

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4891509号
(P4891509)

(45) 発行日 平成24年3月7日 (2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日 (2011.12.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 311/92 (2006.01)

C O 7 D 311/92 I O 1

C O 7 D 407/04 (2006.01)

C O 7 D 407/04 C S P

C O 9 K 9/02 (2006.01)

C O 9 K 9/02 B

G O 2 B 5/23 (2006.01)

G O 2 B 5/23

G O 2 C 7/10 (2006.01)

G O 2 C 7/10

請求項の数 21 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2001-551865 (P2001-551865)
 (86) (22) 出願日 平成13年1月12日 (2001.1.12)
 (65) 公表番号 特表2003-519694 (P2003-519694A)
 (43) 公表日 平成15年6月24日 (2003.6.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/001141
 (87) 国際公開番号 W02001/051483
 (87) 国際公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)
 審査請求日 平成20年1月15日 (2008.1.15)
 (31) 優先権主張番号 60/175,640
 (32) 優先日 平成12年1月12日 (2000.1.12)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/738,175
 (32) 優先日 平成12年12月15日 (2000.12.15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 399074983
 ビービージー・インダストリーズ・オハイ
 オ・インコーポレイテッド
 P P G I n d u s t r i e s O h i o
 , I n c .
 アメリカ合衆国 オハイオ 44111ク
 リーブランド ウェスト・ワンハンドレッ
 ドフォーティサード・ストリート3800
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 篠
 (74) 代理人 100088801
 弁理士 山本 宗雄

最終頁に続く

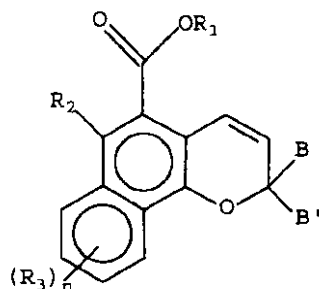
(54) 【発明の名称】 置換されたフォトクロミック2H-ナフト [1, 2-b] ピラン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の式で示されるナフトピラン化合物：

【化1】



式中、

(a) R₁ は C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル、モノ (C₁ ~ C₆) アルキル置換 C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル、モノ (C₁ ~ C₆) アルコキシ置換 C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル、ハロ (C₃ ~ C₁₂) シクロアルキル、C₄ ~ C₁₂ ビシクロアルキル又は C₇ ~ C₁₂ トリシクロアルキルである；

(b) R_2 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、フェニル、モノ - 、ジ - 、又はトリ - 置換フェニル、式 - OR_4 [式中、

R_4 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル ($C_1 \sim C_3$) アルキル、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルキル置換フェニル ($C_1 \sim C_3$) アルキル、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ置換フェニル ($C_1 \sim C_3$) アルキル、($C_1 \sim C_6$) アルコキシ ($C_2 \sim C_4$) アルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、モノ ($C_1 \sim C_4$) アルキル置換 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、アリル、式 - $CH(R_5)X$ { 式中、 X は CN 、 CF_3 、ハロゲン又は式 - $C(O)W$ (式中、 W は - OR_9 又は - $N(R_{10})R_{11}$ である。) で示される基であり、 R_5 は水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 R_9 は水素、アリル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルキル置換フェニル、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ置換フェニル、フェニル ($C_1 \sim C_3$) アルキル、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルキル置換フェニル ($C_1 \sim C_3$) アルキル、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ置換フェニル ($C_1 \sim C_3$) アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ ($C_2 \sim C_4$) アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル又は R_1 であり、 R_{10} 及び R_{11} は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、フェニル、モノ置換フェニル及びジ置換フェニルからなる群からそれぞれ選択される。 } で示される基であるか、又は

R_4 は、式 - $C(O)Y$ { 式中、 Y は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、モノ - 又はジ - 置換又は無置換アリール基、フェニル又はナフチル、フェノキシ、 $C_1 \sim C_6$ モノ - 又はジ - アルキル置換フェノキシ、 $C_1 \sim C_6$ モノ - 又はジ - アルコキシ置換フェノキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、フェニルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ モノ - 又はジ - アルキル置換フェニルアミノ、又は $C_1 \sim C_6$ モノ - 又はジ - アルコキシ置換フェニルアミノであり、該アリール置換基は $C_1 \sim C_6$ アルキル又は $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択され、該ハロゲン又はハロ置換基はプロモ、クロロ、フルオロ又はイオドから選択される。 } で示される基である。] で示される基である；

(c) 各 R_3 は R_2 であり、 n は 0、1、2 又は 3 から選択される整数である；及び

(d) B 及び B' はそれぞれ以下の (i) ~ (vii) からなる群から選択される：

(i) 無置換、モノ - 、ジ - 及びトリ - 置換アリール基、フェニル及びナフチル；

(ii) 9 - ジュロリジニル及び無置換、モノ - 及びジ - 置換ヘテロ芳香族基、ピリジル、フラニル、ベンゾフラン - 2 - イル、ベンゾフラン - 3 - イル、チエニル、ベンゾチエン - 2 - イル、ベンゾチエン - 3 - イル、ジベンゾフランニル、ジベンゾチエニル、カルバゾリル及びフルオレニル、(d) (i) 及び (ii) 中の該アリール及びヘテロ芳香族置換基のそれぞれは、ヒドロキシ、アリール、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシアリール、ジ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシアリール、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルキルアリール、ジ ($C_1 \sim C_6$) アルキルアリール、ハロアリール、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルアリール、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルオキシ、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルオキシ ($C_1 \sim C_6$) アルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルオキシ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ、アリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、アリール ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ、アリールオキシ、アリールオキシ ($C_1 \sim C_6$) アルキル、アリールオキシ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ、モノ - 及びジ - ($C_1 \sim C_6$) アルキルアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、モノ - 及びジ - ($C_1 \sim C_6$) アルキルアリール ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ、モノ - 及びジ - ($C_1 \sim C_6$) アルコキシアリール ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ、アミノ、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルキルアミノ、ジ ($C_1 \sim C_6$) アルキルアミノ、ジアリールアミノ、 $N - (C_1 \sim C_6)$ アルキルピペラジノ、 $N -$ アリールピペラジノ、アジリジノ、インドリノ、ピペリジノ、アリールピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、テトラヒドロキノリノ、テトラヒドロイソキノリノ、ピリル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ ($C_1 \sim C_4$) アルキル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ及びハロゲンからなる群から選択され、該アリールはフェニル又はナフチルであり、該ハロ及びハロゲンはプロモ、クロロ、フルオロ又はイオドである；

(iii) 無置換またはモノ置換された基であって、ピラゾリル、イミダゾリル、ピリ

10

20

30

40

50

ジル、ピラゾリニル、イミダゾリニル、ピロリニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、フェナジニルおよびアクリジニルからなる群から選択される基であり、それぞれの置換基は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニルおよびハロゲンからなる群から選択される；

(iv) パラ位に置換基を有するモノ置換フェニル基であって、該置換基が、式：

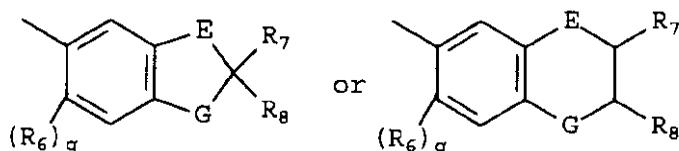
- $(CH_2)_t$ - または - $O - (CH_2)_t$ -

[式中、 t は、整数 1、2、3、4、5 または 6 である]

で示される連結基であり、該連結基が、ナフト [2 , 1 - b] ピランまたはナフト [1 , 2 - b] ピランを構成するナフチルからなる群から選択されるアリール基に結合するものであり；

(v) 以下の式で示される基：

【化 2】

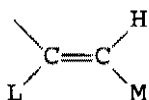


式中、 E はメチレン又は酸素であり、 G は酸素又は置換窒素であり、但し G が置換窒素である場合は E はメチレンであり、該窒素置換基は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル及び $C_2 \sim C_6$ アシルからなる群から選択され、各 R_6 は $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ヒドロキシ、又はハロゲンであり、 R_7 及び R_8 はそれぞれ水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 q は整数 0、1 又は 2 である；

(vi) $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ ($C_1 \sim C_4$) アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルコキシ ($C_3 \sim C_{12}$) シクロアルキル、モノ ($C_1 \sim C_6$) アルキル ($C_3 \sim C_{12}$) シクロアルキル、ハロ ($C_3 \sim C_{12}$) シクロアルキル及び $C_4 \sim C_{12}$ ビシクロアルキル；及び

(vii) 以下の式で示される基：

【化 3】



式中、 L は水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、 M はナフチル、フェニル、フラニル及びチエニルからなる群の無置換、モノ -、及びジ - 置換の成員から選択され、該置換基のそれぞれは $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又はハロゲンである；又は

(e) B 及び B' は一緒になってフルオレン - 9 - イリデン、モノ -、又はジ - 置換フルオレン - 9 - イリデン、又は飽和 $C_3 \sim C_{12}$ スピロ - 環性炭化水素環、飽和 $C_4 \sim C_{12}$ スピロ - 二環性炭化水素環、及び飽和 $C_7 \sim C_{12}$ スピロ - 三環性炭化水素環からなる群から選択される成員であり、該フルオレン - 9 - イリデン置換基が $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ及びハロゲンからなる群から選択されるものを形成する。

【請求項 2】

以下を満足する請求項 1 記載のナフトピラン化合物：

(a) R_1 は $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、モノ ($C_1 \sim C_3$) アルキル置換 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、モノ ($C_1 \sim C_3$) アルコキシ置換 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、クロ ($C_3 \sim C_{10}$) シクロアルキル、フルオロ ($C_1 \sim C_3$) シクロアルキル、 $C_4 \sim C_{10}$ ビシクロアルキル又は $C_7 \sim C_{10}$ トリシクロアルキルである；

(b) R_2 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_3 \sim C_5$ シクロアルキル、フェニル、モノ - 又はジ - 置換フェニル又は式 - OR_4 [

式中、 R_4 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、又は式 - $CH(R_5)X$ { 式中、 X は CN 又

10

20

30

40

50

は - C (O) W (式中、W は - O R₉ 又は - N (R₁₀) R₁₁ である。) で示される基であり、R₅ は水素又はメチルであり、R₉ は水素、C₁ ~ C₄ アルキル、フェニル、モノ (C₁ ~ C₄) アルキル置換フェニル、モノ (C₁ ~ C₄) アルコキシ置換フェニル、フェニル (C₁ ~ C₂) アルキル、モノ (C₁ ~ C₄) アルキル置換フェニル (C₁ ~ C₂) アルキル、モノ (C₁ ~ C₄) アルコキシ (C₂ ~ C₃) アルキル、C₁ ~ C₄ ハロアルキル又は R₁ であり、R₁₀ 及び R₁₁ は水素、C₁ ~ C₄ アルキル、C₅ ~ C₇ シクロアルキル、フェニル、モノ - 置換フェニル及びジ - 置換フェニルからなる群からそれぞれ選択される。 } で示される基であるか ; 又は

R₄ は式 - C (O) Y { 式中、Y は C₁ ~ C₃ アルキル又は C₁ ~ C₃ アルコキシである。 } で示される基であり、

10

該フェニル置換基は C₁ ~ C₃ アルキル又は C₁ ~ C₃ アルコキシであり、該ハロはクロロ又はフルオロである。]

で示される基である ;

(c) 各 R₃ は水素、C₁ ~ C₄ アルキル、C₃ ~ C₁₀ シクロアルキル、フェニル、モノ - 又はジ - 置換フェニルであり、該フェニル置換基は C₁ ~ C₃ アルキル又は C₁ ~ C₃ アルコキシであり、n は整数 0、1 又は 2 であり ;

(d) B 及び B' は以下の (i) ~ (v) からなる群からそれぞれ選択され :

(i) フェニル、モノ - 置換及びジ - 置換フェニル ;

