

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年8月2日 (02.08.2007)

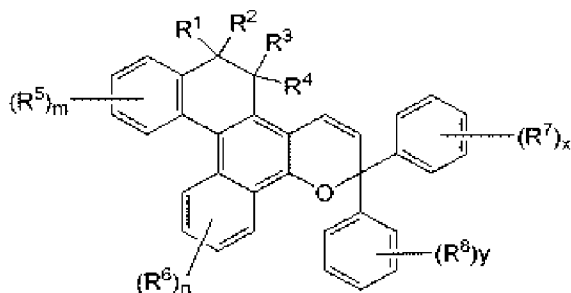
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/086532 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 311/78 (2006.01) C09K 9/02 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) G02C 7/10 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051318
- (22) 国際出願日: 2007年1月22日 (22.01.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-016920 2006年1月25日 (25.01.2006) JP
特願2006-183502 2006年7月3日 (03.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 和泉忍 (IZUMI, Shinobu) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 竹中潤治 (TAKENAKA, Junji) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 小野尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 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



(57) Abstract: Chromene compounds having structures which are represented by the general formula (1): (1) (wherein R¹ to R⁴ are each hydrogen, alkyl, aryl, or the like with the proviso that at least two of R¹ to R⁴ must not be hydrogen; R⁵ to R⁸ are each alkyl, aryl, or the like; m and n are each an integer of 0 to 4; and x and y are each an integer of 0 to 5) and in which a six-membered ring having specific substituents is fused to a 2H-benzo[h]chromene skeleton with the 5- and 6-position carbon atoms of the skeleton held in common. The chromene compounds have advantages in that they emit yellow or middle colors by themselves and that their photochromic characteristics do not deteriorate even when the compounds are used together with photopolymerization initiators.

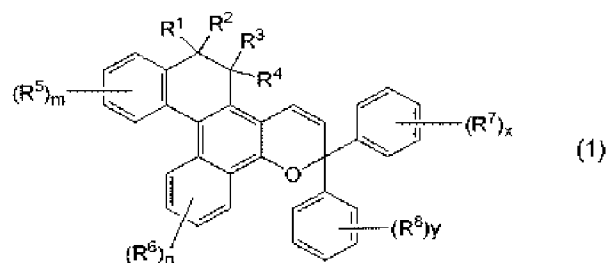
[続葉有]

WO 2007/086532 A1



(57) 要約:

本発明のクロメン化合物は、下記式 (1) :



(式中、R¹~R⁴は、R¹~R⁴の少なくとも2つは水素原子ではないという条件の下に、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基等であり、R⁵~R⁸は、それぞれ、アルキル基、アリール基等であり、mおよびnは、それぞれ、0~4の整数、xおよびyは、0~5の整数)

で表される、2H-ベンゾ[h]クロメン骨格の5位と6位の炭素を共有する形で6員環が縮環し、該6員環に特定の置換基が結合した構造を有し、単独で黄色或いは中間色に発色するのみならず、光重合開始剤と併用しても、フォトクロミック特性が低下しないという利点を有する。

明細書

クロメン化合物

<技術分野>

[0001]

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。

<背景技術>

[0002]

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

[0003]

このような用途に使用されるフォトクロミック化合物においては、以下の特性が求められている。

- (1)紫外線を照射する前の可視光領域での着色度（以下、初期着色という）が低いこと。
- (2)紫外線を照射した時の着色度（以下、発色濃度という）が高いこと。
- (3)紫外線を照射し始めてから発色濃度が飽和に達するまでの速度が速いこと、即ち、発色感度が高いこと。
- (4)紫外線の照射を止めてから元の状態に戻るまでの速度（以下、退色速度という）が速いこと。
- (5)光による上記可逆作用の繰り返し耐久性がよいこと。
- (6)使用されるホスト材料への分散性が高いこと、具体的には、硬化後にホスト材料となるモノマー組成物に高濃度に溶解すること。

[0004]

また、フォトクロミックプラスチックレンズにおいては、発色状態の色調としてブラウン、アンバーといった中間色が好まれているため、当然のことながら、どのような色に発色するかは、フォトクロミック化合物にとってきわめて重要なファクターとなっている。

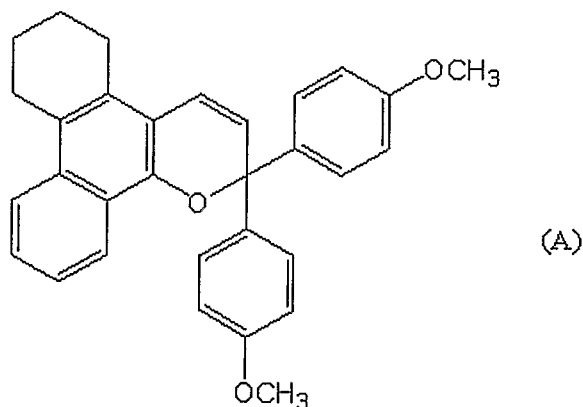
[0005]

単一のフォトクロミック化合物を用いて所望の色調が実現できない場合には、発色色調の異なる複数のフォトクロミック化合物を混合することにより色調を調整することになり、この場合には、調合される夫々の化合物の物性が優れるばかりでなく、全体（混合物）としての物性バランスも重要となる。

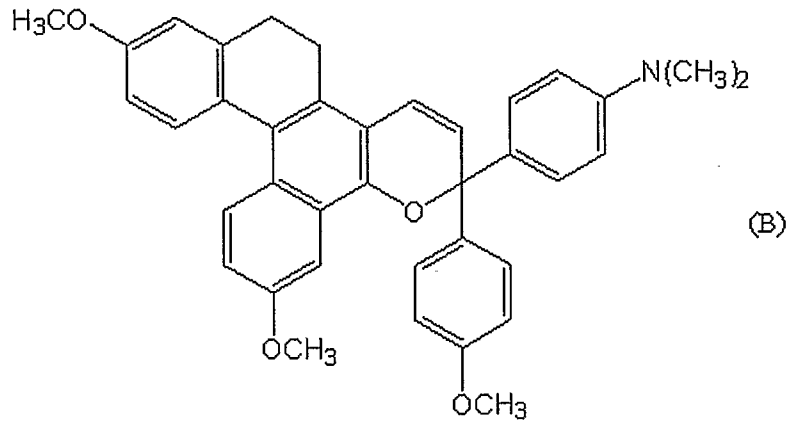
[0006]

色調調整上、単独で黄色或いは中間色に発色するフォトクロミック化合物は重要であり、そのような化合物として、先行技術1には、下記式(A)で示されるクロメン化合物[化合物(A)]が開示されており、先行技術2には、下記式(B)で示されるクロメン化合物[化合物(B)]が開示されており、これら先行技術では、これらのフォトクロミック化合物をラジカル重合性単量体中に溶解させた硬化性組成物を使用し、該硬化性組成物を熱ラジカル重合により硬化させて成型する（注型重合する）ことにより、良好なフォトクロミック特性を有するフォトクロミックプラスチックレンズが得られている。

[0007]



[0008]



[0009]

先行技術 1 及び 2 で採用されている注型重合によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造する方法（インマス “in mass” 法或いは練りこみ法とも呼ばれる）は、代表的なフォトクロミックプラスチックレンズ製造方法の一つであるが、良好なフォトクロミック特性を得るために使用できる重合性単量体が限定されるという制約がある。

[0010]

近年、このような制約のないフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法として、コーティング法が注目されている（先行技術 3 参照）。コーティング法では、フォトクロミック化合物を含有する重合硬化性組成物からなるコーティング剤をレンズ基材の表面に塗布し、塗膜を硬化させてフォトクロミックコート層を形成することによりレンズ基材にフォトクロミック性を付与するので、良好な塗膜密着性が得られれば、基材レンズに対する制約は原理的には存在しない。

[0011]

[先行技術 1] USP 5,783,116

[先行技術 2] 国際公開第 WO 00 / 1 5 6 2 8 号パンフレット

[先行技術 3] 国際公開第 WO 0 3 / 0 1 1 9 6 7 号パンフレット

＜発明の開示＞

[0012]

