

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/102410 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 311/78 (2006.01) *G02B 5/23* (2006.01)
C07C 323/21 (2006.01) *G02C 7/10* (2006.01)
C09K 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052326
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 26 日(26.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-016936 2011 年 1 月 28 日(28.01.2011) JP
特願 2011-017703 2011 年 1 月 31 日(31.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高橋 利彰 (TAKAHASHI Toshiaki) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 竹中 潤治 (TAKENAKA Junji) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 百田 潤二 (MOMODA Junji) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市

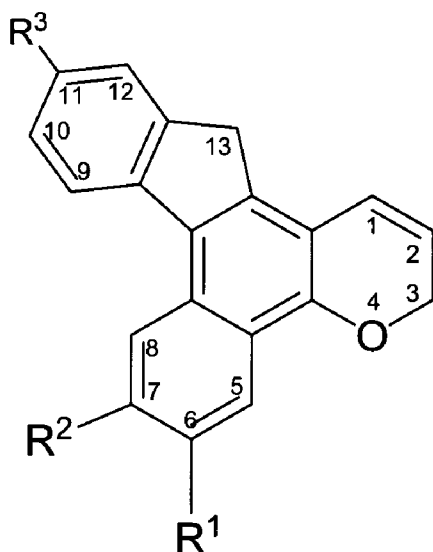
御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 寺西 一浩 (TERANISHI Kazuhiro) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 三道 光喜 (SANDO Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 和泉 忍 (IZUMI Shinobu) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 7 番 1 号 B N 御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: CHROMENE COMPOUND

(54) 発明の名称: クロメン化合物



(1)

(57) Abstract: Provided is a chromene compound that expresses a color that is neutral in tone at the time of coloring, and exhibits small decline in color optical density and excellent photochromic durability in spite of having low initial color, high double-peaking, high color sensitivity, and fast color fading speed. Provided are: a chromene compound represented by formula (1) (herein, the 11-position substituent (R^3) is a sulfur-containing second substituent selected from a group consisting of a thiol group, an alkylthio group, a cycloalkylthio group, an arylthio group, a heteroarylthio group, a sulfonyl group, a sulfinyl group, or the like; and the 6-position or 7-position substituent (R^1 and R^2) are a combination of an aryl group or a heteroaryl group and an electron-releasing group having a Hammett number (σ_p) of -0.1 or less, or R^1 and/or R^2 are/is a sulfur-containing first substituent selected from a thiol group, an alkylthio group, a cycloalkylthio group, an arylthio group, a heteroarylthio group, or the like); and a photochromic curable composition containing the chromene compound and a polymerizable monomer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/102410 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

発色時の色調が中間色を示し、初期着色が小さく、ダブルピーク性が高く、発色感度が高く、退色速度が速いにも関わらず、発色濃度の低下が少なく、フォトクロミック性の耐久性に優れるクロメン化合物を提供する。下記式 (1) (ここで、11位の置換基 R^3 はチオール基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基等よりなる群から選ばれる含硫黄第二置換基であり、6位および7位の置換基 R^1 および R^2 が、アリール基又はヘテロアリール基とHammett数 σ_p が-0.1以下の電子供与性基の組み合わせであるか、 R^1 及び/又は R^2 がチオール基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基等から選ばれる含硫黄第一置換基である。)で示されるクロメン化合物、及び該クロメン化合物と重合性単量体とを含むフォトクロミック硬化性組成物を提供する。

明 細 書

クロメン化合物

5 技術分野

本発明は、フォトクロミッククロメン化合物、その用途および中間体に関する。さらに詳しくはフォトクロミック眼鏡レンズ用のフォトクロミック化合物として有用なクロメン化合物、その用途および中間体に関する。

10 背景技術

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

このような用途に使用されるフォトクロミック化合物においては、(I) 紫外線を照射する前の可視光領域での着色度（以下、初期着色という。）が小さいこと、(I I) 紫外線を照射した時の着色度（以下、発色濃度という）が大きいこと、(I I I) 紫外線を照射し始めてから発色濃度が飽和に達するまでの速度（以下、発色感度という。）が大きいこと、(I V) 紫外線の照射を止めてから元の状態に戻るまでの速度（以下、退色速度という。）が大きいこと、(V) これらの発色と退色の可逆作用の繰り返し耐久性がよいこと、及び (V I) 使用されるホスト材料への分散性が高くなるように、硬化後にホスト材料となるモノマー組成物中に高濃度に溶解すること、といった特性が求められている。

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

フォトクロミック化合物を利用したフォトクロミックプラスチックレンズは、グレー又はブラウンの如き中間色に発色することが好まれている。このような中間色は、発色時の色調の異なる数種類のフォトクロミック化合物、例えば430～530 nmに極大吸収を有する黄色～赤色のフォトクロミック化合物（黄色化合物）と、550～650 nmに極大吸収を有する紫色～青色のフォトクロミック化合物（青色化合物）とを混合することによって得られている。

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

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

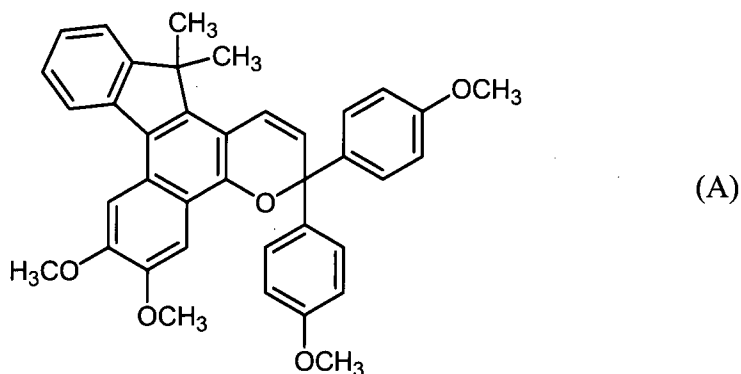
このような問題は、光照射時に2つ以上の吸収極大を有し且つ中間色に発色する単一化合物（ダブルピーク化合物）を使用することにより解決できると考えられる。一般的に、黄色化合物の方が、青色化合物よりも耐久性に劣ることが知られている。そのため、ダブルピーク化合物としては、黄色（430～530 nmに最大吸収波長を有する）の発色濃度が、青色（550～650 nmに最大吸収波長を有する）の発色濃度よりも、より高くなる化合物であることが望まれている（以下、ダブルピーク化合物において、青色発色濃度に対する黄色発色濃度の比をダブルピーク性ということもある）。青色発色濃度に対する黄色発色濃度の比が0.8以上、1.1未満であれば良好なグレーの色調が得られ、1.1以上、2.0以下であれば良好なブラウンの色調が得られる。したがって、ダブルピーク性が0.8未満のときには青、または紫色の色合いが強くなり、ダブルピーク性が2.0以上のときには黄色、またはオレンジ色の色合いが強くなる。

これまでに、発色時に2つの吸収極大を有するフォトクロミック化合物（ダブルピーク化合物）としては、下記式（A）～（G）に示すようなインデノ（2，

1-f) ナフト (1, 2-b) ピラン構造を基本骨格として有する化合物が知られている。

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

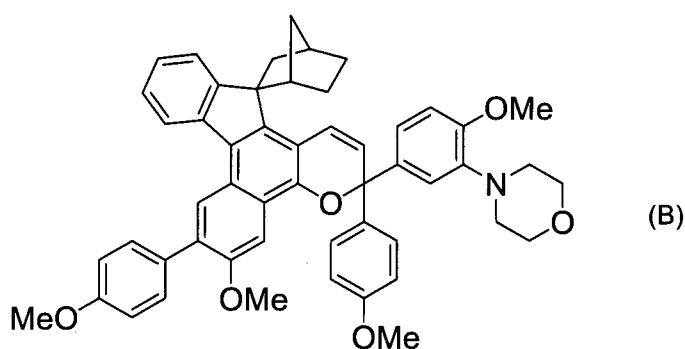
5



で示されるクロメン化合物 (国際公開第WO 01/19813号パンフレット参照) は、ダブルピーク性は高いものの、発色感度が低く、退色速度が遅い上、繰

10 り返し耐久性が低いという問題があった。

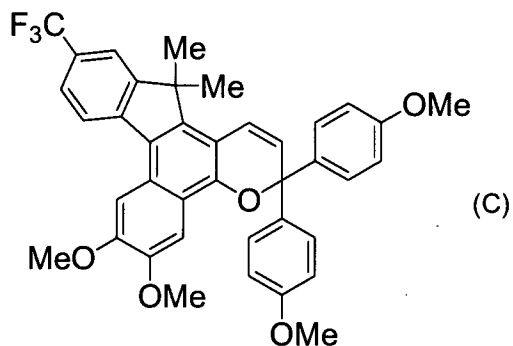
また、下記式 (B)



15 で示されるクロメン化合物 (国際公開第WO 05/028465号パンフレット参照) は、ダブルピーク性に優れ、実用的な発色濃度、及び退色速度を有しているが、吸収スペクトルの末端部分 (以下、吸収端という。) が420 nmを超えて可視域に到達しているため、初期着色が大きいという点で改善の余地があった。

また、吸収端が長いにも関わらず、後述するように、発色感度が低いものであり、この点でも改善の余地があった。

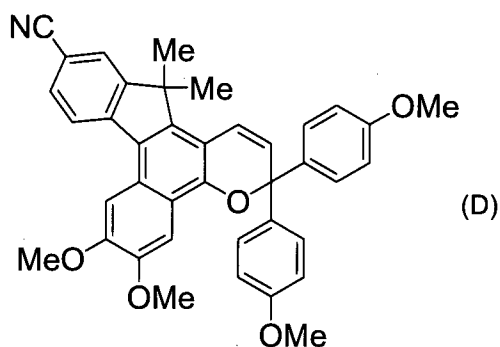
また、下記式 (C)



5

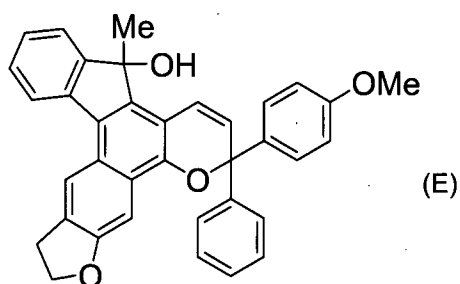
で示されるクロメン化合物（国際公開第WO 08/054942号パンフレット参照）は、実用的な退色速度を有しているが、発色濃度が薄いという問題点があった。

10 また、下記式 (D)



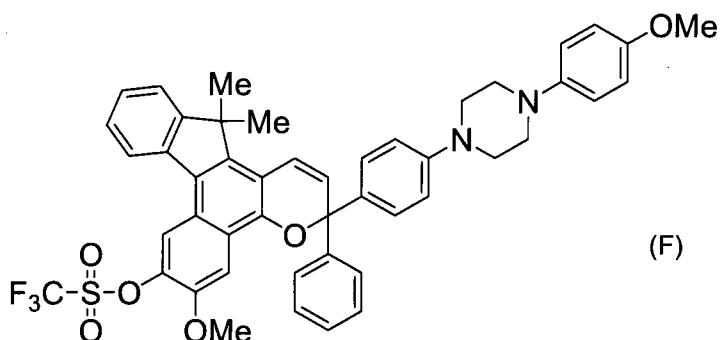
15 で示されるクロメン化合物（国際公開第WO 06/110221号パンフレット参照）は、実用的な退色速度を有しているが、発色濃度が薄いという問題点があった。

一方、下記式 (E)



で示されるクロメン化合物（国際公開第WO 05／028465号パンフレット参照）は、430～530 nmの吸収が550～650 nmの吸収に比べて小さく、ダブルピーク性が低く、耐久性が低いという問題があった。

また、US 2009／0309076 A1には、7位にトリフルオロメチルスルホニルオキシ基を有する下記式（F）

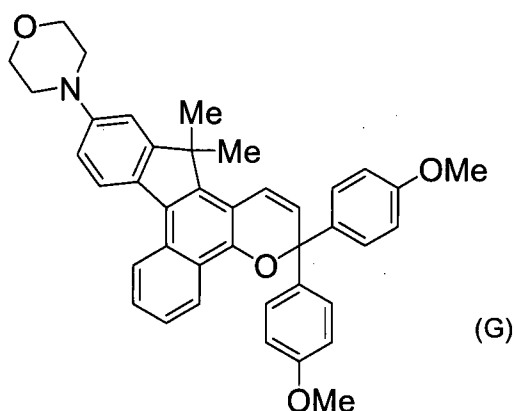


10

で示されるクロメン化合物が開示されている。しかしながら、この化合物は430～530 nmの吸収が550～650 nmの吸収に比べて小さく、ダブルピーク性が低い点で改善の余地があった。

さらに、国際公開第WO 05／090327号パンフレットには、11位に特定の置換基を有する化合物が例示されている。具体的には下記式（G）

15



で示されるクロメン化合物が開示されている。しかしながら、この化合物も430～530 nmの吸収が550～650 nmの吸収に比べて小さく、ダブルピーク性が低い点で改善の余地があった。また、退色も著しく遅いため、この点においても改善する必要があった。

さらに近年では、例えば自動車車内などにおいても発色するフォトクロミック化合物が望まれており、発色感度のさらなる向上が望まれている。

10 発明の開示

したがって、本発明の目的は、中間色に発色し、初期着色が小さく、ダブルピーク性が高く、発色感度が高く、退色速度が速いにも関わらず、発色濃度の低下が少なく、フォトクロミック性の耐久性に優れ、そして光学物品の基材となるモノマー組成物に高濃度で溶解し得るクロメン化合物を提供することにある。

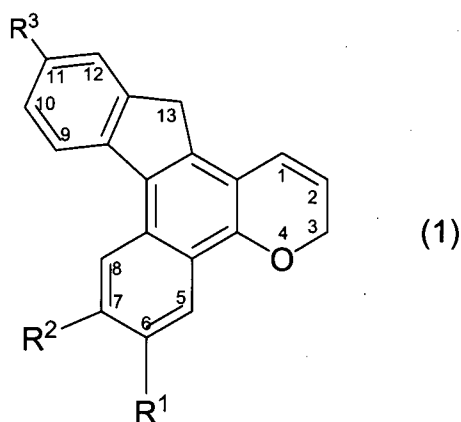
15 本発明のさらに他の目的は、本発明のクロメン化合物の製造のための新規なナフトール化合物を提供することにある。

これまでに、インデノ(2, 1-f)ナフト(1, 2-b)ピラン構造の6位及び7位に電子供与性の高い置換基が結合した化合物が、高いダブルピーク性を発現することが知られている。ここでいう電子供与性の高い置換基とは、具体的には、酸素原子もしくは窒素原子で6位及び7位に結合する置換基である。しかしながら、上記の化合物は、ダブルピーク性は高いものの、基本的に退色速度が遅く、光未照射における室温での熱による発色(以下、この発色をサーモクロミ

ズムによる初期着色という。)が大きく、さらに耐久性も低いという欠点を有している。特に、6位及び7位の置換基の電子供与性をさらに高くした場合に、上記の欠点についてその程度が大きくなる。また、インデノ(2, 1-f)ナフト(1, 2-b)ピラン構造の11位に電子吸引基を導入すると、退色速度は速くなるが、
5 発色濃度は低下することが知られている。これとは逆に、同構造の11位にアルコキシ基やアミノ基のような強い電子供与性の置換基を導入すると、化合物の吸収端が長波長化し、発色感度は向上するものの、退色速度が著しく低下する。

そこで、本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、インデノ(2, 1-f)ナフト(1, 2-b)ピラン構造の6位及び／又は7位に特定
10 の置換基を導入し、且つ11位に含硫黄置換基を導入した場合に、高いダブルピーク性が得られ、発色感度が向上するにも関わらず、退色速度が速くなり、発色濃度の低下が少なく、さらにサーモクロミズムによる初期着色も小さいクロメン化合物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。さらに、上記の化合物は、吸収端が適度な範囲(短すぎず、可視域に大きくかかることがない)に存在することから、発色感度が高く、かつ吸収端に起因する初期着色も小さいという特徴も有する。従って、フォトクロミックプラスチックレンズ材料として要求
15 される全ての特性を満たしたフォトクロミック化合物を提供することができ、本発明を完成するに至った。ここで、6位及び／又は7位に導入する特定の置換基とは、6位と7位が、アリール基又はヘテロアリール基のいずれかと、Hammett数 σ_p が-0.1以下の電子供与性置換基の組み合わせであるか、6位と7位のいずれか一方または両方が硫黄原子を含む含硫黄置換基である。なお、Hammett数 σ_p は、p-置換安息香酸の解離定数Kaを基準に用いて、 π 電子系に結合した置換基の電気的効果を定量化したHammett則に基づいて定義されるものである。そして、 σ_p が0となる置換基は水素原子であり、 σ_p が
20 0より小さい置換基とは、水素原子よりも電子供与性の高い置換基を指す。

本発明は、下記式(1)で示される骨格を有するクロメン化合物である。



ここで、 R^3 は、チオール基、アルキルチオ基、アルコキシアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルコキシアルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、ヒドロキシスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、シクロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基及びヒドロキシスルフィニル基よりなる群から選ばれる第二含硫黄置換基であり、

R^1 および R^2 は以下の(i)～(v)の組み合わせから選ばれるものである。

(i) R^1 は、アリール基又はヘテロアリール基であり、 R^2 は、Hammett数 σ_p が-0.1以下の電子供与性基である。

(ii) R^1 は、Hammett数 σ_p が-0.1以下の電子供与性基であり、 R^2 は、アリール基又はヘテロアリール基である。

(iii) R^1 及び R^2 は、いずれも、チオール基、アルキルチオ基、アルコキシアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロアリールチオ基よりなる群から選ばれる第一含硫黄置換基である。

(iv) R^1 は、上記第一含硫黄置換基であり、 R^2 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子で7位の炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、

ル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基又はアリール基である。

(v) R^1 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子
5 で6位の炭素原子に結合する脂肪族複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基又はアリールオキシ基であり、 R^2 は、上記第一含硫黄置換基である。

これらのクロメン化合物は、ダブルピーク性（下記に詳述する (A_Y / A_B))
10 が0.8～2.0を満足するため、優れた中間色を呈する化合物である。

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

第三に、本発明は、その内部に本発明の前記クロメン化合物が分散した高分子
成型体を構成部材として有するフォトクロミック光学物品である。

15 第四に、本発明は、少なくとも1つの面の全部又は一部が本発明のクロメン化合物が分散した高分子膜で被覆された光学基材を構成部材として有する光学物品である。

また、第五に、本発明は、本発明のクロメン化合物を製造するための原料化合物
物であるナフトール化合物でもある。

20

発明を実施するための最良の形態

本発明のクロメン化合物は、上記式(1)で示されるインデノ(2, 1-f)
ナフト(1, 2-b)ピラン構造を基本骨格として有する。本発明のクロメン化合物は、その基本骨格において、6位及び／又は7位及び11位の炭素原子に、
25 特定の置換基を導入することにより、その優れたフォトクロミック特性を維持しつつ、単一化合物で濃くまたは強く中間色に発色することが可能となる。ここで、特定の置換基とは、 R^3 として、チオール基、アルキルチオ基、アルコキシアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘ

テロアリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルコキシアルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、ヒドロキシスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、シクロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基及びヒドロキシスルフィニル基よりなる群から選ばれる第二含硫黄置換基であり、 R^1 及び R^2 としては、6位がアリール基又はヘテロアリール基であり、且つ7位がHammett数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基であるか、6位がHammett数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基であり、且つ7位がアリール基又はヘテロアリール基であるか、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方が、チオール基、アルキルチオ基、アルコキシアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロアリールチオ基よりなる群から選ばれる第一含硫黄置換基である。このように特定の位置に、特定の置換基が導入されたクロメン化合物は、従来は知られていない。次に、これら置換基について説明する。

< R^3 >

R^3 は、インデノ(2, 1-f)ナフト(1, 2-b)ピラン構造の11位に結合する第二含硫黄置換基であり、チオール基、アルキルチオ基、アルコキシアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルコキシアルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、ヒドロキシスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、シクロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基及びヒドロキシスルフィニル基よりなる群から選ばれる。以下、第二含硫黄置換基について、詳細に説明する。

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

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

アルコキシアルキルチオ基としては、炭素数1～3のアルコキシ基で置換された炭素数1～6のアルキルチオ基が好ましい。好適なアルコキシアルキルチオ基
5 の例としては、メトキシメチルチオ基、メトキシエチルチオ基、メトキシ*n*-プロピルチオ基、メトキシ*n*-ブチルチオ基、エトキシエチルチオ基、*n*-プロポキシプロピルチオ基等を挙げることができる。

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

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

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

ヘテロアリールチオ基としては、炭素数4～12のヘテロアリールチオ基が好
20 ましい。好適なヘテロアリールチオ基の例としては、チエニルチオ基、フリルチオ基、ピロリルチオ基、ピリジルチオ基、ベンゾチエニルチオ基、ベンゾフリルチオ基、ベンゾピロリルチオ基等を挙げることができる。

アリールチオ基及び前記ヘテロアリールチオ基は、その基の1～9個の水素原子、特に好ましくは1～4個の水素原子が、炭素数1～6のアルキル基、炭素数
25 1～6のアルコキシ基、炭素数3～8のシクロアルキル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。

アルキルスルホニル基としては、炭素数1～6のアルキルスルホニル基が好ましい。好適なアルキルスルホニル基の例としては、メチルスルホニル基、エチル

スルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基等を挙げる
ことができる。

アルコキシアルキルスルホニル基としては、炭素数1～3のアルコキシ基で置
換された炭素数1～6のアルキルスルホニル基が好ましい。好適なアルコキシア
5 ルキルスルホニル基の例としては、メトキシメチルスルホニル基、メトキシエチ
ルスルホニル基、メトキシ*n*-プロピルスルホニル基、メトキシ*n*-ブチルスル
ホニル基、エトキシエチルスルホニル基、*n*-プロポキシプロピルスルホニル基
等を挙げるることができる。

