

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4157245号  
(P4157245)

(45) 発行日 平成20年10月1日(2008.10.1)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 7 D 311/96	(2006.01)	C O 7 D 311/96	
C O 7 D 405/10	(2006.01)	C O 7 D 405/10	
C O 9 K 9/02	(2006.01)	C O 9 K 9/02	B
G O 2 B 5/23	(2006.01)	G O 2 B 5/23	
G O 3 C 1/73	(2006.01)	G O 3 C 1/73	5 O 3

請求項の数 3 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2000-42682(P2000-42682)  
 (22) 出願日 平成12年2月21日(2000.2.21)  
 (65) 公開番号 特開2005-289807(P2005-289807A)  
 (43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)  
 審査請求日 平成15年12月25日(2003.12.25)

(73) 特許権者 000003182  
 株式会社トクヤマ  
 山口県周南市御影町1番1号  
 (72) 発明者 百田 潤二  
 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内  
 (72) 発明者 武田 靖子  
 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

審査官 ▲高▼岡 裕美

最終頁に続く

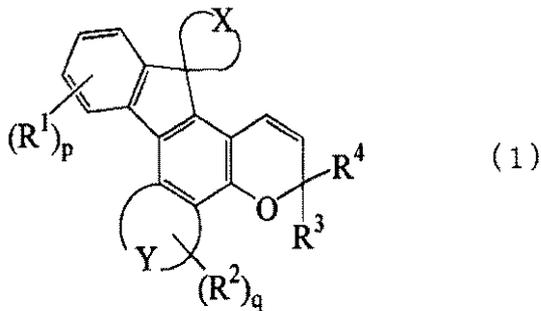
(54) 【発明の名称】 クロメン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

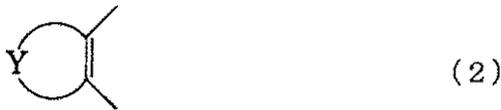
下記一般式(1)

【化1】



{ 式中、下記式(2)

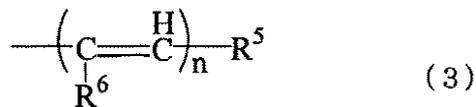
## 【化2】



で示される基は、芳香族炭化水素基、または不飽和複素環基であり、 $R^1$  は、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合する複素環基、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、 $p$  は 0 ~ 3 の整数であり、 $R^2$  は、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、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、 $q$  は 0 ~ 3 の整数であり、 $R^3$ 、および  $R^4$  は、それぞれ独立に、下記式(3)

10

## 【化3】

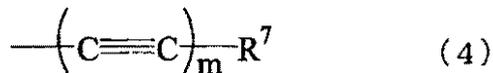


20

(式中、 $R^5$  は、アリール基、またはヘテロアリール基であり、 $R^6$  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(4)

## 【化4】



(式中、 $R^7$  は、アリール基、またはヘテロアリール基であり、 $m$  は 1 ~ 3 の整数である。)

30

で示される基、アリール基、ヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になって、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く、下記式(5)

## 【化5】



で示される基は、アルキル基、アルコキシ基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有してもよい脂肪族炭化水素環基である。}

40

で示されるクロメン化合物。

## 【請求項2】

請求項1記載のクロメン化合物からなるフォトクロミック材。

## 【請求項3】

請求項1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。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

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。

50

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

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。

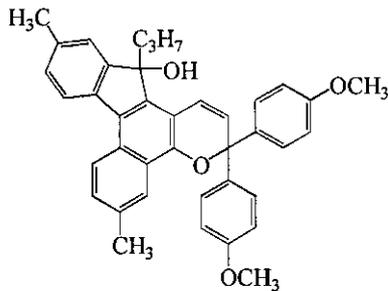
## 【 0 0 0 3 】

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合物が開示されている。

10

## 【 0 0 0 4 】

## 【化6】



(A)

20

## 【 0 0 0 5 】

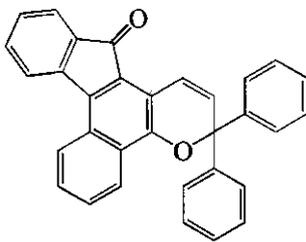
しかし、このクロメン化合物は、発色感度が低く、退色速度が遅く、さらに例えばフォトクロミック材として長期間使用すると光未照射の状態での着色（劣化時の着色ともいう。）が大きくなったり、光照射時の発色濃度が低下するという問題があった。

## 【 0 0 0 6 】

また、PCT特許出願公開明細書WO97/48762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。

## 【 0 0 0 7 】

## 【化7】



(B)

30

## 【 0 0 0 8 】

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。

40

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、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、発色感度が高く、退色速度が速く、且つ劣化時の着色の少なく、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。

## 【 0 0 1 0 】

## 【課題を解決するための手段】

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、その発色感度が高く、退色速度が速く、且つ劣化時の着色が少な

