

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/121414 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 495/10 (2006.01) C09K 9/02 (2006.01)
C07D 497/10 (2006.01) G02B 5/23 (2006.01)
C07D 513/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056491
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 7 日(07.03.2012)
- (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 2011-050730 2011 年 3 月 8 日(08.03.2011) JP
特願 2011-128852 2011 年 6 月 9 日(09.06.2011) JP
特願 2011-214010 2011 年 9 月 29 日(29.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 竹中 潤治 (TAKENAKA, Junji) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 百田 潤二 (MOMODA, Junji)

[JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 寺西 一浩 (TERANISHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 高橋 利彰 (TAKAHASHI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 三道 光喜 (SANDO, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 和泉 忍 (IZUMI, Shinobu) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

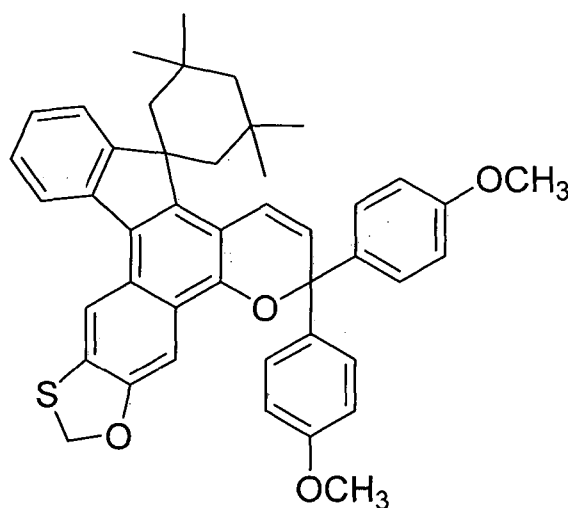
(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 7 番 1 1 号 B N 御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: CHROMENE COMPOUND

(54) 発明の名称: クロメン化合物



(18)

(57) Abstract: The present invention provides a novel photochromic compound having superior durability, a rapid fading speed, and a high color-emission density, and wherein the color tone during color emission exhibits an intermediate color. The chromene compound is characterized by a heterocyclic ring having two heteroatoms including at least one sulfur atom that is directly bonded to the hetero atom at the 6th position and 7th position of an indeno(2,1-f)naphtho(1,2-b)pyrane structure, and having the indeno(2,1-f)naphtho(1,2-b)pyrane structure as the basic framework such as the compound indicated by the formula (18), for example.

(57) 要約: 本発明は、発色時の色調が中間色を示し、発色濃度が高く、退色速度が速く、良好な耐久性を有する新規なフォトクロミック化合物を提供する。本発明は、例えば下記式(18)で示される化合物のように、インデノ(2,1-f)ナフト(1,2-b)ピラン構造を基本骨格として有し、少なくとも1つの硫黄原子を含む2つのヘテロ原子を有するヘテロ環を、該インデノ(2,1-f)ナフト(1,2-b)ピラン構造の6位および7位に当該ヘテロ原子を介して直接結合させることを特徴とするクロメン化合物である。



SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

クロメン化合物

5 技術分野

本発明は、フォトクロミック眼鏡レンズの用のフォトクロミック化合物として有用な新規クロメン化合物に関する。

背景技術

- 10 フォトクロミズムとは、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射を止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。
- 15 このような用途に使用されるフォトクロミック化合物においては、(I) 紫外線を照射する前の可視光領域での着色度（以下、初期着色という。）が小さいこと、(I I) 紫外線を照射した時の着色度（以下、発色濃度という。）が高いこと、(I I I) 紫外線を照射し始めてから発色濃度が飽和に達するまでの速度（以下、発色感度という。）が大きいこと、(I V) 紫外線の照射を止めてから元の状態に戻るまでの速度（以下、退色速度という。）が大きいこと、(V) この可逆作用の繰
- 20 り返し耐久性がよいこと、および (V I) 使用されるホスト材料への分散性が高くなるように、硬化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、といった特性が求められている。

- このような要求を満足し得るフォトクロミック化合物としては、インデノ(2,
- 25 1-f) ナフト(1, 2-b) ピラン構造を基本骨格として有するクロメン化合物が知られている（国際公開第99/15518号パンフレットおよび国際公開第2001/60811号パンフレット参照）。

フォトクロミック化合物を利用したフォトクロミックプラスチックレンズは、

グレーまたはブラウンなどの中間色に発色することが好まれている。このような中間色は、発色時の色調の異なる数種類のフォトクロミック化合物を混合することにより得られる。具体的には、430～530 nmに極大吸収を有する黄色～赤色のフォトクロミック化合物（黄色化合物）と、550～650 nmに発色時の極大吸収を有する紫色～青色のフォトクロミック化合物（青色化合物）とを混合することによって得られる。

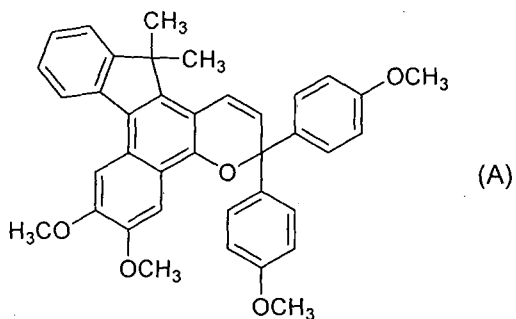
しかしながら、このような方法で色調調節を行なった場合には、混合された複数の化合物のフォトクロミック物性の違いにより、種々の問題が生じる。例えば、黄色化合物の繰り返し耐久性が青色化合物のそれと比較して低い場合、長期にわたって使用していくと、徐々に発色色調が青色の強い色調へと変化してしまうという問題が発生していた。

また、黄色化合物の発色感度と退色速度が青色化合物のそれと比べて低い場合、発色途中の色調は青みが強く、退色途中の色調は黄色みが強い色調となってしまう等の問題が発生していた。

このような問題は、光照射時に2つ以上の吸収極大を有し、単一の化合物で中間色に発色する化合物（ダブルピーク化合物）を使用することにより解決できると考えられる。一般的に、黄色化合物の方が、青色化合物よりも耐久性に劣ることが知られている。そのため、ダブルピーク化合物においては、黄色（430 nm～530 nmに最大吸収波長を有する）の発色濃度が、青色（550 nm～650 nmに最大吸収波長を有する）の発色濃度よりも、より高くなる化合物が望まれている（以下、ダブルピーク化合物において、青色発色濃度に対する黄色発色濃度の比をダブルピーク性という場合もある。）。

これまで発色時に2つ以上の吸収極大を有するフォトクロミック化合物（ダブルピーク化合物）としては、下記式（A）～（D）に示す化合物が知られている。

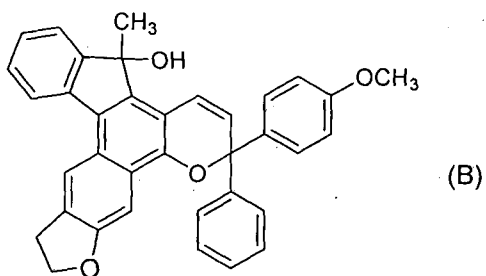
しかしながら、これら化合物は、以下の点で改善の余地があった。即ち、下記式（A）



で示されるクロメン化合物（国際公開第WO2001/19813号パンフレット参照）は、ダブルピーク性は高いものの、退色速度が遅い上、繰り返し耐久性

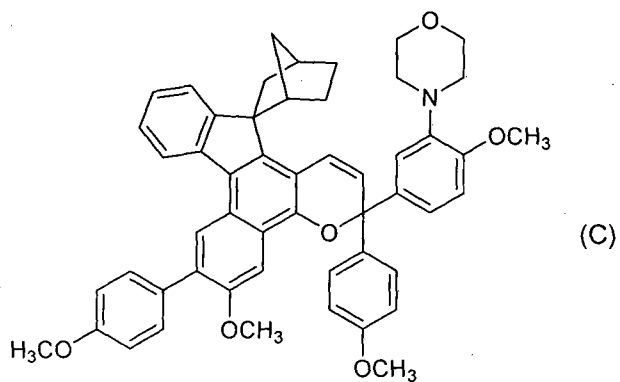
5 が低いという問題があった。

また、下記式（B）



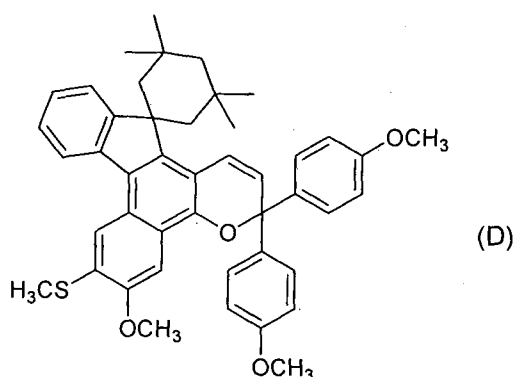
10 で示されるクロメン化合物（国際公開第WO2003/044022号パンフレット参照）は、430～530 nmの吸収が550～650 nmの吸収に比べて小さく、ダブルピーク性が低いという問題があった。

また、下記式（C）



で示されるクロメン化合物（国際公開第W O 2 0 0 5 / 0 2 8 4 6 5号パンフレット参照）は、ダブルピーク性に優れ、実用的な発色濃度および退色速度を有しているが、吸収スペクトルの末端部分（以下、吸収端という。）が420 nmを超えて可視域に到達しているため、初期着色がやや大きいという点で改善の余地があった。

下記式 (D)



10

で示されるクロメン化合物（国際公開第WO2011/016582号パンフレット参照）は、ダブルピーク性に優れ、実用的な発色濃度および退色速度を有する優れた化合物である。しかしながら、近年のフォトクロミック化合物に要求される特性はより一層高くなっている。特に、さらなる発色濃度の高さと退色速度の速さの両立についての要求が強くなっており、上記クロメン化合物においても、もう一段の改良が求められている。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、発色色調として中間色を示し、さらに上記した化合
20 物に比べフォトクロミック特性をさらに向上させたクロメン化合物を提供するこ
とにある。

すなわち、初期着色が小さく、発色濃度が高く、退色速度が速く、且つ劣化時の着色が少なく、繰り返し使用した場合の発色濃度の低下が少ない、すなわちフ

オ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。

本発明のさらに他の目的は、光学物品の基材となるモノマー組成物に高濃度で溶解し得るクロメン化合物を提供することにある。

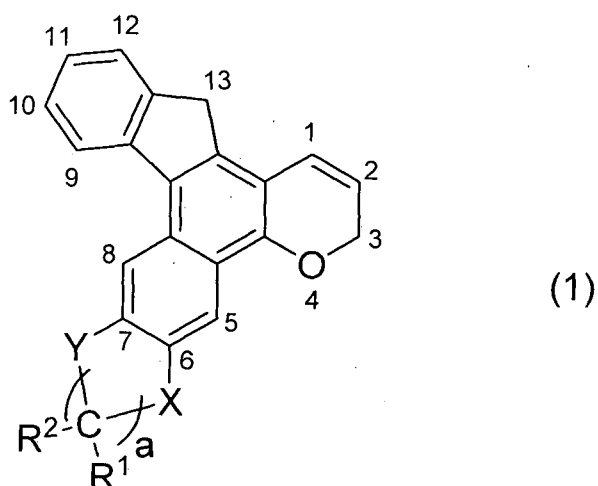
本発明のさらに他の目的は、本発明のクロメン化合物の製造のための新規なナフトール化合物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

優れたフォトクロミック特性を与えることが知られているインデノ（2，1-f）ナフト（1，2-b）ピラン構造において、6位および／または7位の置換基の電子供与性を高くする（H a m e t t 数 σ_p が0より小さい電子供与基を導入する）ことで、ダブルピーク性を高く、且つ吸収端を短波長化でき、初期着色を小さくできることが知られている。他方、6位および／または7位の置換基の電子供与性を高くするにつれて退色速度が遅くなり、光未照射における室温での熱による発色（以下、この発色をサーモクロミズムによる初期着色という。）が大きくなり、耐久性も低下するといった短所を与える結果となることが知られている。

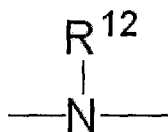
本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、少なくとも1つの硫黄原子を含む2つのヘテロ原子を有するヘテロ環を、インデノ（2，1-f）ナフト（1，2-b）ピラン構造の6位および7位の2つの炭素原子と共に形成させることにより、ダブルピーク性の高さを維持しつつ、発色濃度の高さと退色速度の速さを兼ね備え、しかもサーモクロミズムによる初期着色も小さいクロメン化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、第一に、本発明は、下記式（1）で示される中心骨格を有するクロメン化合物である。



ここで、XおよびYは、いずれか一方または両方が硫黄原子であり、一方が硫黄原子である場合は、他方は、酸素原子または下記式

5



(ここで、 R^{12} は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリーロキシ基またはアリール基である。) で示される基であり、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を有し且つその窒素原子でこの複素環が結合している炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリーロキシ基またはアリール基であり、

また、 R^1 および R^2 は、それらが結合する炭素原子と共に、環員炭素数が3～20である脂肪族環を形成してもよく、

a は、1～3の整数である。

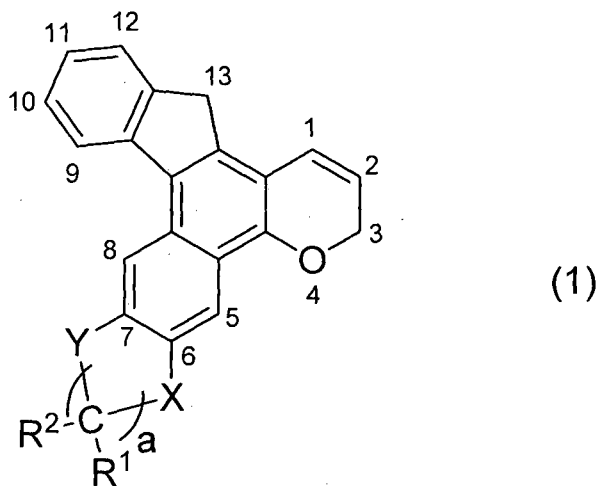
第二に、本発明は、本発明のクロメン化合物と重合性単量体とを含有するフォトクロミック硬化性組成物である。

第三に、本発明は、その内部に本発明のクロメン化合物が分散した高分子成型体を構成部材として有するフォトクロミック光学物品であり、第四に、本発明は、
5 少なくとも1つの面の全部または一部が本発明のクロメン化合物が分散した高分子膜で被覆された光学基材を構成部材として有する光学物品である。

最後に、本発明は後記する式(5)で示されるナフトール化合物でもある。

発明を実施するための最良の形態

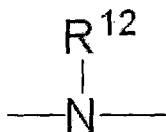
10 本発明のクロメン化合物は、下記式(1)



で示されるインデノ(2, 1-f)ナフト(1, 2-b)ピラン構造を中心骨格
15 として有する。本発明の化合物は、6位および7位の炭素原子に、少なくとも1つの硫黄原子を含む2つのヘテロ原子を有するヘテロ環が縮環したものであるが、このような化合物は従来知られていない。以下、6位および7位に導入された上記ヘテロ環について説明する。

<XおよびY>

20 XおよびYは、いずれか一方もしくは両方が硫黄原子である。一方が硫黄原子である場合は、他方は酸素原子もしくは下記式



で示される基である。

- ここで R^{12} は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基またはアリール基である。

- 前記アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。好適なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基を挙げることができる。

- 前記ハロアルキル基としては、フッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子で置換された炭素数1～6のアルキル基が好ましい。好適なハロアルキル基の例としては、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、ブromoメチル基を挙げることができる。

- 前記シクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましい。好適なシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。

- 前記アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。好適なアルコキシ基の例としては、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*-ブトキシ基を挙げることができる。

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

- 前記アラルキル基としては、例えば炭素数7～11のアラルキル基が好ましい。好適なアラルキル基の例としては、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、ナフチルメチル基を挙げることができる。

前記アラルコキシ基としては、炭素数7～11のアラルコキシ基が好ましい。

好適なアラルコキシ基の例としては、ベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基を挙げることができる。

前記アリールオキシ基としては、炭素数6～12のアリールオキシ基が好ましい。好適なアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基を挙げることができる。

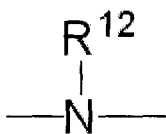
前記アリール基としては、例えば炭素数6～14のアリール基が好ましい。好適なアリール基の具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基を挙げることができる。

これらのアラルキル基およびアリール基は、ベンゼンもしくはナフタレン環の1～7個の水素原子、特に好ましくは1～4個の水素原子が、前記のヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

これらのうち、高いダブルピーク性が得られるという点で、 R^{12} は、水素原子、アルキル基が好ましい。特に好適なものの例としては、水素原子、メチル基、エチル基が挙げられる。

本発明のクロメン化合物は、Xが硫黄原子である場合は、初期着色が小さいという特徴を有する。本発明のクロメン化合物は、Yが硫黄原子である場合は、耐久性が高いという特徴を有する。

本発明のクロメン化合物は、XおよびYのうちいずれか一方が酸素原子である場合は、退色速度が速いという特徴を有する。また、本発明のクロメン化合物は、XおよびYのうちいずれか一方が下記



で示される基である場合は、発色濃度が高いという特徴を有する。

< R^1 および R^2 >

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、

- ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でこの複素環基が結合している炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基またはアリール基である。

- 前記アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。好適なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基を挙げることができる。
- 10 前記ハロアルキル基としては、フッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子で置換された炭素数1～6のアルキル基が好ましい。好適なハロアルキル基の例としては、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、ブromoメチル基を挙げることができる。

- 前記シクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましい。
- 15 好適なシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。

- 前記アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。好適なアルコキシ基の例としては、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*-ブトキシ基を
- 20 挙げることができる。

- 前記アミノ基は、アミノ基 ($-NH_2$) に限定されるものではなく、1つまたは2つの水素原子が置換されていてもよい。かかるアミノ基が有する置換基としては、例えば炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数6～14の
- 25 アリール基、炭素数4～14のヘテロアリール基が挙げられる。好適なアミノ基の例としては、アミノ基、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノフェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基を挙げることができる。

前記環員窒素原子を含み且つその窒素原子でこの複素環基が結合している炭素原子に結合する複素環基としては、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基の如き脂肪族複素環基およびインドリニル基の如き芳香族複素環基を好ましいものとして挙げることができる。

- 5 さらに、該複素環基は、置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アルキル基が挙げられる。置換基を有する好適な複素環基としては、例えば2, 6-ジメチルモルホリノ基、2, 6-ジメチルピペリジノ基および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ基が挙げられる。

- 前記アルキルカルボニル基としては、炭素数2~7のアルキルカルボニル基が
10 好ましい。好適なアルキルカルボニル基の例としては、アセチル基、エチルカルボニル基が挙げられる。

前記アルコキシカルボニル基としては、炭素数2~7のアルコキシカルボニル基が好ましい。好適なアルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が挙げられる。

- 15 前記ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げるすることができる。

前記アラルキル基としては、例えば炭素数7~11のアラルキル基が好ましい。好適なアラルキル基の例としては、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、ナフチルメチル基を挙げるすることができる。

- 20 前記アラルコキシ基としては、炭素数7~11のアラルコキシ基が好ましい。好適なアラルコキシ基の例としては、ベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基を挙げるすることができる。

- 前記アリールオキシ基としては、炭素数6~12のアリールオキシ基が好ましい。好適なアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ
25 基を挙げるすることができる。

前記アリール基としては、例えば炭素数6~14のアリール基が好ましい。好適なアリール基の具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基を挙げるすることができる。

これらのアラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基、およびアリール基は、ベンゼンもしくはナフタレン環の1～7個の水素原子、特に好ましくは1～4個の水素原子が、前記のヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

また、 R^1 および R^2 は、それらが結合する炭素原子と共に、環員炭素数が3～20である脂肪族環を形成してもよい。上記脂肪族環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環が挙げられる。これらの中でも、シクロヘキサン環であることが特に好ましい。また、これらの環の1～6個の水素原子、特に好ましくは1～4個の水素原子が、炭素数1～6アルキル基で置換されていてもよい。耐熱性が良好になるという点では、脂肪族環にアルキル基が置換されていることが好ましく、具体的には、2, 2-ジメチルシクロペンタン環、2, 2-ジメチルシクロヘキサン環、2, 2, 6, 6-テトラメチルシクロヘキサン環が好適な環として例示される。

<好適な R^1 および R^2 >

本発明における R^1 および R^2 の好適な基としては、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 R^1 および R^2 が結合する炭素原子と共に環を形成している場合が挙げられる。特に、合成の容易さという観点より、 R^1 および R^2 は同一の置換基であることが好ましい。

本発明のクロメン化合物が優れたフォトクロミック特性を有するためには、上述した好適な R^1 および R^2 を置換基としてすることが好ましいが、これらの中でも、本発明のクロメン化合物を含有する光学物品の耐熱性を向上させるという観点から、 R^1 および R^2 は立体的に嵩高い基であることが好ましい。ここで、光学物品の耐熱性について詳細に説明する。

クロメン化合物などの有機化合物を含有する光学物品（例えば、フォトクロミックプラスチックレンズ）を100℃以上の高温下で長時間保存すると、徐々に黄色に着色し、場合によっては発色色調が変化（変色）することがある。これは、

光学物品中の有機化合物が酸化劣化するためであると考えられる。特に硫黄原子を含有する有機化合物においては、硫黄原子が酸化されやすく、スルホキシド(—SO—)やスルホン(—SO₂—)を生成するためであると考えられる。したがって、ここでいう耐熱性とは耐酸化性と言い換えることができる。本発明者らが、
5 この耐酸化性を向上させるために鋭意検討を行ったところ、本発明における置換基R¹およびR²として、立体的に嵩高い置換基を用いた場合や、アリール基などの硫黄原子上の電子密度を低下させる置換基を用いた場合には、本発明のクロメン化合物を含有する光学物品の耐酸化性が向上し、高温下における安定性が飛躍的に向上することを見出した。置換基が嵩高いほど、立体障害性が高くなり、その結果として、硫黄原子の酸化劣化反応が起こりにくくなり、耐酸化性が向上すると考えられる。
10