ハロアルキルスルホニル基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子で置換
10 された炭素数1～6のアルキルスルホニル基が好ましい。好適なハロアルキルス
ルホニル基の例としては、トリフルオロメチルスルホニル基、テトラフルオロエ
チルスルホニル基、クロロメチルスルホニル基、2-クロロエチルスルホニル基、
ブロモメチルスルホニル基等を挙げるることができる。

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

アリールスルホニル基としては、炭素数6～10のアリールスルホニル基が好
ましい。好適なアリールスルホニル基の例としては、フェニルスルホニル基、1
20 -ナフチルスルホニル基、2-ナフチルスルホニル基、*p*-トルエンスルホニル
基等を挙げるることができる。

ヘテロアリールスルホニル基としては、炭素数4～12のヘテロアリールスル
ホニル基が好ましい。好適なヘテロアリールスルホニル基の例としては、チエニ
ルスルホニル基、フリルスルホニル基、ピロリルスルホニル基、ピリジルスルホ
25 ニル基、ベンゾチエニルスルホニル基、ベンゾフリルスルホニル基、ベンゾピロ
リルスルホニル基等を挙げるることができる。

アルキルスルフィニル基としては、炭素数1～6のアルキルスルフィニル基が
好ましい。好適なアルキルスルフィニル基の例としては、メチルスルフィニル基、

エチルスルフィニル基、*n*-プロピルスルフィニル基、*n*-ブチルスルフィニル基等を挙げることができる。

アルコキシアルキルスルフィニル基としては、炭素数1~3のアルコキシ基で置換された炭素数1~6のアルキルスルフィニル基が好ましい。好適なアルコキシアルキルスルフィニル基の例としては、メトキシメチルスルフィニル基、メトキシエチルスルフィニル基、メトキシ*n*-プロピルスルフィニル基、メトキシ*n*-ブチルスルフィニル基、エトキシエチルスルフィニル基、*n*-プロポキシプロピルスルフィニル基等を挙げることができる。

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

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

アリールスルフィニル基としては、炭素数6~10のアリールスルフィニル基が好ましい。好適なアリールスルフィニル基の例としては、フェニルスルフィニル基、1-ナフチルスルフィニル基、2-ナフチルスルフィニル基、*p*-トルエンスルフィニル基等を挙げることができる。

ヘテロアリールスルフィニル基としては、炭素数4~12のヘテロアリールスルフィニル基が好ましい。好適なヘテロアリールスルフィニル基の例としては、チエニルスルフィニル基、フリルスルフィニル基、ピロリルスルフィニル基、ピリジルスルフィニル基、ベンゾチエニルスルフィニル基、ベンゾフリルスルフィニル基、ベンゾピロリルスルフィニル基等を挙げることができる。

<好ましいR³>

R³の基の中でも、後述するR¹とR²との組み合わせにおいて、優れたダブ

ルピーク性と速い退色速度が得られ、且つ発色濃度の低下が少ない化合物を与える観点から好ましい基は、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基及びシクロアルキルスルフィニル基である。R³の好適な置換基としては例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、シクロプロピルチオ基、メチルスルホニル基、シクロプロピルスルホニル基、メチルスルフィニル基、シクロプロピルスルフィニル基等が挙げられる。さらに、優れたダブルピーク性と優れた発色濃度を示すという観点から、アルキルチオ基、ハロアルキルチオ基が特に好ましい。特に好適な置換基としては、例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基を挙げられる。

<R¹ 及びR²>

R¹ 及びR² は上記のとおり、(i) ~ (v) の組み合わせから選ばれるいずれかである。

(i) の組み合わせの説明

(i) の組み合わせは、R¹ が、アリール基又はヘテロアリール基であり、R² が、Hammett数 σ_p が-0.1以下の電子供与性基である。本発明において、(i) の組み合わせからなるクロメン化合物は、発色濃度が高く、耐久性が優れる。

((i) の組み合わせにおけるR¹の説明：基R¹)

前記アリール基としては、炭素数6~14のアリール基が好ましい。好適なアリール基としては、例えばフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、1-アントリル基および9-アントリル基等を挙げることができる。

また、前記ヘテロアリール基としては、炭素数4~12のヘテロアリール基が好ましい。ヘテロアリール基は、6位の炭素原子と炭素-炭素結合を形成して結合する。好適なヘテロアリール基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロリニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基およびベンゾピロリニル基等を挙げることができる。

なお、前記アリール基又は前記ヘテロアリール基は、その基が有する水素原子、好ましくは1～4個の水素原子が、例えばヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該窒素原子で、それが結合するアリール基又はヘテロアリール基に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基又はアリールオキシ基で置換されていてもよい。次に、これらの置換基について説明する。

アルキル基としては、例えば炭素数1～6のアルキル基が好ましい。好適なアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基およびヘキシル基等を挙げることができる。

ハロアルキル基としては、例えばフッ素原子、塩素原子または臭素原子で置換された炭素数1～6のアルキルチオ基が好ましい。好適なハロアルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基およびブromoメチル基等を挙げることができる。

シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましい。好適なシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。好適なアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基および*tert*-ブトキシ基等を挙げることができる。

アミノ基は、1級アミノ基($-NH_2$)に限定されるものではなく、1級アミノ基の1つまたは2つの水素原子が置換されていても良い。アミノ基の置換基としては、例えば炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数4～12のヘテロアリール基等が挙げられる。これらの置換基の具体例は、 R^1 およびその

置換基について説明した上記具体例と同様である。好適なアミノ基としては、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニルアミノ基およびジフェニルアミノ基等を挙げることできる。

- 環員窒素原子を含み且つ該窒素原子で、それが結合するアリール基又はヘテロ
- 5 アリール基に結合する複素環基としては、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基およびインドリニル基等を好ましいものとして挙げることもできる。さらに、該複素環基は、Hammett数が0よりも小さい基を置換基として有してもよい。具体的な置換基としては、メチル基等のアルキル基を挙げることもできる。置換基を有する好適な複
- 10 素環基としては、例えば2, 6-ジメチルモルホリノ基、2, 6-ジメチルピペリジノ基および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ基等が挙げられる。

アルキルカルボニル基としては、例えば炭素数2~7のアルキルカルボニル基が好ましい。具体的には、アセチル基およびエチルカルボニル基等を好ましく挙げることもできる。

- 15 アルコキシカルボニル基としては、例えば炭素数2~7のアルコキシカルボニル基が好ましい。具体的には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基等を好ましく挙げることもできる。

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

- 20 アラルキル基としては、例えば炭素数7~11のアラルキル基が好ましい。好適なアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基およびナフチルメチル基等を挙げることもできる。

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

アリール基としては、例えば炭素数6~14のアリール基が好ましい。好適なアリールとしては、例えばフェニル基、1-ナフチル基および2-ナフチル基等を挙げることもできる。

アリールオキシ基としては、例えば炭素数6～10のアリールオキシ基が好ましい。好適なアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、1-ナフトキシ基および2-ナフトキシ基等を挙げることができる。

<(i)における好ましい R^1 :好ましい基 R^1 >

- 5 R^1 の基の中で、優れたダブルピーク性を示す化合物を与える観点から炭素数6～14のアリール基が好ましい。さらに、特に優れたダブルピーク性と高い発色濃度を発揮するという観点から、該アリール基の1～4個の水素原子が、Hammett数 σ_p が-1.0以上0未満の置換基で置換されることが好ましく、-1.0以上-0.2未満の置換基で置換されることが特に好ましい。具体的には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該窒素原子で6位の炭素原子に結合する複素環基、アラルコキシ基及びアリールオキシ
- 10 基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基で置換されたアリール基が挙げられる。なかでも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子で6位の炭素原子に結合する複素環基およびアリールオキシ
- 15 基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基で置換されたアリール基がより好ましく、アルコキシ基、アミノ基もしくは環員窒素原子を含み且つその窒素原子で6位の炭素原子に結合する複素環基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基で置換されたアリール基が特に好ましい。特に好適なものとしては、例えば4-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル基、4-モルホリノフェニル基等が挙げられる。
- 20

((i)の組み合わせにおける R^2 の説明:基 R^2)

次に、 R^2 はHammett数 σ_p が-0.1以下の電子供与性基である。

- σ_p が-0.1以下の電子供与性基である R^2 としては、例えばヒドロキシル基($\sigma_p = -0.37$)、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール
- 25 ルオキシ基、アラルキル基、アラルコキシ基、アミノ基又は環員窒素原子を含み且つ該窒素原子で7位の炭素原子に結合する複素環基が挙げられる。

以下、 σ_p が-0.1以下である上記電子供与性基について、詳細に説明する。

アルキル基は、通常、 σ_p が-0.2以上-0.1以下の基である。特に、炭

素数 1～6 のアルキル基が好ましい。さらに、該アルキル基は、1～13 個の水素原子、特に好ましくは 1～4 個の水素原子が、 R^1 が有する置換基で説明した前記のヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該窒素原子でそれが置換するアルキル基に結合する複素環基で置換されていてもよい。

- 5 なお、アルキル基に置換した前記複素環基は、 $\langle R^1$ が有する置換基 $\rangle$ で説明した、アリール基又はヘテロアリール基に置換した複素環基と同じである。以下、環員窒素原子を含み且つ該窒素原子でそれが結合する置換基はすべて同義である。好適なアルキル基としては、例えばメチル基 ($\sigma_p = -0.10$)、エチル基 ($\sigma_p = -0.20$)、*n*-プロピル基 ($\sigma_p = -0.12$)、イソプロピル基、*n*-
10 ブチル基、*sec*-ブチル基および *tert*-ブチル基 ($\sigma_p = -0.15$)、ペンチル基、ヘキシル基等を挙げることができる。また、好適な置換アルキル基としては、例えばヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、*N*, *N*-ジメチルアミノメチル基、モルホリノメチル基等を挙げることができる。

- シクロアルキル基は、通常、 σ_p が -0.2 以上 -0.1 以下の基である。特に、
15 に、本発明においては、炭素数 3～20 のシクロアルキル基が好ましい。さらに、該シクロアルキル基は、1～39 個の水素原子、特に好ましくは 1～20 個の水素原子が、 R^1 が有する置換基で説明した前記のヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該窒素原子でそれが置換するシクロアルキル基に結合する複素環基およびハロゲン原子で置換されていてもよい。好適なシク
20 ロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基 ($\sigma_p = -0.16$) 等が挙げることができる。また、好適な置換シクロアルキル基としては、例えば 4-ヒドロキシシクロヘキシル基、4-メトキシシクロヘキシル基および 4-モルホリノシクロヘキシル基等を挙げることができる。

- 25 アルコキシ基は、通常、 σ_p が -0.3 以上 -0.2 以下の基である。特に、炭素数 1～15 のアルコキシ基が好ましい。さらに、該アルコキシ基は、1～31 個の水素原子、特に好ましくは 1～10 個の水素原子が、 R^1 が有する置換基で説明した前記のヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含

み且つ該窒素原子でそれが置換するアルコキシ基に結合する複素環基およびハロゲン原子で置換されていてもよい。好適なアルコキシ基としては、例えばメトキシ基 ($\sigma_p = -0.28$)、エトキシ基 ($\sigma_p = -0.21$)、*n*-プロポキシ基 ($\sigma_p = -0.26$)、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基および2-アダマンチルオキシ基等を挙げることができる。また、置換アルコキシ基としては、例えばメトキシメトキシ基、*N,N*-ジメチルアミノメトキシ基およびモルホリノメトキシ基等を挙げることができる。

- 10 アミノ基は、通常、 σ_p が -1.0 以上 -0.5 以下の基である。好適なアミノ基は、1級アミノ基 ($-\text{NH}_2$) ($\sigma_p = -0.66$)、置換された2級または3級アミノ基のいずれであってもよい。アミノ基の置換基としては、例えば炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロアルキル基、炭素数1~15のアルコキシ基、炭素数3~15のシクロアルキル基、ハロゲン原子、炭素数6~10
- 15 のアリール基および炭素数4~12のヘテロアリール基等が挙げられる。ハロアルキル基、アリール基、およびヘテロアリール基の具体例は R^1 が有する置換基で説明した基と同様の基が挙げられる。その他の基の具体例は R^2 が有する置換基で説明した基と同様の基が挙げられる。1つまたは2つの置換基を有する2級または3級アミノ基の好適な例としては、メチルアミノ基 ($\sigma_p = -0.77$)、
- 20 エチルアミノ基等のモノアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基 ($\sigma_p = -0.83$)、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；フェニルアミノ基 ($\sigma_p = -0.11$) 等のモノアリールアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジフルオロアミノ基等のハロゲノアミノ基、ビス(トリフルオロメチル)アミノ基等のハロアルキルアミノ基等を挙げることができる。

- 25 環員窒素原子を含み且つ該窒素原子で7位の炭素原子と結合する複素環基は、通常、 σ_p が -1.0 以上 -0.4 以下の基である。好適な該複素環基としては、例えばモルホリノ基 ($\sigma_p = -0.50$)、ピペリジノ基 ($\sigma_p = -0.83$)、ピロリジニル基、ピペラジノ基、*N*-メチルピペラジノ基およびインドリニル基

等を挙げることができる。さらに、該複素環基は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数1～15のアルコキシ基、炭素数3～15のシクロアルキル基、ハロゲン原子、炭素数6～10のアリール基および炭素数4～12のヘテロアリール基を置換基として有してもよい。ハロアルキル基、

5 アリール基、およびヘテロアリール基の具体例は R^1 が有する置換基で説明した基と同様の基が挙げられる。その他の基の具体例は R^2 が有する置換基で説明した基と同様の基が挙げられる。具体的な置換基としては、メチル基等のアルキル基を挙げることができる。置換基を有する複素環基としては、例えば2, 6-ジメチルモルホリノ基、2, 6-ジメチルピペリジノ基および2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ基、2-フルオロモルホリノ基および2, 6-ジフルオロモルホリノ基等が挙げられる。

10

アリールオキシ基は、通常、数 σ_p が -0.5 以上 -0.2 以下の基である。特に、炭素数6～10のアリールオキシ基が好ましい。好適なアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基($\sigma_p = -0.32$)および1-ナフトキシ基等を

15

アラルキル基は、通常、 σ_p が -0.1 以下の基である。特に、炭素数7～11のアラルキル基が好ましい。好適なアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基およびナフチルメチル基等を挙げることができる。

20 アラルコキシ基は、通常、 σ_p が -0.1 以下の基である。特に、炭素数7～11のアラルコキシ基が好ましい。好適なアラルコキシ基の例としては、ベンジロキシ基、ナフチルメトキシ基等を挙げることができる。

これらのアリールオキシ基、アラルキル基およびアラルコキシ基は、ベンゼン環上の1もしくは2以上の水素原子が、例えば炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～15のシクロアルキル基、炭素数1～15のアルコキシ基、アミノ基または環員窒素原子を含み且つ該窒素原子でそれが置換する炭素原子に結合する複素環基で置換されたものであってもよい。これら置換基の具体例は、 R^2 で説明した基と同様の基が挙げられる。これらの置換基で置換されたアリールオキシ基、

25

アラルキル基およびアラルコキシ基も、 σ_p は -0.1 以下である。

＜(i) の場合の好ましい R^2 ：好ましい基 R^2 ＞

R^2 の基の中でも、上記 R^1 との組み合わせにおいて、優れたダブルピーク性と高い発色濃度を示す化合物を与える観点から好ましい基は、 σ_p が -0.2 以下の置換基である。好ましい基としては、例えばヒドロキシル基、アルコキシ基、
5 アリールオキシ基、アミノ基、および環員窒素原子を含み且つ該窒素原子で7位の炭素原子に結合する複素環基が挙げられる。 R^2 の好適な例としては、ヒドロキシル基、メトキシ基、フェノキシ基、モルホリノ基、ピペリジノ基およびジメチルアミノ基等が挙げられる。さらに、サーモクロミズムによる初期着色を小さくし、退色速度を速くする観点から、 σ_p が -0.6 以上 -0.2 以下の置換基
10 が好ましい。置換基としては、例えば σ_p が -0.6 以上 -0.2 以下の範囲を満足するアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基及び環員窒素原子を含み該窒素原子で7位の炭素原子と結合する複素環基が特に好ましい。特に好適な置換基としては、例えばメトキシ基、フェノキシ基、ジフルオロアミノ基およびモル
15 ホリノ基を挙げることができる。

((i) の場合における好ましい R^1 と R^2 の組み合わせ)

(i) の場合における好ましい組み合わせは、

R^1 が前記好ましい基 R^1 であり、 R^2 がHammett数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基である場合、

20 R^1 がアリール基又はヘテロアリール基であり、 R^2 が前記好ましい基 R^2 である場合、または

R^1 が前記好ましい基 R^1 であり、 R^2 が前記好ましい基 R^2 である場合である。

((ii) の組み合わせの説明)

(ii) の組み合わせは、 R^1 が、Hammett数 σ_p が -0.1 以下の電子
25 子供与性基であり、 R^2 が、アリール基又はヘテロアリール基である。

R^1 のHammett数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基は、前記((i) の組み合わせにおける R^2 の説明：基 R^2)で示した基と同様の基が挙げられる。

R^2 のアリール基又はヘテロアリール基は、前記((i) の組み合わせにおける

R¹の説明：基R¹)で示した基と同様の基が挙げられる。

<(i i)の場合の好ましいR¹およびR²の組み合わせ>

好ましい組み合わせとしては、

R¹がHammett数 σ_p が-0.1以下の電子供与性基((i)の組み合わせにおけるR²の説明：基R²)であり、R²が前記好ましい基R¹で説明した基と同様の基である場合、

R¹が前記好ましい基R²で説明したのと同様の基であり、R²が((i)の組み合わせにおけるR¹の説明：基R¹)で説明したのと同様の基である場合、

R¹が前記好ましい基R²で説明したのと同様の基であり、R²が前記好ましい基R¹で説明したのと同様の基である場合である。

なお、上記基が好ましい理由は、(i)で説明した理由と同じである。

また、本発明においては、この(i i)の組み合わせは、最も発色感度が高くできる化合物を提供する。

(i i i)の組み合わせの説明

(i i i)の組み合わせは、R¹及びR²の両方が、チオール基、アルキルチオ基、アルコキシアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロアリールチオ基よりなる群から選ばれる第一含硫黄置換基である場合である。

前記アルキルチオ基、アルコキシアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロアリールチオ基は、第二含硫黄置換基として説明した基と同義である。

上記の第一含硫黄置換基において、特に、発色濃度が高く、ダブルピーク性が高く、吸収端の短波長化およびサーモクロミズムの低減により初期着色を小さくする観点から、炭素数1~6のアルキルチオ基、炭素数1~3のアルコキシ基で置換された炭素数1~6のアルキルチオ基もしくは炭素数3~8のシクロアルキルチオ基が好ましい。さらに、発色濃度及びダブルピーク性を特に高くする観点から、炭素数1~6のアルキルチオ基もしくは炭素数3~8のシクロアルキルチオ基が特に好ましい。具体的に特に好適な例としては、メチルチオ基、エチルチ

オ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。

また、退色速度が速く、サーモクロミズムによる初期着色を小さくする観点から、チオール基もしくは炭素数 1～6 のハロアルキルチオ基が好ましい。さらに炭素数 1～6 のハロアルキルチオ基が特に好ましい。具体的に特に好適なものとして、例えばトリフルオロメチルチオ基等が挙げられる。

R^1 及び R^2 が (i i i) の組合せである場合には、ダブルピーク性および耐久性に優れ、吸収端の短波長化およびサーモクロミズムの低減によって初期着色が小さくなり、且つ退色速度が特に速くなる点で特筆される本発明のクロメン化合物が得られる。

10 (i v) の組み合わせの説明

(i v) の組み合わせは、 R^1 が、前記第一含硫黄置換基となる場合である。この好ましい第一含硫黄置換基は、(i i i) で説明した基と同じである。

また、上記 (i v) の組合せにおいて、 R^2 は水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でそれが結合している炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基又はアリール基である。これらの基の具体的な例示は、(i) の組み合わせの R^1 で説明した基と同様の基が挙げられる。

20 上記 R^2 のうち、 R^2 がヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子で 7 位の炭素原子に結合する複素環基、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基またはアリール基である場合には、 R^2 がこれらの基以外の場合よりも、ダブルピーク性が良好となる。これらのうち、ダブルピーク性と発色濃度を特に高くし、且つ
25 吸収端の短波長化により初期着色を小さくする観点から、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子で 7 位の炭素原子に結合する複素環基およびアリールオキシ基が好ましい。さらに、アルコキシ基および環員窒素原子を含み且つその窒素原子で 7 位の炭素原子に結合する複素環基

が特に好ましい。特に好適なものとしては、例えばメトキシ基、モルホリノ基等が挙げられる。

R^1 及び R^2 が (i v) の組合せである場合には、ダブルピーク性および耐久性に優れ、吸収端の短波長化によって初期着色が小さくなり、且つ退色速度が速くなる点で特筆される本発明のクロメン化合物が得られる。

(v) の組み合わせの説明

(v) の組み合わせは、 R^2 が、前記第一含硫黄置換基となる場合である。この好ましい第一含硫黄置換基は、(i i i) で説明した基と同じである。

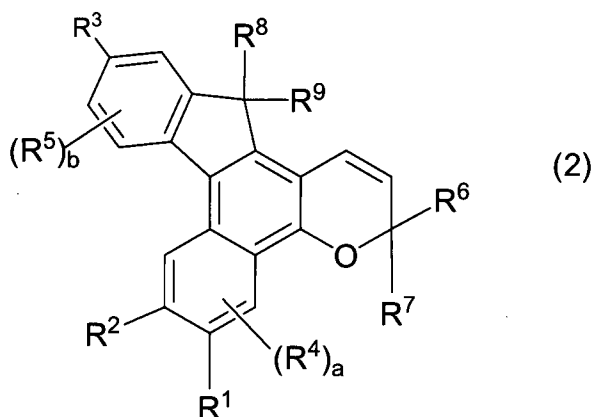
さらに、上記 (v) の組合せにおいて、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子で6位の炭素原子に結合する脂肪族複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基アラルコキシ基またはアリールオキシ基である。これら基の具体的な例示は、(i) の組み合わせの R^1 で説明した基と同様の基が挙げられる。

