としては特に制限はされるものではないが、ベンゼン環、または 2～4 個のベンゼン環が縮環した縮合環が好ましい。これらの芳香族炭化水素環は、その炭素数が 6～18 であることが好ましく、例えばベンゼン、ナフタレン、フェナンスレン等が好適である。

また、芳香族複素環も特に制限されないが、環構成原子として酸素、硫黄または窒素原子を 1～2 個含む 5～6 員環の単環式複素環、或いはこれら単環式複素環にベンゼン環が縮環した縮合複素環が好ましい。好適な芳香族複素環としては、ピリジン、キノリン、ピロール、インドール等の含窒素複素環；フラン、ベンゾフラン等の含酸素複素環；チオフェン、ベンゾチオフェン等の含硫黄複素環；などを挙げることができる。

(環 X 及び環 Y の置換基)

また、上述した芳香族炭化水素環および芳香族複素環は、置換基を有していてもよく、このような置換基の具体例として、ヒドロキシル基；シアノ基；ニトロ基；ハロゲン原子；アルキル基；ハロゲノアルキル基；アルコキシ基；ハロゲノアルコキシ基；アラルキル基；アリーロキシ基；アミノ基；置換アミノ基；置

換もしくは非置換のアリール基；窒素原子をヘテロ原子として有し、かつ該窒素原子を介して環に結合している置換もしくは非置換の複素環基；等が挙げられる（以下、これらの置換基をRと称する場合がある）。

上記のハロゲン原子としてはフッ素原子、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。

また、上記アルキル基は、特に限定されず、直鎖状、分枝状あるいは環状の公知のいかなる構造を有していても良いが、一般的には、その炭素数は1～12の範囲にあることが好ましい。さらに直鎖状または分枝状のアルキル基では、その炭素数が1～4の範囲にあることがより好適であり、環状アルキル基では、炭素数が3～12の範囲にあることがより好適である。好適な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、*n*-ブチル基等の直鎖状アルキル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の分枝状アルキル基、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の環状アルキル基を挙げることができる。

ハロゲノアルキル基としては、上記アルキル基の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。ハロゲノアルキル基として好適なものを例示すると、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。

アルコキシ基も特に限定されないが、一般的には炭素数1～5のアルコキシ基が好ましい。好適なアルコキシ基を具体的に例示すると、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、

tert-ブトキシ基等を挙げることができる。

ハロゲノアルコシル基としては、上記アルコキシ基の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。ハロゲノアルコキシ基として特に好適なものを例示すると、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ことができる。

アラルキル基としては特に制限されないが、一般的には炭素数7～11のアラルキル基が好ましい。好適な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、フェニルブチル基等を挙げることができる。

アリールオキシ基としては、特に限定されないが炭素数6～10のアリールオキシ基が好ましい。好適なアリールオキシ基を具体的に例示すると、フェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げることができる。

置換アミノ基も特に限定されないが、アルキル基またはアリール基を置換基として有しているもの、例えばアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基またはジアリールアミノ基が好ましい。該置換基としてのアルキル基の炭素数は1～4であることがより好ましく、該置換基のアリール基の炭素数は6～18であることがより好ましい。好適な置換アミノ基を具体的に例示すると、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等を挙げることができる。

非置換アリール基も特に限定されないが、その炭素数は6～10であることが好ましい。好適な非置換アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記非置換アリール基の有する水素原子の1もしくは2以上が、置換基Rとして先に例示したヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲノアルキル基、アルコキシ基、ハロゲノアルコキシ基、アラルキル基、アラルコシ基、アミノ基、置換アミノ基、あるいは後述する窒素原子をヘテロ原子として有する非置換の複素環基等により置換されたものを挙げることができる。

置換もしくは非置換の複素環基は特に限定されるものではなく、単環式複素環基でも縮合複素環基でもよいが、3～12員環、特に3～7員環である単環式複素環基、又は該単環式複素環に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合している縮合複素環基が好ましい。該複素環基は、窒素原子を介して環X或いは環Yに結合するものであるが、このような窒素原子の他に、さらにヘテロ原子を有するものでも良い。該ヘテロ原子は特に限定されないが、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が好適である。

また、上記の縮合複素環基において、単環式複素環に縮合している芳香族炭化水素環としては、置換基Rとして先に例示したアリール基に対応する芳香族炭化

水素環が例示され、単環式複素環に縮合している芳香族複素環としては、ヘテロ原子として酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有し、環を構成する原子数が3~7であるものが好ましく、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフラン環等が例示される。

本発明において、置換基Rの複素環基として、より好ましいものは単環式複素環基、2~4つ（特に2つ）の環が縮合した縮合複素環基である。

また、該複素環基（置換基R）がさらに有する置換基も特に限定されず、環X及び環Yに結合し得る置換基Rとして先に示されたものであつてよい。また、その置換位置も特に限定されない。該複素環基の特に好ましい置換基としては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲノアルキル基、アルコキシ基、ハロゲノアルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、非置換のアリール基；窒素原子をヘテロ原子として有し、かつ該窒素原子を介して該複素環基に結合する非置換の複素環基等が挙げられる。

本発明において、上述した置換基Rとしての置換もしくは非置換の複素環基の具体例としては、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。

本発明において、上述した環X及び環Yの置換基Rは、その結合位置並びにその総数も特に制限されず、また複数の置換基Rが存在している場合には、それらは各々同一でも異なってもよい。

（基R¹及び基R²）

前記一般式（1）において、R¹ およびR² は、それぞれ独立に、アルキル基、置換もしくは非置換の環基である。また、R¹ とR² が一緒になって置換もしくは非置換の環を構成していてもよい。

ここで、当該アルキル基は、未置換のものであり、前述の置換基Rとして説明したアルキル基と同義である。また、置換もしくは非置換の環基も特に制限されず、公知の脂肪族環式炭化水素基、アリール基又は複素環基のいずれでもよい。