50

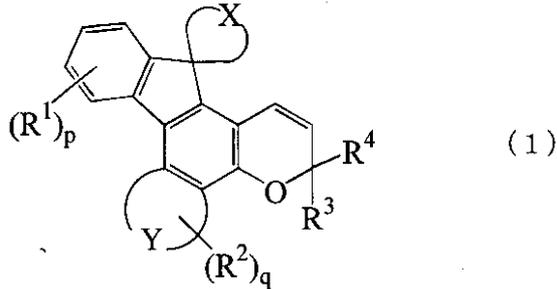
く、しかもフォトクロミック性の耐久性が優れているという知見に基づいて完成されたものである。

【0011】

即ち、本発明は、下記一般式(1)

【0012】

【化8】



10

{式中、下記式(2)}

【0013】

【化9】



20

【0014】

で示される基は、芳香族炭化水素基、または不飽和複素環基であり、

R<sup>1</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合する複素環基、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、

pは0～3の整数であり、

30

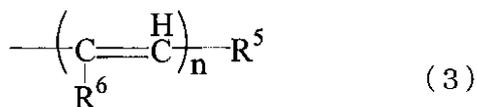
R<sup>2</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子と前記式(2)で示される基の環とが結合する複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、

qは0～3の整数であり、

R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、下記式(3)

【0015】

【化10】



40

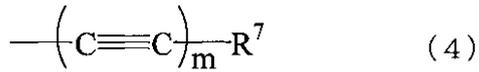
【0016】

(式中、R<sup>5</sup>は、アリール基、またはヘテロアリール基であり、R<sup>6</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(4)

【0017】

【化11】



## 【0018】

(式中、 $R^7$  は、アリール基、または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、アリール基、ヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は  $R^3$  と  $R^4$  とが一緒になって、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く、下記式 (5)

10

## 【0019】

## 【化12】



(5)

## 【0020】

で示される基は、アルキル基、アルコキシ基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有してもよい脂肪族炭化水素環基である。}

20

で示されるクロメン化合物である。

## 【0021】

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よりなるフォトクロミック材、および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。

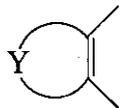
## 【0022】

## 【発明の実施の形態】

前記一般式 (1) において、下記式 (2)

## 【0023】

## 【化13】



(2)

30

で示される基は、芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である。

## 【0024】

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 個の縮環よりなる芳香族炭化水素基等が挙げられる。

40

## 【0025】

また、前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、又は窒素原子を含む 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。

## 【0026】

また、前記芳香族炭化水素基および不飽和複素環基は、その 1 乃至 3 の水素原子が、 $R^2$  で置換されていてよい。ここで、 $R^2$  は、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ

50

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る。

【0027】

上記R<sup>2</sup>としてのアルキル基は、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ことができる。

【0028】

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ことができる。

10

【0029】

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ことができる。

【0030】

前記アミノ基は、置換基を有していてもよい。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ール基が置換したアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはジアリー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、等を挙げることができる。

20

【0031】

前記アリール基は置換基を有していてもよい。該アリール基のうち、非置換のアリール基は、特に制限されないが、炭素数6~10の非置換のアリール基が好ましい。好適な非置換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。

【0032】

置換アリール基としては、前記と同様のアルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、アリール基の他、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とが結合する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等が置換したものの{結合する環がアリール基の環である他は、後述す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。}を挙げることができる。

30

【0033】

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ことができる。

【0034】

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ことができる。

40

【0035】

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、置換基を有していてもよい。これら複素環基又は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、該基の置換基としては、前記置換アリール基における置換基と同様なものが挙げられる。

50

## 【 0 0 3 6 】

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。

## 【 0 0 3 7 】

これら置換基であるR<sup>2</sup>の置換数を示すqは0~3の整数である。R<sup>2</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、qが2又は3であるとき、各R<sup>2</sup>は互いに異なってもよい。

10

## 【 0 0 3 8 】

前記一般式(1)において、R<sup>1</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合する複素環基、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る。

## 【 0 0 3 9 】

ここで、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、アリール基、ハロゲン原子、及びアラルキル基としては、R<sup>2</sup>の説明として前記したものと同一ものが挙げられる。

## 【 0 0 4 0 】

また、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合する複素環基、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、結合する環がインデン環である他は、前記した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。

20

## 【 0 0 4 1 】

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<sup>1</sup>は互いに異なってもよい。

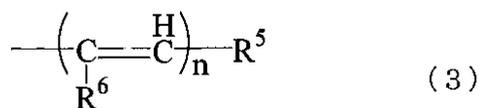
## 【 0 0 4 2 】

前記一般式(1)中のR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、下記式(3)

30

## 【 0 0 4 3 】

## 【化14】



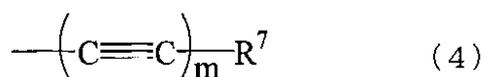
## 【 0 0 4 4 】

(式中、R<sup>5</sup>は、アリール基、またはヘテロアリール基であり、R<sup>6</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(4)