上記 R^1 のうち、 R^1 がヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子で6位の炭素原子に結合する脂肪族複素環基、アラルキル基、アラルコキシ基またはアリールオキシ基である場合は、 R^1 がこれらの基以外の場合よりも、ダブルピーク性が良好となる。これらのうち、ダブルピーク性と発色濃度を特に高くする観点から、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、および環員窒素原子を含み且つその窒素原子で6位の炭素原子に結合する複素環基およびアリールオキシ基が好ましい。さらに、アルコキシ基および環員窒素原子を含み且つその窒素原子で6位の炭素原子に結合する複素環基が特に好ましい。特に好適なものとしては、例えばメトキシ基、モルホリノ基等が挙げられる。

R^1 及び R^2 が (v) の組合せである場合には、ダブルピーク性および耐久性に優れ、サーモクロミズムの低減によって初期着色が小さくなり、且つ退色速度が速くなる点で特筆される本発明のクロメン化合物が得られる。

＜好適なクロメン化合物＞

本発明のクロメン化合物の中でも、発色時の色調が中間色を示し、初期着色が小さく、ダブルピーク性が高く、退色速度が速いにも関わらず、発色濃度の低下
5 が小さく、高い耐久性を有するという観点から、下記式（２）で示されるクロメン化合物が好適である。



10 上記式（２）で示されるクロメン化合物の置換基 $R^1 \sim R^9$ について説明する。

＜ R^1 及び R^2 ＞

R^1 及び R^2 は、式（１）について説明した基と同じである。

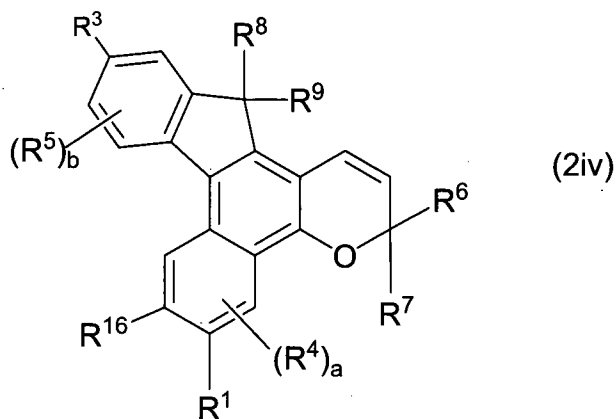
R^1 及び R^2 が（ｉ ｉ ｉ）の組合せである場合には、 R^1 及び R^2 は互いに同一でも異なる基であってもよく、好ましい基も前記（ｉ ｉ ｉ）の組み合わせにつ
15 いて説明した基と同様の基である。

また、 R^1 及び R^2 の組み合わせが前記（ｉ）、（ｉ ｉ）の何れかである場合には、好ましい R^1 及び R^2 の組み合わせは、前記に示した好適な組み合わせと同じである。

（ R^1 と R^2 との組み合わせが（ｉ ｖ）である場合の前記式（２）で示される化
20 合物）

前記式（２）において、 R^1 と R^2 との組み合わせが（ｉ ｖ）である場合には、優れた効果を発揮するためには下記式（２ ｉ ｖ）で示されるクロメン化合物であ

ることが好ましい。



- 5 R^1 は、前記式 (1) における (i v) の R^1 の定義と同じであり、
 R^{16} は、前記式 (1) における (i v) の R^2 に定義された基の中で Hammett 数 σ_p が $-0.50 \sim -0.01$ となる電子供与性基である。

- 前記式 (2iv) における R^1 は、前記式 (1) における (i v) の R^1 の定義と同じであり、つまり、上記第一含硫黄置換基である。当然のことながら、好
 10 ましい基についても、上記第一含硫黄置換基で説明した基と同様である。

- 前記式 (2iv) における R^{16} は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でそれが結合している 7 位の炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、
 15 アリールオキシ基又はアリール基から選ばれる、Hammett 数 σ_p が $-0.50 \sim -0.01$ となる電子供与性基である。このような範囲を満足する電子供与性基を有する場合には、初期着色を抑えながらダブルピーク性を強くすることができる。

- 20 この R^{16} を具体的に例示すれば、モルホリノ基 ($\sigma_p = -0.50$) 等の環員窒素原子を有し且つその窒素原子で 7 位の炭素原子に結合する複素環基、メトキシ基 ($\sigma_p = -0.28$)、エトキシ基 ($\sigma_p = -0.21$)、プロポキシ基 (σ

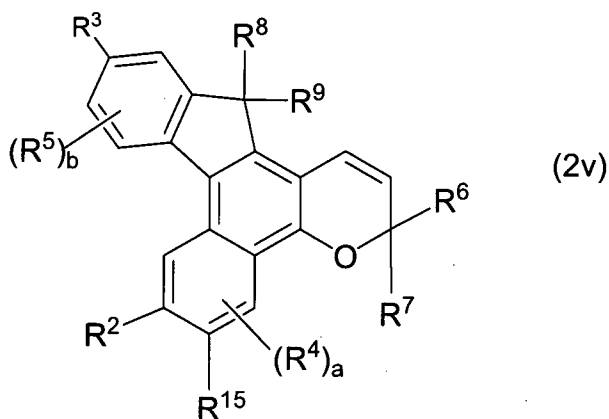
$\sigma_p = -0.26$) 等のアルコキシ基、 p -ジメチルアミノフェニル基 ($\sigma_p = -0.22$)、 p -ジエチルアミノフェニル基 ($\sigma_p = -0.22$) 等の p -アルキルアミノフェニル基、 p -メトキシフェニル基 ($\sigma_p = -0.04$)、 o 、 p -ジメトキシフェニル基 ($\sigma_p = -0.08$) 等のアルコキシフェニル基、フェニル基 ($\sigma_p = -0.01$)、1-ナフチル基 ($\sigma_p = -0.08$)、2-ナフチル基 ($\sigma_p = -0.02$) 等のアリール基、 p -モルホリノフェニル基 ($\sigma_p = -0.16$) 等の p -含窒素原子複素環アリール基、チエニル基 ($\sigma_p = -0.1$) 等のヘテロアリール基、メチル基 ($\sigma_p = -0.14$)、エチル基 ($\sigma_p = -0.13$)、プロピル基 ($\sigma_p = -0.12$) 等のアルキル基、シクロヘキシル基 ($\sigma_p = -0.16$) 等のシクロアルキル基が挙げられる。

このうち、初期着色とダブルピーク性のバランスに優れるという点で、 σ_p が $-0.50 \sim -0.02$ となる基がより好ましく、 $-0.50 \sim -0.10$ となる基がさらに好ましく、 $-0.50 \sim -0.20$ となる基が特に好ましい。具体的な基を例示すれば、上記点を考慮するメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基及びモルホリノ基等の環員窒素原子を有し且つその窒素原子で7位の炭素原子に結合する脂肪族複素環基が特に好ましい。

本発明において、初期着色が少なく、高い透明性をもつ光学物品を得るためには、上述した R^{16} が好ましい。これとは別に、高い発色感度の化合物を得るという目的においては、 σ_p が $-0.40 \sim -0.01$ となる基がより好ましく、 $-0.30 \sim -0.01$ となる基がさらに好ましく、 $-0.20 \sim -0.01$ となる基が特に好ましい。具体的な基を例示すれば、上記点を考慮するフェニル基やナフチル基等のアリール基や、 p -メトキシフェニル基、 o 、 p -ジメトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、 p -モルホリノフェニル基等の p -含窒素原子複素環アリール基、チエニル基等のヘテロアリール基、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が特に好ましい。

(R^1 と R^2 との組み合わせが(v)である場合の前記式(2)で示される化合物)

前記式(2)において、 R^1 と R^2 との組み合わせが(v)である場合には、優れた効果を発揮するためには下記式(2v)で示されるクロメン化合物であることが好ましい。



5

R^2 は、前記式(1)における(v)の R^2 の定義と同じであり、

R^{15} は、前記式(1)における(v)の R^1 に定義された基の中でHammett数 σ_p が $-0.50 \sim -0.01$ である電子供与性基である。

- 10 前記式(2v)における R^2 は、前記式(1)における(v)の R^2 の定義と同じであり、つまり、上記第一含硫黄置換基である。当然のことながら、好ましい基についても、上記第一含硫黄置換基で説明した基と同様である。

- 前記式(2v)における R^{15} は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でそれが結合している6位の炭素原子に結合する脂肪族複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基又はアリールオキシ基から選ばれる、Hammett数 σ_p が $-0.50 \sim -0.01$ となる電子供与性基である。このような範囲を満足する電子供与性
- 15
- 20 基を有する場合には、初期着色を抑えながらダブルピーク性を強くすることができる。

この R^{15} を具体的に例示すれば、モルホリノ基($\sigma_p = -0.50$)等の環員

窒素原子を有し且つその窒素原子で6位の炭素原子に結合する脂肪族複素環基、
メトキシ基 ($\sigma_p = -0.28$)、エトキシ基 ($\sigma_p = -0.21$)、プロポキシ
基 ($\sigma_p = -0.26$) 等のアルコキシ基、メチル基 ($\sigma_p = -0.14$)、エチ
ル基 ($\sigma_p = -0.13$)、プロピル基 ($\sigma_p = -0.12$) 等のアルキル基、シ
クロヘキシル基 ($\sigma_p = -0.16$) 等のシクロアルキル基が挙げられる。

このうち、初期着色とダブルピーク性のバランスに優れるという点で、 σ_p が
 $-0.50 \sim -0.02$ となる基がより好ましく、 $-0.50 \sim -0.10$ とな
る基がさらに好ましく、 $-0.50 \sim -0.20$ となる基が特に好ましい。具体
的な基を例示すれば、上記点を考慮するメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ
基及びモルホリノ基等の環員窒素原子を有し且つその窒素原子で6位の炭素原子
に結合する脂肪族複素環基が特に好ましい。

なお、式 (2iv)、2 (v) において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、
 R^9 、a 及び b は、それぞれ前記式 (2) と同義である。これら基については、
下記に詳細に説明する。

15 $\langle R^3 \rangle$

上記式 (2) 中、 R^3 は、第二含硫黄置換基である。これらの基としても、既
に説明した基と同様の基が挙げられる。好ましい基も同様である。

$\langle R^4$ 及び $R^5 \rangle$

R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキ
ル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該
窒素原子でそれが結合している炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ
基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシ
カルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基又は
アリールオキシ基である。

25 上記基のうち、好ましくは炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のハロア
ルキル基、炭素数 3~15 のシクロアルキル基、炭素数 1~15 のアルコキシ基、
アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該窒素原子でそれが結合している炭素原子に
結合する複素環基、炭素数 2~7 のアルキルカルボニル基、炭素数 2~7 のアル

コキシカルボニル基、ハロゲン原子、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数7～11のアラルコキシ基、炭素数6～10のアリール基及び炭素数6～10のアリールオキシ基である。具体例としては、既に説明した基と同様の基が挙げられる。

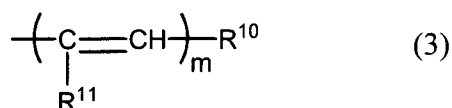
- 5 とりわけ、 R^4 としては、速い退色速度を与えるという観点から、立体的に小さな置換基を有することが好ましい。そのため、特に好適な R^4 は、水素原子（ a が0である場合）である。

一方、 R^5 としては、速い退色速度が得られるという点で、水素原子（ b が0である場合）が好ましい。

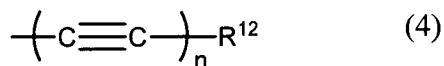
- 10 a は0～2の整数であり、 R^4 の基の数を指す。 a が2である場合、2つの R^4 は、互いに同一であっても異なってもよい。また、 b は0～3の整数であり、 R^5 の基の数を指す。 b が2～3の整数である場合、複数の R^5 は、互いに同一であっても異なってもよい。なお、複数の R^4 または複数の R^5 が存在する場合にも、好ましい R^4 および R^5 基は、上記説明で例示した基と同じである。

- 15 $\langle R^6$ 及び $R^7 \rangle$

R^6 及び R^7 は、互いに独立して、それぞれ、下記式（3）で示される基、下記式（4）で示される基、アリール基、ヘテロアリール基又はアルキル基である。



20



前記式（3）中、 R^{10} は、アリール基又はヘテロアリール基である。これらのアリール基およびヘテロアリール基は既に説明した基と同様の基が挙げられる。

- 25 好ましい基も同様である。

また、 R^{11} は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子である。アルキル基

としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を挙げることができる。

mは1～3の整数である。原料入手の観点からmは1であるのが好適である。

- 5 前記式(3)で示される基の好適な基を具体例としては、フェニル－エテニル基、(4－(N,N－ジメチルアミノ)フェニル)－エテニル基、(4－モルホリノフェニル)－エテニル基、(4－ピペリジノフェニル)－エテニル基、(4－メトキシフェニル)－エテニル基、(2－メトキシフェニル)－エテニル基、フェニル－1－メチルエテニル基、(4－メトキシフェニル)－1－メチルエテニル基、
10 フェニル－1－フルオロエテニル基、(4－(N,N－ジメチルアミノ)フェニル)－1－フルオロエテニル基、2－チエニル－エテニル基、2－フリル－エテニル基、2－(N－メチル)ピロリニル－エテニル基、2－ベンゾチエニル－エテニル基、2－ベンゾフラニル－エテニル基および2－(N－メチル)インドリル－エテニル基等を挙げることができる。

- 15 前記式(4)において、 $R^{1,2}$ は、アリール基又はヘテロアリール基である。これらの基は既に説明した基と同様の基が挙げられる。好ましい基も同様である。また、nは1～3の整数である。原料入手の容易さの観点からnは1であるのが好適である。

- 前記式(4)で示される基の好適な具体例としては、フェニル－エチニル基、
20 (4－(N,N－ジメチルアミノ)フェニル)－エチニル基、(4－モルホリノフェニル)－エチニル基、(4－ピペリジノフェニル)－エチニル基、(4－メトキシフェニル)－エチニル基、(4－メチルフェニル)－エチニル基、(2－メトキシフェニル)－エチニル基、2－チエニル－エチニル基、2－フリル－エチニル基、2－(N－メチル)ピロリニル－エチニル基、2－ベンゾチエニル－エチニル基、
25 2－ベンゾフラニル－エチニル基および2－(N－メチル)インドリル－エチニル基等を挙げることができる。

R^6 及び R^7 のアリール基、ヘテロアリール基およびアルキル基としては既に説明した基と同様の基が挙げられる。好ましい基も同様である。

また、 R^6 及び R^7 は、互いに結合してそれらが結合する炭素原子と一緒に
なって脂肪族炭化水素環を形成することもできる。

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

5 特に、優れたフォトクロミック特性（ダブルピーク性及び退色速度）を発揮す
るためには、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方、好ましくは両方が、アリール基又
はヘテロアリール基であることが望ましい。さらに、 R^6 及び R^7 の少なくとも
一方、好ましくは両方が、下記（p 1）～（p 3）に示されるいずれかの基であ
ることが特に好ましい。

10 （p 1）アルキル基もしくはアルコキシ基を置換基として有するアリール基又
はヘテロアリール基、

（p 2）アミノ基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基、

（p 3）環員窒素原子を有し且つ該窒素原子でアリール基又はヘテロアリール
基と結合する複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基；

15 上記（p 1）～（p 3）におけるアリール基において、置換基の置換する位置
およびその総数は特に限定されない。それでも、優れたフォトクロミック特性を
発揮するためには、例えばアリール基がフェニル基であるとき、置換位置は、該
フェニル基の3位又は4位であることが好ましく、その数は、1乃至2であるこ
とが好ましい。このようなアリール基としては例えば、4-メチルフェニル基、
20 4-メトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、4-n-プロポキシ
フェニル基、4-（N, N-ジメチルアミノ）フェニル基、4-（N, N-ジエ
チルアミノ）フェニル基、4-（N, N-ジフェニルアミノ）フェニル基、4-
モルホリノフェニル基、4-ピペリジノフェニル基、3-（N, N-ジメチルア
ミノ）フェニル基および4-（2, 6-ジメチルピペリジノ）フェニル基を挙げ
25 ることができる。

また、前記（p 1）～（p 3）におけるヘテロアリール基において、置換基が
置換する位置およびその総数は特に限定されない。その数は1であることが好ま
しい。当該ヘテロアリール基の好適な具体例としては、4-メトキシチエニル基、

4- (N, N-ジメチルアミノ) チエニル基、4-メチルフリル基、4- (N, N-ジエチルアミノ) フリル基、4- (N, N-ジフェニルアミノ) チエニル基、4-モルホリノピロリニル基、6-ピペリジノベンゾチエニル基および6- (N, N-ジメチルアミノ) ベンゾフリル基を挙げることができる。

5 <R⁸ 及びR⁹>

R⁸ 及びR⁹ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該窒素原子で1 3位の炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基又はアリールオキシ基である。

上記基のうち、好ましくは炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロアルキル基、炭素数3~15のシクロアルキル基、炭素数1~15のアルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該窒素原子で1 3位の炭素原子に結合する複素環基、炭素数2~7のアルキルカルボニル基、炭素数2~7のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、炭素数7~11のアラルキル基、炭素数7~11のアラルコキシ基、炭素数6~10のアリール基及び炭素数6~10のアリールオキシ基である。具体例としては、既に説明した基と同様の基が挙げられる。好ましい基も同様である。

20 また、R⁸ 及びR⁹ は、互いに結合し、それらが結合している1 3位の炭素原子と共に、

環員炭素数が3~20である脂肪族環、

前記脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環、

環員原子数が3~20である複素環、又は

25 前記複素環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環

を形成してもよい。

環員炭素数が3~20である脂肪族環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロヘプタン環、ノルボルナン環、ビシ

クロノナン環およびアダマンタン環が挙げられる。

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

環員数が3～20である複素環としては、例えばジヒドロチオフェン環、ジヒ
5 ドロフラン環、テトラヒドロフラン環およびジヒドロピリジン環が挙げられる。

また、前記複素環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環としては、例えばジヒドロベンゾフラン環およびジヒドロベンゾチオフェン環が挙げられる。

<特に好適なR⁸ 及びR⁹ >

10 本発明において、R⁸ 及びR⁹ の好適な置換基としては、ヒドロキシル基、アルキル基、アルコキシ基、R⁸ 及びR⁹ が結合する13位の炭素原子と共に環を形成するものが挙げられる。アルキル基としては、メチル基が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基が挙げられる。上記好適な置換基の中でも、高い発色濃度およびダブルピーク性を維持したまま、退色速度をより速く、サーモクロ
15 ミズムによる初期着色をより小さくするためには、R⁸ 及びR⁹ は、13位の炭素原子と共に環を形成するものが好ましい。中でも、退色速度が特に速くなるという観点から、特に、前記脂肪族環又は前記脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環を形成するものが好ましい。その中でも、特に退色速度を最も速くし、サーモクロミズムによる初期着色を低減する観点からは、前記
20 脂肪族環を形成するものが好ましい。

R⁸ 及びR⁹ が13位の炭素原子と共に形成する脂肪族環として特に好適なものは、該脂肪族環が脂肪族炭化水素環であって、該脂肪族炭化水素環は環員を形成する炭素数が3～20であるのが好ましい。また、この脂肪族炭化水素環は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数3～15の
25 シクロアルキル基、炭素数1～15のアルコキシ基、アミノ基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数6～10のアリール基及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有してもよく、このような置換された脂肪族炭化水素環も同様に好ましい。アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、

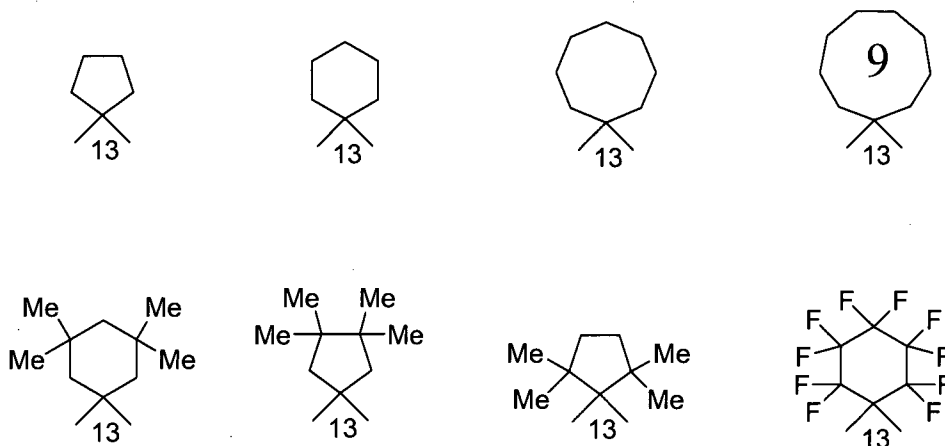
アルコキシ基、アミノ基、アラルキル基、アリール基及びハロゲン原子の具体例としては、既に説明した基と同様の基が挙げられる。好ましい基も同様である。

脂肪族炭化水素環のより好適な具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環およびシクロノナン環等の単環、

- 5 ノルボルナン環、ビスシクロノナン環等のビスシクロ環、及びアダマンタン環等のトリシクロ環を挙げることができる。これらの環が、メチル基等の炭素数4以下の低級アルキル基を置換基として少なくとも1個有しているものも同様に好ましい。これらの中でも、高い発色濃度およびダブルピーク性と速い退色速度を保ちながらサーモクロミズムによる初期着色を小さくする観点から、単環が特に優れた効果
- 10 果を発揮する。

