

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年11月30日 (30.11.2000)

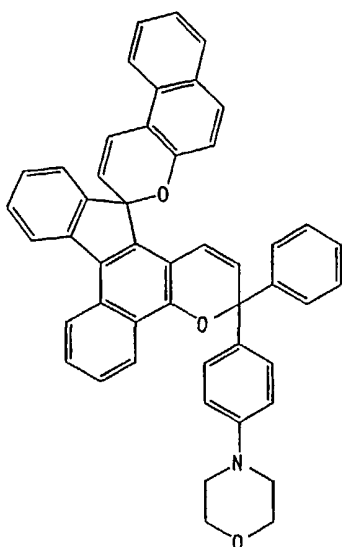
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/71544 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 493/10, G03C 1/73 [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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03200
- (22) 国際出願日: 2000年5月18日 (18.05.2000) (74) 代理人: 鈴木郁男(SUZUKI, Ikuo); 〒105-0002 東京都港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, JP, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (30) 優先権データ: 特願平11/144072 1999年5月24日 (24.05.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (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): 百田潤二 (MOMODA, Junji) [JP/JP]. 小室靖子 (KOMURO, Yasuko) 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 COMPOUNDS

(54) 発明の名称: クロメン化合物



(I)

(57) **Abstract:** Photochromic compounds developing colors of neutral tints by themselves and exhibiting high fading speeds and excellent durability of photochromism. The compounds are novel chromene compounds having a basic structure which is constituted of an indene ring bearing in a state bonded to the 1-position through a spiro union a fused ring composed of a pyran ring and a specific divalent group bonded to the 5- and 6-position carbon atoms of the pyran ring, a fused ring composed of a chromene ring and a specific divalent group bonded to the 5- and 6-position carbon atoms of the chromene ring, and a specific substituent bonded to the 2-position carbon atom of the chromene ring, for example, the compound represented by structural formula (I).

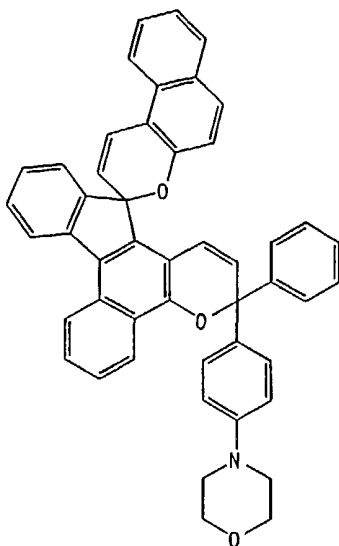
WO 00/71544 A1



## (57) 要約:

本発明は、単独で中間色の発色色調を示し、退色速度が速く、良好なフोटクロミック性の耐久性を有するフोटクロミック化合物を提供する。

本発明によれば、基本構造として、ピラン環の5位と6位の炭素原子に特定の2価の基が結合して縮合環を形成したものがインデン環の1位にスピロ結合し、クロメン環の5位と6位の炭素原子に特定の2価の基が結合して縮合環を形成し、且つ該クロメン環の2位の炭素原子に特定の置換基が結合した構造を有する、例えば下記式で示されるような新規なクロメン化合物が提供される。



## 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を含有するフォトクロミック重合性組成物に関する。

本発明はまた、上記クロメン化合物を含有するフォトクロミック材、特に、フォトクロミック光学材料に関する。

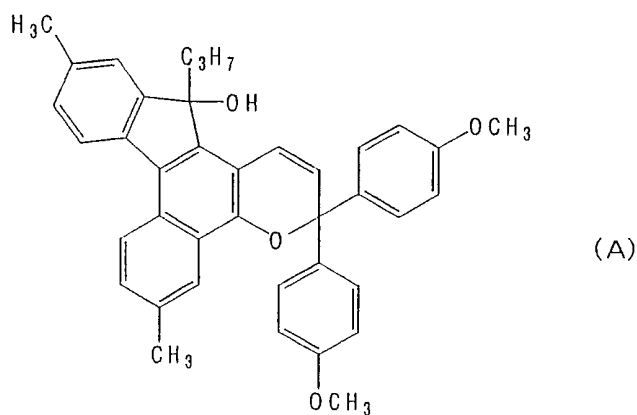
#### 背景技術

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、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、従来から色々な化合物が合成されてきたが、その構造には特別な共通性は認められない。

例えば、PCT特許出願公開明細書WO96/14596号明細書には、下記式(A)で示されるクロメン化

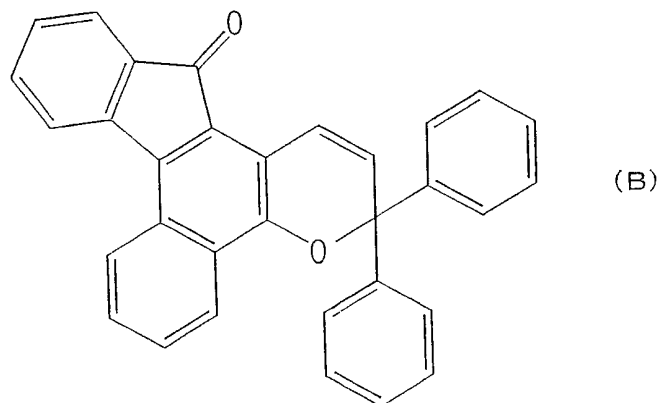
- 2 -

化合物が開示されている。



しかし、このクロメン化合物は、退色速度が遅く、さらに例えばフォトクロミック材として長期間使用すると光未照射の状態での着色（劣化時の着色ともいう。）が大きくなったり、光照射時の発色濃度が低下するという問題があった。

また、PCT特許出願公開明細書WO 97 / 4 8 7 6 2号明細書には、下記式（B）で示されるクロメン化合物が開示されている。

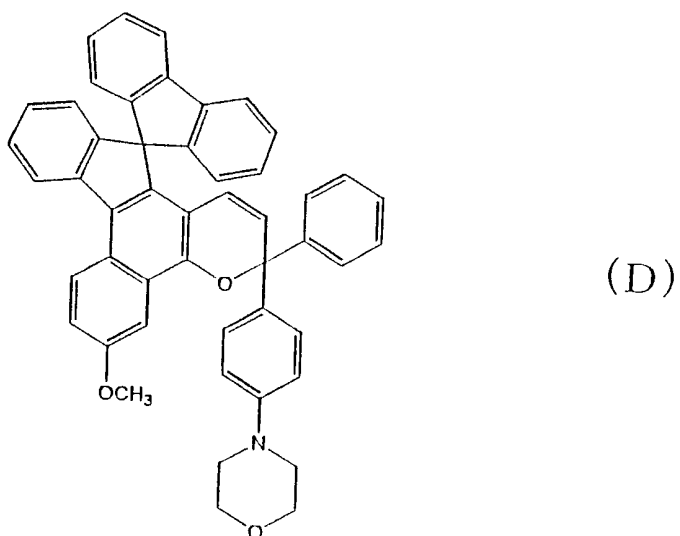
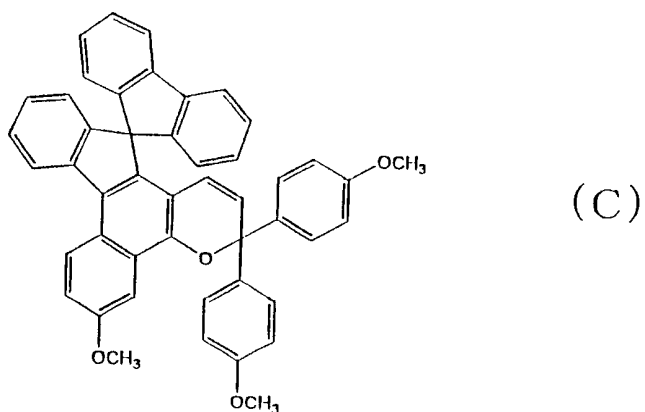


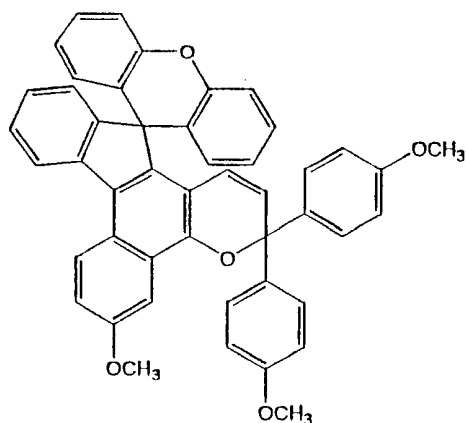
- 3 -

しかし、このクロメン化合物には、退色速度が遅いという問題があった。

更に、ドイツ国特許出願公開 DE 19902771 A1 の実施例 4、7 及び 5 には、下記式 (C)、(D) 及び (E) で示されるクロメン化合物が開示されている。

しかし、このクロメン化合物は、発色感度が低く、退色速度も満足の行くレベルではないという問題があった。





(E)

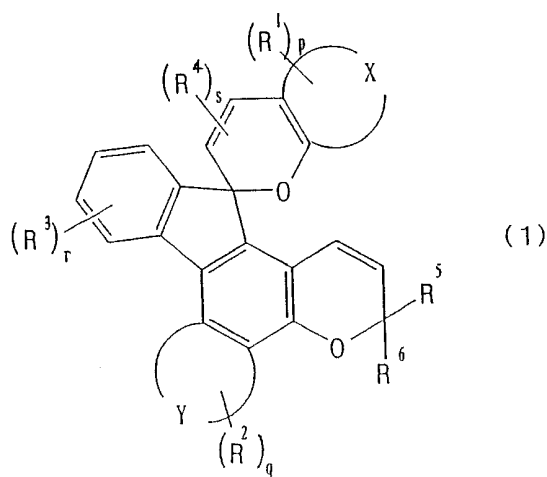
また、上述した刊行物に開示された化合物は、単独では青色系の発色色調を示し、例えばフォトクロミックレンズなどで好まれるグレーやブラウンといった中間色を得ようとした場合、黄色や赤色の発色色調を示すその他のフォトクロミック化合物を併用する必要があった。