脂肪族環式炭化水素基としては特に限定されず、単環式でも橋かけ環式でもよ

い。具体的には以下に示す脂肪族炭化水素環に対応する1価の基が挙げられる。

脂肪族炭化水素環；

シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、シクロペンタドデカン等の炭素数3～

20の単環式脂肪族環；ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、ビスクロ [2. 2. 2] オクタン、ビスクロ [3. 2. 0] ヘプタン、ビスクロ [3. 1. 1] ヘプタン、ビスクロ [3. 2. 1] オクタン、ビスクロ [3. 3. 1] ノナン、ビスクロ [3. 3. 2] デカン、ビスクロ [3. 3. 3] ウンデカン、ビスクロ [4. 2. 2] デカン、ビスクロ [4. 3. 2] ウンデカン、ビスクロ [4. 3. 3] ドデカン、ビスクロ [4. 1. 0] ヘプタン、ビスクロ [4. 1. 1] オクタン、ビスクロ [4. 2. 1] ノナン、ビスクロ [4. 2. 0] オクタン、オクタヒドロインデン、ビスクロ [4. 3. 1] ドデカン、デカヒドロナフタレン、ドデカヒドロベンゾシクロノナン、トリシクロヘプタン、ドデカヒドロフェナレン、ドデカヒドロシクロペンタペントレン、ドデカヒドロフルオレン、テトラデカヒドロアントラセン、トリシクロドデカン、トリシクロペンタデカン、アダマンタン等の炭素数6～20の橋かけ脂肪族環。なお、橋かけ脂肪族環基においては、該基の結合手の位置は特に制限されない。

アリール基も特に限定されず公知のアリール基でよく、具体的には環X及び環Yの置換基Rとして例示したアリール基が好適な基として挙げられる。

複素環基もまた特に限定されず公知の複素環基で良く、芳香族複素環基でも非芳香族の複素環基でもよいし、単環式の複素環でも、縮合複素環でもよい。芳香族複素環基としては、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフラン環、ベンゾフラン環等の複素環に対応する複素環基が挙げられ、非芳香族の複素環基としてはテトラヒドロフラン環、ピラン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ピペラジン環、ヘキサメチレンイミン環、ブチロラクトン環、テトラヒドロフラノン環、テトラヒドロピラノン環、ピロリジノン環、

ピペリジノン環、オキソヘキサメチレンイミン環等の単環式の複素環に対応する複素環基；アザービシクロ [2. 2. 2] オクタン環、デカヒドロシクロペンタアゼピン環、アザービシクロ [3. 2. 1] オクタン環、オクタヒドロキノリジン環、デカヒドロピリジノキノリン環、アザートリシクロウンデカン環等の橋かけ多環に対応する複素環基等が例示される。なお、これらの複素環基の場合にもその結合手の位置は特に制限されるものではない。

また R^1 と R^2 とが一緒になって環を構成する場合には、その環は脂肪族炭化水素環、複素環基のいずれでも良く、具体的には R^1 又は R^2 として示した脂肪族炭化水素環または非芳香族の複素環等が挙げられる。この場合にもこれらの環のクロメン環への結合位置は特に制限されない。

さらに上述した環基が有していてもよい置換基としては、環 X 及び環 Y が有していてもよい置換基 R と同じものが例示される。この場合も、その置換位置や置換総数は特に制限されない。

本発明においては、退色速度の点で、 R^1 、 R^2 の少なくとも一方、より好ましくは双方が下記 (i) ~ (iii) のいずれかの基であることが特に好ましい。

(i) 非置換のアリール基；

(ii) アルコキシ基もしくは置換アミノ基を、置換基として有する置換アリール基；

(iii) 窒素原子をヘテロ原子として有し、かつ該窒素原子によって結合する置換もしくは非置換の複素環基を、置換基として有している置換アリール基もしくは置換芳香族複素環基；

なお、上記 (ii) ~ (iii) における置換アリール基において、その置換基の位置は特に限定されず、その総数も特に限定されないが、アリール基がフェニル基であるときは、置換基の位置は、3位または4位であることが好ましく、置換基の数は1であることが好ましい。このような置換フェニル基の具体例としては、3-メトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニル基、4-(N, N

ージフェニルアミノ) フェニル基、4-モルホリノフェニル基、4-ピペリジノフェニル基、3-(N, N-ジメチルアミノ) フェニル基等をあげることができる。

また、前記(ii) ~ (iii)における置換芳香族複素環基においても、その置換基の位置は特に限定されず、その総数も特に限定されないが、その置換数は1であることが好ましい。当該置換芳香族複素環基の具体例としては、4-(N, N-ジメチルアミノ) チエニル基、4-(N, N-ジエチルアミノ) フリル基、4-(N, N-ジフェニルアミノ) チエニル基、4-モルホリノピロリニル基、6-ピペリジノベンゾチエニル基、6-(N, N-ジメチルアミノ) ベンゾフラニル基等を挙げることができる。

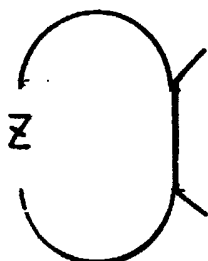
さらに上記(i) ~ (iii)の基の中でも、置換又は非置換のアリール基、特に置換又は非置換のフェニル基が最も好ましい。

(基 R^3 及び R^4)

前記一般式(1)において、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲノアルキル基、アルコキシ基、ハロゲノアルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、或いは置換もしくは非置換の環基である。これらの基のうち、前述の環X及び環Yにおける置換基Rとして説明した基と重複するものはこれと同義である。置換もしくは非置換の環基としては前記 R^1 又は R^2 として例示した置換もしくは非置換の環基が例示される。

(環 Z)

本発明においては、前記一般式 (1) 中、下記式 (4) :



… (4)

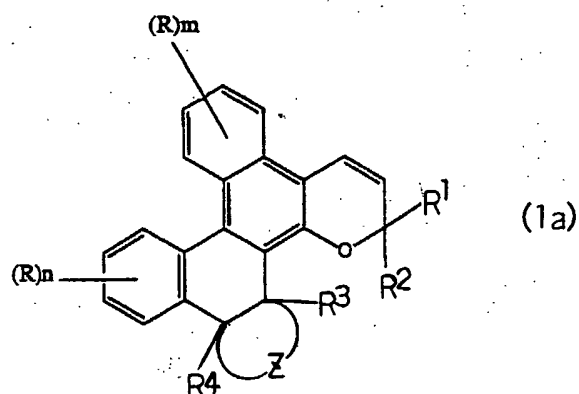
で表わされる環 Z が脂肪族炭化水素環であることが、耐光性の点で極めて重要である。即ち、環 Z が形成されていない場合、或いは環 Z が芳香族環や複素環であるときには、耐光性が不満足となってしまう、繰り返し耐久性が低下してしまう。