置換基の嵩高さは、市販の分子描画ソフトを用いて、硫黄原子に酸素原子が結合する位置から確認できる硫黄原子の表面積を求めることにより、見積もることができる。置換基の違いによって該表面積が変わるが、該表面積が小さくなる置換基が効果的に耐熱性(耐酸化性)を向上することができる。例えば、ケンブリッジソフト社のChemBio3D (Version 11.0)のChemPropStdを用いることで、硫黄原子の表面積を算出することができる。
15

さらに、R¹及びR²が嵩高い置換基となる場合には、前記耐熱性に加え、さらに、ダブルピーク性をも向上することができる。この理由は明らかではないが、
20 R¹およびR²として、2級アルキル基や3級アルキル基などの嵩高い置換基を用いた場合には、実施例に示したように、ダブルピーク性が向上するという効果も得られる。

以上の理由から、上述したように本発明のクロメン化合物を含有する光学物品の耐熱性を向上させるという観点から、R¹およびR²は立体的に嵩高い基であることが好ましい。
25

アルキル基として、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、さらに、炭素数3～6の分岐状アルキル基であることがより好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基が特に好ましいアルキル基として挙げら

れる。

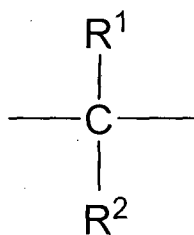
シクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、具体的にはシクロペンチル基、シクロヘキシル基が特に好ましいシクロアルキル基として挙げられる。

- 5 アリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましい。このアリール基は、置換基を有してもよく、好適な置換基は炭素数1～6のアルキル基である。具体的には、ナフチル基、又はフェニル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基を置換基として有するナフチル基、又は炭素数1～6のアルキル基を置換基として有するフェニル基であってもよい。中でも、フェニル基のオルト位に炭素数
- 10 1～6のアルキル基を有する基であることが特に好ましく、最も好ましくは、フェニル基のオルト位にメチル基を有する2-メチルフェニル基が最も好ましい。

- R^1 および R^2 が結合する炭素原子と共に環を形成する場合、形成される環は炭素数3～6の脂肪族環であることが好ましい。この脂肪族環は、置換基を有していてもよく、好適な置換基は炭素数1～6のアルキル基である。具体的にはシ
- 15 クロペンタン環、シクロヘキサン環、炭素数1～6の置換基を有するシクロペンタン環又は炭素数1～6の置換基を有するシクロヘキサン環であることが好ましい。中でも、シクロヘキサン環又はシクロペンタン環において、 R^1 および R^2 が結合する炭素原子に隣接する炭素原子に炭素数1～6のアルキル基が結合して
- いてもよく、特に、該炭素原子に炭素数1～6のアルキル基が2つ結合した環で
- 20 あることが好ましい。また、置換基であるアルキル基は、メチル基が好ましい。具体的には、2, 2-ジメチルシクロヘキサン環、2, 2, 6, 6-テトラメチルシクロヘキサン環、2, 2-ジメチルシクロペンタン環、2, 2, 6, 6-テトラメチルシクロペンタン環が挙げられる。

< a >

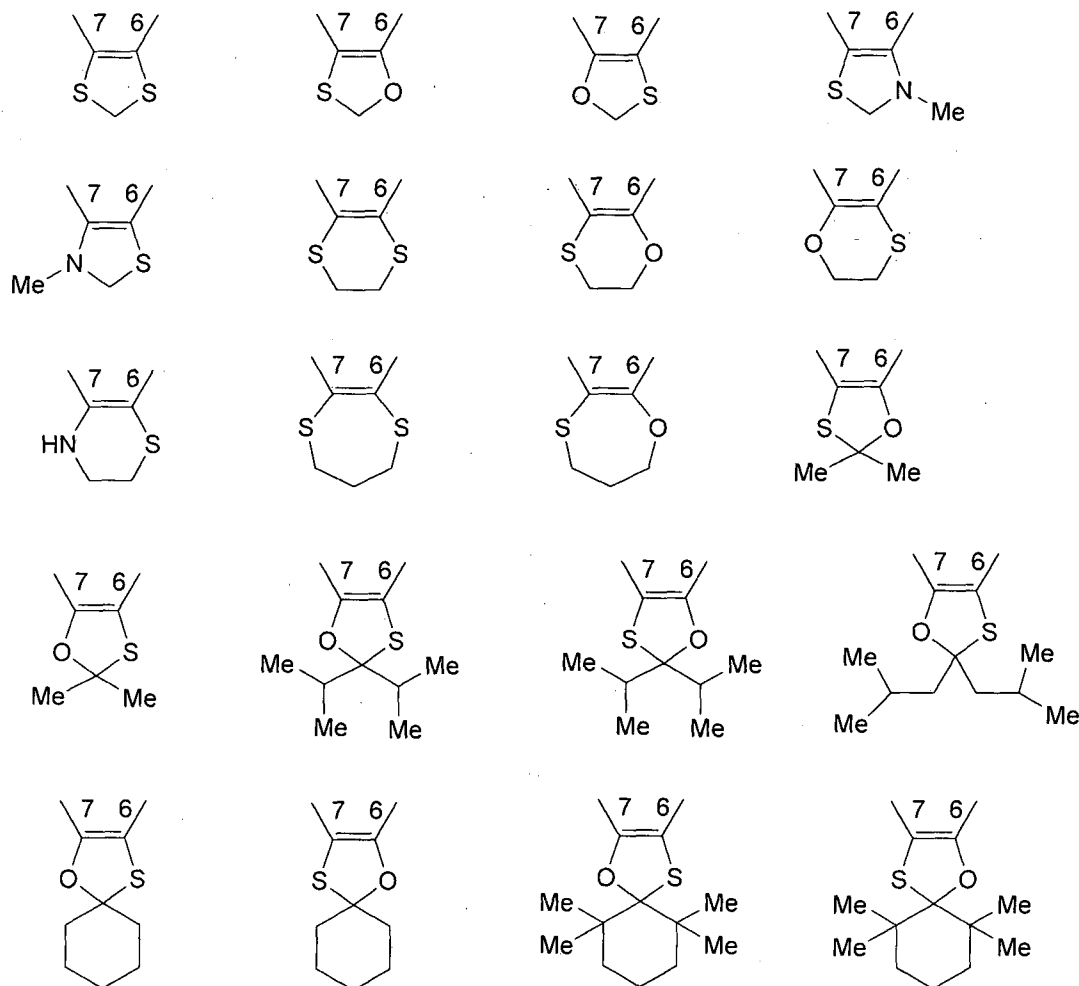
- 25 a は1～3の整数である。a が2以上の場合は、複数存在する下記



で示される基は、互いに同一でも異なってもよい。このうち、発色濃度の高さと退色速度の速さを両立できるという点で、aが1または2であるのものが好ましく、aが1であるものが特に好ましい。

5 <好ましいヘテロ環>

以下に特に好ましいヘテロ環を例示する。なお、下記式において、6、7で示される位置の炭素原子が、前記式(1)における6位、7位の炭素原子である。

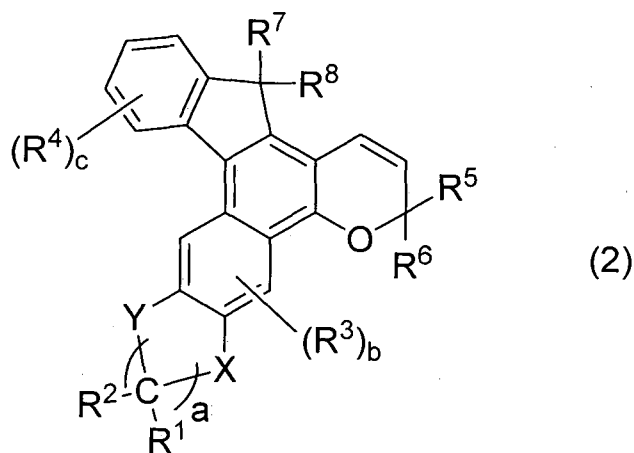


10 なお、本明細書の化学式において、当然のことではあるが、Meはメチル基を指

す。

<好適なクロメン化合物>

本発明のクロメン化合物の中でも、発色時の色調が中間色を示し、発色濃度が高く、退色速度が速く、良好なフォトクロミック性の耐久性を有するという観点から、下記式(2)で示されるクロメン化合物が好適である。



以下に、上記式(2)で示されるクロメン化合物の置換基について説明する。

10 <X、Y、R¹、R² および a >

X、Y、R¹、R² および a は、式(1)におけるものと同義であり、前記に説明した通りである。

<R³ および R⁴ >

R³ および R⁴ は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でこの複素環基が結合しているベンゼン環(炭素原子)に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラ
15 ルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アルキルチオ基、シクロアルキル
チオ基、アリールチオ基またはシロキサン結合を有する基である。

前記アルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましい。好適なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、

n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基を挙げることができる。

- 前記ハロアルキル基としては、フッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子で置換された炭素数1～6のアルキル基が好ましい。好適なハロアルキル基の例としては、
- 5 は、トリフルオロメチル基、テトラフルオロエチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、ブromoメチル基を挙げることができる。

前記シクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましい。好適なシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。

- 10 前記アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。好適なアルコキシ基の例としては、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-ブトキシ基を挙げることができる。

- 前記アミノ基は、アミノ基($-NH_2$)に限定されるものではなく、1つまたは
- 15 は2つの水素原子が置換されていてもよい。かかるアミノ基が有する置換基としては、例えば炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～7のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数4～14のヘテロアリール基が挙げられる。好適なアミノ基の例としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、
- 20 ジエチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基を挙げることができる。

- 前記環員窒素原子を含み且つその窒素原子でこの複素環基が結合しているベンゼン環に結合する複素環基としては、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基の如き脂肪族複素環基およびインドリニル基の如き芳香族複素環基を好ましいものとして挙げることができる。さらに、該複素環基は、置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、
- 25 アルキル基が挙げられる。置換基を有する好適な複素環基としては、例えば2, 6-ジメチルモルホリノ基、2, 6-ジメチルピペリジノ基および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ基が挙げられる。

前記アルキルカルボニル基としては、炭素数 2～7 のアルキルカルボニル基が好ましい。好適なアルキルカルボニル基の例としては、アセチル基、エチルカルボニル基が挙げられる。

前記アルコキシカルボニル基としては、炭素数 2～7 のアルコキシカルボニル基が好ましい。好適なアルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が挙げられる。

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

前記アラルキル基としては、例えば炭素数 7～11 のアラルキル基が好ましい。好適なアラルキル基の例としては、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、ナフチルメチル基を挙げることができる。

前記アラルコキシ基としては、炭素数 7～11 のアラルコキシ基が好ましい。好適なアラルコキシ基の例としては、ベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基を挙げることができる。

前記アリールオキシ基としては、炭素数 6～12 のアリールオキシ基が好ましい。好適なアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基を挙げることができる。

前記アリール基としては、例えば炭素数 6～14 のアリール基が好ましい。好適なアリール基の具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基を挙げることができる。

これらのアラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基およびアリール基は、ベンゼンもしくはナフタレン環の 1～7 個の水素原子、特に好ましくは 1～4 個の水素原子が、前記のヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

前記アルキルチオ基としては、炭素数 1～6 のアルキルチオ基が好ましい。好適なアルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピル

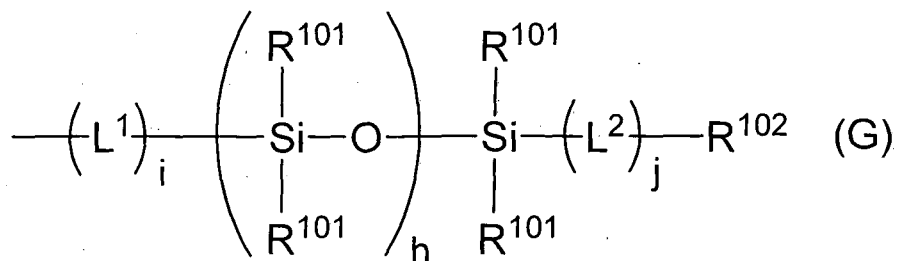
チオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基を挙げることができる。

- 前記シクロアルキルチオ基としては、炭素数3～8のシクロアルキルチオ基が好ましい。好適なシクロアルキルチオ基の例としては、シクロプロピルチオ基、
- 5 シクロブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基を挙げることができる。

前記アリールチオ基としては、炭素数6～10のアリールチオ基が好ましい。好適なアリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基を挙げることができる。

- 10 前記アリールチオ基および前記ヘテロアリールチオ基は、その基の1～9個の水素原子、特に好ましくは1～4個の水素原子が、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～8のシクロアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

- 前記シロキサン結合を有する基は、その基がSi-O結合を有する基であれば
- 15 よく、下記式(G)で示される基であることが好ましい。



(式中、

- R^{101} は、それぞれ独立に、アルキル基またはアリール基であり、
- 20 R^{102} は、水素原子、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキル基、ハロアルキル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基またはビニル基であり、
- L^1 および L^2 は、それぞれ独立に、2価の基であり、
- h は2～100の整数であり、

i は 1 ～ 10 の整数であり、

j は 1 ～ 10 の整数である。)

前記式 (G) において、アルキル基、アリール基、ヒドロキシカルボニル基、ハロアルキル基としては、既に説明した基と同様の基が挙げられる。

- 5 前記式 (G) において、 L^1 および L^2 は、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、フェニレン基、(—O—)、酸素原子 (—O—)、硫黄原子 (—S—)、カルボニル基 (—C(=O)—) から選ばれる 2 価の基である。

h は 2 ～ 100 の整数であり、前記式 (G) におけるシロキサンユニットの数である。

- 10 i および j は 1 ～ 10 の整数であり、それぞれ 2 価の基 L^1 および L^2 の数である。i または j が 2 以上の整数である場合、複数の L^1 または L^2 は互いに同一であっても異なってもよい。

b は 0 ～ 2 の整数であり、 R^3 の基の数である。b が 2 である場合、2 つの R^3 は、互いに同一であっても異なってもよい。また、c は 0 ～ 4 の整数であり、

- 15 R^4 の基の数である。c が 2 ～ 4 の整数である場合、複数の R^4 は、互いに同一であっても異なってもよい。

上記の基の中でも、 R^3 としては、速い退色速度が得られるという点で立体的に小さい置換基であることが好ましい。そのため、特に好適な R^3 は、水素原子 (b が 0 である場合) である。

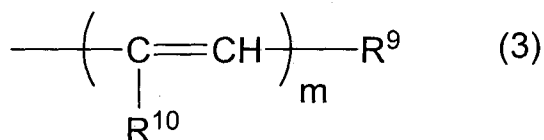
- 20 一方、 R^4 としては、速い退色速度が得られるという点で水素原子 (c が 0 である場合)、ハロアルキル基またはシアノ基が好ましい。好適な R^4 としては、具体的には、水素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基が特に好ましい。また、より速い退色速度を得るためには、基 R^4 は 1 1 位の炭素原子に結合していることが好ましい。

- 25 なお、複数の R^3 、 R^4 が存在する場合でも、 R^3 、 R^4 の好ましい基は、上記の説明で示した基と同じである。

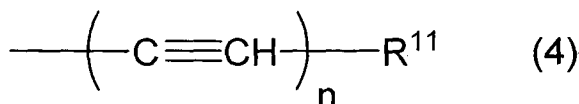
< R^5 および R^6 >

R^5 および R^6 は、互いに独立しており、それぞれ、下記式 (3) で示される

基、下記式（４）で示される基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルキル基である。



5



前記式（３）中の R^9 は、アリール基またはヘテロアリール基である。ここで、アリール基としては、 R^3 および R^4 について既に説明した基と同じ基が挙げられる。

前記ヘテロアリール基は、特に制限されないが、酸素原子、窒素原子または硫黄原子を１～２個含む５～７員環の芳香族環、またはそれらのベンゼン環との縮合環よりなるヘテロアリール基が好適である。なお、該ヘテロアリール基は、基本骨格のベンゼン環には炭素原子で結合するものとする。好適なヘテロアリール基を例示すると、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を挙げることができる。

また、ヘテロアリール基は、その基の１～７個の水素原子、特に好ましくは１～４個の水素原子が、前記のヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、窒素原子を含み該窒素原子でヘテロアリール基に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

また、 R^{10} は、水素原子、アルキル基またはハロゲン原子である。好ましいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。またハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素

原子を挙げることができる。

m は1～3の整数である。原料入手の観点から m は1であるのが好適である。

前記式(3)で示される基のうち好適な基の例としては、フェニル－エテニル基、(4－(N, N－ジメチルアミノ)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－メトキシフェニル)－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－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－エテニル基および2－(N－メチル)インドリル－エテニル基を挙げることができる。

前記式(4)において、 R^{1-1} は、アリール基またはヘテロアリール基である。これらの基は R^9 と同様に理解される。また、 n は1～3の整数である。原料入手の容易さの観点から n は1であるのが好適である。

前記式(4)で示される基のうち好適な基の例示としては、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－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－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－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－エチニル基および2－(N－メチル)インドリル－エチニル基を挙げることができる。

R^5 および R^6 のアリール基またはアルキル基としては、 R^3 および R^4 について既に説明した基と同じ基が挙げられる。

また、 R^5 および R^6 のヘテロアリール基としては、 R^9 について既に説明した基と同じ基が挙げられる。

また、 R^5 および R^6 は、それらが結合する炭素原子と一緒になって脂肪族炭

化水素環を形成することもできる。脂肪族炭化水素環としては、好適な具体例として、アダマンタン環、ビシクロノナン環、ノルボルナン環およびフルオレン環を挙げることができる。

上記式(2)のクロメン化合物が特に優れたフォトクロミック特性(ダブルピーク性および退色速度)を発揮するためには、上記 R^5 および R^6 の少なくとも一方、好ましくは両方が、アリール基またはヘテロアリール基であることが好ましい。さらに、 R^5 および R^6 の少なくとも一方、好ましくは両方の基が、下記(i)～(iii)に示される何れかの基であることが特に好ましい。

(i) アルキル基もしくはアルコキシ基を置換基として有するアリール基またはヘテロアリール基、

(ii) アミノ基を置換基として有するアリール基またはヘテロアリール基、

(iii) 窒素原子を環員ヘテロ原子として有し且つその窒素原子でアリール基またはヘテロアリール基と結合する複素環基を置換基として有するアリール基またはヘテロアリール基、

(iv) シロキサン結合を有する基を置換基として有するアリール基またはヘテロアリール基

上記(i)～(iv)におけるアリール基またはヘテロアリール基に置換する置換基の位置およびその総数は特に限定されるものではないが、優れたフォトクロミック特性を発揮するためには、アリール基がフェニル基であるときには、置換位置は3位または4位であり、その際の置換基の数は1であることが好ましい。特に、フェニル基の3位または4位に、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でそれが結合しているベンゼン環に結合する複素環基、アリール基が置換している基であることが好ましい。

このような好適なアリール基を例示すると、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-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

エニル基、4- (2, 6-ジメチルピペリジノ) フェニル基を挙げることができる。

- また、前記 (i) ~ (iv) におけるヘテロアリアル基に置換する置換基の位置およびその総数は特に限定されないが、その数は1であることが好ましい。ヘテロアリアル基として好適な具体例としては、4-メトキシチエニル基、4- (N, N-ジメチルアミノ) チエニル基、4-メチルフリル基、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および6- (N, N-ジメチルアミノ) ベンゾフラニル基を挙げることができる。

10 <R⁷ およびR⁸>

- R⁷ およびR⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリアルオキシ基またはアリアル基である。

上記基において、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリアルオキシ基およびアリアル基としては、上記R³ およびR⁴ で説明した基と同様の基が挙げられる。

- また、上記アルコキシアルキル基は、炭素数2~7であるアルコキシアルキル基が好ましい。好ましい基として、例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシn-プロピル基、メトキシn-ブチル基、エトキシエチル基およびn-プロポキシプロピル基が挙げられる。

- また、R⁷ およびR⁸ は、それらが結合する1, 3位の炭素原子と共に、環員炭素数が3~20である脂肪族環、前記脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環、環員原子数が3~20である複素環または前記複素環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環

を形成していてもよい。

上記脂肪族環としては、例えば、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロヘプタン環、ノルボルナン環、ビスクロノナン環、アダマンタン環が挙げられる。

- 5 また、前記脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環としては、例えばフェナントレン環が挙げられる。

上記複素環としては、例えばチオフェン環、フラン環、ピリジン環が挙げられる。

- 10 また、前記複素環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環としては、例えば、フェニルフラン環、ビフェニルチオフェン環が挙げられる。

＜特に好適な R^7 および R^8 ＞

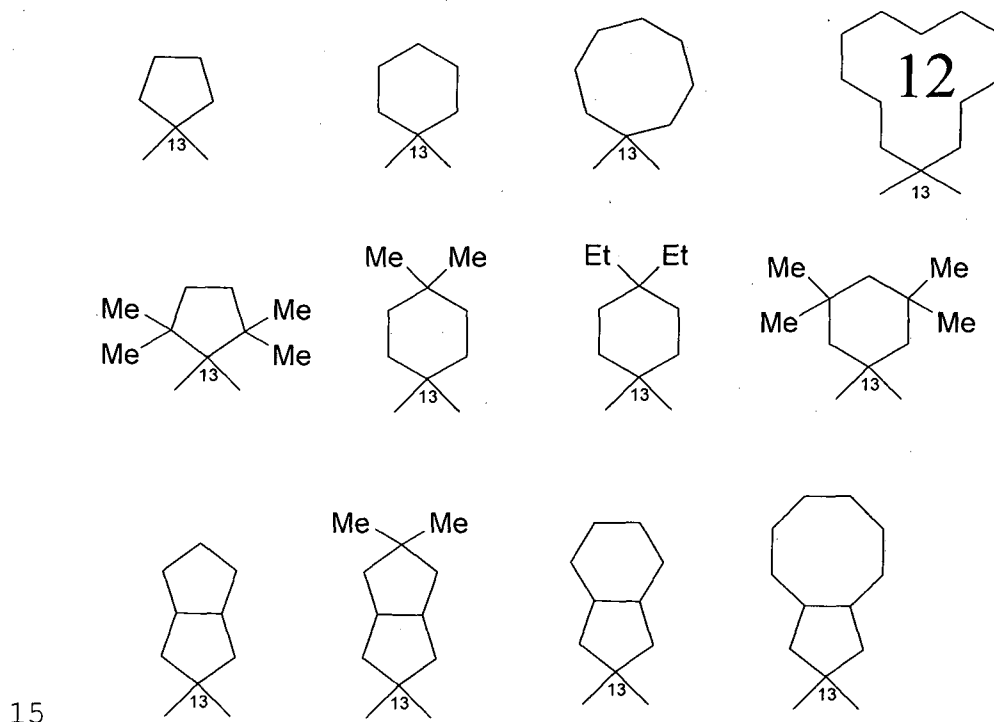
- 本発明において、 R^7 および R^8 の好適な置換基としては、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、 R^7 および R^8 が結合する13位の炭素原子と共に環を形成している場合が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基が挙げられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基が挙げられる。上記好適な置換基の中でも、高いダブルピーク性を維持したまま、サーモクロミズムによる初期着色をより小さく、退色速度をより速くするためには、 R^7 および R^8 は、それらが結合する13位の炭素原子と共に環を形成していることが好ましい。中でも、退色速度が特に速くなるという観点から、前記脂肪族環または前記脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環を形成していることがさらに好ましく、とりわけ特にサーモクロミズムによる初期着色を低減する観点から、前記脂肪族環を形成していることが特に好ましい。
- 15
20