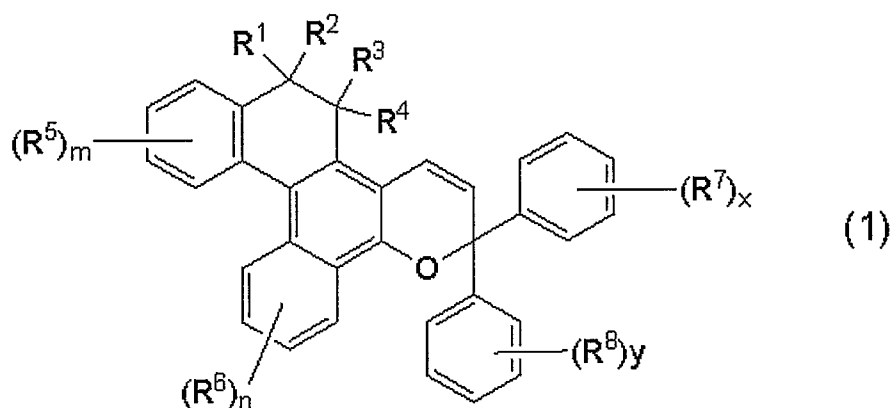
コーティング法においても、発色色調の調整に関しては練りこみ法と同様であり、単独で黄色或いは中間色に発色するフォトクロミック化合物は重要である。ところが、前記化合物（A）及び化合物（B）をコーティング法に適用した場合には、良好なフォトクロミックコート層を得ることができないという問題があることが判明した。

[0013]

従って本発明の目的は、コーティング法に問題なく適用できるフォトクロミック化合物であって、単独で、黄色或いは中間色に発色するフォトクロミック化合物を提供することにある。

[0014]

本発明によれば、下記式（1）で示されるクロメン化合物が提供される。



式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも2つは水素原子ではないという条件の下に、それぞれ、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、またはアリール基であり、 R^1 と R^2 、又は R^3 と R^4 とは互いに連結して環を形成していてもよく、

R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アリー

ル基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ハロゲノアルキル基、またはハロゲノアルコキシ基であり、

mおよびnは、それぞれ、0～4の整数であり、

xおよびyは、それぞれ、0～5の整数である。

[0015]

本発明によれば、また、重合単量体及び前記クロメン化合物を含有するフォトクロミック硬化性組成物が提供される。

かかるフォトクロミック硬化性組成物においては、更に光重合開始剤を含有していることが好適である。

[0016]

さらに、本発明によれば、前記クロメン化合物が内部に分散している高分子成形体を構成部材として有するフォトクロミック光学物品が提供される。

本発明によれば、さらに、光学基材と、該光学基材の少なくとも1つの面に形成された高分子膜とからなり、該高分子膜には、請求の範囲1のクロメン化合物が分散している光学物品が提供される。この光学物品においては、前記高分子膜が、光重合開始剤を含有している前記フォトクロミック硬化性組成物を光ラジカル重合により硬化させることによって得られたものであることが好適である。

[0017]

前記式(1)に示される本発明のクロメン化合物は、前記化合物(A)及び前記化合物(B)と同様に、2H-ベンゾ[h]クロメン骨格の5位の炭素と6位の炭素を共有する形で6員環が縮環した基本構造を有している。しかしながら、本発明のクロメン化合物は、上記した従来の化合物(A)及び(B)とは異なり、前記6員環に特定の置換基が結合しており、このような置換基の存在によって、後述する優れた効果を奏することが可能となっている。前述した先行技術1及び2には、本発明のクロメン化合物を含む一般式が示されているが、上記のような特定の置換基が結合している本発明のクロメン化合物に相当する化合物は具体的に記載されておらず、本発明のクロメン化合物は、新規化合物である。

[0018]

コーティング法により、フォトクロミック化合物を含むフォトクロミックコー

ティング層を光学基材（例えばレンズ）の表面に形成する場合、コーティング剤に溶解するフォトクロミック化合物の量に限界があるため、十分な発色濃度を得るためには、例えばフォトクロミックコーティング層の厚みを30～50 μm といった厚みとする必要がある。コーティング剤は液体であるため、レンズ基材のような曲面形状の表面上に塗布されたコーティング剤の層を、厚みムラなく且つ上記の厚さを保ったまま硬化させるためには、硬化速度の速い光ラジカル重合を利用することが有利である。

[0019]

ところで、本発明者等の検討によって初めて明らかになったことであるが、前記化合物（A）又は化合物（B）を含む光ラジカル重合性組成物に光照射して重合硬化させようとした場合、これら化合物は光ラジカル重合開始剤と反応し易く、重合性単量体の重合硬化を阻害するばかりでなく、それ自体が分解してしまいフォトクロミック性が著しく低下してしまう。このような現象は、恐らく重合開始剤の種類の違いによるものと考えられるが、熱ラジカル重合の時には起こらない。

[0020]

これに対し、本発明のクロメン化合物は、前記したような化合物（A）及び化合物（B）と共通する基本構造、即ち、2H-ベンゾ[h]クロメン骨格の5位の炭素と6位の炭素を共有する形で6員環が縮環した構造を有しているが、該6員環に特定の置換基が結合している。そのため、優れたフォトクロミック特性を示すと同時に、化合物の安定性が飛躍的に向上し、光ラジカル重合開始の共存下に光照射されても光ラジカル重合開始剤と反応し難くなり、良好なフォトクロミック特性を有するコート層を形成することができる。また、本発明のクロメン化合物は、例えば重合性単量体に添加して熱ラジカル重合によって硬化体とした場合においても、その硬化体のフォトクロミック特性の繰り返し耐久性が前記化合物（A）及び（B）を用いた場合よりも優れるという特徴を有する。

[0021]

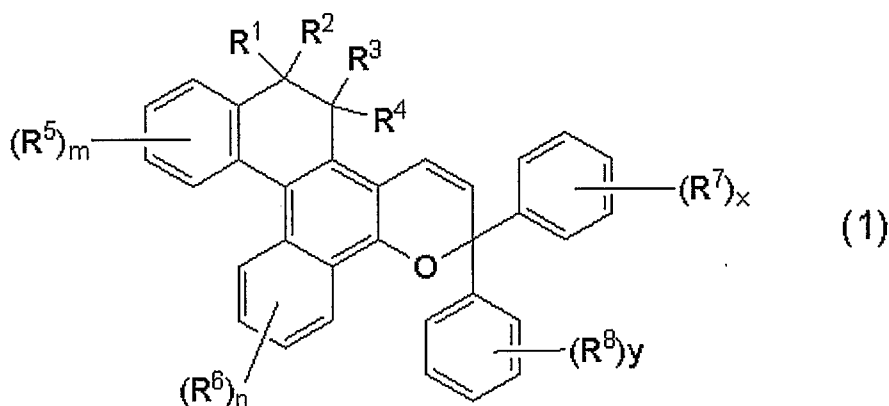
本発明のクロメン化合物が上記のような優れた効果を有しているのは、前記した基本構造（骨格）を有しているために発色色調やフォトクロミック特性の面で化合物（A）や化合物（B）と同様の効果を発現することに加えて、該基本構造

の前記6員環に特定の置換基が結合しているため、該6員環に存在するラジカルによる攻撃を受けやすいメチレン基(-CH₂-)の数が1またはゼロとなっており、この結果、その安定性が飛躍的に向上したものと考えられる。即ち、化合物(A)や(B)では、上記の6員環に2個のメチレン基が存在しており、このため、安定性が低く、光重合開始剤と反応し、フォトクロミック性の低下が生じてしまうのである。

＜発明を実施するための最良の形態＞

[0022]

本発明のクロメン化合物は、下記式(1)：



で示される。

[0023]

前記式(1)において、R¹、R²、R³ およびR⁴ は、R¹ ~ R⁴ の少なくとも2つは水素原子ではないという条件の下に、それぞれ、(i)水素原子；(ii)ヒドロキシル基；(iii)アルキル基；(iv)シクロアルキル基；(v)アルコキシ基；(vi)アラールキル基；(vii)アラールコキシ基；(viii)アリール基である。勿論、これらR¹ ~ R⁴ は、互いに同一でもよいし、互いに異なってもよい。また、R¹ とR² とは互いに結合して(ix)環を形成していてもよく、R³ とR⁴ とは、互いに結合して(x)環を形成していてもよい。

尚、R¹ ~ R⁴ のうち、3つ以上が水素原子である場合には、安定性が低下し、本発明の効果を得ることができない。効果の観点から、R¹ とR² とが同時に水

素原子ではなく且つ R^3 と R^4 とが同時に水素原子ではないこと（即ち、 $R^1 \sim R^4$ が結合している6員環にメチレン基（ $>CH_2$ ）が存在していないこと）が好ましく、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも3つは水素原子ではないことがより好ましい。