## 発明の開示

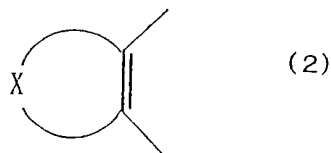
そこで、本発明の目的は、単独で中間色の発色色調を示し、上記した化合物に比べフォトクロミック特性をさらに向上させ、退色速度が速く、且つ劣化時の着色が少なく、上記の発色濃度の低下に代表されるようなフォトクロミック性の低下が起こりにくい、すなわちフォトクロミック性の耐久性に優れたクロメン化合物を提供することにある。

本発明は、前記目的を達成するために提案されたもので、本発明者らによって得られた新規なクロメン化合物は、単独で中間色の発色色調を示し、その退色速度が速く、且つ劣化時の着色が少なく、しかもフォトクロミック性の耐久性が優れているという知見に基づいて完成されたものである。

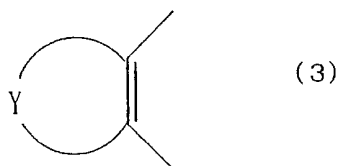
即ち、本発明は、下記一般式(1)



{ 式中、下記式 ( 2 )



で示される 2 価の基、および下記式 ( 3 )



で示される 2 価の基は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基、又は不飽和複素環基であり、

前記 ( 2 ) で示される基の置換基である R<sup>1</sup> は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子で前記式 ( 2 ) で示される基の環環と結合する 1 価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式 ( 2 ) で示される基の環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基であり、p は 0 ~ 3 の整数であり、



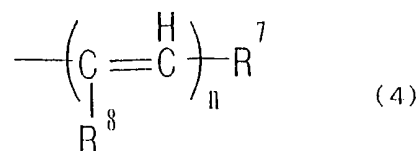
前記 (3) で示される基の置換基である  $R^2$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子でインデン環と結合する 1 価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式 (3) で示される基の環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基であり、 $q$  は 0 ~ 3 の整数であり、

インデン環の置換基である  $R^3$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子でインデン環と結合する 1 価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でインデン環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基であり、 $r$  は 0 ~ 3 の整数であり、

ピラン環の置換基である  $R^4$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子でピラン環と結合する 1 価の複

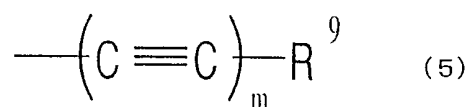
素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でピラン環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基であり、s は 0 ～ 3 の整数であり、

R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は、それぞれ独立に、下記式 (4)



(式中、R<sup>7</sup> は、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、R<sup>8</sup> は水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、n は 1 ～ 3 の整数である。)

で示される基、下記式 (5)



(式中、R<sup>9</sup> は置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、m は 1 ～ 3 の整数である。)

で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換

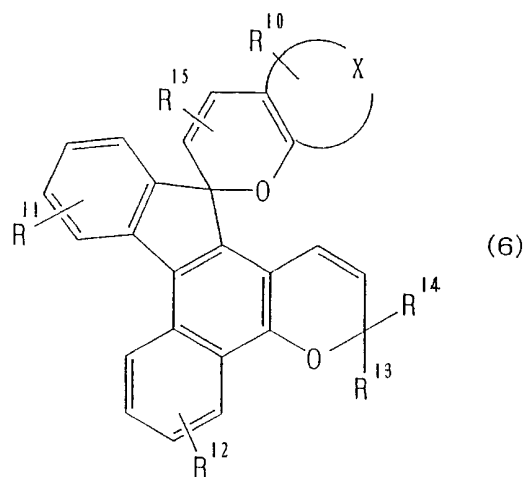
もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は  $R^5$  と  $R^6$  が一緒になって、脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成していてもよい。} で示されるクロメン化合物である。

本発明のクロメン化合物は、前記一般式(1)で示されるように、基本構造として

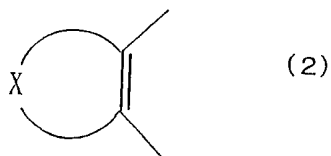
- ①ピラン環の5位と6位の炭素原子に前記式(2)で示される2価の基が結合して縮合環を形成したものがインデン環の1位にスピロ結合し、
- ②クロメン環の5位と6位の炭素原子に前記一般式(3)で示される2価の基が結合して縮合環を形成し、且つ
- ③該クロメン環の2位の炭素原子に前記  $R^5$  及び  $R^6$  で示される特定の置換基が結合した構造を有している。

そして、上記3つの特徴を併せ持つことに前記のような優れた効果が得られるものである。

本発明のクロメン化合物としては、特に、下記一般式(6)



{ 式中、下式 ( 2 )



で示される 2 価の基は、芳香族炭化水素基、又は不飽和複素環基であり、

$R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及び  $R^{15}$  は、それぞれ独立に、水素原子；炭素数 1 ～ 4 のアルキル基；炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基；炭素数 6 ～ 10 のアラルコキシ基；置換基として炭素数 1 ～ 4 のアルキル基もしくは炭素数 6 ～ 10 のアリール基を有するモノ置換もしくはジ置換の置換アミノ基；シアノ基；炭素数 6 ～ 10 のアリール基；置換基として炭素数 1 ～ 4 のアルキル基もしくは炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基が置換した炭素数 6 ～ 10 (但し置換基の炭素数は含まない。) の置換アリール基；ハロゲン原子；又は窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式 ( 2 ) で示される基の環、インデン環、ピラン環、若しくはナフタレン環と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、

$R^{13}$  及び  $R^{14}$  は、それぞれ独立に、炭素数 6 ～ 10 のアリール基；又は置換基として炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、若しくは窒素原子を

ヘテロ原子として有し該窒素原子でアリール基と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環或いは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を有する炭素数 6 ~ 10 (但し置換基の炭素数は含まない。) の置換アリール基である。}

で示されるクロメン化合物が好ましい。

また、上記一般式 (6) で示されるクロメン化合物の内でも、

前記式 (2) で示される基が炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基であり、

R<sup>13</sup>および R<sup>14</sup>の一方が、置換基として炭素数 1 ~ 4 のアルキル基若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基を有するモノ置換もしくはジ置換の置換アミノ基、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、若しくはインドリニル基から選ばれる少なくとも 1 つの置換基を有する炭素数 6 ~ 10 (但し置換基の炭素数は含まない。) の置換アリール基であり、他の一方が炭素数 6 ~ 10 のアリール基であるクロメン化合物が好ましい。

また、他の発明は、上記一般式 (1) で示されるクロメン化合物を含有してなるフォトクロミック材、特に、該クロメン化合物を含んでなるフォトクロミック光学材料である。

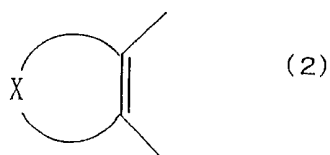
- 12 -

更に、本発明によれば、  
上記クロメン化合物、  
重合性単量体（特に、（メタ）アクリル酸エステル化合物）、  
及び  
必要に応じて重合開始剤  
を含有して成るフォトクロミック重合性組成物が提供される。

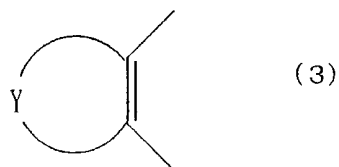
発明を実施するための最良の形態

[クロメン化合物]

上記一般式(1)において、下記式(2)



で示される基、および下記式(3)



で示される基は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である。

上記の芳香族炭化水素基としては、特に制限されないが、炭素数6～18の芳香族炭化水素基が好ましい。好適な芳香族炭化水素基を例示すると、フェニレン基、ナフチレン基、フェナンスリレン基、トリレン基、キシリレン基等のベンゼン環1個、またはそれら2～4個の縮環よりなる非置換の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

また、上記の不飽和複素環基としては、特に制限されないが、酸素、硫黄、窒素原子を含む5員環、6員環、またはこれらにベンゼン環が縮環した複素環基が好ましい。好適な非置換の不飽和複素環基を例示すると、ピリジレン基、キノリレン基、ピロリレン基、インドリレン基等の含窒素複素環基、フリレン基、ベンゾフリレン基等の含酸素複素環基、チエニレン基、ベンゾチエニレン基等の含硫黄複素環基などを挙げる事ができる。

上記式(2)及び式(3)で示される芳香族炭化水素基または不飽和複素環基は、それぞれ置換基 $R^1$ 及び $R^2$ を有していてもよい。

ここで $R^1$ は、アルキル基；ヒドロキシ基；アルコキシ基；アラルコキシ基；アミノ基；置換アミノ基；シアノ基；ニトロ基；置換もしくは非置換のアリール基；ハロゲン原子；トリフルオロメチル基；アラルキル基；炭素原子で前記式(2)で示される基の環と結合する1価の複素環基；窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式(2)で示される基の環と結合する1価の置換もしくは非置換の複素環基；又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した1価の縮合複素環基である。以下、 $R^1$ について、その構造が明らかなヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、及びトリフルオロメチル基を除く各置換基について説明する。

(a) アルキル基としては、特に制限はされないが、



一般的には炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。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、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げる事ができる。

(b) アルコキシ基は特に制限されないが、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、*t*-ブトキシ基等を挙げる事ができる。

(c) アラルコキシ基としては、特に限定されないが、炭素数 6 ~ 10 のアラルコキシ基が好ましい。好適なアラルコ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事ができる。

(d) 置換アミノ基としては、特に限定されないが、アルキル基またはアリアル基が置換したアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリアルアミノ基またはジアリアルアミノ基が好ましい。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、等を挙げる事ができる。

(e) 置換もしくは非置換のアリアル基に関し、非置換のアリアル基としては、特に制限されないが、炭素数 6 ~ 10 の非置換のアリル基が好ましい。好適な非置換のアリアル基を例示すると、フェニル基、ナフチル基

