(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4573597号
(P4573597)
(45)発行日　平成22年11月4日(2010.11.4)　(24)登録日　平成22年8月27日(2010.8.27)

| (51)Int.Cl. | | F I | |
|---|---|---|---|
| C09K 3/00 | (2006.01) | C09K 3/00 | 104B |
| C07D 263/42 | (2006.01) | C07D 263/42 | |
| C08K 5/353 | (2006.01) | C08K 5/353 | |
| C08L 101/00 | (2006.01) | C08L 101/00 | |

請求項の数 4　(全 14 頁)

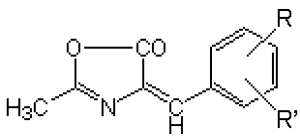
(21)出願番号　特願2004-232161(P2004-232161)
(22)出願日　平成16年8月9日(2004.8.9)
(65)公開番号　特開2006-45458(P2006-45458A)
(43)公開日　平成18年2月16日(2006.2.16)
審査請求日　平成18年10月27日(2006.10.27)

(73)特許権者　301000675
シプロ化成株式会社
福井県坂井市三国町米納津第４９号１０２番地７
(74)代理人　100104581
弁理士　宮崎　伊章
(72)発明者　谷本　重夫
京都府京都市下京区中堂寺櫛笥町６
(72)発明者　田辺　俊夫
福井県坂井郡三国町米納津第４９号１０２番地７　シプロ化成株式会社内
(72)発明者　田中　直樹
福井県坂井郡三国町米納津第４９号１０２番地７　シプロ化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オキサゾロン構造を有する紫外線吸収剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式Iで示される４－アリールメチリデン－２－メチル－５－オキサゾロンのうち、式中のR及びR’が下記（ｂ）（ｃ）のいずれかであるオキザゾロン誘導体を含有する紫外線吸収剤。
【化１】

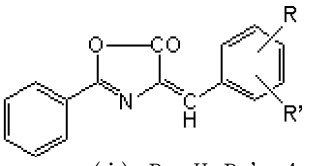


（Ｉ）

(b) R=H,R’=4-$CH_3$;
(c) R=H,R’=4- $CH_3O$;

【請求項２】
下記一般式IIで示される４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロンのうち、式中のR及びR’が下記（ｊ）であるオキザゾロン誘導体を含有する紫外線吸収剤。

【化２】



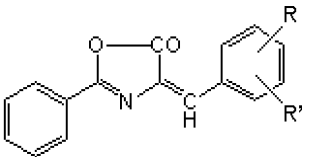
（Ⅱ）

(j) R =H,R’=4-$COOCH_3$;

【請求項３】

一般式IIで示される４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロンのうち、式中のR及びR’が下記（ｋ）であるオキザゾロン誘導体を含有する紫外線吸収剤。

【化３】



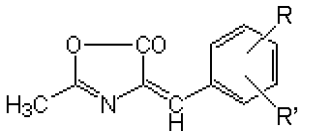
（Ⅱ）

(k) R=H,R’=4-$OCOCH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$

【請求項４】

３６０～３９０ｎｍの領域に吸収能力を有する前記一般式IIのオキサゾロン誘導体と３３０～３６０ｎｍの領域に吸収能力を有する次の一般式Ｉのオキサゾロン誘導体を併用するＵＶ－Ａ及びＵＶ－Ｂ領域の請求項２又は３記載の紫外線吸収剤。

【化４】



（Ⅰ）

---

(a)R=R’=H;

(b)R=H,R’=4-$CH_3$ ;

(c)R=H,R’=4- $CH_3O$;

(d)R=H,R’=4-Cl;

(e)R=H,R’=4-$NO_2$ ;

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、紫外線吸収剤に関する。より詳しくは、４－アリールメチリデン－２－メチル－５－オキサゾロンまたは４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロンを含む紫外線吸収剤に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来の紫外線吸収剤としてはサリシレート類（サリシレート系）、２－ヒドロキシベンゾフェノン類（ベンゾフェノン系）、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール類（ベンゾトリアゾール系）、２－（２－ヒドロキシフェニル）－１，３，５－トリアジン類（トリアジン系）、シアノアクリレート類（シアノアクリレート系）等が提案されている。これらのうちからλmax ≧ ３５０ｎｍ の紫外線吸収剤となると極めて限られている。

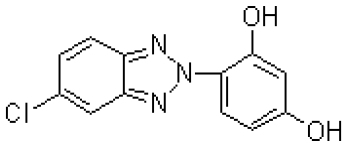
【０００３】

市販までにいたらず、文献に見られるだけのものを含めて６－（５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）レゾルシノール（構造式IV、λmax＝３５１ｎｍ：シプロ化成市販品）、２，４－ジ－tert－ブチル－６－（５－フェニルチオ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール（構造式V、λmax＝３６５ｎｍ）（特許文献１）、