[0024]

上記の $R^1 \sim R^4$ において、(iii)のアルキル基としては、特に限定はされないが、一般的には炭素数1～9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、*tert*-ブチル基等を挙げることができる。

[0025]

(iv)シクロアルキル基としては、特に限定はされないが、一般的には炭素数3～12のもの、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が好適である。

[0026]

(v)アルコキシ基としては特に限定されないが、一般的には炭素数1～5のもの、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が好適である。

[0027]

(vi)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のもの、具体的には、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が好ましい。

[0028]

(vii)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のものが好適であり、その具体例としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げることができる。

[0029]

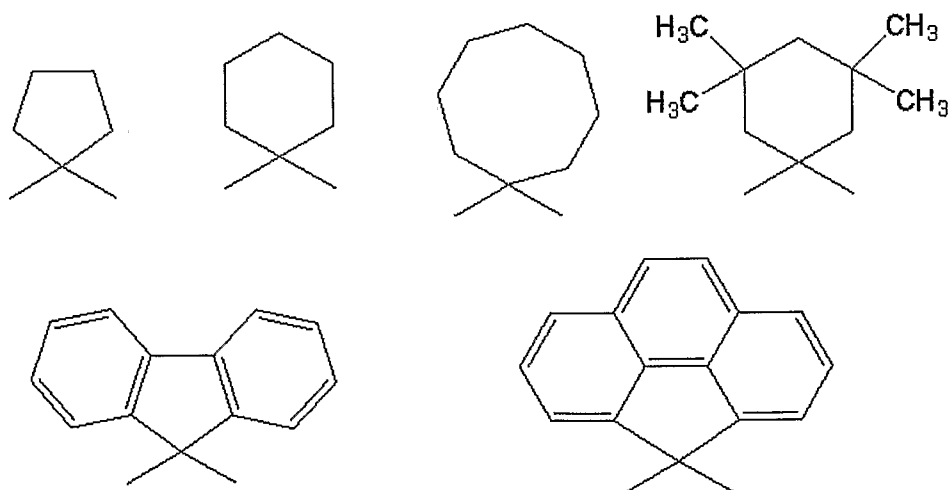
(viii)アリール基としては、特に限定されないが、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、もしくは環を形成する原子数が4～12の芳香族複素環基が好ましく、その具体例としては、フェニル基、ナフチル基、チエニル基、フリル基、ピロリニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾピロリニル

基等を挙げることができる。また、該アリール基の1もしくは2以上の水素原子が、上述と同様のアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基等の置換基で置換された置換アリール基も好適である。

[0030]

また、 R^1 と R^2 とが連結して形成する (ix) 環、或いは R^3 と R^4 とが連結して形成する (x) 環としては、環を形成する炭素数が 4 ~ 10 である脂肪族炭化水素環が好適である。さらに、このような環には、ベンゼン、ナフタレン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素環が縮環していてもよい。また、該環は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基やアルコキシ基を置換基として有していてもよい。特に好適な環を環基 (R^1 と R^2 とが結合する「6員環の炭素原子」、或いは R^3 と R^4 とが結合する「6員環の炭素原子」をスピロ炭素とした2個の環基) の形で示せば、次のようなものを挙げることができる。

[0031]



[0032]

前記式 (1) において、環に結合している置換基を示す R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ハロゲノアルキル基、またはハロゲノアルコキシ基である。

[0033]

ここで、アルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基については、前述の $R^1 \sim R^4$ と同様であり、好適な基についてもそこで例示したものと同一基を挙げるができる。

[0034]

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窒素原子に結合しているもの、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適であり、その具体例としては、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。

また、その他の好適な置換アミノ基として、窒素原子に結合している2個の置換基が互いに結合して複素環を形成している複素環基、例えば、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基、インドリニル基を挙げるができる。

[0035]

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ができる。

[0036]

ハロゲノアルキル基としては、前述のアルキル基の1または2以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、あるいは臭素原子で置換されたものが挙げられる。これらの中でもフッ素原子で置換されたものが好適である。ハロゲノアルキル基として好適なものを例示すれば、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を挙げるができる。

[0037]

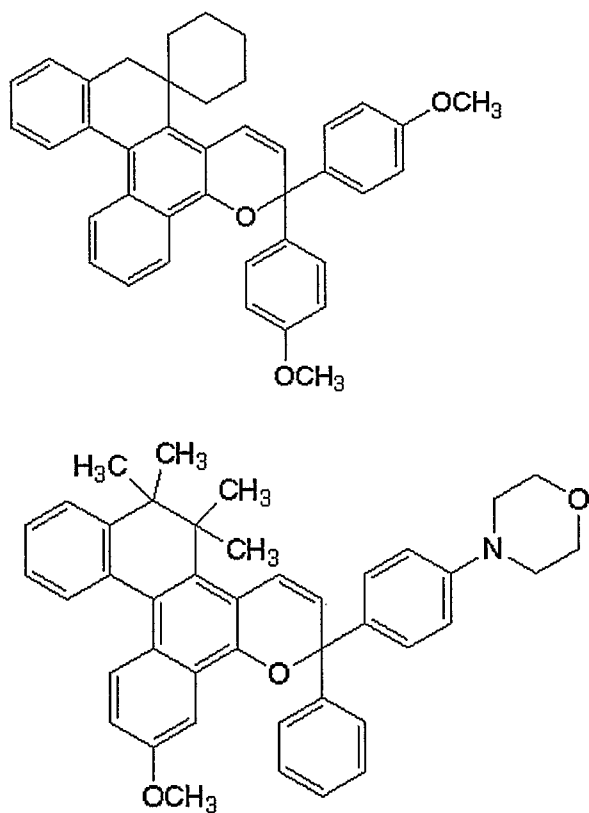
ハロゲノアルコキシ基としては、前述のアルコキシ基の1または2以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、あるいは臭素原子で置換されたものが好適であり、その中でもフッ素原子で置換されたものが特に好適である。ハロゲノアルコキシ基として特に好適なものを例示すれば、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基を挙げるができる。

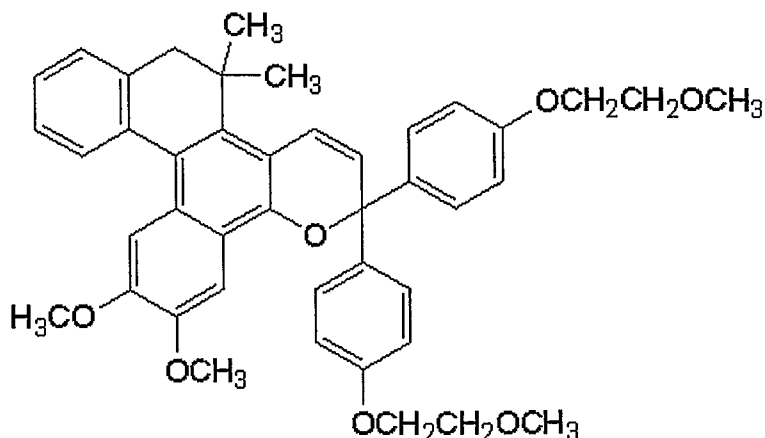
[0038]

前記式(1)において、 m 、 n 、 x 、 y はそれぞれ置換基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 の数を表すものであり、 m および n は、それぞれ0~4の整数、好適には0~2の整数であり、 x および y は、それぞれ0~5の整数、好適には0~2の整数である。

[0039]

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





[0040]

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

[0041]

(I) プロトン核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) を測定することにより、 δ 5.0 ~ 9.0 ppm 付近にアロマトニックなプロトン及びアルケンのプロトンに基づくピーク、 δ 1.0 ~ 4.0 ppm 付近にアルキル基及びアルキレン基のプロトンに基づくピークが現れる。また、それぞれのスペクトル強度を相対的に比較することにより、それぞれの結合基のプロトンの個数を知ることができる。

[0042]

