

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C07D 311/92

(11) 공개번호 특2000-0029494
(43) 공개일자 2000년05월25일

(21) 출원번호	10-1999-7000518	(87) 국제공개번호	WO 1998/04937
(22) 출원일자	1999년01월22일	(87) 국제공개일자	1998년02월05일
번역문제출일자	1999년01월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/13723		
(86) 국제출원출원일자	1997년07월16일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코 러시아 미국		
(30) 우선권주장	96/09384 1996년07월25일 프랑스(FR)		
	60/029,105 1996년10월21일 미국(US)		
(71) 출원인	코닝 인코포레이티드 알프레드 엘. 미첼슨		
(72) 발명자	미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자 찬,유-핑 프랑스공화국,에프-69008리옹,블르바르장 X X III,14 브리송,나땅 프랑스공화국,에프-69390미에리,뤼뒤꼬또,120		
(74) 대리인	이철, 이인실, 영승윤		

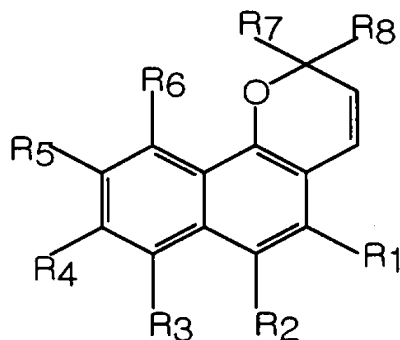
심사청구 : 없음

(54) 나프토피란, 그의 조성물 및 이를 포함하는 제품

요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 광변색성 화합물에 관한 것이다.

화학식 1



여기서, R₁-R₈은 다양한 치환기를 나타내며, R₃-R₆ 중 적어도 둘은 C₁~C₆ 알콕시기임을 특징으로 한다.

색인어

나프토피란, 광변색소, 렌즈, 광차단, 광학장치

명세서

본 발명은 특히, 광변색성을 나타내는 나프토피란(naphthopyrans) 형태의 신규한 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 나프토피란을 함유하는 광변색성 조성물 및 안과용 제품(예, 렌즈)에 관한 것이다.

광변색성 화합물(photochromic compound)은 다색광 또는 단색광(예, 자외선)의 영향으로 색을 변화시킬 수 있고, 빛의 조사가 멈추거나, 처음과 다른 다색광 또는 단색광의 영향, 또는 처음과 다른 온도 및/또는 다색광 또는 단색광의 영향으로 그들의 초기 색을 다시 회복할 수 있다.

이러한 광변색성 화합물은 예를 들면, 안과용 렌즈, 콘택트 렌즈, 햇빛 차단 안경, 필터(filter), 사진

기 또는 사진 용구의 광학 장치들 또는 다른 광학 및 관측 장치들, 판넬링 (paneling), 장식 용품, 전시 부품 또는 광학적 표시 (기록)에 의한 정보 저장용 장치의 생산과 같이 다양한 분야에서 응용품을 발견할 수 있다.

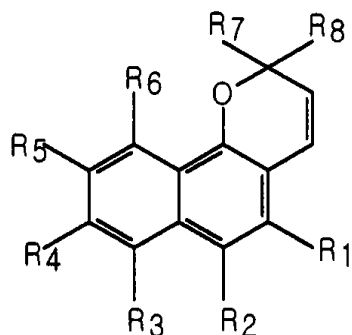
안과용 렌즈 분야, 특히 안경에서, 하나 또는 그 이상의 광변색성 화합물을 포함하는 광변색성 렌즈는 다음 특성을 만족해야 한다:

- 야간 또는 어둠 속에서의 고 투과도,
- 유사한 조사도 하에서의 저 투과도 (고 착색성),
- 적절한 착색 또는 탈색 속도,
- 바람직하게, 상기 렌즈의 착색 또는 탈색시 선택된 색조의 지속성과 함께 소비자에게 수용가능한 색조 (바람직하게는 회색 또는 밤색),
- 0~40°C 온도 범위에서 상기 특성의 성능 유지,
- 원하는 제품이 고급이고 고가이기 때문에 높은 내구성.

상기 렌즈 특성은 사실상 활성 광변색성 화합물에 의해 결정되며, 상기 화합물은 렌즈를 구성하는 유기물 또는 무기물과의 상용성이 부가적으로 요구된다.

또한, 회색 또는 밤색 색조를 얻기 위하여 다른 색상, 즉, 가시광선 영역내에 서로 다른 최대 흡수 파장을 갖는 적어도 두 개의 광변색소 (photochrome)가 사용되어야 함을 주목해야 한다. 또한, 이러한 결합은 광변색성 화합물에 대하여 다른 것들을 요구한다. 특히, 둘 또는 그 이상 결합된 활성 광변색성 화합물의 착색 및 탈색 속도는 필수적으로 동일해야 한다. 또한, 이는 시간에 대한 안정성 및 플라스틱 또는 무기 지지체와의 상용성에도 동일하게 적용된다.

선행 기술에서 기술된 많은 광변색성 화합물 중에서, 미국특허 제 3,567,605호, 제 3,627,690호, 제 4,826,977호, 제 5,200,116호, 제 5,458,814호 및 연구 논문 (Research Disclosure) 제 36,114호에 기술되어진 나프토피란을 예로 인용할 수 있다:

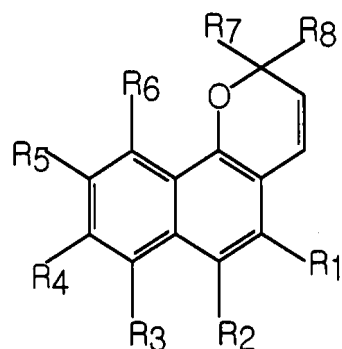


이러한 화합물들은 상기 정의된 설명을 만족시킴을 주장하고자 한다. 사실상, 상기 화합물들이 어둠 속에서의 고 투과도 및 태양 광선 하에서의 고 착색성과 같은 바람직한 기본 특성들 중 하나 또는 그 이상을 갖는 반면, 현재까지 제시된 모든 화합물은 공업적으로 제조가능한 만족할 만한 제품의 생산에 요구되는 바람직한 특성들을 완벽하게 충족시키지 못한다. 상기 선행 기술들은 R₁ 및 R₂ 내의 메틸기의 존재에 의해 탈색 속도를 변화시키는 방법을 제시하고 있지만, 활성화된 형태 (자외선에 노출)의 가시 스펙트럼의 프로파일 (profile)을 변경시키는 방법은 제시하고 있지 않다. 상기 선행 기술의 화합물들은 일반적으로 가시광선 영역에서 주 흡수띠를 갖는 오렌지색 또는 적색이다.

놀랍게도, R₃와 R₅ 위치에 적어도 두 개의 알콕시 (alkoxy)기가 존재하면 가시광선 영역내 및 높은 λ_{\max} 값에서 두 개의 강한 흡수띠를 갖는 광변색소 (photochromes)를 얻을 수 있다는 사실을 발견한 것은 본 출원인의 공적이다. 결국, 본 발명의 화합물은 가시 스펙트럼 (400~700 nm)의 일부를 포함한다.

따라서, 본 발명은 하기 화학식 I로 표시되는 화합물, 특히, 광변색성 화합물에 관한 것이다:

화학식 I



여기서,

- R_1 , R_2 , R_4 및 R_6 는 서로 같거나 다르게, 각각 다음을 나타내며;

* 수소,

* 할로겐, 바람직하게는 불소 (fluorine), 염소 (chlorine) 또는 브롬 (bromine),

* 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,

* 탄소원자 3~12개를 포함하는 사이클로알킬 (cycloalkyl) 또는 바이사이클로알킬 (bicycloalkyl)기,

* 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알콕시기,

* 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 할로알킬 (haloalkyl) 또는 할로알콕시 (haloalkoxy)기, 바람직하게는 플루오로알킬 (fluoroalkyl)기,

* 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알케닐 (alkenyl) 또는 알키닐 (alkynyl)기, 바람직하게는 비닐 (vinyl) 또는 알릴기 (allyl)기,

* 메타크릴로일 (methacryloyl)기 또는 아크릴로일 (acryloyl)기,

* 4면 그림 a의 화학식으로 표시되는 에폭시 (epoxy)기, 여기서, $n=1, 2$ 또는 3 ,

* 탄소원자 6~24개를 포함하는 아릴기를 갖는 아릴 또는 아릴옥실 (aryloxy)기, 또는 황, 산소 및 질소로 이루어진 군으로부터 적어도 하나의 이종원자 (heteroatom) 및 탄소원자 4~24개를 포함하는 헤테로아릴 (heteroaryl)기를 갖는 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시 (heteroaryloxy)기, 상기 아릴 또는 헤테로아릴기는 선택적으로 다음 화합물로부터 선택된 적어도 하나의 치환기에 의해 선택적으로 치환되고:

- 할로겐, 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬,

- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,

- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알콕시기,

- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 할로알킬 (haloalkyl) 또는 할로알콕시 (haloalkoxy)기, 바람직하게는 플루오로알킬기,