等を挙げることができる。

また、置換アリール基としては、上記非置換アリール基の1若しくは2以上の水素原子が置換基で置換されたものが挙げられ、該置換基としては、アルキル基；アルコキシ基；置換アミノ基；アリール基；窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でアリール基と結合する置換もしくは非置換の複素環基；及び該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を挙げるることができる。ここで、アルキル基、アルコキシ基、及び置換アミノ基としては、上記R<sup>1</sup>におけるものと同じものが例示される。また、上記置換もしくは非置換の複素環基及び縮合複素環基は、前記窒素原子で結合する環がインデン環からアリール基の芳香族環に変わる他は、R<sup>1</sup>としての“窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式(2)で示される基の環と結合する置換もしくは非置換の複素環基；及び該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基”と同じであり、その詳細については後述する。

(f) 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挙げるることができる。

(g) アラルキル基は特に制限されないが、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ることができる。

(h) 炭素原子で前記式(2)で示される基の環と結合する1価の複素環基は特に限定されないが、チエニル基、フリル基、またはピロリル基が好適である。

(i) 窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式(2)で示される基の環と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基としては、特に制限されないが、該複素環基を構成する炭素原子の数が2~10、特に2~6であるものが好ましい。該複素環内には前記式(2)で示される基の環に結合する窒素原子の他に更にヘテロ原子が存在していてもよい。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、これら基の置換基としては、前記(e)における置換アリール基における置換基と同じ基が挙げられる。窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子と前記式(2)で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基として好適なものを具体的に例示すると、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。

R<sup>1</sup>の置換数を示すpは0~3の整数である。R<sup>1</sup>が結合する位置は特に制限されず、その総数も特に限定されないが、2以下であるのが好適である。なお、pが2

又は3であるとき、各 $R^1$ は互いに異なってもよい。

また、前記式(3)で示される基の置換基である $R^2$ は、前記 $R^1$ と同じ、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子で前記式(3)で示される基の環と結合する1価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式(3)で示される基の環と結合する1価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した1価の縮合複素環基である。

なお、上記の“窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式(3)で示される基の環と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基”、及び“炭素原子で前記式(3)で示される基の環と結合する1価の複素環基”は、それぞれ窒素原子および炭素原子が結合する環が変わるだけで、基そのものは、それぞれ $R^1$ における“窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式(2)で示される基の環と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基”及び炭素原子で前記式(2)で示される基の環と結合する1価の複素環基”と同じである。

$R^2$  の置換数を示す  $q$  は 0 ~ 3 の整数である。 $R^2$  が結合する位置は特に制限されず、その総数も特に限定されないが、2 以下であるのが好適である。なお、 $q$  が 2 又は 3 であるとき、各  $R^2$  は互いに異なってもよい。

また、前記一般式 (1) けるインデン環及びピラン環についても、それぞれ  $R^3$  及び  $R^4$  で示される置換基が結合していてもよい。

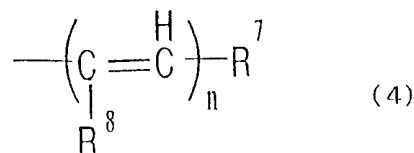
ここで、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立に、前記  $R^1$  と同じ、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子でインデン環又はピラン環と結合する 1 価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でインデン環又はピラン環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基である。

なお、上記の“炭素原子でインデン環又はピラン環と結合する 1 価の複素環基”、及び“窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でインデン環又はピラン環と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基”は、それぞれ窒素原子および炭素原子が結合する環が変わるだけで、基そのものは、それぞれ  $R^1$  における“炭素原子で前記式 (2) で示される基の環と

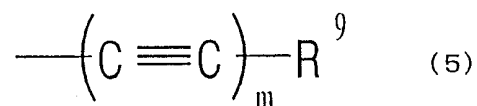
結合する 1 価の複素環基”、及び“窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式 (2) で示される基の環と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基”と同じである。

また、それぞれ  $R^3$  及び  $R^4$  の置換数を示す  $r$  及び  $s$  はそれぞれ 0 ~ 3 の整数である。 $R^3$  及び  $R^4$  が結合する位置は特に制限されず、その総数も特に限定されないが、何れの場合も 2 以下であるのが好適である。なお、 $r$  及び  $s$  が 2 又は 3 であるとき、各  $R^3$  及び各  $R^4$  は互いに異なってもよい。

前記一般式 (1) 中の  $R^5$  および  $R^6$  は、それぞれ独立に、下記式 (4)



(式中、 $R^7$  は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $R^8$  は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、 $n$  は 1 ~ 3 の整数である。) で示される基、下記式 (5)



(式中、 $R^9$  は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $m$  は 1 ~ 3 の整数である。) で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基である。また、 $R^5$  及び  $R^6$  は、これら基に限らず、 $R^5$  と  $R^6$  とが一緒になって、脂肪族炭化水素環または芳香族炭化水素環を構成していてもよい。

前記式 (4) 中の  $R^7$  は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基である。置換もしくは非置換のアリール基としては、前記した  $R^1$  における置換もしくは非置換のアリール基と同じ基が適用される。

なお、置換アリール基に於いて、置換基が結合する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場合は 3 位または 4 位、ナフチル基であれば、4 位または 6 位が好ましい。

上述の非置換のヘテロアリール基としては特に限定されないが、炭素数 4 ~ 12 のヘテロアリール基が好ましい。具体的に例示すると、チエニル基、フリル基、ピロ

リニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフランニル基、ベンゾピロリニル基等を挙げることができる。また、置換ヘテロアリール基としては、上記非置換ヘテロアリール基の1又は2以上の水素原子が、前記したR<sup>1</sup>の置換アリール基における置換基と同じ基が置換したものが挙げられる。これら置換基が結合する位置は特に限定されず、その総数も特に限定されない。

前記式(4)中のR<sup>8</sup>は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子である。好適なアルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。また上記のハロゲン原子を具体的に例示すると、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。

前記式(4)中のnは1~3の整数である。原料入手の観点から、nが1であることが好ましい。

前記式(4)で示される基の中で好適な基を具体的に例示すると、フェニル-エチレニル基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-モルホリノフェニル)-エテニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エテニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エテニル基、(4-メトキシフェニル)-エテニル基、(4-メチルフェニル)-エテニル基、(2-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(2-メトキシフェニル)-エテニル基、フェニル-1-メチル



エテニル基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-メチルエテニル基、(4-メトキシフェニル)-1-メチルエテニル基、フェニル-1-フルオロエテニル基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-フルオロエテニル基、2-チエニル-エテニル基、2-フリル-エテニル基、2-(N-メチル)ピロリニル-エテニル基、2-ベンゾチエニル-エテニル基、2-ベンゾフラニル-エテニル基、2-(N-メチル)インドリル-エテニル基等を挙げることができる。

また、前記式(5)中の $R^9$ は、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基である。これら基は、前述の $R^7$ として説明した基と同義である。

前記式(5)中の $m$ は1~3の整数であれば特に限定されないが、原料入手の容易さの観点から $m$ は1であるのが好適である。

前記式(5)で示される基の中で好適な基を具体的に例示すると、フェニル-エチニル基、(4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-モルホリノフェニル)-エチニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エチニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エチニル基、(4-メトキシフェニル)-エチニル基、(4-メチルフェニル)-エチニル基、(2-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(2-メ

トキシフェニル) - エチニル基、2 - チエニル - エチニル基、2 - フリル - エチニル基、2 - (N - メチル) ピロリニル - エチニル基、2 - ベンゾチエニル - エチニル基、2 - ベンゾフラニル - エチニル基、2 - (N - メチル) インドリル - エチニル基等を挙げることができる。

また、 $R^5$ 、 $R^6$  としての、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基は、前述の  $R^7$  として説明した基と同義である。

また、 $R^5$ 、 $R^6$  としての、アルキル基は、前述の  $R^1$  として説明した基と同義である。

また、 $R^5$  と  $R^6$  とが一緒になって脂肪族炭化水素環を形成する場合に於ける、脂肪族炭化水素環としては、特に制限はされないが、好適な環を具体的に例示すると、アダマンチリデン環、ビシクロノニリデン環、ノルボルニリデン環等を挙げることができる。

また、 $R^5$  と  $R^6$  とが一緒になって芳香族炭化水素環を形成する場合に於ける、芳香族炭化水素環としては、特に制限はされないが、好適な環としては、フルオレン環等を挙げることができる。

なお、 $R^5$ 、 $R^6$  の少なくとも1つは、置換もしくは非置換のアリール基又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基、またはこれらに基を有する基であることが好ましい。

さらに、 $R^5$  および  $R^6$  の少なくとも1つは、下記 (i) ~ (ix) に示される何れかの基であることが特に好ま

しい。

(i) 置換アミノ基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基；

(ii) 窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが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する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基；

(iii) 前記(ii)における置換もしくは非置換の複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基；

(iv)  $R^7$  が置換アミノ基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である前記式(4)で示される基；

(v)  $R^7$  が窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが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する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である前記式(4)で示される基；

(vi)  $R^7$  が前記(v)における置換もしくは非置換の複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である前記式(4)で示される基；

(vii)  $R^9$  が置換アミノ基を置換基として有する置換

アリール基又は置換ヘテロアリール基である前記式(5)で示される基；

(viii)  $R^9$  が窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが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する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である前記式(5)で示される基；又は

(ix)  $R^9$  が前記(viii)における置換もしくは非置換の複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である前記式(5)で示される基。

なお、上記(i)～(iii)における置換アリール基においては、置換基の置換する位置は特に限定されず、その総数も特に限定されないが、置換位置はアリール基がフェニル基であるときは3位または4位に置換されることが好ましく、その数は1であることが好ましい。当該置換アリール基としての、好適なものを具体的に例示すると、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-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)フェニル基等を挙げることができる。

また、前記(i)～(iii)における置換ヘテロアリール基において、置換基が置換する位置は特に限定されず、そ

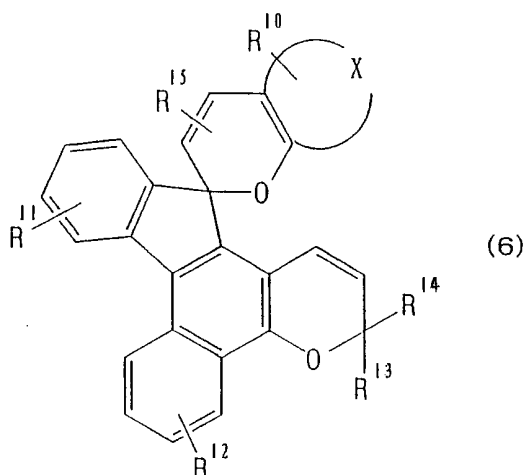
の総数も特に限定されないが、その数は1であることが好ましい。当該置換ヘテロアリアル基として好適なものを具体的に例示すると、4-(N, N-ジメチルアミノ)チエニル基、4-(N, N-ジエチルアミノ)フリル基、4-(N, N-ジフェニルアミノ)チエニル基、4-モルホリノピロリニル基、6-ピペリジノベンゾチエニル基、6-(N, N-ジメチルアミノ)ベンゾフラニル基等をあげることができる。