本発明において、 R^8 及び R^9 が互に結合してそれらが結合する1 3位の炭素原子と共に形成する環として最も好適な代表例として、例えば下記式で示される環を挙げることができる。下記式中、1 3が付された位置の炭素原子が前記ピラン構造の1 3位の炭素原子である。

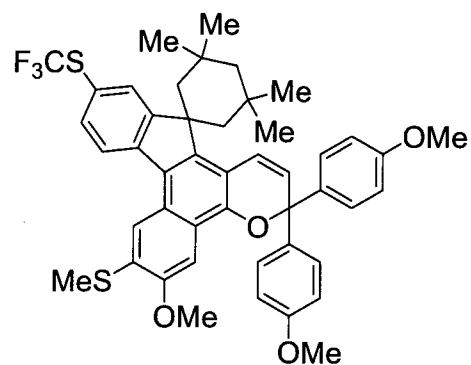
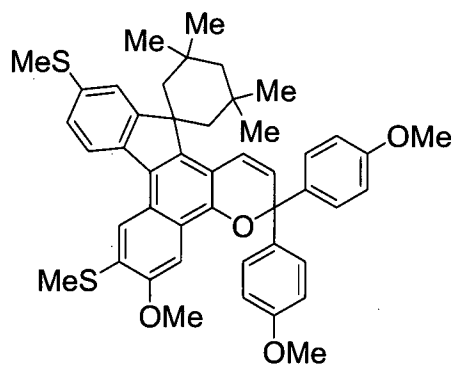
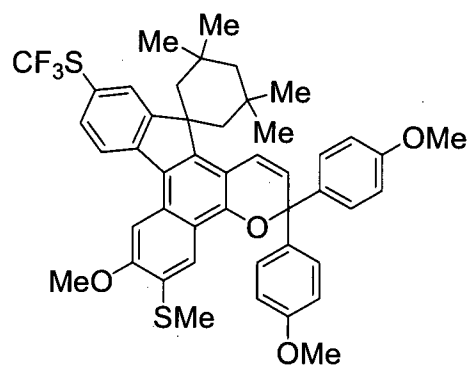
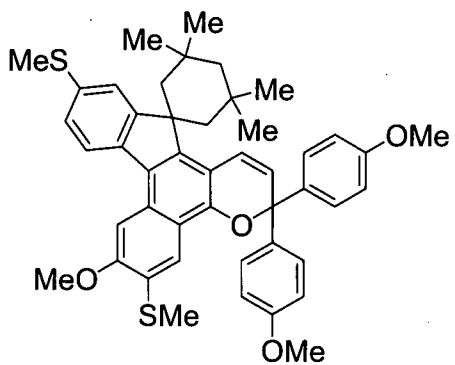
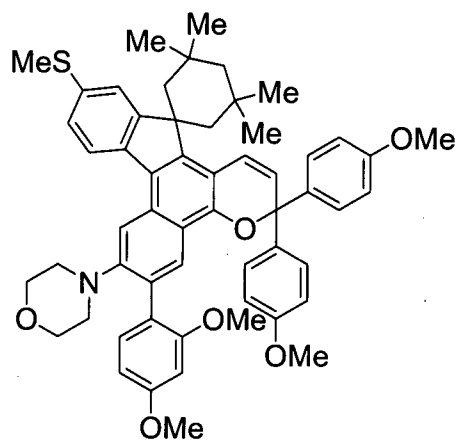
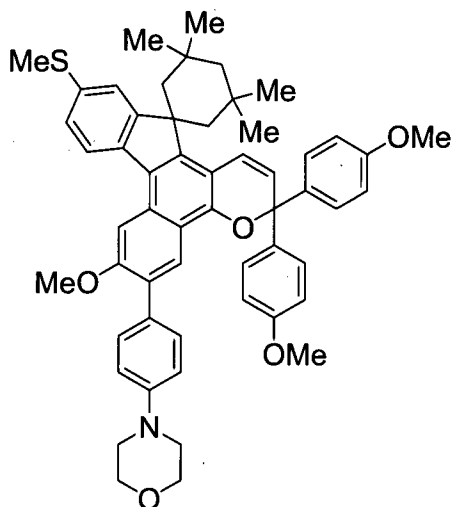
15



上記単環の中でも、特にシクロオクタン環、シクロノナン環、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキサン環が最も好適である。

- 20 <特に好適なクロメン化合物の具体例>

本発明において特に好適なクロメン化合物としては、例えば次のような化合物を挙げることができる。



＜クロメン化合物の同定＞

- 5 本発明のクロメン化合物は、一般に常温常圧で無色、あるいは淡黄色、淡緑色の固体又は粘稠な液体として存在し、次の（イ）～（ハ）のような手段で確認で

きる。

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

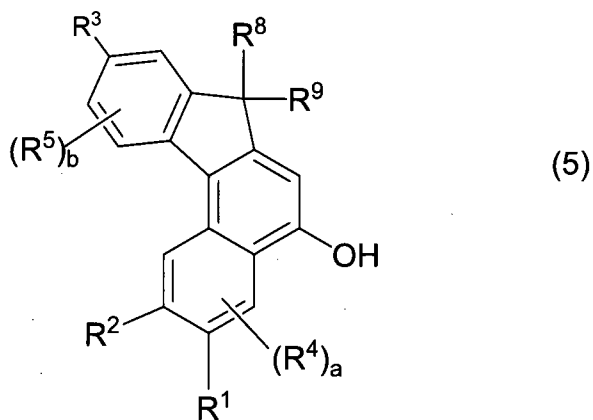
(ロ) 元素分析によって相当する生成物の組成を決定することができる。

(ハ) ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル ($^{13}\text{C-NMR}$) を測定することにより、 $\delta: 110 \sim 160$ ppm付近に芳香族炭化水素基の炭素に基づくピーク、 $\delta: 80 \sim 140$ ppm付近にアルケン及びアルキンの炭素に基づくピーク、 $\delta: 20 \sim 80$ ppm付近にアルキル基及びアルキレン基の炭素に基づくピークが現われる。

<クロメン化合物の製造>

本発明のクロメン化合物は、如何なる合成法によって製造してもよい。たとえば、前記式(2)で示されるクロメン化合物は次のような方法で好適に製造することができる。尚、以下の説明において、各式中の符号は、特記しないかぎり、前述した式について説明したとおりの意味を示す。

下記式(5)：



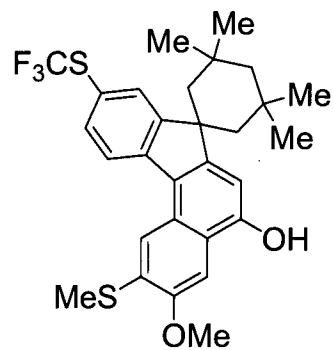
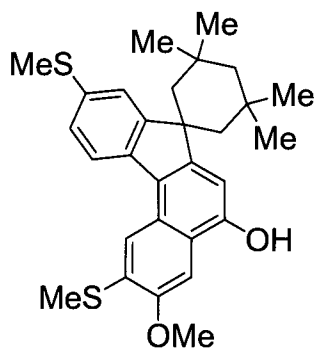
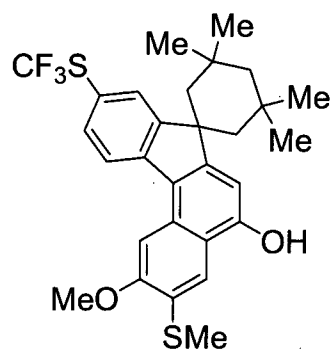
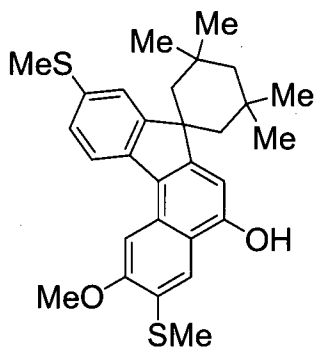
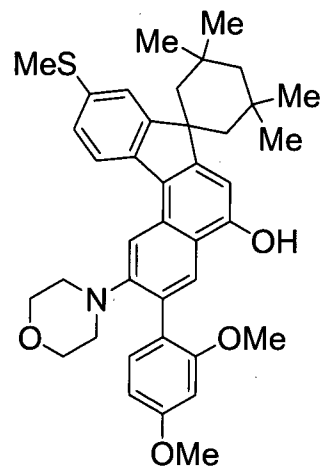
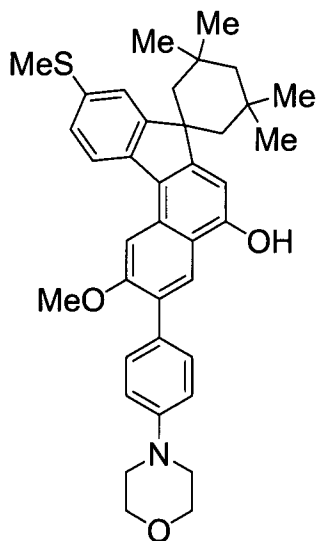
で示されるナフトール化合物と、下記式 (6) :



- 5 5 で示されるプロパルギルアルコール化合物とを、酸触媒の存在下で反応させる方法により好適に製造することができる。ナフトール化合物とプロパルギルアルコール化合物との反応比率は、好ましくは1 : 10 ~ 10 : 1 (モル比) の範囲から選択される。また、酸触媒としては例えば硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酸性アルミナ等が用いられる。酸触媒はナフトール化合物と
- 10 10 プロパルギルアルコール化合物との総和100重量部当り、好ましくは0.1 ~ 10重量部の範囲で用いられる。反応温度は、0乃至200℃が好ましい。溶媒としては、好ましくは非プロトン性有機溶媒、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。かかる反応により得られた生成物の精製方法は特に限定されない。例えば、
- 15 15 シリカゲルカラム精製を行い、さらに再結晶により、生成物の精製を行なうことができる。

前記式 (5) で表わされるナフトール化合物は、新規化合物であり、本発明により同様に提供される。

- 20 20 前記式 (5) で表わされるナフトール化合物としては、例えば下記式で表される化合物を好ましいものとして挙げるることができる。



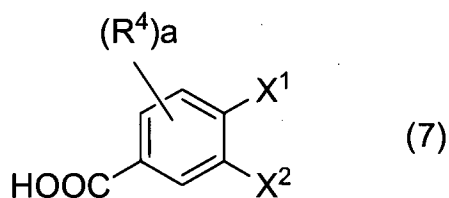
<ナフトール化合物の合成方法>

一般的なナフトール化合物は、国際公開第WO 01/60881パンフレット、
 5 国際公開第WO 05/028465号パンフレット等の論文に記載の反応方法に

基づいて合成することができる。

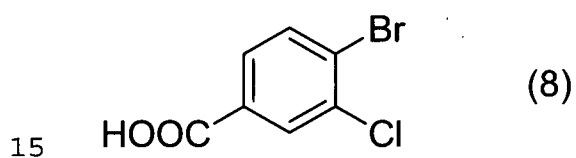
前記式(5)で示されるナフトール化合物において、置換基 R^1 および R^2 の組み合わせが(i)又は(ii)である場合、例えば、以下のようにして合成することができる。

5 先ず、下記式(7)：

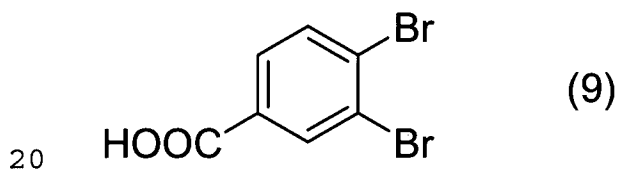


10 で示されるカルボン酸は、市販品として購入するか、あるいは、下記文献にしたがって合成することができる(R^4 及びaは、式(2)と同義である。 X^1 は、ハロゲン原子または式(2)中の R^1 と同義の基である。 X^2 はハロゲン原子または式(2)中の R^2 と同義の基である。)

例えば、下記式(8)：

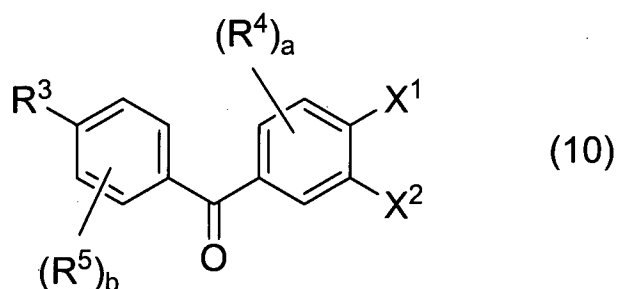


で示されるカルボン酸は、市販品として購入することが出来る。また、例えば、下記式(9)：

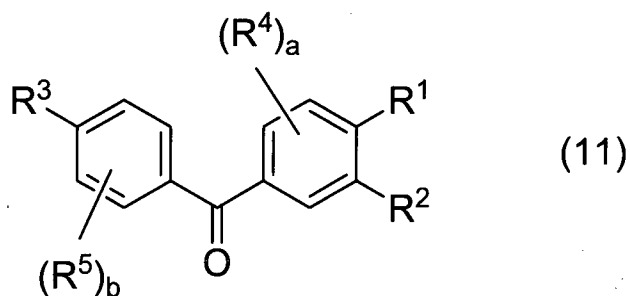


で示されるカルボン酸は、Journal of the Chemical Society. 20-27; 1927等の論文に記載の反応方法に基づいて合成することができる。

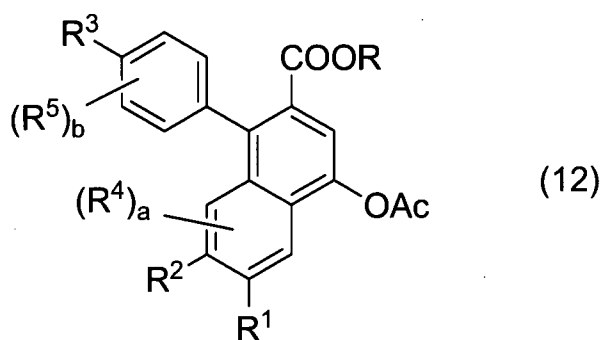
化合物(7)を塩化チオニルや塩化オキサリルを用いて酸クロリドとし、Grignard試薬と反応させることで、下記式(10)：



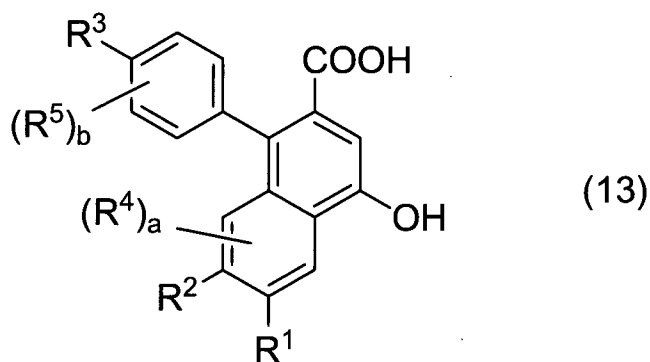
で示される化合物を製造し(なお、R⁵及びbは式(2)と同義である)、続いてX¹及びX²が塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子の場合、鈴木-宮浦反応またはBuchwald-Hartwigクロスカップリング反応等を用いて所望するR¹及びR²へと変換することで、式(11)：



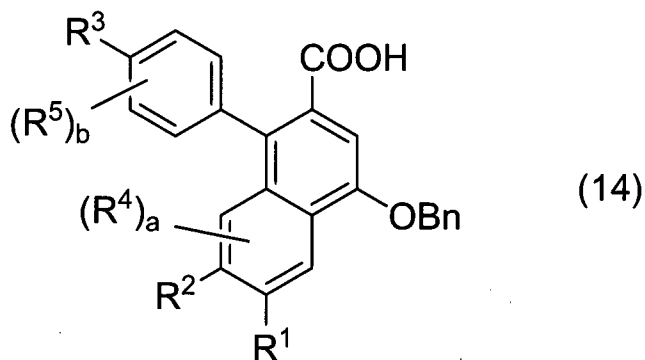
で示される化合物を得る。前記化合物(11)をStobbe反応、環化反応を行うことで、下記式(12)：



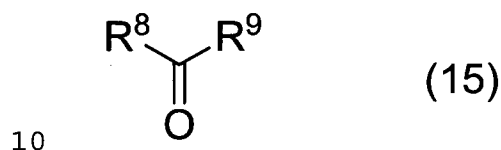
の化合物を得る。なお、式（１２）の化合物において、RはStobbe反応で
 使用したジエステル化合物由来の基である。次いで該化合物（１２）を、アルカ
 5 リまたは、酸を用いて加水分解することで、下記式（１３）：



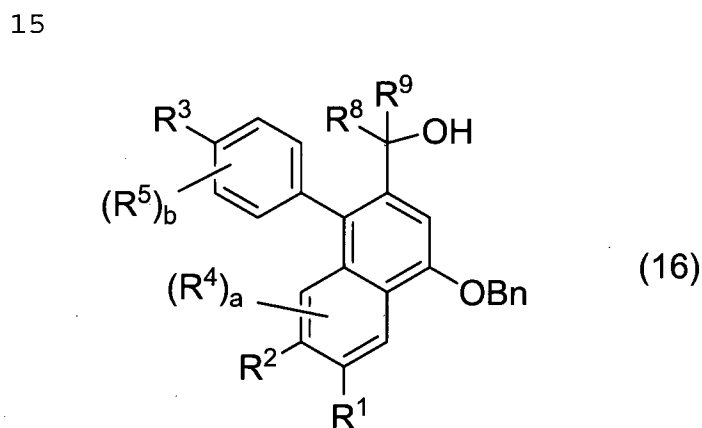
のカルボン酸を得る。該カルボン酸を炭酸カリウム等の塩基と塩化ベンジルを用
 10 いることでベンジル化を行い、次いで、アルカリまたは、酸を用いることで加水
 分解を行い、下記式（１４）：



で示されるベンジル保護されたカルボン酸を得る。式(14)中、Bnはベンジル基である。該ベンジル保護されたカルボン酸を、Curtius転位、Hofmann転位、Lossen転位等の方法によりアミンに変換し、これからそれ
 5 自体公知の方法によりジアゾニウム塩を調製する。このジアゾニウム塩を、Sandmeyer反応等によりブロマイドに変換し、得られたブロマイドをマグネシウムやリチウム等と反応させて有機金属化合物を調製する。この有機金属化合物を、下記式(15)：



で示されるケトン(R⁸及びR⁹は、式(2)と同義である)と、-80~70℃、10分~4時間、有機溶媒中で反応させ、次いで水素とパラジウム炭素等で、脱ベンジル化反応を行うことで、下記式(16)：

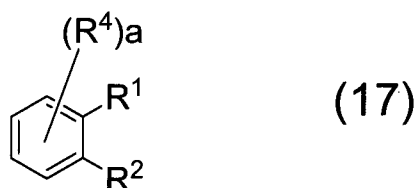


で示されるアルコールを得る。このアルコールを中性~酸性条件下で、10~120℃で10分~2時間、Friedel-Crafts反応を行うことにより、
 20 目的とする前記式(5)のナフトール化合物を合成することができる。かかる反応において、前記有機金属化合物と前記式(15)で示されるケトンとの反応比

率は、好ましくは、1 : 10 ~ 10 : 1 (モル比) の範囲から選択される。反応温度は、-80 ~ 70℃が好ましい。溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が好ましく使用される。また、上記式(16)のアルコールの中性~酸性条件下でのFriedel-Crafts反応は、例えば酢酸、塩酸、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酸性アルミナ等の酸触媒を用いて行うことが好ましい。このような酸触媒は、上記式(16)のアルコール100重量部当り0.1 ~ 10重量部の範囲で用いられるのが好適である。この反応に際しては、例えばテトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等の非プロトン性有機溶媒が使用される。この反応により、前記式(5)で示されるナフトール化合物が合成される。

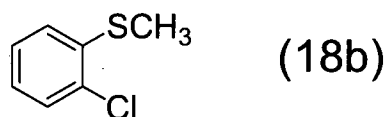
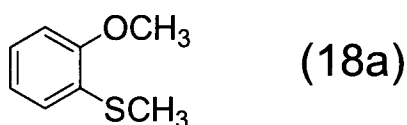
また、置換基 R^1 および R^2 の組み合わせが(i i i) ~ (v)である場合、例えば、以下のようにして前記式(11)で示されるベンゾフェノン化合物が合成することができる。

まず、下記式(17)：

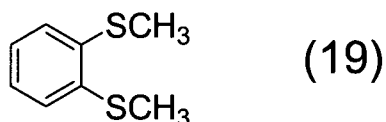


で示されるベンゼン化合物は、市販品として購入するか、あるいは、下記文献にしたがって合成することができる(R^1 、 R^2 、 R^4 及び a は、式(2)と同義である)。

例えば、下記式(18a) 及び (18b)：



で示されるベンゼン化合物は、市販品として購入することが出来る。また、例えば、下記式 (19)



5

で示されるベンゼン化合物は、Organometallics, 8, (5), 1303-1308; 1989等の論文に記載の反応方法に基づいて合成することができる。

化合物 (17) を酸クロリドと反応することで、前記式 (11) で示されるベンゾフェノン化合物を得る (なお、 R^3 、 R^5 及び b は式 (2) と同義である)。

得られる式 (5) のナフトール化合物において、 R^1 と R^2 との置換基の位置を決定するには、式 (17) の置換基の種類及び各置換基の電子供与性の度合いを調整したものを使用することが好ましい。例えば、 R^1 と R^2 が互いに同一の含硫黄置換基とする場合には、式 (19) のようなベンゼン化合物を使用すればよく、 R^1 の電子供与性が R^2 の電子供与性よりも高い置換基とする場合には、式 (18a) のようなベンゼン化合物を使用すればよく、 R^1 の電子供与性が R^2 の電子供与性よりも低い置換基とする場合には、まず、式 (18b) のようなベンゼン化合物を使用して式 (11) で示される化合物を製造し、式 (11) の化合物以降において、塩素原子をBuchwald-Hartwigクロスカップリング反応等を用いて所望の R^2 に変換すればよい。