- $-NH_2$ 기,

- $-NHR$ 기, 여기서, R 은 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,

- $-NR'R''$ 기, 여기서, R' 및 R'' 은 서로 같거나 다르게, 각각 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기이고, 질소원자로 서로 결합되고, 산소, 황 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 다른 이종원자를 포함하는 5~7원 고리 (5~7 member ring)이며, 상기 질소는 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기로 선택적으로 치환될 수 있고,

* 탄소원자 1~4개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기 및 전술한 바와 같은 아릴 및 헤테로아릴기를 갖는 아랄킬 또는 헤테로아랄킬기,

* $-NH_2$, $-NHR$, $-NR'R''$, $-CONH_2$, $-CONHR$ 또는 $-CONR'R''$ 기, 여기서, R , R' 및 R'' 은 전술한 바와 같으며,

* $OCOR'$ 또는 $COOR'$ 기, 여기서, R' 은 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기, 또는 탄소원자 3~12개를 포함하는 사이클로알킬 또는 바이사이클로알킬기, 또는 상기 정의된 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴기를 나타내고,

* 폴리에테르, 폴리아마이드, 폴리카보네이트 (polycarbonate), 폴리카바메이트 (polycarbamate), 폴리우레아 (polyurea) 또는 폴리에스테르 잔기; R_7 및 R_8 는 서로 같거나 다르게, 이들은 각각 다음과 같으며,

- 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,

- 탄소원자 3~12개를 포함하는 사이클로알킬기,

- R_1 , R_2 , R_4 및 R_6 에 대해 전술한 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴기,

- 줄로리딘-9-일 (julolidin-9-yl)기, 또는

- 두 관능기 R_7 및 R_8 은 함께 아다만틸 (adamantyl), 노르보닐 (norbornyl), 플루오레닐리덴

(fluorenylidene) 또는 디(C1-C6 알킬)안트라세닐리덴 (di(C1-C6 alkyl)anthracenyliiden) 또는 스피로 (C5-C6 사이클로알킬)안트라세닐리덴 (spiro(C5-C6 cycloalkyl)anthracenyliiden)기를 형성하며; R_3 및 R_5 는 서로 같거나 다르게, 이들은 각각 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알콕시기를 나타낸다.

본 발명에 따른 화학식 I로 표시되는 화합물에 고려될 수 있는 치환기들 중에서, 관능기들은 중합될 수 있거나 및/또는 가교될 수 있는 적어도 하나의 작용을 포함하거나 및/또는 형성하는 것으로 고려되어야 하며, 상기 관능기는 바람직하게는 하기 화합물로부터 선택된다: 알케닐, 바람직하게는 비닐, 메타크릴로일, 아크릴로일, 아크릴옥시알킬, 메타크릴옥시알킬, 또는 에폭시기.

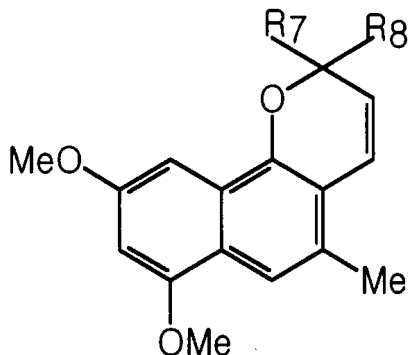
따라서, 본 발명의 광변색성 화합물은 그 형태에 관계없이, 서로 또는 다른 코모노머 (comonomer)와 반응하여 광변색성 기능 및 거대분자 (macromolecule)의 기계적 특성을 갖는 코폴리머 (copolymer) 및/또는

호모폴리머 (homopolymer)를 형성할 수 있는 모노머 (monomer)일 수 있다. 본 발명의 목적 중의 하나는 상기 (코)모노머를 포함하는 코폴리머 또는 호모폴리머 및/또는 본 발명에 따른 광변색성 화합물 I을 적어도 부분적으로 포함하는 가교 화합물로 이루어진다.

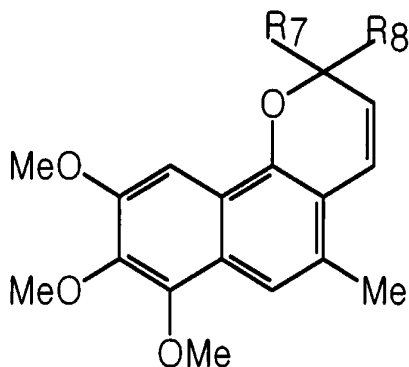
동일한 개념으로, 상기-언급된 화합물 I은 광변색성이 있거나 없는 폴리머의 사슬 사이에 브리지 (bridge)를 형성할 수 있는 반응성 관능기를 갖는 가교제일 수 있다. 이러한 방법으로 얻어질 수 있는 가교 화합물도 본 발명의 일부분이다.

일반적으로 바람직한 방법으로, 알콕시기는 메톡시기이다. 본 발명의 바람직한 화합물은 하기 화학식 (11 및 12)으로 나타내어진다:

화학식 11



화학식 12



여기서, R₇ 및 R₈은 하나 또는 그 이상의 C1-C5 알콕시기, C1-C6 아민 또는 알킬기, 또는 C6-C12 아릴기에 의해 선택적으로 치환된 다이성방향족 (polyheteroaromatic) 또는 다방향족 (polyaromatic) 기이다.

상기 화합물의 발명은 이 화합물들이 특히 뛰어난 광변색성을 나타내기 때문에 본 출원인의 업적이다. 보다 명확히 말해서, 이들은 큰 λ_{\max} 값을 갖는 가시광선 영역 내에서 두 개의 흡수띠를 갖는 강한 착색성을 나타낸다.

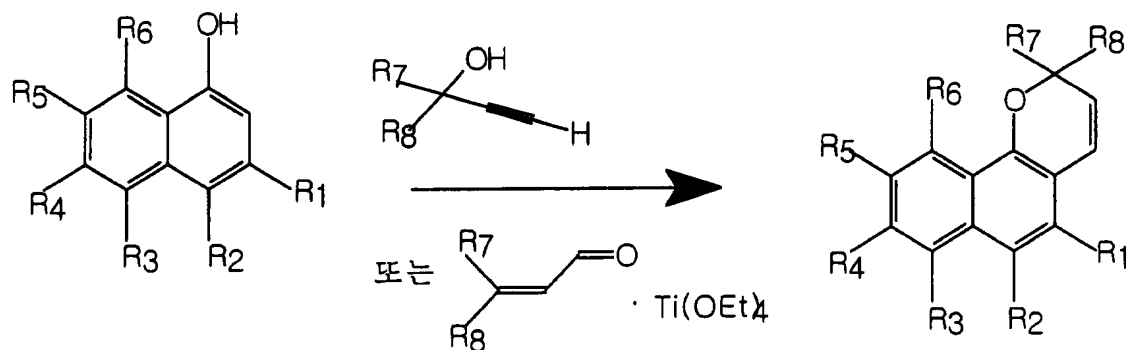
또한 바람직하게도 상기 화합물들은 안정하며, 매트릭스 (matrix)에 포함된 형태 및 코팅 형태 모두로 유기 폴리머 또는 무기물로 제조된 매트릭스와 상용성이 있다.

용액 또는 상기 폴리머 매트릭스 내에서, 본 발명의 상기 화합물들은 초기 상태에서 무색 또는 연한 색상을 가지며, 자외선 (365nm) 또는 태양 타입의 광원에 노출되었을 때 강한 착색이 빠르게 일어난다. 이들은 빛의 조사가 멈추면 이들의 초기 색을 빠르게 회복한다.

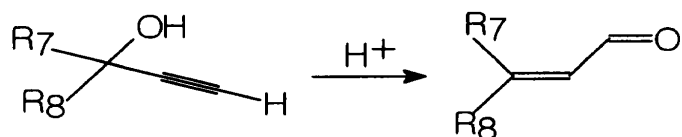
본 발명의 화합물은 적절히 치환된 1-나프톨 (1-naphthol)의 유도체와 하기 성분들의 축중합으로서 제조될 수 있다.

- 프로파질 알코올 (propargyl alcohol)의 유도체 (톨루엔, 자일렌 (xylene) 또는 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran)과 같은 용매 내에서, 및 선택적으로 p-톨루엔설폰산 (p-toluenesulfonic acid), 클로로아세트산 (chloroacetic acid) 또는 알루미늄산 (aluminic acid)과 같은 촉매 존재하에서 상기 변수에 따라 축중합이 수행될 수 있음).

- 또는 아크롤레인 (acrolein)의 유도체 (티타늄 테트라에틸레이트 (titanium tetraethylate)의 존재하에서).