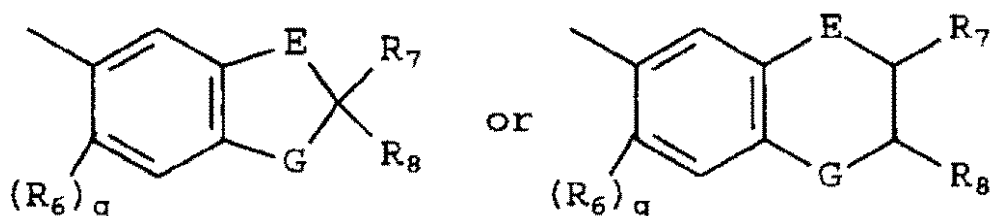
(i i) 無置換、モノ - 及びジ - 置換ヘテロ芳香族基、フラニル、ベンゾフラン - 2 - イル、チエニル、ベンゾチエン - 2 - イル、ジベンゾフラン - 2 - イル、及びジベンゾチエン - 2 - イル、(d) (i) 及び (i i) 中の該フェニル及びヘテロ芳香族置換基のそれぞれはヒドロキシ、アリール、アリールオキシ、アリール (C₁ ~ C₃) アルキル、アミノ、モノ (C₁ ~ C₃) アルキルアミノ、ジ (C₁ ~ C₃) アルキルアミノ、N - (C₁ ~ C₃) アルキルピペラジノ、インドリノ、ピペリジノ、モルホリノ、ピリル、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ クロロアルキル、C₁ ~ C₃ フルオロアルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、モノ (C₁ ~ C₃) アルコキシ (C₁ ~ C₃) アルキル、クロロ及びフルオロからなる群から選択される ;

20

(i i i) 以下の式で示される基 :

【化 4】

30



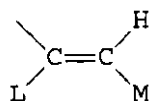
式中、E はメチレンであり、G は酸素であり、R₆ は C₁ ~ C₃ アルキル又は C₁ ~ C₃ アルコキシであり、R₇ 及び R₈ はそれぞれ水素又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、q は 0 又は 1 である ;

40

(i v) C₁ ~ C₄ アルキル ; 及び

(v) 以下の式で示される基 :

【化 5】



式中、L は水素又はメチルであり、M はフェニル又はモノ - 置換フェニルであり、該フェニル置換基は C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ又はフルオロである ; 又は

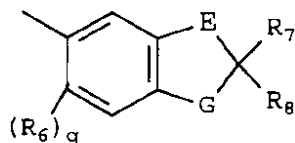
50

(e) B 及び B' は一緒になってフルオレン - 9 - イリデン、モノ - 置換フルオレン - 9 - イリデン又は飽和 C₃ ~ C₈ スピロ - 一環性炭化水素環、飽和 C₇ ~ C₁₀ スピロ - 二環性炭化水素環、及び飽和 C₇ ~ C₁₀ スピロ - 三環性炭化水素環からなる群から選択される成員であり、該フルオレン - 9 - イリデン置換基は C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、フルオロ及びクロロからなる群から選択されるものを形成する。

【請求項 3】

以下を満足する請求項 2 記載のナフトピラン化合物：

- (a) R₁ は C₃ ~ C₇ シクロアルキルである；
- (b) R₂ は水素又は C₁ ~ C₃ アルキルである；
- (c) R₃ は水素又は C₁ ~ C₃ アルキルであり、n は整数 0 又は 1 である；
- (d) B 及び B' は以下の (i) ~ (iii) からなる群からそれぞれ選択され；
- (i) フェニル、モノ - 及びジ - 置換フェニル；
- (ii) 無置換、モノ - 及びジ - 置換ヘテロ芳香族基、フラニル、ベンゾフラン - 2 - イル、チエニル及びベンゾチエン - 2 - イルであり、(d) (i) 及び (ii) 中の該フェニル及びヘテロ芳香族置換基はヒドロキシ、C₁ ~ C₃ アルキル、C₁ ~ C₃ アルコキシ、フェニル、インドリノ、フルオロ及びクロロからなる群から選択される；
- (iii) 以下の式で示される基：



式中、E はメチレンであり、G は酸素であり、R₆ は C₁ ~ C₃ アルキル又は C₁ ~ C₃ アルコキシであり；R₇ 及び R₈ はそれぞれ水素又は C₁ ~ C₃ アルキルであり、q は 0 又は 1 である；又は

(e) B 及び B' は一緒になってフルオレン - 9 - イリデン、アダマンチリデン、ボルニリデン、ノルボルニリデン、又はピシクロ [3 . 3 . 1] ノナン - 9 - イリデンを形成する。

【請求項 4】

以下の群から選択される請求項 1 記載のナフトピラン化合物：

- (a) 2, 2 - ジフェニル - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メチル - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；
- (b) 2, 2 - ビス (4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロプロピルオキシカルボニル - 6 - メトキシ - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；
- (c) 2, 2 - ビス (4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロオクチルオキシカルボニル - 6 - (エトキシカルボニル) メトキシ - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；
- (d) 2, 2 - ビス (4 - メチルフェニル) - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 6 - (メトキシカルボニルオキシ) - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；
- (e) 2, 2 - ジフェニル - 5 - シクロプロピルオキシカルボニル - 6 - アセトキシ - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；
- (f) 2, 2 - ビス (4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロオクチルオキシカルボニル - 6 - メチル - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；
- (g) 2, 2 - ビス (4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロヘプチルオキシカルボニル - 6 - メチル - 9 - メトキシ - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；
- (h) 2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (2 - メチル, 2, 3 - ジヒドロベンゾフラン - 5 - イル) - 5 - シクロブチルオキシカルボニル - 6 - (エトキシカルボニル) メトキシ - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；
- (i) 2 - フェニル - 2 - (2 - ジベンゾフリル) - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メチル - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン；

(j) 2, 2 - ジフェニル - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メトキシ - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン ;

(k) 2 - フェニル - 2 - (4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メトキシ - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン ; 及び

(l) 2 - フェニル - 2 - (4 - メチルフェニル) - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メトキシ - [2 H] - ナフト [1, 2 - b] ピラン。

【請求項 5】

ポリマー有機ホスト材料及びフォトクロミック量の請求項 1 記載のナフトピラン化合物を組み合わせて有するフォトクロミック物品。

【請求項 6】

前記ポリマー有機ホスト材料が、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ (C₁ ~ C₁₂) アルキルメタクリレート、ポリオキシ (アルキレンメタクリレート)、ポリ (アルコキシ化フェノールメタクリレート)、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、ポリ (ビニルアセテート)、ポリ (ビニルアルコール)、ポリ (ビニルクロライド)、ポリ (ビニリデンクロライド)、熱可塑性ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、ポリチオウレタン、ポリ (エチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ (アルファメチルスチレン)、コポリ (スチレン - メチルメタクリレート)、コポリ (スチレン - アクリロニトリル)、ポリビニルブチラル、及びポリオール (アリルカーボネート) モノマー、ポリ官能性アクリレートモノマー、ポリ官能性メタクリレートモノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー、アルコキシ化多価アルコールモノマー及びジアリリデンペンタエリスリトールモノマーからなる群の成員のポリマー、からなる群から選択される請求項 5 記載のフォトクロミック物品。

【請求項 7】

フォトクロミック物質が組み込まれるか塗布されるポリマー有機ホスト材料表面の平方センチメートル当り 0.05 ~ 2.0 ミリグラムの量でナフトピラン化合物が存在する請求項 5 記載のフォトクロミック物品。

【請求項 8】

前記ポリマー有機ホスト材料が光学エレメントである請求項 5 記載のフォトクロミック物品。

【請求項 9】

前記光学エレメントがレンズである請求項 8 記載のフォトクロミック物品。

【請求項 10】

ポリ (メチルメタクリレート)、ポリ (エチレングリコールビスメタクリレート)、ポリ (エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート)、熱可塑性ポリカーボネート、ポリ (ビニルアセテート)、ポリビニルブチラル、ポリウレタン、ポリチオウレタン、及びジエチレングリコールビス (アリルカーボネート) モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールビスメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー及びエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群の成員のポリマー、からなる群から選択されるポリマー有機ホスト材料、及び光互変量の請求項 2 記載のナフトピラン化合物を有するフォトクロミック物品。

【請求項 11】

ポリ (メチルメタクリレート)、ポリ (エチレングリコールビスメタクリレート)、ポリ (エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート)、熱可塑性ポリカーボネート、ポリ (ビニルアセテート)、ポリビニルブチラル、ポリウレタン、ポリチオウレタン、及びジエチレングリコールビス (アリルカーボネート) モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールビスメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー及びエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーから成る群の成員のポリマー、からなる群から選択されるポリマー有機ホスト材料、及び光互変量の請求項 4 記載のナフトピラン化合物を有するフォトクロミック物品。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

固体基材及びフォトクロミック量の (a) 少なくとも 1 種の請求項 1 記載のナフトピラン化合物及び (b) 別の少なくとも 1 種の 400 ~ 700 nm の範囲に少なくとも一つの活性化吸収極大を有する有機フォトクロミック化合物を、組み合わせて有するフォトクロミック物品。

【請求項 1 3】

光学有機樹脂モノマーの重合体及びフォトクロミック量の請求項 1 記載のナフトピラン化合物を有するフォトクロミック物品。

【請求項 1 4】

前記重合体の屈折率が約 1.48 ~ 約 1.75 である請求項 1 3 記載のフォトクロミック物品。 10

【請求項 1 5】

前記重合体が光学エレメントである請求項 1 3 記載のフォトクロミック物品。

【請求項 1 6】

前記光学エレメントがレンズである請求項 1 5 記載のフォトクロミック物品。

【請求項 1 7】

固体基材及びその少なくとも一表面上のフォトクロミック量の請求項 1 記載のナフトピラン化合物を有する被覆組成物の硬化被覆を、組み合わせて有するフォトクロミック物品。

【請求項 1 8】

前記被覆組成物がポリマー被覆組成物、ペイント及びインクからなる群から選択される請求項 1 7 記載のフォトクロミック物品。 20

【請求項 1 9】

前記基材がガラス、メソソリ、テキスタイル、セラミック、金属、木材、紙及びポリマー有機材料からなる群から選択される請求項 1 7 記載のフォトクロミック物品。

【請求項 2 0】

固体基材及びその少なくとも一表面上のフォトクロミック量の請求項 2 記載のナフトピラン化合物を有する被覆組成物の硬化被覆を、組み合わせて有するフォトクロミック物品。

【請求項 2 1】

固体基材及びその少なくとも一表面上のフォトクロミック量の請求項 4 記載のナフトピラン化合物を有する被覆組成物の硬化被覆を、組み合わせて有するフォトクロミック物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2000年1月12日出願の米国仮出願番号60/175,640号の利益主張出願である。

【0002】

発明の開示

本発明は、置換された 2 H - ナフト [1,2-b] ピラン化合物、およびこのようなナフトピラン化合物を含有する組成物および物品に関する。太陽光または水銀灯の光中の紫外線照射のような紫外線を含有する光放射に露出された場合、幾つかのフォトクロミック化合物は可逆的な色の变化を示す。紫外線照射が中断されると、このようなフォトクロミック化合物は、その本来の色または無色の状態に戻る。 40

【0003】

様々な種類のフォトクロミック化合物が合成され、そして太陽光により誘起される可逆的な変色または暗色化が望まれる用途への使用が示唆されている。米国特許第3,567,605号 (Becker) には、特定のベンゾピラン類およびナフトピラン類を含む 1 連のピラン誘導体が記載されている。これらの化合物は、クロメンの誘導体として記載されており、そして約 -30 以下の温度での紫外線照射で、変色 (例えば無色から黄 - オレンジ色へ) が起こること 50