40

## 【 0 0 4 5 】

## 【化15】



## 【 0 0 4 6 】

(式中、R<sup>7</sup>は、アリール基、またはヘテロアリール基であり、mは1~3の整数である

50

。)で示される基、アリール基、ヘテロアリール基、又はアルキル基である。

【0047】

また、 $R^3$ 及び $R^4$ は、これら基に限らず、 $R^3$ と $R^4$ 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。

【0048】

上記式(3)中の $R^5$ は、アリール基、またはヘテロアリール基である。アリール基としては、前記した $R^1$ 、 $R^2$ におけるアリール基と同じ基が適用される。

【0049】

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。

10

【0050】

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、上記非置換の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 $R^1$ 、 $R^2$ 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。

【0051】

上記式(3)中の $R^6$ 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。

20

【0052】

上記式(3)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。

【0053】

上記式(3)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。

30

40

【0054】

また、前記式(4)中の $R^7$ は、アリール基またはヘテロアリール基である。これら基は、前述の $R^5$ として説明した基と同義である。

【0055】

上記式(4)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。

【0056】

上記式(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-エチリニル基、(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

50

- 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。

【0057】

また、 $R^3$ 、 $R^4$ としての、アリール基またはヘテロアリール基は、前述の $R^6$ として説明した基と同義である。

【0058】

また、 $R^3$ 、 $R^4$ 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。

【0059】

また、 $R^3$ と $R^4$ 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、ビシクロノリデン環、ノルボルニリデン環等を挙げることができる。

【0060】

また、 $R^3$ と $R^4$ 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。

【0061】

なお、 $R^3$ 、 $R^4$ の少なくとも1つは、アリール基又はヘテロアリール基、またはこれら基を有する基であることが好ましい。

【0062】

さらに、 $R^3$ および $R^4$ 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。

【0063】

- (i) 置換基としてアルキル基またはアリール基を有する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)  $R^5$ が置換基としてアルキル基またはアリール基を有する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式(3)で示される基；
- (v)  $R^5$ 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式(3)で示される基；
- (vi)  $R^5$ が前記(v)における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式(3)で示される基；
- (vii)  $R^7$ が置換基としてアルキル基またはアリール基を有する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式(4)で示される基；
- (viii)  $R^7$ 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式(4)で示される基；又は
- (ix)  $R^7$ が前記(viii)における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式(4)で示される基。

【0064】

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

10

20

30

40

50

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-ホルホルノフェニル基、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。

## 【0065】

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ー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-ホルホルノピロリニル基、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。

10

## 【0066】

また、前記(iv)~(vi)の式(3)で示される基において、式(3)中のR<sup>5</sup>は、前記(i)~(iii)の置換アリール基又は置換ヘテロアリール基と同義である。当該式(3)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-ホルホルノフェニル)-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。

20

## 【0067】

また、前記(vii)~(ix)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)の置換アリール基又は置換ヘテロアリール基と同義である。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)-エチニル基、(4-(N,N-ジエチルアミノ)フェニル)-エチニル基、(4-ホルホルノフェニル)-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。

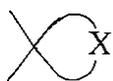
30

## 【0068】

前記一般式(1)中において、下記式(5)

## 【0069】

## 【化16】



(5)

## 【0070】

で示される基は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い脂肪族炭化水素環基である。

40

## 【0071】

脂肪族炭化水素環としては、特に制限はされないが、具体的な脂肪族炭化水素環を例示するとシクロプロピリデン、シクロヘキシリデン、シクロオクチリデン、シクロヘプチリデン等であり、ビスクロ環として、ノルボルニリデン、ビスクロノニリデン、トリシクロ環として、アダマンチリデン等を挙げることができる。なお、脂肪族炭化水素環がスピロ環である場合には、脂肪族炭化水素環のどの炭素がスピロ炭素となっても良い。

## 【0072】

これら脂肪族炭化水素環に置換可能なアルキル基、アルコキシ基、及びアミノ基として

50

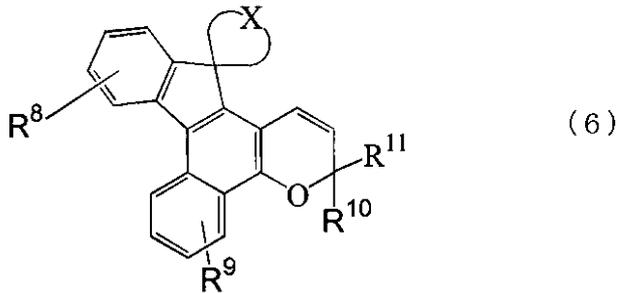
は、前述の  $R^1$  と同義であり、これらの置換位置、置換総数は制限されない。

【0073】

本発明において、効果の点から好適なクロメン化合物は、下記式(6)

【0074】

【化17】



10

【0075】

{式中、 $R^8$  および  $R^9$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、置換基としてアルキル基またはアリール基を有する置換アミノ基、シアノ基、アリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環又はナフタレン環とが結合する複素環基、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、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、それぞれ独立

20

【0076】

【化18】



(5)

【0077】

で示される基は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良いビシクロ環基、トリシクロ環基である。}