また、前記(iv)~(vi)の式(4)で示される基において、式(4)中のR<sup>7</sup>は、前記(i)~(iii)の置換アリアル基又は置換ヘテロアリアル基と同義である。当該式(4)で示される基として好適な基を例示すると、(4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-モルホリノフェニル)-エテニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エテニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エテニル基、(2-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-メチルエテニル基、(4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-フルオロエテニル基等を挙げることができる。

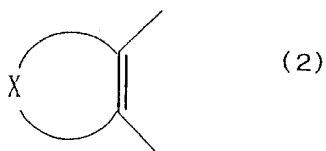
また、前記(vii)~(ix)の式(5)で示される基において、式(5)中のR<sup>9</sup>は前記(i)~(iii)の置換アリアル基又は置換ヘテロアリアル基と同義である。当該式(5)で示される基として好適な基を例示すると、(4-(N,

N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-モルホリノフェニル)-エチニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エチニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エチニル基、(2-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)-エチニル基、2-(N-メチル)インドリル-エチニル基、(4-(N-メチルピペラジノ)フェニル)-エチニル等を挙げることができる。

本発明においては、効果の点から、下記式(6)



{式中、下式(2)}



で示される基は、前記一般式(1)におけるものと同義であり、

$R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及び $R^{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子；炭素数1～4のアルキル基；炭素数1～5のアルコキシ基；炭素数6～10のアラルコキシ基；置換基として炭素数1～4のアルキル基もしくは炭素数6～10のアリール基を有するモノ置換もしくはジ置換の置換アミノ基；シアノ基；炭素数6～10のアリール基；置換基として炭素数1～4のアルキル基もしくは炭素数1～5のアルコキシ基が置換した炭素数6～10（但し置換基の炭素数は含まない。）の置換アリール基；ハロゲン原子；又は窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式（2）で示される基の環、インデン環、ピラン環、若しくはナフタレン環と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、

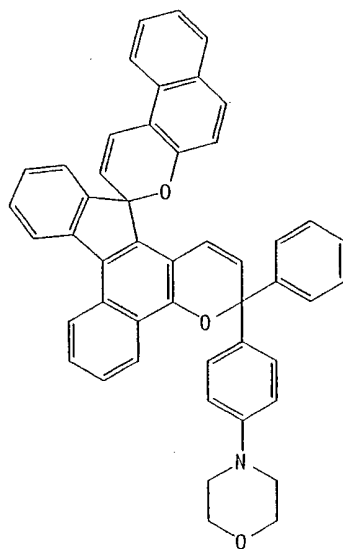
$R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数6～10のアリール基；又は置換基として炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、若しくは窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でアリール基と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環或いは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を有する炭素数6～10（但し置換基の炭素数は含まない。）の置換アリール基である。}

で示されるクロメン化合物であるのが好適である。

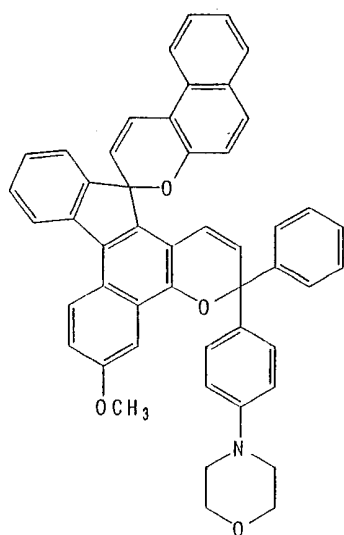
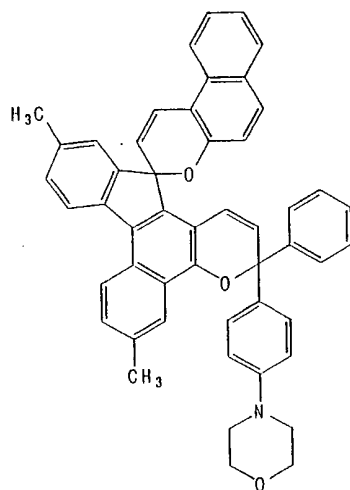
さらに、上記一般式（6）において、前記式（2）で示される基が炭素数6～18の芳香族炭化水素基であ

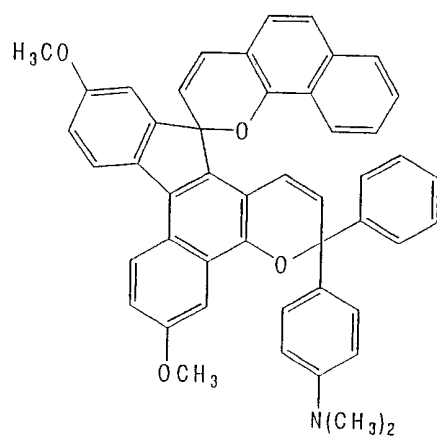
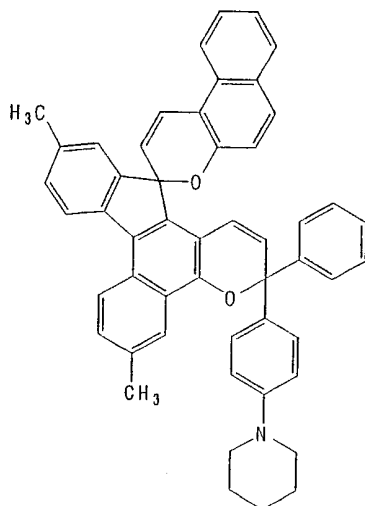
り、 $R^{13}$ および $R^{14}$ の一方が、置換基として炭素数1～4のアルキル基若しくは炭素数6～10のアリール基を有するモノ置換もしくはジ置換の置換アミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基、若しくはインドリニル基から選ばれる少なくとも1つの置換基を有する炭素数6～10（但し置換基の炭素数は含まない。）の置換アリール基であり、他の一方が炭素数6～10のアリール基であるものが、退色速度の点で最も好ましい。

本発明において最も好ましい上記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。









本発明の前記一般式(1)で示される化合物は、一般に常温常圧で無色、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、 $\delta 5.0 \sim 9.0$  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、 $\delta 1.0 \sim 4.0$  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、それぞれの結合基におけるプロトンの個数を知ることができる。

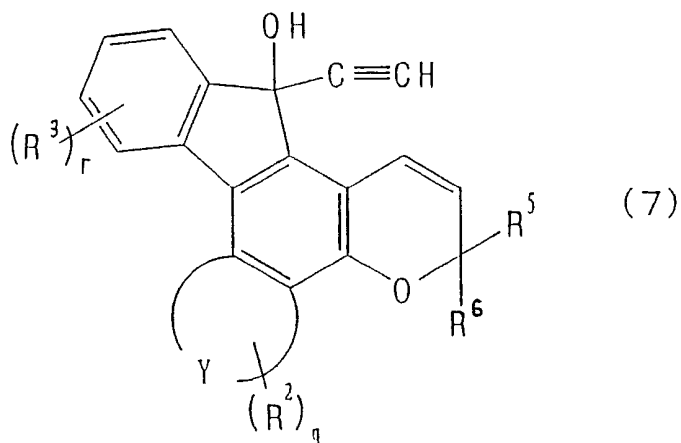
(ロ) 元素分析によって相当する生成物の組成を決定することができる。

(ハ)  $^{13}\text{C}$ -核磁気共鳴スペクトル( $^{13}\text{C-NMR}$ )を測定することにより、 $\delta 110 \sim 160$  ppm付近に芳香族炭化水素基の炭素に基づくピーク、 $\delta 80 \sim 140$  ppm付近にアルケン及びアルキンの炭素に基づくピーク、 $\delta 20 \sim 80$  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。

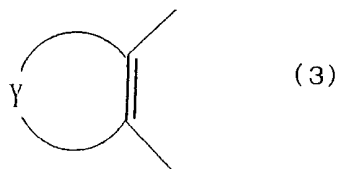
## [クロメン化合物の製造方法]

本発明の一般式(1)で示されるクロメン化合物の製造方法は、特に限定されず如何なる合成法によって得ても良い。一般に好適に採用される代表的な方法を以下に説明する。

この方法は、下記的一般式(7)

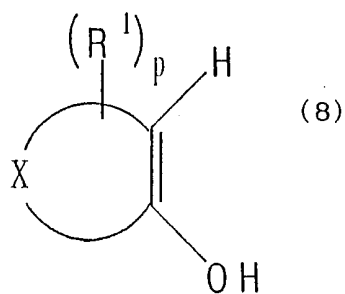


{但し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び下記式(3)}

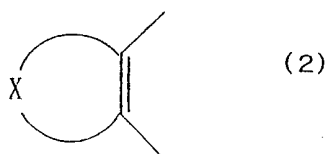


で示される2価の基は、前記一般式(1)における定義と同義である。}

で示される、プロパギールアルコールクロメン誘導体  
 (以下、前駆体クロメン化合物と略す。)と、下記の一般式(8)