が報告されている。可視光による化合物照射で、または温度を約0 以上に上げることにより、着色が無色の状態に逆転することが報告されている。

【 0 0 0 4 】

米国特許第5,066,818号は、眼用および他の用途について、望ましいフォトクロミック特性、すなわち高度な着色性および許容できる減色を有する、種々の3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピラン類を記載する。また、'818 特許には、比較例として、異性体の2,2-ジアリール-2H-ナフト[1,2-b]ピラン類が記載されており、これには活性化後の減色が許容できないほど長期時間を必要とすると報告されている。

【 0 0 0 5 】

米国特許第3,627,690号は、少量の塩基または弱～中程度の強さの酸のいずれかを含有する、フォトクロミック2,2-ジ-置換-2H-ナフト[1,2-b]ピラン組成物を記載する。酸または塩基のいずれかのナフトピラン組成物への添加が、着色したナフトピラン類の退色速度を増加させ、それによって、サングラスなどの眼用保護用途において有用にしている、と報告している。さらに、前述添加剤を含まない2H-ナフト[1,2-b]ピラン類の退色速度は、完全に元の状態に戻るまで、数時間からそれ以上の日数がかかると報告されている。

【 0 0 0 6 】

米国特許第5,458,814号、第5,573,712号、第5,650,098号、第5,656,206号および第5,658,500号は、2H-ナフト[1,2-b]ピラン類の5-および6-位の置換により、高い着色性のみならず適度な速度の減色が得られることを記載する。この化合物は黄～赤/紫色の範囲の活性色を示す。国際公開番号WO 98/04937号は、ナフトピラン環の7位または9位に、置換基としてアルコキシ基を有する2H-ナフト[1,2-b]ピラン類を記載している。

【 0 0 0 7 】

フォトクロミック化合物は、当分野において記載されている種々の方法で、プラスチック基材(眼用レンズなど)に組み込むことができる。これらの方法は、化合物の基材表面への溶解または分散であって、例えばフォトクロミック化合物の熱溶液中への基材の液浸による、またはフォトクロミック化合物の基材表面への沈積、および支持体から基材へのフォトクロミック化合物の熱移動による、フォトクロミック化合物の基材へのインピビションを含む。「インピビション」または「インパイブする」の用語は、フォトクロミック化合物の基材への浸透、フォトクロミック化合物の基材への溶媒補助転移吸収、気相転移および他の転移機構など、を表すものとする。

【 0 0 0 8 】

フォトクロミック化合物が重合性基材に浸透する範囲は、一般に、温度の上昇、重合性基材表面でのフォトクロミック化合物の濃度の上昇、および重合性基材との接触時間の増加によって、増加する。フォトクロミック化合物の組み込み易さは、フォトクロミック化合物および重合性基材の特性にも依存する。フォトクロミック化合物の分子サイズ、融点および支持体マトリックス溶解性、同様に重合性基材の受容性は、全て、フォトクロミック化合物の組み込みの容易さに影響を及ぼす。

【 0 0 0 9 】

時として、フォトクロミック物品の製造に影響を及ぼす種々の可変により、フォトクロミック化合物は、十分な均一性および十分な深さで、プラスチック基材中に組み込まれないことがあり得る。これはフォトクロミック化合物の不十分な性能、例えばフォトクロミック物品の不十分な可逆的変色、および非中間色の形成をもたらし得る。インピビション組成物中のフォトクロミック化合物の溶解性に依存して、結晶が形成し、フォトクロミック物品の表面で外観上の欠陥を引き起こし得る。

【 0 0 1 0 】

フォトクロミック化合物を重合性基材に組み込む方法は、米国特許第4,286,957号、第4,880,667号、第5,789,015号、および第5,975,696号に記載されている。フォトクロミック化合物を重合性基材に組み込む処理において使用される、種々のフォトクロミック組成物は、米国特許第5,185,390号、第5,391,327号、および第5,770,115号に記載されている。米国特許第5,753,146号に記載のように、活性中間色を達成するために、太陽光をシミュレ

10

20

30

40

50

ートした条件下での $\lambda_{\max}$ 値、感度、光学濃度および退色速度に基づいたフォトクロミックナフトピラン化合物の選択および組合せが必要とされる。

【0011】

意外なことに、5位にシクロアルキルエステル置換基を有する2H-ナフト[1,2-b]ピラン化合物は、シクロアルキルエステルでないもので置換された、同様のフォトクロミック性質を有する2H-ナフト[1,2-b]ピランより、インビビション処理を使用した重合性マトリックスで溶解性が高いことが見出された。シクロアルキルエステルで置換された2H-ナフト[1,2-b]ピラン化合物は、個別にまたは他の相補的フォトクロミック化合物と組合せて使用して、フォトクロミック物品を製造することができる。シクロアルキルエステルでないもので置換された2H-ナフト[1,2-b]ピラン化合物の代わりに、重合性支持体(例えばヒドロキシプロピルセルロース)のインビビション処理に使用した場合、本発明の化合物の使用は、外観上の欠陥の発生が低減された、中間活性色のフォトクロミックインパイプされたレンズの調製の成功を可能にする。

10

【0012】

発明の詳細な説明

近年、フォトクロミックプラスチック材料(特に、光学用途のためのプラスチック材料)は、かなり注目されている。特に、フォトクロミック眼用プラスチックレンズは、ガラスレンズと比較した場合のそれらを与える重量的な利点により、研究されている。さらに、車および飛行機のような輸送手段におけるフォトクロミック透明性は、そのような透明性を与える潜在的な安全性の特徴のために、関心が高い。

20

【0013】

本発明により、5位にシクロアルキルエステル置換基を有する2H-ナフト[1,2-b]ピランを調製できることが見出された。これらのナフトピラン化合物は、インビビション処理において、支持体として使用される重合性マトリックスでの溶解性が改善されたことを示す。シクロアルキルエステルでないもので置換された2H-ナフト[1,2-b]ピランの代わりに、本発明の化合物をインビビション処理で使用するにより、外観上の欠陥の発生が低減された、中間色のフォトクロミック物品の調製が可能となる。

【0014】

インビビション組成物中の、相溶性でない(例えば溶解性でない)フォトクロミック化合物の使用による、インビビション処理でポリマー表面上に発生し得る外観上の欠陥の型として、穴、窪み、斑点、肌不良、むらのある模様および反射光の歪みが含まれる。これらの外観上の欠陥の説明で使用される用語は、コーティングの欠陥の説明でも使用される。これらのおよび他のこのような表面欠陥の用語の定義は、塗装技術協会連盟(フィラデルフィア)による塗料/コーティング辞典でみることができる。

30

【0015】

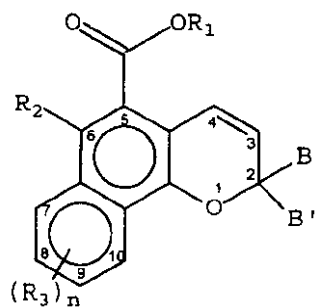
意図されたある実施態様において、本発明のフォトクロミック化合物の、重合性有機基材へのインビビションによって調製されたフォトクロミック物品は、外観上の欠陥の発生がごく僅かである。「ごく僅か(negligible)」の用語は、外観上の欠陥の数がかなり少なくそしてその重大性が低く、ほとんどまたは全く注意が払われないことを意味する。

【0016】

本発明の化合物は、ピラン環の2位、ナフトピラン環のナフト位の第5位および必要に応じて第6炭素原子に置換基を有するナフトピランとして記載することができる。置換基は、ナフトピラン環のナフト位の第7、8、9または10炭素原子に存在してもよい。これらの化合物は以下の構造式Iによって表すことができる(内部の数字1~10はナフトピランの環原子を同定するものである)：

40

【化7】



I

10

【0017】

構造式 I 中、 R_1 は $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシルおよびシクロドデシル；モノ($C_1 \sim C_6$)アルキル置換 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、例えばメチルシクロプロピル、エチルシクロペンチル、プロピルシクロヘキシルなど；モノ($C_1 \sim C_6$)アルコキシ置換 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、ハロ($C_3 \sim C_{12}$)シクロアルキル； $C_4 \sim C_{12}$ ビスシクロアルキル、例えばビスシクロ[2.2.1]ヘプチル(ノルボルニル)、1,7,7-トリメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプチル(ボルニル)、ビスシクロ[3.2.1]オクチル、ビスシクロ[3.3.1]ノナン-9-イルおよびビスシクロ[4.3.2]ウンデシル；または $C_7 \sim C_{12}$ トリシクロアルキル、例えばトリシクロ[2.2.1.0^{2,6}]ヘプチル、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デシル(アダマンチル)、およびトリシクロ[5.3.1.1^{2,6}]ドデシルである。ハロ置換基はブromo、クロロ、フルオロまたはヨードである。

20

【0018】

意図されたある実施態様では、 R_1 は、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、モノ($C_1 \sim C_3$)アルキル置換 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、モノ($C_1 \sim C_3$)アルコキシ置換 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、ハロ($C_3 \sim C_{10}$)シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$ ビスシクロアルキルまたは $C_7 \sim C_{10}$ トリシクロアルキルであって、但しハロ置換基はクロロまたはフルオロである。意図された他の実施態様では、 R_1 は $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルである。

【0019】

構造式 I 中の R_2 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、フェニル、モノ-、ジ-またはトリ-置換フェニル、基-OR₄〔但し R_4 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル($C_1 \sim C_3$)アルキル、モノ($C_1 \sim C_6$)アルキル置換フェニル($C_1 \sim C_3$)アルキル、モノ($C_1 \sim C_6$)アルコキシ置換フェニル($C_1 \sim C_3$)アルキル、($C_1 \sim C_6$)アルコキシ($C_2 \sim C_4$)アルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、モノ($C_1 \sim C_4$)アルキル置換 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、アリル、または基-CH(R_5)X〔但しXはCN、CF₃、ハロゲンまたは-C(O)Wであって、但しWは-OR₉または-N(R_{10}) R_{11} であって、 R_5 は水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、 R_9 は水素、アリル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル、モノ($C_1 \sim C_6$)アルキル置換フェニル、モノ($C_1 \sim C_6$)アルコキシ置換フェニル、フェニル($C_1 \sim C_3$)アルキル、モノ($C_1 \sim C_6$)アルキル置換フェニル($C_1 \sim C_3$)アルキル、モノ($C_1 \sim C_6$)アルコキシ置換フェニル($C_1 \sim C_3$)アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ($C_2 \sim C_4$)アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキルまたは R_1 であって、そして R_{10} および R_{11} はそれぞれ水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、フェニル、モノ置換フェニルおよびジ置換フェニルからなる群から選択される〕である；または R_4 は基-C(O)Yであって、但しYは水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、モノ-またはジ-置換もしくは非置換アリール基フェニルまたはナフチル、フェノキシ、 $C_1 \sim C_6$ モノ-またはジ-アルキル置換フェノキシ、 $C_1 \sim C_6$ モノ-またはジ-アルコキシ置換フェノキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、フェニルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ モノ-またはジ-アルキル置換フェニルアミノ、または $C_1 \sim C_6$ モノ-またはジ-アルコキシ置換フェニルアミノであって、上記アリール、すなわちフェニルまたはナフチルのそれぞれで、置換基は $C_1 \sim C_6$ アルキルまたは $C_1 \sim C_6$ アルコキシから選択され、上記ハロゲンまたはハロ置換基はそれぞれブromo、クロロ