30

で示されるクロメン化合物である。

【0078】

さらに好ましい本発明のクロメン化合物は、 $R^{10}$  が、1)アミノ基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基、2)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している複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基、又は3)前記2)における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上記式(6)で示されるクロメン化合物である。

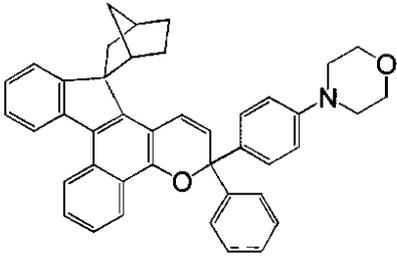
【0079】

本発明において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。

40

【0080】

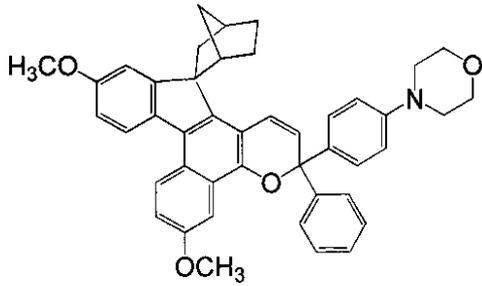
【化19】



【 0 0 8 1 】

【 化 2 0 】

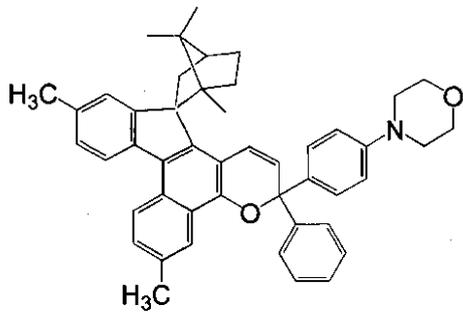
10



【 0 0 8 2 】

【 化 2 1 】

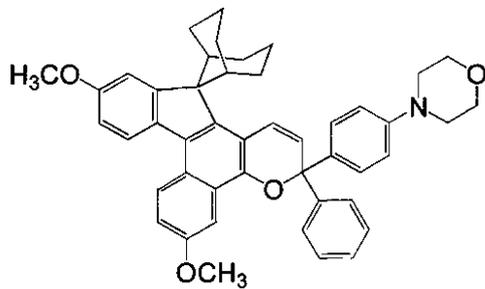
20



【 0 0 8 3 】

【 化 2 2 】

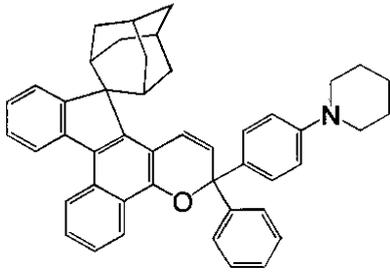
30



【 0 0 8 4 】

【 化 2 3 】

40



## 【0085】

本発明の前記一般式(1)で示されるクロメン化合物は、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)~(八)のような手段で確認できる。

10

## 【0086】

(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、5.0~9.0ppm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、1.0~4.0ppm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。

## 【0087】

(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。

20

## 【0088】

(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、110~160ppm付近に芳香族炭化水素基の炭素に基づくピーク、80~140ppm付近にアルケン及びアルキンの炭素に基づくピーク、20~80ppm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れる。

## 【0089】

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。

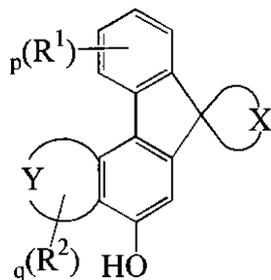
## 【0090】

すなわち、下記の一般式(7)

30

## 【0091】

## 【化24】



(7)

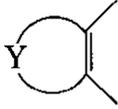
40

## 【0092】

{式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ を含む環を有する2価の基(前記一般式(5)で示される基に相当する)、 $p$ 、 $q$ 、および下記式

## 【0093】

## 【化25】



【 0 0 9 4 】

で示される基は、前記一般式(1)における定義と同義である。}

で示されるヒドロキシ-フルオレン誘導体と下記一般式(8)

【 0 0 9 5 】

【 化 2 6 】

10



(8)

【 0 0 9 6 】

{ 式中の R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 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ルアルコール誘導体とを酸触媒存在下で反応させる方法である。

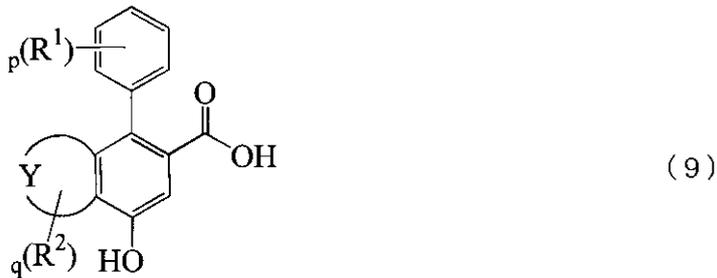
【 0 0 9 7 】

前記一般式(7)で示されるヒドロキシ-フルオレン誘導体および前記一般式(8)で示されるプロパギルアルコール誘導体の合成法は特に限定されない。前記一般式(7)で示されるヒドロキシ-フルオレン誘導体は、例えば、下記一般式(9)