このようにして得られたベンゾフェノン化合物を用いて、上述したStobbe反応以降の工程を適用することで、前記式 (5) で示されるナフトール化合物を合成することができる。

また、前記式 (6) で示されるプロパルギルアルコール化合物は、例えば、前記式 (6) に対応するケトン化合物とリチウムアセチリド等の金属アセチレン化合物とを反応させることにより、容易に合成できる。

以上のようにして合成される本発明のクロメン化合物は、トルエン、クロロホ

ルム、テトラヒドロフラン等の一般の有機溶媒によく溶ける。このような溶媒に前記式(1)で示されるクロメン化合物を溶かしたとき、一般に溶液はほぼ無色透明であり、太陽光あるいは紫外線を照射すると速やかに発色し、光を遮断すると可逆的に速やかに元の無色にもどる良好なフォトクロミック作用を呈する。

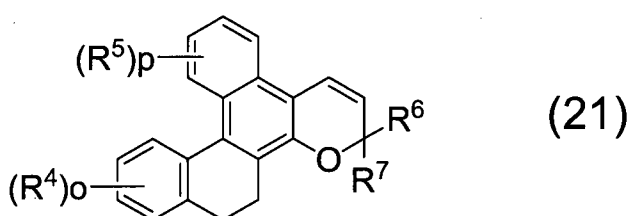
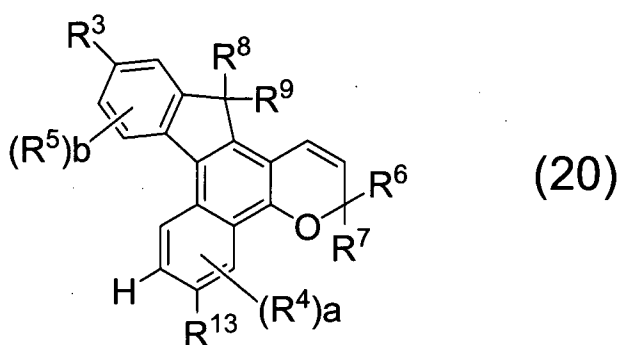
5 <他のフォトクロミック化合物との組み合わせ>

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

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

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

25 これらの好適な他のクロメン化合物としては具体的には、下記(20)及び(21)のクロメン化合物を挙げることができる。



- 5 前記式(20)において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、aおよびbは式(2)で示したものと同義であり、 R^{1-3} は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子でそれが結合している炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、
- 10 アラルコキシ基、アリーールオキシ基又はアリーール基である。具体例としては、例えば国際公開第WO2001/60811号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。

- 前記式(21)において、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は式(2)で示したものと同義であり、o及びpは、それぞれ独立に0から4の整数である。具体例としては、例えば、国際公開第WO2009/136668号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。
- 15

- また、本発明のクロメン化合物と他のクロメン化合物とを含むフォトクロミック組成物とする場合、各クロメン化合物の配合割合は、所望とする色調に応じて適宜決定すればよい。その場合、本発明のクロメン化合物または他のクロメン化
- 20

5 合物が重合単量体100質量部に対し0.001~10質量部とするのが好ましい。具体的に、より好ましくは、コーティングのような薄膜、例えば100 μ m程度の薄膜、の場合は、コーティング膜あるいはコーティング膜を与える重合性単量体100質量部に対して、本発明のクロメン化合物0.001~5.0質量部、他のクロメン化合物0.001~5.0質量部の範囲で色調を調整するのがよい。あるいは厚い硬化体、例えば1ミリ以上の厚みの硬化体、の場合は、厚い硬化体あるいは厚い硬化体を与える重合性単量体100質量部に対して、本発明のクロメン化合物0.001~0.5質量部、他のクロメン化合物0.001~0.5質量部の範囲で色調を調整するのがよい。

10 <組み合わせる安定剤>

本発明のクロメン化合物は、そのままでも耐久性が高いが、下記に示す紫外線吸収剤や光安定剤、酸化防止剤などを用いることにより、さらに耐久性を高くすることができる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、シアノアクリレート化合物、トリアジン化合物、ベンゾエート化合物等の公知の紫外線吸収剤を使用することができ、特に、シアノアクリレート化合物、ベンゾフェノン化合物が好ましい。上記紫外線吸収剤は、本発明のクロメン化合物を含む重合単量体100質量部に対し、0.001~5質量部の範囲で用いることで効果を発揮する。また、光安定剤としては公知のヒンダードアミンを、酸化防止剤としては公知のヒンダードフェノールを使用することができる。

15 上記の光安定剤、酸化防止剤は、本発明のクロメン化合物を含む重合単量体100質量部に対し、0.01~10質量部の範囲で用いることで効果を発揮する。

20 <クロメン化合物の用途>

また、本発明のクロメン化合物および前記式(1)、(20)または(21)で示されるクロメン化合物を含むフォトクロミック組成物は、高分子固体マトリックス中でも同様なフォトクロミック特性を示す。かかる高分子固体マトリックスとしては、本発明のクロメン化合物が均一に分散するものであればよい。高分子固体マトリックスのための光学的に好ましい高分子化合物としては、例えばポリ

25 アクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタ

クリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ（２-ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

また、本発明のクロメン化合物および前記式（１）、（２０）または（２１）で示されるクロメン化合物を含むフォトクロミック組成物は、重合体とする前の各種の重合性単量体と混合することにより、フォトクロミック硬化性組成物とし、これを重合硬化することでフォトクロミック組成物とすることもできる。即ち、本発明のフォトクロミック組成物および各種の重合性単量体を含有するフォトクロミック硬化性組成物を重合硬化することで、該フォトクロミック組成物を均一に分散させた硬化体を得ることができる。

なかでも、発色濃度が高く、退色速度が速いといった優れたフォトクロミック物性を示し、且つ基材については硬度や耐熱性が高いといった優れた基材特性を得る観点から、前記式（１）、（２０）または（２１）で示されるクロメン化合物を含むフォトクロミック組成物と下記に示す（Ａ１）、（Ａ２）及び（Ａ３）の重合性単量体

（Ａ１）単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウェル硬度が４０以下である重合性単量体、

（Ａ２）単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウェル硬度が６０以上である３官能以上のラジカル重合性単量体、

（Ａ３）単独重合したときに得られる重合体のＬスケールロックウェル硬度が６０以上である２官能ラジカル重合性単量体

を混合し、Ｌスケールロックウェル硬度が６０以上となる硬化体を形成するフォトクロミック硬化性組成物とすることが好ましい。各成分の具体例としては、例えば（Ａ１）成分としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールＡ-モノグリシジルエーテル-メタクリレート、４-グリシジルオキシメタクリレート、３-（グリシジル-２-オキシエトキシ）-２-ヒドロキシプロピルメタクリレート、３-（グリシジルオキシ-１-イソプロピルオキシ）-２-ヒドロキシプロピルアク

リレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸エステル化合物及びメタクリル酸エステル化合物及びポリエチレングリコールジアクリレート等のポリアルキレングリコール化合物、(A2)成分としてはトリメチロールプロパントリメタクリレート等の多価アクリル酸及び多価メタクリル酸エステル化合物、ウレタンオリゴマーテトラメタアクリレート等のウレタンアクリレート及びポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート等のポリエステルアクリレート、(A3)成分としてはエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン等の多価アクリル酸及び多価メタクリル酸エステル化合物等国際公開第WO2001/05854号パンフレットに記載の重合性単量体が
10 挙げられる。なお、Lスケールロックウェル硬度とは、JIS-B7726に従って測定される硬度を意味し、各モノマーの単独重合体について該測定を行うことにより上記硬度の条件を満足するかどうかを簡単に判断することができる。

また、上述した重合性単量体を、重合性単官能単量体と共重合させた共重合体も、前記高分子マトリックスとして使用することができる。このような重合性単
20 官能単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリルカーボネート
25 等の多価アリル化合物；1,2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン、ビス(2-アクリロイルチオエチル)エーテル、1,4-ビス(メタクリロイルチオメチル)ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エステル化合物；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリ

ル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；
5 スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン等のビニル化合物等が挙げられる。これらは一種または二種以上を混合して使用でき、その配合量は使用する用途に応じて適宜決定すればよい。

本発明のクロメン化合物を上記高分子固体マトリックス中へ分散させる方法として
10 しては特に制限はなく、一般的な手法を用いることができる。例えば、上記熱可塑性樹脂とクロメン化合物を熔融状態にて混練し、樹脂中に分散させる方法、又は上記重合性単量体にクロメン化合物を溶解させた後、重合触媒を加え熱又は光にて重合させ樹脂中に分散させる方法、あるいは上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の表面にクロメン化合物を染色することにより樹脂中に分散させる方法等を
15 挙げることができる。

＜本発明のクロメン化合物を用いたその他の応用方法＞

本発明のクロメン化合物はフォトクロミック材に広く利用でき、例えば、銀塩感光材に代る各種の記憶材料、複写材料、印刷用感光体、陰極線管用記憶材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料等の種々の記憶材料に利用でき
20 る。その他、本発明のクロメン化合物を用いたフォトクロミック材は、フォトクロミックレンズ材料、光学フィルター材料、ディスプレイ材料、光量計、装飾等の材料としても利用できる。

例えば、フォトクロミックレンズに使用する場合には、均一な調光性能が得られる方法、例えば本発明のフォトクロミック材を均一に分散してなるポリマーフィルムをレンズ中にサンドウィッチする方法、あるいは、本発明のクロメン化合物を前記の重合性単量体中に分散させ、所定の手法により重合する方法、あるいは、本発明のクロメン化合物を例えばシリコンオイル中に溶解して150～200℃で10～60分かけてレンズ表面に含浸させ、さらにその表面を硬化性物

質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法等が挙げられる。さらに、上記ポリマーフィルムをレンズ表面に塗布し、その表面を硬化性物質で被覆し、フォトクロミックレンズにする方法も挙げられる。

更に本発明のクロメン化合物を含有する重合硬化性組成物からなるコーティング剤をレンズ基材の表面に塗布し、塗膜を硬化させてもよい。このとき、レンズ基材には予めアルカリ性溶液による表面処理あるいはプラズマ処理等の表面処理を施してもよく、更に（これら表面処理と併せて又はこれら表面処理を行わずに）基材とコート膜との密着性を向上させるためにプライマーを施用することもできる。

10

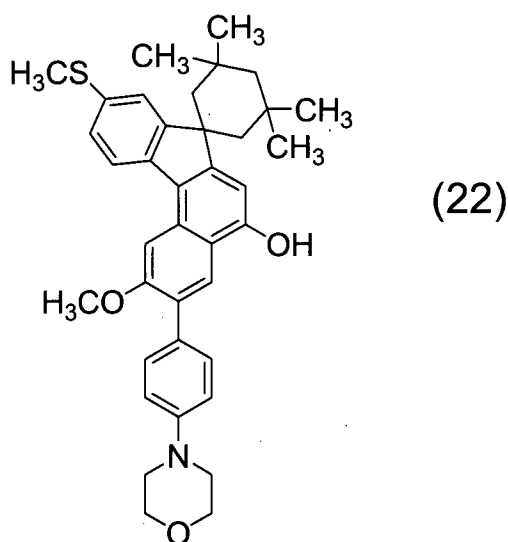
実施例

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

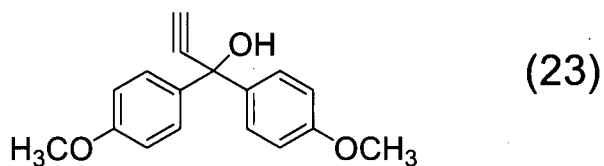
（クロメン化合物の合成）

15 実施例 1

下記式（22）：



20 で示されるナフトール化合物 1.20 g (2.0 mmol) と、下記式（23）：

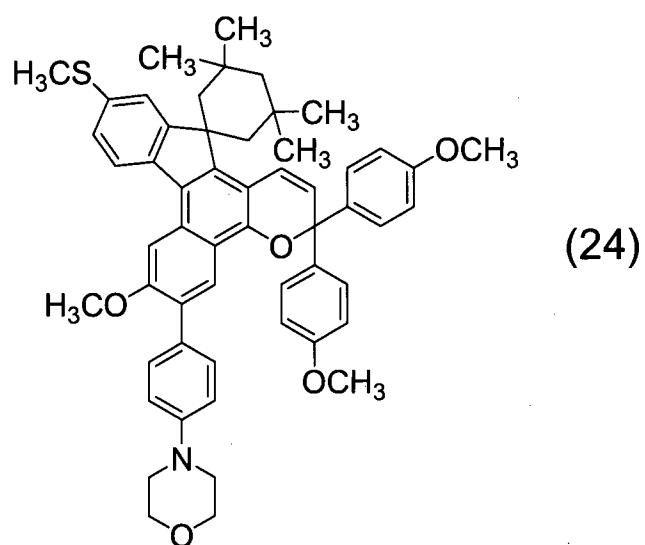


で示されるプロパルギルアルコール化合物 0.80 g (3.0 mmol) とを
5 トルエン 70 ml に溶解し、さらに p-トルエンスルホン酸を 0.022 g 加え
て加熱還流下、1 時間攪拌した。反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロ
マトグラフィーにより精製することにより、白色粉末状の生成物 1.35 g を得
た。収率は 80% であった。

この生成物の元素分析値は、C 78.22%、H 6.72%、N 1.55%、
10 S 3.75% であり、 $C_{52}H_{52}O_6$ の計算値である C 78.26%、H 6.
81%、N 1.66%、O 9.48%、S 3.80% に極めてよく一致した。

また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、1.0~3.0 ppm
付近にテトラメチルシクロヘキサン環のメチルプロトン、及びメチレンプロト
ンに基づく 18H のピーク、 δ 2.3~5.0 ppm 付近にメトキシ基のメチル
15 プロトン、メチルチオ基のメチルプロトン、及びモルホリノ基のエチレンプロト
ンに基づく 20H のピーク、 δ 5.6~9.0 ppm 付近にアロマティックなプロ
トン及びアルケンのプロトンに基づく 19H のピークを示した。さらに¹³
C-核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 110~160 ppm 付近に芳
香環の炭素に基づくピーク、 δ 80~140 ppm 付近にアルケンの炭素に基づ
くピーク、 δ 20~60 ppm にアルキルの炭素に基づくピークを示した。
20

上記の結果から単離生成物は、下記式 (24) で示される化合物であることを
確認した。



(クロメン化合物の合成)

実施例 2 ～ 16

- 5 実施例 1 と同様に示した表 1 ～ 表 5 に示したクロメン化合物を合成した。得られた生成物について、実施例 1 と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表 1 ～ 5 に示す構造式で示される化合物であることを確認した。また、表 6 にこれらの化合物の元素分析値、各化合物の構造式から求めた計算値及び¹H-NMR スペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

表 1

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
2				77
3				75
4				70

表 2

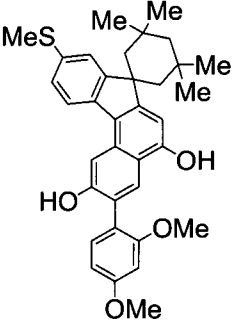
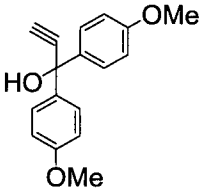
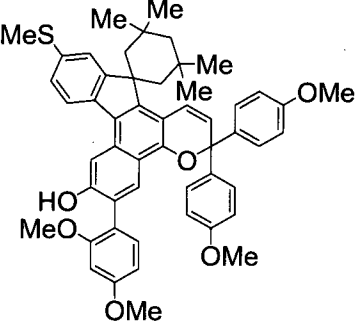
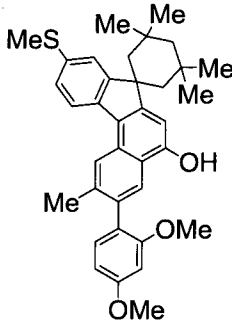
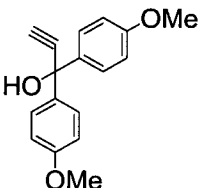
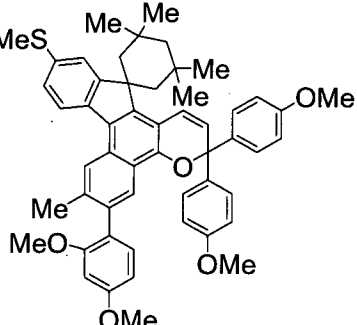
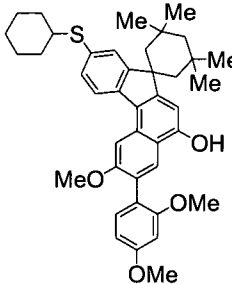
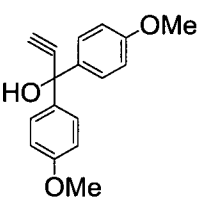
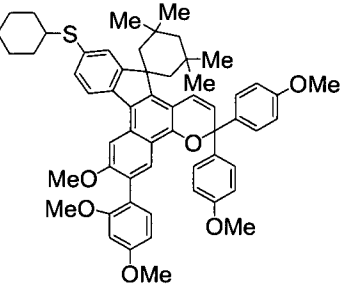
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
5				73
6				74
7				68

表 3

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
8				71
9				68
10				66

表 4

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
11				61
12				72
13				66

表 5

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
14				68
15				60
16				64

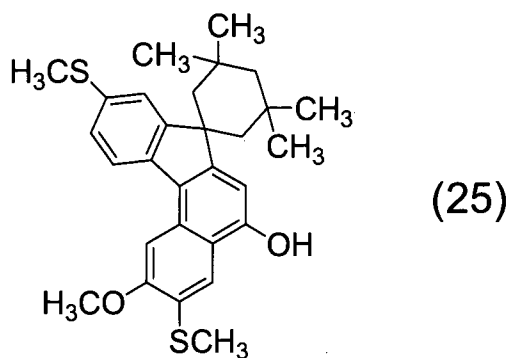
表 6

実施例 No.	元素分析値								¹ H-NMR(NMR)
	実験値				計算値				
	C	H	N	S	C	H	N	S	
2	76.93	6.91		3.65	76.94	6.80		3.67	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 41H
3	77.71	6.73		3.99	77.72	6.65		3.91	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 36H
4	81.60	6.55		3.99	81.65	6.48		3.96	δ 5.0-9.0 22H δ 0.5-4.5 30H
5	77.60	6.47		4.00	77.58	6.51		3.98	δ 5.0-9.0 19H δ 0.5-4.5 33H
6	79.30	6.82		4.02	79.27	6.78		3.99	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 36H
7	78.55	7.00		3.67	78.52	7.04		3.61	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 44H
8	72.99	5.78		3.91	72.91	5.89		3.67	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 33H
9	80.81	6.77		3.91	80.79	6.78		4.15	δ 5.0-9.0 19H δ 0.5-4.5 33H
10	78.46	6.74	1.69	3.90	78.26	6.81	1.66	3.80	δ 5.0-9.0 19H δ 0.5-4.5 38H
11	78.57	6.32		4.38	78.58	6.46		4.28	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 30H
12	77.76	6.65		3.98	77.72	6.65		3.91	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 36H
13	76.81	6.03	1.70	3.89	76.69	6.19	1.69	3.86	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 33H
14	80.49	6.44		3.75	80.44	6.40		3.77	δ 5.0-9.0 24H δ 0.5-4.5 30H
15	78.50	6.37		4.11	78.58	6.46		4.28	δ 5.0-9.0 18H δ 0.5-4.5 30H
16	78.50	6.37		4.11	78.58	6.46		4.28	δ 5.0-9.0 20H δ 0.5-4.6 29H

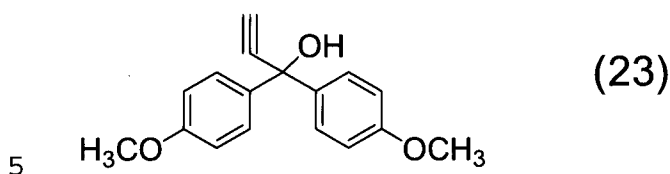
(クロメン化合物の合成)

5 実施例 17

下記ナフトール化合物 (25):



1. 0 g (2. 1 mmol) と、前記プロパルギルアルコール化合物 (23) :



0. 80 g (3. 0 mmol) とをトルエン 70 ml に溶解し、さらに p-トル
 エンスルホン酸を 0. 022 g 加えて加熱還流下、1 時間攪拌した。反応後、溶
 媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、
 10 白色粉末状の生成物 1. 1 g を得た。収率は 72% であった。

この生成物の元素分析値は、C 75. 68%、H 6. 70%、S 8. 93% で
 あり、 $C_{45}H_{46}O_4S$ の計算値である C 75. 79%、H 6. 64%、S 8.
 80% に極めてよく一致した。

また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、1. 0~3. 0 ppm
 15 m 付近にテトラメチルシクロヘキサン環のメチル、メチレンプロトンに基づく 1
 8 H のピーク、 δ 2. 3~4. 0 ppm 付近にメチルチオ基及びメトキシ基のメ
 チルプロトンに基づく 15 H のピーク、 δ 5. 6~9. 0 ppm 付近にアロマテ
 ィックなプロトン及びアルケンのプロトンに基づく 16 H のピークを示した。

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

表 7

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
18				75
19				77
20				73

表 8

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
21				68
22				67
23				69

表 9

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール化合物	プロパルギルアルコール化合物		
24				64
25				61
26				64

表 10

実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
27				66
28				62
29				74