- R^7 および R^8 が形成する脂肪族環として特に好適なものは、無置換の脂肪族炭化水素環またはアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アラルキル基、アリール基およびハロゲン原子よりなる群から選ばれた少なくとも1種の置換基を有している脂肪族炭化水素環である。アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アラルキル基、アリール基およびハロゲン原子としては、 R^3 および R^4 について説明した
- 25

基と同様の基が挙げられる。

- より好適な基としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロヘプタン環等の単環、ノルボルナン環、ビスクロ [3, 2, 1] オクタン環、ビスクロ [4, 2, 0] オクタン環、ビスクロ [3, 3, 0] オクタン環、ビスクロ [3, 3, 1] ノナン環、ビスクロ [4, 3, 0] ノナン環、ビスクロ [6, 3, 0] ウンデカン環等のビスクロ環およびアダマンタン環等のトリシクロ環、ならびにこれらの環がメチル基等の炭素数4以下の低級アルキル基の少なくとも1個で置換されたものを挙げるることができる。これらの中でも、高いダブルピーク性および速い退色速度を保ちながらサーモクロミズムによる初期着色を小さくする観点から、単環またはビスクロ環が特に優れた効果を発揮する。

本発明において、 R^7 および R^8 が結合して形成する単環として最も好適なもの代表例は、例えば下記式で示される。下記式中、13を付された炭素原子が13位の炭素原子である。



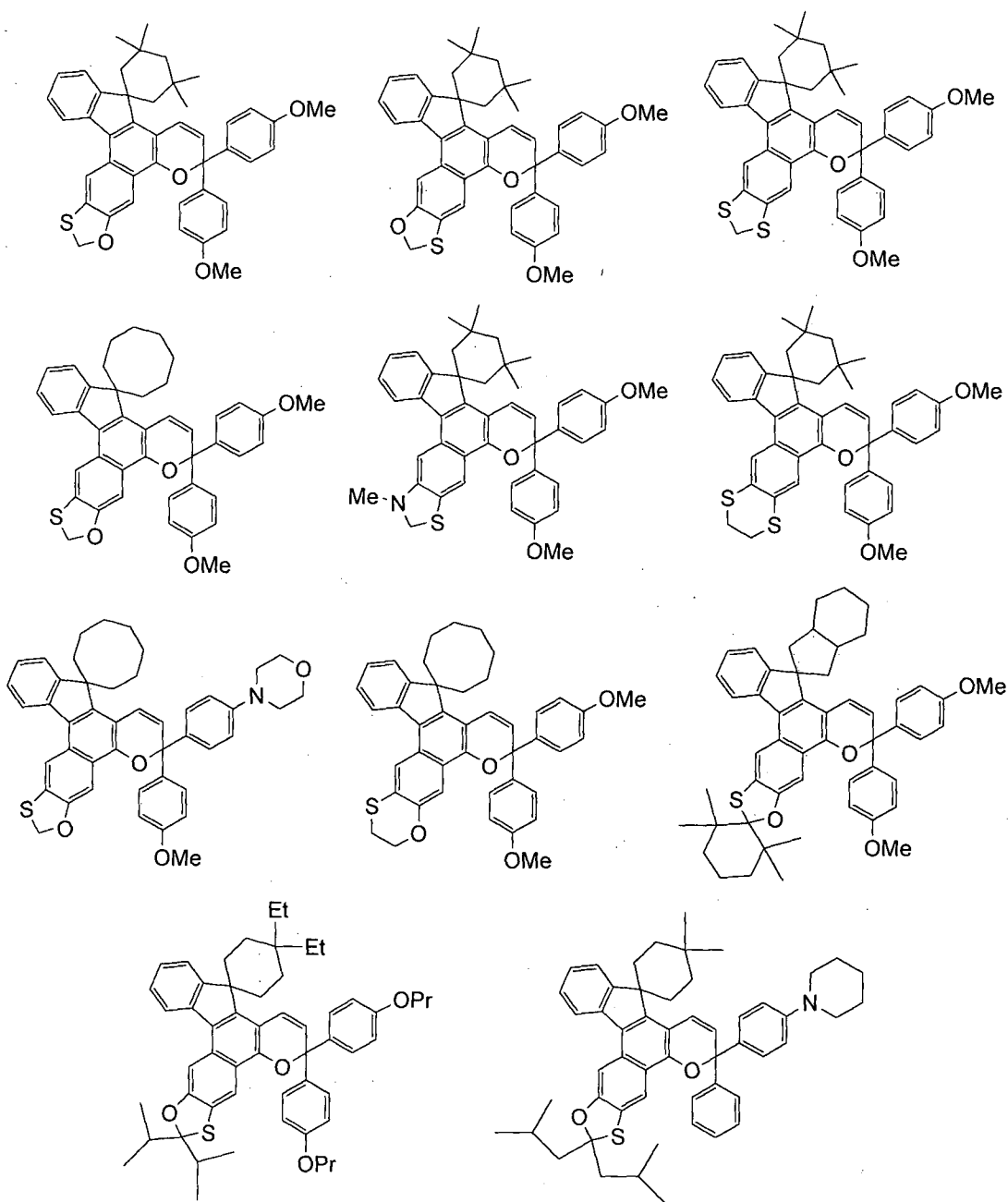
上記単環の中でも、特にシクロオクタン環、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキサン環、4, 4-ジエチルシクロヘキサン環、4, 4-ジメチルシクロ

ヘキサン環、ビスクロ[4, 3, 0]ノナン環が最も好適である。

<特に好適なクロメン化合物>

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

5



なお、上記式を含めて、本明細書の化学式において、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基を指す。

(クロメン化合物の同定)

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、淡緑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
5 できる。

(イ) プロトン核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR) を測定することにより、 δ : 5.0～9.0 ppm付近にアロマティックなプロトンおよびアルケンのプロトンに基づくピーク、 δ : 0.5～4.9 ppm付近にアルキル基およ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
10 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。なお、前記式(1)において、XおよびYを含んでなるヘテロ環が5員環(すなわち、 $a=1$)であり、かつ、 R^1 および/または R^2 が水素原子の場合、該水素原子のピークは通常よりも低磁場シフトし、 δ : 5.0～6.0 ppm付近にピークが現れる。

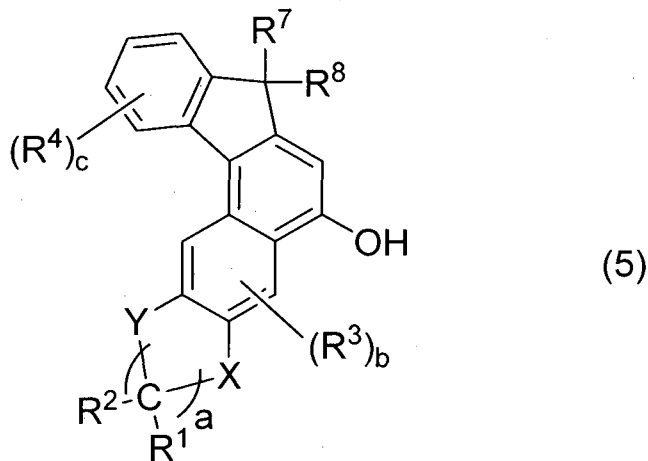
15 (ロ) 元素分析によって相当する生成物の組成を決定することができる。

(ハ) ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル (^{13}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付近にアルケンおよびアルキンの炭素に基づくピーク、 δ : 20～80 ppm付近にアルキル基およびアルキレン基の炭素に基づくピークが
20 現われる。

<クロメン化合物の製造>

本発明の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よい。前記式(2)で示されるクロメン化合物は例えば次のような方法で好適に製造することができる。

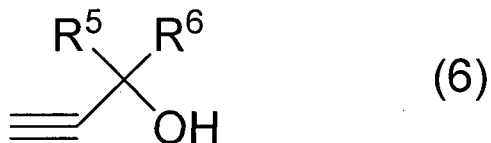
25 すなわち、下記式(5)



(式中、

X、Y、R¹、R²、R³、R⁴、R⁷、R⁸、a、bおよびcは、前記式(2)におけるものと同義である)で示されるナフトール化合物と、下記式(6)

5



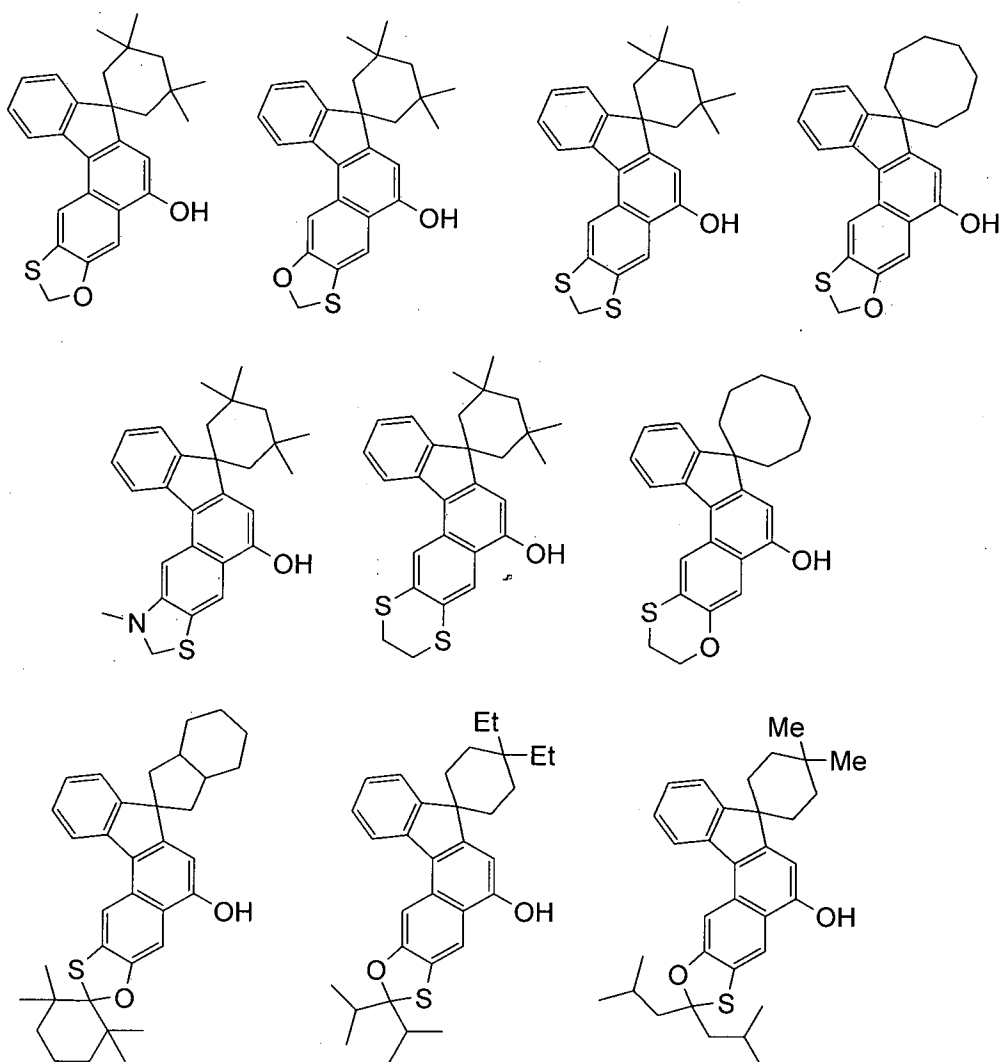
(式中、

R⁵およびR⁶は、前記式(2)におけるものと同義である)で示されるプロパ
 10 ルギルアルコール化合物を、酸触媒存在下で反応させる方法により好適に製造
 することができる。ナフトール化合物とプロパルギルアルコール化合物との反応比
 率は、広い範囲から採用されるが、好ましくは1:10~10:1(モル比)の
 範囲から選択される。また、酸触媒としては例えば硫酸、ベンゼンスルホン酸、
 p-トルエンスルホン酸、酸性アルミナが用いられ、ナフトール化合物とプロパ
 15 ルギルアルコール化合物との総和100重量部当たり0.1~10重量部の範囲で
 用いられる。反応温度は、0乃至200℃が好ましい。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、トルエンが好ましく使用される。かかる反応により得
 られた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、生成物の精製を行なうことができる。

前記式(5)で表わされるナフトール化合物は本発明により新規化合物として提供される。式(5)において、X、Y、R¹、R²、R³、R⁴、R⁷、R⁸、a、bおよびcの定義は、前記式(2)におけると同じである。従って、これらの基
5 や部分についての説明は式(2)についての前記説明がそのまま適用されると理解されるべきである。

本発明において、式(5)で表わされる好適なナフトール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。



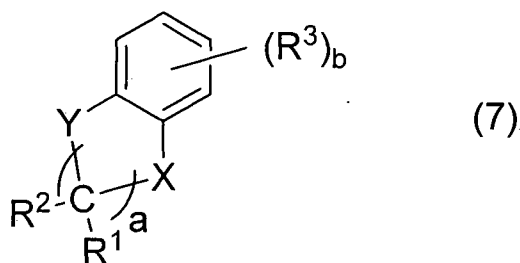
一般的なナフトール化合物は、例えば、Journal of Organi

c Chemistry 69 (10) 3282-3293; 2004, Synthetic Communications 23 (16) 2241-2249 (1993)、WO01/60881等の論文に記載に反応方法に基づいて合成することができる。

5 (ナフトール化合物の合成方法)

前記式(5)で示されるナフトール化合物の合成法は、特に限定されないが、例えば、以下のようにして合成することができる。

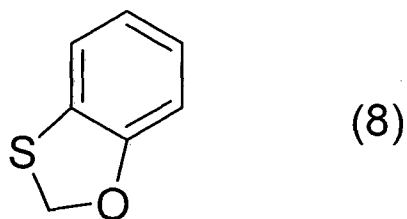
まず、下記式(7)



10

で示されるベンゼン化合物は、市販品として購入するか、あるいは、下記文献にしたがって合成することができる。なお、前記式(7)において、X、Y、R¹、R²、R³、aおよびbは、前記式(2)におけるものと同義である。

例えば、下記式(8)

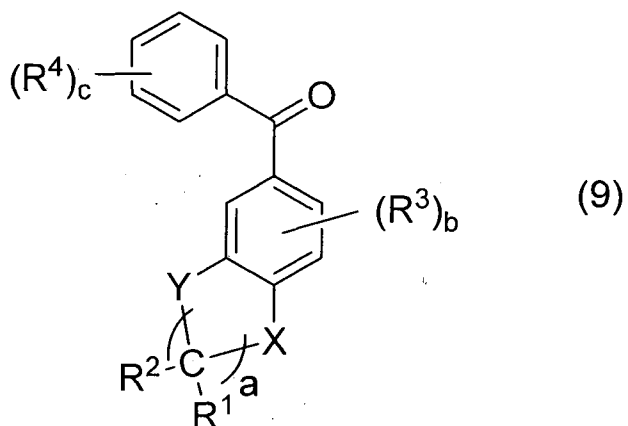


15

で示されるベンゼン化合物は、Tetrahedron 59 (24). 4383-4388 (2003)等の論文に記載の反応方法に基づいて合成することができる。

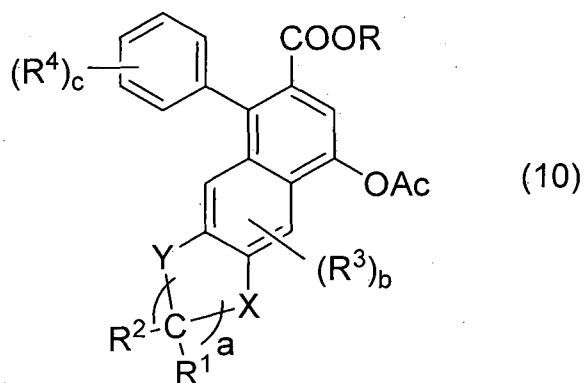
20

次に、原料となる化合物(7)を酸クロリドと反応することで、下記式(9)

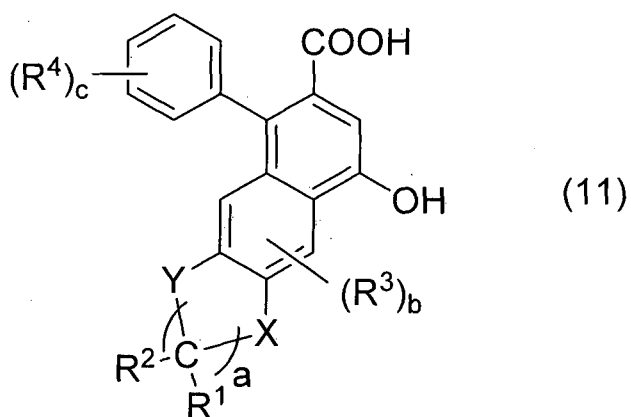


で示される化合物を得る。なお、前記式 (9) において、 R^4 および c は、前記式 (2) におけるものと同義である。

- 5 さらに、前記化合物 (9) を S t o b b e 反応、環化反応を行うことで、下記式 (10)

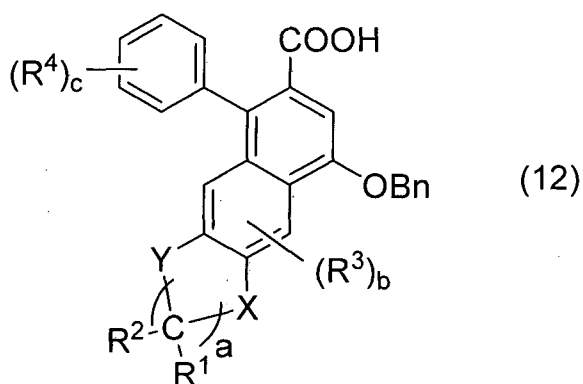


- 10 の化合物を得る。なお、式 (10) の化合物において、 R は s t o b b e 反応で
使用したジエステル化合物由来の基である。次いで該化合物 (10) を、アルカリ
または、酸を用いて加水分解することで、下記式 (11)



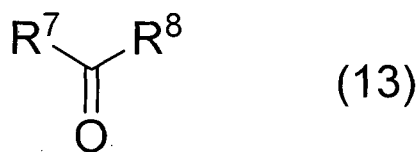
のカルボン酸を得る。その後、式（１１）で示されるカルボン酸を炭酸カリウム等の塩基と塩化ベンジルを用いることでベンジル化を行い、次いで、アルカリまたは、酸を用いることで加水分解を行い、下記式（１２）

5



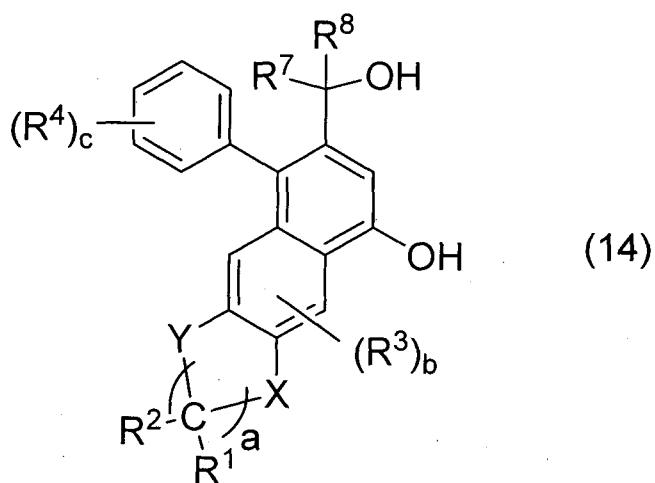
で示される、水酸基がベンジル（Bn）保護されたカルボン酸を得る。次いで、前記式（１２）で示されるベンジル保護されたカルボン酸を、Curtius転位、Hofmann転位、Lossen転位等の方法によりカルボン酸をアミン
 10 に変換し、これからジアゾニウム塩を調製する。このジアゾニウム塩を、Sandmeyer反応等によりブロマイドに変換し、得られたブロマイドをマグネシウムやリチウム等と反応させ有機金属試薬を調製する。この有機金属試薬を、下記式（１３）

15



(式中、

R^7 および R^8 は、前記式(2)におけるものと同義である)で示されるケトンと、 $-10 \sim 70^\circ\text{C}$ 、10分～4時間、有機溶媒中で反応させ、下記式(14)



で示される化合物を得る。該化合物(14)を中性～酸性条件下で、 $10 \sim 120^\circ\text{C}$ 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、目的とする前記式(5)のナフトール化合物を合成することができる。かかる反応において、前記有機金属試薬と前記式(13)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、好ましくは $1 : 10 \sim 10 : 1$ (モル比)の範囲から選択される。反応温度は、 $-10 \sim 70^\circ\text{C}$ 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、トルエンが好ましく使用される。また、アルコール体の中性～酸性条件下でのスピロ化は、酸触媒、例えば酢酸、塩酸、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酸性アルミナを用いて行うことが好ましい。このような酸触媒は、アルコール体100重量部当り0.1～10重量部の範囲で用いるのが好適である。スピロ化に際しては、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等の溶媒が