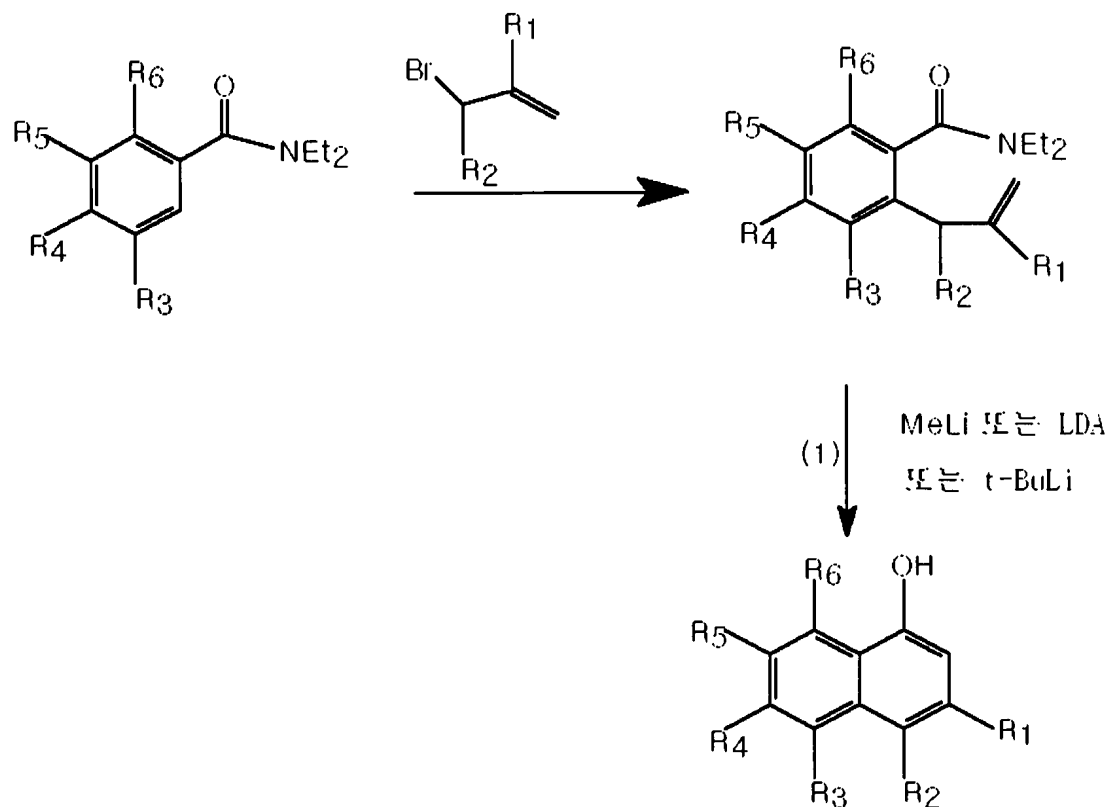


상기 합성 경로는 고전적이며, 유럽특허 제 A-0,562,915호 뿐만 아니라 상기 언급된 선행기술의 참고 문헌에 기술되어 있다. 케톤 (R₇)(R₈)CO는 상업적으로 판매되거나, 또는 예를 들면, 염산으로부터 프리델-크라프트 반응 (Friedel-Crafts reaction)과 같은 고전적인 방법으로 쉽게 합성된다. 이때, 상기 프로파질 알코올 유도체들은 대응 케톤과 리튬 아세틸라이드 (lithium acetylide)의 반응으로 얻어질 수 있다. 상기 아크롤레인 유도체들은 산성 매질 내에서 상기 대응 프로파질 알코올 유도체들의 전위 (rearrangement)에 의해 제조될 수 있다 (J. Org. Chem., 1977년, 42권, 3403면, Edens 외 참조).



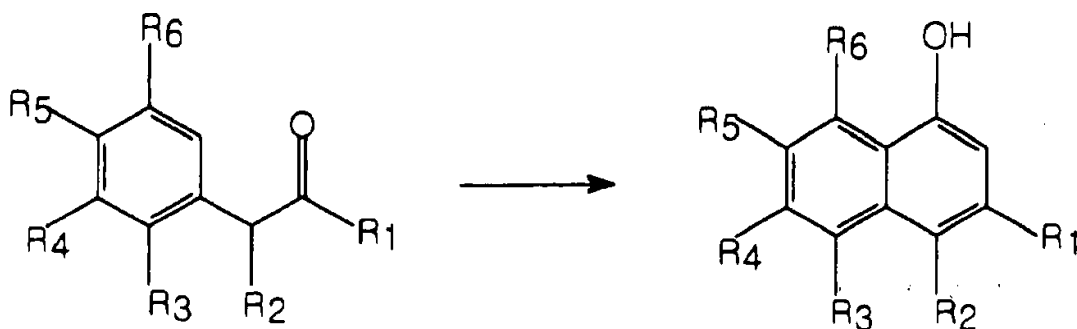
1-나프톨 유도체들은 문헌상의 다양한 방법으로 제조된다. 하기에 본 발명의 화합물의 합성법을 몇 가지 소개한다.

방법 1: Sibi 외, Org. Chem., 1986년, 51권, 271-273면:

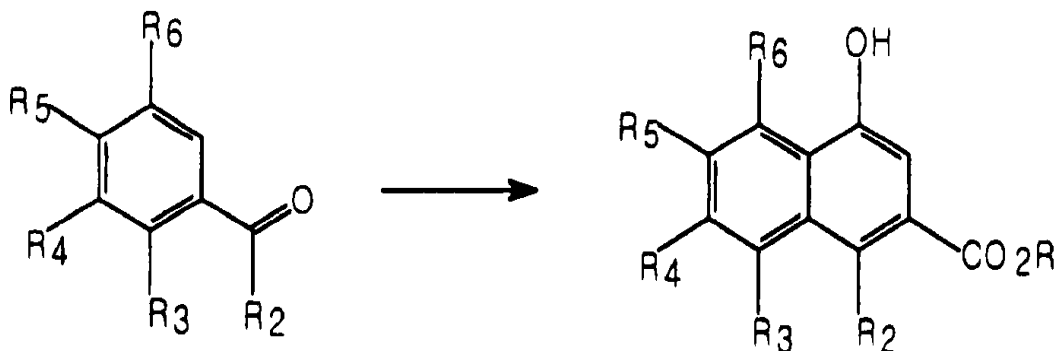


주: 1MeLi 또는 LDA 또는 s-BuLi.

방법 2: 미국특허 제 5,200,116호 (실시예 2):



방법 3: Johnson 외, Org. React., 1951년, 6권, 1면:



본 발명의 화합물들의 적용에 관하여, 이들이 폴리머 매트릭스의 조성물에 분산된 광변색성 물질로 이용될 수 있음을 주목해야 한다. 또한, 이들은 용액상으로도 사용될 수 있다.

광변색성 용액은 톨루엔, 디클로로메탄 (dichloromethane), 테트라하이드로퓨란 또는 에탄올과 같은 유기 용매에 상기 화합물을 용해시켜 제조될 수 있다. 이렇게 제조된 용액은 일반적으로 무색투명하다. 햇빛에 노출되었을 때 이들은 강하게 착색되며, 햇빛에 덜 노출된 곳에서, 바꿔 말하면, 이들이 자외선에 더 이상 노출되지 않을 때, 상기 상태의 색상을 회복한다. 일반적으로, 매우 저농도의 제품 (0.01~5% 정도)도 강한 착색을 얻기에 충분하다.

가장 흥미 있는 적용은 광변색소가 폴리머, 코폴리머 또는 폴리머 혼합물 내부 또는 표면에 균일하게 분산된 것들이다. 고려될 수 있는 적용 방법은 대단히 다양하다. 당업자에게 공지된 방법 중에서, 실리콘 오일 (silicone oil), 지방족 또는 방향족 탄화수소, 글리콜 (glycol) 내에서 상기 광변색소의 용액 또는 현탁액으로부터 또는 다른 폴리머 매트릭스로부터 (코)폴리머로 확산시키는 것이 있다. 현재, 상기 확산법은 폴리머 매트릭스의 성질에 따라, 50~200°C의 온도에서 15분 내지 수시간 동안 실행된다. 다른 적용 기술은 중합가능한 물질의 제조시 상기 광변색소를 혼합하여, 표면 또는 주형 (mold) 내에 상기 혼합물을 침적시켜 중합하는 것이다. 이러한 적용 기술 및 다른 기술들은 1992년 Blackie & Son Ltd.사가 출판한 CRANO 외, Applied Photochromic Polymer Systems의 "스피록 사진과 광색성 렌즈에의 이용 (Spiroxazines and their use in photochromic lenses)"에 수록되어 있다. 본 발명의 한 변형으로, 상기 광변색소를 (코)폴리머에 그래프팅 (grafting)시키는 것도 가능하다. 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 광변색소 중 적어도 하나와 그래프팅시킨 (코)폴리머로 이루어진다.