このような脂肪族炭化水素環としては、前記基 R^1 と R^2 に関して説明した単環式或いは橋かけ環式のもの、さらには、これらの環中の環構成原子がオキソ置換されたものが挙げられる。オキソ置換された脂肪族炭化水素環としては、シクロペンタノン環、シクロヘキサノン環等の含カルボニル環等が例示される。これらの脂肪族炭化水素環の中でも、単環式の脂肪族炭化水素環が好ましい。単環式の脂肪族炭化水素環において、環の構成原子としての炭素数は 3 ~ 20、より好ましくは 3 ~ 8 であるのが好適である。

上記の脂肪族炭化水素環もまた置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、前述の置換基 R として例示したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アミノ基、置換アミノ基、非置換のアリール基等を挙げることができる。尚、この置換基は、環 Z のクロメン骨格に結合している部位を除く位置に結合するものであり、前述した基 R^3 及び R^4 とは異なるものである。また、脂肪族炭化水素環が単環式のものである場合には、該置換基として、シクロアルキル環、好ましくは炭素数 3 ~ 7 のシクロアルキル環がスピロ結合により形成されていても良い。なお、これらの置換基の置換位置、置換総数は制限されない。

(クロメン化合物)

本発明においては、上述した一般式(1)で表わされるクロメン化合物の中でも、退色速度、発色濃度、発色色調、耐光性等のフォトクロミック特性のバランスの点で、特に下記式(1a)



式中、Rは、前述した置換基Rを示し、

環Z及び $R^1 \sim R^4$ は、前記式(1)で述べた通りであり、

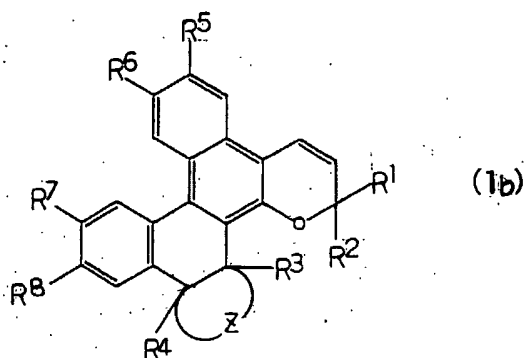
m、nは、各々独立に0～3の整数を示し、

置換基Rが複数存在するとき(m+nが2以上)は、複数の置換基

Rは各々異なってもよい、

で示される化合物が好ましい。

さらにそのなかでも製造原料の入手の容易さを考慮すると、下記式(1b)：



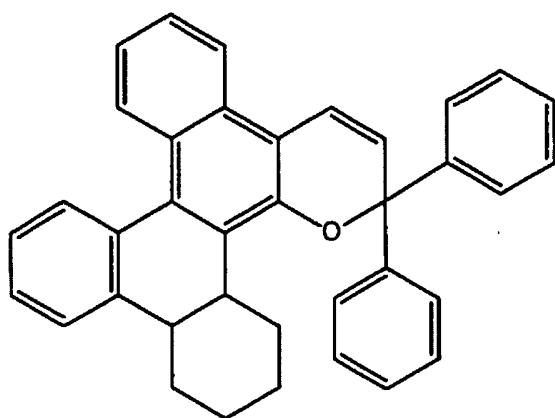
式中、環Z及び $R^1 \sim R^4$ は、前記式(1)で述べた通りであり、

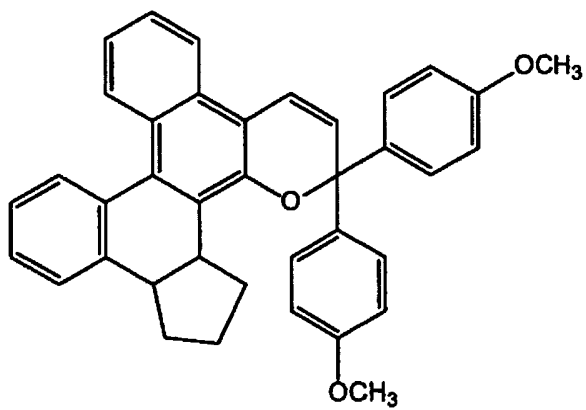
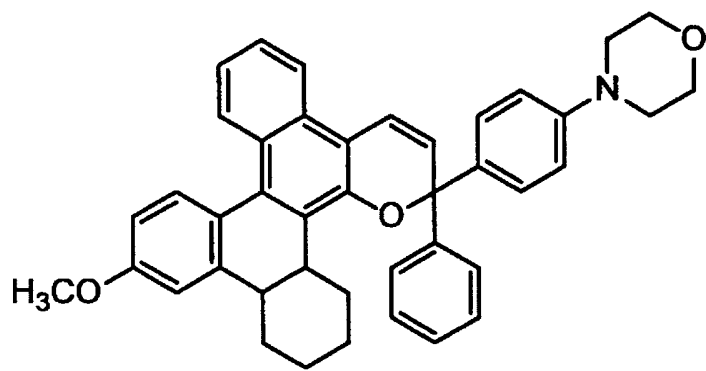
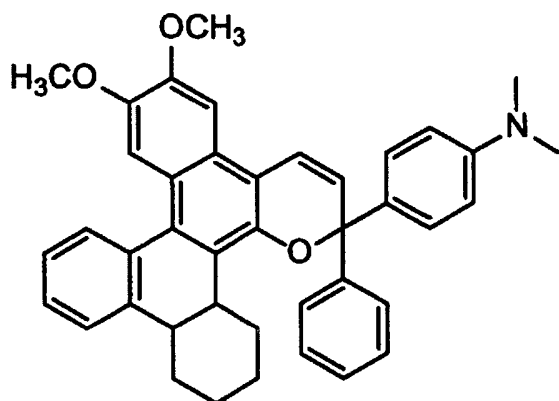
$R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、前記置換基Rまたは水素原子である、
で示される化合物が特に好ましい。