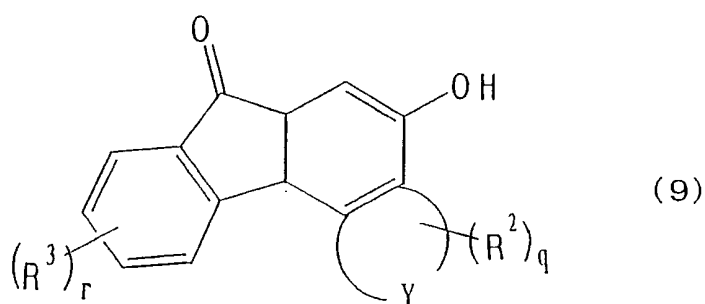
{但し、 $R^1$ 、 $p$ 、及び下記式(2)}



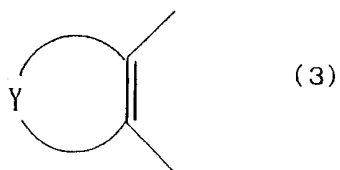
で示される2価の基は、前記一般式(1)と同義である。}  
 で示される、ヒドロキシ誘導体と酸触媒存在下で反応させることにより、前記一般式(1)で示されるクロメン化合物を得る方法である。

上記一般式(7)で示される化合物(前駆体クロメン化合物)の合成法は特に限定されず、例えば、次のような方法により好適に製造することが出来る。

すなわち、一般式 (9)

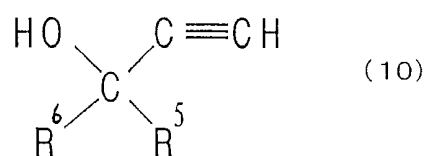


{但し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $q$ 、 $r$  及び下記式 (3)}



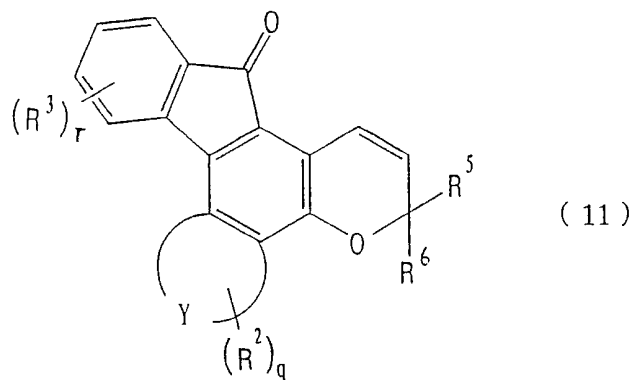
は、一般式 (1) における定義と同義である。}

で示される、ヒドロキシーフルオレノン誘導体と、一般式 (10)

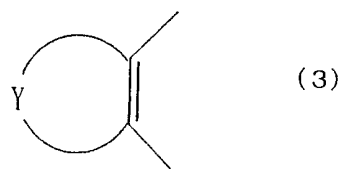


{但し、 $R^5$  及び  $R^6$  は、一般式 (1) における定義と同義である。}

で、示されるプロパギルアルコール誘導体を酸性条件下で反応させ、一般式 (11)



{但し、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び下記式 (3)}



で示される基は、一般式 (1) における定義と同義である。}

で示される、フルオレノン-クロメン誘導体を得、その後、一般式 (11) で示される化合物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好適に合成できる。この時、ヒドロキシーフルオレノン誘導体の Y 環に置換基を有するヒドロキシーフルオレノン誘導体を使用した場合には、それぞれの Y 環に置換基を

有する前駆体クロメン化合物が合成可能である。

前記一般式(7)で示される化合物(前駆体クロメン化合物)と一般式(8)で示されるヒドロキシ誘導体との酸触媒存在下の反応は、例えば次のような条件で行なわれる。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-トルエンスルホン酸、酸性アルミナ等が用いられ、上記一般式(7)および式(8)で表される各反応基質の総和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。

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。

なお、式(7)の前駆体クロメン化合物又は式(10)のプロパギルアルコール誘導体のエチニル基の水素原子を基R<sup>+</sup>(式(1)に同じ)で置換した化合物を使用すれば、本発明のクロメン化合物の内、基R<sup>+</sup>で置換したものを容易に製造することができる。



## 〔フォトクロミック材〕

本発明の前記一般式（１）で示されるクロメン化合物は、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ける。このような溶媒に一般式（１）で示されるクロメン化合物を溶かしたとき、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可逆的に元の無色にもどる良好なフォトクロミック作用を呈する。

このような一般式（１）の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、本発明の一般式（１）で示される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、ノナエチレングリコールジメタクリレー  
ト、テトラデカ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)プロパン等の複数の(メタ)アク  
リロイルオキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル  
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、エポキシこ  
はく酸ジアリル、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、ジ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  
アクリル酸及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、  
 $\beta$ -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(メタ)アクリロイルオキシ基以外の官能基を1以上有する(メタ)ア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挙げることができる。

また、これらの各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、 $\alpha$  - 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が挙げられる。

本発明の一般式(1)で示される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、重合触媒を加え熱または光にて重合させ樹脂中に分散させる方法、あるいは上記熱可塑性樹脂及び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中に分散させる方法等を挙げることができる。

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イッチする方法、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ー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。

[フォトクロミック重合性組成物]

上述したフォトクロミック材の内でも、特に高分子マトリックスから成るフォトクロミック材を製造する際には、本発明のクロメン化合物を重合性単量体中に分散させてなるフォトクロミック重合性組成物が使用される。

例えば、上記フォトクロミック重合性組成物を所望の型内に注入し、重合触媒等により重合することにより、製品を得ることができる。

フォトクロミック重合性組成物は、

本発明のクロメン化合物、

重合性単量体、及び

必要に応じて重合開始剤

を含有して成る。

<重合性単量体>

重合性単量体としては、前述した高分子マトリックスを形成し得るものが挙げられる。中でも、(メタ)アクリル酸エステル化合物は、得られる重合体の透明性、寸法安定性、加工性等の点で最も好適である。

<重合開始剤>

重合開始剤としては、通常、ラジカル重合開始剤が使用される。代表的なものを例示すると、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サイド等のジアリルパーオキシサイド；  
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、t-  
ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1, 3, 3-  
テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネ-  
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  
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、光重合触媒  
としては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 $\alpha$ -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, 6-ジクロロベンゾ  
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等を挙げることがで  
きる。これら重合開始剤は単独で用いてもよく、使用す  
るモノマーに応じて2種以上を任意の割合で用いてもよ  
い。また、熱重合触媒と光重合触媒とを併用してもよく、

光重合触媒を用いる場合には3級アミン等の公知の重合促進剤を併用することもできる。

重合開始剤の使用量は、重合条件や、開始剤の種類、前記の重合性単量体の組成によって異なり、一概に限定できないが、一般的には、全重合性単量体100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲が好適である。

<その他の成分>

また本発明のフォトクロミック重合性組成物には、該重合性組成物を重合硬化して得られるフォトクロミック材の用途に応じて、その性能を高めるために各種添加剤を本発明の硬化を損なわない範囲で配合することができる。

例えば、本発明で使用するクロメン化合物は、他の公知のフォトクロミック化合物と組み合わせてフォトクロミック組成物とすることができる。組み合わせる他のフォトクロミック化合物としては特に制限はなく、公知のフォトクロミック化合物を使用することができ、例えばオキサジン化合物、フルギミド化合物、又は／及び、本発明で用いるクロメン化合物以外の公知のクロメン化合物（以下、「他の公知のクロメン化合物」ともいう）を併用できる。

本発明においてこれらオキサジン化合物、フルギミド化合物、及び他の公知のクロメン化合物等の混合比は特に限定されず、各フォトクロミック化合物の特性を考慮

して適宜決定すればよい。本発明のフォトクロミック重合性組成物にオキサジン化合物、フルギミド化合物、又は／及び他の公知のクロメン化合物を添加する場合の添加量は、全モノマー100重量部に対して通常0.001～10重量部、好ましくは0.01～1重量部の範囲である。

また、本発明のフォトクロミック重合性組成物には紫外線安定剤を添加しても良い。紫外線安定剤を添加した場合、フォトクロミック耐久性がさらに改善できる。特にフルギミド化合物を併用した場合に耐久性向上の効果がみられる。このために前記したようなオキサジン化合物、フルギミド化合物を併用して中間色を発色させるようにして使用する場合には、発色時にの中間色の経時的な色調変化を防止できる。

この時使用できる紫外線安定剤としては公知のものが制限無く使用できるが、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール光安定剤、硫黄系酸化防止剤、亜リン酸エステル系光安定剤を好適に使用することができる。

上記の紫外線安定剤の使用量は特に制限はうけないが、通常は全モノマー100重量部に対して通常0.01～5重量部、好ましくは0.02～1重量部の範囲である。

更に、必要に応じてベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤、酸化防止剤、



着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、顔料、香料等の各種添加剤を添加することができる。

< 重合性組成物の重合、硬化 >

次いで、本発明のフォトクロミック重合性組成物を重合、硬化させて、本発明のフォトクロミック材を得る方法について説明する。

本発明のフォトクロミック重合性組成物から重合体を得る重合方法については特に限定的ではなく、公知の重合方法を採用できる。重合手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物などの重合開始剤の使用、又は、紫外線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線等の照射あるいは両者と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asketまたはスペーサーで保持されているモールド間に、予めラジカル重合開始剤を含有させた本発明のフォトクロミック重合性組成物を注入し、加熱炉、紫外線もしくは可視光照射により重合させた後、取り外す注型重合を採用することができる。

重合条件のなかで、重合温度は使用する重合性単量体や重合開始剤の種類によりそれぞれ異なるため一概に限定されないが、一般的には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で硬化させるいわゆるテーパ型の2段重合を行われる。重合時間も温度と同様に各種要因により異なるため、予めこれら条件に応じた最適時間を決定するのが好適であるが、一般的に2～40時間で重合が完結するのが好適で

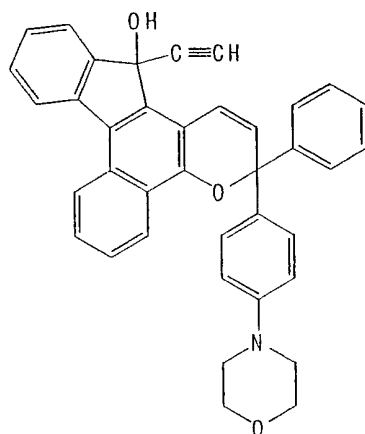
ある。

## 実施例

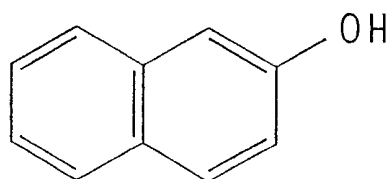
以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