｛６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェノール｝（構造式VI、λmax＝３５０ｎｍ）（特許文献２）、
２，４－ビス－（２，４－ジメチルフェニル）－６－（２－ヒドロキシカルバゾール－３－イル）－１，３，５－トリアジン（構造式VII、λmax＝３６７ｎｍ）（特許文献３）、
２，４－ジフェニル－６－（２－ヒドロキシ－４－メチルフェニル）－１，３，５－トリアジン（構造式VIII、λmax＝３７１ｎｍ）（特許文献４）、
２，４－ジフェニル－６－（２－ヒドロキシ－フェニル）－１，３，５－トリアジン（構造式IX，λmax＝３６０ｎｍ）（非特許文献１）、
２－（４－ジメチルアミノフェニル）－４－メチル－６－（２－ヒドロキシフェニル）－１，３，５－トリアジン（構造式X，λmax＝３８０ｎｍ）（非特許文献２）
等だけである。

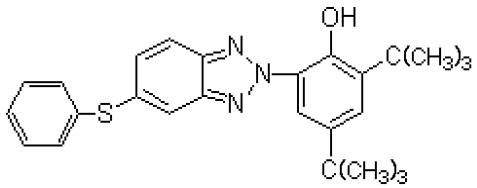
【特許文献１】ＷＯ９２１４７１８ ｛Ｃｉｂａ－Ｇｅｉｇｙ ＡＧ，ＰＣＴ Ｉｎｔ．Ａｐｐｌ，１４，７１８；Ｃ．Ａ．，１１８，１２５８０６ｄ（１９９３）｝
【特許文献２】特開昭６１－１１８，３７３号公報（Ａｄｅｃａ Ａｒｇｕｓ Ｃｈｅｍ．Ｃｏ．Ｌｔｄ．；Ｃ．Ａ．，１０６，６８２６５ｃ（１９８７）
【特許文献３】特開平８－１５１４８０号公報（旭電化工業，８．６．１１）
【特許文献４】特開平６－２９５１３９号公報（旭電化工業，６．１１．２９）
【非特許文献１】Ｈ，Ｂｒｕｎｅｔｔｉ ａｎｄ Ｃ．Ｅ．Ｌ▲ｕ▼ｔｈｉ，Ｈｅｌｖ．Ｃｈｉｍ．Ａｃｔａ，５５，１５６６（１９７２）
【非特許文献２】Ｆａｒｂｗｅｒｋｅ Ｈｏｅｃｈｅｓｔ Ａｇ，Ｇｅｒ．Ｏｆｆｅｎ．２，３５０，４１４；Ｃ．Ａ．，８３，９７３８６ｅ（１９７８）．