20

【 0 0 9 8 】

【 化 2 7 】



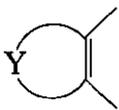
(9)

30

{ 式中の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、p、q、および下記式

【 0 0 9 9 】

【 化 2 8 】



【 0 1 0 0 】

40

で示される基は、前記一般式(1)における定義と同義である。}

で示されるカルボン酸誘導体を、Curtius転位、Hofmann転位、Lossen転位等の方法によりカルボン酸をアミンに変換し、のちにSandmeyer反応等によりジアゾニウム塩からプロマイドに変換し、得られたプロマイドをマグネシウムやリチウム等と反応させ有機金属試薬を調製し、これを下記式(10)

【 0 1 0 1 】

【 化 2 9 】



(10)

50

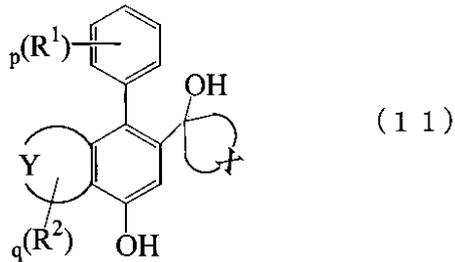
## 【0102】

{式中、酸素原子(O)に結合する、Xを含む環を有する2価の基は、前記一般式(5)と同義である。}

で示されるケトンと -10~70 で10分~4時間反応させて、下記式(11)

## 【0103】

## 【化30】

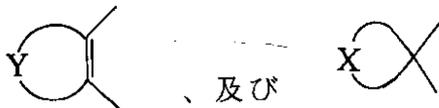


10

{式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、p、q、および下記式

## 【0104】

## 【化31】



20

## 【0105】

で示される基は、前記一般式(1)における定義と同義である。}

で示されるアルコール体を得、その後、該アルコール体を中性~酸性条件下で、10~120 で10分~2時間反応させ、アルコールをスピロ化することにより合成できる。この時、ヒドロキシ-フルオレノン誘導体のYを含む環(以下、Y環ともいう。)に置換基を有するヒドロキシ-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クロメン化合物が合成可能である。

## 【0106】

調製した有機金属試薬と前記式(10)で示されるケトンとの反応比率は、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。反応温度は、通常-10~70 が好ましく、溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

30

## 【0107】

その後、得られたアルコール体を中性~酸性条件下でスピロ化する。この時の酸触媒として酢酸、塩酸、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酸性アルミナ等を前記式(11)で示されるアルコール体100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で用いるのが好適である。反応温度は、通常10~120 が好ましく、溶媒としては、例えば、酢酸、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

40

## 【0108】

また、前記一般式(8)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(8)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。

## 【0109】

前記一般式(7)で示される化合物と一般式(8)で示される化合物との酸触媒存在下での反応は、たとえば、次のようにして行なわれる。

## 【0110】

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

50

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、前記一般式(7)で示される化合物と(8)で示される化合物(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。

【0111】

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。

【0112】

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、光を遮断すると可逆的に速やか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。

【0113】

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。

【0114】

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及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、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、-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及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挙げることができる。

【0115】

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

10

20

30

40

50

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。

【0116】

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。

【0117】

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。

【0118】

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。

【0119】

【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。

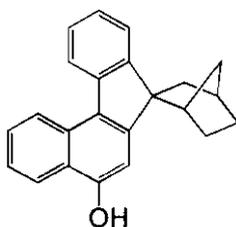
【0120】

実施例1

下記の5-ヒドロキシ-(7H)ベンゾ(c)フルオレン誘導体

【0121】

【化32】



【0122】

1.0g(0.0032mol)と、下記のプロパギルアルコール誘導体

【0123】

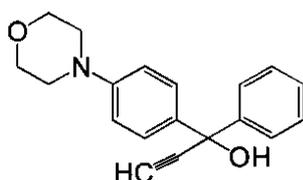
【化33】

10

20

30

40



## 【0124】

0.94 g (0.0032 mol) とをトルエン 50 ml に溶解し、さらに p - トルエン  
スルホン酸を 0.05 g 加えて加熱還流下、30 分攪拌した。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  
.6 g を得た。収率は 32 % であった。

10

## 【0125】

この生成物の元素分析値は、C 86.05%、H 6.46%、N 2.21%、O 5.28  
% であって、 $C_{42}H_{37}NO_2$  の計算値である C 85.83%、H 6.35%、N 2.38  
%、O 5.44% に極めてよく一致した。

## 【0126】

また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、図 1 に示すように、1.0 ~  
3.0 ppm 付近にノルボルニリデン基のメチン、メチレンプロトンに基づく 10 H のピー  
ク、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、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 19 H のピークを示した。