使用される。

(プロパルギルアルコール化合物)

また、前記式(6)で示されるプロパルギルアルコール化合物は、種々の方法で合成することができる。例えば、ケトン化合物とリチウムアセチリド等の金属
5 アセチレン化合物と反応させることにより、容易に合成できる。

本発明のクロメン化合物は、前記ナフトール化合物とプロパルギルアルコール化合物とを反応させることにより得られる。得られたクロメン化合物は、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の汎用の有機溶媒によく溶ける。この
10 ような溶媒に前記式(1)で示されるクロメン化合物を溶かしたとき、溶液はほぼ無色透明であり、太陽光あるいは紫外線を照射すると速やかに発色し、光を遮断すると可逆的に速やかに元の無色にもどる良好なフォトクロミック作用を呈する。

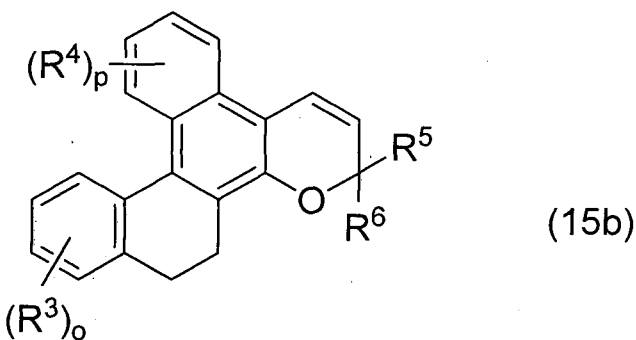
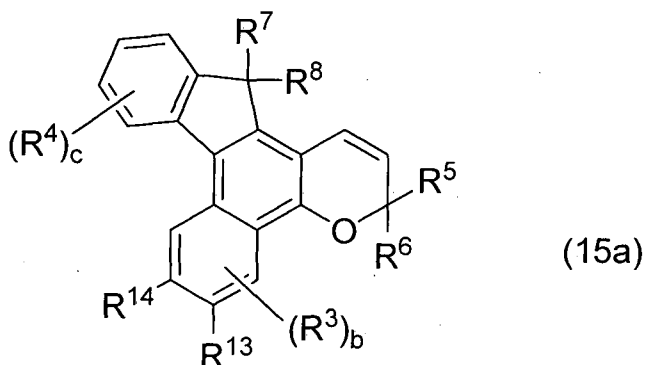
(他のフォトクロミック化合物との組み合わせ)

本発明のクロメン化合物は、単独で中間色を示すが、フォトクロミックレンズ
15 として要求される様々な色調を得るために他のフォトクロミック化合物と組み合わせ用いることもできる。本発明のクロメン化合物は、優れた効果を発揮する。そのため、色調調整を行う際、他のフォトクロミック化合物と混合しても、得られるフォトクロミック組成物は、優れた効果を発揮する。そのため、組み合わせるフォトクロミック化合物は、公知の化合物を何ら制限なく用いることができる。
20 例えば、フルギド、フルギミド、スピロオキサジン、クロメン等が挙げられる。中でも、発退色時の色調を均一に保つことができ、フォトクロミック性の劣化に伴う発色時の色ずれを抑制でき、さらに、初期着色を小さくできるという点からクロメン化合物が特に好ましい。

すなわち、本発明のクロメン化合物を含有し、さらに前記のクロメン化合物の
25 ように発色感度、退色速度が良好で、且つ、初期着色の小さい他のクロメン化合物を組み合わせることにより、発退色時の色調が均一で、且つ、高い透明性を与えるフォトクロミック組成物を得ることができる。

これらの好適な他のクロメン化合物は具体的には、下記(15a)および(1

5 b) のクロメン化合物をあげることができる。



5

前記式 (15a) において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は式 (2) で示したものと同義である。

R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でこの複素環基が結合しているベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、またはアリールチオ基である。

15 なお、 R^{13} および R^{14} のアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でこの複素環基が結合しているベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハ

ロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基、およびアリー
ル基は、 R^1 および R^2 で説明した基と同様の基が挙げられる。

R^{13} および R^{14} の前記アルキルチオ基としては、炭素数1～6のアルキルチオ
基が好ましい。好適なアルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ
5 基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*sec*-ブ
チルチオ基、*t*-ブチルチオ基を挙げることができる。

前記シクロアルキルチオ基としては、炭素数3～8のシクロアルキルチオ基が
好ましい。好適なシクロアルキルチオ基の例としては、シクロプロピルチオ基、
シクロブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基を挙げるこ
10 とができる。

前記アリールチオ基としては、炭素数6～10のアリールチオ基が好ましい。
好適なアリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-
ナフチルチオ基を挙げることができる。

前記アリールチオ基および前記ヘテロアリールチオ基は、その基の1～9個の
15 水素原子、特に好ましくは1～4個の水素原子が、炭素数1～6のアルキル基、
炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～8のシクロアルキル基またはハロゲン
原子で置換されていてもよい。

中でも、 R^{13} は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、
シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素
20 原子でこの複素環基が結合しているベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、
ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アル
コキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリー
ルオキシ基またはアリール基が好ましい。また、 R^{14} は、水素原子が好ましい。こ
れら化合物の具体例としては、例えば国際公開第WO2001/60811号パ
25 ンフレットに記載の化合物が挙げられる。

前記式(15b)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は式(2)で示したもの
と同義であり、*o*および*p*は、それぞれ独立に0から4の整数である。具体例と
しては、例えば、国際公開第WO2009/136668号パンフレットに記載

の化合物が挙げられる。

前記式 (15 a)、(15 b) で示されるクロメン化合物の中でも、高い透明性を与えるために、組み合わせる他のクロメン化合物としては、サーモクロミズムによる透過率が75%以上であり、紫外線吸収曲線の吸収端が380~430 nm
5 mであるものが好ましい。さらに、サーモクロミズムによる透過率が85%以上であり、紫外線吸収曲線の吸収端が380~420 nmであるものが特に好ましく、サーモクロミズムによる透過率が88%以上であり、紫外線吸収曲線の吸収端が380~410 nmであるものが最も好ましい。なお、このサーモクロミズムによる透過率、および紫外線吸収曲線の吸収端は、下記の実施例で記載した方
10 法により測定した値である。

また、本発明のクロメン化合物と他のクロメン化合物とを含むフォトクロミック組成物とする場合、各クロメン化合物の配合割合は、所望とする色調に応じて適宜決定すればよい。また、該フォトクロミック組成物と重合性単量体とを含む
15 フォトクロミック硬化性組成物として使用する場合には、本発明のクロメン化合物、および他のクロメン化合物が重合性単量体100質量部に対し0.001~10質量部とするのが好ましい。具体的に、より好ましくは、コーティングのような薄膜（例えば100 μm程度の薄膜の場合）の場合は、コーティング膜あるいはコーティング膜を与える重合性単量体100質量部に対して、本発明のクロ
メン化合物0.001~5.0質量部、他のクロメン化合物0.001~5.0
20 質量部の範囲で色調を調整するのがよい。あるいは厚い硬化体（例えば1ミリ以上の場合）の場合は、厚い硬化体あるいは厚い硬化体を与える重合性単量体100質量部に対して、本発明のクロメン化合物0.001~0.5質量部、他のクロメン化合物0.001~0.5質量部の範囲で色調を調整するのがよい。

(組み合わせる安定剤)

25 本発明のクロメン化合物は、そのままでも耐久性が高いが、下記に示す紫外線吸収剤や光安定剤、酸化防止剤などと併用することにより、さらに耐久性を高くすることができる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート化合物、トリアジン系化合物、ベンゾ

- エート系化合物等の公知の紫外線吸収剤を使用することができ、特に、シアノアクリレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物が好ましい。上記紫外線安定剤は、
- 5 フォトクロミック硬化性組成物に配合する場合、重合性単量体100質量部に対し、0.001～5質量部の範囲で用いることで効果を発揮する。また、光安定剤としては公知のヒンダードアミンを、酸化防止剤としては公知のヒンダードフェノールを使用することができる。上記の光安定剤、酸化防止剤は、フォトクロミック硬化性組成物に配合する場合、重合性単量体100質量部に対し、0.01～10質量部の範囲で用いることで効果を発揮する。

(クロメン化合物の用途)

- 10 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、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
- 15 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、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も上記高分子マトリックスとして用いることができる。このようなラジカル重合性多官能単
- 20 量体としては、例えば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
- 25 タクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等の多価アクリル酸および多価メタクリル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、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および多価チオメタクリル酸エステル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルーエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-（グリシジルー2-オキシエトキシ）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-（グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ）-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）-2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸エステル化合物およびメタクリル酸エステル化合物；ジビニルベンゼンを挙げることができる。

また、上述したラジカル重合性多官能単量体を、ラジカル重合性単官能単量体と共重合させた共重合体も、前記高分子マトリックスとして使用することができる。このようなラジカル重合性単官能単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸およびチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン等のビニル化合物が挙げられる。

本発明のクロメン化合物を上記高分子固体マトリックス中へ分散させる方法としては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てクロメン化合物を樹脂中に分散させる方法、上記重合性単量体にクロメン化合物を溶解させた後、重合触媒を加え熱または光にて重合させてクロメン化合物を樹脂中に分散させる方法および上記熱可塑性樹脂

およ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クロメン化合物を樹脂中に分散させる方法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
5 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
10 れる方法であれば、その製造方法は特に制限されるものではない。例えば、本発明のフォトクロミック材を均一に分散してなるポリマーフィルムをレンズ中にサンドウィッチする方法が挙げられる。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が挙げられる。また、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
15 ～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が挙げられる。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挙げられる。

更に、本発明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から
20 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レンズを製造することもできる。このとき、レンズ基材には予めアルカリ性溶液による表面処理あるいはプラズマ処理等の表面処理を施してもよく、更に、これら表面処理と併せてまたはこれら表面処理を行わずに、基材とコート膜との密着性を向上させるためにプライマーを施用することもできる。

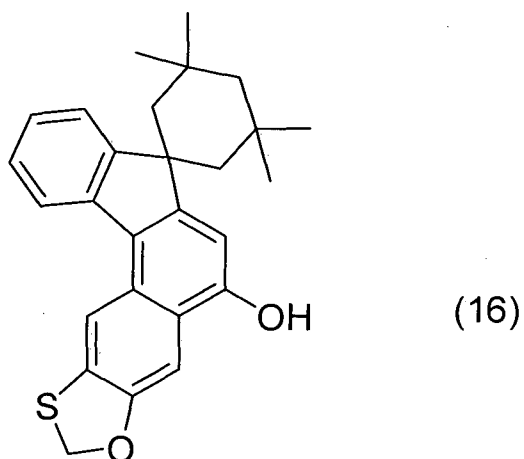
25

実施例

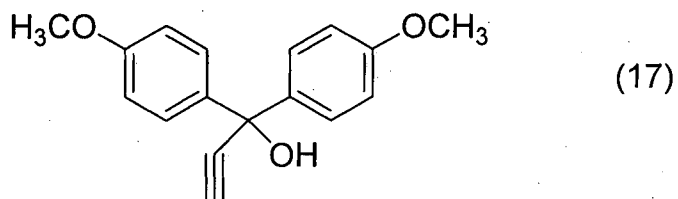
以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1 (クロメン化合物の合成)

下記ナフトール化合物 (16)



5 1. 0 g (2. 4 mmol) と、下記のプロパルギルアルコール化合物 (17)



0. 80 g (3. 0 mmol) とをトルエン 70 ml に溶解し、さらに p-トル
 10 エンスルホン酸を 0. 022 g 加えて加熱還流下、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、
 白色粉末状の生成物 1. 2 g を得た。収率は 75% であった。

この生成物の元素分析値は、C 79. 16%、H 6. 17%、S 4. 90% で
 あり、 $C_{44}H_{42}O_4S$ の計算値である C 79. 25%、H 6. 35%、S 4.
 15 81% に極めてよく一致した。

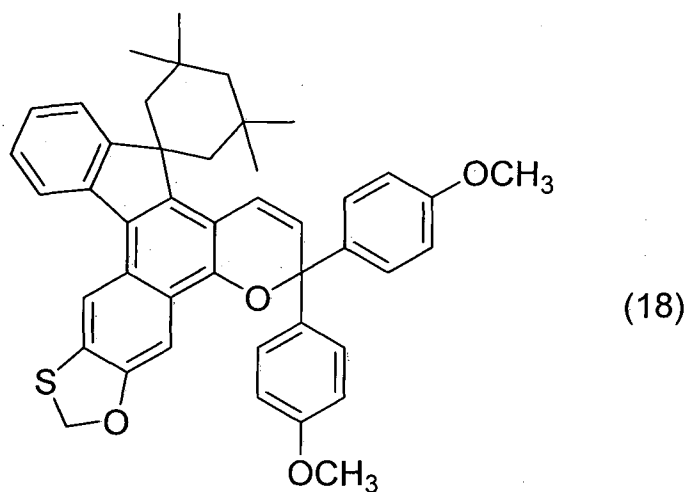
また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、1. 0~3. 0 ppm
 m 付近にテトラメチルシクロヘキサン環のメチル、メチレンプロトンに基づく 1
 8 H のピーク、 δ 2. 3~6. 0 ppm 付近にヘテロ環のメチレンプロトンおよ

びメトキシ基のメチルプロトンに基づく8Hのピーク、 δ 5.6～9.0 ppm 付近にアロマティックなプロトンおよびアルケンのプロトンに基づく16Hのピークを示した。

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

上記の結果から単離生成物は、下記式(18)で示される化合物であることを確認した。

10



実施例2～7 (クロメン化合物の合成)

実施例1と同様にして表1(実施例2～4)、表2(実施例5～7)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および表2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3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および ^1H -NMRスペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

20

表 1

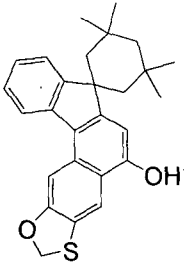
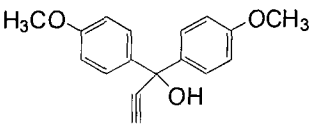
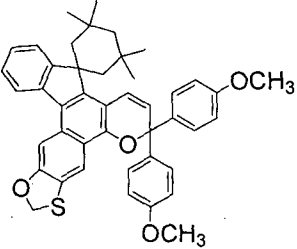
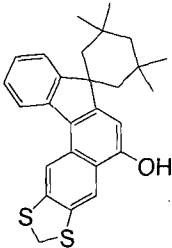
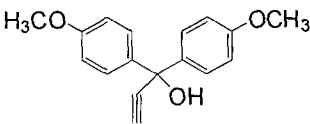
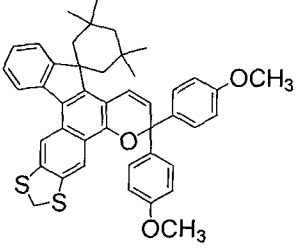
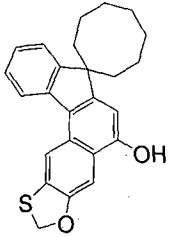
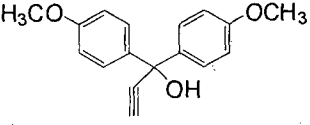
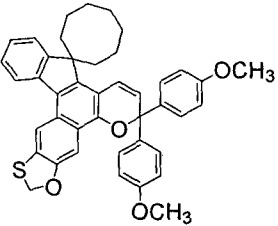
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
2				80
3				78
4				80

表 2

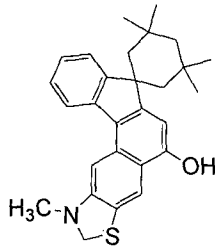
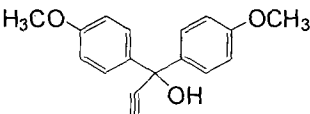
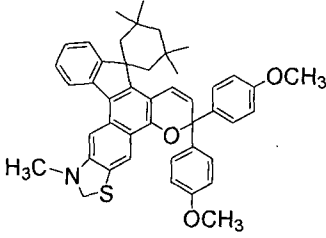
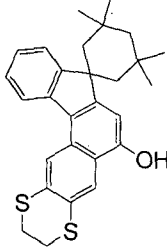
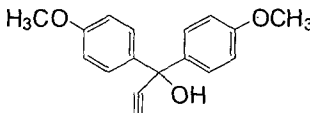
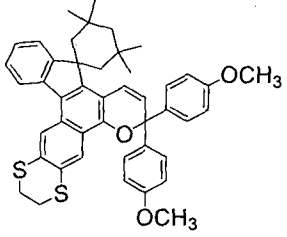
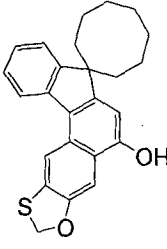
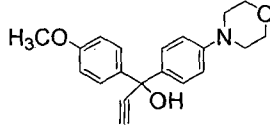
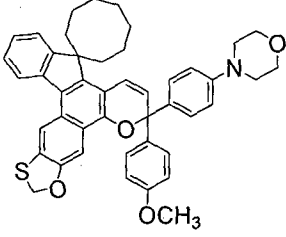
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
5				79
6				78
7				83

表 3

実施例No.	実験値				計算値				¹ H-NMR(ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
2	79.40	6.26		4.77	79.25	6.35		4.81	δ 5.0-9.0 18H
									δ 0.5-4.9 24H
3	77.19	6.48		9.18	77.38	6.20		9.39	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 26H
4	78.80	5.80		4.94	78.97	6.00		5.02	δ 5.0-9.0 18H
									δ 0.5-4.9 20H
5	79.60	6.71	2.17	4.85	79.49	6.67	2.06	4.72	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 29H
6	77.38	6.50		9.37	77.55	6.36		9.20	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 28H
7	77.86	6.30	2.13	4.62	77.89	6.25	2.02	4.62	δ 5.0-9.0 18H
									δ 0.5-4.9 25H

5 実施例 8 ～ 14

(コーティング法により作製したフォトクロミックプラスチックレンズの物性評価)

上記実施例 1 で得られたクロメン化合物 No. 1 を光重合開始剤、および重合性単量体と混合後、レンズ基材表面に塗布し、さらに紫外線を照射して、レンズ
10 基材表面の塗膜を重合した。

フォトクロミック硬化性組成物としては、ラジカル重合性単量体として 2, 2-
ービス (4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル) プロパン/ポリエ
チレングリコールジアクリレート (平均分子量 532) /トリメチロールプロパ
ントリメタクリレート/ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート (ダイセル
15 ユーシービー (株) 製、EB-1830) /グリシジルメタクリレートをそれぞ
れ 50 質量部/10 質量部/10 質量部/10 質量部/10 質量部の配合割合で
配合したものを使用した。このラジカル重合性単量体の混合物 90 質量部に対し
て、実施例 1 で得られたクロメン化合物 No. 1 1 質量部を添加し十分に混合
した後に、光重合開始剤である CGI 1800 {1-ヒドロキシシクロヘキシル
20 フェニルケトンとビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメ

チルーペンチルフォスフィンオキサイドの混合物（重量比 3 : 1）} を 0.3 質量部、安定剤であるビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル）セバケートを 5 質量部、エチレンビス（オキシエチレン）ビス〔3-（5-tert-ブチルー4-ヒドロキシ-m-トリル）プロピオネート〕を 3 質量部、シランカップリング剤であるγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを 7 質量部、およびN-メチルジエタノールアミンを 3 質量部添加して十分に混合し、フォトクロミック硬化性組成物を調製した。

続いて、前記方法で得られたフォトクロミック硬化性組成物約 2 g を MIKASA 製スピンコーター 1H-DX 2 を用いて、レンズ基材（CR 39 : 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。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力 120 mW/cm² のメタルハライドランプを用いて、3 分間照射し、硬化させて、クロメン化合物が分散した高分子膜で被覆された光学物品（フォトクロミックプラスチックレンズ）を作製した（高分子膜の厚さ：40 μm）。

得られたフォトクロミックプラスチックレンズについて、下記フォトクロミック特性を評価した。実施例 1 のクロメン化合物を使用した下記評価の結果を表 4 にまとめた。

[1] 極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$): (株) 大塚電子工業 (株) 製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクター MCPD 3000）により求めた発色後の極大吸収波長であり、発色時の色調の指標とした。

[2] 発色濃度 (A_0): 前記極大吸収波長における、120 秒間光照射した後の吸光度 { ϵ (120)} と光未照射時の吸光度 ϵ (0) との差であり、発色濃度の指標とした。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。

[3] ダブルピーク性 (A_Y/A_B): 黄色 (430 nm ~ 530 nm に最大吸収波長を有する) の発色濃度 (A_Y : $\lambda_{\max}$ の値) と青色発色部分 (550 nm ~ 650 nm に最大吸収波長を有する) の発色濃度 (A_B : $\lambda_{\max}$ の値) との比であり、ダブルピーク性の指標とした。

[4] 退色半減期 [$\tau_{1/2}$ (sec.)]: 120 秒間光照射後、光の照

射を止めたときに、試料の前記極大吸収波長における吸光度が $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ の $1/2$ まで低下するのに要する時間であり、退色速度の指標とした。この時間が短いほど退色速度が速い。

[5] 吸収端 $\{\lambda_0\}$: 前記条件にて得られたフォトクロミックプラスチック
5 クレンズを試料として、これを一昼夜暗所にて保存したのち、室温にて紫外可視
分光光度計 (Shimadzu、UV-2550) にて $300\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$
までの紫外光の透過率 (T%) を測定する。得られた紫外光吸収曲線の透過率
(T%) が 50% となる点を通るように、該紫外光吸収曲線に対して接線を引き、
その接線の透過率 (T%) が 0 となる吸収波長を吸収端 (紫外光スペクトルの吸
10 収端) とし、初期着色の指標とした。例えばメガネレンズのような光学物品にお
いては、この値が低いほど初期着色が低く、光未照射状態の透明性が高い。

[6] サーモクロミズム $\{T_0\}$: 前記条件にて得られたフォトクロミック
プラスチックレンズを試料として、室温にて、紫外可視分光光度計 (Shima
dzu、UV-2550) を用いて、 $300\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ までの透過率 (T%)
15 を測定する。 $430\text{ nm} \sim 650\text{ nm}$ の範囲にある透過率が極小値をとる波長に
おける透過率とし、初期着色の指標とした。この値が大きいほど初期着色が小さ
く、光未照射状態の透明性が高い。