30

40

50

、フルオロまたはヨードである。] であり得る。

【 0 0 2 0 】

意図されたある実施態様では、 R_2 は、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_3 \sim C_5$ シクロアルキル、フェニル、モノ-またはジ-置換フェニルまたは $-OR_4$ [但し R_4 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、または、 $-CH(R_5)X$ {但し X は CN または $-C(O)W$ 、但し W は $-OR_9$ または $-N(R_{10})R_{11}$ であり、 R_5 は水素またはメチルであり、 R_9 は水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、モノ($C_1 \sim C_4$)アルキル置換フェニル、モノ($C_1 \sim C_4$)アルコキシ置換フェニル、フェニル($C_1 \sim C_2$)アルキル、モノ($C_1 \sim C_4$)アルキル置換フェニル($C_1 \sim C_2$)アルキル、モノ($C_1 \sim C_4$)アルコキシ($C_2 \sim C_3$)アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルまたは R_1 であり、そして R_{10} および R_{11} はそれぞれ、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、フェニル、モノ-置換フェニルおよびジ-置換フェニルからなる群から選択される} である；または R_4 は基 $-C(O)Y$ であって、但し Y は $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ アルコキシであり、上記各フェニルで、置換基は $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ アルコキシであり、そして上記各ハロ置換基はクロロまたはフルオロである。意図された他の実施態様では、 R_2 は水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルである。] であり得る。

10

【 0 0 2 1 】

構造式 I 中の各 R_3 は、独立して、 R_2 で指定した前記置換基から選択され、そして n は、整数0、1、2、および3から選択される。意図されたある実施態様では、各 R_3 は水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、フェニル、モノ-またはジ-置換フェニルであって、上記フェニル置換基は、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ アルコキシであって、そして n は整数0、1または2である。意図された他の実施態様では、 R_3 は水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、そして n は0または1である。

20

【 0 0 2 2 】

構造式 I 中の R_1 、 R_2 および R_3 の定義で、同種の文字は特記しない限り同じ意味を有する。本明細書中で置換基として記載された炭素類は商業的入手性に基づいて選択されている。本発明の化合物は、材料として利用できる、ここに記載の範囲外の炭素類を有する置換基を有し得る。

【 0 0 2 3 】

B および B' は、以下からなる群から選択することができる：

- (a) 非置換、モノ-、ジ-およびトリ-置換アリール基、フェニルおよびナフチル；
- (b) 9-ジュロリジニル、ならびに非置換、モノ-およびジ-置換ヘテロ芳香族基ピリジル、フラニル、ベンゾフラン-2-イル、ベンゾフラン-3-イル、チエニル、ベンゾチエン-2-イル、ベンゾチエン-3-イル、ジベンゾフラニル、ジベンゾチエニル、カルバゾリルおよびフルオレニルであって、(a)および(b)中の上記アリールおよびヘテロ芳香族の各置換基は、ヒドロキシ、アリール、モノ($C_1 \sim C_6$)アルコキシアリール、ジ($C_1 \sim C_6$)アルコキシアリール、モノ($C_1 \sim C_6$)アルキルアリール、ジ($C_1 \sim C_6$)アルキルアリール、ハロアリール、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルアリール、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルオキシ、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルオキシ($C_1 \sim C_6$)アルキル、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルオキシ($C_1 \sim C_6$)アルコキシ、アリール($C_1 \sim C_6$)アルキル、アリール($C_1 \sim C_6$)アルコキシ、アリールオキシ、アリールオキシ($C_1 \sim C_6$)アルキル、アリールオキシ($C_1 \sim C_6$)アルコキシ、モノ-およびジ-($C_1 \sim C_6$)アルキルアリール($C_1 \sim C_6$)アルキル、モノ-およびジ-($C_1 \sim C_6$)アルコキシアリール($C_1 \sim C_6$)アルキル、モノ-およびジ-($C_1 \sim C_6$)アルキルアリール($C_1 \sim C_6$)アルコキシ、モノ-およびジ-($C_1 \sim C_6$)アルコキシアリール($C_1 \sim C_6$)アルコキシ、アミノ、モノ($C_1 \sim C_6$)アルキルアミノ、ジ($C_1 \sim C_6$)アルキルアミノ、ジアリールアミノ、N-($C_1 \sim C_6$)アルキルピペラジノ、N-アリールピペラジノ、アジリジノ、インドリノ、ピペリジノ、アリールピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、テトラヒドロキノリノ、テトラヒドロイソキノリノ、ピリル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、モノ($C_1 \sim C_6$)アルコキシ($C_1 \sim C_4$)アルキル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ、およびハロゲンからなる群から選択され、上記ハロおよびハロゲンはブロモ、クロロ、フルオロまたはヨードから選択され；各アリ

30

40

50

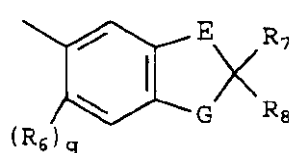
ールは、単独であっても置換基の成分としても(例えばハロアリール、アリールオキシなど)アリールと記載し、そしてパート(a)および(b)中のヘテロ芳香族置換基はフェニルまたはナフチルである；

(c)非置換またはモノ-置換基、ピラゾリル、イミダゾリル、ピリジル、ピラゾリニル、イミダゾリニル、ピロリニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、フェナジニルまたはアクリジニルであって、パート(c)中の上記群の上記各置換基は、パート(b)の定義のように、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、フェニル、およびハロゲンからなる群から選択される；

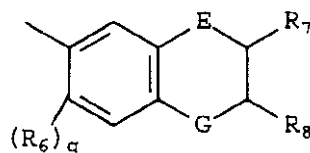
(d)モノ置換フェニル、但しパラ位に結合基 $-(CH_2)_t-$ または $-O-(CH_2)_t-$ である置換基を有し、 t は1、2、3、4、5または6の整数であり、アリール基(例えばフェニルまたはナフチル)に結合し、これは他のフォトクロミックナフトピラン(ナフト[2,1-b]ピランまたはナフト[1,2-b]ピランなど)の構成因子である；

(e)以下の構造式IIAまたはIIBで表わされる基：

【化8】



IIA



IIB

式中、Eはメチレンまたは酸素であり、Gは酸素または置換窒素であるが、但しGが置換窒素である場合はEがメチレンであることを条件とし、上記窒素置換基は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_2 \sim C_6$ シルからなる群から選択され；

各 R_6 は $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲンであり；

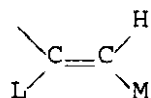
R_7 および R_8 はそれぞれ水素または $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；および

q は整数0、1または2である；

(f) $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ($C_1 \sim C_4$)アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、モノ($C_1 \sim C_6$)アルコキシ($C_3 \sim C_{12}$)シクロアルキル、モノ($C_1 \sim C_6$)アルキル($C_3 \sim C_{12}$)-シクロアルキル、ハロ($C_3 \sim C_{12}$)シクロアルキルおよび $C_4 \sim C_{12}$ ビスシクロアルキルであって、上記ハロはブromo、クロロ、フルオロまたはヨードである；および

(g)以下の構造式IICで表わされる基：

【化9】



IIC

式中、Lは水素または $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、およびMは、ナフチル、フェニル、フランおよびチエニルからなる群の、非置換、モノ-、およびジ-置換の構成因子から選択され、(g)中の上記基の各置換基が $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロゲンである。

【0024】

BおよびB'は共に用いてフルオレン-9-イリデン、モノ-置換または二置換フルオレン-9-イリデンを形成しても、飽和 $C_3 \sim C_{12}$ スピロ-単環式炭化水素環、例えばシクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、シクロオクチリデン、シクロノニリデン、シクロデシリデン、シクロウンデシリデンおよびシクロドデシリデン；飽和 $C_4 \sim C_{12}$ 二環式炭化水素環、例えばビ

10

20

30

40

50

シクロ[2.2.1]ヘプチリデン(ノルボルニリデン)、1,7,7-トリメチルビシクロ[2.2.1]ヘプチリデン(ボルニリデン)、ビシクロ[3.2.1]オクチリデン、ビシクロ[3.3.1]ノナン-9-イリデン、ビシクロ[4.3.2]ウンデカン、および飽和 C_7-C_{12} スピロ三環式炭化水素環、例えばトリシクロ[2.2.1.0^{2,6}]ヘプチリデン、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デシリデン(アダマンチリデン)およびトリシクロ[5.3.1.1^{2,6}]ドデシリデンから成る群から選択される化合物を形成してもよく、上記フルオレン-9-イリデン置換基の各々は C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシおよびハロゲンから成る群から選択される。

【0025】

1つの意図した態様では、BおよびB'はそれぞれ

10

(a) フェニル、モノ置換および二置換フェニル；

(b) 非置換、モノ置換および二置換ヘテロ芳香族基フラニル、ベンゾフラン-2-イル、チエニル、ベンゾチエン-2-イル、ジベンゾフラン-2-イル、およびジベンゾチエン-2-イル

(但し、(a)および(b)中の上記フェニルおよびヘテロ芳香族置換基のそれぞれがヒドロキシ、アリール、アリールオキシ、アリール(C_1-C_3)アルキル、アミノ、モノ(C_1-C_3)アルキルアミノ、ジ(C_1-C_3)アルキルアミノ、N-(C_1-C_3)アルキルピペラジノ、インドリノ、ピペリジノ、モルホリノ、ピリル、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 クロロアルキル、 C_1-C_3 フルオロアルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、モノ(C_1-C_3)アルコキシ(C_1-C_3)アルキル、クロロおよびフルオロから成る群から選択される)；

20

(c) 式IIAおよびIIBで表される基であって、式中のEがメチレンでありかつGが酸素であり、 R_6 が C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキシであり、 R_7 および R_8 がそれぞれ水素または C_1-C_4 アルキルであり、そしてqが、0または1であるもの；

(d) C_1-C_4 アルキル；および

(e) 式IICで表される基であって、式中のLが水素またはメチルでありかつMがフェニルまたはモノ置換フェニルであり、上記フェニル置換基が、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシおよびフルオロ

から成る群から選択されるか、あるいは

30

BおよびB'は、共に用いて、フルオレン-9-イリデン、モノ置換フルオレン-9-イリデンを形成するか、または飽和 C_3-C_{10} スピロ-単環式炭化水素環、飽和 C_7-C_{10} スピロ-二環式炭化水素環および飽和 C_7-C_{10} スピロ-三環式炭化水素環から成る群より選択されるメンバーを形成し、上記フルオレン-9-イリデンの置換基は、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、フルオロおよびクロロからなる群より選択される。

【0026】

別の態様では、BおよびB'はそれぞれ、

(a) フェニル、モノ置換および二置換フェニル、好ましくはメタおよび/またはパラ位で置換されたもの

40

(b) 非置換、モノ置換および二置換のヘテロ芳香族基フラニル、ベンゾフラン-2-イル、チエニルおよびベンゾチエン-2-イルであって、上記(a)および(b)のフェニルおよびヘテロ芳香族基の置換基がそれぞれ、ヒドロキシ、 C_1-C_3 アルキル、 C_1-C_3 アルコキシ、フェニル、インドリノ、フルオロおよびクロロからなる群より選択されるもの；および

(c) 式IIAで表される基(式中、EはメチレンでありかつGは酸素であり、 R_6 は C_1-C_3 アルキルまたは C_1-C_3 アルコキシであり、 R_7 および R_8 はそれぞれ水素または C_1-C_3 アルキルであり、そしてqが、0または1である。)

から成る群から選択されるか、あるいはBおよびB'は、共に用いて、フルオレン-9-イリデン、アダマンチリデン、ボルニリデン、ノルボルニリデンまたはビシクロ[3.3.