20

## 【0127】

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

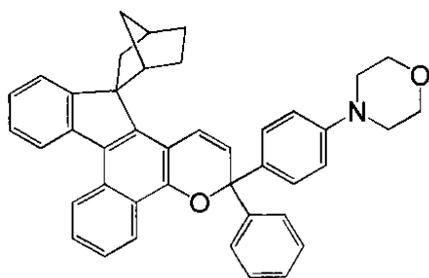
## 【0128】

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。

## 【0129】

## 【化34】

30



## 【0130】

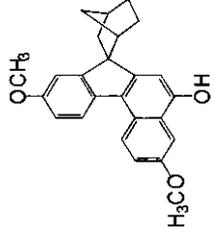
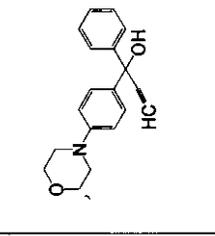
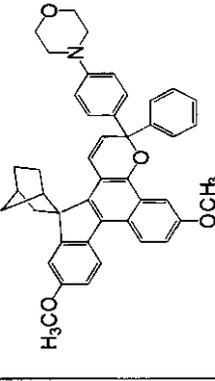
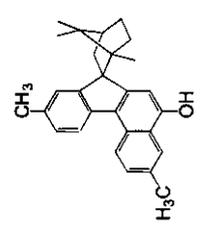
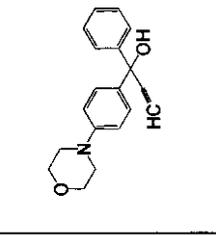
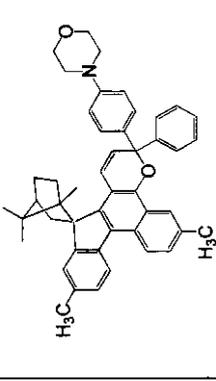
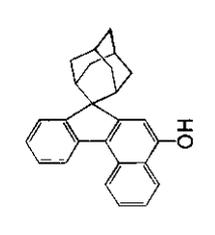
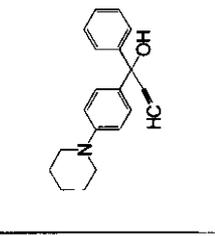
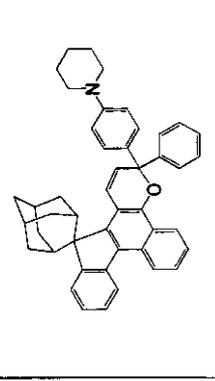
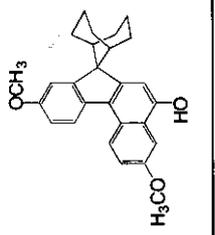
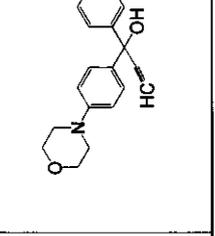
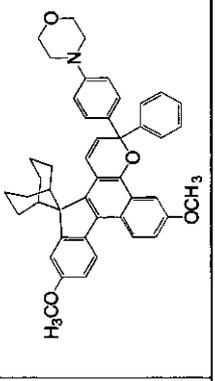
## 実施例 2 ~ 14

実施例 1 と同様にして表 1 及び表 2、表 3、表 4 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、2、3、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、表 5 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  $^1H$  - NMR スペクト  
ルの特徴的なスペクトルを示した。

40

## 【0131】

## 【表1】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
2				30
3				32
4				28
5				26

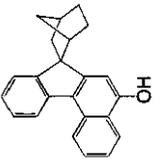
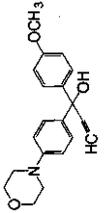
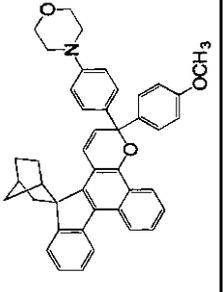
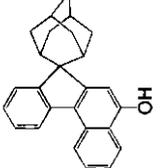
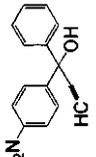
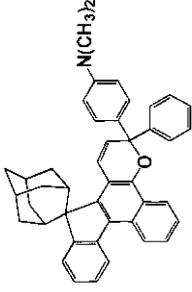
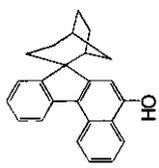
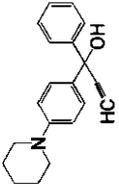
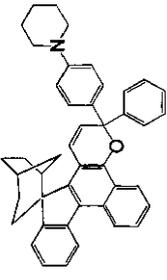
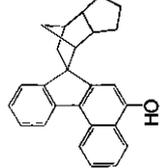
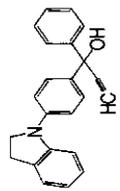
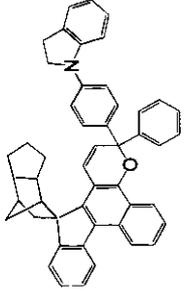
10

20

30

【 0 1 3 2 】

【 表 2 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
6				36
7				31
8				34
9				29