表 1 1

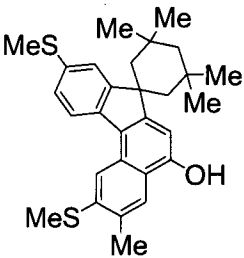
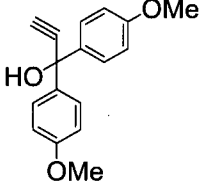
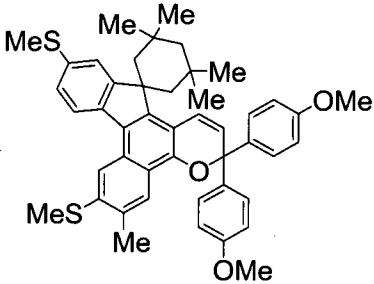
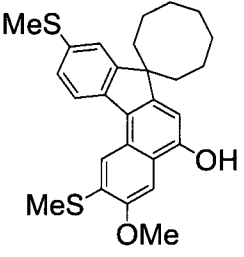
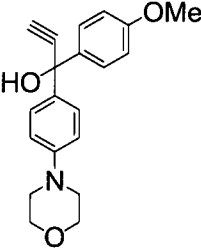
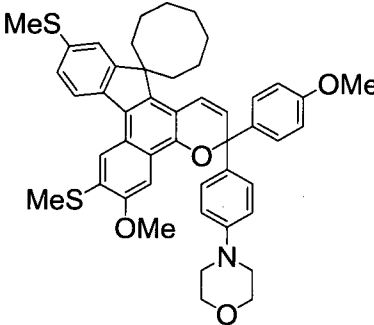
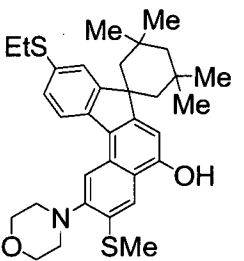
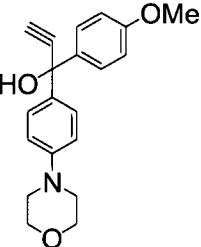
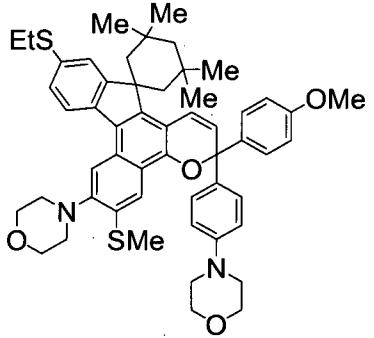
実施例 No.	原料		生成物	収率 (%)
	ナフトール 化合物	プロパルギル アルコール 化合物		
30				72
31				70
32				63

表 1 2

実施例 No.	元素分析値								¹ H-NMR(NMR)
	実験値				計算値				
	C	H	N	S	C	H	N	S	
18	74.21	6.55		12.79	74.15	6.49		12.91	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 33H
19	75.84	6.52		8.93	75.79	6.64		8.80	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 31H
20	75.35	6.92		11.84	75.33	6.94		11.83	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 41H
21	75.88	6.22		11.94	75.89	6.24		11.92	δ 5.0-9.0 20H δ 0.5-4.5 30H
22	76.88	7.03		8.05	76.85	7.08		8.05	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 41H
23	77.44	6.38		8.13	77.43	6.37		8.11	δ 5.0-9.0 20H δ 0.5-4.5 30H
24	75.11	6.69	1.82	8.20	75.06	6.81	1.79	8.18	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 38H
25	76.69	5.81		8.23	76.85	5.79		8.19	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 30H
26	76.91	5.89		8.21	76.85	5.79		8.19	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 30H
27	74.72	6.61		12.28	74.57	6.78		12.44	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 37H
28	74.94	6.68	1.91	8.18	75.06	6.81	1.79	8.18	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 38H
29	77.22	6.63		9.07	77.32	6.63		9.17	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 31H
30	77.44	6.87		8.99	77.49	6.79		8.99	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 33H
31	74.57	6.64	1.78	8.48	74.67	6.53	1.85	8.48	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 34H
32	74.74	7.09	3.43	7.68	74.61	7.09	3.28	7.52	δ 5.0-9.0 15H δ 0.5-4.5 45H

なお、本明細書中の化学式におけるMeはメチル基、Etはエチル基を指す。

5

(クロメン化合物の用途)

実施例 3 3 ~ 6 4

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

10 上記実施例 1 で得られたクロメン化合物を光重合開始剤、および重合性単量体

と混合後、レンズ基材表面に塗布し、さらに紫外線を照射して、レンズ基材表面の塗膜を重合した。

5 フォトクロミック硬化性組成物としては、ラジカル重合性単量体として2, 2-
ービス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン/ポリエ
チレングリコールジアクリレート(平均分子量532)/トリメチロールプロパ
ントリメタクリレート/ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート(ダイセル
ユーシービー(株)製、EB-1830)/グリシジルメタクリレートをそれぞれ
10 50質量部/10質量部/10質量部/10質量部/10質量部の配合割合で
配合したものを使用した。このラジカル重合性単量体の混合物90質量部に対し
て、実施例1で得られたクロメン化合物1質量部を添加し十分に混合した後に、
光重合開始剤であるCGI1800{1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ
トンとビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルーペン
チルフォスフィンオキサイドの混合物(重量比3:1)}を0.3質量部、安定
15 剤であるビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル)セバケー
トを5質量部、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブ
チルー4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]を3質量部、シランカッ
プリング剤であるγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを7質
量部、およびN-メチルジエタノールアミンを3質量部添加して十分に混合し、
フォトクロミック硬化性組成物とした。

20 続いて、前記方法で得られたフォトクロミック硬化性組成物約2gをMIKAS
A製スピンコーター1H-DX2を用いて、レンズ基材(CR39:アリル樹
脂プラスチックレンズ;屈折率=1.50)の表面にスピンコートした。この表
面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力120mW/cm²のメタル
ハイドランプを用いて、3分間照射し、硬化させたクロメン化合物が分散した
25 高分子膜で被覆された光学物品(フォトクロミックプラスチックレンズ)を作製
した。(高分子膜の厚さ:40μm)。

得られたフォトクロミックプラスチックレンズについて、下記フォトクロミ
ック特性を評価した。実施例1のクロメン化合物を使用した下記の結果を表13に

まとめた。

[1] 極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$): (株)大塚電子工業(株)製の分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD3000)により求めた発色後の極大吸収波長であり、発色時の色調の指標とした。該極大吸収波長は、
5 発色時の色調に関係する。

[2] 発色濃度 (A_0): 前記極大吸収波長における、120秒間光照射した後の吸光度 $\{\varepsilon(120)\}$ と光未照射時の吸光度 $\varepsilon(0)$ との差であり、発色濃度の指標とした。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

[3] ダブルピーク性 (A_Y/A_B): 黄色(430nm~530nmに最大
10 吸収波長を有する)の発色濃度 ($A_Y: \lambda_{\max}$ の値) と青色(550nm~650nmに最大吸収波長を有する)の発色濃度 ($A_B: \lambda_{\max}$ の値) との比であり、ダブルピーク性の指標とした。ダブルピーク性が0.8以上、1.1未満であればグレーの色調が得られ、1.1以上、2.0以下であればブラウンの色調が得られる。

15 [4] 退色半減期 [$\tau_{1/2}$ (sec.)]: 120秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記極大吸収波長における吸光度が $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$ の1/2まで低下するのに要する時間であり、退色速度の指標とした。この時間が短いほど退色速度が速い。

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

[6] サーモクロミズム $\{T_0\}$: 前記条件にて得られたフォトクロミックプラスチックレンズを試料として、室温にて、紫外可視分光光度計(Shima

dzu、UV-2550)を用いて、300nm～800nmまでの透過率(T%)を測定する。430nm～650nmの範囲にある透過率が極小値をとる波長における透過率とし、初期着色の指標とした。この値が大きいほど初期着色が小さく、光未照射状態の透明性が高い。

- 5 [7] 残存率 ($A_{50}/A_0 \times 100$): 得られたフォトクロミックプラスチックレンズをスガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25により50時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A_0) および試験後の発色濃度 (A_{50}) を測定し、その比 (A_{50}/A_0) を残存率とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の
- 10 耐久性が高い。

[8] 発色感度 [$\epsilon(10)/\epsilon(120)$]: 前記条件にて得られたフォトクロミックプラスチックレンズを試料として、120秒間光照射後の発色濃度 { $\epsilon(120)$ } と10秒間光照射後の発色濃度 { $\epsilon(10)$ } との比を算出し、発色感度の指標とした。この値が大きいほど、光照射に短い時間で濃く発色する。

- 15 [9] 可視光発色濃度 [A_0']: 前記条件にて得られたフォトクロミックプラスチックレンズを試料として、紫外線カットフィルター(HOYA株式会社製L39)を介した光を120秒間照射した後の、前記極大波長における吸光度 { $\epsilon(120)'$ } と光未照射時の吸光度 $\epsilon(0)'$ との差であり、可視光に対する感度の指標とした。この値が高いほど太陽光に対する感度が高い。

- 20 また、クロメン化合物として実施例2～32で得られた各クロメン化合物を用いた以外は、上記と同様にしてそれぞれフォトクロミックプラスチックレンズを得、その特性を評価した。その結果をまとめて表13～14に示す。なお、表13～14において、化合物No. 1～32は、それぞれ実施例No. 1～32で得られたクロメン化合物に相当する。例えば、実施例1で得られたクロメン化合物は、化合物No. 1と表記されている。
- 25 物は、化合物No. 1と表記されている。

表 1 3

実施例 No.	クロメン 化合物 No. *	$\lambda_{\max}$	発色 濃度	ダブル ピーク性	退色 半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモ クロミズム)	残存率	発色感度	可視光 発色濃度
		(nm)	A_0	A_V/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100(\%)$	$\varepsilon(10) / \varepsilon(120)$	A_0
33	1	460	0.67	1.31	67	409	89	92	0.29	0.40
		578	0.51		67		89	92		0.31
34	2	471	0.89	1.46	90	415	85	88	0.31	0.58
		581	0.61		90		84	89		0.40
35	3	458	0.64	1.28	68	407	84	93	0.29	0.40
		579	0.50		69		84	93		0.31
36	4	456	0.57	1.12	57	413	90	91	0.31	0.37
		575	0.51		57		90	91		0.33
37	5	466	0.69	1.35	97	415	83	80	0.29	0.46
		574	0.51		97		83	80		0.34
38	6	444	0.69	1.01	51	412	90	91	0.32	0.43
		581	0.68		51		90	91		0.42
39	7	456	0.56	1.12	60	406	90	93	0.26	0.34
		575	0.50		60		90	93		0.31
40	8	455	0.59	1.34	55	415	87	89	0.31	0.38
		573	0.44		55		87	89		0.28
41	9	449	0.83	1.30	81	406	82	85	0.29	0.50
		567	0.64		81		82	85		0.38
42	10	467	0.71	1.27	73	410	83	92	0.34	0.45
		584	0.56		73		83	92		0.35
43	11	454	0.63	1.13	65	408	84	88	0.28	0.39
		572	0.56		65		84	88		0.35
44	12	460	0.60	1.03	70	425	87	88	0.37	0.44
		570	0.58		70		87	88		0.43
45	13	458	0.56	1.22	71	426	85	86	0.36	0.39
		572	0.46		71		85	86		0.32
46	14	465	0.66	1.08	77	430	84	90	0.39	0.51
		575	0.61		77		84	90		0.48
47	15	466	0.60	1.02	61	424	87	88	0.35	0.44
		579	0.59		61		87	88		0.44
48	16	479	0.75	1.00	94	426	81	93	0.36	0.56
		588	0.75		94		81	93		0.56

*クロメン化合物No. 1～16は、実施例1～16に対応する。

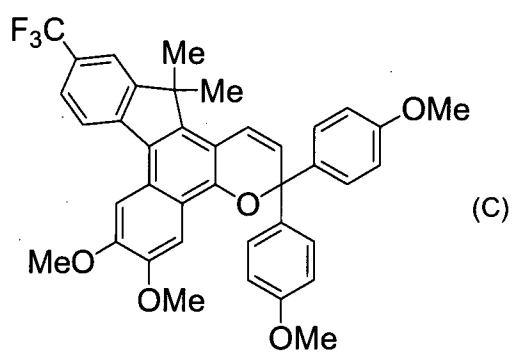
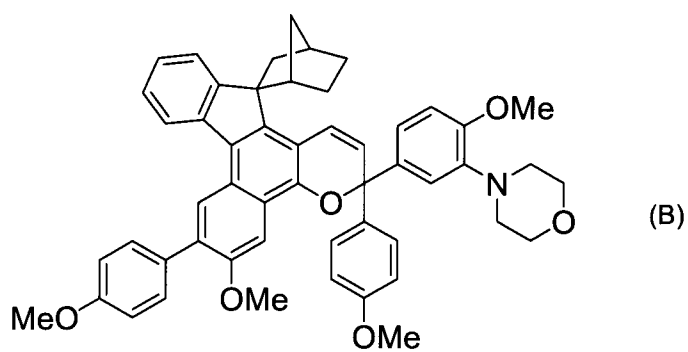
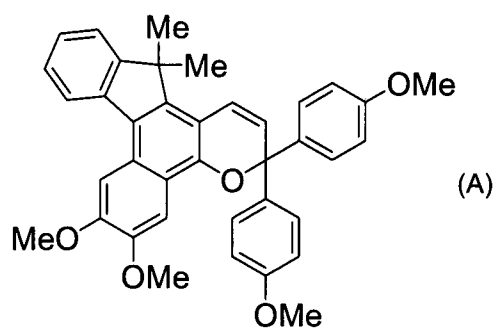
表 1 4

実施例 No.	クロメン 化合物 No. *	$\lambda_{\max}$	発色 濃度	ダブル ピーク性	退色 半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモ クロミズム)	残存率	発色感度	可視光 発色濃度
		(nm)	A_0	A_V/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100(\%)$	$\varepsilon(10) / \varepsilon(120)$	A_0
49	17	473	0.55	1.53	52	400	87	86	0.27	0.32
		580	0.36		52		86	86		0.21
50	18	463	0.52	1.58	47	411	88	82	0.28	0.33
		573	0.33		47		88	82		0.21
51	19	464	0.56	1.40	47	406	89	84	0.26	0.34
		576	0.40		47		90	84		0.24
52	20	467	0.61	1.49	55	407	89	84	0.29	0.38
		571	0.41		55		90	84		0.26
53	21	455	0.38	1.15	42	407	90	84	0.25	0.24
		566	0.33		42		90	84		0.21
54	22	472	0.50	1.43	48	400	87	87	0.27	0.30
		579	0.35		48		87	87		0.21
55	23	473	0.45	1.32	45	400	88	87	0.26	0.27
		580	0.34		45		87	88		0.20
56	24	485	0.76	1.81	79	414	85	84	0.37	0.50
		590	0.42		79		85	84		0.28
57	25	475	0.55	1.53	41	400	85	85	0.28	0.33
		582	0.36		41		85	84		0.22
58	26	466	0.52	1.58	40	409	85	82	0.30	0.33
		576	0.33		40		85	82		0.21
59	27	465	0.58	1.38	52	406	88	82	0.27	0.36
		479	0.42		52		88	82		0.26
60	28	481	0.80	1.57	83	425	84	89	0.39	0.59
		592	0.51		83		86	89		0.38
61	29	456	0.66	1.61	60	411	85	81	0.29	0.41
		564	0.41		60		86	81		0.25
62	30	454	0.58	1.32	53	407	88	90	0.27	0.35
		665	0.44		53		88	90		0.27
63	31	478	0.52	1.08	50	412	89	88	0.28	0.34
		581	0.48		50		89	88		0.31
64	32	488	0.66	1.25	77	414	86	87	0.36	0.43
		592	0.53		77		86	87		0.34

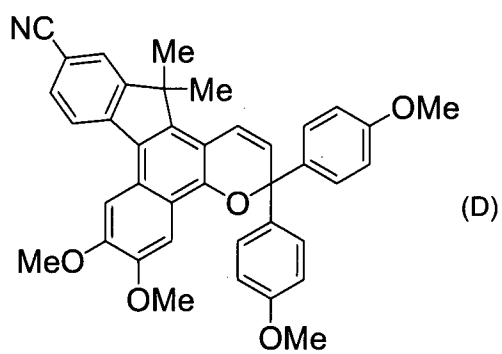
*クロメン化合物 No. 17～32 は、実施例 17～32 に対応する。

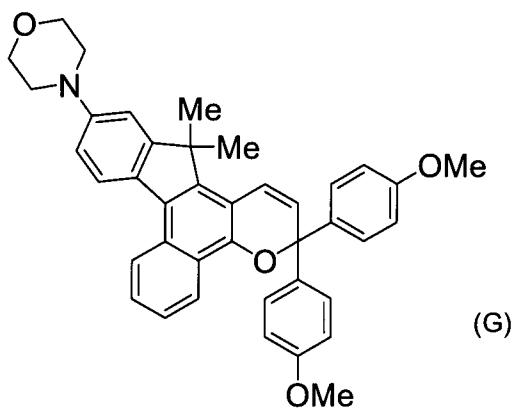
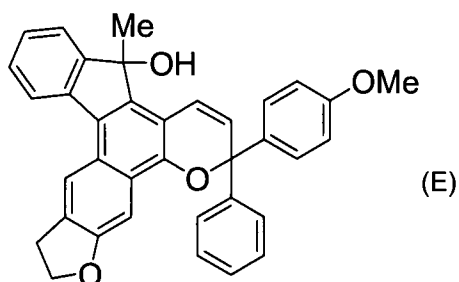
5 比較例 1～6

比較のために、下記式 (A) ～ (G) で示される化合物を用い実施例と同様にしてフォトクロミックプラスチックレンズを得、その特性を評価した。その結果を表 15 に示す。



5





5

表 15

比較例 No.	化合物 No.	$\lambda_{\max}$	発色 濃度	ダブル ピーク性	退色 半減期	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サーモ クロミズム)	残存率	発色感度	可視光 発色濃度
		(nm)	A_0	A_V/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100(\%)$	$\varepsilon(10) / \varepsilon(120)$	A_0
1	(A)	457	0.69	1.56	195	397	67	76	0.22	0.24
		574	0.45		196		75	77		0.16
2	(B)	458	0.44	1.20	68	422	84	85	0.31	0.22
		568	0.37		68		86	84		0.19
3	(C)	461	0.38	1.58	98	401	74	72	0.24	0.17
		579	0.24		98		77	72		0.11
4	(D)	457	0.21	1.62	61	402	72	72	0.24	0.10
		574	0.13		61		72	74		0.06
5	(E)	455	0.30	0.94	83	410	77	35	0.26	0.15
		576	0.32		83		78	35		0.16
6	(G)	457	0.40	0.63	156	405	77	83	0.24	0.25
		570	0.63		156		78	83		0.39

本発明のクロメン化合物において、高い透明性を得るための吸収端は、初期着色と発色感度の観点から、400 nm以上420 nm以下が好ましく、405 nm以上420 nm以下がより好ましく、405 nm以上415 nm以下が特に好ましい。一方、高い発色感度を得るための吸収端は、400 nm以上であること

が好ましく、420 nm以上であることが特に好ましい。

本発明のクロメン化合物を用いた実施例33～64（化合物1～32）は、退色速度が速いにも関わらず、発色濃度の低下が少なく、繰り返し耐久性の高さ、発色感度の高さを示すと同時に、高いダブルピーク性を示すことが分かる。また、

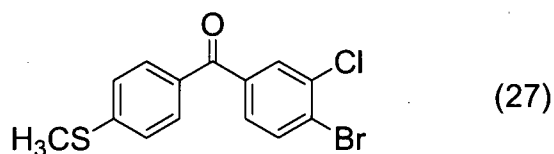
5 本発明のクロメン化合物の中でも、吸収端が420 nm以上のものは、可視光に対する発色濃度が極めて高いことがわかる。

以下、ナフトール化合物の実施例について説明する。

（ナフトール化合物の合成）

実施例65

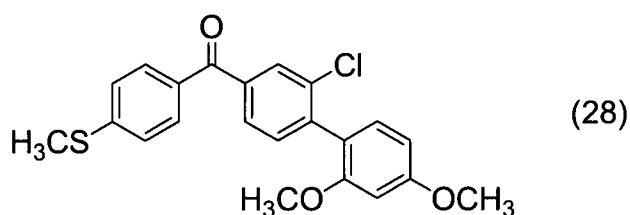
- 10 前記式（8）で示されるベンゼン化合物 90.0 g（381.8 mmol）を、ジクロロメタン 450 ml に溶解し、0℃に冷却した。この溶液に、塩化オキサリル 148.8 g（1145.4 mmol）、N,N-ジメチルホルムアミド 4 ml をそれぞれ滴下した。滴下終了後、25℃に昇温し、2時間攪拌した。反応後、減圧留去にて溶媒および過剰量の塩化オキサリルを除去した。得ら
- 15 れた残渣をテトラヒドロフラン 450 ml に溶解し、-50℃に冷却した。この溶液にフェニルマグネシウムブロミド（2.0 M ジエチルエーテル溶液） 172 ml（343.6 mmol）を滴下した。滴下終了後、25℃に昇温し、4時間攪拌した。反応後、トルエン 200 ml を加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、メタノールでリスラリーを行うことで精製を行い、下記式（27）：



で示されるベンゾフェノン誘導体を白色固体 73.3 g（214.5 mmol、収率：56%）として得た。

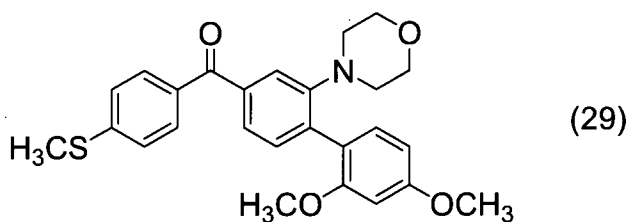
- 25 前記式（27）、2,4-ジメトキシフェニルボロン酸 67.7 g（372.1 mmol）を1,2-ジメトキシエタン 370 ml に溶解し、エタノール 3

7 ml、10%炭酸ナトリウム水溶液 790 mlを加えた。この溶液を窒素気
 流下にて脱気した後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.
 287 g (0.248 mmol)を加え、3時間還流した。反応後、トルエン 4
 00 mlを加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、メタノールでリスラリーを行
 うことで精製を行い、下記式 (28) :