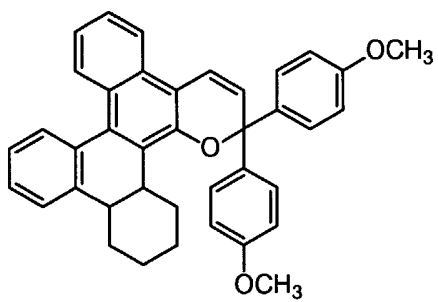
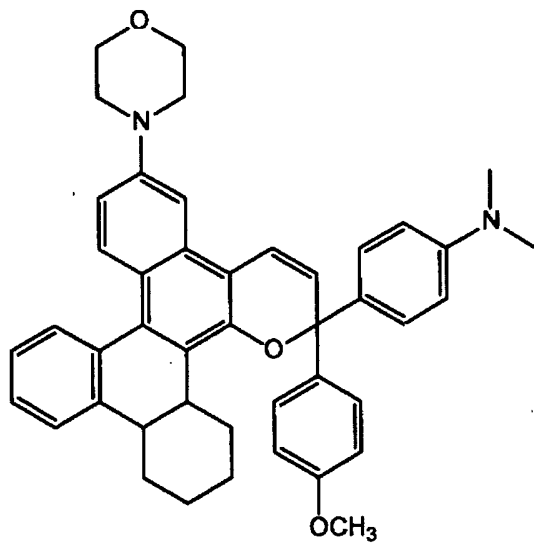
上記一般式(1a)又は(1b)において、発色濃度の点で R^1 及び R^2 は前記(i)～(iii)として示した基であることが好ましく、さらにその中でも、非置換のアリール基；アルコキシ基、アルキル基で置換されたアミノ基、及び窒素原子をヘテロ原子として有し、かつ該窒素原子により結合する複素環基のいずれかにより置換されたアリール基；であることがより好ましい。また R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子又はハロゲン原子であることが好ましい。また置換基Rとしては、アルコキシ基、または窒素原子をヘテロ原子として有し、かつ該窒素原子により母体と結合する複素環基が好ましい。

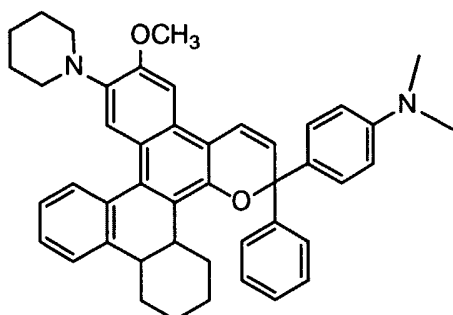
さらには上記一般式(1a)または(1b)で示される化合物のなかで特に好適なものは、 R^1 及び R^2 が、非置換のフェニル基；アルコキシ基、アルキル基で置換されたアミノ基、及び窒素原子をヘテロ原子として有し、かつ該窒素原子により結合する単環式の複素環基のいずれかを、3位又は4位に置換基として有する置換フェニル基；である

本発明において最も好適なクロメン化合物の具体例としては、以下のものを例示することができる。









本発明のクロメン化合物は、一般に常温常圧で無色、あるいは淡青色の固体または粘稠な液体として存在し、次の(A)～(C)のような手段で確認できる。

(A) 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 5.9～9.0 ppm付近に芳香族プロトンおよびオレフィンプロトンに基づくピーク、 δ 1.0～4.0 ppm付近にメチルプロトンおよびメチレンプロトンなど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。

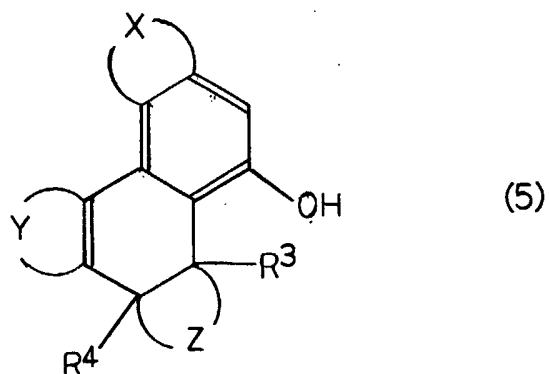
(B) 元素分析によって相対する生成物の組成を決定することができる。

(C) ^{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付近にアルケンの炭素に基づくピーク、 δ 20～80 ppm付近にアルカンおよびシクロアルカンの炭素に基づくピークなどが現れる。

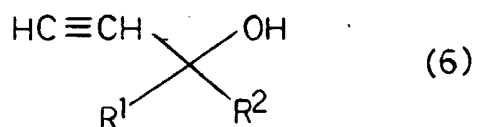
(製造方法)

一般式(1)で示される本発明のクロメン化合物の製造方法は、特に限定されないが、一般に好適に採用される代表的な方法を説明すると、以下の通りである。尚、以下の一般式において、一般式(1)中の基と同じ基は、一般式(1)と同様に示した。

即ち、下記一般式(5)：



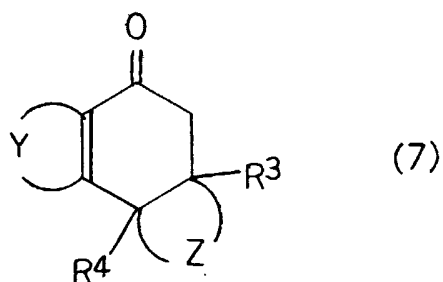
で示されるナフトール誘導体と、下記一般式 (6) :



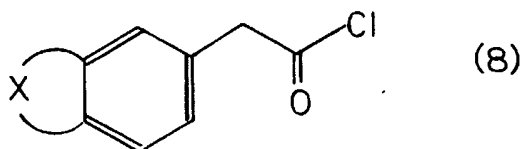
示されるプロパギルアルコール誘導体とを、酸触媒存在下で反応させることにより、前記一般式 (1) のクロメン化合物を得ることができる。

上記一般式 (5) のナフトール誘導体の製造方法は、特に限定されず公知のいかなる合成法によって得てもよい。一例としては、WO 01/36406号に記載されている製造方法が挙げられる。

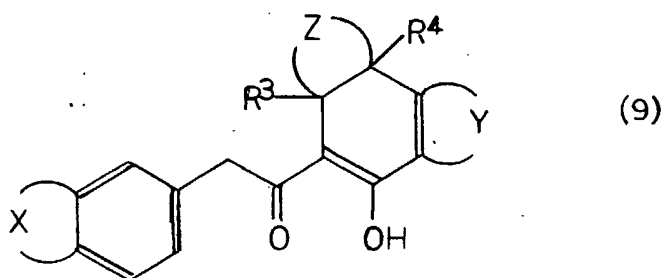
具体的には、下記一般式 (7) :



で示されるケトン誘導体と、下記式一般式 (8) :



で示される酸クロライド誘導体とを、塩基存在下、20～120℃で反応させ縮合を行うことにより、下記一般式(9)：



で表わされる化合物を得、これを85%リン酸水溶液中で、20～120℃で脱水縮合することにより、上記一般式(5)のナフトール誘導体を得ることができる。

用いる塩基としては、水素化ナトリウム、カルシウムヒドライドなどの非求核性塩基が好ましく、溶媒としては、非プロトン性溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルム等が使用される。