50

1] ノナン - 9 - イリデンを形成する。

【0027】

式 I で表される化合物は、以下のステップにより調製され得る。反応 A では、式 V または V A で表される化合物は、式 I V の適当な置換もしくは非置換のベンゾイルクロライドと式 I I I の市販の置換もしくは非置換のベンゼン化合物を用いるフリーデル-クラフツ法で得られるかまたは調製される。文献：フリーデル-クラフツ・アンド・リレイテッド・リアクションズ、ジョージ・エイ・オラー著、インターサイエンス・パブリッシャーズ、1964年、第3巻、第XXXI章（芳香族ケトン合成）、および「レジオセレクトィヴ・フリーデル-クラフツ・アシレーション・オブ・1,2,3,4-テトラヒドロキノリン・アンド・リレイテッド・ナイトロジェン・ヘテロサイクルズ (Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline and Related Nitrogen Heterocycles): エフェクト・オンNHプロテクティブ・グループ・サイズ (Effect on NH Protective Groups and Ring Size)」、イシハラ、ユギ(Yugi)等著、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ、パーキン・トランサクションズ1、第3401-3406頁、1992年を参照のこと。

10

【0028】

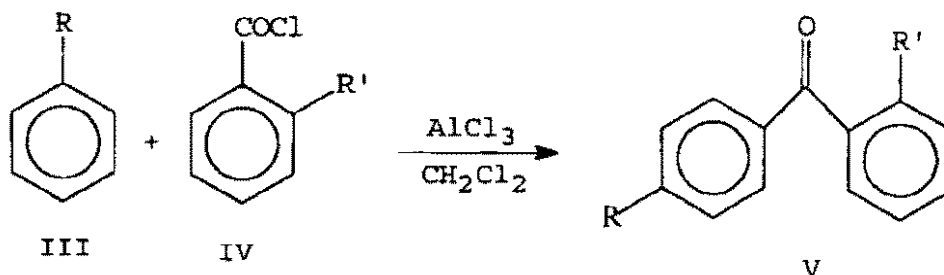
反応 A において、式 I I I および I V で表される化合物は、二硫化炭素または塩化メチレンなどの溶媒に溶解され、アルミニウムクロライドまたは四塩化スズなどのルイス酸の存在下で反応して、式 V (または反応 B 中の V A) で表される対応する置換ベンゾフェノン

20

【0029】

【化10】

反応 A



30

【0030】

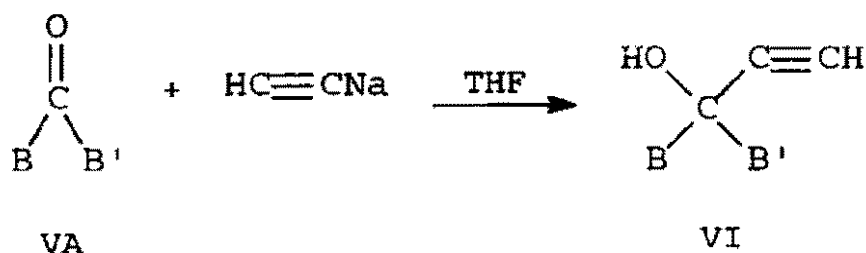
反応 B において、式 V A で表される置換もしくは非置換のケトン（ここで、B および B ' は、置換もしくは非置換フェニル以外の基を表し得る。）は、好適な溶媒（例えば、無水テトラヒドロフラン（THF））中でナトリウムアセチリドと反応して、式 V I で表される、対応するプロパルギルアルコールを形成する。置換および非置換のフェニル以外の B または B ' 基を有するプロパルギルアルコールは、市販のケトンや、あるいはアシルハロゲン化物と置換もしくは非置換のベンゼン、ナフタレンまたはヘテロ芳香族化合物との反応によって調製されたケトンから調製されてもよい。式 I I C で表される B または B ' 基を有するプロパルギルアルコールは、米国特許第 5,274,132 号、第 2 欄、第 40 行 ~ 第 68 行に記載されている方法によって調製されてもよい。

40

【0031】

【化11】

反応 B



10

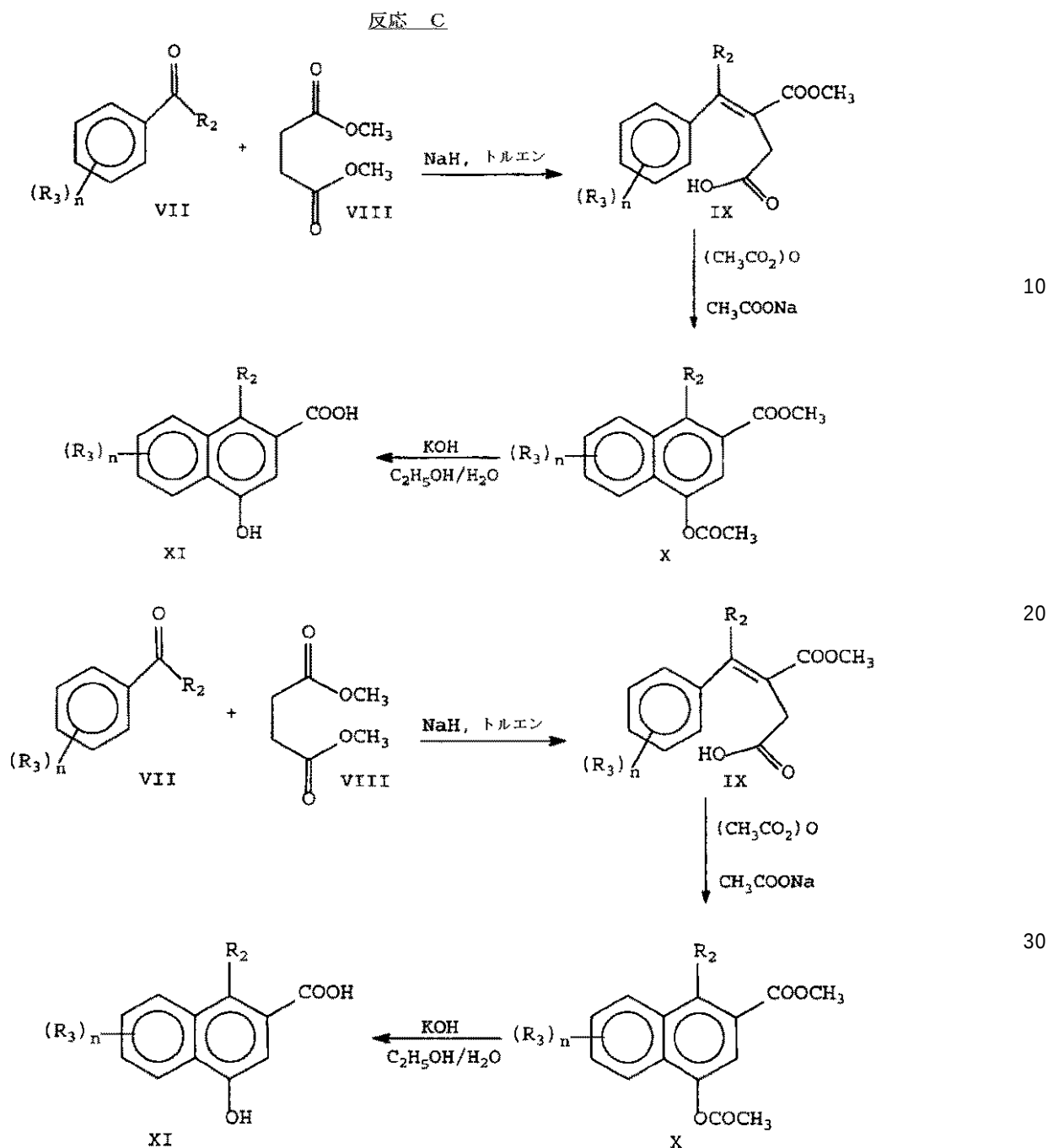
【0032】

反応Cでは、市販品であってもよい式XIで表される化合物を生成する方法が開示されている。式VIIで表される置換または非置換アセトフェノン、ベンゾフェノンまたはベンズアルデヒドを、好適な溶媒（例えば、トルエン）中のナトリウムハイドライドまたはカリウムt-ブトキシドのような塩基の存在下で、コハク酸ジメチル（式VIII）と反応させて、α-アリーリデンコハク酸の適当な置換モノエステルを生成する。式IXで表される化合物の他の置換基を、異なるコハク酸エステル（例えばコハク酸ジエチル）を用いて調製してもよい。化合物IXを、無水酢酸および無水酢酸ナトリウムと共に加熱して、
 式Xで表される対応するアセテート誘導体を生成する。化合物Xをアルコール水性混合物（例えば、水中のエタノール）中の水酸化カリウムと反応させて、式XIで表される対応する置換ナフトエ酸を生成する。反応Cは更に、文献「オーガニック・リアクションズ (Organic Reactions)」、第VI巻、第1章、第1～73頁、ニューヨーク州のニューヨークのジョン・ワイリー・アンドサンズ社にも記載されている。

20

【0033】

【化12】



【 0 0 3 4 】

反応Dでは、式XIで表される1 - 位置を $(R_3)_n$ および R_2 で置換した4 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸を、好適な溶媒（例えば無水ジメチルホルムアミド(DMF)）中の炭酸カリウムの存在下で、 R_1 - ハロゲン化物、例えばヨウ化シクロヘキシルと反応させて、式XIIで表される1 - 位置を $(R_3)_n$ および R_2 で置換した対応する4 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエート生成する。この反応は更に、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(Journal of Organic Chemistry)、第46巻第17号、第3477頁、1981年にも記載されている。式XIで表される化合物は、米国特許第6,106,744号に開示されている反応Cの経路図に従って調製してもよい。

【 0 0 3 5 】

【 化 1 3 】

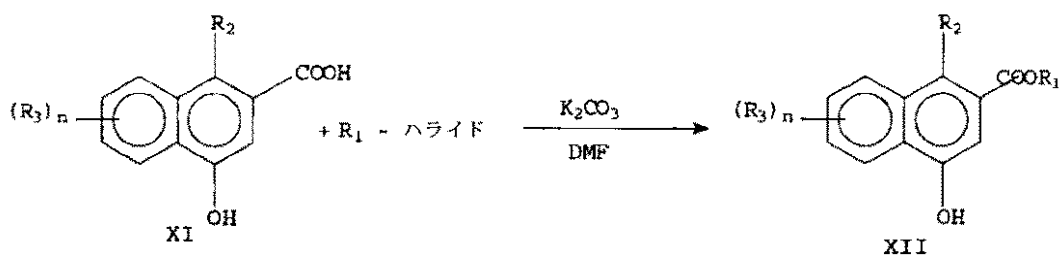
10

20

30

40

反応 D



10

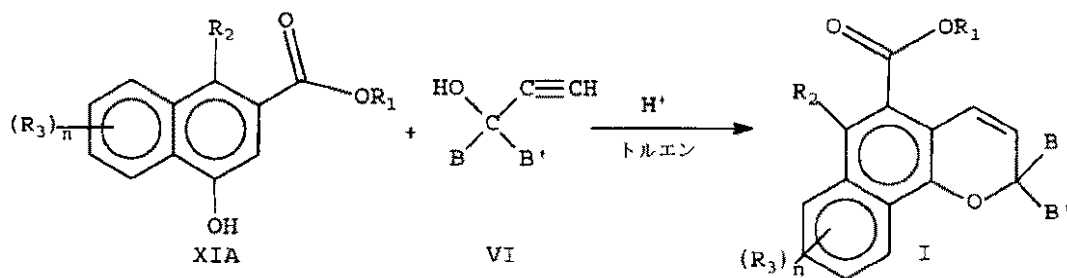
【 0 0 3 6 】

反応 E では、式 V I で表されるプロパルギルアルコールを式 X I A で表されるナフトール（2 - 位置での置換基の結合が表示されている以外は式 V I I I で表されるのと同じ化合物を表す）とカップリングして、式 I で表される化合物を生成する。