(II) 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。

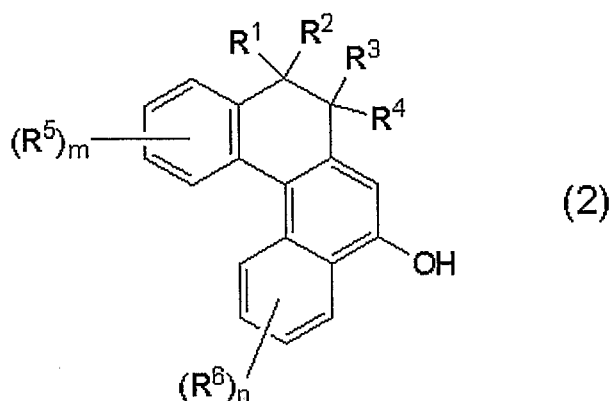
[0043]

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

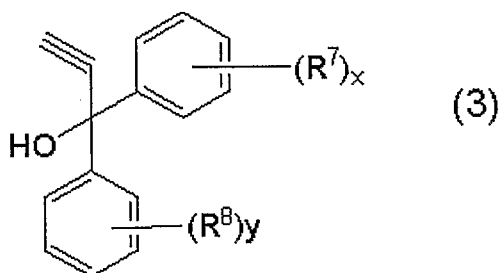
[0044]

本発明のクロメン化合物は、例えば下記式 (2) で示されるナフトール誘導体

と、下記式（3）で示されるプロパルギルアルコール誘導体を酸触媒存在下で反応させることにより、好適に製造することができる。



式中、R¹ ~ R⁶、mおよびnは、夫々前記式（1）におけるものと同義である。



式中、R⁷、R⁸、xおよびyは、夫々前記式（1）におけるものと同義である。

[0045]

なお、前記一般式（3）で示されるプロパルギルアルコール誘導体は、対応する構造の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を反応させることにより合成することができる。

[0046]

上記式（2）で示される化合物と式（3）で示される化合物とを酸触媒存在下で反応させる場合、式（2）で示される化合物1モルに対し、式（3）で示される化合物を0.5~2モル、特に0.8~1.5モル使用するのが好ましい。また、酸触媒としては硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエン sulfonic acid、又は

酸性アルミナを用いることができる。酸触媒の使用量は、上記式（２）で示される化合物と（３）で示される化合物（反応基質）の総和１００質量部に対して、０．１～１０質量部の範囲とすればよい。反応は、溶媒の存在下に行うのが好ましく、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、又はトルエンが使用される。反応は、通常０～２００℃、好適には溶媒の還流下で行われる。

このような反応を行った後、得られた粗生成物から、シリカゲルカラム精製を行い、さらに必要に応じて再結晶することにより目的物を単離することができる。

[0047]

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ける。このような溶媒に本発明の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る。そして、この溶液は、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という良好なフォトクロミック現象を示す。

[0048]

また、本発明のクロメン化合物は、高分子固体マトリックス（高分子成形体）中でも同様なフォトクロミック特性を示す。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、好ましくは、熱可塑性樹脂及びラジカル重合性多官能単量体を含むラジカル重合硬化性組成物の硬化体を挙げることができる。

[0049]

熱可塑性樹脂として、光学的に好ましいものを例示すれば、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、及びポリカーボネートを挙げることができる。

[0050]

また、前記ラジカル重合硬化性組成物に含まれるラジカル重合性多官能単量体として好適なものを示せば、下記（a）～（e）に示されるものを挙げることが

できる。

(a) 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；

(b) 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；

(c) 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；

(d) 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-モノグリシジルー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；及び

(e) ジビニルベンゼン。

[0051]

また、前記ラジカル重合硬化性組成物に含まれる他の単量体としては、下記(f)～(j)に示されるものを挙げるることができる。

(f) 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；

(g) 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；

(h) 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；

(i) 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；及び

(j) 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。

[0052]

本発明のクロメン化合物は、単独で黄色若しくは中間色に発色し、良好なフォトクロミック特性を示すばかりでなく、安定性が極めて高いため、光ラジカル重合開始の共存下に光照射されても光ラジカル重合開始剤と反応し難い。このため、光ラジカル重合により硬化される硬化性組成物中に分散させても、硬化を阻害せず、良好なフォトクロミック特性を示す硬化体を与えることができる。したがって、コーティング法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造する際に使用するフォトクロミックコート剤の成分として極めて有用である。また、その安定性の高さに起因して、熱ラジカル重合により硬化するタイプの硬化性組成物に分散させて重合硬化させた場合において、そのフォトクロミック特性の繰り返し耐久性が優れるという特徴も有する。したがって、練りこみ法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造する際の材料としてもその有用性は高い。

[0052]

本発明のクロメン化合物を、コーティング法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造する際に使用するフォトクロミックコート剤となる光ラジカル重合性組成物として、或いは練りこみ法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造する際の原料となる熱重合性組成物として使用する場合、これら重合組成物の調製及び使用は、フォトクロミック化合物成分として本発明のクロメン化合物を使用する他は、従来と同様にして行うことができる。

[0053]

例えば、光ラジカル硬化性組成物とする場合には、前記したようなラジカル重合性多官能単量体を含むラジカル重合硬化性組成物 100 質量部に対して本発明のクロメン化合物を 0.01~20 質量部、好ましくは 0.1~10 質量部添加し、更に光ラジカル重合開始剤を 0.001~10 質量部、好ましくは 0.01~5 質量部添加すればよい。該組成物には、発色色調を調節するため、本発明のクロメン化合物以外のフォトクロミック化合物を配合することも勿論可能である。

[0054]

このとき使用する光ラジカル重合開始剤として好適なものを例示すれば、

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、

アセトフェノン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トン、

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, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサ
イド、

2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニル-フォスフィンオキサイド、

及び

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブ
タノン-1

を挙げることができる。

[0055]

このような光硬化性組成物をフォトクロミックコート剤として使用する場合における好ましい組成に関しては、例えば国際公開第03/011967号パンフレットに記載されており、本発明のクロメン化合物を用いる場合もこれら文献の記載に準じて、組成の最適化を行えばよい。

[0056]

また、このようにして調製したフォトクロミックコート剤の施用も、従来と同様の方法で行うことができる。例えば、レンズ基材等の光学基材に適宜前処理を行った後、本発明のクロメン化合物を含むコート液をスピコートし、窒素雰囲気中で照射して硬化させることにより、光学基材の少なくとも一つの面にこのクロメン化合物が分散された高分子膜（フォトクロミック層）を形成することができる。光学基材の前処理としては、有機溶媒やアルカリ水溶液による表面洗浄、コロナ処理、プライマー処理が知られており、基材の種類に応じて適宜選択される。また、形成されたフォトクロミックコート層上には、必要に応じてハードコート層、反射防止層が形成される。

[0057]

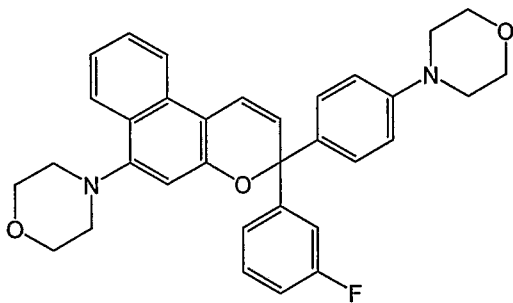
本発明のクロメン化合物を用い、練りこみ法及びコーティング法以外の方法でフォトクロミックプラスチックレンズを製造することもできる。例えば、以下の方法を採用することができる。

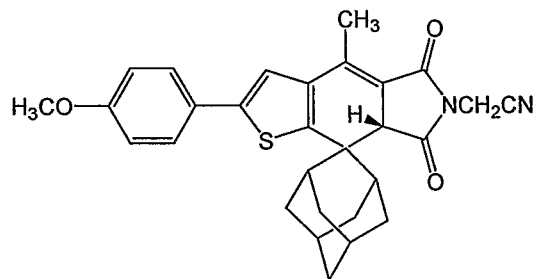
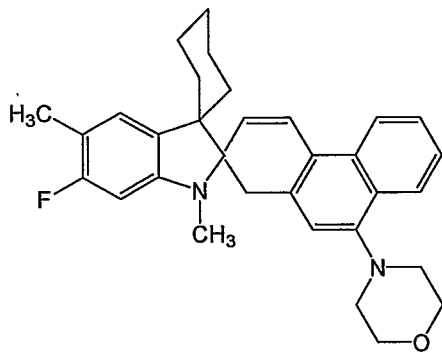
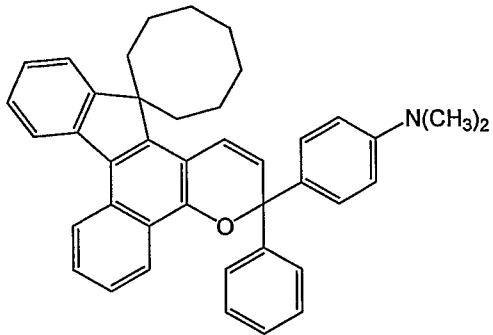
- (a) 前記した熱可塑性樹脂と本発明のクロメン化合物を熔融状態にて混練し、樹脂中に分散させ、成型する方法；
- (b) 本発明のフォトクロミック材を均一に分散させてなるポリマーフィルムをレンズ中にサンドウィッチする方法；
- (c) 本発明のクロメン化合物を例えばシリコンオイル中に溶解させた溶液を調製し、得られた溶液とプラスチックレンズとを150～200℃で接触させてプラスチックレンズマトリックス中に本発明のクロメン化合物を拡散・浸透させ、さらにその表面を硬化性物質で被覆する方法（含浸法）；