10

20

30

【 0 1 3 3 】

【 表 3 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
10				30
11				35
12				29
13				31

10

20

30

【 0 1 3 4 】

【 表 4 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
14				32

40

【 0 1 3 5 】

【 表 5 】

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	81.61	6.39	2.15	9.85		81.58	6.38	2.16	9.88		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:24H
3	85.83	7.22	2.11	4.84		85.81	7.20	2.13	4.86		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:30H
4	88.31	6.95	2.22	2.53		88.28	6.93	2.24	2.56		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:24H
5	81.78	6.72	2.06	9.44		81.75	6.71	2.07	9.47		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:28H
6	83.62	6.38	2.25	7.75		83.60	6.36	2.27	7.77		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:21H
7	88.20	6.73	2.37	2.70		88.17	6.71	2.39	2.73		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:24H
8	88.15	6.91	2.32	2.65		88.11	6.89	2.34	2.67		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:22H
9	89.24	6.28	2.11	2.39		89.19	6.26	2.12	2.42		δ 5.6~9.0:23H δ 1.5~4.5:18H
10	85.04	5.81		3.04	S 6.11	85.02	5.79		3.06	S 6.13	δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:12H
11	85.57	7.20	2.20	5.03		85.54	7.18	2.22	5.06		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:26H
12	81.79	6.28	2.05	7.08	F 2.83	81.75	6.26	2.07	7.10	F 2.81	δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:29H
13	81.22	6.52		12.25		81.20	6.50		12.29		δ 5.6~9.0:16H δ 1.5~4.5:26H
14	82.28	6.92	3.98	6.82		82.25	6.90	4.00	6.85		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:30H

10

20

30

## 【 0 1 3 6 】

## 実施例 15 ~ 28

実施例 1 で得られたクロメン化合物 0.05 部をテトラエチレングリコールジメタクリレート 70 部、トリエチレングリコールジメタクリレート 15 部、グリシジルメタクリレート 10 部、2-ヒドロエチルメタクリレート 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、注型重合を行なった。重合は空気炉を用い、30 ~ 90 まで 18 時間かけ徐々に温度を上げていき、90 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。

## 【 0 1 3 7 】

得られた重合体(厚み 2 mm)を試料とし、これに、浜松ホトニクス製のキセノンランプ L-2480(300W)SHL-100 をエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して  $20 \pm 1$ 、重合体表面でのビーム強度  $365 \text{ nm} = 2.4 \text{ mW/cm}^2$ ,  $245 \text{ nm} = 2.4 \mu\text{W/cm}^2$  で 120 秒間照射して発色させ、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。

## 【 0 1 3 8 】

1 最大吸収波長(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。害最大吸収波長は、発色時の色調に関する。

## 【 0 1 3 9 】

40

50

2 初期着色 { ( 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。

【 0 1 4 0 】

3 発色濃度 { ( 1 2 0 ) - ( 0 ) } : 前記最大吸収波長における、120秒間照射した後の吸光度 { ( 1 2 0 ) } と上記 ( 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。

【 0 1 4 1 】

4 発色感度 ( s e c . ) : 照射により、試料の前記最大波長における吸光度が飽和に達するまでの時間。この時間が短いほど、発色感度に優れているといえる。

10

【 0 1 4 2 】

5 退色速度 [ t 1 / 2 (min.) ] : 120秒間照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大波長における吸光度が { ( 1 2 0 ) - ( 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。

【 0 1 4 3 】

6 残存率 ( % ) = { ( A<sub>200</sub> / A<sub>0</sub> ) × 100 } : 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 X 25 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<sub>0</sub> ) および試験後の発色濃度 ( A<sub>200</sub> ) を測定し、 { ( A<sub>200</sub> / A<sub>0</sub> ) × 100 } の値を残存率 ( % ) とし、発色の

20

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。

【 0 1 4 4 】

7 着色変化度 ( Y I ) = Y I ( 2 0 0 ) - 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 ( S M - 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の着色度の値 { Y I ( 2 0 0 ) } から試験前の着色度の値 { Y I ( 0 ) } を引いた差 { Y I } を求め、耐久性を評価した。 Y I が小さいほど光未照射時の色調の耐久性が高い。

【 0 1 4 5 】

また、クロメン化合物として実施例 2 ないし 1 4 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、その特性を評価した。その結果をまとめて表