본 발명에 따른 광변색성 화합물의 광학적 적용을 위한 바람직한 폴리머 물질의 예로서 하기 제품을 들 수 있다:

- 선택적으로 할로겐화되거나 적어도 에테르 및/또는 에스테르 및/또는 카보네이트 및/또는 카바메이트 및/또는 티오카바메이트 (thiocarbamate) 및/또는 우레아 및/또는 아마이드 기를 포함하는, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아릴알킬 폴리(모노-, 디-, 트리-, 테트라)아크릴레이트 또는 폴리(모노-, 디-, 트리-, 테트라)메타크릴레이트; 폴리스티렌 (polystyrene), 폴리카보네이트 (예를 들면, 비스페놀 에이 폴리 카보네이트 (bisphenol A polycarbonate), 디알릴 디에틸렌글리콜 (diallyldiethylene glycol)의 폴리 카보네이트), 폴리에폭시, 폴리우레탄, 폴리티오우레탄, 폴리실록산 (polysiloxane), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리아마이드, 지방족 또는 방향족 폴리에스테르, 비닐 폴리머, 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 트리아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트-프로피오네이트 (propionate), 또는 폴리비닐부티랄 (polyvinylbutyral),

- 둘 또는 그 이상의 모노머의 코폴리머 또는 상기 폴리머들의 혼합물, 바람직하게는 폴리카보네이트-폴리우레탄, 폴리(메타)아크릴레이트 (poly(meth) acrylate), 또는 폴리스티렌-폴리아크릴로니트릴, 좀 더 바람직하게는 폴리에스테르 및/또는 폴리카보네이트 또는 폴리(메타)아크릴레이트의 혼합물.

광변색소 사용량은 원하는 암화 정도에 의존한다. 특히, 0.001~20 중량% 정도가 사용된다. 본 발명의 상기 광변색성 화합물은 단독으로 사용되거나, 고체 또는 액체 형태의, 예를 들면 이미 상술한 용액 또는 분산액 형태의 조성물을 제조하기 위해 다른 제품과 혼합되어 사용될 수 있다. 본 발명의 또 다른 목적을 구성하는 상기 화합물들은 본 발명에 따른 하나 또는 그 이상의 화합물 및 예를 들면, 안과용 또는 햇빛-차단안경과 같은 응용 제품에서 대중이 원하는 회색 또는 갈색과 같은 어두운 색상을 얻기 위한 다른 보조적 광변색성 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 추가적인 광변색성 화합물은 당업자에게

공지된 것이며, 문헌에 기술된 것으로, 예를 들면, 크로멘 (chromenes) (미국특허 제 3,567,605호, 제 5,238,981호, 국제특허 제 9,422,850호, 유럽특허 제 562,915호), 스피로피란 (spiropyrans) 또는 나프토스피로피란 (naphthospiropyrans) (미국특허 제 5,238,981호) 및 스피록사진 (spiroxazine) (CRANO 외, "Applied Photochromic Polymer Systems", Blackie & Son Ltd. 출판, 1992년, 2장)이 있다.

본 발명에 따른 상기 조성물은 또한 다음을 포함할 수 있다:

- 색조 조정용 비광변색성 염료,
- 빛/또는 항산화제와 같은 하나 또는 그 이상의 안정제 (stabilizer),
- 빛/또는 하나 또는 그 이상의 자외선 차단제 (anti-UV screens),
- 빛/또는 하나 또는 그 이상의 항(자유)라디칼제 (anti(free)radical agents),
- 빛/또는 광화학적 여기상태를 안정화시킬 수 있는 활성감소제 (deactivators).

상기 첨가제들은 상기 조성물의 내구성을 향상시킬 수 있다.

상기 광변색성 화합물 (1)의 적용에 속하는 또 다른 목적으로, 본 발명은 안과용 또는 햇빛차단안경 제품과 같이, 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물 및/또는 적어도 부분적으로 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 유도된 반복 유닛 (unit)들로부터 제조된 적어도 하나의 (코)폴리머, 및/또는 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 화합물 (1)을 포함하는 적어도 하나의 조성물, 및/또는 전술한 바와 같이, 본 발명의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유기 폴리머 물질 또는 무기 물질 또는 무기-유기 교잡 물질로 제조된 적어도 하나의 매트릭스를 포함하는 안과용 제품에 관한 것이다.

사실상, 본 발명이 보다 특별하게 적용되는 제품은 광변색성 안과용 또는 햇빛-차단 렌즈, 유리판 (건물용, 차부품용, 자동차용 유리), 광학 장치, 장식 용품, 햇빛-차단 제품, 정보 저장 등이 있다.

본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성 및 광변색성 확인에 대한 하기 실시예들을 통하여 보다 쉽게 이해될 것이며, 하기 실시예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

실시예

본 발명에 따른 광변색성 화합물 1~9의 합성 및 특성.

실시예 1

화합물(1)의 합성; 2,2-비스(4-메톡시페닐)-5-메틸-7,9-디메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2,2-bis(4-methoxyphenyl)-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho [1,2-b]pyran).

1 단계: Sibi 등에 의해 기술된 방법에 따라, N,N-디에틸-3,5-디메톡시벤즈아마이드 (N,N-diethyl-3,5-dimethoxybenzamide)와 3-브로모-2-메틸프로펜 (3-bromo-2-methylpropene)으로부터 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨 (5,7-dimethoxy-3-methyl-naphthol)을 합성한다. 수율은 약 50% 정도이다.

2 단계: DMSO 용매를 사용하여 리튬 아세틸라이드 (디아민 복합체)와 4,4'-디메톡시벤조페논 (4,4'-dimethoxybenzophenone)을 반응시킨 후, 가수분해하고, 톨루엔으로 추출하여 1,1-비스(p-디메톡시페닐)-2-프로핀-1-올 (1,1-bis(p-dimethoxyphenyl)-2-propyn-1-ol)을 얻는다. 수율은 정량적이다.

3 단계: 1 단계에서 얻은 화합물 (2g)을 톨루엔 30 mL 내에서 촉매로서 p-톨루엔설폰산 (p-toluenesulfonic acid)을 소량 사용하여 2 단계에서 얻은 물질 (2.23g)과 25℃에서 2 시간동안 반응시킨다. 그 후, 반응혼합물을 10% 소듐 바이카보네이트 (sodium bicarbonate) 수용액으로 세척하여 증발 건조시킨 후, 상기 광변색소를 용출액으로 헵탄/디이소프로필에테르 혼합물 (70/30)을 이용하여 실리카 칼럼 (silica column) 상에서 크로마토그래피 (chromatography)로 분리한다. 이러한 방법으로, 100 mg의 화합물(1)을 흰색 분말 형태로 얻었다. ¹H NMR로 생성물의 구조를 확인한다.

실시예 2

화합물(2)의 합성; 2-(4-메톡시페닐)-2-(3,4-디메톡시페닐)-5-메틸-7,9-메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2-(4-methoxyphenyl)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran).

1 단계: 36.2 g의 p-메톡시벤조일 클로라이드 (p-methoxybenzoylchloride)를 300 mL의 디클로로메탄 용매 내에서 1.1 당량의 알루미늄 클로라이드의 존재하에서 (정량 첨가), 당량의 1,2-디메톡시벤젠 (1,2-dimethoxybenzene)과 0℃에서 1 시간동안 반응시킨다. 그 후, 상기 혼합물을 1 kg의 얼음과 800 mL의 진한 염산의 혼합물에 섞는다. 유기 상을 조심스럽게 분리하고 증발 건조시킨다. 이러한 방법으로, 53 g의 3,4,4'-트리메톡시벤조페논 (3,4,4'-trimethoxybenzophenone)을 얻었다.

2 단계: 전 단계의 케톤 10 g과 1.5 당량의 리튬 아세틸라이드를 20℃에서 3 시간동안 반응시켜 1-(3,4-디메톡시페닐)-1-(4-메톡시페닐)-2-프로핀-1-올 (1-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-propyn-1-ol)을 제조한다. 그 후, 상기 반응혼합물을 물/얼음 혼합물로 가수분해하고, 그 생성물을 톨루엔으로 추출한 후, 황산마그네슘으로 수분을 제거한다. 여과 및 용매 증발 후, 10.4 g의 원하는 생성물을 얻었다.

3 단계: 화합물(1)과 유사한 방법으로, 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨 (5,7-dimethoxy-3-methyl-1-naphthol)과 전 단계의 화합물로부터 화합물(2)를 얻었다. NMR 분광법으로 화합물의 구조를 확인한다.

실시예 3

화합물(3)의 합성; 2-(4-메톡시페닐)-2-(6-메톡시-2-나프틸)-5-메틸-7,9-디메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2-(4-methoxyphenyl)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran).

b]pyran).

1 단계: 36 g의 p-메톡시벤조일 클로라이드를 1 당량의 6-메톡시-2-브로모나프탈렌마그네슘 (6-methoxy-2-bromonaphthalene magnesium) 용액 (1.5 당량의 마그네슘과 브롬 (bromide)을 반응시킨 후 여과하여 제조한 용액)과 THF 용액 내에서 0℃에서 2 시간동안 반응시킨다. 그 후, 상기 반응혼합물을 300 g의 얼음과 50 mL의 진한 염산 혼합물에 섞는다. 생성된 침전물을 회수하여 물 (3 x 500 mL)로 세척한다. 건조 후, 61 g의 2-(6-메톡시나프티-2-일)-(4-메톡시페닐)케톤 (2-(6-methoxy naphth-2-yl)-(4-methoxyphenyl)ketone)을 얻었다.

2 단계: 전 단계의 케톤 5 g과 1.5 당량의 리튬 아세틸라이드를 20℃에서 3 시간동안 30 mL의 DMSO 내에서 반응시켜 2-프로핀-1-올 유도체를 제조한다. 그 후, 상기 혼합물을 물/얼음 혼합물로 가수분해하고, 생성물을 톨루엔으로 추출한 후, 황산마그네슘으로 수분을 제거한다. 여과 및 용매 증발 후, 3.7 g의 원하는 생성물을 얻었다.