で示される化合物を白色固体 83.9 g (210.2 mmol、収率：98%)
 として得た。

アルゴン雰囲気下、前記式 (28)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 93.4 g
 (972.4 mmol)、酢酸パラジウム 5.5 g (24.3 mmol)、トリ
t-ブチルホスフィン 14.7 g (72.9 mmol)、モルホリン 63.
 6 g (729.3 mmol)をトルエン 920 mlに溶解し、3時間還流した。
 反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、メタノールでリスラリーを行うことで
 精製を行い、下記式 (29) :

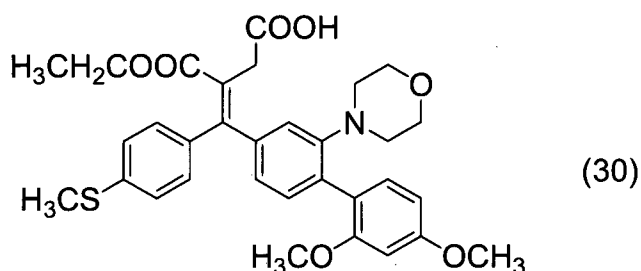


で示される化合物を白色固体 60.8 g (135.2 mmol、収率：64%)
 として得た。

前記式 (29)、コハク酸ジエチル 30.2 g (173.3 mmol)をテト

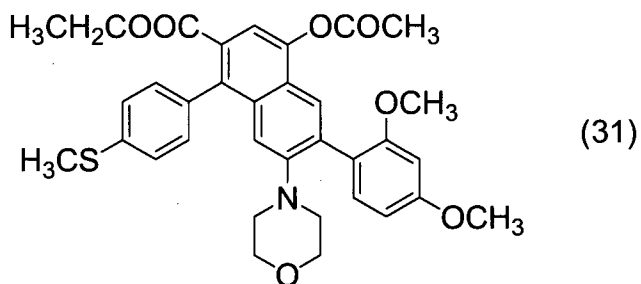
ラヒドロフラン 200ml に溶解し、55℃に昇温した。この溶液に、カリウム-*t*-ブトキシド 19.4g (173.3mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (425ml) を滴下し、1時間攪拌した。反応後、トルエン 200ml を加え、濃塩酸、次いで、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、下記式 (30) :

5



で示される化合物をオレンジ色のオイル 77.1g (128.1mmol、収率：95%) として得た。

- 10 前記式 (30)、酢酸ナトリウム 12.4g (150.7mmol) および無水酢酸 76.9g (750.4mmol) をトルエン200ml に溶解し、3時間還流した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、酢酸エチルおよびアセトニトリルで再結晶を行うことで精製を行い、下記式 (31) :

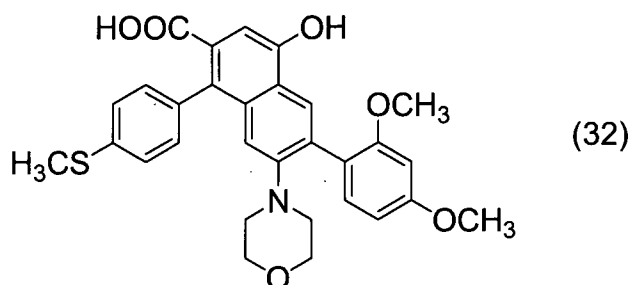


15

で示される化合物をオレンジ色の固体 18.4g (30.6mmol、収率：24%) として得た。

- 前記式 (31) をメタノール 75ml に分散した。この溶液に水酸化ナトリウム 8.0g (199.2mmol) の水溶液 80ml を加え、3時間還流
- 20

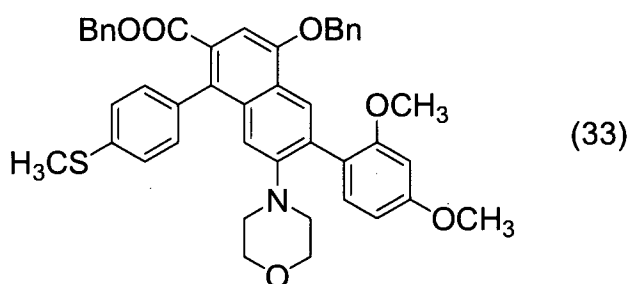
した。反応後、濃塩酸、次いで、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、トルエンでリ
スラリーを行うことで精製を行い下記式 (32) :



5

で示されるカルボン酸誘導体を黄色固体 15.1 g (28.4 mmol、収率 :
93%) として得た。

前記式 (32) および塩化ベンジル 8.7 g (68.6 mmol) を N, N-
ジメチルホルムアミド 150 ml に溶解した。この溶液に炭酸カリウム 1
10 0.8 g (78.0 mmol) を加え、60℃に昇温し、3時間攪拌した。反応
後、トルエン 200 ml を加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去することで、下
記式 (33) :

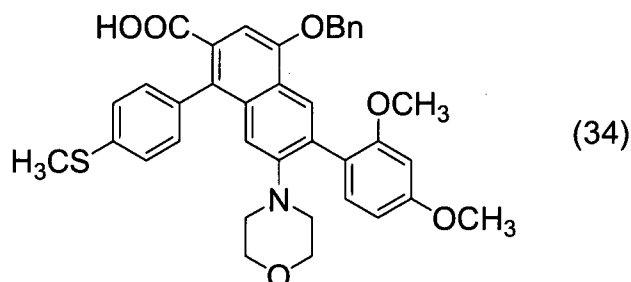


15

で示される化合物を黄色固体 20.3 g (28.5 mmol、収率 : 100%)
として得た。

前記式 (33) をイソプロピルアルコール 200 ml に分散した。この溶液
に水酸化ナトリウム 36.7 g (918.0 mmol) の水溶液 184 ml
20 を加え、3時間還流した。反応後、酢酸エチル 300 ml を加え、濃塩酸、次

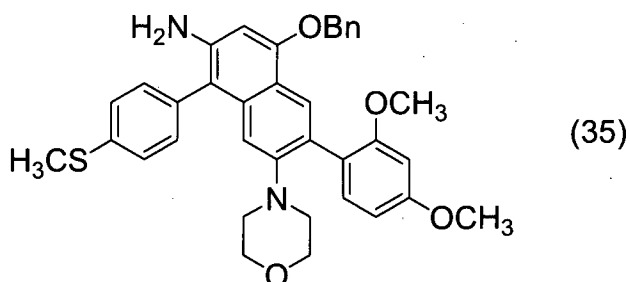
いで、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、トルエンでリスラリーを行うことで精製を行い下記式 (34) :



5

で示されるカルボン酸誘導体を黄色固体 17.2 g (27.7 mmol、収率 : 97%) として得た。

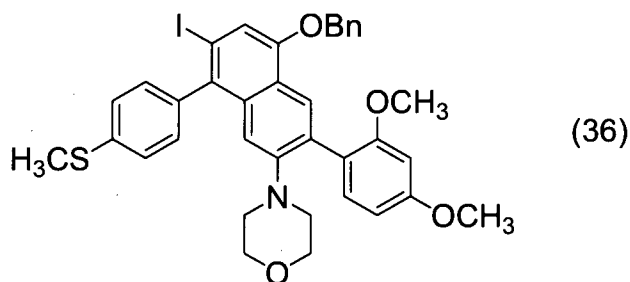
前記式 (34) をトルエン 180 ml に分散した。この溶液にトリエチルアミン 9.1 g (90.0 mmol) とジフェニルホスホリルアジド 10.7 g (39.0 mmol) を加え、室温で2時間攪拌した。この溶液に、エタノール 6.9 g (150.0 mmol) を加えて、70℃で2時間反応した。この溶液に、エタノール 86 ml を加え、次いで、水酸化カリウム 16.8 g (300.0 mmol) を加えて、3時間還流した。反応後、エタノールを常圧留去し、テトラヒドロフランを加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去することで下記式 (35) :



で示される化合物を黄色固体 14.4 g (24.3 mmol、収率 : 88%) として得た。

20

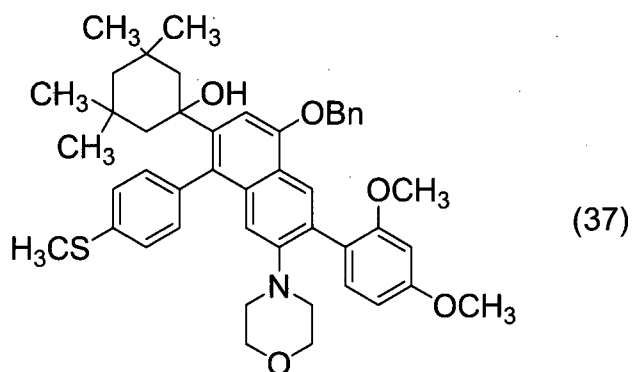
前記式(35)をアセトニトリル 150mlに分散し、6%塩酸水溶液 1
 13.3g (130.7mmol)を加え、0℃～5℃に冷却した。この溶液に、
 33%亜硝酸ナトリウム水溶液 8.2g (39.6mmol)を加え、30分
 攪拌した。この溶液に50%ヨウ化カリウム水溶液 21.9g (132.0m
 5 mol)を加え、室温で6時間攪拌した。反応後、トルエンを加え、水で洗浄を
 行い、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ法により精製を行うことで、下記式
 (36)：



10

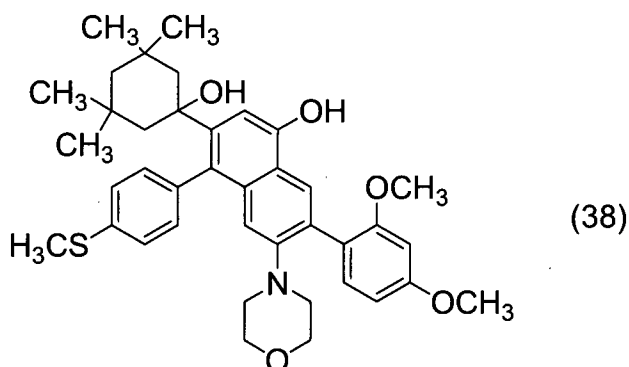
で示される化合物を黄色固体 12.5g (17.8mmol、収率：73%)
 として得た。

前記式(36)をトルエン 375mlに分散し、-50℃に冷却した。この
 溶液に、n-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液) 13.1ml (20.
 15 9mmol)を滴下し、30分攪拌した。この溶液に、3,3,5,5-テトラ
 メチルシクロヘキサノン 3.7g (23.8mmol)のトルエン溶液 7.
 3gを滴下し、0℃で3時間攪拌した。反応後、トルエンを加え、水で洗浄を行
 い、溶媒除去後、メタノールでリソラリーを行うことで精製し、下記式(37)：



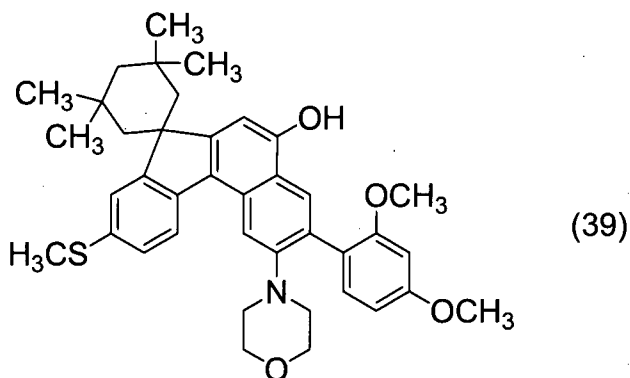
で示される化合物を黄色固体 7.5 g (10.2 mmol、収率：57%) として得た。

- 5 前記式(37)をテトラヒドロフラン 150mlに溶解し、ギ酸アンモニウム 2.8g(44.0mmol)、5%炭化パラジウム 2.3gを加え、室温で8時間攪拌した。反応後、トルエン 50mlを加え、水で洗浄を行い、溶媒留去後、トルエンでリソラリー化を行うことで精製し、下記式(38):



で示される化合物を黄色固体 6.0 g (9.3 mmol、収率：92%) として得た。

- 前記式(38)をトルエン 120mlに溶解し、90℃に昇温した。この溶
液に、p-トルエンスルホン酸一水和物 57.6g (303.0mmol)を
加え、4時間還流した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、カラムクロマ
トグラフ法により精製を行うことで、下記式(39):



で示されるナフトール化合物を白色固体 4.4 g (7.1 mmol、収率：76%) として得た。

- 5 この生成物の元素分析値はC：75.02%、H：7.19%、N：2.18%、S：5.13%であって、 $C_{38}H_{43}NO_4$ の計算値であるC：75.09%、H：7.27%、N：2.25%、S：5.14%に良く一致した。

また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 0.5～4.5 ppm付近にアルキル基に基づく35Hのピーク、 δ 5.0～ δ 9.0 ppm付近
10 にヒドロキシル基およびアロマティックなプロトンに基づく10Hのピークを示した。

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

- 15 前記の結果から単離生成物は、上記式(39)で示される化合物であることを確認した。この化合物は、前記実施例2で用いたナフトール化合物である。

実施例66～80

実施例65と同様にして、実施例1(上記式(22)のナフトール化合物)、表1～5に示したナフトール化合物を合成した。得られた生成物について、実施例
20 65と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、実施例1(上記式(22)のナフトール化合物)、表1～5に示す実施例で用いられたナフトール化合物であることを確認した。表16には、これらの化合物の元素分析値、各化合物の構造式から求めた計算値及び 1H -NMRスペクトルの特徴的なスペクトルを示

した。

表 1 6

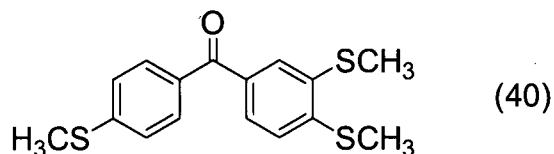
実施例 No.	クロメン 化合物 No.	元素分析値								¹ H-NMR(NMR)
		実験値				計算値				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
66	1	76.84	7.29		5.38	76.86	7.30		5.40	δ 5.0-9.0 11H δ 0.5-4.5 32H
67	3	75.98	7.13		5.68	76.02	7.09		5.64	δ 5.0-9.0 10H δ 0.5-4.5 30H
68	4	81.66	6.82		5.74	81.68	6.85		5.74	δ 5.0-9.0 14H δ 0.5-4.5 24H
69	5	75.77	6.98		5.76	75.78	6.90		5.78	δ 5.0-9.0 10H δ 0.5-4.5 28H
70	6	78.24	7.26		5.77	78.22	7.29		5.80	δ 5.0-9.0 10H δ 0.5-4.5 30H
71	7	77.35	7.55		5.05	77.32	7.60		5.03	δ 5.0-9.0 10H δ 0.5-4.5 38H
72	8	69.54	6.03		5.24	69.43	5.99		5.15	δ 5.0-9.0 10H δ 0.5-4.5 27H
73	9	77.91	7.02		5.81	78.03	7.11		5.95	δ 5.0-9.0 11H δ 0.5-4.5 27H
74	10	76.96	7.41	2.30	5.30	76.86	7.30	2.36	5.40	δ 5.0-9.0 11H δ 0.5-4.5 32H
75	11	77.14	6.84		6.52	77.07	6.87		6.43	δ 5.0-9.0 10H δ 0.5-4.5 24H
76	12	75.85	7.09		5.52	76.02	7.09		5.64	δ 5.0-9.0 10H δ 0.5-4.5 30H
77	13	77.59	6.15		6.40	77.70	6.11		6.48	δ 5.0-9.0 11H δ 0.5-4.5 19H
78	14	80.01	6.71		5.16	79.96	6.71		5.34	δ 5.0-9.0 16H δ 0.5-4.5 24H
79	15	77.10	7.06		6.32	77.07	6.87		6.43	δ 5.0-9.0 10H δ 0.5-4.5 24H
80	16	77.75	6.91		6.17	77.61	6.71		6.28	δ 5.0-9.0 11H δ 0.5-4.5 23H

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

(ナフトール化合物の合成)

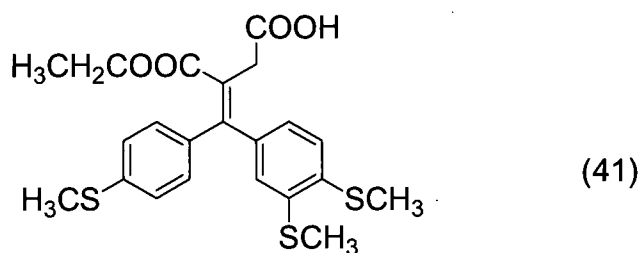
実施例 8 1

- 10 前記式 (1 9) で示されるベンゼン化合物 5 5. 1 g (3 2 4. 2 mmol) を、0℃に冷却した塩化アルミニウム 5 1. 8 g (3 8 8. 6 mmol)、ベンゾイルクロライド 6 0. 5 g (3 2 4. 3 mmol) のジクロロメタン (3 5 0 ml) 溶液中に滴下した。滴下終了後、2時間攪拌した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ法により精製を行い、下記式 (4 0) :



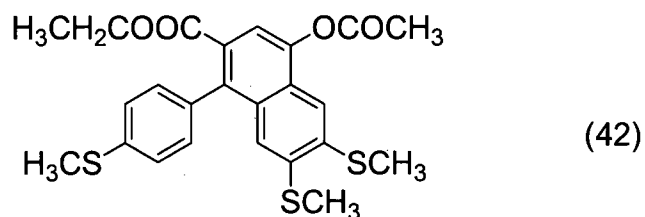
で示されるベンゾフェノン誘導体を黄色固体 63.1 g (196.9 mmol)、
5 収率：61%) として得た。

前記式(40)、コハク酸ジエチル 46.2 g (265.0 mmol) をテト
ラヒドロフラン 250 ml に溶解し、55℃に昇温した。この溶液に、カリウ
ム-*t*-ブトキシド 29.7 g (265.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶
液(250 ml) を滴下し、1時間攪拌した。反応後、濃塩酸、次いで、水で洗
10 浄を行い、溶媒を除去し、下記式(41)：



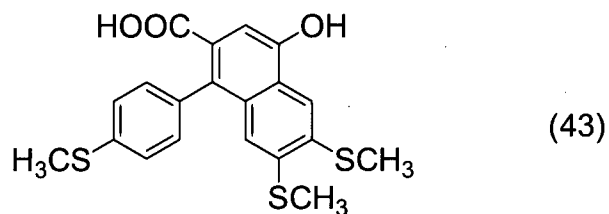
で示される化合物をオレンジ色のオイル 92.6 g (206.4 mmol、収
15 率：100%) として得た。

前記式(41)、酢酸ナトリウム 18.9 g (230.4 mmol) および無
水酢酸 118.7 g (1152.0 mmol) をトルエン300 ml に溶解し、
3時間還流した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、メタノールで再結晶
を行うことで精製を行い、下記式(42)：



で示される化合物をオレンジ色の固体 22.6 g (47.8 mmol、収率：23%) として得た。

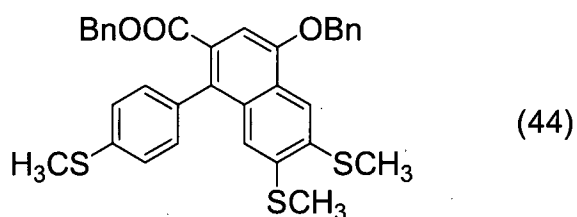
- 5 前記式(42)をメタノール 100 ml に分散した。この溶液に水酸化ナトリウム 12.7 g (318.0 mmol) の水溶液 127 ml を加え、3時間還流した。反応後、濃塩酸、次いで、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、トルエンでリスラリーを行うことで精製を行い下記式(43)：



10

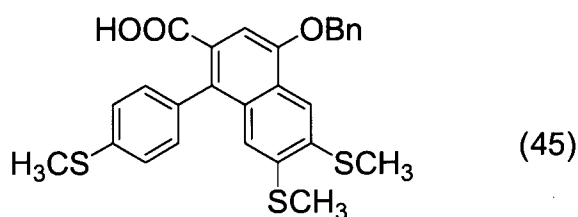
で示されるカルボン酸誘導体を黄色固体 17.4 g (40.9 mmol、収率：86%) として得た。

- 前記式(43)および塩化ベンジル 14.8 g (107.4 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド 150 ml に溶解した。この溶液に炭酸カリウム 15.4 g (122.0 mmol) を加え、60℃に昇温し、3時間攪拌した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去することで、下記式(44)：



で示される化合物を黄色オイル 24.1 g (41.4 mmol, 収率: 100%)
として得た。

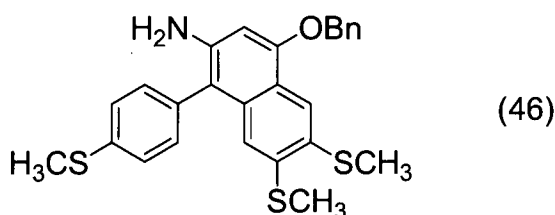
前記式 (44) をイソプロピルアルコール 400 ml に分散した。この溶液
5 に水酸化ナトリウム 30.0 g (750.0 mmol) の水溶液 150 ml
を加え、3時間還流した。反応後、濃塩酸、次いで、水で洗浄を行い、溶媒を除
去し、トルエンでリサラリーを行うことで精製を行い下記式 (45) :



10

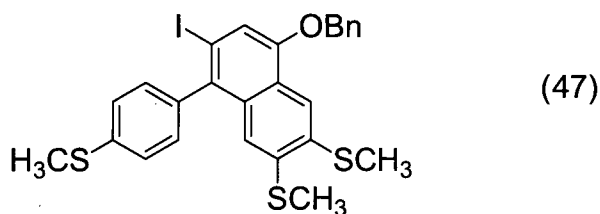
で示されるカルボン酸誘導体を黄色固体 19.9 g (40.3 mmol, 収率:
97%) として得た。