【０００４】
【化４】



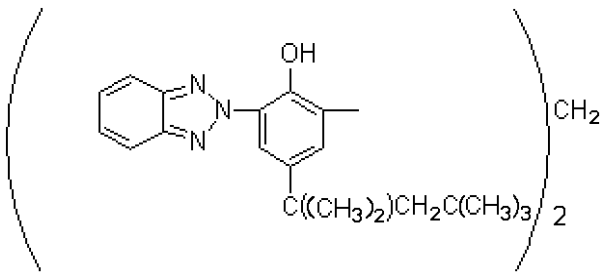
（構造式IV，λmax ＝ 351nm）

【化５】



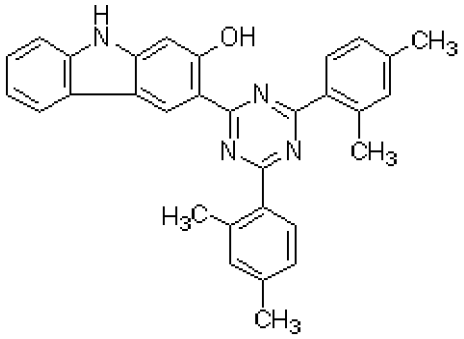
（構造式V，λmax ＝ 365nm）

【化６】



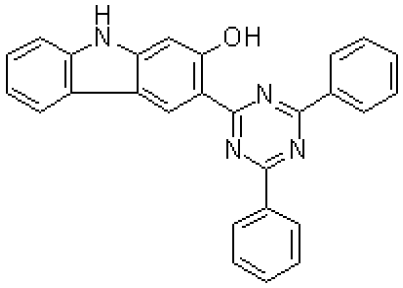
（構造式VI，λmax ＝ 350nm）

【化７】



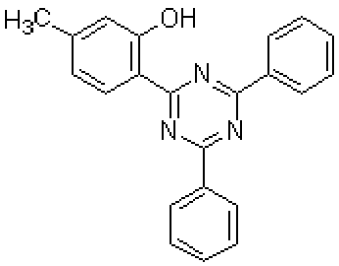
（構造式VII，λmax ＝ 367nm）

【化８】



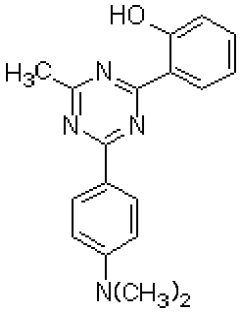
（構造式VIII，λmax ＝ 371nm）

【化９】



（構造式IX，λmax ＝ 360nm）

【化１０】

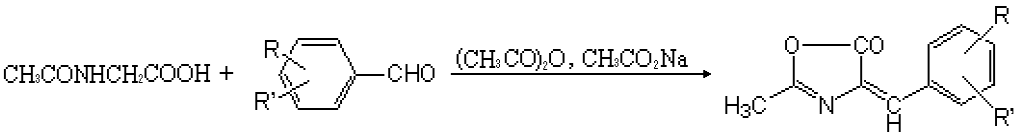


（構造式X，λmax ＝ 380nm）

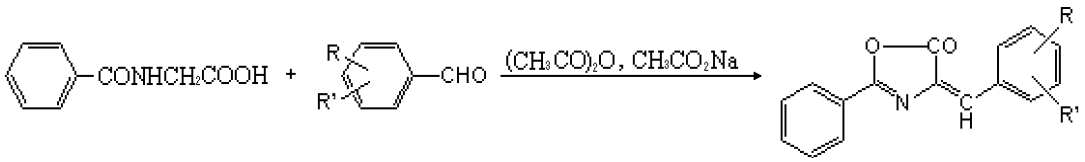
【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】
工業的に多量生産が容易で、しかもλmax≧３６０ｎｍなる紫外線吸収剤となるとほとんどないと言っても過言ではない。当然のことながら紫外線及び可視光線で分解したり反応したりしないこと、加水分解等に対して安定であること、熱安定性がよいこと等の条件も満足されねばならない。また着色物質でないこと等も条件となるであろうから、なおさらである。このような紫外線吸収剤が得られれば、在来の紫外線吸収剤との併用によって太陽光中のほとんどの紫外部照射線を効果的に吸収することが可能であると考えられる。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
課題を解決するための手段として最初に一般式Iの４－アリールメチリデン－２－メチル－５－オキサゾロンがとりあげられたのである。これらの化合物のほとんどは下記の反応式（化１１）で示される公知の合成法により得ることができる（非特許文献３）。
【化１１】




【非特許文献３】Ｈ．Ｅ．Ｃａｒｔｅｒ，Ｏｒｇ．Ｒｅａｃｔｉｏｎｓ，Ｖｏｌ．III，ｐ．１９８（１９４６）
【０００７】
合成した一般式Iのオキザゾロン誘導体の紫外線吸収スペクトルの測定結果から、これらが３３０～３６０ｎｍの領域にλmaxを有することを見出した。またεmax＞２００００であり、その値は紫外部照射線によっても、約２００℃の加熱によってもほとんど変化しないことが認められた。
【０００８】
しかし、当初の希望であるλmax≧３６０ｎｍということになると不十分である。ここに共役系が延長されたものと考え得る一般式IIの４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロンがとりあげられたのである。これらの化合物のほとんどは下記の反応式（化１２）で示される公知の合成法により得ることができる（非特許文献３）。
【化１２】




ただし、一般式IIにおける構造式IIkの化合物、すなわち構造式IIIのオキサゾロン誘導体は、今回初めて合成された新規な化合物である。
【０００９】
合成した一般式IIのオキザゾロン誘導体の紫外線吸収スペクトルの測定結果から、これらが３６０～３９０ｎｍの領域にλmaxを有し、εmax＞３５０００であり、その値は紫外部照射線によっても、約２００℃の加熱によってもほとんど変化しないことが認められた。またそれらのうちの大半は淡黄色のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤と同じ程度の淡黄色結晶であり、共役系の延長において往々認められる強い着色は認められない。従って被防護物質の選択さえ誤らなければ３６０～３９０ｎｍの領域に吸収能力を有する紫外線吸収剤として使用しうるものである。
【発明の効果】
【００１０】
本発明で得られる一般式Iの４－アリールメチリデン－２－メチル－５－オキサゾロン及び／または一般式IIの４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロンを含

有する紫外線吸収剤は、紫外線照射に対しても、約２００℃の加熱に対しても化学変化することなく、安定性に優れる。

【００１１】

更に従来の紫外線吸収剤は、それらのλmaxが２９０～３５０ｎｍの範囲のものが多いなか、本発明で得られた一般式IIの４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロンのλmaxは、３６０～３９０ｎｍの範囲である。このことから従来の紫外線吸収剤の吸収効果の及ばなかった長波長部の紫外線を吸収する能力があるという意味において提案の価値がある。

【００１２】

なかでも、今回新規に合成することができた構造式IIIのオキサゾロン誘導体では、上記特性に加えて低融点であり、有機材料との相溶性が良いという点が特に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。構造式Ia～f及びIIa～jのオキサゾロン誘導体の合成法については、公知の方法が多量生産にも適していると考え、公知の方法に従った。ただし構造式IIIすなわち構造式IIkのオキサゾロン誘導体については、合成した構造式IIiのオキサゾロン誘導体を出発原料として、新規に合成した。また合成した化合物の中から構造式Ｉａ及びＩＩａを選択し、これらが大きい熱安定性を有し、紫外部照射線に対して安定であることを認めた。

【実施例１】

【００１４】

Ｎ－アセチルグリシン１．１７ｇ（０．０１モル）、ベンズアルデヒド１．１７ｇ（０．０１１モル）、無水酢酸４．１ｇ（０．０４モル）及び酢酸ナトリウム０．４１ｇ（０．００５モル）を混合し、１００℃に２時間かき混ぜ反応させた。析出した結晶を濾過しとり、温水洗後、再結晶して構造式Ｉａのオキザゾロン誘導体（化合物Ia）を得た。