【 0 0 3 7 】

【 化 1 4 】

反応 E



20

【 0 0 3 8 】

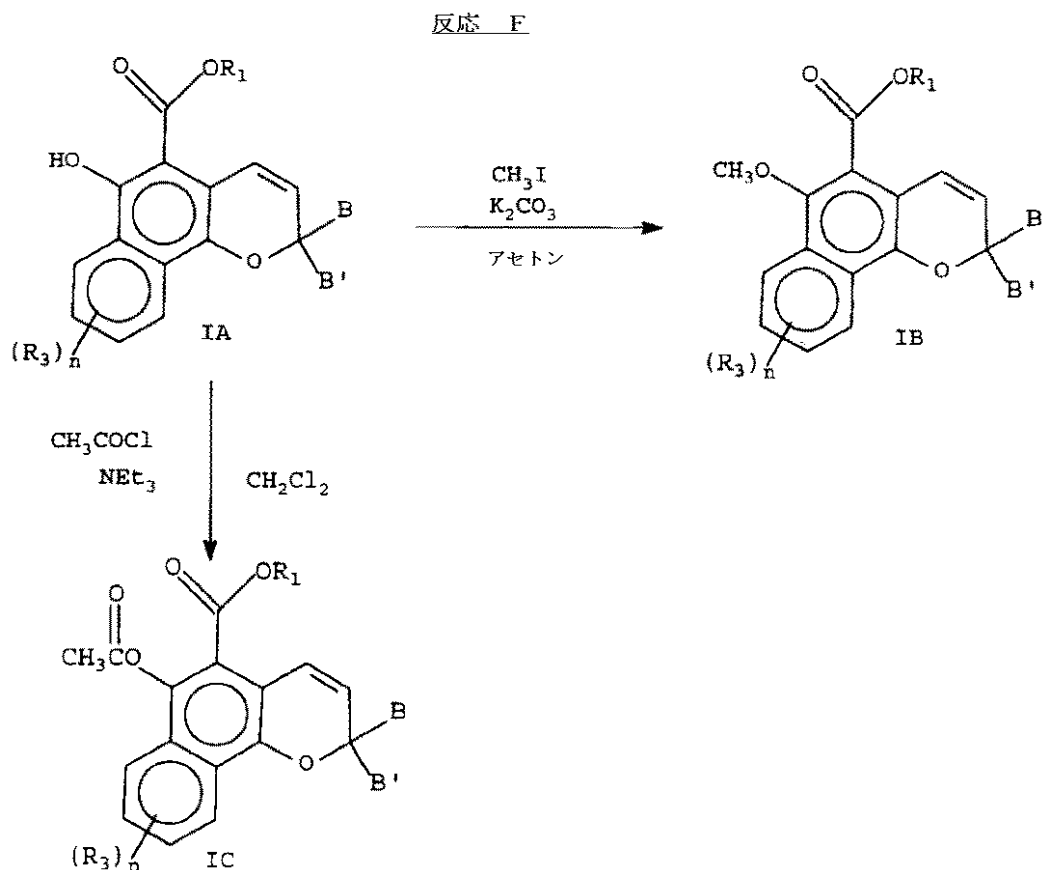
反応 F に示すように、式 I 中の R_2 が - OH である場合、この置換基は、式 I A で表されるような化合物をアシル化剤またはアルキル化剤と反応させることにより、種々の異なる基に変換することができる。例えば、化合物 I A は、好適な溶媒（例えば、無水アセトン）中の無水炭酸カリウムの存在下でヨウ化メチル（または他のアルキル化剤）と反応して、 R_2 がメトキシ置換基である式 I B で表される化合物を生成し得る。アルキル化反応は更に、オーガニック・シンセシス (Organic Synthesis)、第 31 巻、90 ~ 93 頁、ニューヨーク州ニューヨークのジョン・ワイリー・アンドサンズ社、にも記載されている。また、化合物 I A は、適当な溶媒（例えば、塩化メチレン）中のトリエチルアミンの存在下で塩化アセチル（または他のアシル化剤）と反応して、 R_2 がアセトキシ置換基である式 I C で表される化合物を生成し得る。アシル化反応は更に、オーガニック・シンセシス (Organic Synthesis)、第 32 巻、72 ~ 77 頁、ニューヨーク州ニューヨークのジョン・ワイリー・アンドサンズ社、にも記載されている。

30

40

【 0 0 3 9 】

【 化 1 5 】



10

20

【 0 0 4 0 】

式 I で表される化合物は、光学レンズ（例えば、視力矯正用眼科用レンズ、コンタクトレンズおよび平面レンズ）、フェースシールド、ゴーグル、バイザー、カメラのレンズ、窓、自動車のフロントガラス、航空機および自動車用透明体（例えば、T - ルーフ、側灯およびバックライト）、プラスチックフィルムおよびシート、織物およびコーティング（例えばコーティング組成物）のような、有機フォトリソミック物質が使用され得る用途に用いることができる。本明細書中において、コーティング組成物とは、ポリウレタン、エポキシ樹脂および合成ポリマーを形成する他の樹脂などの物質から調製されるポリマーコーティング組成物、例えばペイント（即ち、物体の装飾、保護および / または認識に用いられるピグメント化リキッドまたはペースト）、およびインク（即ち、物体上に筆記または印刷するのに用いられるピグメント化（pigmented）リキッドまたはペースト）を含む。本発明の化合物を含有するコーティング組成物用として使用可能な物体（基材）には、紙、ガラス、セラミック、木材、組積造、織物、金属および有機ポリマー材料が挙げられる。

30

【 0 0 4 1 】

コーティング組成物は、光学要素上のコーティング、機密保持書類（例えば銀行券、パスポートおよび運転免許証のような真正であることの確認または照合が必要な書類）上の確認マークを得るのに用いる。式 I によって表される 2 H - ナフト - [1 , 2 - b] ピランは無色から黄色ないし赤 / 紫の範囲の色への色変化を示す。

40

【 0 0 4 2 】

所望のフォトリソミック性を有するまたは有することが期待される本発明の範囲内であるナフトピランまたは意図されるナフトピラン物の例には、以下のものが挙げられる。

(a) 2 , 2 - ジフェニル - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メチル - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

(b) 2 , 2 - ビス (4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロプロピルオキシカルボニル - 6 - メトキシ - [2 H] - ナフト [1 , 2 - b] ピラン ;

50

- (c) 2, 2 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロオクチルオキシカルボニル - 6 - (エトキシカルボニル)メトキシ - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ;
- (d) 2, 2 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 6 - (メトキシカルボニルオキシ) - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ;
- (e) 2, 2 - ジフェニル - 5 - シクロプロピルオキシカルボニル - 6 - アセトキシ - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ;
- (f) 2, 2 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロオクチルオキシカルボニル - 6 - メチル - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ;
- (g) 2, 2 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロヘプチルオキシカルボニル - 6 - メチル - 9 - メトキシ - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ;
- (h) 2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (2 - メチル, 2, 3 - ジヒドロベンゾフラン - 5 - イル) - 5 - シクロブチルオキシカルボニル - 6 - (エトキシカルボニル)メトキシ - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ;
- (i) 2 - フェニル - 2 - (2 - ジベンゾフリル) - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メチル - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ;
- (j) 2, 2 - ジフェニル - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メトキシ - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ;
- (k) 2 - フェニル - 2 - (4 - メトキシフェニル) - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メトキシ - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン ; および
- (l) 2 - フェニル - 2 - (4 - メチルフェニル) - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニル - 8 - メトキシ - [2 H] - ナフト[1, 2 - b] ピラン。

10

20

【 0 0 4 3 】

ここで用いられる、操作実施例以外あるいはそれ以外に示された波長、成分の量、または反応条件を表す全ての数字は、いずれの場合も「約」という用語で修飾されると解されるべきである。

【 0 0 4 4 】

本明細書中で引用した上記特許公報および文献中に記載されているフォトクロミックインbibition(imbibition)プロセスおよび組成物、本発明の化合物の製造方法、相補的フォトクロミック化合物、ポリマーコーティングおよびそのようなコーティングの適用方法、ポリマー有機ホスト材料および重合物に関する開示を全てここに参照として挿入する。

30

【 0 0 4 5 】

本発明のフォトクロミックナフトピラン類は各々単独で、または本発明の他のナフトピラン類と組み合わせて用いてもよい。また、本発明のフォトクロミックナフトピラン類は1種以上の他の適当な補助的な有機フォトクロミック材料、即ち、400 ~ 700 nm の領域内に少なくとも一つの活性吸収最大を有する有機フォトクロミック化合物、またはそれを含有する物質と組み合わせて用いてもよい。上記フォトクロミック化合物は、活性化されると適当な色相に着色するフォトクロミック物品を作製するのに用いられるポリマー有機ホスト材料中に組み込まれて(例えば、溶解または分散されて)もよい。

【 0 0 4 6 】

上記補助的な有機フォトクロミック材料には、他のナフトピラン、ベンゾピラン、インデノナフトピラン、フェナントロピラン(phenanthropyrans)、スピロ(ベンズインドリン)ナフトピラン、スピロ(インドリン)ベンゾピラン、スピロ(インドリン)ナフトピラン、スピロ(インドリン)キノピラン、スピロ(インドリン)ピラン、スピロ(インドリン)ナフトオキサジン、スピロ(インドリン)ピリドベンズオキサジン、スピロ(ベンズインドリン)ピリドベンズオキサジン、スピロ(ベンズインドリン)ナフトオキサジン、スピロ(インドリン)ベンズオキサジン、水銀ジチゾネート(mercury dithizonates)、フルギド(fulgides)、フルギミド(fulgimides)およびそのようなフォトクロミック化合物の混合物を含んでもよい。上記フォトクロミック化合物は、米国特許第5,645,767号および同6,153,126号に記載されている。

40

50

【0047】

本発明のフォトクロミック化合物は、ポリマー有機ホスト材料または他の基材に種々の手段で結合 (associate) してもよい。それらは、ホスト材料中への導入、例えば溶解および/または分散してもよく、ホスト材料の他の成分と重合してもよく、および/または基材に適用するコーティング、例えばポリマー有機ホスト材料の一つの表面に適用したポリマーコーティングに導入してもよい。

【0048】

本明細書に記載の各フォトクロミック物質は、フォトクロミック化合物または化合物の混合物と結合する有機ホスト材料もしくは基材が、フィルターを通さない日光で活性化されたときに結果として生じる所望の色 (例えば、実質上中間的な色)、すなわち、活性化されたフォトクロミック化合物の色を与えるできる限り中間的な色に近い色を発現するような量 (または比) で使用されてよい。中間的な灰色および中間的な茶色が好ましい。中間的な色の更なる陳述および色を説明する方法は、米国特許第5,645,767号公報第12欄、第6行~第13欄、第19行に見出される。

【0049】

コーティング組成物またはホスト材料に適用または混入されるフォトクロミックナフトピランの量は、十分な量が使用されて、活性化時に裸眼で見分けられるフォトクロミック効果を発現するのであれば重要ではない。一般に、そのような量は、フォトクロミック量として表される。用いられる特定の量は、その照射時に望まれる色の強度や、フォトクロミック化合物を混入または適用するのに用いられる方法に依存する。通常、適用または混入されるフォトクロミック化合物が多いほど、色の強度はある限界まで大きくなる。

【0050】

用いられる前記フォトクロミック化合物の相対量は、変更でき、しかも前記化合物の活性化種の色の相対強度、望まれる最終的な色およびホスト材料または基材への適用方法に部分的に依存する。一般に、フォトクロミック光学ホスト材料に混入または適用されるフォトクロミック化合物の合計量は、フォトクロミック化合物が混入または適用される表面 1 cm^2 当たり $0.05 \sim 2.0 \text{ mg}$ まで、例えば、 $0.2 \sim 1.0 \text{ mg}$ の範囲であってよい。コーティング組成物中に混入されるフォトクロミック材料の量は、液体のコーティング組成物の重量に対し、 $0.1 \sim 40$ 重量%までの範囲であってよい。

【0051】

本発明のフォトクロミックナフトピランは、当該分野で説明される種々の方法でホスト材料と結合され得る。例えば、米国特許第5,645,767号公報第13欄、第40~58行参照。フォトクロミック化合物の水性または有機系の溶液または分散液を使用して、フォトクロミック化合物をポリマー有機ホスト材料または繊維やコーティング組成物などの他の材料に混入してよい。コーティング組成物は、米国特許第3,971,872号公報に記載されているような塗布方法を用いて基材に適用されてよい。