[0058]

また、本発明のクロメン化合物は、フォトクロミックプラスチックレンズ以外の広範な用途に利用できる。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。

本発明のクロメン化合物は単一の化合物で黄色或いは中間色に発色するという特徴を有しており、本発明のクロメン化合物をフォトクロミックレンズに使用する場合、所望する色調を得るために、本発明のクロメン化合物を単独で用いてもよいが、さらにその他複数のフォトクロミック化合物と合わせて用いてもよい。このように本発明のクロメン化合物と合わせて使用されるフォトクロミック化合物としては、ナフトピラン化合物、本発明のクロメン化合物以外のクロメン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物、フルギミド化合物等の公知のフォトクロミック化合物が使用できる。このようなフォトクロミック化合物を具体的に例示すると次のようなフォトクロミック化合物を挙げることができる。





<実施例>

[0059]

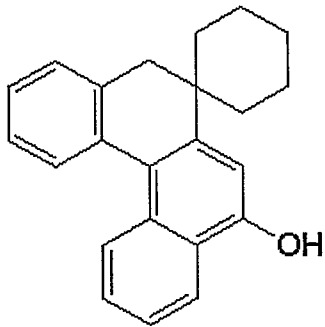
以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0060]

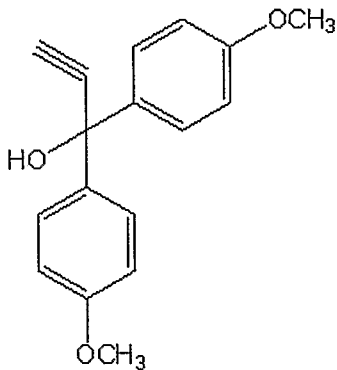
(実施例 1)

ナフトール誘導体及びプロパギルアルコール誘導体として、下記式で表されるものを用いた。

ナフトール誘導体：



プロパルギルアルコール誘導体：



[0061]

上記のナフトール誘導体 6.3 g (20 mmol) と上記のプロパギルアルコール誘導体 5.9 g (22 mmol) とをトルエン 300 ml に溶解し、さらに p-トルエンスルホン酸を 0.05 g 加え、還流温度で 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、白色粉末状の生成物を 3.5 g 得た。

[0062]

この生成物の元素分析値及び生成化合物を $C_{40}H_{36}O_3$ としたときの計算値は、以下の通りである。

元素分析値 C : 85.23%、H : 6.38%、O : 8.39%

計算値 C : 85.08%、H : 6.42%、O : 8.50%

[0063]

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 1.0~4.0 ppm 付近にアルキレン基に基づく 18H のピークを示し、 δ 5.2~

δ 10.0 ppm付近に、アロマトニックなプロトンおよびアルケンのプロトンに基づく18Hのピークを示した。

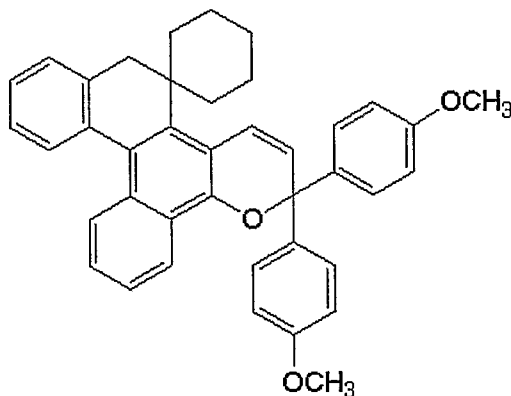
[0064]

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

[0065]

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。

単離生成物の構造式：



[0066]

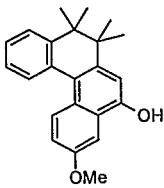
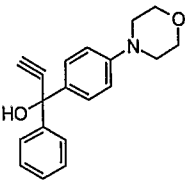
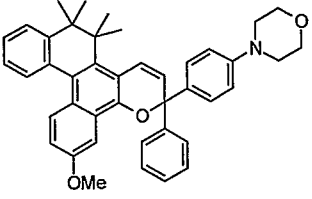
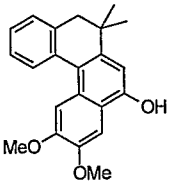
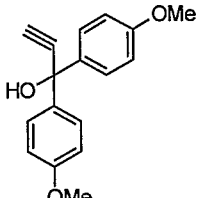
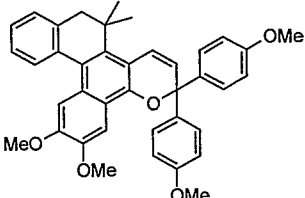
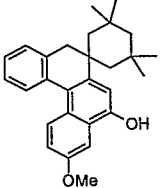
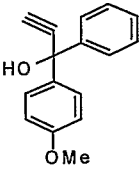
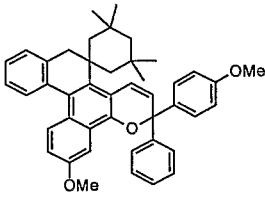
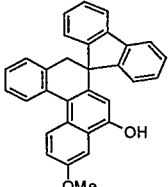
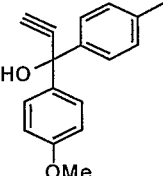
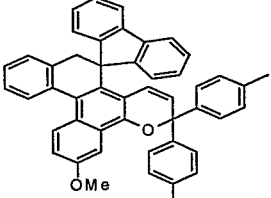
(実施例2~24)

ナフトール誘導体及びプロパルギルアルコール誘導体として、それぞれ表1~表6に示す化合物を使用し、実施例と同様にして、表1~表6に示すクロメン化合物を合成した。得られた生成物についての構造は、実施例1と同様の構造解析により確認した。

尚、表1~表6に示す構造式において、Meはメチル基を示す。

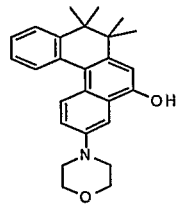
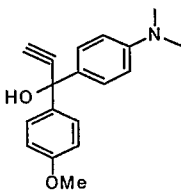
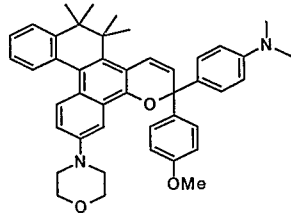
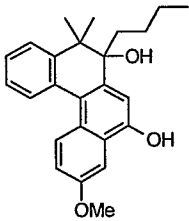
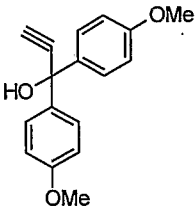
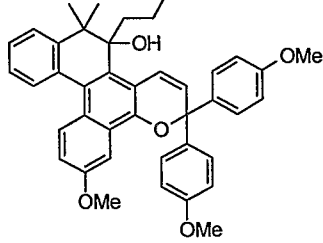
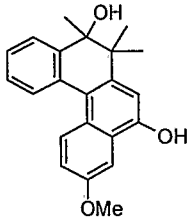
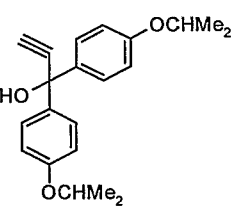
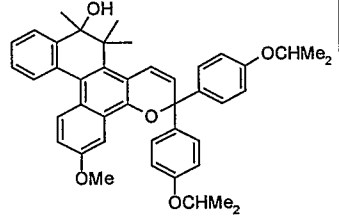
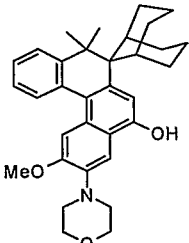
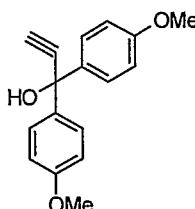
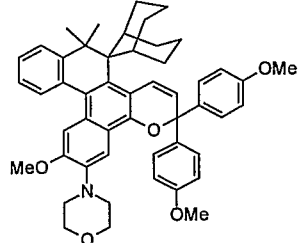
[0067]