【実施例２】

【００１５】

ベンズアルデヒド１．１７ｇ（０．０１１モル）の代わりにｐ－トルアルデヒド１．３２ｇ（０．０１１モル）を用い、他は実施例１と全く同様にして反応させ、同様に処理して構造式Ibのオキザゾロン誘導体（化合物Ib）を得た。

【実施例３】

【００１６】

Ｎ－アセチルグリシン１．１７ｇ（０．０１モル）、ｐ－アニスアルデヒド１．５０ｇ（０．０１１モル）、無水酢酸４．１ｇ（０．０４モル）及び酢酸ナトリウム０．４１ｇ（０．００５モル）を混合し、１００℃に２時間かき混ぜ反応させた。反応後、減圧にて生成した酢酸及び無水酢酸のほとんどを留去し、残溜を水５０ｍｌに注加し、これを７０～８０℃の熱トルエン５０ｍｌで抽出した。トルエン溶液を熱水洗後、熱濾過してから減圧でトルエンを留去し、残溜を再結晶して構造式Icのオキザゾロン誘導体（化合物Ic）を得た。

【実施例４】

【００１７】

ベンズアルデヒド１．１７ｇ（０．０１１モル）の代わりにｐ－クロロベンズアルデヒド１．５４ｇ（０．０１１モル）を用い、他は実施例１と全く同様にして反応させ、同様に処理して構造式Idのオキザゾロン誘導体（化合物Id）を得た。

【実施例５】

【００１８】

ベンズアルデヒド１．１７ｇ（０．０１１モル）の代わりにｐ－ニトロベンズアルデヒド１．６６ｇ（０．０１１モル）を用い、他は実施例１と全く同様にして反応させ、同様に処理して構造式Ieのオキザゾロン誘導体（化合物Ie）を得た。

【実施例６】

【００１９】
ベンズアルデヒド１．１７ｇ（０．０１１モル）の代わりにバニリン１．５４ｇ（０．０１１モル）を、無水酢酸４．１ｇ（０．０４モル）の代わりに無水酢酸５．１ｇ（０．０５モル）を用い、他は実施例１と全く同様にして反応させ、同様に処理して構造式Ifのオキザゾロン誘導体（化合物If）を得た。
【実施例７】
【００２０】
馬尿酸１．７９ｇ（０．０１モル）、ベンズアルデヒド１．０６ｇ（０．０１１モル）、無水酢酸３．２ｇ（０．０３１モル）及び酢酸ナトリウム０．２５ｇ（０．００３モル）を混合し、１００℃に２～３時間かき混ぜ反応させた。析出した結晶を濾過し取った。濾液は２ｍｌに減圧濃縮してから冷却し、析出した結晶を濾過し取った。両方の結晶を合して温水洗後、再結晶して構造式ＩＩａのオキザゾロン誘導体（化合物IIa）を得た。
【実施例８】
【００２１】
ベンズアルデヒド１．０６ｇ（０．０１モル）の代わりにｍ－トルアルデヒド１．２０ｇ（０．０１モル）を用い、他は実施例７と全く同様にして反応させ、同様に処理して構造式IIbのオキザゾロン誘導体（化合物IIb）を得た。
【実施例９】
【００２２】
ベンズアルデヒド１．０６ｇ（０．０１モル）の代わりにｐ－トルアルデヒド１．２０ｇ（０．０１モル）を用い、他は実施例７と全く同様にして反応させ、同様に処理して構造式IIcのオキザゾロン誘導体（化合物IIc）を得た。
【実施例１０】
【００２３】
ベンズアルデヒド１．０６ｇ（０．０１モル）の代わりにｐ－アニスアルデヒド１．３６ｇ（０．０１モル）を用い、他は実施例７と全く同様にして反応させ、同様に処理して構造式IIdのオキザゾロン誘導体（化合物IId）を得た。
【実施例１１】
【００２４】
馬尿酸１．７９ｇ（０．０１モル）、ｐ－クロロベンズアルデヒド１．４１ｇ（０．０１１モル）、無水酢酸６．１ｇ（０．０６モル）及び酢酸ナトリウム０．２５ｇ（０．００３モル）を混合し、１００℃に２．５～３時間かき混ぜ反応させた。析出した結晶を濾過し取った。濾液は２ｍｌに減圧濃縮してから冷却し、析出した結晶を濾過し取った。両方の結晶を合して温水洗後、再結晶して構造式IIeのオキザゾロン誘導体（化合物IIe）を得た。
【実施例１２】
【００２５】
ｐ－クロロベンズアルデヒド１．４１ｇ（０．０１モル）の代わりに２，４－ジクロロベンズアルデヒド１．７５ｇ（０．０１モル）を、無水酢酸６．１ｇ（０．０６モル）の代わりに無水酢酸８．２ｇ（０．０８モル）を用い、他は実施例１１と全く同様にして反応させ、同様に処理して構造式IIfのオキザゾロン誘導体（化合物IIf）を得た。
【実施例１３】
【００２６】
馬尿酸１．７９ｇ（０．０１モル）、ｐ－ニトロベンズアルデヒド１．５１ｇ（０．０１１モル）、無水酢酸３０ｇ（０．２９４モル）及び酢酸ナトリウム０．２５ｇ（０．００３モル）を混合し、１００℃に２．５～３時間かき混ぜ反応させた。析出した結晶を濾過しとり、濾液は棄却した。この結晶を温水洗後、再結晶して構造式IIgのオキザゾロン誘導体（化合物IIg）を得た。再結晶にはトルエンを用いた。
【実施例１４】
【００２７】