3 단계: 화합물(1)과 유사한 방법으로, 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨과 전 단계의 화합물로부터 화합물(3)을 얻었다. NMR 분광법으로 화합물의 구조를 확인한다.

실시예 4

화합물(4)의 합성; 2-(4-몰폴리노페닐)-2-페닐-5-메틸-7,9-디메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2-(4-morpholinophenyl)-2-phenyl-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran).

1 단계: 17.3 g의 벤조일 클로라이드와 20 g의 페닐 몰폴린 (phenyl morpholin)을 200 mL의 디클로로메탄에 혼합하고, 상기 혼합액을 0℃로 냉각시킨다. 약 30분에 걸쳐 18 g의 알루미늄 클로라이드를 상기 혼합물에 조금씩 첨가한다. 1 시간동안 교반 후, 상기 혼합액을 300 g의 얼음과 50 mL의 진한 염산 혼합물에 섞는다. 그 후, 20% 탄산수 (soda)로 중화시키고, 생성물을 디클로로메탄 (2 x 200 mL)으로 추출한다. 상기 용액을 증발 건조시킨 후, 생성물을 디이소프로필에테르 (diisopropyl ether)로 재결정시킨다. 9 g의 4-몰폴리노벤조페논 (4-morpholinobenzophenone)을 얻었다.

2 단계: 9 g의 4-몰폴리노벤조페논과 1.5 당량의 리튬 아세틸라이드를 20℃에서 2 시간동안 50 mL DMSO 내에서 반응시켜 2-프로핀-1-올 (2-propyn-1-ol) 유도체를 제조한다. 그 후, 상기 반응혼합물을 물/얼음 혼합물로 가수분해하고, 그 생성물을 디클로로메탄으로 추출한 후, 황산마그네슘으로 수분을 제거한다. 여과 및 용매 증발 후, 정량적인 수율로 원하는 생성물을 얻었다.

3 단계: 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨 (5,7-dimethoxy-3-methyl-1-naphthol) 8.7 g을 전 단계의 화합물 11.5 g과 100 mL 자이렌을 용매로 6 시간동안 환류시켜 반응시킨다. 그 후, 용출액으로 헵탄/에틸아세테이트 혼합물 (80/20)을 사용하여 실리카 칼럼 상에서 크로마토그래피로 화합물(4)를 정제한다. NMR 분광법으로 화합물의 구조를 확인한다.

실시예 5

화합물(5)의 합성; 2-(4-N,N-디메틸아미노페닐)-2-페닐-5-메틸-7,9-디메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-2-phenyl-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran).

1 단계: 전 실시예의 2 단계와 동일하게 30 g의 4-(N,N-디메틸아미노)벤조페논 (4-(N,N-dimethylamino)benzophenone)과 1.5 당량의 리튬 아세틸라이드를 반응시켜 2-프로핀-1-올 유도체를 제조한다.

2 단계: 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨 4 g과 전 단계의 화합물 5.85 g을 50 mL 톨루엔 내에서 촉매로서 클로로아세트산을 소량 첨가하여 3 시간동안 환류시켜 반응시킨다. 그 후, 상기 반응혼합물을 40 mL의 1N 탄산수로 세척한다. 디이소프로필에테르를 용출액으로 사용하여 알루미늄 칼럼 상에서 크로마토그래피로 상기 화합물을 정제한다. 용매를 증발시켜 제거한 후, 100 mL 헵탄 내에서 고체를 분말로 분쇄한다. 여과한 후, 화합물(5) 1.6 g을 얻었다. NMR 분광법으로 화합물의 구조를 확인한다.

실시예 6

화합물(6)의 합성; 2-(4-N,N-디메틸아미노페닐)-2-(4-메톡시페닐)-5-메틸-7,9-디메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran).

1 단계: 28 g의 p-아니소일 클로라이드 (p-anisoyl chloride)와 20 g의 N,N-디메틸아닐린을 150 mL의 디클로로메탄에 혼합하고, 상기 혼합액을 0℃로 냉각시킨다. 약 30 분에 걸쳐 24.2 g의 알루미늄 클로라이드를 혼합물에 조금씩 첨가한다. 20℃에서 30분 더 교반한 후, 상기 혼합액을 1 kg의 얼음과 800 mL의 진한 염산 혼합물에 섞는다. 이를 디클로로메탄으로 추출한 후, 30% 탄산수로 중화시킨다. 유기상을 조심스럽게 분리하고 증발 건조시킨 후, 100 mL의 디이소프로필에테르에 30분 동안 환류시켜 용해시킨다. 실온에서 하루밤 방치한 후, 상기 용액을 여과하여 8.6 g의 4-(N,N-디메틸아미노)-4'-메톡시벤조페논을 얻었다.

2 단계: 전 화합물과 유사한 방법으로 2-프로핀-1-올 유도체를 제조한다. 원하는 생성물을 정량적인 수율로 얻었다.

3 단계: 전 단계의 생성물을 70 mL의 아세트산과 5 mL 물의 혼합물 내에서 50℃에서 3 시간동안 가열하여 4-메톡시-β-(N,N-디메틸아닐린)신남알데하이드 (4-methoxy-β-(N,N-dimethylaniline)cinnamaldehyde)로 변환시킨다. 그 생성물의 분리는 다음과 같이 수행된다; 진공으로 아세트산 증발 제거, 톨루엔에 용해, 10% 소듐 바이카보네이트 용액으로 세척, 및 증발 건조. 상기 방법으로, 9 g의 원하는 생성물을 얻었다.

4 단계: 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨 3 g을 Ti(OEt)₄ 3.76 g과 50 mL의 톨루엔 내에서 30분 동안 환류시켜 반응시킨 후, 50 mL의 톨루엔에 용해된, 전 단계의 화합물 3.86 g을 첨가한다. 상기 혼합물을 2 시

간동안 계속 환류시킨다. 그 후, 상기 반응혼합물을 40 mL의 물로 가수분해하고, 유기 상을 회수한다. 용출액으로 디이소프로필에테르/에틸아세테이트 혼합물 (90/10)을 사용하여 알루미나 칼럼 상에서 크로마토그래피로 혼합물(6)을 정제한 후, 에탄올로 재결정시킨다. 상기 방법으로, 2.6 g의 크림색의 분말을 얻었다. 화합물의 구조를 NMR 분광법으로 확인한다.

실시예 7

화합물(7)의 합성: 2,2-비스(4-N,N-디메틸아미노페닐)-5-메틸-7,9-디메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2,2-bis(4-N,N-dimethylaminophenyl)-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran).

1 단계: 전 화합물과 유사한 방법으로, 4,4'-비스디메틸아미노벤조페논과 리튬 아세틸라이드로부터 2-프로핀-1-올 유도체를 제조한다. 원하는 생성물을 정량적 수율로 얻었다.

2 단계: 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨 2 g과 전 단계의 화합물 2.7 g을 50 mL의 톨루엔 내에서 촉매로서 클로로아세트산을 소량 첨가하여 3 시간동안 환류시켜 반응시킨다. 그 후, 상기 반응혼합액을 40 mL의 1N 탄산수로 세척한다. 그 후, 디이소프로필에테르를 용출액으로 사용하여 알루미나 칼럼 상에서 크로마토그래피로 상기 화합물을 정제한다. 용매를 증발시켜 제거한 후, 고체를 100 mL의 헵탄 내에서 분말로 분쇄한다. 이러한 방법으로, 여과 후 화합물(7) 0.3 g을 얻었다. NMR 분광법으로 화합물의 구조를 확인한다.

실시예 8

화합물(8)의 합성: 2-(4-N,N-디에틸아미노페닐)-2-(4-메틸페닐)-5-메틸-7,9-디메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2-(4-N,N-diethylaminophenyl)-2-(4-methyl phenyl)-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran).

1 단계: 22.8 g의 p-톨루오일 클로라이드 (p-toluoyl chloride)와 20 g의 N,N-디에틸아닐린을 150 mL의 디클로로메탄에 혼합한 후, 상기 혼합액을 0°C로 냉각시킨다. 약 30 분에 걸쳐 19.7 g의 알루미늄 클로라이드를 상기 혼합물에 조금씩 첨가한다. 20°C에서 1 시간 더 교반한 후, 상기 혼합액을 400 g의 얼음과 100 mL의 진한염산 혼합물에 섞는다. 디클로로메탄으로 추출한 후, 1N 탄산수로 중화시킨다. 유기 상을 분리한 후, 증발 건조시킨 후, 200 mL의 헵탄으로 환류시켜 재용해시킨다. 실온에서 한시간 방치한 후, 상기 용액을 여과하여 10.5 g의 4-(N,N-디에틸아미노)-4'-메톡시벤조페논 (4-N,N-diethylamino)-4'-methoxy benzophenone)을 얻었다.

2 단계: 전 화합물과 유사한 방법으로 2-프로핀-1-올 유도체를 제조하고, 원하는 생성물을 정량적인 수율로 얻었다.