[7] 残存率 $(A_{50}/A_0 \times 100)$: 得られたフォトクロミックプラス
チックレンズをスガ試験器 (株) 製キセノンウェザーメーター X25 により 50
20 時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前
の発色濃度 (A_0) および試験後の発色濃度 (A_{50}) を測定し、その比 (A_{50}/A_0)
を残存率とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の
耐久性が高い。

(耐熱性の評価)

25 フォトクロミックプラスチックレンズの耐熱性は、送風オーブンをを用いて 110°C
の温度条件下、暗所にて 12 時間加熱試験を行い、色ずれを測定することで
評価した。

[8] 色ずれ: 前述したダブルピーク性 (A_Y/A_B) の変化率を、次式

$$\{1 - (\text{加熱試験後の } A_Y / A_B) / (\text{加熱試験前の } A_Y / A_B)\}$$

として定義し、その値を発色色調の色ずれの指標として評価した。ダブルピーク性の変化率が低いほど、加熱による色ずれが小さく、耐熱性が高いといえる。

本発明のクロメン化合物を用いて作製したフォトクロミックプラスチックレンズの耐熱性の評価結果を表4に示した。

また、クロメン化合物として実施例2～7で得られた化合物（それぞれNo. 2～7）を用いた以外は、上記と同様にしてフォトクロミックプラスチックレンズを得、その特性を評価した。その結果をまとめて表4に示す。なお、表4において、化合物No. 1～7は、それぞれ実施例No. 1～7で得られたクロメン化合物に相当する。例えば、実施例1で得られたクロメン化合物は、化合物No. 1と表記されている。

表4

実施例 No.	化合物 No.	$\lambda_{\max}$	発色 濃度	ダブル ピーク性	退色 半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモ クロミズム)	残存率	加熱後の ダブル ピーク性	色ずれ
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100(\%)$	A_Y'/A_B	$1 - (A_Y'/A_B) / (A_Y/A_B)$
8	1	460	0.53	1.51	39	413	89	87	1.18	0.22
		573	0.35		39		90	87		
9	2	472	0.57	1.48	47	400	86	86	1.14	0.23
		579	0.39		47		86	86		
10	3	466	0.60	1.44	48	404	89	84	1.12	0.22
		576	0.42		48		90	84		
11	4	460	0.80	1.51	87	413	86	86	1.19	0.21
		573	0.53		87		87	86		
12	5	481	0.86	1.80	76	414	85	83	1.52	0.16
		582	0.48		76		87	83		
13	6	460	0.51	1.50	45	413	88	86	1.18	0.21
		573	0.34		45		89	86		
14	7	480	0.64	1.13	58	412	85	83	0.91	0.19
		588	0.57		58		85	83		

比較例1～4

(コーティング法により作製したフォトクロミックプラスチックレンズの物性評価)

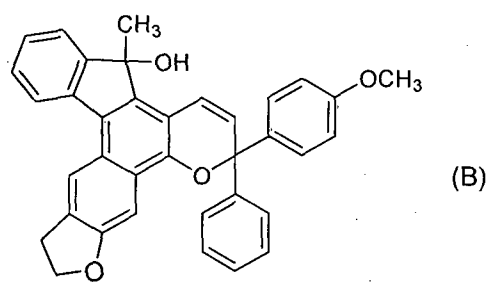
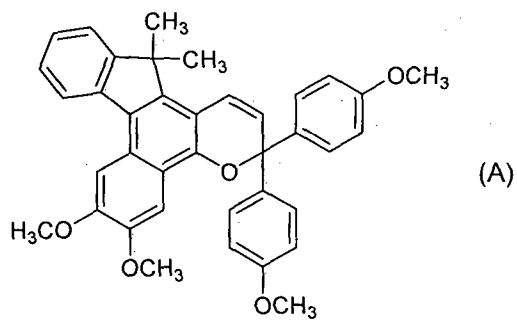
比較のために、下記式(A)、(B)、(C)、(D)で示される化合物を用い実施例8と同様にしてフォトクロミックプラスチックレンズを得、その特性を評価し

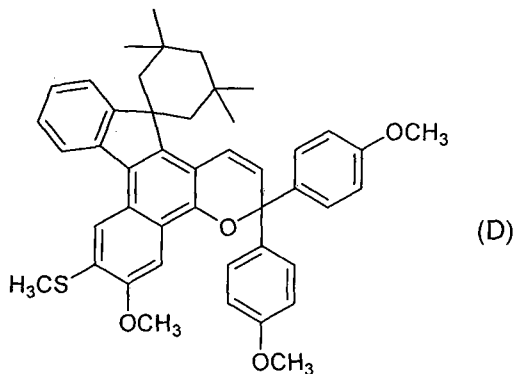
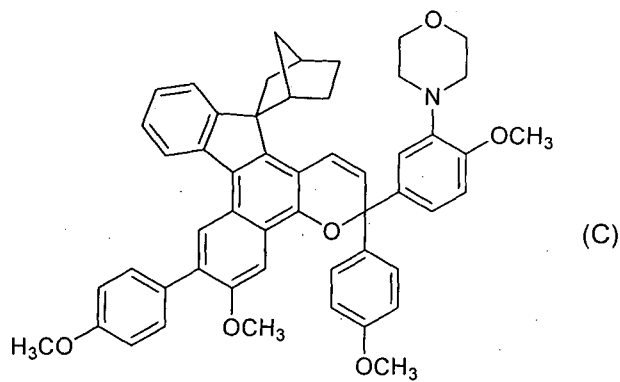
た。その結果を表5に示す。

表5

比較例 No.	化合物 No.	$\lambda_{\max}$	発色 濃度	ダブル ピーク性	退色 半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモ クロミズム)	残存率
		(nm)	A_0	A_V/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100(\%)$
1	(A)	457	0.69	1.56	195	397	67	76
		574	0.45		196		75	77
2	(B)	455	0.30	0.94	83	410	77	35
		576	0.32		83		78	35
3	(C)	458	0.44	1.20	68	422	84	85
		568	0.37		68		86	84
4	(D)	464	0.51	1.50	50	411	89	82
		573	0.34		50		90	82

5





- 5 本発明のクロメン化合物を用いた実施例 8～14 におけるフォトクロミックプラスチックレンズは、比較例 1（前記式（A）で示されるクロメン化合物）、比較例 2（前記式（B）で示されるクロメン化合物）、および比較例 3（前記式（C）で示されるクロメン化合物）のフォトクロミックプラスチックレンズに比べ、高いダブルピーク性を有しつつ、発色濃度、退色速度および耐久性の全てにおいて
- 10 優れた性能を有していることが分かる。

また、初期着色に関しては、比較例 1 および 2 のフォトクロミックプラスチックレンズはサーモクロミズムに由来する初期着色が大きい。また、比較例 3 のフォトクロミックプラスチックレンズは吸収端が 420 nm を超えて可視領域にあるため、初期着色が大きい。これに対し、本発明を用いた実施例では、サーモクロミズムが小さく、吸収端も短波長化しているため、初期着色が小さい。

15

さらに、比較例 4（前記式（D）で示されるクロメン化合物）のフォトクロミックプラスチックレンズに比べ、発色濃度の高さ、および退色速度の速さの点で優れていることが分かる。

実施例 15～21（クロメン化合物の合成）

実施例 1 と同様にして表 6～7 に示したクロメン化合物を合成した。得られた生成物のクロメン化合物について、実施例 1 と同様にして構造解析した結果、表 6～7 に示す構造式で示される化合物であることを確認した。表 8 には、各実施

5 例で得られたクロメン化合物の元素分析値と¹H-NMR スペクトル値を示した。

53

表 6

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール 化合物		
15				79
16				82
17				74
18				76

表 7

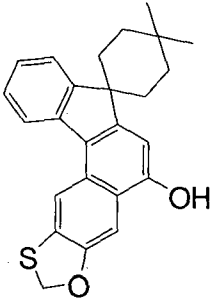
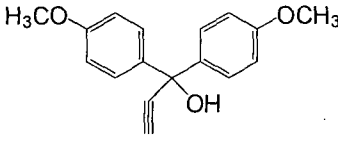
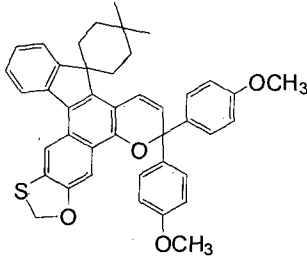
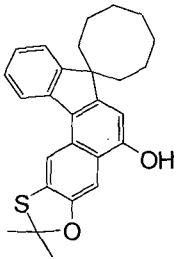
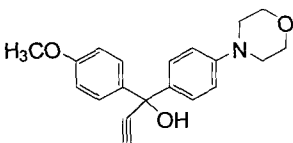
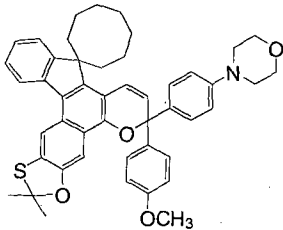
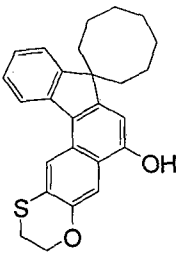
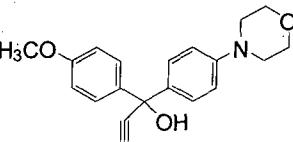
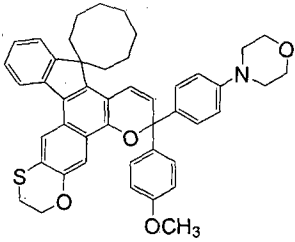
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール 化合物		
19				81
20				80
21				83

表 8

実施例 No.	実験値				計算値				¹ H-NMR(ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
15	79.41	6.24		4.91	79.25	6.35		4.81	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 26H
16	79.24	6.24		4.98	79.11	6.18		4.91	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 24H
17	79.12	6.34		4.76	79.25	6.35		4.81	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 26H
18	79.58	6.73		4.58	79.50	6.67		4.61	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.9 28H
19	79.03	5.97		5.11	78.97	6.00		5.02	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.9 20H
20	78.02	6.63	1.89	4.37	78.19	6.56	1.94	4.44	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.9 29H
21	78.26	6.50	2.03	4.69	78.04	6.41	1.98	4.53	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.9 27H

実施例 22～28

- 5 (コーティング法により作製したフォトクロミックプラスチックレンズの物性評価)

クロメン化合物として実施例 15～21 で得られた化合物を用いた以外は、実施例 8 と同様の方法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造し、その特性を評価した。その結果をまとめて表 9 に示した。表 9 中、化合物 No. 15～

10 21 は、それぞれ実施例 15～21 で得られたクロメン化合物のことである。例えば、実施例 15 で得られたクロメン化合物は、化合物 No. 15 と表記されている。

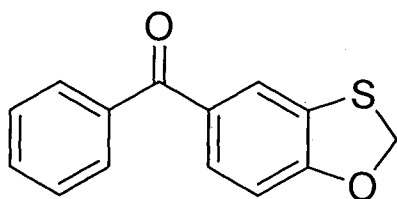
表 9

実施例 No.	化合物 No.	$\lambda_{\max}$	発色 濃度	ダブル ピーク性	退色 半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモ クロミズム)	残存率	加熱後の ダブル ピーク性	色ずれ
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	(A_{50}/A_0) $\times 100(\%)$	A_Y/A_B	$1-(A_Y/A_B)$ $/(A_Y/A_B)$
22	15	459	0.81	1.50	90	413	86	85	1.32	0.12
		572	0.54		91		87	86		
23	16	459	0.80	1.51	92	413	86	86	1.19	0.21
		573	0.53		93		87	86		
24	17	459	0.78	1.47	94	413	86	84	1.15	0.22
		573	0.53		94		87	84		
25	18	460	0.94	1.54	128	414	85	83	1.21	0.21
		573	0.61		126		85	83		
26	19	457	0.89	1.48	80	414	85	86	1.19	0.20
		568	0.60		81		85	86		
27	20	479	0.64	1.14	61	412	85	83	1.02	0.11
		584	0.56		60		85	83		
28	21	480	0.64	1.12	65	414	85	82	0.91	0.19
		582	0.57		65		85	82		

実施例 29 (ナフトール化合物の製造)

- 5 前記式 (8) で示されるベンゼン化合物 38.3 g (277.4 mmol) を、0℃に冷却した塩化アルミニウム 38.8 g (291.2 mmol)、ベンゾイルクロライド 40.9 g (291.2 mmol) のジクロロメタン (400 ml) 溶液中に滴下した。滴下終了後、2時間攪拌した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ法により精製を行い、下記式 (19)

10



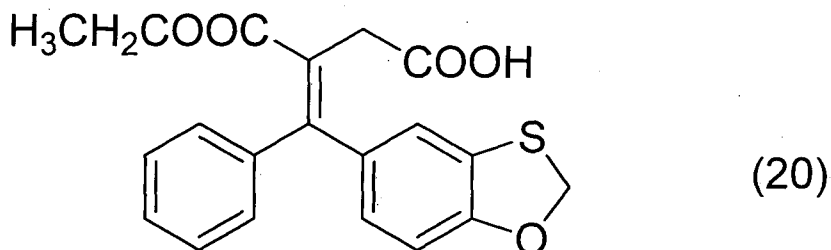
(19)

で示されるベンゾフェノン誘導体を白色固体 41.0 g (169.2 mmol、収率：61%) として得た。

- 前記式 (19)、コハク酸ジエチル 33.9 g (194.6 mmol) をテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、55℃に昇温した。この溶液に、カリウ

15

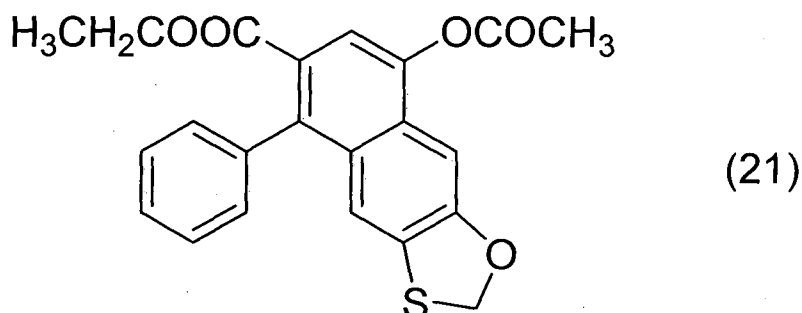
ムーターブトキシド 21.9 g (194.6 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (400 ml) を滴下し、1 時間攪拌した。反応後、トルエン 200 ml を加え、濃塩酸、次いで、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、下記式 (20)



5

で示される化合物を茶色のオイル 39.5 g (106.6 mmol、収率：63%) として得た。

前記式 (20) の化合物、酢酸ナトリウム 8.7 g (106.6 mmol) および無水酢酸 54.4 g (533.0 mmol) をトルエン 150 ml に溶解し、3 時間還流した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、酢酸エチルおよびアセトニトリルで再結晶を行うことで精製を行い、下記式 (21)

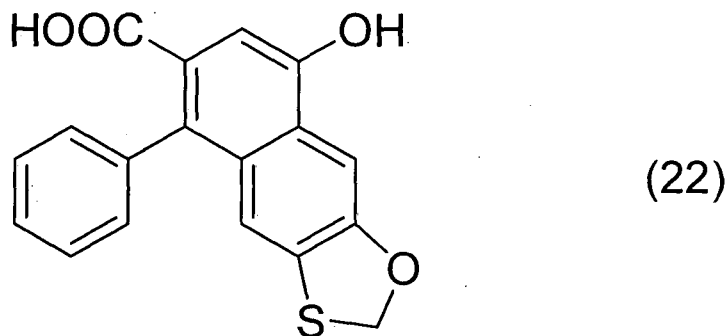


15

で示される化合物をオレンジ色の固体 9.2 g (23.4 mmol、収率：22%) として得た。

前記式 (21) の化合物をメタノール 40 ml に分散した。この溶液に水酸化ナトリウム 5.6 g (140.4 mmol) の水溶液 56 ml を加え、3 時間還流した。反応後、濃塩酸、次いで、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、トルエンでリスラリーを行うことで精製を行い下記式 (22)

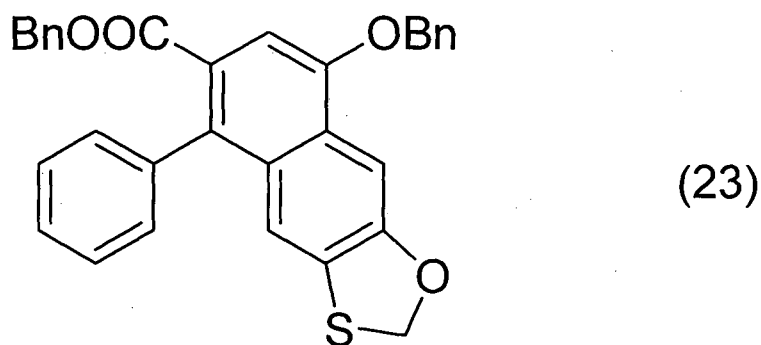
20



で示されるカルボン酸誘導体を黄色固体 7.4 g (22.7 mmol、収率：97%) として得た。

前記式 (22) の化合物および塩化ベンジル 6.2 g (49.3 mmol) を N, N-ジメチルホルムアミド 74 ml に溶解した。この溶液に炭酸カリウム 12.5 g (90.8 mmol) を加え、60℃に昇温し、4時間攪拌した。反応後、トルエン 100 ml を加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去することで、

10 下記式 (23)

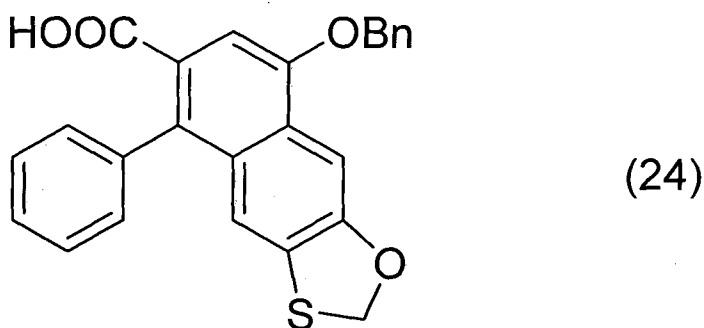


で示される化合物を黄色固体 11.3 g (22.5 mmol、収率：99%) として得た。

15

前記式 (23) の化合物をイソプロピルアルコール 350 ml に分散した。この溶液に水酸化ナトリウム 40.5 g (1012.5 mmol) の水溶液 405 ml を加え、3時間還流した。反応後、トルエン 300 ml およびテトラ

ヒドロフラン 200 ml を加え、濃塩酸、次いで、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、トルエンおよびヘキサンでリソラリーを行うことで精製を行い下記式 (24)



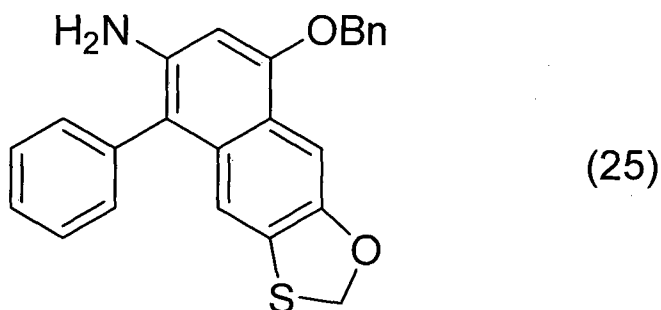
5

で示されるカルボン酸誘導体を黄色固体 9.0 g (21.6 mmol、収率：96%) として得た。

前記式 (24) をトルエン 120 ml に分散した。この溶液にトリエチルアミン 13.1 g (129.6 mmol) とジフェニルホスホリルアジド 7.7 g (28.1 mmol) を加え、室温で4時間攪拌した。この溶液に、エタノール 5.0 g (108.0 mmol) を加えて、70°Cで2時間反応した。この溶液に、エタノール 150 ml を加え、次いで、水酸化カリウム 11.2 g (280.8 mmol) を加えて、6時間還流した。反応後、エタノールを常圧留去し、テトラヒドロフランを加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去することで

10

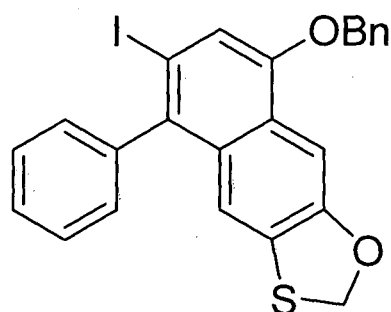
15 下記式 (25)



で示される化合物を黄色固体 7.7 g (19.9 mmol、収率：92%) と

して得た。

前記式(25)をアセトニトリル 150 ml に分散し、6%塩酸水溶液 60.0 g (98.5 mmol) を加え、0℃～5℃に冷却した。この溶液に、33%亜硝酸ナトリウム水溶液 6.2 g (29.9 mmol) を加え、30分攪拌した。この溶液に50%ヨウ化カリウム水溶液 16.5 g (99.5 mmol) を加え、室温で3時間攪拌した。反応後、トルエンを加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ法により精製を行うことで、下記式(26)



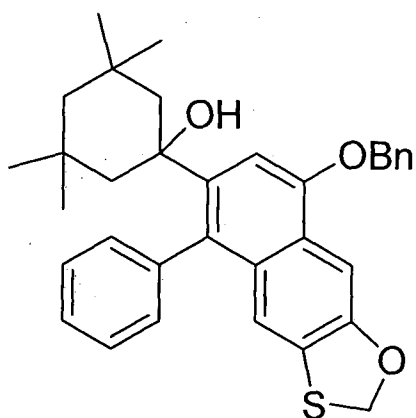
(26)

10

で示される化合物を黄色固体 6.9 g (13.9 mmol、収率：70%) として得た。

前記式(26)の化合物をトルエン 270 ml に分散し、-15℃に冷却した。この溶液に、n-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液) 17.4 ml (27.8 mmol) を滴下し、30分攪拌した。この溶液に、3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキサノン 5.0 g (32.0 mmol) のトルエン溶液 10.0 g を滴下し、-15℃で2時間攪拌した。反応後、トルエンおよびテトラヒドロフランを加え、水で洗浄を行い、溶媒除去後、トルエンでリスラリーを行うことで精製し、下記式(27)

20



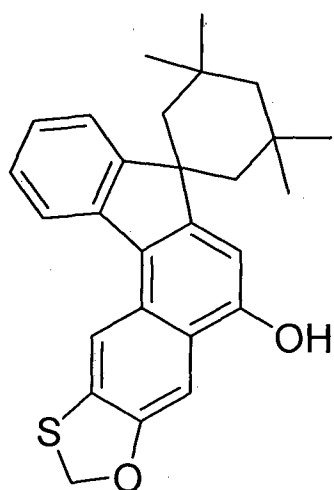
(27)

で示される化合物を黄色固体 7.5 g (9.7 mmol、収率：70%) として得た。

前記式 (27) の化合物および (±)-10-カンファースルホン酸 122.