また前記一般式(6)で示されるプロパギルアルコール誘導体は、例えば、前記一般式(6)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。

また、式(5)のナフトール誘導体と式(6)のプロパギルアルコール誘導体との酸触媒存在下での反応において、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るが、一般には1：10～10：1(モル比)の範囲から選択される。また、酸触媒としては硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンベンゼンスルホン酸、酸性アルミナ等が用いられ、ナフトール誘導体とプロパギルア

ルコール誘導体の総和100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で用いられる。反応温度は、通常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。溶媒の使用量は反応基質が溶解する程度でよい。

(クロメン化合物の特性及び用途)

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一般の有機溶媒によく溶解する。このような溶媒に本発明のクロメン化合物を溶解したとき、一般に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、光を遮断すると速やかに元の無色に戻る良好な可逆的なフォトクロミック作用を呈する。

このような本発明のクロメン化合物におけるフォトクロミック作用は、高分子固体マトリックス中でも同様な特性を示す。かかる対象となる高分子固体マトリックスとしては、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く、光学的に好ましくは、例えばポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

さらに、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等の多価アクリル酸および多価メタクリル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシコハク酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、

アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリルカーボネート等の多価アリル化合物；1, 2-ビス（メタクリロイルチオ）エタン、ビス（2-アクリロイルチオエチル）エーテル、1, 4-ビス（メタクリロイルチオメチル）ベンゼン等の多価チオアクリル酸および多価チオメタクリル酸エステル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAモノグリシジルエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-（グリシジル-2-オキシエトキシ）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-（グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ）-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）-2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸エステル化合物およびメタクリル酸エステル化合物；ジビニルベンゼン等のラジカル重合性多官能単量体を重合してなる熱硬化性樹脂を、高分子マトリックスとして用いることもできる。

また、これらの各多官能単量体とアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、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およ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およ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等のラジカル重合性単官能単量体との共重合体も高分子マトリックスとして使用することができる。上記の単量体を重合させて重合体とする際には、公知の重合方法を採用すればよく、好ましくは熱重合開始剤や光重合開始剤を用いて重合させればよい。

熱重合開始剤としては、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類；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、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の如きパーオキシエステル類；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルオキシカーボネートの如きパーカーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)の如きアゾ化合物類等が挙げられる。

また紫外線等の光照射により重合させる場合には、光重合開始剤としてベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アエトフェノン4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオオキサン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド)、ビス(2, 4, 4-トリメチルベンゾイルジフェニル-フォスフィンオキサイド)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等が好適に使用できる。

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、樹脂中に分散させる方法、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、重合触媒を加え熱及び/または光にて重合させ得られる樹脂中に分散されたものを得る方法、あるいは上記熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の表面をクロメン化合物によって染色することにより樹脂中に分散させる方法等をあげることができる。

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わる各種の記憶材料、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

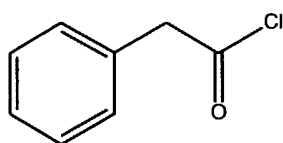
は、フォトクロミックレンズ材料、光学フィルター材料、ディスプレイ材料、光量計、装飾などの材料としても利用できる。例えば、フォトクロミックレンズに使用する場合には、均一な調光性能が得られる方法であれば特に制限がなく、具体的に例示するならば、本発明のフォトクロミック材を均一に分散してなるポリマーフィルムをレンズ中にサンドウィッチする方法、また積層する方法、あるいは本発明のクロメン化合物を前記の重合性単量体中に分散させ、所定の手法により重合する方法、あるいは、この化合物を例えばシリコンオイル中に溶解して150~200℃で10~60分かけてレンズ表面に含浸させ、さらにその表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法などがある。さらに、上記ポリマーフィルムをレンズ表面に塗布し、その表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法などもある。

実施例

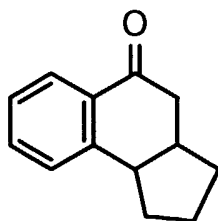
以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

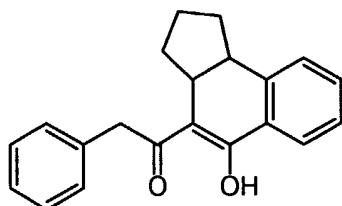
下記式



で示されるナフトールの酸クロライド誘導体7.8g(0.051mol)と60%油性の水素化ナトリウム4.0g(0.100mol)をTHF/DMF混合溶液200mlに溶解させ、そこへ下記式

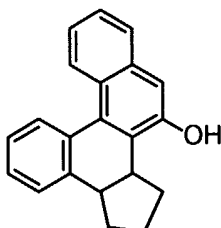


のケトン誘導体 9. 3 g (0.050 mol) の THF/DMF 混合溶液 100 ml を、室温で 30 分かけて滴下した。その後、終夜室温で反応させた後、1ℓ の氷水に注意深く加えた。10%塩酸で中和後、エーテルで抽出し溶媒除去後、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、下記式



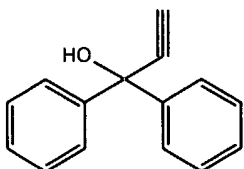
で示される化合物を白色固体として 0.52 g を得た。なお該化合物の構造は $^1\text{H-NMR}$ を用いて確認した。

続いてこの化合物をトルエン 10 ml に溶解し、85%リン酸を 6 ml 加え、ディーンスターク管で生成する水を除去しながら 6 時間加熱還流した。放冷後、水を加え生成した固体をろ過して、下記式ナフトール誘導体



を淡黄色固体として 0.33 g を得た。

このナフトール誘導体 0.57 g (0.002 mol) と、下記のプロパギルアルコール誘導体



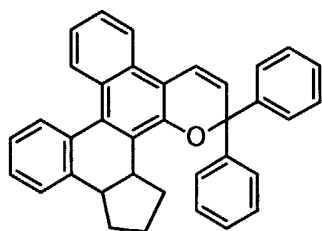
0.46 g (0.0022 mol) とをトルエン 5 ml に溶解し、さらに p-トルエンスルホン酸を 0.005 g 加えて還流温度で 1 時間攪拌した。反応後、溶媒をエバポレーターにより除去し、さらにシリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、淡黄色粉末状の生成物を 0.26 g 得た。

この生成物の元素分析値は、C : 90.63%、H : 6.01%であって、 $C_{36}H_{28}O$ の計算値であるC : 90.72%、H : 5.92%に極めて良く一致した。