馬尿酸１．７９ｇ（０．０１モル）、バニリン１．５２ｇ（０．０１モル）、無水酢酸４．１ｇ（０．０４１モル）及び酢酸ナトリウム０．２５ｇ（０．００３モル）を混合し、１００℃に２時間かき混ぜ反応させた。析出した結晶を濾過しとり、濾液は棄却した。この結晶を温水洗後、再結晶して構造式IIhのオキザゾロン誘導体（化合物IIh）を得た。再結晶にはトルエンを用いた。

【実施例１５】

【００２８】

馬尿酸１．７９ｇ（０．０１モル）、ｐ－ヒドロキシベンズアルデヒド１．１０ｇ（０．００９モル）、無水酢酸３０ｇ（０．２９４モル）及び酢酸ナトリウム０．７５ｇ（０．００９モル）を混合し、１２５℃に３～４時間かき混ぜ反応させた。エタノール４５ｍｌにて結晶を析出させ、その結晶を濾過しとり、濾液は棄却した。この結晶を温水洗後、エタノールで洗浄後、再結晶して構造式IIiのオキザゾロン誘導体（化合物IIi）を得た。再結晶にはトルエンを用いた。

【実施例１６】

【００２９】

馬尿酸１．７９ｇ（０．０１モル）、ｐ－ホルミルメチルベンゾエート１．４７ｇ（０．００９モル）、無水酢酸２．７４ｇ（０．０２７モル）及び酢酸ナトリウム０．７５ｇ（０．００９モル）を混合し、１２０～１３０℃に３～４時間かき混ぜ反応させた。エタノール６ｍｌにて結晶を析出させ、その結晶を濾過しとり、濾液は棄却した。この結晶を温水洗後、エタノールで洗浄後、再結晶して構造式IIjのオキザゾロン誘導体（化合物IIj）を得た。再結晶にはエタノールを用いた。

【実施例１７】

【００３０】

実施例１５で合成した化合物IIi２．６５ｇ（０．００９モル）、２－エチルヘキサン酸１．５９ｇ（０．０１モル）、トルエン３ｍｌ、トルエンスルホン酸０．０２ｇを加え、２０～３０℃で三塩化リン１．２４ｇ（０．００９モル）を１時間で加えた。さらに１００℃に７時間撹拌した後、水１０ｍｌ、トルエン１５ｍｌを加えて撹拌後、下層の水層を除去し、常圧でトルエンを留去してエタノール１０ｍｌを加えて結晶を析出させ、その結晶を濾過しとり、濾液は棄却した。この結晶を温水洗後、エタノールで洗浄後、再結晶して構造式IIIのオキザゾロン誘導体（化合物III）を得た。再結晶には、エタノールを用いた。

【００３１】

この化合物を高感度Ｃ，Ｈ，Ｎにて定量した。

＜測定装置＞

酸素循環燃焼・ＴＣＤ検出方式　ＮＣＨ定量装置

スミグラフ　ＮＣＨ－２１型（住化分析センター製）

＜測定結果＞

$C_{24}H_{25}NO_4$　とした場合

計算値　Ｃ　７３．６４％；　Ｈ　６．４４％；　Ｎ　３．５８％

実測値　Ｃ　７２．５％；　　Ｈ　６．８９％；　Ｎ　３．３９％

【００３２】

（結果）

実施例１～６で得られた結果をまとめて表１に示す。なお表１には得られた化合物Ia～Ｉｆの紫外線吸収特性も合わせて示す。化合物Ia～Ｉｆの紫外線吸収スペクトルは、それぞれ図１～図６に示した。なお図１～６の紫外線吸収スペクトルの横軸は波長(nm)、縦軸は吸光度である（以下の紫外線吸収スペクトルで同じ）。

【００３３】

また実施例７～１６で得られた結果をまとめて表２(a)及び表２(b)に示す。なお表２(a)(b)には得られた化合物IIa～IIjの紫外線吸収特性も合わせて示す。化合物IIａ～IIjの紫外線吸収スペクトルは、それぞれ図７～図１６に示した。

【００３４】

更に実施例１７で得られた新規化合物についての結果を表３に示す。なお表３には得られた新規化合物である化合物IIIの紫外線吸収特性も合わせて示す。化合物IIIについては、紫外線吸収測定の他、赤外線吸収測定も行った。得られた紫外線吸収スペクトルを図１７に示し、赤外線吸収スペクトルを図１８に示す。図１８において横軸は波数(1/cm)で、縦軸は透過率（％）である。