(表 1)

実施例 No.	化合物 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	2				25
3	3				30
4	4				21
5	5				18

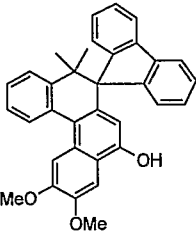
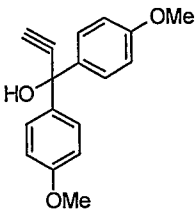
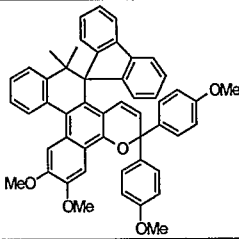
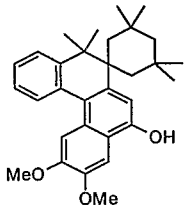
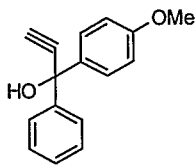
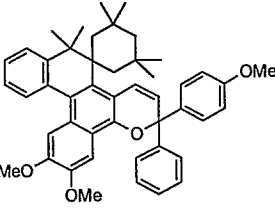
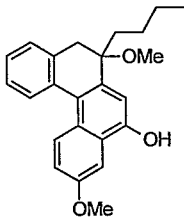
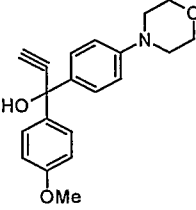
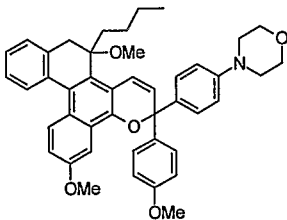
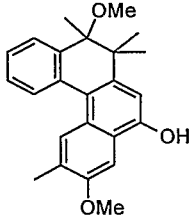
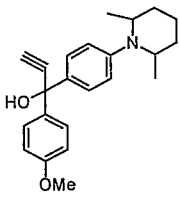
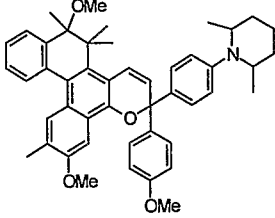
[0068]

(表 2)

実施例 No.	化合物 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		
6	6				22
7	7				16
8	8				18
9	9				24

[0069]

(表 3)

実施例 No.	化合物 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		
10	10				18
11	11				17
12	12				30
13	13				28

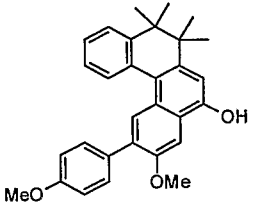
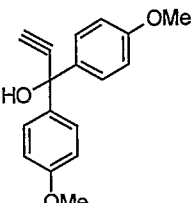
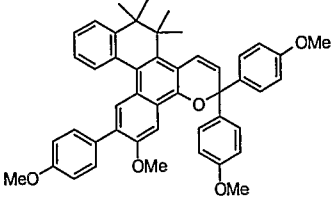
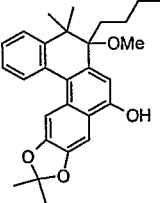
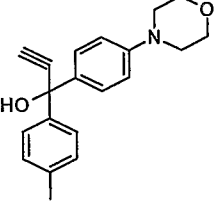
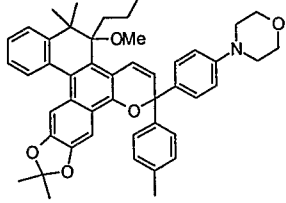
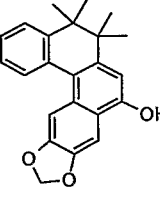
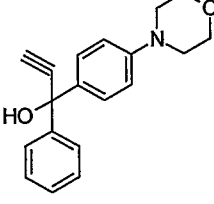
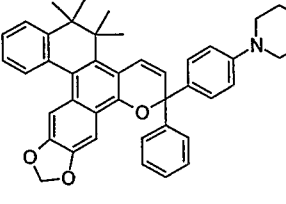
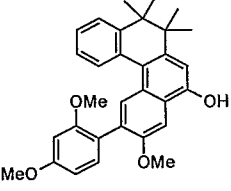
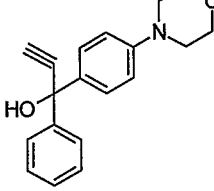
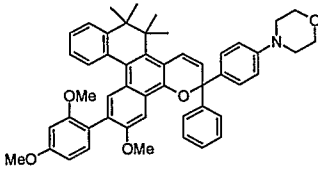
[0070]

(表 4)

実施例 No.	化合物 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		
14	14				16
15	15				25
16	16				21
17	17				20

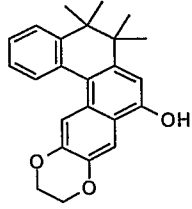
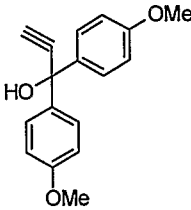
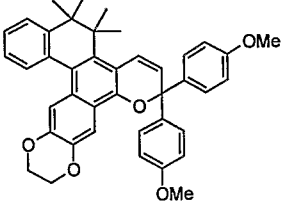
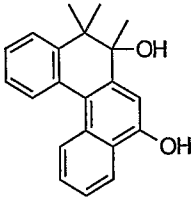
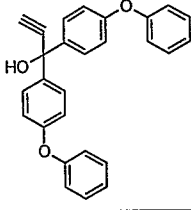
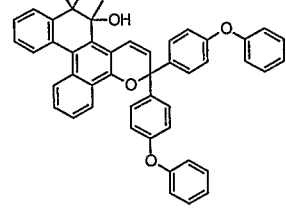
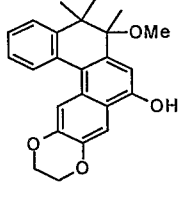
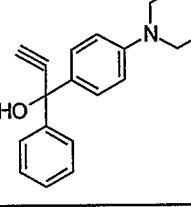
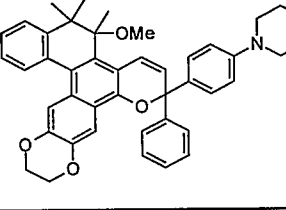
[0071]

(表 5)

実施例 No.	化合物 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		
18	18				24
19	19				21
20	20				19
21	21				18

[0072]

(表 6)

実施例 No.	化合物 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		
22	22				25
23	23				16
24	24				20

[0073]

(実施例 25)

下記処方により、ラジカル重合性単量体組成物を調製した。

ラジカル重合性単量体組成物：

2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン 50質量部

ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量532) 10質量部

トリメチロールプロパントリメタクリレート 10質量部

ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート
(ダイセルユーシービー社、EB-1830) 10質量部

グリシジルメタクリレート 10質量部

実施例1で得られたクロメン化合物 1質量部

[0074]

また、光重合性開始剤として、チバスペシャリティケミカルズ社製CGI1800を用いた。この光重合開始剤は、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイドとの混合物(重量比3:1)である。

[0075]

上記のラジカル重合性単量体組成物及び光重合開始剤を使用し、下記処方により、各成分を均一に混合し、光重合硬化性組成物を調製した。

光重合硬化性組成物の処方：

ラジカル重合性単量体組成物	91質量部
光重合開始剤	0.5質量部
ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート (安定剤)	5質量部
γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (シランカップリング剤)	7質量部
N-メチルジエタノールアミン	3質量部

[0076]

次いで、約2gの上記光重合硬化性組成物を、MIKASA製スピコーター1H-DX2を用いて、レンズ基材(サンルックス社製CR39:アリル樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.50)の表面にスピコートした。表面コートされたこの基材に、窒素ガス雰囲気中で、出力120mW/cm²のメタルハライドランプを用いて3分間光照射し、塗膜を硬化させてフォトクロミックプラスチックレンズを作成した。

[0077]