### [ 実施例 1 ]

下記の前駆体クロメン化合物



1.0 g (0.0018 mol) と、下記のヒドロキシナフトール



- 49 -

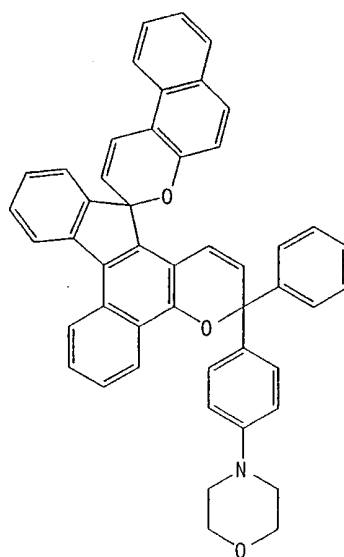
0.26 g (0.0018 mol) とをトルエン 30 ml に溶解し、さらに p-トルエンスルホン酸を 0.05 g 加えて室温で 1 時間攪拌した。反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、淡黄色粉末状の生成物 0.4 g を得た。収率は 33% であった。

この生成物の元素分析値は、C 85.60%、H 5.21%、N 2.09%、O 7.10% であって、 $C_{48}H_{35}NO_3$  の計算値である C 85.56%、H 5.24%、N 2.08%、O 7.12% に極めてよく一致した。

また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 $\delta$  3.0 ~ 4.0 ppm 付近にモルホリノ基のメチレンプロトンに基づく 8 H のピーク、 $\delta$  5.6 ~ 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 27 H 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、 $\delta$  110 ~ 160 ppm 付近に芳香環の炭素に基づくピーク、 $\delta$  80 ~ 140 ppm 付近にアルケンの炭素に基づくピーク、 $\delta$  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 ～ 13 ]

実施例 1 と同様にして表 1 ～ 3 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 ～ 3 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 4 にこれらの化合物の元素分析値、各化合物の構造式から求めた計算値及び  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

表 1

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	前駆体クロメン化合物	ヒドロキシ誘導体		
2				25
3				23

表 1 (続き)

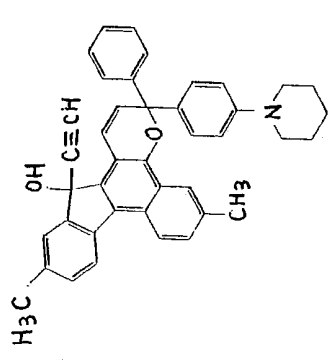
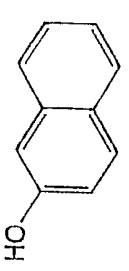
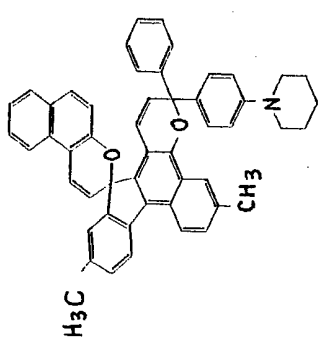
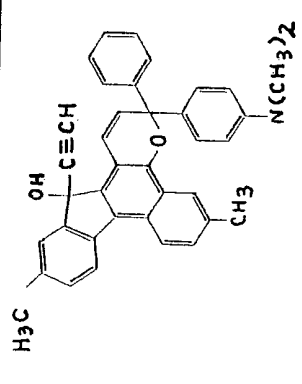
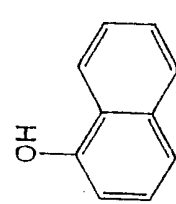
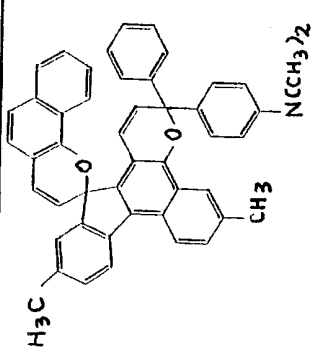
実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	前駆体クロム化合物	ヒドロキシ誘導体		
4				22
5				21

表 2

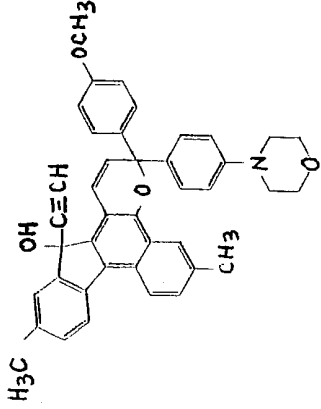
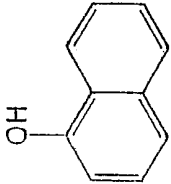
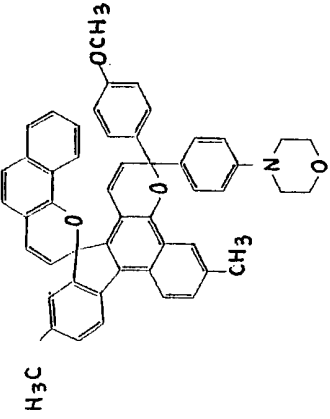
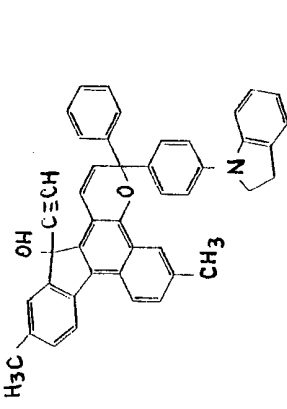
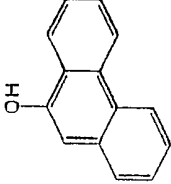
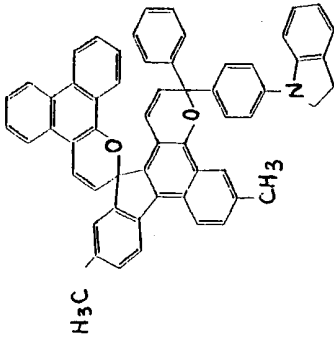
実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	前駆体クロム化合物	ヒドロキシ誘導体		
6				24
7				19

表 2 (続き)

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	前駆体クロム化合物1	ヒドロキシ誘導体		
8				12
9				10



表 3

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	前駆体クロマン化合物I	ヒドロキシ誘導体		
10				30
11				20

表 3 (続き)

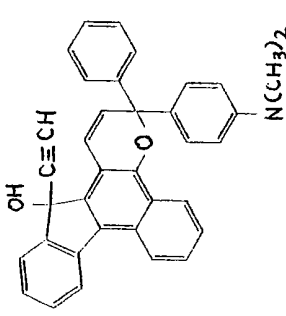
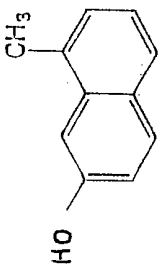
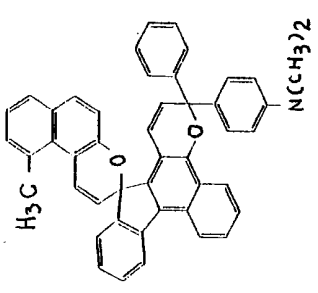
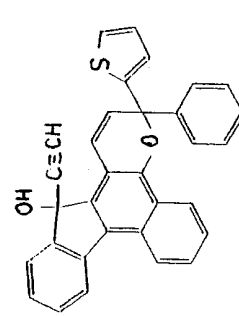
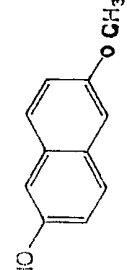
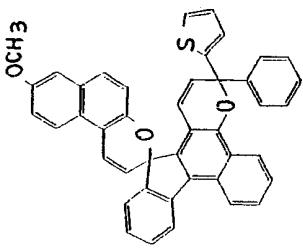
実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	前駆体クロム化合物	ヒドロキシ誘導体		
12				25
13				22

表 4

実施例 No.	元素分析値										1H-NMR (ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
2	85.59	5.61	1.99	6.81		85.56	5.60	2.00	6.84		$\delta$ 5.6~9.0:25H $\delta$ 3.0~4.0:8H $\delta$ 1.5~2.5:6H
3	83.64	5.32	1.97	9.07		83.62	5.30	1.99	9.09		$\delta$ 5.6~9.0:26H $\delta$ 3.0~4.0:11H
4	87.55	5.92	1.98	4.54		87.52	5.90	2.00	4.57		$\delta$ 5.6~9.0:25H $\delta$ 3.0~4.0:4H $\delta$ 1.5~2.5:12H
5	83.36	5.40	2.01	9.22		83.33	5.39	2.02	9.25		$\delta$ 5.6~9.0:25H $\delta$ 3.0~4.5:12H
6	83.72	5.67	1.89	8.72		83.70	5.65	1.91	8.74		$\delta$ 5.6~9.0:24H $\delta$ 4.0~4.5:11H $\delta$ 1.5~2.5:6H
7	88.89	5.29	1.77	4.05		88.86	5.27	1.79	4.08		$\delta$ 5.6~9.0:31H $\delta$ 3.0~4.5:2H $\delta$ 1.5~2.8:8H
8	85.61	6.27	1.83	6.31		85.57	6.25	1.85	6.33		$\delta$ 5.6~9.0:24H $\delta$ 3.0~4.5:8H $\delta$ 1.2~2.5:15H
9	88.28	5.87	1.80	4.09		88.23	5.85	1.81	4.12		$\delta$ 5.6~9.0:29H $\delta$ 3.0~4.5:4H $\delta$ 1.5~2.5:12H
10	82.45	5.91	3.54	8.10		82.42	5.89	3.56	8.13		$\delta$ 5.6~9.0:24H $\delta$ 3.0~4.5:16H $\delta$ 1.0~2.5:6H
11	84.31	5.29	3.83	6.58		84.27	5.27	3.85	6.60		$\delta$ 5.6~11.0:28H $\delta$ 2.8~4.5:8H $\delta$ 1.0~2.5:2H
12	87.45	5.48	2.15	4.94		87.41	5.46	2.17	4.96		$\delta$ 5.6~9.0:27H $\delta$ 2.8~4.5:6H $\delta$ 1.0~2.5:2H
13	82.69	4.54		7.66	S 5.11	82.67	4.52		7.68	S 5.13	$\delta$ 5.6~9.5:25H $\delta$ 3.0~4.5:3H