【0052】

ポリマーコーティングの適用は、塗布技術において用いられる方法、例えば、噴霧塗布、スピン塗布、拡散塗装、カーテン塗装、浸漬塗装、キャストイングまたはロール塗装、および米国特許4,873,029号公報に記載されているタイプの方法などの複層物を調製するのに用いられる方法によるものであってよい。選択される適用方法は、硬化コーティングの厚さにも依存する。厚さ $1 \sim 50 \mu\text{m}$ のコーティングは、塗布技術において用いられる常套の方法により適用され得る。厚さが $50 \mu\text{m}$ を超えるコーティングは、複層物に一般に用いられる鑄造法を必要とすることがある。

【0053】

ポリマーコーティング組成物は、熱可塑性または熱硬化性コーティングにおいて得られる組成物を包含する。これらは、カーク・オスマー・エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)、第4版、第6巻、第669~760頁に開示されている。コーティングは、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド樹脂およびエポ

キシ樹脂から成る群より選択される少なくとも1種のポリマーを包含している。このようなポリマー形成用コーティング組成物は、米国特許第4,425,403号公報に開示されている。

【0054】

ホスト材料は、通常透明であるが、半透明であっても、不透明であってもよい。ホスト材料は、フォトリソミック物質を活性化する電磁スペクトルのその部分、即ち前記物質の開放状態または着色状態(open or colored form)を生成する紫外(UV)光の波長や、UV活性化状態、すなわち開放状態の前記物質の吸収最大波長を含む可視スペクトルの部分でのみ透明である必要がある。好ましくは、このホストの色は、フォトリソミック化合物の活性化形態の色をマスクするようなものであってはならない。すなわち、その結果、色の変化が観察者に容易に見分けられるものであってはならない。適合し得る色合いは、米国特許第5,645,767号公報第13欄、第59行～第14欄、第3行に記載されているようなホスト材料に適用され得る。

【0055】

最も好ましくは、ポリマー有機ホスト材料は、固体の透明体のまたは光学的に透明な材料であって、例えば、平面レンズ、眼科用レンズおよびコンタクトレンズ、窓、ウィンドシールドのような自動車用透明体、航空機用透明体、プラスチックシーティング、ポリマーフィルム等のような光学的用途に好適な材料である。

【0056】

ここで説明するフォトリソミック化合物と共に用いられ得るポリマー有機ホスト材料の例としては、以下のものが挙げられる。ビス(アリルカーボネート)モノマー、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレートモノマー、エチレングリコールビスメタクリレートモノマー、ポリ(エチレングリコール)ビスメタクリレートモノマー、エトキシ化フェノールビスメタクリレートモノマー、アルコキシ化多価アルコールアクリレートモノマー(例えば、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマー)、ウレタンアクリレートモノマー(例えば、米国特許第5,373,033号公報に記載のもの)、および米国特許第5,475,074号公報に記載されているものやスチレン等のビニルベンゼンモノマーのポリマー、すなわち、ホモポリマーおよびコポリマー；単-または多-官能性(例えば、二官能または多官能)のアクリレートおよび/またはメタクリレートモノマーのポリマー、すなわちホモポリマーおよびコポリマー、ポリ(メチルメタクリレート)などのポリ(C₁～C₁₂アルキルメタクリレート)、ポリ(オキシアルキレン)ジメタクリレート、ポリ(アルコキシ化フェノールメタクリレート)、酢酸セルロース、トリアセチルセルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリウレタン、ポリチオウレタン、熱可塑性ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、コポリ(スチレン-メチルメタクリレート)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、ポリビニルブチラール、およびジアリリデンペンタエリスリトールのポリマー、すなわちホモポリマーおよびコポリマー、特にジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)などのポリオール(アリルカーボネート)モノマーと、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリレートモノマーとのコポリマー。ポリマー有機ホスト材料の更なる例は、米国特許第5,753,146号公報第8欄、第62行～第10欄、第34行に開示されている。

【0057】

透明なコポリマーおよび透明なポリマーのブレンドもホスト材料として好適である。好ましくは、フォトリソミックポリマーコーティング組成物用のホスト材料または基材は、熱可塑性ポリカーボネート樹脂から調製される光学的に透明な重合有機材料である。ここで熱可塑性ポリカーボネート樹脂としては、例えば、ビスフェノールAとホスゲンから誘導されるカーボネート結合樹脂(これはLEXANという商品名で販売されている)；MYLARという商品名で販売されている材料などのポリエステル；PLEXIGLASという商品名で販売され

10

20

30

40

50

ている材料などのポリ(メチルメタクリレート)；ポリオール(アリルカーボネート)モノマー、特にジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)の重合体(該モノマーはCR-39という商品名で販売されている)、およびジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)などのポリオール(アリルカーボネート)と他の共重合性モノマー材料とのコポリマーの重合体[例えば、酢酸ビニルとのコポリマーであって、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)80～90%と酢酸ビニル10～20%とのコポリマー、特に前記ビス(アリルカーボネート)80～85%と酢酸ビニル15～20%とのコポリマー、および米国特許第4,360,653号公報および同第4,994,208号公報に記載の末端ジアクリレート官能基を有するポリウレタンとのコポリマー、並びに米国特許第5,200,483号公報に記載の末端部位にアリルまたはアクリル官能基を含有する脂肪族ウレタンとのコポリマーが挙げられる]；ポリ(酢酸ビニル)、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、ポリチオウレタン、ジエチレングリコールジメタクリレートモノマー、ジイソプロペニルベンゼンモノマー、エトキシシラ化ビスフェノールAジメタクリレートモノマー、エチレングリコールビスメタクリレートモノマー、ポリ(エチレングリコール)ビスメタクリレートモノマー、エトキシシラ化フェノールビスメタクリレートモノマーおよびエトキシシラ化トリメチロールプロパントリアクリレートモノマーからなる群のメンバーのポリマー；酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスチレン、およびスチレンとメチルメタクリレート、酢酸ビニルおよびアクリロニトリルとのコポリマーが挙げられる。

10

【0058】

20

特に好ましいのは、本発明のフォトクロミックナフトピランを、光学的に透明なコーティングや重合体を生成するのに使用される光学有機樹脂モノマー、すなわち平面および眼科用レンズ、窓、および自動車用透明体等の光学用途に好適な材料と共に使用することである。このような光学的に透明な重合体は、屈折率が約1.48～約1.75の範囲、例えば、約1.495～約1.66であってよい。

【0059】

特に好ましいのは、ピーピージー・インダストリーズ・インク(PPG Industries, Inc.)からCR-という名称(例えば、CR-307、CR-407およびCR-607など)で市販されている光学樹脂の重合体、およびハードまたはソフトコンタクトレンズとしての使用のために調製される重合体である。両方のタイプのコンタクトレンズを製造するための方法は、米国特許第5,166,345号公報第11欄、第52行～第12欄、第52行に記載されている。本発明のフォトクロミックナフトピランと共に使用される別の重合体は、米国特許第5,965,630号公報に記載の高い水分含量のソフトコンタクトレンズおよび米国特許第5,965,631号公報に記載の長期装用型コンタクトレンズを形成するのに用いられる重合体である。

30

【0060】

多くの改良や変更が当業者には自明であることから、本発明を、例示のみを目的として、以下の実施例によって更に詳細に説明する。

【0061】

実施例 1

ステップ 1

40

7-メチル-4-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(25g)、ヨウ化シクロヘキシル(27.3g)および炭酸カリウム(50g)を、ジメチルホルムアミド200mLを含む反応フラスコに加えて、加熱して還流させた。還流温度を18時間保持した後、反応フラスコの内容物を、氷と水の混合物500mLを含むビーカーに加えた。得られた混合物を、ジエチルエーテル(100mLずつ)で3回抽出した。回収した生成物3gは、核磁気共鳴(NMR)スペクトルにより、7-メチル-4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルオキシカルボニルナフタレンと一致する構造を有することが分かった。

【0062】

ステップ 2

ステップ 1 からの7-メチル-4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルオキシカルボニルナフタレン

50

(3 g)と、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール(2.5 g)をクロロホルム100m Lを含む(マグネティックスターラー、スタークトラップおよび冷却器を装備した)反応フラスコに加えて、攪拌混合した。触媒量のp-トルエンスルホン酸(約100mg)を加えて、混合物を加熱して還流させ、2時間攪拌混合した。その後、反応混合物を水で洗浄し、残りの溶媒を真空下で除去した。得られた残渣をシリカゲルカラムおよびヘキサン中、15重量%酢酸エチルを溶離剤として用いて精製した。フォトリソミック画分を合わせて、溶媒を真空下で除去した。得られた生成物は、1:1トルエン/エーテル混合液から再結晶させて、明るい黄色の結晶1.5 gを得た。回収した生成物の融点は188~189 °であった。核磁気共鳴(NMR)スペクトルにより、この生成物は2,2-ジフェニル-5-シクロヘキシルオキシカルボニル-8-メチル-[2H]-ナフト[1,2-b]ピランと一致する構造を有することが分かった。

10

【0063】

実施例 2

ステップ2で、1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールの代わりに1-フェニル-1-(2-ジベンゾフリル)-2-プロピン-1-オールを使用したこと以外は、実施例1の手順に従った。NMRスペクトルから、この構造は、2-フェニル-2-(2-ジベンゾフリル)-5-シクロヘキシルオキシカルボニル-8-メチル-[2H]-ナフト[1,2-b]ピランと一致することが分かった。

【0064】

実施例 3

ステップ2で、7-メチル-4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルオキシカルボニルナフタレンの代わりに7-メトキシ-4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルオキシカルボニルナフタレンを使用したこと以外は、実施例1の手順に従った。NMRスペクトルから、この構造は、2,2-ジフェニル-5-シクロヘキシルオキシカルボニル-8-メトキシ-[2H]-ナフト[1,2-b]ピランと一致することが分かった。

20

【0065】

実施例 4

ステップ2で、7-メチル-4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルオキシカルボニルナフタレンの代わりに7-メトキシ-4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルオキシカルボニルナフタレンを使用し、そして1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールの代わりに1-フェニル-1-(4-メトキシフェニル)-2-プロピン-1-オールを使用したこと以外は、実施例1の手順に従った。NMRスペクトルから、この構造は、2-フェニル-2-(4-メトキシフェニル)-5-シクロヘキシルオキシカルボニル-8-メトキシ-[2H]-ナフト[1,2-b]ピランと一致することが分かった。

30

【0066】

実施例 5

ステップ2で、7-メチル-4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルオキシカルボニルナフタレンの代わりに7-メトキシ-4-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルオキシカルボニルナフタレンを使用し、そして1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールの代わりに1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)-2-プロピン-1-オールを使用したこと以外は、実施例1の手順に従った。NMRスペクトルから、この構造は、2-フェニル-2-(4-メチルフェニル)-5-シクロヘキシルオキシカルボニル-8-メトキシ-[2H]-ナフト[1,2-b]ピランと一致することが分かった。

40

【0067】

比較例 1 ~ 2

5位に非環式アルキルエステル置換基を有する2種類の2H-ナフトピランを、米国特許第5,458,814号公報の手順に従って調製した。比較例の化合物は、以下のものであることが分かった。

(CE1) 2,2-ジフェニル-5-メトキシカルボニル-8-メチル-[2H]-ナフト[1,2-b]ピラン、および

(CE2) 2,2-ジフェニル-5-イソプロポキシカルボニル-8-メチル-[2H]-ナフト[1,2-b]ピラン。

【0068】

50

実施例 6

パート A

実施例 1 ~ 5 および比較例 (C E) 1 および 2 に記載したフォトクロミック化合物に関し、以下の方法で試験を行った。1.5 × 10⁻³ M 溶液を得るように計算した量のフォトクロミック化合物を、エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート (B P A 2 E O D M A) 4 部、ポリ(エチレングリコール)600 ジメタクリレート 1 部および 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (A I B N) 0.033 重量% から成るモノマーブレンド 50 g を含むフラスコに加えた。フォトクロミック化合物をモノマーブレンド中に攪拌混合し、必要に応じて穏やかに加熱することによって溶解させた。透明な溶液が得られた後、内側寸法が 2.2 mm × 6 インチ (15.24 c m) × 6 インチ (15.24 c m) の平坦なシート鋳型流し込んだ。鋳型をシールして、40 ~ 95 まで 5 時間で昇温し、95 で 3 時間保持し、2 時間で 60 まで下げた後、60 で 16 時間保持するようにプログラムされた水平気流式プログラム可能式オープンに置いた。鋳型を開けた後で、ポリマーシートをダイヤモンドブレードを用いて 2 インチ (5.1 c m) の正方形試験片に切断した。