30

6 に示す。

【 0 1 4 6 】

【表 6】

実施例 No.	化合物 No.	$\lambda$ max (nm)	初期着色 $\epsilon$ (0)	発色濃度 $\epsilon$ (120)- $\epsilon$ (0)	発色感度 (sec.)	退色速度 $\tau$ 1/2(min.)	耐久性	
							$\Delta$ YI	残存率(%)
15	1	460	0.03	0.45	55	0.8	1.5	95
		562	0.03	0.86	55	0.8		95
16	2	470	0.03	0.50	60	1.0	1.5	95
		572	0.03	0.92	60	1.0		95
17	3	468	0.04	0.46	60	1.0	2	94
		560	0.04	0.80	60	1.0		94
18	4	470	0.04	0.42	65	0.9	2.6	94
		570	0.04	0.76	65	0.9		94
19	5	472	0.04	0.40	55	0.8	2.5	93
		576	0.04	0.86	55	0.8		93
20	6	464	0.03	0.47	60	0.8	2.0	94
		570	0.03	0.89	60	0.8		94
21	7	474	0.04	0.41	60	0.8	2.0	93
		586	0.03	0.74	60	0.8		93
22	8	476	0.05	0.42	60	0.9	3.0	92
		574	0.03	0.86	60	0.9		92
23	9	468	0.03	0.40	60	1.0	2.0	91
		572	0.03	0.88	60	1.0		91
24	10	470	0.04	0.48	50	0.8	3.0	92
		576	0.04	0.90	50	0.8		92
25	11	460	0.04	0.40	65	0.9	3.0	92
		564	0.04	0.82	65	0.9		92
26	12	466	0.04	0.46	60	0.8	2.0	94
		572	0.04	0.92	60	0.8		94
27	13	456	0.04	0.48	60	1.0	2.0	93
		558	0.04	0.89	60	1.0		93
28	14	466	0.04	0.42	60	1.0	2.0	94
		568	0.04	0.88	60	1.0		94

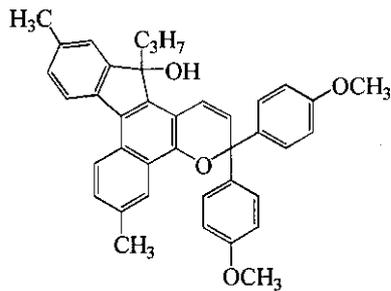
10

20

さらに、比較のために、下記式 (A)、(B)

【0147】

【化35】

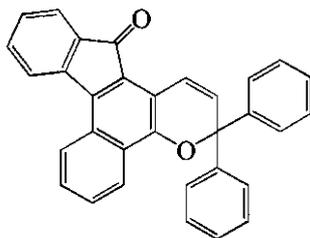


(A)

30

【0148】

【化36】



(B)

40

【0149】

で示される化合物を用い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7に示す。

【0150】

【表7】

比較例 No.	化合物 No.	$\lambda$ max (nm)	初期着色 $\epsilon(0)$	発色濃度 $\epsilon(120) - \epsilon(0)$	発色感度 (sec.)	退色速度 $\tau 1/2$ (min.)	耐久性	
							$\Delta YI$	残存率(%)
1	(A)	440	0.03	0.40	125	10.0	8	73
		570	0.03	0.5	125	10.0		
2	(B)	425	0.05	0.20	150	15.0	15	70
		536	0.03	0.3	150	15.0		

## 【0151】

本発明のクロメン化合物を用いた実施例 15 ~ 28 におけるフォトクロミック重合体では、比較例 1 および 2 のフォトクロミック重合体に比べて、発色感度、退色速度、およびフォトクロミック性の耐久性のすべての点において優れている。

10

## 【0152】

## 【発明の効果】

本発明のクロメン化合物は、初期着色が小さい、発色感度が高い、発色濃度が高い、および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かりでなく、優れた耐久性を示す。

## 【0153】

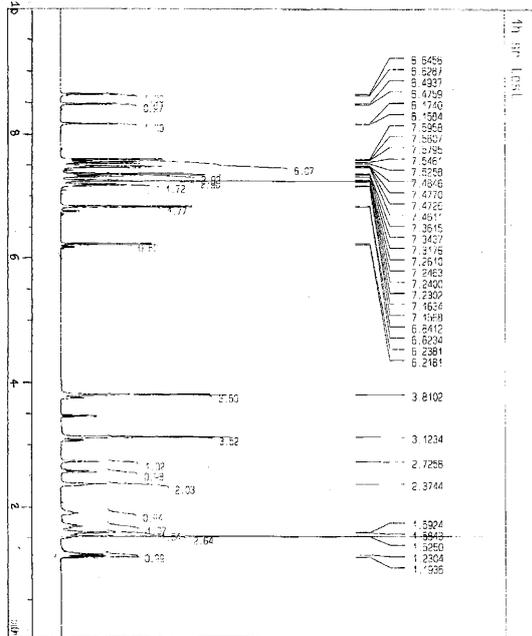
したがって、例えば、本発明のクロメン化合物を用いてフォトクロミックレンズを作成した場合には、屋外へ出た時にすばやく、濃く発色して、屋外から室内に戻った時にすばやく退色して元の色調に戻り、さらに長時間使用可能な耐久性の高いフォトクロミックレンズを得ることが出来る。

20

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本図は、実施例 1 の化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトルである。

## 【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-034418(JP,A)  
特表2003-513981(JP,A)  
特開2001-192378(JP,A)  
特開2000-344762(JP,A)  
特開2001-011066(JP,A)  
特開2000-327676(JP,A)  
国際公開第00/71544(WO,A1)  
国際公開第96/14596(WO,A1)  
国際公開第97/48762(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 311/00-311/96

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)