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 1.0~3.5 ppm付近にアルキレン基等に基づく8Hのピーク、 δ 5.6~9.0 ppm付近に芳香族プロトンおよびオレフィンプロトンに基づく20H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 ppm~160 ppm付近に芳香環の炭素に基づくピーク、 δ 80 ppm付近にアルケンの炭素に基づくピーク、 δ 20~40 ppmにシクロアルカン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が確認した。この化合物No. を1とする。



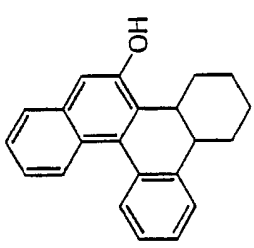
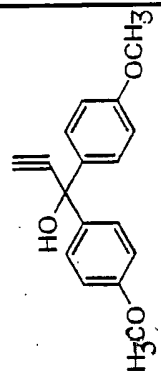
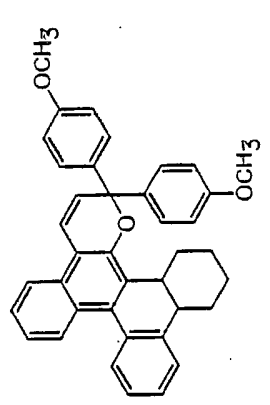
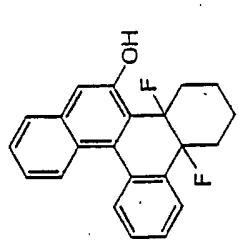
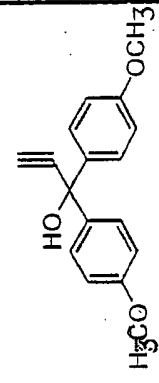
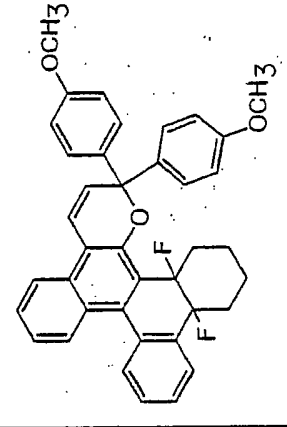
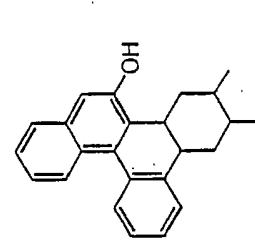
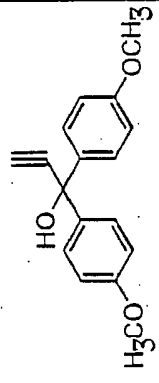
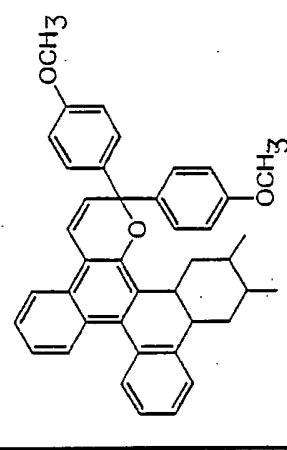
(実施例2~7)

実施例1と同様にして、表1に示したクロメン化合物を合成した。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。また表1に化合物No.と合成収率を示した。表2にこれらの化合物の元素分析値と各化合物の構造式から求めた計算値、及び 1H -NMRの結果を示した。

表 1

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール誘導体	プロパギルアルコール		
2				32
3				30
4				25

表 1 (つづき)

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール誘導体	プロパギルアルコール		
5				35
6				18
7				28

【表 2】

実施例No. (化合物No.)	元素分析値						1H-NMR (NMR)
	実験値			計算値			
	C	H	N	C	H	N	
2	82.97	6.59	2.36	82.94	6.62	2.36	δ 5.6~9.0 17H δ 1.0~4.0 26H
3	83.26	6.48	2.33	83.27	6.49	2.31	δ 5.6~9.0 18H δ 1.0~4.0 21H
4	81.44	6.87	4.29	81.45	6.84	4.32	δ 5.6~9.0 17H δ 1.0~4.0 27H
5	85.12	6.42	-	85.06	6.22	-	δ 5.6~9.0 18H δ 1.0~4.0 16H
6	79.68	5.37	-	79.84	5.50	-	δ 5.6~9.0 18H δ 1.0~4.0 14H
7	79.68	5.37	-	85.09	6.62	-	δ 5.6~9.0 18H δ 1.0~4.0 20H

(実施例 8)

実施例 1 で得られたクロメン化合物 (化合物 1) 0.04 重量部をテトラエチレングリコールジメタクリレート 13 重量部、2,2-ビス [4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン 48 重量部、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル 2 重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート 20 重量部、グリシジルメタクリレート 9 重量部に添加し、さらに重合開始剤として、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサネート 1 重量部を加えて十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガセットで構成された鑄型の中に注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を用い、30°C~90°C で 18 時間かけ徐々に温度を上げ、90°C で 2 時間保持した。重合終了後、重合体を鑄型のガラス型から取り外した。

得られた重合体 (厚さ 2 mm) を試料とし、浜松ホトニクス製のキセノンランプ PL-2480 (300W) SHL-100 を用い、エアロマスフィルター (コーニング社製) を介して 20°C \pm 1°C、重合体表面でのビーム強度 2.4 mW/cm² (365 nm)、24 μ W/cm² (245 nm) の条件で、該試料に 120 秒間光照射して発色させ、前記試料のフォトクロミック特性を測定した。フォトクロミック特性は次のようなもので評価した。結果は表 4 にまとめて示した。

① 極大吸収波長 (λ_{max}): (株) 大塚電子工業製の分光光度計 (瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD1000) 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、発色時の色調に関係する。

② 発色濃度 [ϵ (120) - ϵ (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 $\varepsilon(120)$ と光未照射状態の吸光度 $\varepsilon(0)$ との差。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

③ 退色速度 $\{t_{1/2}(\text{min.})\}$: 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 $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$ の半分まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

④ 残存率 (%) : $\{(A200/A0 \times 100)\}$: 光照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進実験を行った。即ち、得られた重合体(試料)をスガ試験機(株)製キセノンウエザーメーターX25により、200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(A0)および試験後の発色濃度(A200)を測定し、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。

(実施例9~13)