3 단계: 전 단계의 생성물을 화합물(6)의 합성의 3 단계와 동일하게 아세트산/물 혼합물 내에서 50°C에서 1 시간동안 가열하여 4-(N,N-디에틸아미노)-β-(4-메톡시페닐)신남알데하이드로 변환시킨다.

4 단계: 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨 1.48 g을 $Ti(OEt)_4$ 1.9 g과 50 mL의 톨루엔으로 30분 동안 환류시켜 반응시킨 후, 먼저 25 mL의 톨루엔에 용해시킨 전 단계의 화합물 2 g을 첨가한다. 상기 혼합물을 딥 스타크 콘덴서 (Dean Stark condenser) 내에서 물을 공비 증류 (azeotropic distillation)시키면서 1 시간 동안 계속 환류시킨다. 그 후, 상기 반응혼합물을 40 mL의 물로 가수분해하고, 유기 상을 회수한다. 용출액으로 디이소프로필에테르를 사용하여 알루미나 칼럼 상에서 크로마토그래피로 화합물(8)을 정제하고, 에탄올로 재결정시킨다. 이러한 방법으로, 0.8 g의 분말을 얻었다. 화합물의 구조는 NMR 분광법으로 확인한다.

실시예 9

화합물(9)의 합성: 2-(줄로리딘-9-일)-2-페닐-5-메틸-7,9-디메톡시-[2H]-나프토[1,2-b]피란 (2-(julolidin-9-yl)-2-phenyl-5-methyl-7,9-dimethoxy-[2H]-naphtho[1,2-b]pyran).

1 단계: 8.11 g의 벤조일 클로라이드와 10 g의 줄로리딘 (julolidin)을 100 mL의 디클로로메탄에 혼합한 후, 상기 혼합액을 0°C로 냉각시킨다. 약 30분에 걸쳐 8.5 g의 알루미늄 클로라이드를 혼합물에 조금씩 첨가한다. 20°C에서 2 시간 더 교반한 후, 상기 혼합액을 400 g의 얼음과 100 mL의 진한염산 혼합물에 섞는다. 디클로로메탄으로 추출한 후, 1N 탄산수로 중화시킨다. 유기 상을 분리하고, 증발 건조시킨 후, 200 mL의 헵탄으로 환류시켜 재용해시킨다. 실온에서 1 시간 방치 후, 용액을 여과하여 5.5 g의 페닐줄로리딘케톤 (phenyl julolidinyl ketone)을 얻었다.

2 단계: 전 화합물과 유사한 방법으로 2-프로핀-1-올 유도체를 제조하고, 원하는 생성물을 정량적인 수율로 얻었다.

3 단계: 전 단계의 생성물을 화합물(6)의 합성의 3 단계와 동일하게 아세트산/물의 혼합물 내에서 50°C에서 1 시간동안 가열하여 β-줄로리딘신남알데하이드 (β-julolidin cinnamaldehyde)로 변환시킨다.

4 단계: 5,7-디메톡시-3-메틸-1-나프톨 0.68 g을 $Ti(OEt)_4$ 0.85 g과 50 mL의 톨루엔 내에서 30분 동안 환류시켜 반응시키고, 먼저 25 mL의 톨루엔에 용해시킨 전 단계의 화합물 0.94 g을 첨가한다. 상기 혼합물을 딥 스타크 콘덴서 내에서 물을 공비 증류시키면서 2 시간동안 계속 환류시킨다. 그 후, 상기 반응혼합물을 40 mL의 물로 가수분해하고, 유기 상을 회수한다. 디이소프로필에테르/THF 혼합물 (85/15)을 용출액으로 사용하여 알루미나 칼럼 상에서 크로마토그래피로 화합물(9)를 정제하고, 에탄올로 재결정시킨다. 80 mg의 분말을 얻었다. 화합물의 구조는 NMR 분광법으로 확인한다.

실시예 10

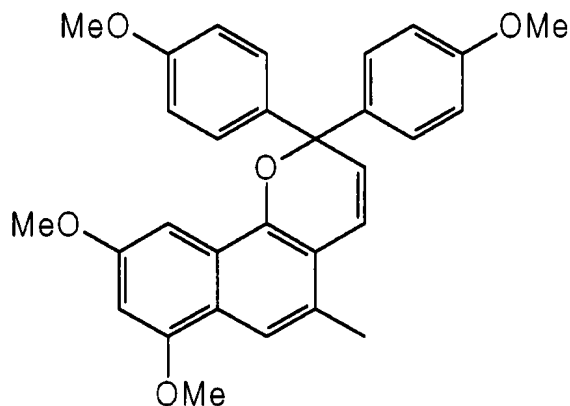
폴리아크릴레이트 (polyacrylate)와 상기 화합물들의 혼합.

일반 공정: 상기 각각의 화합물 10^{-4} 몰 (mol)을 40 mg의 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) (2,2'-

azobis(2-methylbutyronitrile))을 함유한 100 g의 테트라에톡실레이티드비스페놀 A 디메타크릴레이트 (tetraethoxyatedbisphenol A dimethacrylate) (아크조 (AKZO)사의 상품명 DIACRYL 121)에 용해시킨다. 상기 용액의 기포를 제거하고, 아르곤으로 불활성화시킨 후, 직경 8cm, 두께 2mm 렌즈 형 유리 틀에 붓는다. 그 후, 상기 틀은 70℃에서 12 시간동안 오븐에 넣어둔다. 틀을 제거하면 투명하고 단단한 렌즈가 얻어진다. 햇빛 하에서 상기 유리는 빠르게 자주빛 또는 진한 청색으로 착색되고, 어둠속에서 다시 색상을 잃는다. 상기 광변색성 특성들을 하기 표 1에 기록하였다. 크세논 램프 (Xenon lamp)에 15 분간 노출시킨 후, 자외선-가시광선 스펙트럼을 기록하고, 두 주 흡수띠의 λ_{\max} 값과 유도 광밀도 (Induced Optical Density)에 의한 흡광도를 측정한다. 또한, 어둠속에서 5 분간 변색시킨 후 흡광도를 측정한다.

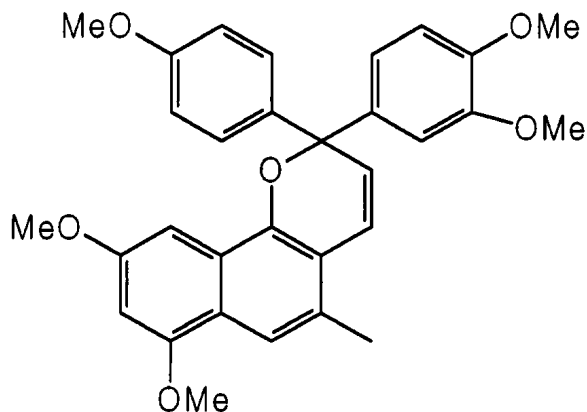
본 발명에 따른 화합물 1~9 및 비교예 C1의 구조는 다음과 같다.

화학식 1



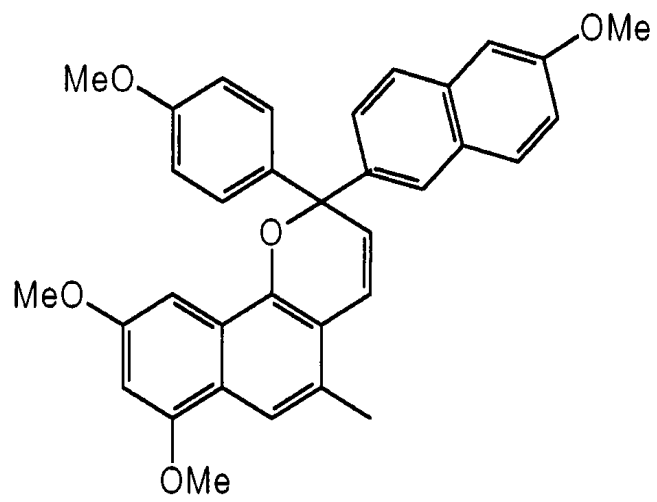
화합물 (1)

화학식 2



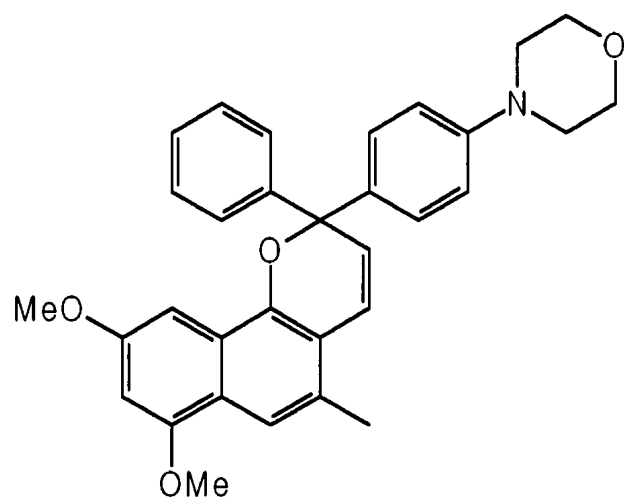
화합물 (2)