得られたフォトクロミックプラスチックレンズのフォトクロミック硬化薄膜(膜厚40 μ m)の硬化状態を評価するために、塗膜表面をアセトンで湿らせた布で擦り、このレンズ基材に投影機を照射して、その投影面を観察評価した。硬化が良好であればアセトンにより表面は侵されないため表面に凹凸や傷は現れない。評価基準は以下の通りである。

- A : 平坦であり、凹凸や傷はなく、硬化薄膜は十分に硬化している
- B : ごくわずかに微細な凹凸や傷がある
- C : 部分的に凹凸や傷がある
- D : 塗膜が溶解している。

上述した方法で作製したフォトクロミックプラスチックレンズの硬化状態の評価はAであった。

[0078]

また、得られたフォトクロミックプラスチックレンズのフォトクロミック特性について、下記(1)～(5)に示す項目を評価し、その結果を表7に示した。

[0079]

(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-MCPD3000)により、発色後の極大吸収波長を求めた。この極大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

[0080]

(2) 初期着色度 [$\epsilon(0)$]:

前記極大吸収波長における光未照射状態の吸光度を測定し、これを初期着色度とした。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。

[0081]

(3) 発色濃度 [$\epsilon(120) - \epsilon(0)$]:

120秒間光照射した後の前記極大吸収波長における吸光度 [$\epsilon(120)$] と初期着色度[上記 $\epsilon(0)$]との差を求め、これを発色濃度とした。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。

[0082]

(4) 退色半減期 [$t_{1/2}(\text{min.})$]:

120秒間光照射し、光の照射を止めてから、試料の前記極大吸収波長における吸光度が発色濃度 [$\epsilon(120) - \epsilon(0)$] の $1/2$ まで低下するのに要する時間を、退色半減期として求めた。この時間が短いほど退色速度が速く、フォト

クロミック性が優れているといえる。

[0083]

(5) 劣化度 $[(A_0 - A_{200}) / A_0]$:

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、下記式より劣化度を求め、発色の耐久性の指標とした。

$$\text{劣化度} = (A_0 - A_{200}) / A_0$$

劣化度が低いほど発色の耐久性が高い。

[0084]

(実施例26～48)

クロメン化合物として実施例2～25で得られた化合物を用いた以外は実施例25と同様にしてフォトクロミックプラスチックレンズを作成し、その特性を評価した。その結果をまとめて表7に示した。

[0085]

(表7)

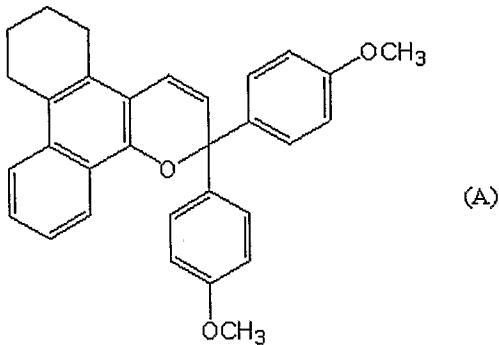
実施例 No.	化合物 No.	光重合開始剤 添加量 (重量部)	硬化状態	λ max	発色濃度	退色半減期
				(nm)	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	$\tau_{1/2}$ (min.)
25	1	0.5	A	442 578	0.75 0.92	0.8
26	2	0.5	A	482 594	0.86 0.90	1.3
27	3	0.5	A	458 580	1.23 0.78	1.6
28	4	0.5	A	440 582	0.80 0.85	1.2
29	5	0.5	A	444 588	0.73 0.81	1.1
30	6	0.5	A	462 590	0.84 1.02	1.4
31	7	0.5	A	446 586	0.81 0.92	1.3
32	8	0.5	A	446 588	0.78 0.89	1.4
33	9	0.5	A	464 594	0.84 0.58	1.4
34	10	0.5	A	458 582	0.94 0.60	1.2
35	11	0.5	A	440 576	1.15 0.68	1.5
36	12	0.5	A	470 590	0.76 0.93	1.5
37	13	0.5	A	450 588	0.98 0.83	1.7
38	14	0.5	A	486 608	1.33 0.83	2.0
39	15	0.5	A	444 586	0.92 1.04	1.4
40	16	0.5	A	462 590	1.03 0.77	1.1
41	17	0.5	A	472 594	0.71 0.86	1.5
42	18	0.5	A	454 588	0.82 0.81	1.5
43	19	0.5	A	468 592	0.72 0.83	1.1
44	20	0.5	A	466 588	0.79 0.87	1.3
45	21	0.5	A	472 594	0.73 0.84	1.7
46	22	0.5	A	458 584	1.09 0.81	1.2
47	23	0.5	A	438 566	0.78 0.96	0.9
48	24	0.5	A	470 592	0.80 0.89	1.3

[0086]

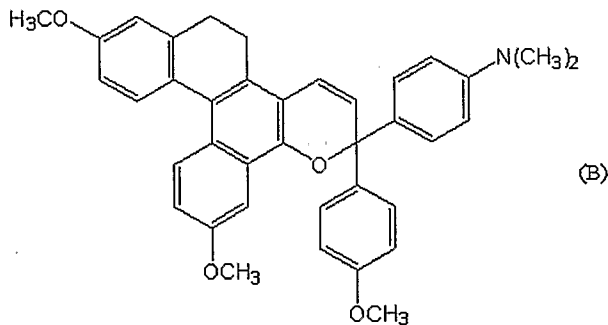
(比較例 1 ~ 4)

比較のために、下記式 (A) で表される化合物 A 及び下記式 (B) で表される化合物 B を用意した。

化合物 A :



化合物 B :



[0087]

上記の化合物 A 或いは化合物 B を、実施例 1 のクロメン化合物の代わりに用いた以外は、実施例 25 と同様にしてフォトクロミックプラスチックレンズの作製を試みた (比較例 1 及び 2) が、塗膜が硬化せず、実施例 25 と同様の評価はできなかった。

また、表 8 に示すように、光重合開始剤の使用量を増大した以外は、比較例 1 或いは比較例 2 と同様にしてフォトクロミックプラスチックレンズを作製した (比較例 3 及び 4)。その結果、化合物 A を用いた比較例 3 では、比較例 1, 2 と同様、塗膜が硬化せず、その評価を行うことができなかった。一方、化合物 B を用いた比較例 4 では、塗膜が部分的に硬化したが、そのフォトクロミック特性は

乏しいものであった。これらの評価結果を、表 8 にまとめて示した。

[0088]

(表 8)

比較例 No.	化合物 No.	光重合開始剤 添加量 (重量部)	硬化状態	λ_{\max}	発色濃度	退色半減期
				(nm)	$\varepsilon(120) - \varepsilon(0)$	$\tau_{1/2}$ (min.)
1	A	0.5	D (硬化せず)	測定不能		
2	B	0.5	D (硬化せず)	測定不能		
3	A	2	D (硬化せず)	測定不能		
4	B	2	C	496 590	0.05 0.06	測定不能

[0089]

(実施例 49)

次に、練り込み法によるフォトクロミック硬化体の評価を次のようにして行った。

先ず、下記処方により、熱ラジカル重合性組成物を調製した。

熱ラジカル重合性組成物の処方：

実施例 1 で得られたクロメン化合物	0.04 質量部
テトラエチレングリコールジメタクリレート	1.3 質量部
2, 2-ビス [4-(メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパン	4.8 質量部
ポリエチレングリコールモノアリルエーテル	2 質量部
トリメチロールプロパントリメタクリレート	2.0 質量部
グリシジルメタクリレート	9 質量部
t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサネート (重合開始剤)	1 質量部

[0090]

上記で得られた熱ラジカル重合性組成物を、ガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成された鋳型の中に注入し、注型重合を行った。注型重合は、空気炉中に鋳型を保持し、30℃から18時間かけて90℃まで昇

温し、90°Cに2時間、鑄型を保持することにより行った。重合終了後、硬化体を鑄型のガラス型から取り外した。得られた硬化体（厚さ2mm）を試料とし、前述と同様の手法を用いてフォトクロミック特性を評価し、その結果を表9に示した。

[0091]

（実施例50～72）

実施例2～24で得られたクロメン化合物を用いた以外は、実施例49と同様にして注型重合を行ってフォトクロミック硬化体を得、その特性を評価した。その結果を表9に示した。

[0092]

(表9)