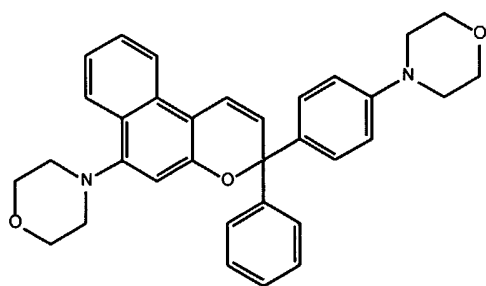
クロメン化合物として実施例2~6で得られた化合物2~6を用いた以外は上記実施例8と同様にしてフォトクロミック重合体を得、その特性を評価した。その結果をまとめて表3に示した。

【表 3】

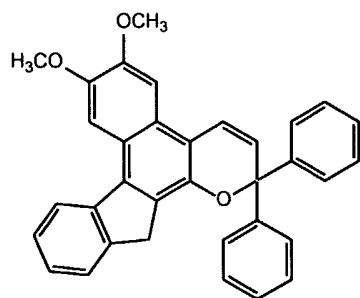
実施例 No.	化合物 No.	λ max	発色濃度	退色速度	残存率
		(nm)	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	$\tau 1/2$ (min)	$\{(A200/A0) \times 100\}$
8	1	456	1.2	1.2	88
9	2	500	1.4	0.5	75
10	3	494	1.4	0.5	79
11	4	484	1.4	0.5	78
12	5	494	1.1	1.0	87
13	6	493	1.1	1.1	90
14	7	492	1.1	1.0	85

(比較例 1 ~ 4)

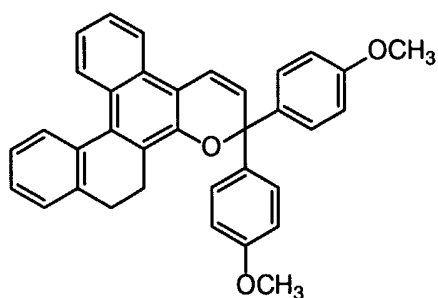
さらに比較のために、下記式 (A) ~ (D)



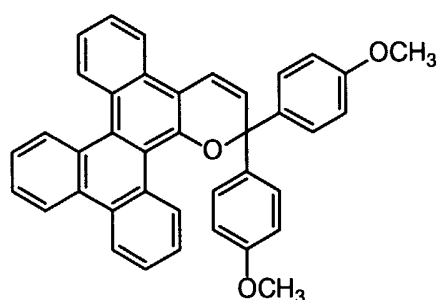
(A)



(B)



(C)



(D)

で示される化合物を用い、実施例 8 と同様にしてフォトクロミック重合体を得、その特性を評価した。その結果を表 4 に示した。

【表 4】

比較例 No.	化合物 No.	λ_{\max}	発色濃度	退色速度	残存率
		(nm)	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	$\tau_{1/2}(\text{min})$	$\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$
1	A	478	1.0	2.6	80
2	B	452	1.1	1.1	67
3	C	493	1.1	1.2	73
4	D	524	1.2	10.3	70

以上の結果から、本発明の前記一般式(1)で示されるクロメン化合物は光照射により黄色に発色する化合物であり、またその発色濃度、退色速度、耐候性の点で、従来の黄色フォトクロミック化合物を用いた比較例 1 又は 2 よりも優れていることが明らかである。さらに、実施例 1 2 と比較例 3、比較例 4 を比較することにより、脂肪族炭化水素環が縮環することにより、無縮環(化合物 C)と比較すると耐候性が、ベンゼン縮環(化合物 D)と比較すると退色速度の点で優れていることが判る。

(発明の効果)

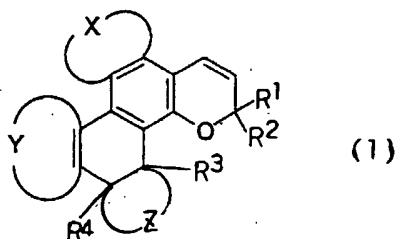
本発明のクロメン化合物は、溶液中または高分子固体マトリックス中で、速い退色速度を示し、光未照射状態での着色度が少ない。例えば、本発明のクロメン化合物を用いたフォトクロミックレンズは、屋外から室内に戻った時にすばやく元の色調に戻る。

また、本発明のクロメン化合物は、耐光性（繰り返しの耐久性）にも優れ、光照射を繰り返し行っても、発色濃度の低下が少なく、劣化時の着色や退色速度の低下等も少ない。

さらに、本発明のクロメン化合物は、発色状態において、通常、440～550 nmの黄色～オレンジに吸収帯を持ち、置換基の種類や位置等を選択すれば、430 nm程度の短波長に吸収帯や、580 nm程度の長波長に吸収帯を有するものとすることも可能である。

請求の範囲

1. 下記一般式 (1) :



式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基、置換もしくは非置換の環基であるか、または R^1 と R^2 とが一緒になって置換もしくは非置換の環を構成していてもよく、

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲノアルキル基、アルコキシ基、ハロゲノアルコキシ基、アラルキル基、アリアルオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、または置換もしくは非置換の環基であり、

環 X 及び環 Y は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環であり、

環 Z は、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素環である、

で示されるクロメン化合物。

2. 前記環 X 及び環 Y において、前記芳香族炭化水素環が、ベンゼン環または 2~4 個のベンゼン環が縮環した縮合環であり、前記芳香族複素環が、環構成原子として酸素、硫黄または窒素原子を 1~2 個含む 5~6 員環からなる単環式複素環、または該単環式複素環にベンゼン環が縮合した縮合複素環である請求の範囲 1 に記載のクロメン化合物。

3. 前記環 X 及び環 Y において、前記芳香族炭化水素環及び芳香族複素環は、

ヒドロキシル基；シアノ基；ニトロ基；ハロゲン原子；アルキル基；ハロゲノアルキル基；アルコキシ基；ハロゲノアルコキシ基；アラルキル基；アリールオキシ基；アミノ基；置換アミノ基；置換もしくは非置換のアリール基；窒素原子をヘテロ原子として有し、且つ該窒素原子を介して結合している置換もしくは非置換の複素環基；を置換基として有している請求の範囲 1 に記載のクロメン化合物。

4. 前記環 Z において、前記脂肪族炭化水素環が、炭素数 3 ~ 20 の単環式のものである請求項 1 に記載のクロメン化合物。

5. 前記環 Z において、前記脂肪族炭化水素環は、ヒドロキシル基；シアノ基；ニトロ基；ハロゲン原子；アルキル基；ハロゲノアルキル基；アルコキシ基；ハロゲノアルコキシ基；アラルキル基；アリールオキシ基；アミノ基；置換アミノ基；置換もしくは非置換のアリール基；窒素原子をヘテロ原子として有し、且つ該窒素原子を介して結合している置換もしくは非置換の複素環基；を置換基として有している請求の範囲 1 に記載のクロメン化合物。