- 5 9 mg (0.5 mmol) をトルエン 225 ml に溶解し、30分還流した。室温まで放冷後、この溶液を 90℃ に昇温した p-トルエンスルホン酸一水和物 9.2 g (48.5 mmol) のトルエン溶液 100 ml 中に加え、4時間還流した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ法により精製を行うことで、下記式 (16)

10



(16)

で示されるナフトール化合物を黄色固体 1.7 g (4.5 mmol、収率：46%) として得た。

- 15 この生成物の元素分析値は C : 77.51%、H : 6.81%、S : 7.64%

であって、 $C_{27}H_{28}O_2S$ の計算値であるC: 77.85%、H: 6.77%、S: 7.70%に良く一致した。

また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、1.0~3.0 ppm付近にテトラメチルシクロヘキサン環のメチル、メチレンプロトンに基づく18Hのピーク、 δ 5.0~6.0 ppm付近にヘテロ環のメチレンプロトンに基づく2Hのピーク、 δ 5.0~9.0 ppm付近にアロマティックなプロトンおよびヒドロキシル基のプロトンに基づく8Hのピークを示した。さらに、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 110~160 ppm付近に芳香環の炭素に基づくピーク、 δ 20~80 ppmにアルキル基、の炭素に基づくピークを示した。

前記の結果から単離生成物は、上記式(16)で示される化合物であることを確認した。この化合物は、前記実施例1で用いたナフトール化合物である。

実施例30~42 (ナフトール化合物の合成)

実施例29と同様にして各実施例(実施例2~21)で使用したナフトール化合物を合成した。得られた生成物について、実施例29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、6、及び7に示した実施例で用いたナフトール化合物であることを確認した。表10には、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。

表 10

実施例 No.	クロメン 化合物 の実施例 No.*	実験値				計算値				¹ H-NMR(ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
30	2	77.92	6.87		7.82	77.85	6.77		7.70	δ 5.0-9.0 10H
										δ 0.5-4.5 18H
31	3	74.82	6.62		14.93	74.96	6.52		14.82	δ 5.0-9.0 8H
										δ 0.5-4.5 20H
32	4	77.14	6.33		8.18	77.28	6.23		8.25	δ 5.0-9.0 10H
										δ 0.5-4.5 14H
33	5	78.42	7.19	3.32	7.32	78.28	7.27	3.26	7.46	δ 5.0-9.0 8H
										δ 0.5-4.5 23H
34	6	75.18	6.82		14.52	75.29	6.77		14.36	δ 5.0-9.0 8H
										δ 0.5-4.5 22H
35	7	77.14	6.33		8.18	77.28	6.23		8.25	δ 5.0-9.0 10H
										δ 0.5-4.5 18H
36	15	77.65	6.81		7.62	77.85	6.77		7.70	δ 5.0-9.0 8H
										δ 0.5-4.5 20H
37	16	77.69	6.48		8.06	77.58	6.51		7.97	δ 5.0-9.0 8H
										δ 0.5-4.5 18H
38	17	77.98	6.59		7.72	77.85	6.77		7.70	δ 5.0-9.0 8H
										δ 0.5-4.5 20H
39	18	78.29	7.36		7.32	78.34	7.25		7.21	δ 5.0-9.0 10H
										δ 0.5-4.5 22H
40	19	77.17	6.41		8.34	77.28	6.23		8.25	δ 5.0-9.0 10H
										δ 0.5-4.5 14H
41	20	77.65	6.81		7.62	77.85	6.77		7.70	δ 5.0-9.0 8H
										δ 0.5-4.5 20H
42	21	77.69	6.48		8.06	77.58	6.51		7.97	δ 5.0-9.0 8H
										δ 0.5-4.5 18H

*クロメン化合物の実施例 No. は、実施例のナフトール化合物を使用して得られるクロメン化合物の実施例 No. を指す。

5

実施例 43～51 (ナフトール化合物の合成)

実施例 29 と同様にしてナフトール化合物を合成した。得られた生成物について、実施例 29 と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表 11 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 12 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および ¹H-NMR スペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

10

表 1 1

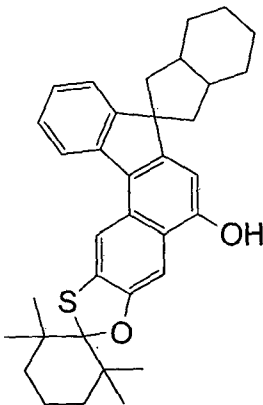
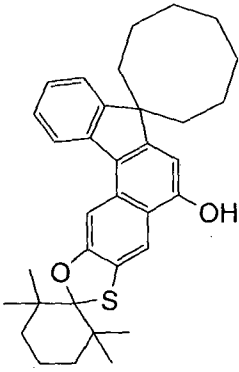
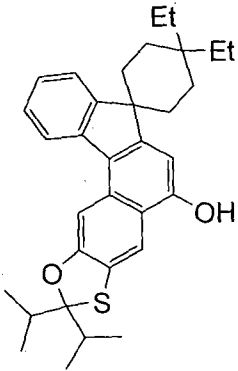
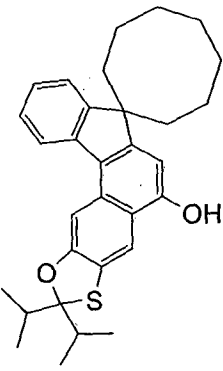
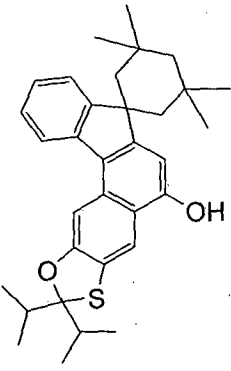
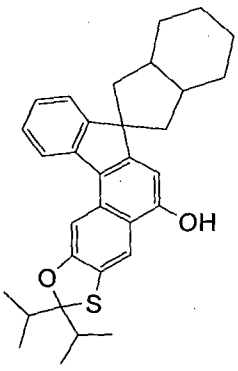
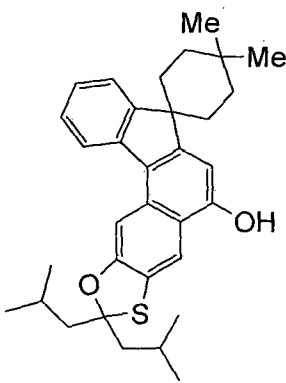
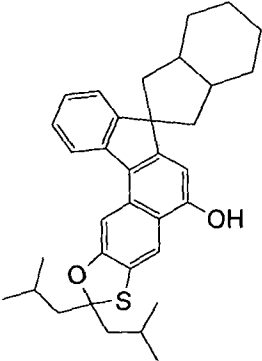
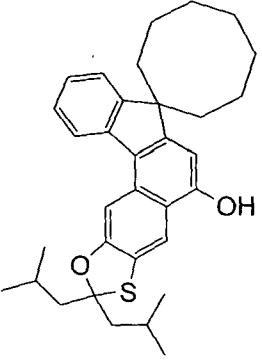
实施例43	实施例44	实施例45
		
实施例46	实施例47	实施例48
		
实施例49	实施例50	实施例51
		

表 1 2

実施例 No.	実験値				計算値				¹ H-NMR(ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
43	80.18	7.78		6.22	80.11	7.68		6.11	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 32H
44	79.79	7.91		6.14	79.64	7.86		6.25	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 32H
45	79.28	8.11		6.33	79.15	8.05		6.40	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 32H
46	78.64	7.60		6.94	78.77	7.68		6.78	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 26H
47	79.35	7.98		5.30	79.15	8.05		6.40	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 32H
48	79.44	7.58		6.47	79.30	7.49		6.62	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 26H
49	79.23	8.10		6.58	79.15	8.05		6.40	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 32H
50	79.76	7.96		6.06	79.64	7.86		6.25	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 32H
51	79.04	8.09		6.45	79.15	8.05		6.40	δ 5.0-9.0 8H
									δ 0.5-4.9 32H

実施例 5 2～6 3 (クロメン化合物の合成)

- 5 実施例 4 3～5 1 で得られたナフトール化合物を用いて、実施例 1 と同様に示して表 1 3～1 5 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 と同様の構造確認の手段を用いて表 1 3～1 5 に示す構造式で示される化合物であることを確認した。表 1 6 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および ¹H-NMR スペクトルの特徴的なスペクトル
- 10 を示した。

表 1 3

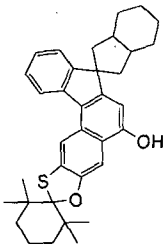
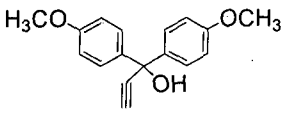
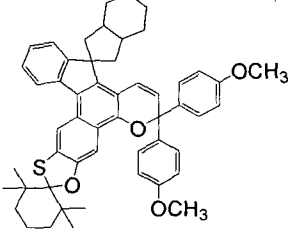
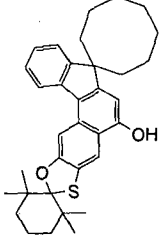
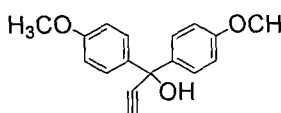
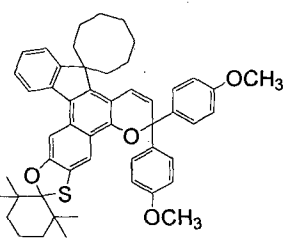
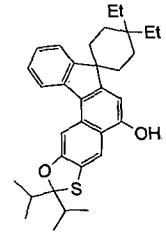
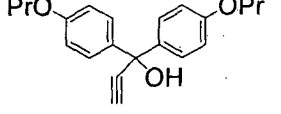
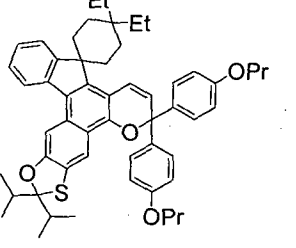
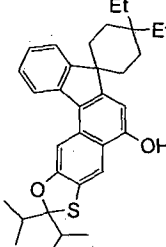
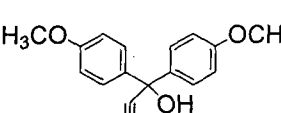
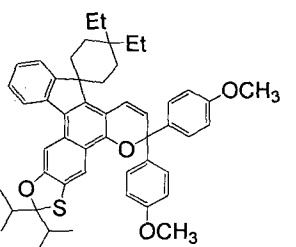
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
52				72
53				77
54				74
55				73

表 1 4

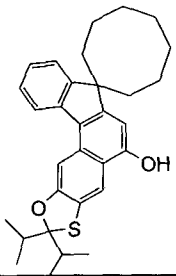
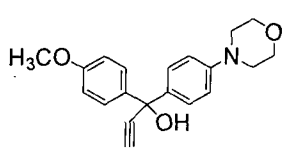
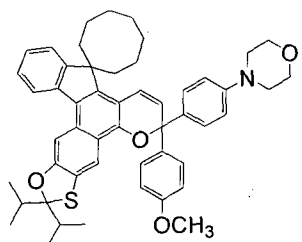
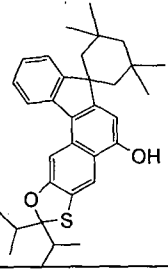
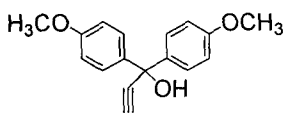
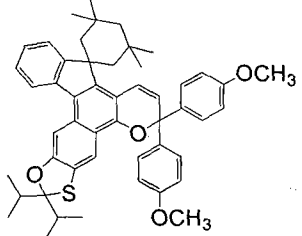
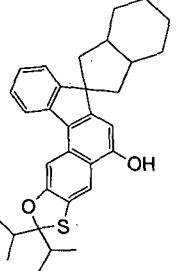
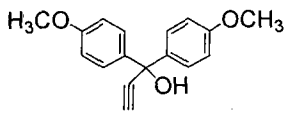
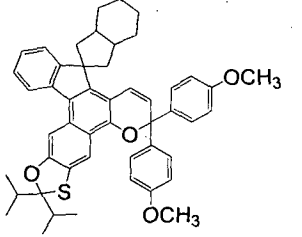
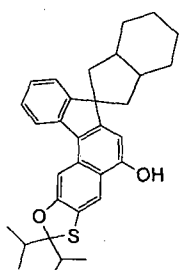
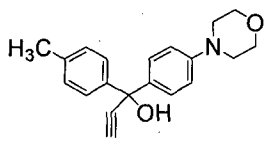
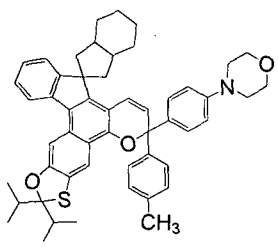
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
56				69
57				80
58				73
59				70

表 1 5

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
60				59
61				81
62				77
63				68

表 1 6

実施例No.	実験値				計算値				¹ H-NMR(ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
52	80.34	7.19		4.25	80.58	7.02		4.14	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 38H
53	80.26	7.37		4.18	80.28	7.13		4.20	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 38H
54	80.57	7.65		3.82	80.36	7.74		3.97	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 46H
55	79.91	7.36		4.07	79.96	7.25		4.27	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 38H
56	78.83	7.26	1.94	4.34	78.73	7.13	1.80	4.12	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 39H
57	79.79	7.16		4.49	79.96	7.25		4.27	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 38H
58	79.87	6.89		4.41	80.07	6.86		4.36	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 34H
59	80.54	7.11	1.84	4.03	80.69	7.10	1.81	4.14	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 39H
60	82.36	7.43	1.92	4.41	82.39	7.31	1.85	4.23	δ 5.0-9.0 17H
									δ 0.5-4.9 38H
61	81.65	7.66		4.21	81.70	7.41		4.36	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 38H
62	80.41	7.03		4.16	80.28	7.13		4.20	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 38H
63	79.06	7.20	1.65	4.17	78.97	7.38	1.74	3.98	δ 5.0-9.0 16H
									δ 0.5-4.9 40H

実施例 6 4 ~ 7 5

- 5 (コーティング法により作製したフォトクロミックプラスチックレンズの物性評価)

クロメン化合物として実施例 5 2 ~ 6 3 で得られた化合物を用いた以外は、実施例 8 と同様の方法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造し、その特性を評価した。その結果をまとめて表 1 7 に示した。表 1 7 中、化合物 No. 5 2 ~ 6 3 は、それぞれ実施例 5 2 ~ 6 3 で得られたクロメン化合物のことである。

10 例えば、実施例 5 2 で得られたクロメン化合物は、化合物 No. 5 2 と表記されている。

表 1 7

実施例 No.	化合物 No.	$\lambda_{\max}$	発色 濃度	ダブル ピーク性	退色 半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモ クロミズム)	残存率	加熱後の ダブル ピーク性	色ずれ
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	(A_{50}/A_0) $\times 100(\%)$	A_Y'/A_B	$1-(A_Y'/A_B)/$ (A_Y/A_B)
64	52	462	0.83	1.70	93	414	85	88	1.69	0.01
		575	0.49		93		87	88		
65	53	464	0.91	1.63	120	400	84	87	1.63	0.00
		573	0.56		120		85	87		
66	54	468	0.73	1.48	78	400	87	86	1.47	0.01
		570	0.49		79		87	86		
67	55	468	0.74	1.48	78	401	87	86	1.47	0.01
		570	0.49		78		87	86		
68	56	482	0.45	1.16	61	400	88	88	1.15	0.01
		586	0.39		61		88	88		
69	57	462	0.52	1.49	39	400	89	85	1.46	0.02
		570	0.35		38		90	85		
70	58	463	0.81	1.56	93	399	84	87	1.55	0.01
		574	0.52		94		85	87		
71	59	480	0.66	1.09	72	400	86	88	1.07	0.02
		580	0.61		72		86	88		
72	60	490	0.61	0.96	48	400	87	89	0.95	0.01
		590	0.64		49		87	89		
73	61	452	0.89	1.23	110	401	84	81	1.19	0.03
		563	0.72		112		85	81		
74	62	464	0.80	1.54	88	400	85	86	1.48	0.04
		570	0.52		88		86	86		
75	63	483	0.69	1.52	67	401	86	87	1.46	0.04
		588	0.45		67		87	87		

実施例 7 6 (耐熱性の評価のまとめ)

- 5 前記実施例、比較例において、耐熱性の評価をまとめた。式 (1) で示されるクロメン化合物において、 R^1 及び R^2 の基の違いによる耐熱性の違いを表 1 8 にまとめた。なお、耐熱性の評価は、実施例 8 で記載した [8] 色ずれの他、下記の黄変度 [9] についても評価した。また、比較として、比較例 4 で得られたレンズの耐熱性の結果も併せて表 1 8 に記載した。
- 10 [9] 黄変度：スガ試験機 (株) 製の色差計 (SM-4) を用いて、加熱試験後の Y I 値と加熱試験前の Y I 値をそれぞれ測定し、その差を黄変度の指標として評価した。なお、Y I 値はイエローインデックスのことであり、この値が大きいほど黄色の着色が大きいことを意味する。黄変度は Y I 値の変化量であり、この値が小さいほど、加熱により試料の着色が少なく、耐熱性が高いといえる。
- 15 なお、加熱試験は、[8] 色ずれと同じく、送風オーブンを用いて 110℃ の温度条件下、暗所にて 12 時間加熱試験を行った。

また、表 1 8 には、硫黄原子の表面積も記載した。先述したように、耐熱性は

置換基 R^1 および R^2 の嵩高さと相関があり、置換基が嵩高いほど、酸素原子が硫黄原子に結合する位置から確認できる硫黄原子の表面積は小さくなる。ケンブリッジソフト社のChemBio3D (Version 11.0) のChemProp Stdを用いて算出した硫黄原子の該表面積を表18に示した。なお、表面積は R^1 および R^2 が共に水素原子の場合を100として、その相対値である。

なお、表18中、化合物No. は、それぞれ実施例No. で得られたクロメン化合物に相当する。例えば、実施例1で得られたクロメン化合物は、化合物No. 1と表記されている。

10

表18

化合物 No.	R^1 および R^2	硫黄原子の表面積 (相対値)	レンズ	黄変度	色ずれ
1	水素原子	100	実施例8	2.5	0.22
2	水素原子	100	実施例9	1.4	0.23
15	メチル基	78	実施例22	2.7	0.12
52	2,2,6,6-テトラメチル シクロヘキサン	40	実施例64	1.3	0.01
53	2,2,6,6-テトラメチル シクロヘキサン	40	実施例65	0.6	0.00
57	イソプロピル基	42	実施例69	0.8	0.02
62	イソブチル基	53	実施例74	1.1	0.04
(D)	—		比較例4	2.2	0.25

この結果から明らかなように、 R^1 および R^2 の置換基として、嵩高い置換基を有する化合物を用いた場合には、黄変度および色ずれが抑制された。特に色ずれ
15 に関しては、硫黄原子の表面積の相対値が80以下となる置換基であれば、耐熱性の向上効果が発現しており、特に硫黄原子の表面積の相対値が60以下となる置換基においては、その効果は顕著である。

実施例 77～94（ナフトール化合物の合成）

実施例 29 と同様にしてナフトール化合物を合成した。得られた生成物について、実施例 29 と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表 19 および表 20 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 21 に
 5 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および ^1H -NMR スペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

表 19

実施例 77	実施例 78	実施例 79
実施例 80	実施例 81	実施例 82
実施例 83	実施例 84	実施例 85

表 20

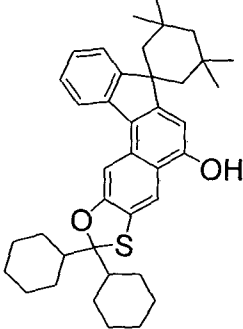
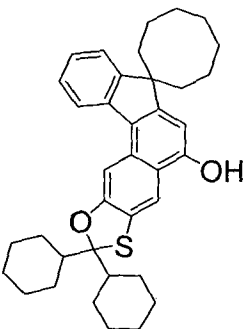
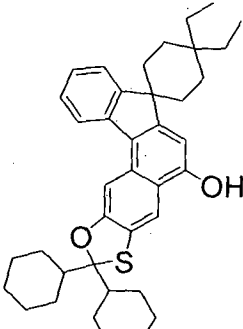
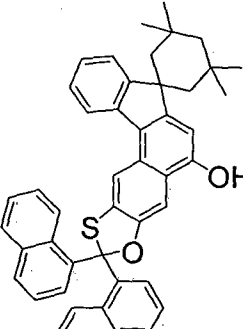
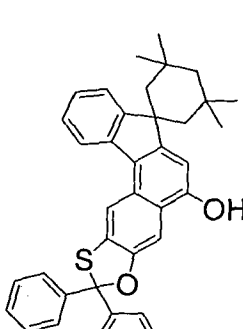
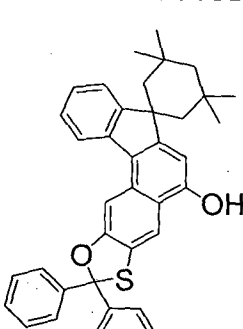
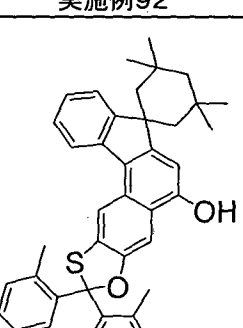
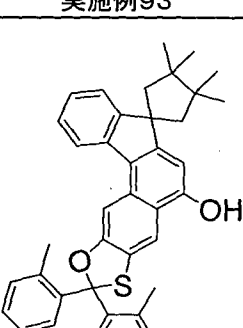
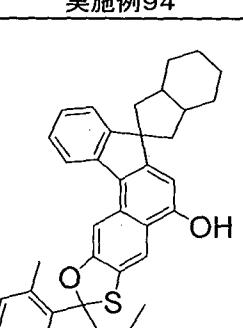
实施例86	实施例87	实施例88
		