【００３５】

【表１】

表１　４－アリールメチリデン－２－メチル－５－オキサゾロン（Ｉ）*

| 化合物名 | 収率 (%) | 再結晶溶媒 | 融点 ** (℃) | λmax | εmax | ε＞15000のλ範囲 (nm) | 結晶の色 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4-ﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ-2-ﾒﾁﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ｉa） | 47 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 152.8～153.3 | 332 | 27900 | 306～352 | 淡黄色結晶 |
| 4-(4-ﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾒﾁﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ｉb） | 40 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 135.8～136.5 | 342 | 30700 | 314～365 | 淡黄色結晶 |
| 4-(4-ﾒﾄｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾒﾁﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ｉc） | 30 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 112.6～113.5 | 358 | 30600 | 331～385 | 淡黄色～黄色結晶 |
| 4-(4-ｸﾛﾛﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾒﾁﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ｉd） | 51 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 144.1～145.1 | 337 | 31500 | 309～361 | 淡黄色～黄色結晶 |
| 4-(4-ﾆﾄﾛﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾒﾁﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ｉe） | 72 | ﾄﾙｴﾝ | 186.8～187.2 | 348 | 28300 | 313～373 | 淡黄色～黄色結晶 |
| 4-(4-ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ-3-ﾒﾄｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾒﾁﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ｉf） | 20 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 148.2～149.7 | 350 | 20600 | 313～370 | 淡黄色～黄色結晶 |

* 表１に示されている化合物の元素分析値は計算値と≦０．３％で一致する。　また$^1$Ｈ－ＮＭＲスペクトルも所期の構造であることを示している。

** 表１に示されている化合物のほとんどは既知化合物であり、それらの融点については、Ｈ．Ｅ．Ｃａｒｔｅｒ，Ｏｒｇ．Ｒｅａｃｔｉｏｎｓ、ＶｏｌⅢ、ｐ．１９８（１９４６）に引用されている文献に記載されている。

【００３６】

【表２（ａ）】

表２（ａ） ４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロン（Ⅱ） *

| 化合物名 | 収率 (%) | 再結晶溶媒 | 融点 ** (℃) | λmax | εmax | ε＞15000のλ範囲 (nm) | 結晶の色 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4-ﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱa） | 44 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 166～166.2 | 365 | 37400 | 329～393 | 淡黄色結晶 |
| 4-(3-ﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱb） | 50 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 125.4～125.9 | 368 | 37400 | 332～396 | 淡黄色結晶 |
| 4-(4-ﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱc） | 54 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 141.6～142.1 | 373 | 39500 | 338～403 | 淡黄色結晶 |
| 4-(4-ﾒﾄｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱd） | 58 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 159.1～159.2 | 387 | 39700 | 355～424 | 淡黄色～黄色結晶 |
| 4-(4-ｸﾛﾛﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱe） | 59 | 2-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ | 198～198.5 | 372 | 40000 | 333～400 | 淡黄色結晶 |
| 4-(2,4-ｼﾞｸﾛﾛﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱf） | 64 | ﾄﾙｴﾝ | 168.2～170.3 | 375 | 35000 | 330～404 | 淡黄色～黄色結晶 |
| 4-(4-ﾆﾄﾛﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱg） | 41 | ﾄﾙｴﾝ | 240.2～240.7 | 382 | 35900 | 340～413 | 淡黄色～黄色結晶 |
| 4-(4-ｱｾﾄｷｼ-3-ﾒﾄｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱh） | 61 | ﾄﾙｴﾝ | 193.1～193.6 | 378 | 35400 | 335～408 | 淡黄色結晶 |

【００３７】
【表２（ｂ）】

表２(ｂ) ４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロン（Ⅱ） *
（続き）

| 化合物名 | 収率 (%) | 再結晶溶媒 | 融点 (℃) | λmax | εmax | ε＞15000のλ範囲 (nm) | 結晶の色 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4-(4-ｱｾﾄｷｼﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱi） | 76 | ﾄﾙｴﾝ | 160 | 367 | 26090 | 326～393 | 黄色結晶 |
| 4-(4-ﾒﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙﾍﾞﾝｼﾞﾘﾃﾞﾝ)-2-ﾌｪﾆﾙ-5-ｵｷｻｿﾞﾛﾝ（Ⅱj） | 73 | ｴﾀﾉｰﾙ | 250 分解 | 339 | 47367 | 288～396 | 黄色結晶 |

* 表２(a)(b)に示されている化合物の元素分析値は計算値と≦０．３％で一致する。 また$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトルも所期の構造であることを示している。

** 表２に示されている化合物のほとんどは既知化合物であり、それらの融点については、Ｈ．Ｅ．Ｃａｒｔｅｒ，Ｏｒｇ．Ｒｅａｃｔｉｏｎｓ、ＶｏｌⅢ、ｐ．１９８（１９４６）に引用されている文献に記載されている。

【表３】

表３　４－アリールメチリデン－２－フェニル－５－オキサゾロン（Ⅲ）（新規化合物）

| 化合物名 | 収率 (%) | 再結晶溶媒 | 融点 (℃) | λmax | εmax | ε＞15000 のλ範囲 (nm) | 結晶の色 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4-[4-(2-エチルヘキサノイルオキシ)ベンジリデン]-2-フェニル-5-オキサゾロン （Ⅲ） | 33 | エタノール | 102.9～104.3 | 370 | 37592 | 334～399 | 黄色結晶 |