6. 前記基 R¹ および R² の少なくとも一方が、

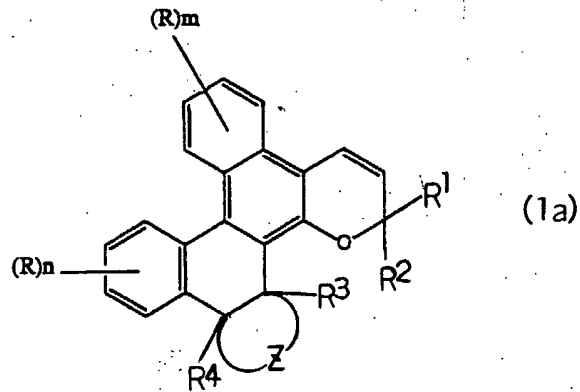
(i) 非置換のアリール基；

(ii) 置換アミノ基もしくはアルコキシ基を、置換基として有している置換アリール基；または

(iii) 窒素原子をヘテロ原子として有し且つ該窒素原子を介して結合している置換もしくは非置換の複素環基を、置換基として有している置換アリール基もしくは置換芳香族複素環基、

である請求の範囲 1 に記載のクロメン化合物。

7. 下記一般式 (1 a) :



式中、

$R^1 \sim R^4$ は、前記一般式(1)に記載されている通りであり、

R は、置換基であり、

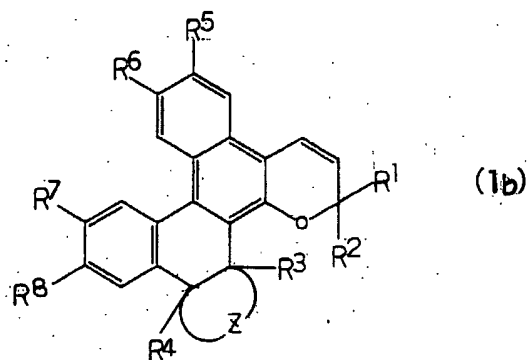
m 及び n は、それぞれ独立に、0～3の整数であり、

置換基 R が複数存在するときは、複数の置換基 R は互いに異なる基であつ

てよい、

で表わされる請求の範囲1記載のクロメン化合物。

8. 下記一般式(1b) :



式中、

$R^1 \sim R^4$ は、前記一般式(1)に記載されている通りであり、

$R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、置換基または水素原子である、

で表わされる請求の範囲 6 記載のクロメン化合物。

9. 請求の範囲 1 に記載のクロメン化合物からなるフォトクロミック材。
10. 請求の範囲 1 に記載のクロメン化合物を含有してなるフォトクロミック光学材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D311/78, C07D311/94, C07D491/052, G03C1/73

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)

Int.Cl⁷ C07D311/78, C07D311/94, C07D491/052, G03C1/73

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

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

CAPLUS (STN), CAOLD (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	WO 01/36406 A1 (CORNING S.A.), 25 May, 2001 (25.05.01), Full text & JP 2003-514810 A Full text & FR 2801052 A & EP 1230234 A1 & US 6506322 B1	1-10
A	WO 96/4576 A1 (PPG INDUSTRIES, INC.), 15 February, 1996 (15.02.96), Full text & JP 10-503212 A Full text & US 5514817 A & EP 801750 A1	1-10

 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 document 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
23 June, 2003 (23.06.03)Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04000

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 97/48993 A1 (PPG INDUSTRIES, INC.), 24 December, 1997 (24.12.97), Full text & JP 2000-504031 A Full text & US 5723072 A & EP 912908 A1	1-10
A	ORTICA F. et al., Photokinetic behaviour of biphotochromic supramolecular systems Part 2. A bis-benzo-[2H]-chromene and a spirooxazine- chromene with a (Z-)ethenic bridge between each moiety, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, Vol.139, pages 133 to 141	1-10
A	RAYABAEAPU Dinesh K. et al., Nickel-Catalyzed Highly Regio- and Stereoselective Cyclization of Oxanorbornenes with Alkyl Propiolates: A Novel Method for the Synthesis of Benzocoumarin Derivatives, Angew.Chem.Int.Ed., 2001, Vol.40, No.7, pages 1286 to 1288	1-10
A	JP 2001-114775 A (Tokuyama Corp.), 24 April, 2001 (24.04.01), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 5-98252 A (Toray Industries, Inc.), 20 April, 1993 (20.04.93), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C07D311/78, C07D311/94, C07D491/052, G03C1/73

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. Cl⁷ C07D311/78, C07D311/94, C07D491/052, G03C1/73

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

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), CAOLD (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 請求の範囲の番号
A	WO 01/36406 A1 (CORNING S. A.) 2001. 05. 25, 全文 & JP 2003-514810 A, 全文 & FR 2801052 A & EP 1230234 A1 & US 6506322 B1	1-10
A	WO 96/4576 A1 (PPG INDUSTRIES, INC.) 1996. 02. 15, 全文 & JP 10-503212 A, 全文 & US 5514817 A & EP 801750 A1	1-10
A	WO 97/48993 A1 (PPG INDUSTRIES, INC.) 1997. 12. 24, 全文 & JP 2000-504031 A, 全文 & US 5723072 A & EP 912908 A1	1-10

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 23. 06. 03
 国際調査報告の発送日 08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 新留素子	4 P	2939
電話番号 03-3581-1101 内線 3490			

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 請求の範囲の番号
A	ORTICA F. et al., Photokinetic behaviour of biphotochromic supramolecular systems Part 2. A bis-benzo-[2H]-chromene and a spirooxazine-chromene with a (Z-)ethenic bridge between each moiety, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, Vol. 139, pp. 133-141	1-10
A	RAYABAEAPU Dinesh K. et al., Nickel-Catalyzed Highly Regio- and Stereoselective Cyclization of Oxanorbornenes with Alkyl Propiolates: A Novel Method for the Synthesis of Benzocoumarin Derivatives, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, Vol. 40, No. 7, pp. 1286-1288	1-10
A	JP 2001-114775 A (株式会社トクヤマ) 2001. 04. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5-98252 A (東レ株式会社) 1993. 04. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-10