实施例89	实施例90	实施例91
		
实施例92	实施例93	实施例94
		

表 2 1

実施例 No.	実験値			計算値			¹ H-NMR(ppm)
	C	H	S	C	H	S	
77	78.89	7.54	6.75	78.77	7.68	6.78	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 28H
78	78.52	7.16	6.97	78.34	7.25	7.21	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 24H
79	78.95	8.18	6.38	79.15	8.05	6.40	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 32H
80	79.53	8.57	6.04	79.66	8.54	5.91	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 38H
81	78.60	7.81	6.65	78.77	7.68	6.78	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 28H
82	79.74	7.71	6.18	79.64	7.86	6.25	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 32H
83	79.43	8.50	6.02	79.50	8.39	6.06	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 36H
84	77.08	8.27	5.99	77.16	8.14	5.89	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.9 37H
85	80.61	8.34	5.73	80.64	8.33	5.52	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 40H
86	80.57	8.28	5.64	80.64	8.33	5.52	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 40H
87	80.32	7.89	5.78	80.39	8.02	5.79	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 36H
88	80.89	8.18	5.31	80.64	8.33	5.52	δ 5.0-9.0 8H δ 0.5-4.9 40H
89	84.56	5.99	4.69	84.39	6.03	4.79	δ 5.0-9.0 22H δ 0.5-4.9 18H
90	82.15	6.52	5.78	82.36	6.38	5.64	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.9 18H
91	82.42	6.26	5.60	82.36	6.38	5.64	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.9 18H
92	82.75	6.71	5.27	82.51	6.76	5.37	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 24H
93	82.31	6.40	5.62	82.44	6.57	5.50	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 22H
94	82.86	6.01	5.62	82.72	6.25	5.52	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 20H

実施例 95～118 (クロメン化合物の合成)

- 5 実施例 77～94 で得られたナフトール化合物を用いて、実施例 1 と同様にして表 2 2～2 7 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 と同様の構造確認の手段を用いて表 2 2～2 7 に示す構造式で示される

化合物であることを確認した。表 28 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および ^1H -NMR スペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

5

表 2 2

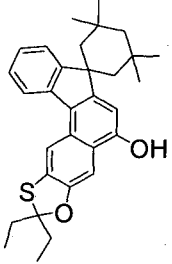
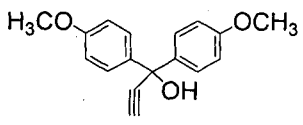
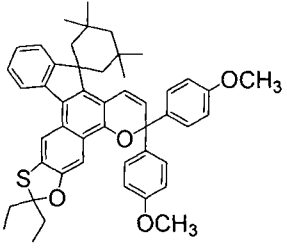
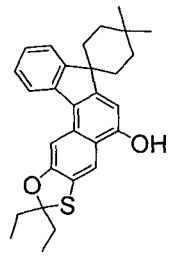
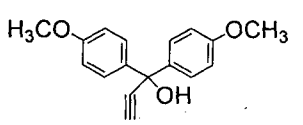
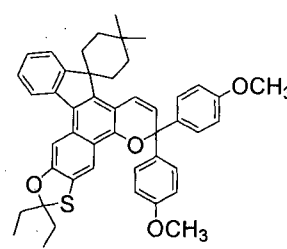
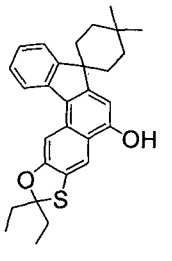
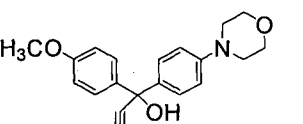
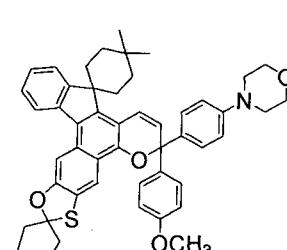
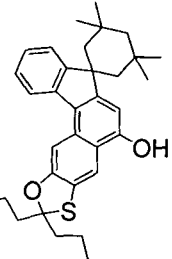
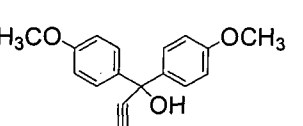
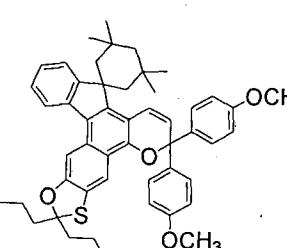
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
95				69
96				72
97				57
98				80

表 2 3

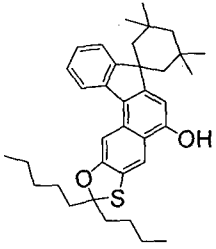
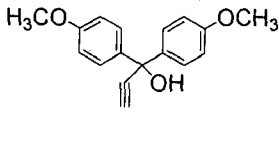
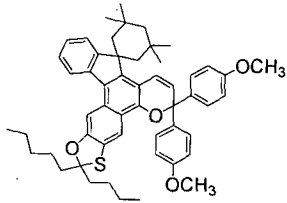
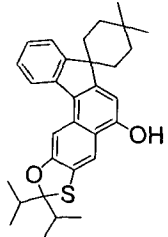
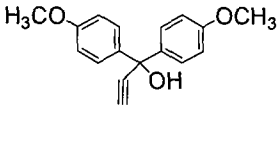
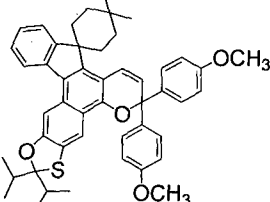
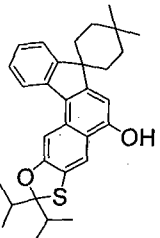
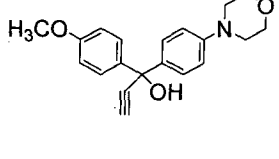
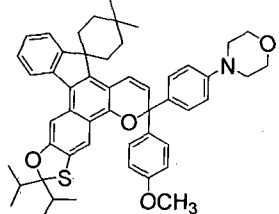
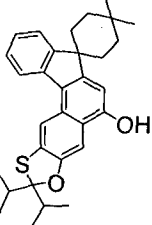
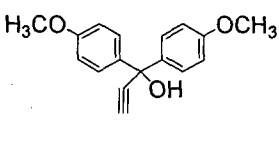
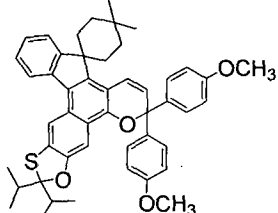
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
99				74
100				72
101				70
102				67

表 2 4

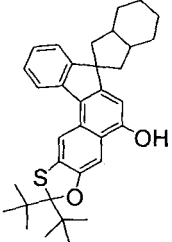
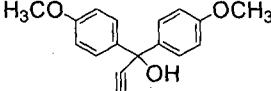
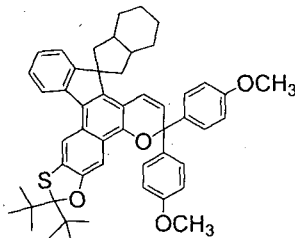
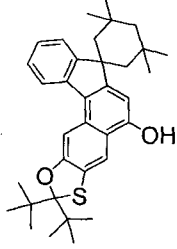
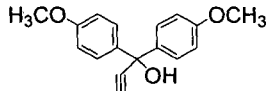
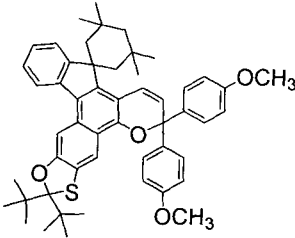
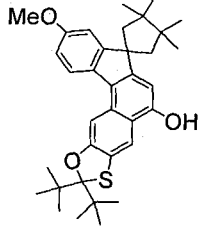
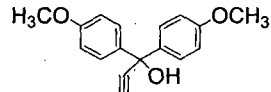
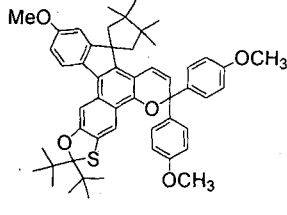
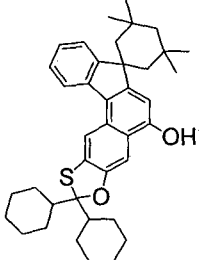
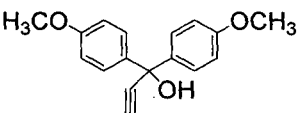
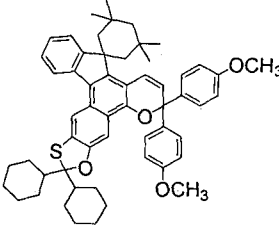
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
103				68
104				79
105				71
106				74

表 2 5

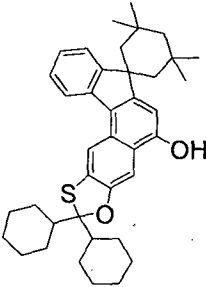
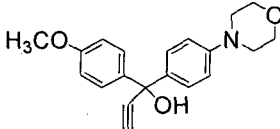
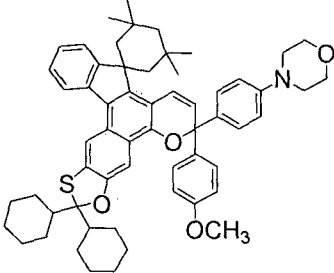
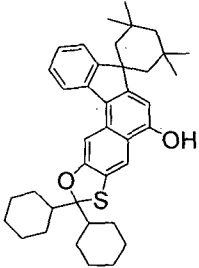
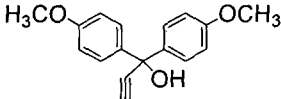
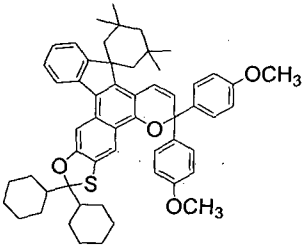
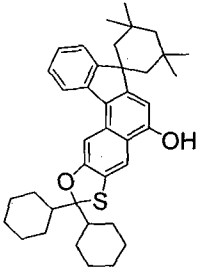
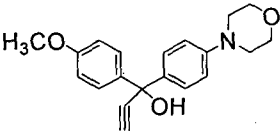
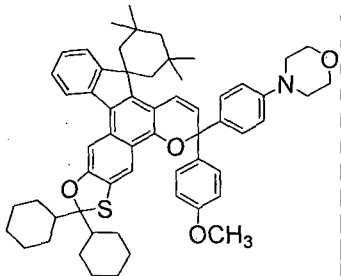
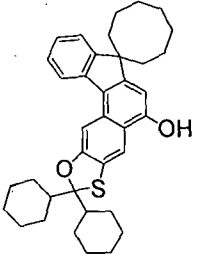
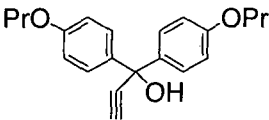
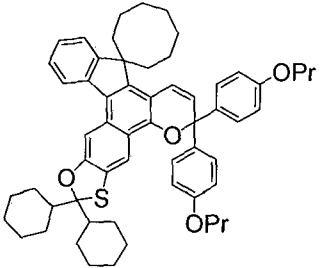
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
107				62
108				80
109				63
110				79

表 2 6

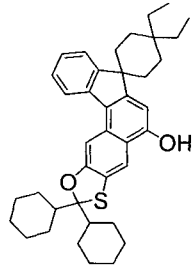
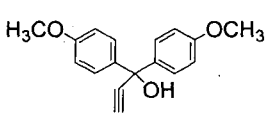
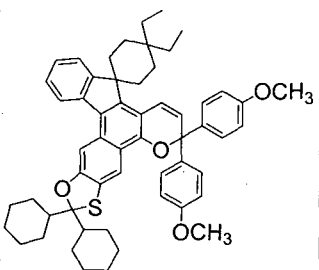
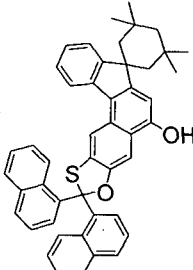
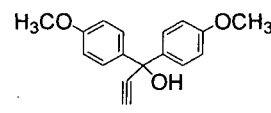
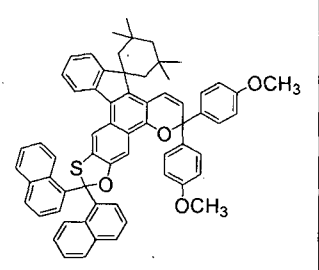
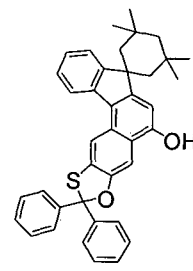
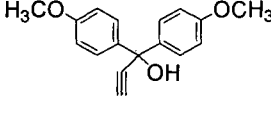
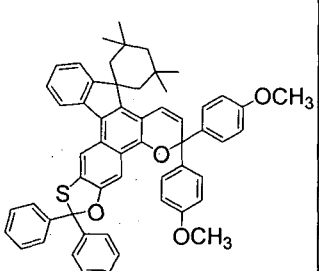
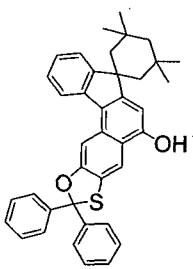
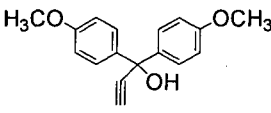
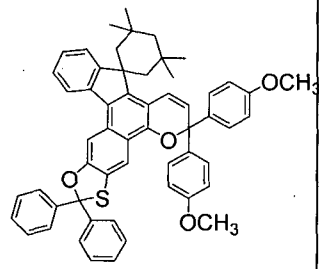
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
111				80
112				49
113				51
114				47

表 27

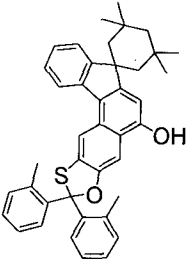
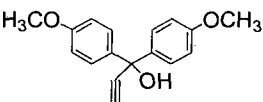
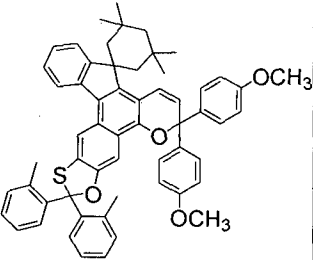
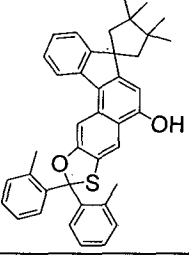
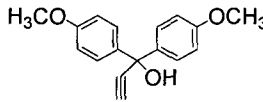
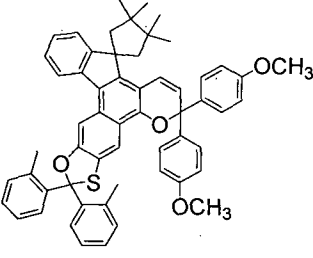
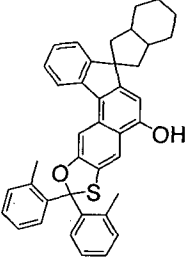
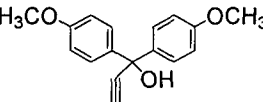
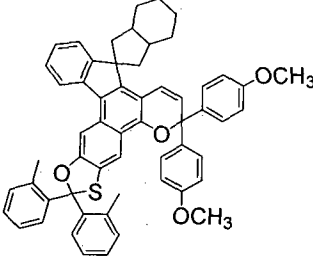
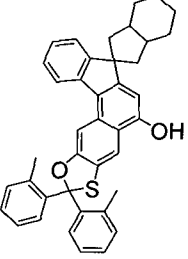
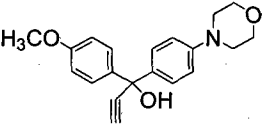
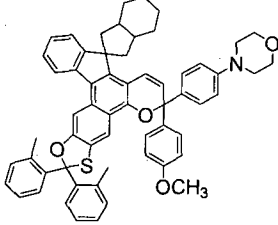
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
115				68
116				70
117				70
118				66

表 28

実施例 No.	実験値				計算値				¹ H-NMR(ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
95	79.59	6.90		4.41	79.74	6.97		4.44	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 32H
96	79.27	6.58		4.78	79.50	6.67		4.61	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 30H
97	78.54	6.82	1.98	4.08	78.47	6.85	1.87	4.28	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 35H
98	80.11	7.20		4.19	80.07	7.38		4.19	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 40H
99	80.21	7.13		4.14	80.28	7.13		4.20	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 38H
100	80.32	7.43		4.08	80.17	7.50		4.12	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 42H
101	78.40	7.39		4.14	78.55	7.35		4.03	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.9 43H
102	80.70	7.68		3.96	80.92	7.52		3.86	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 46H
103	80.19	7.13		4.20	80.28	7.13		4.20	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 38H
104	80.22	7.61		4.08	80.17	7.50		4.12	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 42H
105	78.65	7.42		4.03	78.55	7.35		4.03	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.9 43H
106	80.76	7.66		3.94	80.92	7.52		3.86	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 46H
107	80.01	7.58	1.51	3.71	79.96	7.62	1.58	3.62	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 51H
108	80.92	7.66		3.82	80.92	7.52		3.86	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 46H
109	80.14	7.55	1.48	3.54	79.96	7.62	1.58	3.62	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 51H
110	81.02	7.69		3.73	81.08	7.74		3.73	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 50H
111	80.77	7.57		3.85	80.92	7.52		3.86	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.9 46H
112	83.68	5.82		3.39	83.63	5.92		3.49	δ 5.0-9.0 30H δ 0.5-4.9 20H
113	82.16	6.26		3.91	82.12	6.15		3.91	δ 5.0-9.0 26H δ 0.5-4.9 24H
114	82.34	6.23		3.68	82.12	6.15		3.91	δ 5.0-9.0 26H δ 0.5-4.9 24H
115	82.23	6.28		3.79	82.23	6.43		3.79	δ 5.0-9.0 24H δ 0.5-4.9 30H
116	82.37	6.06		3.85	82.18	6.29		3.85	δ 5.0-9.0 24H δ 0.5-4.9 28H
117	82.33	6.15		3.98	82.38	6.06		3.86	δ 5.0-9.0 24H δ 0.5-4.9 26H
118	81.36	6.40	1.55	3.50	81.32	6.26	1.58	3.62	δ 5.0-9.0 24H δ 0.5-4.9 31H

実施例 119～142

(コーティング法により作製したフォトクロミックプラスチックレンズの物性評価)

- クロメン化合物として実施例 95～118 で得られた化合物を用いた以外は、
- 5 実施例 8 と同様の方法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造し、その特性を評価した。その結果をまとめて表 29 に示した。表 29 中、化合物 No. 95～118 はそれぞれ実施例 95～118 で得られたクロメン化合物のことである。例えば、実施例 95 で得られたクロメン化合物は、化合物 No. 95 と表記されている。

表 2 9

実施例 No.	化合物 No.	λ max	発色 濃度	ダブル ピーク性	退色 半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモ クロミズム)	残存率	加熱後の ダブル ピーク性	色ずれ
		(nm)	A_0	A_V/A_B	τ 1/2 (sec)	(nm)	(%)	(A_{50}/A_0) $\times 100(\%)$	A_V'/A_B	$1-(A_V/A_B)$ $/(A_V'/A_B)$
119	95	466	0.54	1.42	45	412	88	85	1.25	0.12
		569	0.38		45		88	85		
120	96	467	0.77	1.38	90	400	84	85	1.21	0.12
		570	0.56		91		85	85		
121	97	481	0.58	1.02	77	400	86	87	0.89	0.13
		582	0.57		77		86	87		
122	98	462	0.56	1.44	44	400	89	84	1.26	0.12
		570	0.39		44		89	85		
123	99	462	0.57	1.43	46	401	89	84	1.24	0.13
		571	0.40		46		89	84		
124	100	466	0.76	1.52	85	400	86	86	1.49	0.02
		574	0.50		84		87	86		
125	101	484	0.58	1.21	70	400	87	86	1.19	0.02
		585	0.48		70		87	86		
126	102	461	0.72	1.47	81	413	86	87	1.45	0.01
		568	0.49		81		86	87		
127	103	458	0.83	1.69	98	411	84	84	1.69	0.00
		571	0.49		98		85	84		
128	104	460	0.61	1.61	46	399	89	88	1.61	0.00
		571	0.38		46		89	88		
129	105	478	0.65	1.71	62	408	86	81	1.7	0.01
		575	0.38		61		87	81		
130	106	460	0.53	1.56	41	412	90	87	1.54	0.01
		571	0.34		41		90	87		
131	107	479	0.51	1.19	38	411	90	86	1.16	0.02
		584	0.43		38		90	86		
132	108	459	0.54	1.54	44	399	89	86	1.53	0.01
		570	0.35		44		89	86		
133	109	479	0.50	1.19	40	400	88	87	1.18	0.01
		585	0.42		40		88	87		
134	110	464	0.89	1.59	118	400	84	85	1.57	0.01
		572	0.56		117		85	85		
135	111	465	0.77	1.51	89	400	87	86	1.48	0.02
		572	0.51		89		87	86		
136	112	470	0.66	1.57	58	415	88	85	1.54	0.02
		579	0.42		58		88	85		
137	113	462	0.62	1.55	51	413	88	85	1.42	0.08
		578	0.40		51		89	86		
138	114	462	0.66	1.50	56	400	88	87	1.36	0.09
		574	0.44		56		88	87		
139	115	464	0.61	1.69	50	412	89	84	1.67	0.01
		575	0.36		50		90	84		
140	116	466	0.60	1.67	48	399	88	83	1.64	0.02
		568	0.36		48		88	83		
141	117	459	0.85	1.70	90	399	85	83	1.68	0.01
		576	0.50		90		86	84		
142	118	482	0.64	1.28	81	400	87	86	1.26	0.02
		587	0.50		81		87	86		

実施例 143～157 (インマスレンズの耐熱性の評価)