【実施例１８】

【００３８】

試験管中に化合物Ｉａおよび化合物IIａをそれぞれとり、これらを空気中で２００℃に１時間加熱した。加熱前と加熱後の紫外線吸収スペクトルの比較を表４に示す。表４の結果からこれらが大きい熱安定性を有することを確認した。化合物Ｉａについては幾分の昇華性が認められることから考えて、高温における使用については注意が必要である。また、これらを至近距離からカーボンアーク燈で長時間照射しても、紫外線吸収スペクトルにおける変化はほとんど認められなかった。ほぼ同じ条件でp-ヒドロキシケイ皮酸エチルをカーボンアーク燈で照射した際にはεmaxが半減したことから考えて化合物IIａは紫外部照射線に対して比較的安定な化合物であると認められた。

【００３９】

【表４】

表４　４－ベンジリデン－２－メチル－５－オキサゾロン（Ｉａ）及び４－ベンジリデン－２－フェニル－５－オキサゾロン（Ⅱａ）の２００℃、１時間加熱前後における紫外吸収スペクトル

| 化合物名 | | λmax (クロロホルム) | εmax | ε>15000 のλ範囲(nm) |
|---|---|---|---|---|
| 4-ベンジリデン-2-メチル-5-オキサゾロン（Ｉa） | 加熱前 | 332 | 27900 | 306～352 |
| | 加熱後 | 332 | 27000 | 307～352 |
| 4-ベンジリデン-2-フェニル-5-オキサゾロン（Ⅱa） | 加熱前 | 365 | 37400 | 329～393 |
| | 加熱後 | 365 | 36900 | 330～393 |

【産業上の利用可能性】

【００４０】

今回合成したオキサゾロン誘導体は、紫外線吸収剤またはその成分として産業上の利用可能性を有する。今回合成したオキサゾロン誘導体のうち、一般式Iのオキサゾロン誘導体は、そのλmaxから考えて、太陽光中の２９６～３５０ｎｍの紫外部照射線から物質を保護することにおいて効果を有する。一方、一般式IIのオキサゾロン誘導体では、３６０～４００ｎｍの紫外部照射線から物質を保護することができる。よって、一般式Iのオキサゾロン誘導体と一般式IIのオキサゾロン誘導体を併用することによって、または一般式IIのオキサゾロン誘導体と従来の紫外線吸収剤と併用することによって、ＵＶ－ＡおよびＵＶ－Ｂ領域のすべての照射線を効果的に吸収する紫外線吸収剤を得ることも可能である

。

【図面の簡単な説明】

【００４１】

【図１】実施例１で得られた化合物（Ｉａ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図２】実施例２で得られた化合物（Ｉｂ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図３】実施例３で得られた化合物（Ｉｃ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図４】実施例４で得られた化合物（Ｉｄ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図５】実施例５で得られた化合物（Ｉｅ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図６】実施例６で得られた化合物（Ｉｆ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図７】実施例７で得られた化合物（ＩＩａ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図８】実施例８で得られた化合物（ＩＩｂ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図９】実施例９で得られた化合物（ＩＩｃ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図１０】実施例１０で得られた化合物（ＩＩｄ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図１１】実施例１１で得られた化合物（ＩＩｅ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図１２】実施例１２で得られた化合物（ＩＩｆ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図１３】実施例１３で得られた化合物（ＩＩｇ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図１４】実施例１４で得られた化合物（ＩＩｈ）の紫外線吸収スペクトルである。

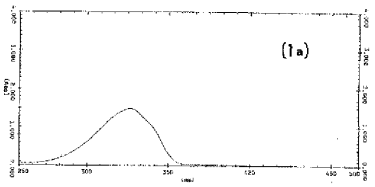
【図１５】実施例１５で得られた化合物（ＩＩｉ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図１６】実施例１６で得られた化合物（ＩＩｊ）の紫外線吸収スペクトルである。