화학식 3



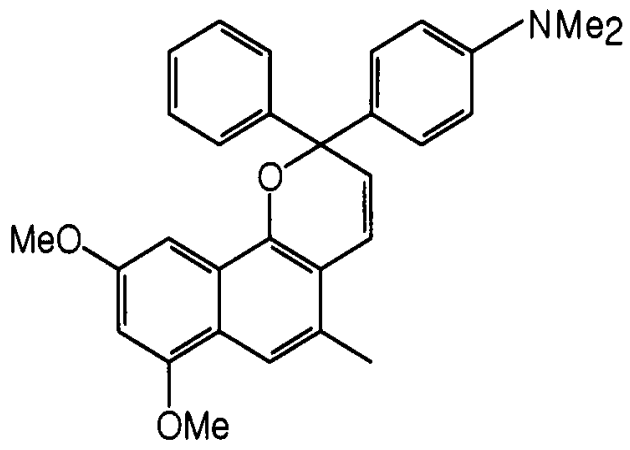
화합물 (3)

화학식 4



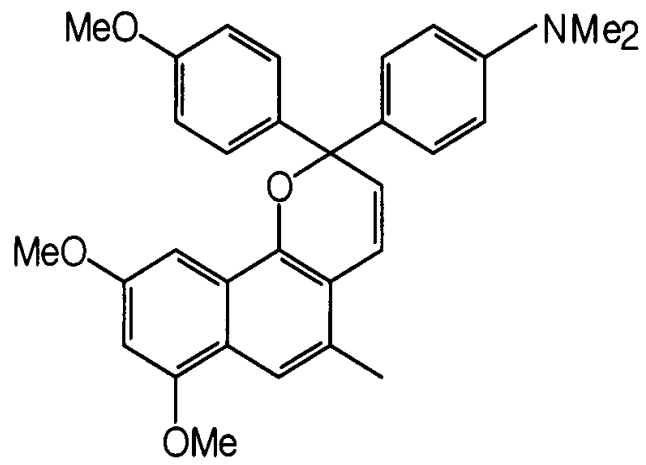
화합물 (4)

화학식 5



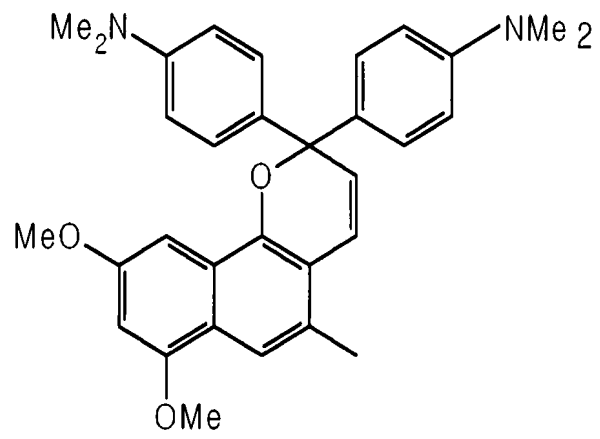
화합물 (5)

화학식 6



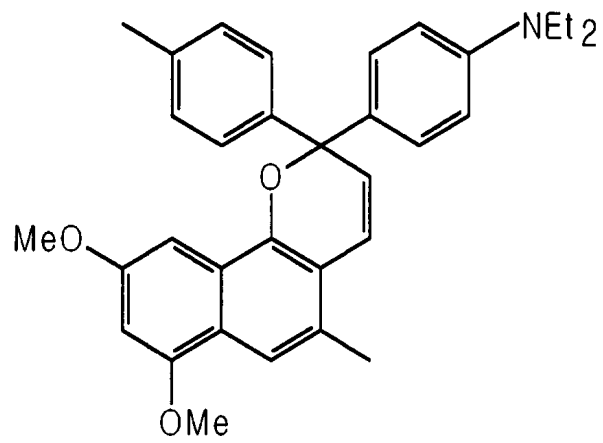
화합물 (6)

화학식 7



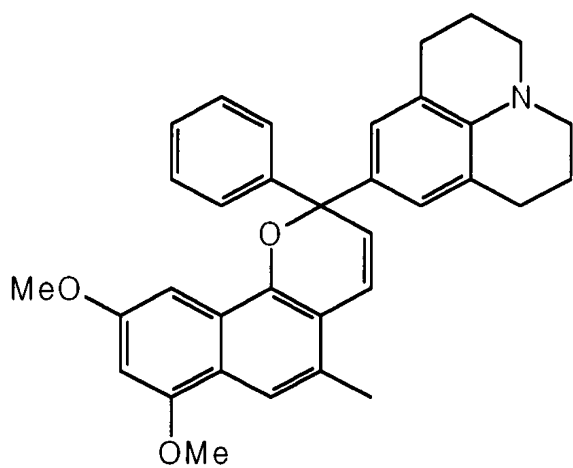
화합물 (7)

화학식 8



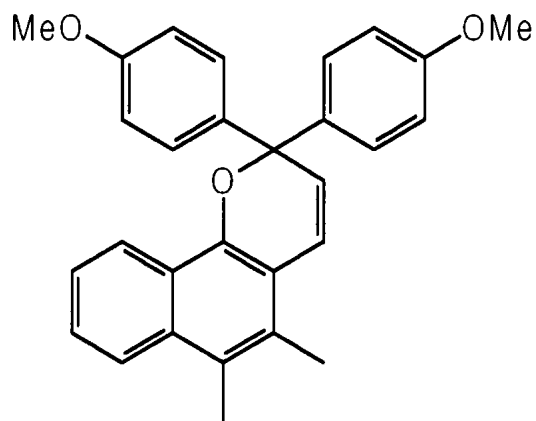
화합물 (8)

화학식 9



화합물 (9)

화학식 10



화합물 C1

[표 1]

실시예	λ_{\max} 1 (15분 후의 100)	λ_{\max} 2 (15분 후의 100)	탈색 5분 후의 100 2
1	440 (0.8)	552 (0.7)	0.4
2	444 (0.9)	552 (0.8)	0.6
3	444 (0.9)	556 (0.8)	0.7
4	470 (0.6)	564 (0.7)	0.5
5	492 (0.8)	582 (1.3)	0.7
6	488 (0.4)	582 (0.7)	0.4
7	476 (0.4)	602 (0.6)	0.4
8	496 (0.7)	588 (1.1)	0.6
9	518 (0.7)	606 (1.2)	0.8
C1	422 (0.4)	502 (0.6)	0.4

* 연구 논문 제 36,144호에 기술됨.

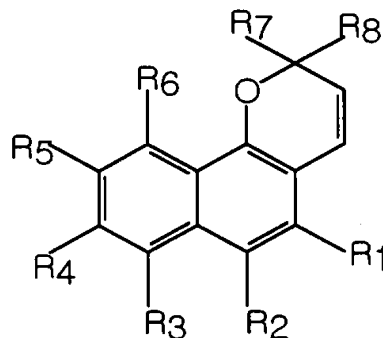
상기 결과는 본 발명의 화합물들이 보다 높은 λ_{\max} 값을 가지며 (2차 띠에 대해서 550~610 nm 및 2차 띠에 대해서 440~518 nm), 그 대부분이 나프토피란의 나프틸 고리 (naphthyl ring)에 메톡시기가 없는 화합물 C1과 비교하여, 보다 높은 유도 광밀도 (100)를 갖는 것을 분명히 보여준다. 또한, 본 발명에 따른 화합물들의 UV λ_{\max} 이 화합물 C1과 비교하여 약 7 nm 정도 (382 nm 대 화합물 C1의 365 nm) 장파장 쪽으로 이동 (bathochromic shift)한다는 것이 관찰되었다. 결과적으로 상기 이동은 태양 스펙트럼의 자외선에 대한 감도를 더 향상시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 화합물.

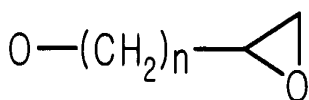
화학식 I



여기서,

- R_1 , R_2 , R_4 및 R_6 은 서로 같거나 다르며, 각각 다음과 같으며,

- * 수소,
- * 할로겐,
- * 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,
- * 탄소원자 3~12개를 포함하는 싸이클로알킬 또는 바이싸이클로알킬기,
- * 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알콕시기,
- * 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 할로알킬 또는 할로알콕시기,
- * 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알케닐 또는 알키닐기,
- * 메타크릴로일기 또는 아크릴로일기,
- * 하기 화학식으로 표시되는 에폭시기,



여기서, $n=1, 2$ 또는 3 ,

* 탄소원자 6~24개를 포함하는 아릴기를 갖는 아릴 또는 아릴옥실기, 또는 황, 산소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이종원자 및 탄소원자 4~24개를 포함하는 헤테로아릴기를 갖는 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시기, 여기서 상기 아릴 또는 헤테로아릴기는 하기 물질로부터 선택된 적어도 하나의 치환기에 의해 선택적으로 치환되고:

- 할로겐,
- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,
- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알콕시기,
- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 할로알킬 또는 할로알콕시기,
- $-NH_2$ 기,
- $-NHR$ 기, 여기서, R 은 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기이며,
- $-NR'R''$ 기, 여기서, R' 및 R'' 은 서로 같거나 다르게, 각각 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기이고, 질소원자로 서로 결합되고, 산소, 황 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 다른 이종원자를 포함할 수 있는 5~7원 고리이며, 상기 질소는 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기로 선택적으로 치환될 수 있고,
- * 탄소원자 1~4개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기 및 상기 정의된 바와 같은 아릴 및 헤테로아릴기

를 갖는 아랄킬 또는 헤테로아랄킬기,

* $-NH_2$, $-NHR$, $-NR'R''$, $-CONH_2$, $-CONHR$ 또는 $-CONR'R''$ 기, 여기서, R , R' 및 R'' 은 전술한 바와 같으며,

* $OCOR'$ 또는 $COOR'$ 기, 여기서, R' 은 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기, 또는 탄소원자 3~12개를 포함하는 사이클로알킬 또는 바이사이클로알킬기, 또는 전술한 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴기이고,

* 폴리에테르, 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리카바메이트, 폴리우레아 또는 폴리에스테르 잔기; R_7 및 R_8 은 서로 같거나 다르게, 각각 다음과 같으며,

- 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,
- 탄소원자 3~12개를 포함하는 사이클로알킬기,
- R_1 , R_2 , R_4 및 R_6 에 대해 전술한 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴기,
- 줄로리딘-9-일기 (julolidin-9-yl group), 또는
- 두 관능기 R_7 및 R_8 은 함께 아다만틸, 노르보닐, 플루오레닐리덴 또는 디(C1-C6 알킬)안트라세닐리덴 또는 스피로(C5-C6 사이클로알킬)안트라세닐리덴기를 형성하고; R_3 및 R_5 는 서로 같거나 다르게, 각각 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알콕시기이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 R_3 및 R_5 는 메톡시기임을 특징으로 하는 화합물.

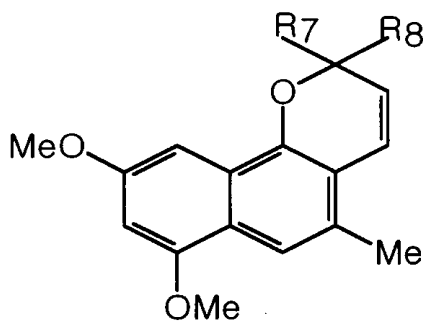
청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 R_1 , R_2 , R_4 및 R_6 는 수소원자 또는 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기임을 특징으로 하는 화합물.

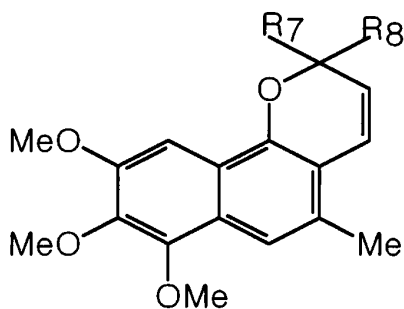
청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 11 및 12로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.

화학식 11



화학식 12



여기서, R_7 및 R_8 은 제 1항에서 정의된 바와 같다.

청구항 5

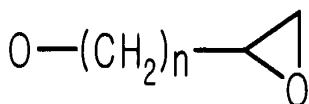
제 1항에 있어서, 상기 R_7 및 R_8 은 페닐, 나프틸, 바이페닐, 피리딜, 퓨릴, 벤조퓨릴, 디벤조퓨릴, N(C1~C6 알킬)카바졸, 티에닐, 벤조티에닐 또는 디벤조티에닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 아릴 또는 헤테로아릴기이며, 적어도 하나의 C1~C5 알콕시, C1~C5 알킬, C2~C12 아민, C6~C12 아릴 또는 CF_3 기에 의해 선택적으로 치환된 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 R_1 , R_2 , R_4 및 R_6 는 서로 같거나 다르게, 각각 다음을 나타내는 것을 특징으로 하는

화합물.

- * 수소,
- * 불소, 염소 또는 브롬,
- * 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,
- * 탄소원자 3~12개를 포함하는 사이클로알킬 또는 바이사이클로알킬기,
- * 탄소원자 1~12개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알콕시기,
- * 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 플루오로알킬기,
- * 비닐 또는 알릴기,
- * 메타크릴로일기 또는 아크릴로일기,
- * 하기 화학식으로 표시되는 에폭시기,



여기서, $n=1, 2$ 또는 3 ,

* 탄소원자 6~24개를 포함하는 아릴기를 갖는 아릴 또는 아릴옥실기, 또는 황, 산소 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이종원자 및 탄소원자 4~24개를 포함하는 헤테로아릴기를 갖는 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시기, 여기서, 상기 아릴 또는 헤테로아릴기는 하기 물질로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 선택적으로 치환되고,

- 불소, 염소 또는 브롬,
- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기,
- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알콕시기,
- 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 플루오로알킬기,
- -NH_2 기,
- -NHR 기, 여기서, R은 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기이며,
- $\text{-NR}'\text{R}''$ 기, 여기서, R' 및 R''은 서로 같거나 다르게, 각각 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기이고, 질소 원자로 서로 결합되며, 산소, 황 및 질소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 다른 이종원자를 포함하는 5-7원 고리이며, 상기 질소는 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기로 선택적으로 치환될 수 있고,
- * 탄소원자 1~4개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기 및 전술한 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴기를 포함하는 아랄킬 또는 헤테로알킬기,
- * -NH_2 , -NHR , $\text{-NR}'\text{R}''$, CONH_2 , -CONHR 또는 $\text{-CONR}'\text{R}''$, 단 R, R' 및 R''은 전술한 바와 같으며,
- * OCOR' 또는 COOR' 기, 여기서, R'은 탄소원자 1~6개를 포함하는 선형 또는 측쇄형 알킬기, 또는 탄소원자 3~12개를 포함하는 사이클로알킬 또는 바이사이클로알킬기, 또는 전술한 바와 같은 아릴 또는 헤테로아릴기이고,
- * 폴리에테르, 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리카바메이트, 폴리우레아 또는 폴리에스테르 잔기이다.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 화합물은 광변색성 특성을 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 화학식 I, I1 및 I2의 R_1 , R_2 , R_4 , R_6 , R_7 및 R_8 은 알케닐, 메타크릴로일, 아크릴로일, 아크릴옥시알킬, 메타크릴옥시알킬 및 에폭시기로 이루어진 군으로부터 선택된, 적어도 하나의 중합 가능하거나 및/또는 가교가능한 반응성 관능기를 포함하거나 형성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제 8항에 따른 적어도 하나의 화합물로 이루어진 적어도 하나의 모노머의 중합 및/또는 가교반응으로 제조됨을 특징으로 하는 (코)폴리머 및/또는 가교 화합물.

청구항 10

제 7항에 따른 적어도 하나의 화합물 및/또는 제 8항에 따른 적어도 하나의 (코)폴리머, 및 선택적으로, 적어도 하나의 다른 광변색성 화합물 및/또는 적어도 하나의 염료 및/또는 적어도 하나의 안정제를 포함하는 것을 특징으로 하는 광변색성 조성물.

청구항 11

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (코)폴리머 매트릭스.

청구항 12

제 10항에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 (코)폴리머 매트릭스.

청구항 13

제 11항에 있어서, 상기 (코)폴리머가 하기 물질로부터 선택됨을 특징으로 하는 매트릭스:

- 선택적으로 할로겐화되거나, 적어도 에테르 및/또는 에스테르 및/또는 카보네이트 및/또는 카바메이트 및/또는 티오카바메이트 및/또는 우레아 및/또는 아마이드기를 포함하는 알킬, 싸이클로알킬, 아릴 또는 아릴알킬 폴리(모노-, 디-, 트리-, 테트라)아크릴레이트 또는 폴리(모노-, 디-, 트리-, 테트라)메타크릴레이트; 폴리스티렌, 폴리카보네이트 (예를 들면, 비스페놀 A 폴리카보네이트, 디알릴디에틸렌글리콜의 폴리카보네이트), 폴리에폭시, 폴리우레탄, 폴리티오우레탄, 폴리실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아마이드, 지방족 또는 방향족 폴리에스테르, 비닐폴리머, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트-프로피오네이트 또는 폴리비닐부티랄,
- 둘 또는 그 이상의 타입의 모노머의 코폴리머 또는 상기 폴리머들의 혼합물.

청구항 14

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 안과용 또는 햇빛-차단 제품.

청구항 15

제 9항에 따른 적어도 하나의 코폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 안과용 또는 햇빛-차단 제품.

청구항 16

제 10항에 따른 적어도 하나의 광변색성 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 안과용 또는 햇빛-차단 제품.

청구항 17

제 14항에 있어서, 상기 제품은 렌즈로 이루어진 것을 특징으로 하는 제품.

청구항 18

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 판넬링 및/또는 광학장치.

청구항 19

제 9항에 따른 적어도 하나의 (코)폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 판넬링 및/또는 광학장치.

청구항 20

제 10항에 따른 적어도 하나의 광변색성 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 판넬링 및/또는 광학장치.

청구항 21

제 11항 및 제 12항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 매트릭스를 포함하는 것을 특징으로 하는 판넬링 및/또는 광학장치.