- 5 次に、インマス法によるフォトクロミック硬化体を作製し、その耐熱性を評価した。即ち、本発明のクロメン化合物 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 13 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 48 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 20 質量部、グリシジルメタクリレート 9 質量部、及び重合開始剤として、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサネート 1 質量部を十分に混合し、フォトクロミック硬化組成物を調製した。次に、得られた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、30℃～90℃で18時間かけ徐々に温度を上げ、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。得られた重合体（厚さ 2 mm）を試料とし、110℃の温度条件下で12時間加熱試験を行った。加熱試験前後のフォトクロミック特性を測定し、発色色調の色ずれを評価することで耐熱性を評価した。その結果を表 30 に示した。なお、表 30 中の化合物 No. は、それぞれ実施例 1～117 で合成した得られたクロメン化合物に相当する。例えば、実施例 1 で得られたクロメン化合物は、化合物 No. 1 と表記されている。

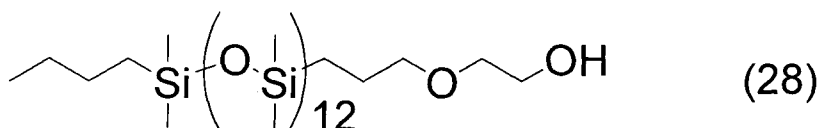
表 3 0

実施例 No.	化合物 No.	R ¹ およびR ²	硫黄原子の 表面積 (相対値)	加熱前の ダブルピーク性	加熱後の ダブルピーク性	色ずれ
143	1	水素原子	100	1.50	1.17	0.22
144	2	水素原子	100	1.47	1.11	0.24
145	15	メチル基	78	1.50	1.29	0.14
146	52	2,2,6,6-テトラメチル シクロヘキサン	40	1.70	1.68	0.01
147	53	2,2,6,6-テトラメチル シクロヘキサン	40	1.62	1.61	0.01
148	57	イソプロピル基	42	1.49	1.48	0.01
149	62	イソブチル基	53	1.53	1.45	0.05
150	95	エチル基	73	1.41	1.23	0.13
151	98	n-プロピル基	72	1.44	1.25	0.13
152	99	n-ブチル基	70	1.44	1.25	0.13
153	104	tert-ブチル基	40	1.60	1.59	0.01
154	108	シクロヘキシル基	43	1.54	1.52	0.01
155	112	2-ナフチル基	42	1.58	1.55	0.02
156	114	フェニル基	69	1.49	1.34	0.10
157	117	2-メチルフェニル基	41	1.68	1.64	0.02

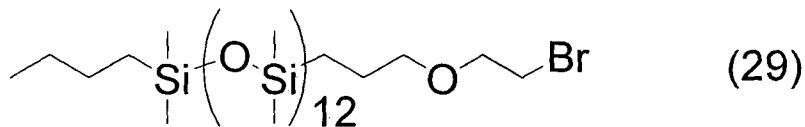
- 実施例 7 6 の結果と同様に、インマスレンズにおいても、R¹およびR²の置換
 5 基として、嵩高い置換基を有する化合物を用いた場合には、色ずれが小さく、耐
 熱性が高いことがわかる。

実施例 1 5 8 (ナフトール化合物の合成)

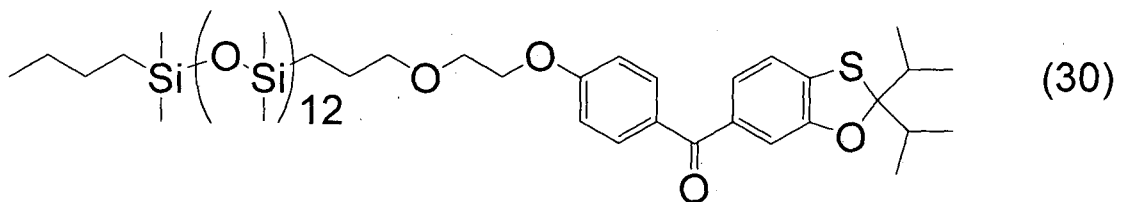
下記式 (2 8)



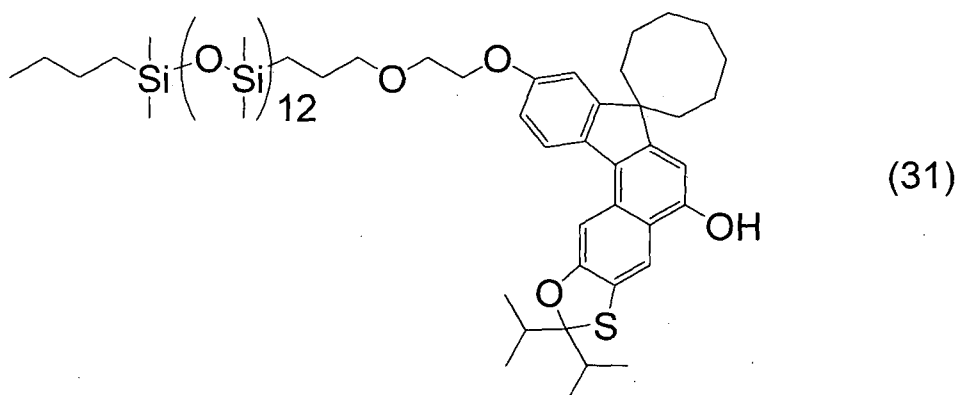
で示されるシロキサン化合物（Gel est社製、MCR-C12）を、トシルクロリドを用いてトシル化し、次いで、リチウムブロミドと反応させることで、下記式（29）



- 5 で示されるブロモ体を得た。これをヒドロキシベンゾフェノン誘導体と反応させることで、下記式（30）



で示されるベンゾフェノン誘導体を得た。これを原料として実施例29と同様にして下記式（31）



10

でしめされるナフトール化合物を合成した。

この生成物の元素分析値はC：51.56%、H：8.38%、S：2.10%であって、 $C_{64}H_{126}O_{15}SSi_{12}$ の計算値であるC：51.08%、H：8.44%、S：2.13%に良く一致した。

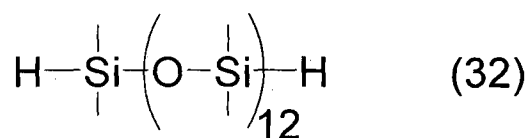
- 15 また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、0～0.5 ppm付近に、ポリジメチルシロキサンのメチル（Si-CH₃）に基づく約80Hのピーク、0.5～5.0 ppm付近にメチルおよびメチレンプロトンに基づく約5

OHのピーク、 δ 5.0～9.0 ppm付近にアロマティックなプロトンおよびヒドロキシル基のプロトンに基づく7Hのピークを示し、前記式(31)の構造式で示される化合物であることを確認した。

実施例159～162 (クロメン化合物の合成)

- 5 実施例45, 46, 158で得られたナフトール化合物を用いて、実施例1と同様にして、表31～32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と同様の構造確認の手段を用いて表31～32に示す構造式で示される化合物であることを確認した。表33にこれらの化合物の元素分析値を示した。
- 10 なお、実施例160で用いたプロパルギルアルコールの前駆体となるベンゾフェノン誘導体は、前記式(29)で示されるブロモ体と、4-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノンを塩基条件下でWilliamson反応により得た。

- また、実施例161で用いたプロパルギルアルコールの前駆体となるベンゾフェノン誘導体は、下記式(32)
- 15



- で示されるポリジメチルシロキサン化合物、メタクリル酸アリルおよび4-メトキシ-4'-ビニルベンゾフェノンの混合物を、塩化白金酸を触媒としてヒドロシリル化させることにより得た。
- 20

- また、実施例162で用いたプロパルギルアルコールの前駆体となるベンゾフェノン誘導体は、前記式(32)で示されるポリジメチルシロキサン化合物、ジビニルベンゼンおよび4-メトキシ-4'-ビニルベンゾフェノンの混合物を、
- 25 塩化白金酸を触媒としてヒドロシリル化させることにより得た。

表 3 1

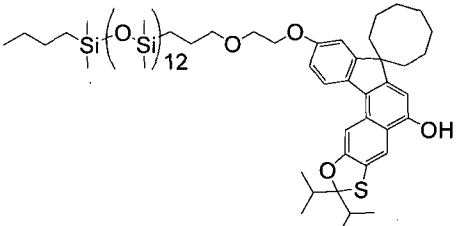
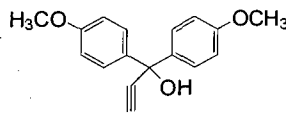
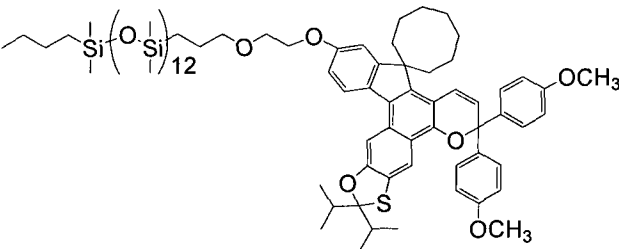
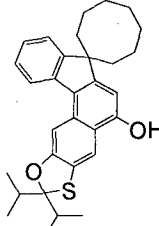
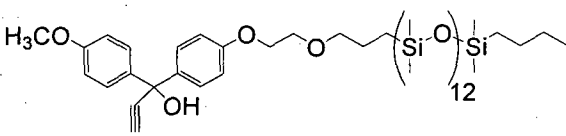
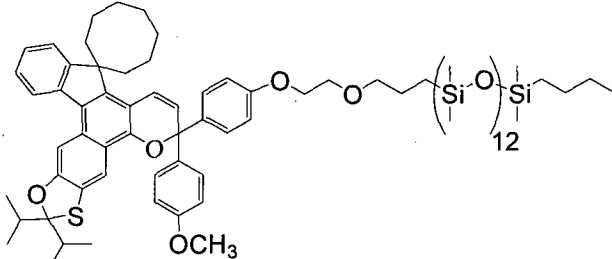
実施例 No.	原料		収率 (%)
	生成物		
159	ナフトール化合物 	プロパルギルアルコール化合物 	53
	生成物 		
160	ナフトール化合物 	プロパルギルアルコール化合物 	49
	生成物 		

表 3 2

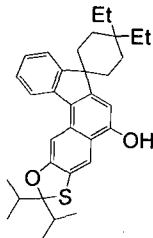
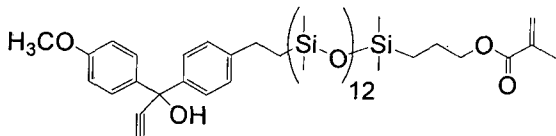
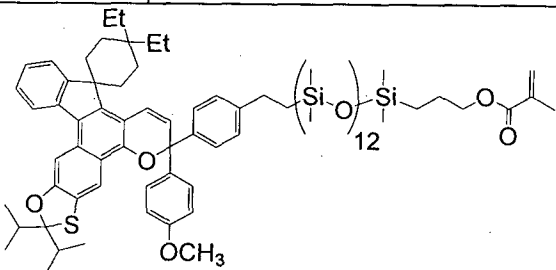
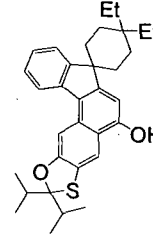
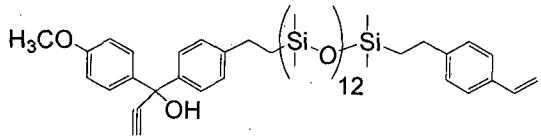
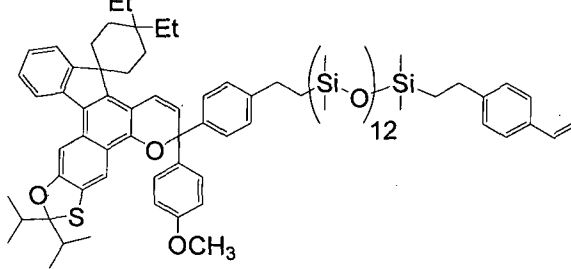
実施例 No.	原料		収率 (%)
	生成物		
161	ナフトール化合物 	プロパルギルアルコール化合物 	62
	生成物 		
162	ナフトール化合物 	プロパルギルアルコール化合物 	64
	生成物 		

表 3 3

実施例No.	実験値			計算値		
	C	H	S	C	H	S
159	53.86	8.03	1.71	53.77	7.90	1.79
160	54.12	8.01	1.65	54.00	7.92	1.82
161	55.57	8.17	1.82	55.34	7.96	1.76
162	58.17	7.78	1.90	57.98	7.97	1.95

実施例 1 6 3 ~ 1 6 6

- 5 (コーティング法により作製したフォトクロミックプラスチックレンズの物性評価)

クロメン化合物として実施例 1 5 9 ~ 1 6 2 で得られた化合物を用いた以外は、実施例 8 と同様の方法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造し、その特性を評価した。その結果をまとめて表 3 4 に示した。表 3 4 中、化合物 No.

- 10 1 5 9 ~ 1 6 2 はそれぞれ実施例 1 5 9 ~ 1 6 2 で得られたクロメン化合物のことである。例えば、実施例 1 5 9 で得られたクロメン化合物は、化合物 No. 1 5 9 と表記されている。

表 3 4

実施例 No.	化合物 No.	$\lambda_{\max}$	発色濃度	ダブルピーク性	退色半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモクロミズム)	残存率	加熱後のダブルピーク性	色ずれ
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100(\%)$	A_Y/A_B	$1-(A_Y/A_B)/(A_Y/A_B)$
163	159	470	0.88	1.66	52	400	83	83	1.64	0.01
		572	0.53		52		86	83		
164	160	465	0.91	1.65	45	403	83	84	1.65	0.00
		566	0.55		45		88	84		
165	161	466	0.79	1.61	47	400	85	80	1.60	0.01
		565	0.49		47		88	80		
166	162	465	0.76	1.62	49	401	85	80	1.62	0.00
		565	0.47		49		89	80		

15

発明の効果

本発明のクロメン化合物は、発色時の色調が中間色を示し、初期着色が小さく、発色感度が高く、発色濃度が高く、更に溶液中または高分子固体マトリックス中

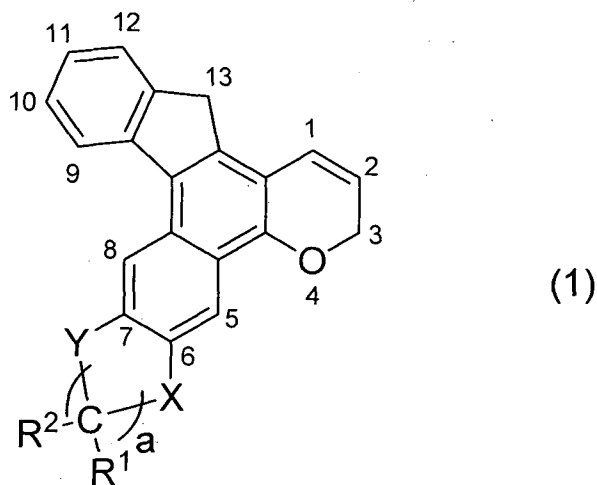
に分散させても速い退色速度を示し、加えて優れた耐久性を示す。

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製した場合には、屋外へ出た時にすばやく、濃く中間色に発色して、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

- 5 耐久性の高いフォトクロミックレンズを製造できる。

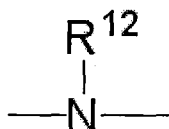
請求の範囲

1. 下記式(1)で示される中心骨格を有するクロメン化合物。



5

ここで、XおよびYは、いずれか一方または両方が硫黄原子であり、一方が硫黄原子である場合は、他方は、酸素原子または下記式



10

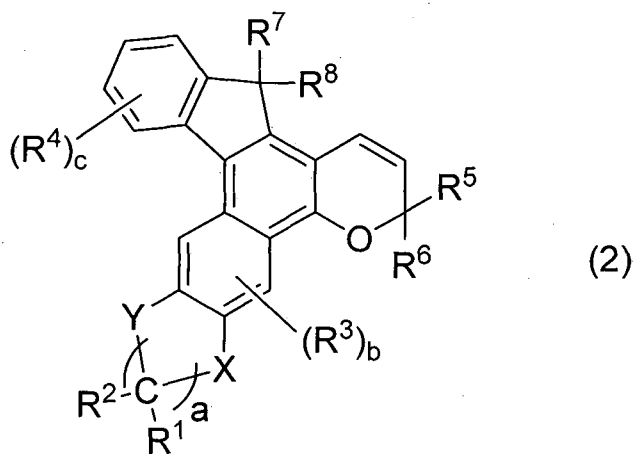
(ここで、 R^{12} は、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基またはアリール基である。)で示される基であり、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を有し且つその窒素原子でこの複素環基が結合している炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基またはアリール基であり、

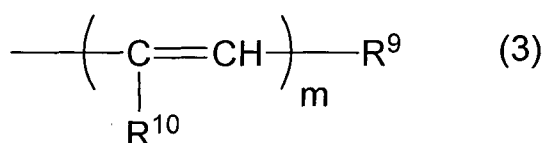
15

また、 R^1 および R^2 は、それらが結合する炭素原子と共に、環員炭素数が 3 ～ 20 である脂肪族環を形成してもよく、
 a は、1 ～ 3 の整数である。

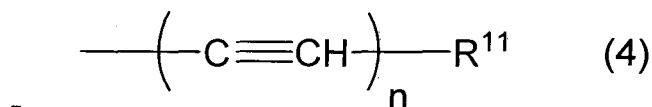
- 5 2. 下記式 (2) で示される請求項 1 に記載のクロメン化合物。



- ここで、 X 、 Y 、 R^1 、 R^2 および a は、上記式 (1) と同義であり、
- 10 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を有し且つその窒素原子でこの複素環基が結合しているベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、
- 15 アリールオキシ基、アリール基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基またはシロキサン結合を有する基であり、
- R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、下記式 (3)



(ここで R^9 は、アリール基またはヘテロアリール基であり、 R^{10} は、水素原子、アルキル基またはハロゲン原子であり、 m は、1～3の整数である。)で示される基、下記式(4)



(ここで、 R^{11} は、アリール基またはヘテロアリール基であり、 n は、1～3の整数である。)で示される基、アリール基、ヘテロアリール基またはアルキル基であり、

10 また、 R^5 および R^6 は、それらが結合する炭素原子と一緒にあって、脂肪族炭化水素環を形成してもよく、

R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボ
15 ニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基またはアリール基であり、

また、 R^7 および R^8 は、それらが結合する13位の炭素原子と共に、環員炭素数が3～20である脂肪族環、前記脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環、環員原子数が3～20である複素環、または前記複素環に
20 芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環を形成してもよく、

b は0～2の整数であり、

c は0～4の整数であり、

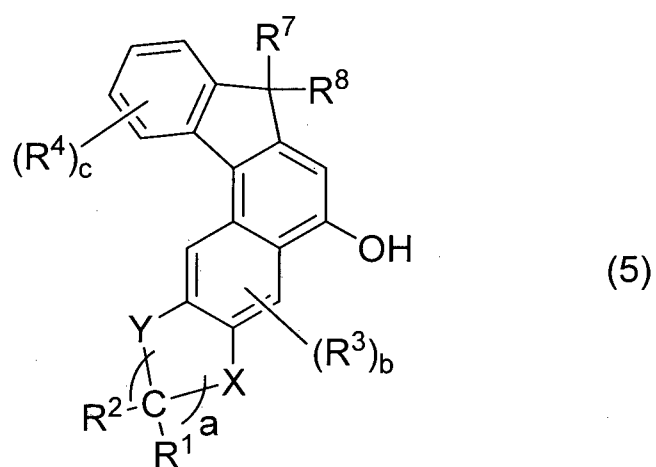
b が2である場合には、2つの R^3 は互いに同一でも異なってもよく、

c が2～4である場合には、複数の R^4 は互いに同一でも異なってもよい。

25

3. 前記式(2)において、 R^5 および R^6 の少なくとも一方の基が、下記(i)～(iv)のいずれかに記載の基である、請求項2に記載のクロメン化合物。

- (i) アルキル基もしくはアルコキシ基を置換基として有するアリール基またはヘテロアリール基
- (ii) アミノ基を置換基として有するアリール基またはヘテロアリール基
- (iii) 窒素原子を環員ヘテロ原子として有し且つその窒素原子でアリール基またはヘテロアリール基と結合する複素環基を置換基として有するアリール基またはヘテロアリール基
- (iv) シロキサン結合を有する基を置換基として有するアリール基またはヘテロアリール基
- 10 4. 前記式(2)において、 R^7 と R^8 とがそれらが結合している13位の炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成し、該脂肪族炭化水素環は、環員炭素原子数が4～20であり、そしてアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アラルキル基、アリール基およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有してもよい、請求項2に記載のクロメン化合物。
- 15
5. 請求項1～4のいずれかに記載のクロメン化合物と重合性単量体とを含有するフォトクロミック硬化性組成物。
- 20 6. その内部に請求項1～4のいずれかに記載のクロメン化合物が分散した高分子成型体を構成部材として有するフォトクロミック光学物品。
7. 少なくとも1つの面の全部または一部が請求項1～4のいずれかに記載のクロメン化合物が分散した高分子膜で被覆された光学基材を構成部材として有する光学物品。
- 25
8. 下記式(5)で示されるナフトール化合物。



{式中、

X 、 Y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 a 、 b および c は、上記式(2)と

5 同義である。}

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/10(2006.01)i, C07D497/10(2006.01)i, C07D513/10(2006.01)i,
C09K9/02(2006.01)i, G02B5/23(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)

C07D495/10, C07D497/10, C07D513/10, C09K9/02, G02B5/23

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/025056 A1 (Tokuyama Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-8
A	WO 2011/016582 A1 (Tokuyama Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-8
A	WO 2011/010744 A1 (Tokuyama Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-8

☒ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2012 (05.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-120536 A (Tokuyama Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D495/10(2006.01)i, C07D497/10(2006.01)i, C07D513/10(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D495/10, C07D497/10, C07D513/10, C09K9/02, G02B5/23

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/025056 A1 (株式会社トクヤマ) 2011.03.03, 全文、特に特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2011/016582 A1 (株式会社トクヤマ) 2011.02.10, 全文、特に請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	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

0 5 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

三上 晶子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

4 P

4 0 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/010744 A1 (株式会社トクヤマ) 2011.01.27, 全文、 特に特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-120536 A (株式会社トクヤマ) 2009.06.04, 全文、特に特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8