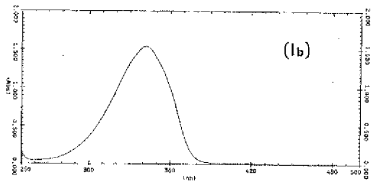
【図１７】実施例１７で得られた化合物（ＩＩＩ）の紫外線吸収スペクトルである。

【図１８】実施例１７で得られた化合物（ＩＩＩ）の赤外線吸収スペクトルである。

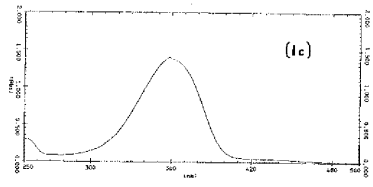
【図１】



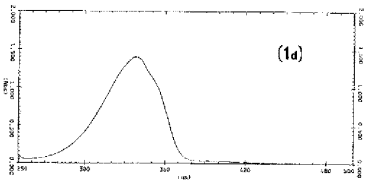

【図２】



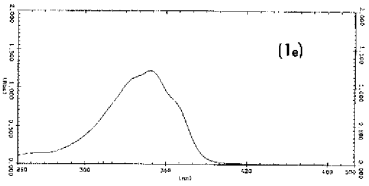

【図３】



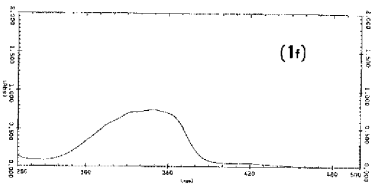

【図４】



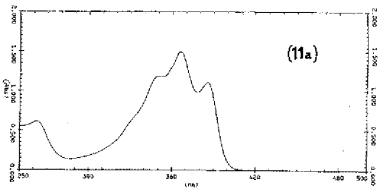

【図５】



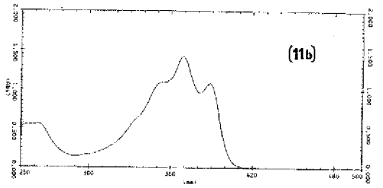

【図６】



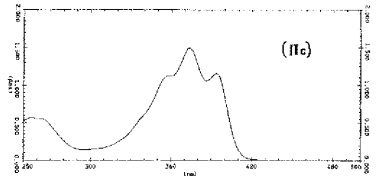
【図７】



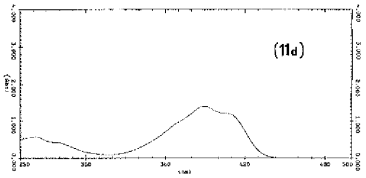

【図８】



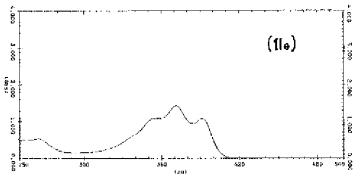

【図９】



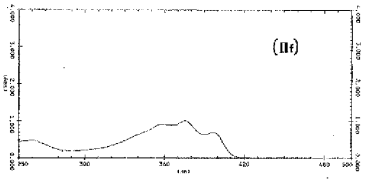

【図１０】



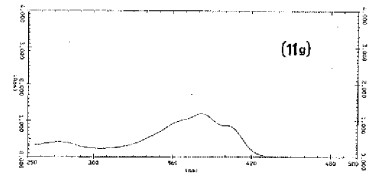

【図１１】



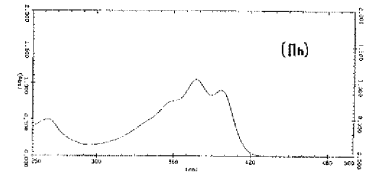

【図１２】



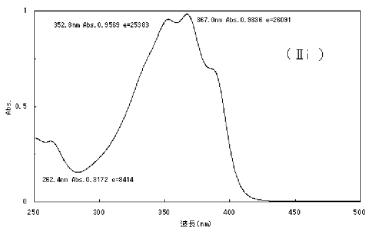

【図１３】



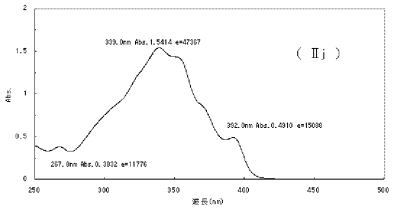

【図１４】



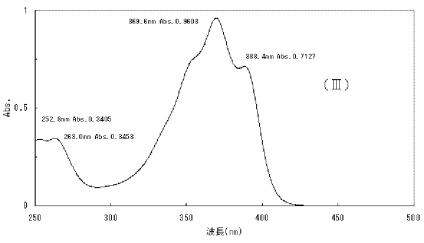

【図１５】



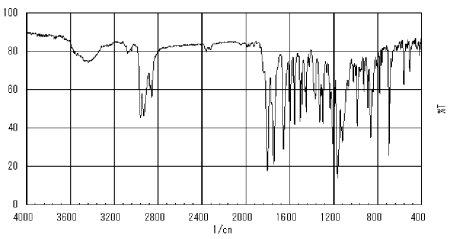

【図１６】




【図１７】




【図１８】



フロントページの続き

審査官　福永　千尋

(56)参考文献　英国特許出願公開第０２０８３２３９（ＧＢ，Ａ）
特開平０８－１０９１５２（ＪＰ，Ａ）
Biochimica et Biophysica Acta- General Subjects, 1989, Vol.990, p.113-121
J. Am. Chem. Soc., 1952, Vol.74, p.5975-5979
Spectroscopy Letters, 1994, Vol.27, No.9, p.1115-1128
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1930, Vol.5, p.354-365
Gazzeta Chimica Italiana, 1960, Vol.90, p.32-45
Indian Journal of Heterocyclic Chemistry, 2003, Vol.13, p.119-122
Chemistry and Industry, 1962, p.929
Chemical Abstracts, 1957, Vol.51, 12035a-i

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ３／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）