【 0 0 6 9 】

パート B

パート A のフォトクロミック試験片は、光学ベンチでフォトクロミック応答について試験した。光学ベンチで試験する前に、フォトクロミック試験片を 365 nm 紫外光で約 15 分露光して、フォトクロミック化合物を活性化し、次いで 76 のオープンに約 15 分間置いて、フォトクロミック化合物を漂白または不活性化した。次に、この試験片を室温まで冷却して、室内蛍光灯で少なくとも 2 時間露光し、そしてその後、光学ベンチでの試験前に、72 ° F (22.2) に保持して少なくとも 2 時間カバーをかけておいた。光学ベンチには、250 ワットキセノンアーク灯、リモートコントロールシャッター、前記アーク灯のための熱シンクとして作用する硫酸銅浴、短波長の放射線を除去するスコット (Scott) WG-320 nm カットオフフィルター、中間濃度フィルター、および試験しようとする試験片を差込むサンプルホルダーを取りつけた。光学ベンチの出力、すなわち、試料レンズを露光する光の露光量は、対照標準として用いられる正方形のフォトクロミック試験片を用いて校正した。これにより、出力は 0.15 ~ 0.20 m W / c m² の範囲が得られた。出力の測定は、U V - A 検出器 (製造 # 22411) 付きグレイズビー・オブティックス (GRASEBY Optics) 社製モデル S-371 ポータブル光量計 (製造 # 21536) またはこれに匹敵する装置を用いて行った。U V - A 検出器をサンプルホルダーに入れて、光出力を測定した。出力調整は、ランプのワット数を増減するか、または光路中の中間濃度フィルターを入れたり出したりすることで行った。

【 0 0 7 0 】

タングステンランプからの光のモニター用平行ビームは、試験片に対して垂直から少し角度を付けて (約 30 °) 試験片を通過させた。試験片通過後、タングステンランプからの光は、測定しようとするフォトクロミック化合物の予め求められた可視 λ_{max} に設定されたスペクトラル・エネルギー・コーポレーション (Spectral Energy Corp.) 製 GM-200 モノクロメータを通じて検出器の方向へ向けた。検出器からの出力信号をラジオメータで処理した。

【 0 0 7 1 】

光学濃度 (Δ O D) の変化は、漂白状態の試験片をサンプルホルダーに挿入して、透過率を 100 % に調節し、キセノン灯からのシャッターを開けて紫外線を供給して試験片を漂白状態から活性化 (すなわち暗色化) 状態へ変化させ、活性化状態での透過率を測定して、数式 : Δ O D = log (100 / % T a) により光学濃度の変化を計算することにより求めた。前記式中、% T a は、活性化状態での透過率 (%) であり、対数の底は 10 である。

【 0 0 7 2 】

試験片におけるフォトクロミック化合物の光学特性を表 1 に示す。Δ O D / 分は、フォトクロミック化合物の U V 光応答感度を表すものであって、露光の最初の 5 秒間、そしてその後は 1 分露光する毎に測定した。飽和光学濃度 (Δ O D @ 飽和) は、U V 露光を 15 分続

10

20

30

40

50

けたこと以外は、 ΔOD / 分と同じ条件で測定した。 $\lambda_{\max}$ (可視) は、試験片において活性化 (着色) 状態のフォトクロミック化合物の最大吸収が生じる可視域の波長 (nm) である。 $\lambda_{\max}$ (可視) 波長は、ヴァリアン・キャリー (Varian Cary) 3 UV - 可視分光光度計においてパート A のフォトクロミック試験片重合体を試験することにより求めた。漂白速度 (T 1/2) は、活性化光源を取り除いた後、室温 (72 ° F、22.2 ° C) において最も高い吸光度の 2 分の 1 に達するまでの、試験片におけるフォトクロミック化合物の活性化状態の吸光度に関する時間的間隔 (秒) である。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

表 1

実施例 番号	(λ) _{max} (可視)	ΔOD / 分 感 度	ΔOD @ 飽 和	漂白測度 (T 1/2)
1	467	0.32	0.38	72
2	493	0.22	0.19	44
3	460	0.40	0.52	79
4	480	0.39	0.35	45
5	460	0.37	0.45	64
C E 1	467	0.27	0.37	71

【 0 0 7 4 】

表 1 の結果は、本発明の化合物が、ある範囲のフォトクロミック特性を示すことを表しており、例えば、 $\lambda_{\max}$ 値が 460 ~ 493 nm、感度レベルが 0.22 ~ 0.40、 ΔOD @ 飽和に関する値が 0.19 ~ 0.52 であり、そして漂白速度が 44 ~ 79 秒である。比較例 1 および 2 は、ナフトピランのナフト部位の 5 位にメチルエステル置換基とイソプロピルエステル置換基をそれぞれ有するものであって、実施例 1 と同様のフォトクロミック特性を示す。

【 0 0 7 5 】

パート C

以下の材料を順番に、上述の方法で、ブリンクマン (BRINKMAN) PT-3000 ホモジナイザーと共に使用するのに適した容器に添加して、ホモジナイザーにより、5000 r p m の速度で 2 分間、あるいは材料が溶解するまで混合した。

【表 2】

材 料	重量 (g)
2-エトキシエチルエーテル	30.0
テトラヒドロフルフリルアルコール	35.0
n-メチルピロリドン	20.0
ヒドロキシプロピルセルロース	12.0
シリカ	0.9

【 0 0 7 6 】

実施例 1、比較例 1 および 2 のフォトクロミック化合物を別々にチバ-ガイギー (Ciba-Geigy) 社製ヒンダードアミンであるチヌヴィン (TINUVIN^(登録商標)) 144 U V 安定化剤と一緒にホモジネートの 10 m L アリコートに加えて、インピビション (imbibition) 組成物を作製した。インピビション組成物の合計重量に対して、試験した二種の異なる濃度のフォトクロミック化合物および安定化剤の重量 % (A および B) を以下の表にまとめる。

【表 3】

材 料	濃度 A	濃度 B
	重量 %	重量 %
フォトクロミック化合物	2.4	4.7
TINUVIN ^(登録商標) 144 U V 安定化剤	1.2	2.3

10

【 0 0 7 7 】

パート D

実施例 1、比較例 1 および 2 におけるパート C の溶液および安定化剤を、ピーピージー・インダストリーズ・インク (PPG Industries, Inc.) 社製から商品名 CR-307 として販売されている光学樹脂製の複製試験レンズ鑄型に吸収させた。このことは、インピビション組成物を試験レンズの表面にスピン塗布法で塗布することによって行った。塗布されたコーティングは、濡れているときは見掛け上透明であったが、乾くと曇ってきた。レンズ上に形成された樹脂フィルムの平均湿潤重量は、レンズ毎に 0.35 ~ .040 g であった。樹脂フィルムは、レンズから約 13 インチ上に設置された赤外線ランプ (フォストリア・サン-マイト (Fostoria Sun-mite) 社製モデル FFH-912 900 ワット) の近くで 10 ~ 15 分間乾燥させた。その後、レンズを、135 ~ 140 ° の熱風オーブンで 3 時間加熱して、複製レンズ対のうち一方を目視評価した。目視評価は、被覆レンズ表面を、蛍光灯と平行な位置から垂直な位置まで、コーティング中の欠陥を観察しながら移動させることにより行った。蛍光灯は、34 ワットの 4 フィート (122 c m) 長の光源であり、レンズから 6 フィート (183 c m) 上の位置に配置された。濃度 A または B 試料の溶液で被覆された各レンズの外観を表 2 に示す。冷却後、樹脂フィルムを、もう一枚の複製試験試料から水で洗い流してアセトンを染み込ませたティッシュで吹いて除去した。このレンズを、上述と同じ方法で目視評価した。2 度目の目視評価の結果を表 3 に示す。

20

30

【 0 0 7 8 】

【表 4】

表 2

試料	表面上の濃度 A 試料のインビビジ ョンフィルムの外観	表面上の濃度 B 試料のインビビジ ョンフィルムの外観
実施例 1 及び安 定化剤*	欠陥無し	少し散乱して膨らんだ結晶
比較例 1 及び安 定化剤*	ひどく散乱して、小さく、膨ら んだ結晶	ひどく散乱して、小さく、膨ら んだ結晶と、凸凹した被覆表面パタ ーン
比較例 2 及び安 定化剤*	ひどく散乱して、小さく、膨ら んだ結晶	ひどく散乱して、小さく、膨ら んだ結晶と、凸凹した被覆表面パタ ーン

10

20

安定化剤 * は、TINUVIN(登録商標) 144 U V 安定化剤である。

【 0 0 7 9 】

【表 5】

試料	濃縮液 A 試料の吸収フィルムの除 去後の表面外観	濃縮液 B 試料の吸収フィルムの除 去後の表面外観
実施例 1 及び安 定剤*	欠陥なし	まれにディンプルあり、反射光の 歪みなし
比較例 1 及び安 定剤*	散在されたディンプルあり、ディ ンプルの周囲に反射光の幾分かの 歪み	オレンジピール、反射光の深刻な 歪み
比較例 2 及び安 定剤*	少しディンプルあり、ディンプル の周囲に反射光のわずかな歪み	細かいオレンジピール、反射光の 深刻な歪み

30

40

安定化剤 * は、TINUVIN(登録商標) 144 U V 安定化剤である。

【 0 0 8 0 】

表 2 の結果により、比較例 1 及び 2 の化合物と比較して、実施例 1 の化合物は吸収樹脂フィルム中での相溶性、すなわち、溶解性に優れていることが示された。実施例 1 の化合物を含有する吸収樹脂フィルムは、吸収組成物の 2 . 4 重量 % で使用した場合に視認可能な欠陥を示さず、4 . 7 重量 % で使用した場合に少し視認可能な欠陥を示している。比較例 1 及び 2 を含有する吸収樹脂フィルムは、低濃度で多くの欠陥を示し、高濃度ではこれに加えて不均一な被覆表面パターンを有していた。

50

【 0 0 8 1 】

表 3 の結果は、ポリマーホストの表面上の実施例 1 及び比較例 1 及び 2 のフォトクロミック化合物を含む吸収組成物の効果を示す。2 . 4 重量 % で実施例 1 を含有する組成物で吸収させたレンズは欠陥を示さず、4 . 7 重量 % 含有する組成物ではまれな欠陥しか視認されない。比較例 1 及び 2 で吸収させたレンズは、低濃度においてディンプル欠陥及び反射光の幾分かの歪みを示し、高濃度においてオレンジピール及び反射光の深刻な歪みを示す。

【 0 0 8 2 】

特定の実施態様の詳細について、本発明を説明してきた。添付された請求の範囲に含まれている限りにおいて、このような詳細が本発明の範囲の限定であると解釈することは意図されていない。

フロントページの続き

(72)発明者 ジビン・リン

アメリカ合衆国 9 4 5 3 6 カリフォルニア州フレモント、ポータニコ・テラス 3 7 3 5 1 番

審査官 深谷 良範

(56)参考文献 特表平 1 1 - 5 1 0 8 1 5 (J P , A)

米国特許第 0 5 6 5 8 5 0 0 (U S , A)

米国特許第 0 5 6 5 6 2 0 6 (U S , A)

米国特許第 0 5 6 5 0 0 9 8 (U S , A)

特開平 0 8 - 1 7 6 1 3 9 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 2 2 7 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 311/, 407/

G09K 9/

G02B 5/

G02C 7/

REGISTRY/CAPLUS(STN)