実施例 No.	化合物 No.	λ max	発色濃度	退色半減期	劣化度 (A0-A200)/A0 ×100
		(nm)	$\epsilon(120)-\epsilon(0)$	$\tau 1/2$ (min.)	
49	1	442 578	0.69 0.85	1.2	14%
50	2	482 594	0.79 0.83	1.5	14%
51	3	458 580	1.15 0.72	1.8	16%
52	4	440 582	0.76 0.80	1.5	19%
53	5	444 588	0.69 0.77	1.4	18%
54	6	462 590	0.80 0.98	1.7	15%
55	7	446 586	0.76 0.87	1.6	17%
56	8	446 588	0.73 0.83	1.8	17%
57	9	464 594	0.76 0.52	1.9	15%
58	10	458 582	0.85 0.54	1.4	14%
59	11	440 576	1.04 0.61	1.7	19%
60	12	470 590	0.71 0.87	1.8	13%
61	13	450 588	0.92 0.78	2.1	16%
62	14	486 608	1.22 0.76	2.3	13%
63	15	444 586	0.85 0.96	1.6	15%
64	16	462 590	0.97 0.72	1.3	14%
65	17	472 594	0.66 0.80	1.8	15%
66	18	454 588	0.74 0.73	1.9	14%
67	19	468 592	0.65 0.75	1.3	17%
68	20	466 588	0.71 0.78	1.6	14%
69	21	472 594	0.69 0.79	2.0	14%
70	22	458 584	1.02 0.76	1.5	15%
71	23	438 566	0.72 0.88	1.1	20%
72	24	470 592	0.74 0.82	1.6	18%

[0093]

(比較例 5 及び 6)

比較のために、実施例 1 のクロメン化合物の代わりに、前記化合物 A 或いは化合物 B を用いた以外は、実施例 49 と同様にして注型重合を行ってフォトクロミック硬化体を得、その特性を評価した。その結果を表 10 に示した。

[0094]

(表 10)

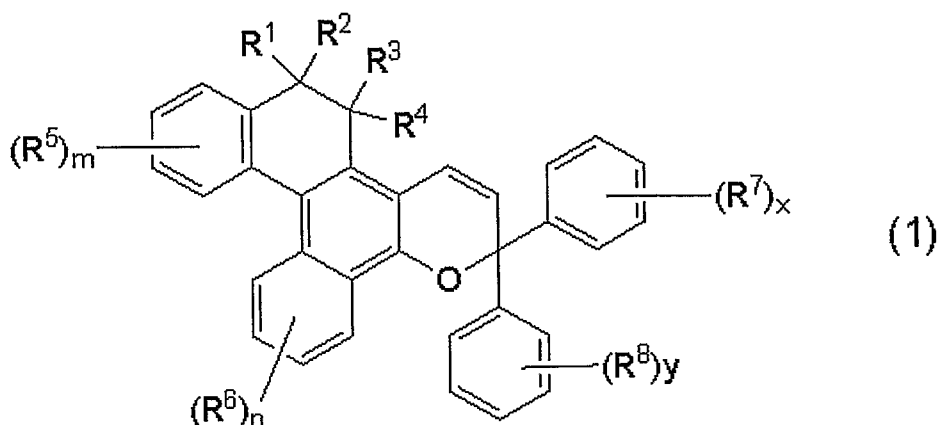
比較例 No.	化合物 No.	λ max	発色濃度	退色半減期	劣化度
		(nm)	$\varepsilon(120) - \varepsilon(0)$	$\tau_{1/2}$ (min.)	$(A0 - A200) / A0 \times 100$
5	A	522	0.79	8.3	32%
6	B	498	0.85	4.1	29%
		596	0.78		

[0095]

練り込み方式におけるフォトクロミック硬化体の評価においても、実施例 49 ~ 72 で得られた硬化体は、比較例 5 および比較例 6 ので得られた硬化体に比べてフォトクロミック特性の繰り返し耐久性が高い。また、実施例 49 ~ 72 で得られた硬化体は、比較例 5 および比較例 6 で得られた硬化体に比べて退色半減期が短く (退色速度が速い)、この点でも優れている。

請求の範囲

1. 下記式(1)で示されるクロメン化合物；



式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも2つは水素原子ではないという条件の下に、それぞれ、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、またはアリール基であり、 R^1 と R^2 、又は R^3 と R^4 とは互いに連結して環を形成していてもよく、

R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ハロゲノアルキル基、またはハロゲノアルコキシ基であり、

m および n は、それぞれ、0～4の整数であり、

x および y は、それぞれ、0～5の整数である。

2. 重合単量体及び請求の範囲1のクロメン化合物を含有するフォトクロミック硬化性組成物。

3. 更に光重合開始剤を含有してなる請求の範囲2に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

4. 請求の範囲1のクロメン化合物が内部に分散している高分子成形体を構成部材として有するフォトクロミック光学物品。

5. 光学基材と、該光学基材の少なくとも1つの面に形成された高分子膜とからなり、該高分子膜には、請求の範囲1のクロメン化合物が分散している光学物品。

6. 前記高分子膜が、請求の範囲3のフォトクロミック硬化性組成物を光ラジカル重合により硬化させることによって得られたものである請求項5に記載の光学物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/051318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D311/78(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/46(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D311/78, C08F2/44, C08F2/46, C09K9/02, G02C7/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/011967 A1 (TOKUYAMA CORP), 13 February, 2003 (13.02.03), & EP 1433814 A1 Full text; particularly, Claims; examples; page 86	1-6
Y	JP 2004-500319 A (CORNING SA), 08 January, 2004 (08.01.04), & WO 2000/015628 A1 Full text; particularly, Claims; example; definition of the substituent R4 in case that "A" on page 4 is "A4"	1-6

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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 17 April, 2007 (17.04.07)	Date of mailing of the international search report 01 May, 2007 (01.05.07)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051318

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/042203 A1 (TOKUYAMA CORP), 22 May, 2003 (22.05.03), & EP 1445257 A1 Full text; particularly, Claims; examples; pages 2 to 4	1-6
Y	WO 2002/090342 A1 (TOKUYAMA CORP), 14 November, 2002 (14.11.02), & EP 1394156 A1 Full text; particularly, Claims; examples; pages 2 to 4, 13, 32 to 35	1-6

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07D311/78(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/46(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07D311/78, C08F2/44, C08F2/46, C09K9/02, G02C7/10</p>															
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2007年														
日本国実用新案登録公報	1996-2007年														
日本国登録実用新案公報	1994-2007年														
<p>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)</p> <p>CAplus(STN), REGISTRY(STN)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th colspan="2">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2003/011967 A1 (TOKUYAMA CORP) 2003.02.13 & EP 1433814 A1 全文 特に 特許請求の範囲、実施例、86頁</td> <td colspan="2">1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-500319 A (CORNING SA) 2004.01.08 & WO 2000/015628 A1 全文 特に 特許請求の範囲、実施例、4頁のAがA4である場合の置換基R4の定義、段落1-6, 38-42, 47, 具体例の記載</td> <td colspan="2">1-6</td> </tr> </tbody> </table>				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		Y	WO 2003/011967 A1 (TOKUYAMA CORP) 2003.02.13 & EP 1433814 A1 全文 特に 特許請求の範囲、実施例、86頁	1-6		Y	JP 2004-500319 A (CORNING SA) 2004.01.08 & WO 2000/015628 A1 全文 特に 特許請求の範囲、実施例、4頁のAがA4である場合の置換基R4の定義、段落1-6, 38-42, 47, 具体例の記載	1-6	
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													
Y	WO 2003/011967 A1 (TOKUYAMA CORP) 2003.02.13 & EP 1433814 A1 全文 特に 特許請求の範囲、実施例、86頁	1-6													
Y	JP 2004-500319 A (CORNING SA) 2004.01.08 & WO 2000/015628 A1 全文 特に 特許請求の範囲、実施例、4頁のAがA4である場合の置換基R4の定義、段落1-6, 38-42, 47, 具体例の記載	1-6													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>17.04.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01.05.2007</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>4 P 9048</p> <p>瀏野 留香</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3492</p>													

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
Y	WO 2003/042203 A1 (TOKUYAMA CORP)2003.05.22 & EP 1445257 A1 全文 特に 特許請求の範囲、実施例、2-4頁	1-6
Y	WO 2002/090342 A1 (TOKUYAMA CORP)2002.11.14 & EP 1394156 A1 全文 特に 特許請求の範囲、実施例、2-4, 13, 32-35頁	1-6