## [ 実施例 1 4 ~ 2 6 ]

実施例 1 で得られたクロメン化合物 0. 0 5 部（ここで、部は重量部を意味する）をノナエチレングリコールジメタクリレート 7 0 部、トリエチレングリコールジメタクリレート 1 5 部、グリシジルメタクリレート 1 0 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 5 部及びパーブチル ND（（株）日本油脂社製） 1. 5 部に添加し十分に混合した。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スケット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、3 0 °C ~ 9 0 °C まで 1 8 時間かけ徐々に温度を上げていき、9 0 °C で 2 時間保持した。重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外した。

得られた重合体（厚み 2 m m）に、浜松ホトニクス製のキセノンランプ L-2 4 8 0（3 0 0 W）SHL-1 0 0 をエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して 2 0 °C ± 1 °C、重合体表面でのビーム強度  $3 6 5 \text{ n m} = 2. 4 \text{ m W} / \text{c m}^2$ 、 $2 4 5 \text{ n m} = 2 4 \mu \text{ W} / \text{c m}^2$  で 1 2 0 秒間照射して発色させ、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に評価した。

① 最大吸収波長（ $\lambda_{\text{max}}$ ）：（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最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に係する。

② 初期着色  $\{\varepsilon(0)\}$  : 前記最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性が優れているといえる。

③ 発色濃度  $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$  : 前記最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性が優れているといえる。

④ 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、試料の前記最大は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フォトクロミック性が優れているといえる。

⑤ 残存率 (%) =  $\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$  :  
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( $A_0$ )および試験後の発色濃度( $A_{200}$ )を測定し、  
 $\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$ の値を残存率(%)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。

⑥ 着色変化度 ( $\Delta Y I$ ) =  $Y I (200) - Y I (0)$   
: 光未照射時の色調の耐久性を評価するために、上記劣化促進試験前後の試料について、スガ試験機(株)製の色差計(SM-4)を用いて色差を測定した。劣化に伴う着色変化度を試験後(200時間後)の着色度の値{ $Y I (200)$ }から試験前の着色度の値{ $Y I (0)$ }を引いた差{ $\Delta Y I$ }を求め、耐久性を評価した。 $\Delta Y I$ が小さいほど光未照射時の色調の耐久性が高い。

⑦ 発色色調の観察: 発色色調を観察するために、得られた重合体を、太陽光下で発色させ、目視観察にてその発色色調を観察した。

また、クロメン化合物として実施例2ないし13で得られた化合物を用いた以外は、上記と同様にしてフォトクロミック重合体を得、その特性を同様に評価した。その結果を合わせて表5に示した。

表 5

実施例 No.	化合物 No.	$\lambda$ max (nm)	初期着色		発色濃度 $\epsilon$ (120)- $\epsilon$ (0)	退色速度 $\tau$ 1/2(min.)	耐久性		発色色調
			$\epsilon$ (0)	$\epsilon$ (120)- $\epsilon$ (0)			$\Delta YI$	残存率 (%)	
14	1	465	0.03	0.80	2.2	2	95	グレー	
		570	0.03	1.20	2.2		95		
15	2	470	0.03	0.90	2.0	2	95	グレー	
		578	0.03	1.30	2.0		95		
16	3	474	0.03	0.85	1.8	2	94	グレー	
		582	0.03	1.25	1.8		94		
17	4	474	0.04	1.00	1.8	2.3	94	グレー	
		588	0.04	1.10	1.8		94		
18	5	485	0.04	0.80	1.6	2.5	93	グレー	
		596	0.04	1.10	1.6		93		
19	6	476	0.04	0.78	1.8	2	94	グレー	
		586	0.03	1.20	1.8		94		
20	7	470	0.04	1.15	2.5	3	93	グレー	
		588	0.03	1.45	2.5		93		
21	8	460	0.03	1.00	2.1	1.5	95	ブラウングレー	
		572	0.03	0.90	2.1		95		
22	9	476	0.03	0.88	1.9	2.4	93	グレー	
		586	0.03	1.05	1.9		93		
23	10	450	0.05	1.20	2.0	3.5	92	ブラウン	
		574	0.04	1.00	2.0		92		
24	11	465	0.04	1.30	3.2	3	92	ブラウングレー	
		590	0.04	1.40	3.2		92		
25	12	452	0.03	0.76	1.5	3.5	92	グレー	
		600	0.03	0.95	1.5		92		
26	13	440	0.04	0.80	3.5	2	92	グレー	
		565	0.04	1.05	3.5		92		

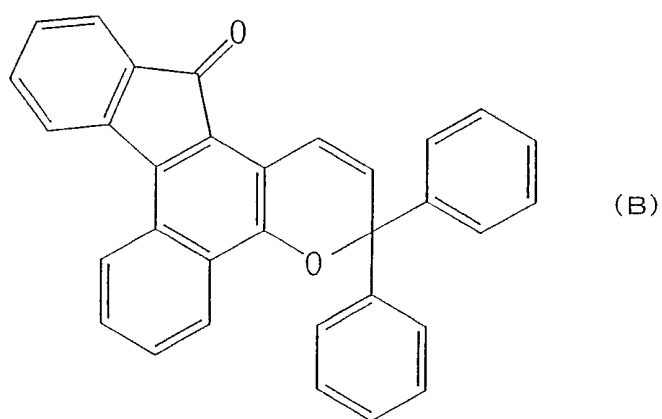
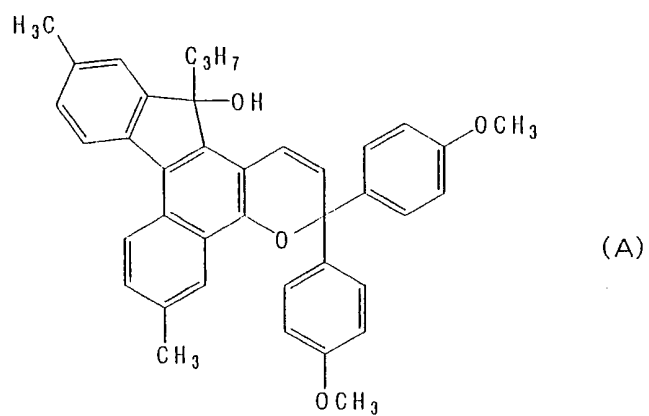
## [ 比較例 1 ～ 7 ]

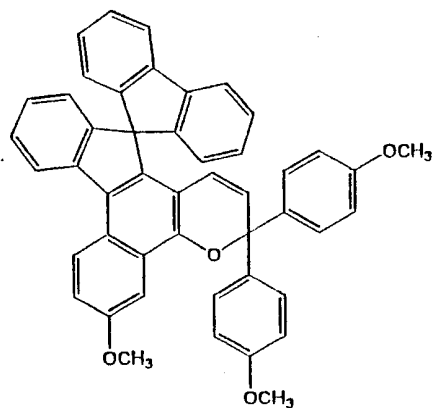
比較のために、下記式 (A) ～ (G) で示される化合物を用い実施例 14 と同様にしてフォトクロミック重合体を得、その特性を表 6 に示した。

なお、式 (A) の化合物は、国際特許公開 WO 96 / 14596 号に開示されたクロメン化合物であり、式 (B) の化合物は、国際特許公開 WO 97 / 48762 号に開示されたクロメン化合物であり、式 (C) ～ (E) の化合物は、ドイツ国特許出願公開 DE 19902771 A1 の実施例 4、7 及び 5 に開示されたクロメン化合物である。また、式 (F) 及び式 (G) の化合物は、本発明者等による検討過程で得られた化合物である。

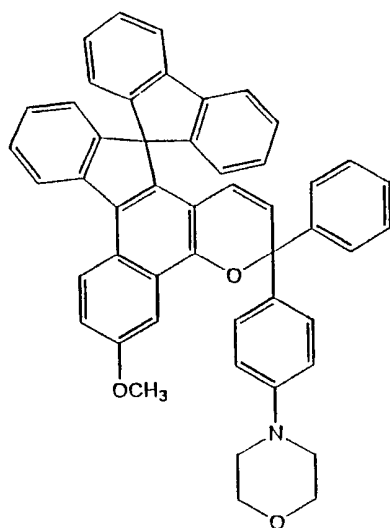


- 60 -

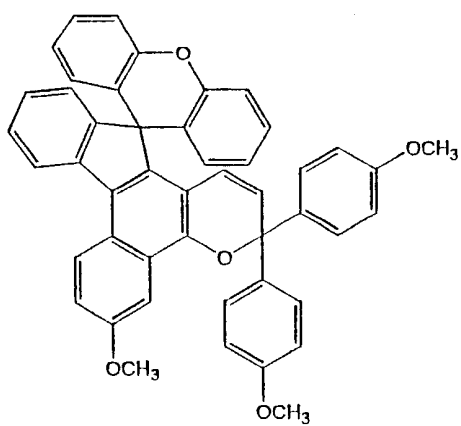




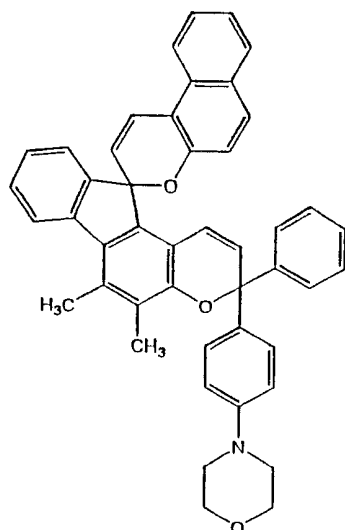
(C)



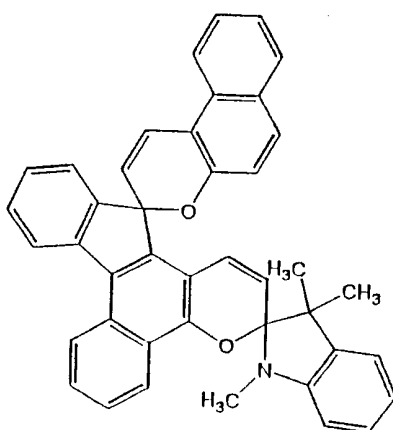
(D)



(E)



(F)



(G)

表 6

比較例 No.	化合物 No.	$\lambda_{\max}$ (nm)	初期着色 $\epsilon(0)$	発色濃度 $\epsilon(120) - \epsilon(0)$	退色速度 $\tau_{1/2}(\text{min.})$	耐久性		発色色調
						$\Delta YI$	残存率(%)	
1	(A)	440 570	0.03 0.03	0.40 0.50	10.0 10.0	8	73 73	バイオレット
2	(B)	425 536	0.05 0.03	0.20 0.30	15.0 15.0	15	70 70	レッド- バイオレット
3	(C)	460 575	0.03 0.03	0.70 1.00	5.0 5.0	3	90 90	ブルー
4	(D)	470 580	0.03 0.03	0.70 1.00	4.5 4.5	3	85 85	ブルー
5	(E)	460 576	0.03 0.03	0.60 1.00	5.0 5.0	4	80 80	ブルー
6	(F)	440 514	0.05 0.03	0.20 0.30	0.9 0.9	15	40 40	レッド
7	(G)	440 610	0.05 0.1	0.20 0.50	1.2 1.2	20	10 10	グリーン

- 64 -

本発明のクロメン化合物を用いた実施例 14 ~ 26 では、フォトクロミック重合体は、比較例 1、2 に比べて退色速度が速く、劣化時の着色も少なく、さらにフォトクロミック耐久性が優れている。

本発明のクロメン化合物と類似の構造を有するクロメン化合物でも、比較例 3 ~ 7 に示されるように、インデン環にスピロ結合する環がピラン骨格を有する縮合環でない場合（比較例 3、比較例 4、比較例 5）である場合には、退色速度が本発明のクロメン化合物に比べて劣っている。

また、インデン環にスピロ結合する環が本発明と同じピラン骨格を有する縮合環であってもクロメン環の 5 位と 6 位の炭素原子に 2 価の基が結合して環を形成していない場合（比較例 6）、およびクロメン環の 2 位の炭素原子に前記一般式（1）における R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> 以外の置換基が結合した場合（比較例 7）も退色速度が本発明のクロメン化合物に比べて劣っている。

本発明のクロメン化合物は、単独で中間色の発色色調を示し、初期着色が小さく、発色濃度が高く、しかも優れた耐久性を有するばかりでなく、溶液中または高分子固体マトリックス中に分散させても速い退色速度を示すという優れたフォトクロミック性を示す。

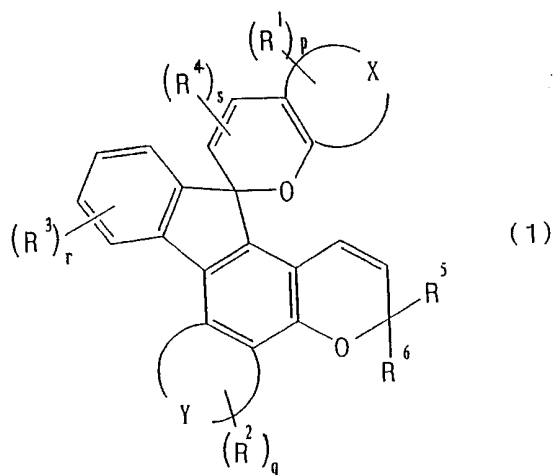
したがって、例えば、本発明のクロメン化合物を用いてフォトクロミックレンズを作成した場合には、その他

- 65 -

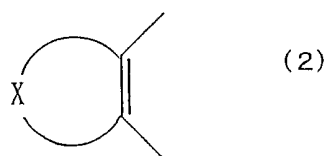
多くのフォトクロミック化合物を併用することなく中間色の発色色調を得ることができ、さらに屋外から室内に戻った時にすばやく退色して元の色調に戻り、長時間使用可能な耐久性の高いフォトクロミックレンズを得ることが出来る。

## 請求の範囲

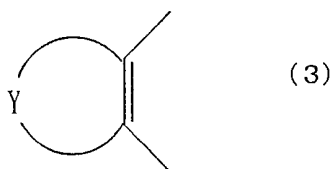
1. 下記一般式(1)



{式中、下記式(2)}



で示される2価の基、および下記式(3)



で示される2価の基は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基、又は不飽和複素環基であり、

前記 (2) で示される基の置換基である  $R^1$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子で前記式 (2) で示される基の環と結合する 1 価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式 (2) で示される基の環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基であり、 $p$  は 0 ~ 3 の整数であり、

前記 (3) で示される基の置換基である  $R^2$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子でインデン環と結合する 1 価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式 (3) で示される基の環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基であり、 $q$  は 0 ~ 3 の整数であり、

インデン環の置換基である  $R^3$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、

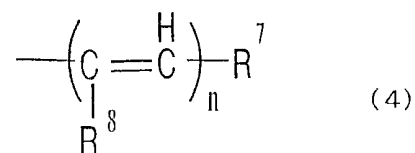


- 68 -

アラルキル基、炭素原子でインデン環と結合する 1 価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でインデン環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基であり、 $r$  は 0 ~ 3 の整数であり、

ピラン環の置換基である  $R^4$  は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アラルキル基、炭素原子でピラン環と結合する 1 価の複素環基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子でピラン環と結合する 1 価の置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した 1 価の縮合複素環基であり、 $s$  は 0 ~ 3 の整数であり、

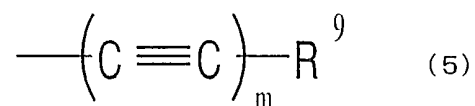
$R^5$  および  $R^6$  は、それぞれ独立に、下記式 (4)



(式中、 $R^7$  は、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 $R^8$  は水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、

n は 1 ~ 3 の整数である。)

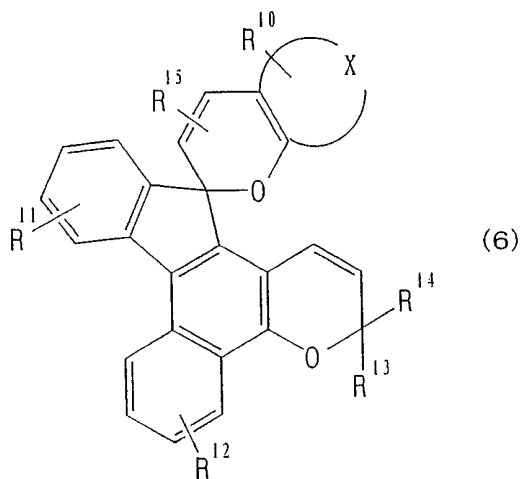
で示される基、下記式 (5)



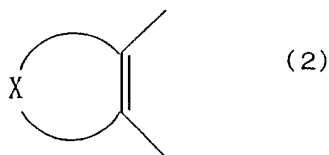
(式中、R<sup>9</sup> は置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、m は 1 ~ 3 の整数である)

で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> が一緒になって、脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成していてもよい。) で示されるクロメン化合物。

2. 下記一般式 (6)



{ 式中、下式 ( 2 )



で示される基は、芳香族炭化水素基、又は不飽和複素環基であり、

$R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及び $R^{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子；炭素数 1 ～ 4 のアルキル基；炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基；炭素数 6 ～ 10 のアラルコキシ基；置換基として炭素数 1 ～ 4 のアルキル基もしくは炭素数 6 ～ 10 のアリール基を有するモノ置換もしくはジ置換の置換アミノ基；シアノ基；炭素数 6 ～ 10 のアリール基；置換基として炭素数 1 ～ 4 のアルキル基もしくは炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基が置換した炭素数 6 ～ 10 (但し置換基の炭素数は含まない。) の置換アリール基；ハロゲン原子；又は窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子で前記式 ( 2 ) で示される基の環、インデン環、ピラン環、若しくはナフタレン環と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、

$R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立に、炭素数 6 ～ 10 のアリール基；又は置換基として炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、若しくは窒素原子を

ヘテロ原子として有し該窒素原子でアリール基と結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環或いは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を有する炭素数 6 ~ 10 (但し置換基の炭素数は含まない。) の置換アリール基である。}

で示されるクロメン化合物。

3. 請求項 2 に記載のクロメン化合物であって、  
前記式 (2) で示される基が炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基であり、

R<sup>13</sup>および R<sup>14</sup>の一方が、置換基として炭素数 1 ~ 4 のアルキル基若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基を有するモノ置換もしくはジ置換の置換アミノ基、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、若しくはインドリニル基から選ばれる少なくとも 1 つの置換基を有する炭素数 6 ~ 10 (但し置換基の炭素数は含まない。) の置換アリール基であり、他の一方が炭素数 6 ~ 10 のアリール基であるクロメン化合物。

4. 請求項 1 又は 2 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材。

5. 請求項 1 又は 2 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。

6. 請求項 1 又は 2 に記載のクロメン化合物、及び重合性単量体を含むして成るフォトクロミック重合性組成物。

7. 更に、重合開始剤を含むする請求項 6 に記載のフォトクロミック重合性組成物。

8. 重合性単量体が、(メタ)アクリル酸エステル化合物である請求項 6 又は 7 に記載のフォトクロミック重合性組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP00/03200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C07D493/10, 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.Cl<sup>7</sup> C07D493/10, 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)  
CA (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	DE, 19902771, A1 (Optische Werke G. Rodenstock) 02 December, 1999 (02.12.99) & EP, 987260, A1 & JP, 2000-34418, A	1-8

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  
04 August, 2000 (04.08.00)

Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

• Int. Cl<sup>7</sup> C07D493/10, 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. Cl<sup>7</sup> C07D493/10, 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)

CA (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	DE, 19902771, A1 (Optische Werke G. Rodenstock) 2. 12月. 1999 & EP, 987260, A1 & JP, 2000-3441 8, A	1-8

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 04.08.00

国際調査報告の発送日 15.08.00

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)  
田村 聖子  
4C 9051  
電話番号 03-3581-1101 内線 3452