前記式 (45) をトルエン 300 ml に分散した。この溶液にトリエチルア
ミン 90.0 g (891.1 mmol) とジフェニルホスホリルアジド 15.
15 9 g (57.9 mmol) を加え、室温で2時間攪拌した。この溶液に、エタノ
ール 20.0 g (435.3 mmol) を加えて、70℃で2時間反応した。
この溶液に、エタノール 500 ml を加え、次いで、水酸化カリウム 74.
7 g (1335.0 mmol) を加えて、6時間還流した。反応後、エタノール
を常圧留去し、テトラヒドロフランを加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去するこ
20 とで下記式 (46) :



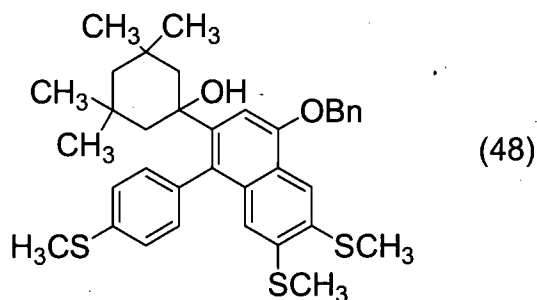
で示される化合物を黄色固体 15.8 g (34.1 mmol、収率：85%)
として得た。

前記式(46)をアセトニトリル 350 ml に分散し、6%塩酸水溶液 1
5 13.7 g (187.1 mmol)を加え、0℃～5℃に冷却した。この溶液に、
33%亜硝酸ナトリウム水溶液 11.7 g (56.7 mmol)を加え、3.0
分攪拌した。この溶液に50%ヨウ化カリウム水溶液 47.1 g (283.5
mmol)を加え、室温で5時間攪拌した。反応後、トルエンを加え、水で洗浄
を行い、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ法により精製を行うことで、下記
10 式(47)：



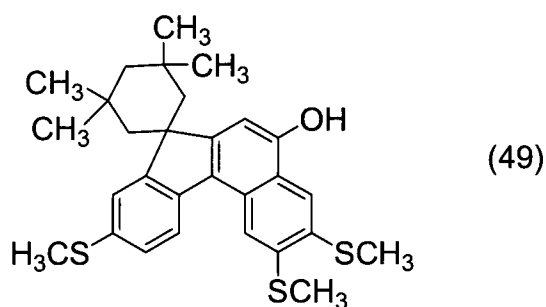
で示される化合物を黄色固体 15.8 g (27.5 mmol、収率：81%)
15 として得た。

前記式(47)をトルエン 600 ml に分散し、-30℃に冷却した。この
溶液に、n-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液) 28.1 ml (44.
9 mmol)を滴下し、30分攪拌した。この溶液に、3,3,5,5-テトラ
メチルシクロヘキサノン 7.4 g (47.8 mmol)のトルエン溶液 14.
20 8 gを滴下し、0℃で3時間攪拌した。反応後、トルエンを加え、水で洗浄を行
い、溶媒除去後、メタノールでリスラリーを行うことで精製し、下記式(48)：



で示される化合物を黄色固体 10.1 g (16.8 mmol、収率：61%)
として得た。

- 5 前記式 (48) および (±) - 10-カンファースルホン酸 221.1 mg
(0.9 mmol) をトルエン 150 ml に溶解し、30 分還流した。室温ま
で放冷後、この溶液を 90℃ に昇温した p-トルエンスルホン酸 4.5 g (2
7.3 mmol) のトルエン溶液 100 ml 中に加え、4 時間還流した。反応後、
水で洗浄を行い、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ法により精製を行うこと
10 で、下記式 (49) :



- で示されるナフトール化合物を黄色固体 3.7 g (8.2 mmol、収率：4
15 5%) として得た。

この生成物の元素分析値は C : 70.32%、H : 6.80%、S : 19.3
7% であって、C₂₈H₃₂OS₂ の計算値である C : 70.40%、H : 6.
93%、S : 19.44% に良く一致した。

- また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 0.5 ~ 4.5 p
20 pm 付近にアルキル基に基づく 26 H のピーク、 δ 5.0 ~ δ 9.0 ppm 付近

に、アロマティックなプロトンに基づく7Hのピークを示した。

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

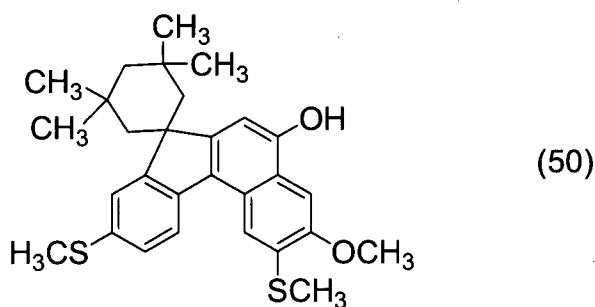
- 5 前記の結果から単離生成物は、上記式(49)で示される化合物であることを確認した。

この化合物は、前記実施例19で用いたナフトール化合物である。

(ナフトール化合物の合成)

実施例82

- 10 前記式(18a)で示されるベンゼン化合物50.0g(324.6mmol)を使用して、実施例81と同様の操作を行ったところ、下記式(50)：



- 15 で示されるナフトール化合物を黄色固体 4.0g(8.4mmol、収率：2.6%)として得た。

この生成物の元素分析値はC：72.69%、H：7.11%、S：13.29%であって、 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}$ の計算値であるC：72.76%、H：7.16%、S：13.40%に良く一致した。

- 20 また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 0.5～4.5 ppm付近にアルキル基に基づく26Hのピーク、 δ 5.0～ δ 9.0 ppm付近にアロマティックなプロトンに基づく7Hのピークを示した。

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

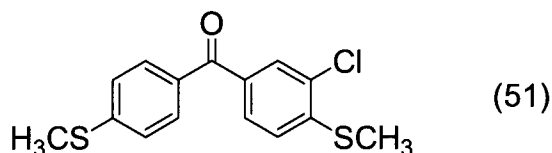
の炭素に基づくピークを示した。

前記の結果から単離生成物は、上記式(48)で示される化合物であることを確認した。この化合物は、前記実施例18で用いたナフトール化合物である。

(ナフトール化合物の合成)

5 実施例83

前記式(18b)で示されるベンゼン化合物55.0g(348.1mmol)を使用して、実施例81と同様の操作を行ったところ、下記式(51)：

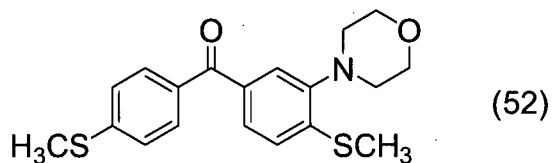


10

で示されるベンゾフェノン誘導体を黄色固体 63.8g(206.6mmol、収率：59%)として得た。

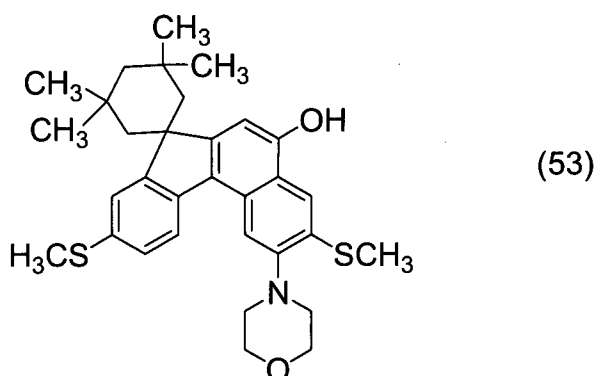
アルゴン雰囲気下、前記式(49)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 46.8g(487.4mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 4.5g(4.9mmol)、1,1'-ビス(ジ-*t*-ブチルフォスフィノ)フェロセン 3.5g(7.3mmol)、モルホリン 31.8g(365.5mmol)をトルエン 650mlに溶解し、3時間還流した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフ法により精製を行うことで、下記式(52)：

20



で示されるベンゾフェノン誘導体を黄色固体 47.3g(131.6mmol、収率：64%)として得た。

以下、前記式（５２）で示されるベンゾフェノン誘導体を使用して、実施例４６と同様の操作を行ったところ、下記式（５３）：



5

で示されるナフトール化合物を黄色固体 4.2 g (7.9 mmol、収率：6.0%) として得た。

この生成物の元素分析値はC：71.90%、H：7.22%、S：11.91%であって、 $C_{32}H_{39}NO_2S_2$ の計算値であるC：72.00%、H：7.36%、S：12.01%に良く一致した。

10

また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 0.5~4.5 ppm付近にアルキル基に基づく23Hのピーク、 δ 5.0~ δ 9.0 ppm付近にアロマティックなプロトンに基づく7Hのピークを示した。

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

15

前記の結果から単離生成物は、上記式（５１）で示される化合物であることを確認した。この化合物は、前記実施例２４で用いたナフトール化合物である。

（ナフトール化合物の合成）

20 実施例８４～９６

実施例８１～８３と同様にして、実施例１７（上記式（２５）のナフトール化合物）、表７～１１に示したナフトール化合物を合成した。得られた生成物について、同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、実施例１７（上記式（２

5) のナフトール化合物)、表 7 ～ 11 に示す実施例で用いられたナフトール化合物であることを確認した。表 17 には、これらの化合物の元素分析値、各化合物の構造式から求めた計算値及び¹H-NMR スペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

5

表 17

実施例 No.	クロメン 化合物 No.	元素分析値								¹ H-NMR(NMR)
		実験値				計算値				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
84	17	72.77	7.13		13.37	72.76	7.16		13.4	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 27H
85	20	72.58	7.55		17.03	72.55	7.52		17.09	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 35H
86	21	73.33	6.49		17.25	73.34	6.52		17.28	δ 5.0-9.0 12H δ 0.5-4.5 24H
87	22	74.66	7.75		11.75	74.68	7.74		11.73	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 35H
88	23	75.5	6.68		11.88	75.51	6.71		11.86	δ 5.0-9.0 12H δ 0.5-4.5 24H
89	25	65.81	5.79		12.12	65.87	5.87		12.04	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 24H
90	26	65.94	5.82		11.99	65.87	5.87		12.04	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 24H
91	27	71.39	7.13		18.39	71.21	7.33		18.40	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 31H
92	28	71.94	7.41	2.54	11.89	72.00	7.36	2.62	12.01	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 32H
93	29	72.32	7.00		13.84	72.37	6.94		13.80	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 25H
94	30	75.46	7.51		13.72	75.28	7.41		13.86	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 27H
95	31	71.88	6.80		14.13	71.96	6.71		14.23	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 30H
96	32	72.21	7.46	2.56	11.89	72.35	7.54	2.56	11.71	δ 5.0-9.0 7H δ 0.5-4.5 34H

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

10

発明の効果

本発明のクロメン化合物は、発色時の色調が中間色を示し、初期着色が小さく、発色感度が高く、発色濃度が高く、ダブルピーク性が高く、更に溶液中又は高分子固体マトリックス中に分散させても速い退色速度を示し、加えて優れた耐久性を示す。

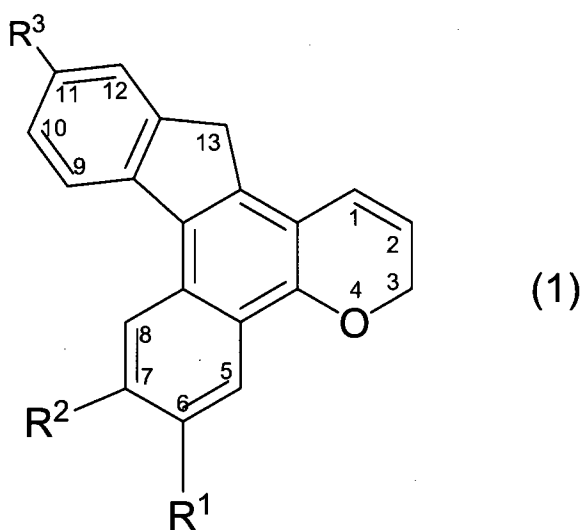
15

したがって、例えば、本発明のクロメン化合物を用いて作製したフォトクロミ

ックレンズは、屋外へ出た時にすばやく、濃く中間色に発色し、他方屋外から室内に戻った時にはすばやく退色して元の色調に戻り、さらに長時間使用可能な耐久性の高い優れたフォトクロミック性を示す。また、発色感度が高いため、自動車車内などにおいても発色することが可能である。

請求の範囲

1. 下記式(1)で示される骨格を有するクロメン化合物。



5

ここで、

R^3 は、チオール基、アルキルチオ基、アルコキシアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルコキシアルキルスルホニル基、ハロアルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、ヒドロキシスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキルスルフィニル基、ハロアルキルスルフィニル基、シクロアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基及びヒドロキシスルフィニル基よりなる群から選ばれる第二含硫黄置換基であり、

15 R^1 および R^2 は以下の (i) ~ (v) の組み合わせから選ばれる。

(i) R^1 は、アリール基又はヘテロアリール基であり、 R^2 は、Hammett 数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基である。

(ii) R^1 は、Hammett 数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基であり、 R^2 は、アリール基又はヘテロアリール基である。

20 (iii) R^1 及び R^2 は、いずれも、チオール基、アルキルチオ基、アルコキ

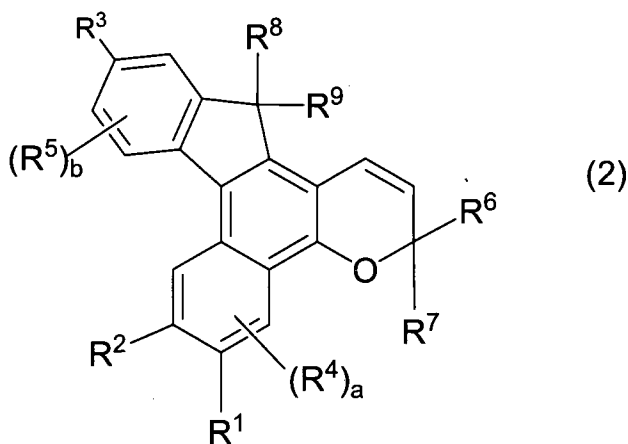
シアルキルチオ基、ハロアルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロアリールチオ基よりなる群から選ばれる第一含硫黄置換基である。

(iv) R^1 は、上記第一含硫黄置換基であり、 R^2 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子で7位の炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリールオキシ基又はアリール基である。

(v) R^1 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つその窒素原子で6位の炭素原子に結合する脂肪族複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基又はアリールオキシ基であり、 R^2 は、上記第一含硫黄置換基である。

15

2. 下記式(2)で示される請求項1に記載のクロメン化合物。

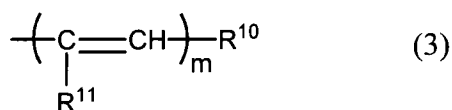


20

ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ前記式(1)におけると同義であり、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み且つ該

窒素原子でそれが結合するベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基又はアリールオキシ基であり、

- 5 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、下記式 (3)

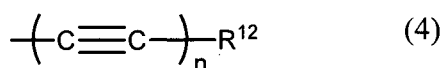


ここで、 R^{10} は、アリール基又はヘテロアリール基であり、

R^{11} は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子であり、そして m は、1 ~

- 10 3の整数である。

で示される基、下記式 (4)



ここで、 R^{12} は、アリール基又はヘテロアリール基であり、そして n は、1

- 15 ~ 3の整数である。

で示される基、アリール基、ヘテロアリール基又はアルキル基であり、

また、 R^6 及び R^7 は、互いに結合しそれが結合する炭素原子と一緒になって脂肪族炭化水素環を形成してもよく、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、

- 20 ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み該窒素原子で1-3位の炭素原子に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アラルコキシ基、アリール基又はアリールオキシ基であり、

また、 R^8 及び R^9 は、互いに結合し、それが結合する 1 3 位の炭素原子と共に、環員炭素数が 3 ~ 20 である脂肪族環、前記脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環、環員原子数が 3 ~ 20 である複素環、又は前記複素環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環を形成していてもよく、

a は、0 ~ 2 の整数であり、

b は、0 ~ 3 の整数であり、

a が 2 である場合には、2 つの R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、

b が 2 ~ 3 である場合には、複数の R^5 は、互いに同一でも異なってもよい。

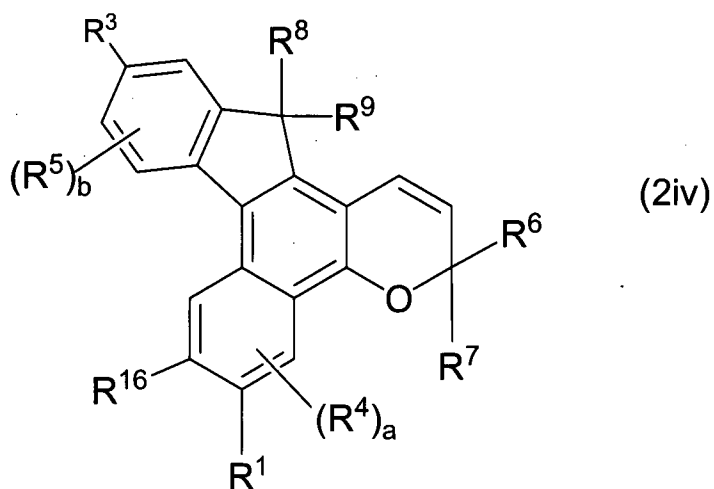
3. R^1 が、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、またはヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、環員窒素原子を含み該窒素原子でそれが結合するベンゼン環に結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アリール基及びアリールオキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の置換基で置換された炭素数 6 ~ 14 のアリール基であり、

R^2 が、Hammett 数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基である請求項 1 又は 2 に記載のクロメン化合物。

4. R^1 が、アリール基又はヘテロアリール基であり、

R^2 が、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基及び環員窒素原子を含み該窒素原子で 7 位の炭素原子に結合する複素環基よりなる群から選ばれる Hammett 数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基である請求項 1 又は 2 に記載のクロメン化合物。

5. 下記式 (2iv) で示される請求項 2 に記載のクロメン化合物。



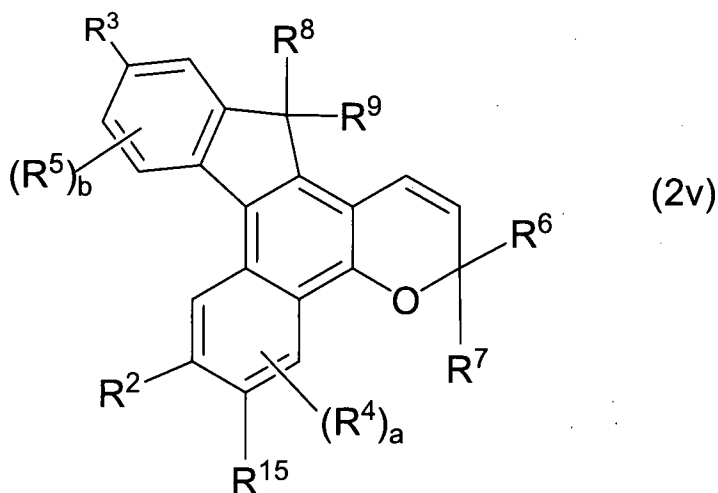
ここで、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 a 及び b は、それぞれ前記式(2)と同義であり、

- 5 R^1 は、前記式(1)における(i v)の組み合わせにおける R^1 の定義と同じであり、

R^{16} は、前記式(1)における(i v)の組み合わせにおいて、 R^2 として定義された基の中でHammett数 σ_p が $-0.50 \sim -0.01$ である電子供与性基である。

10

6. 下記式(2v)で示される請求項2に記載のクロメン化合物。



ここで、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 a 及び b は、それぞれ前記式(2)と同義であり、

R^2 は、前記式(1)における(v)の組み合わせにおける R^2 の定義と同じであり、

- 5 R^{15} は、前記式(1)における(v)の組み合わせにおいて、 R^1 として定義された基の中でHammett数 σ_p が $-0.50 \sim -0.01$ である電子供与性基である。

7. R^8 と R^9 が互に結合し13位の炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成し、該脂肪族炭化水素環は、環員炭素原子数が3~20でありそしてアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アラルキル基、アリール基及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有してもよい請求項2に記載のクロメン化合物。

- 15 8. 脂肪族炭化水素環が炭素数1~4のアルキル基で置換されたシクロヘキサン環である請求項7に記載のクロメン化合物。

9. $430\text{ nm} \sim 530\text{ nm}$ に最大吸収波長を有する発色濃度($A_Y : \lambda_{\max}$ の値)と $550\text{ nm} \sim 650\text{ nm}$ に最大吸収波長を有する発色濃度($A_B : \lambda_{\max}$ の値)との比(A_Y/A_B)が $0.8 \sim 2.0$ を満足する請求項1又は2に記載のクロメン化合物。

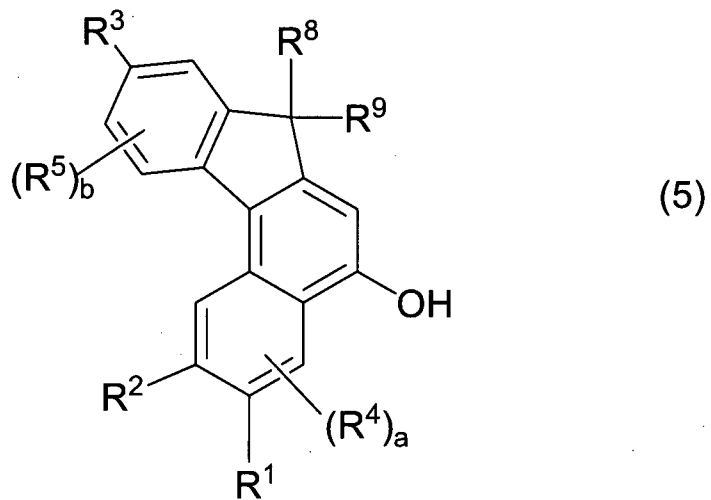
10. 請求項1~9のいずれかに記載のクロメン化合物と重合性単量体とを含有するフォトクロミック硬化性組成物。

25

11. その内部に請求項1~9のいずれかに記載のクロメン化合物が分散された高分子成型体を構成部材として有するフォトクロミック光学物品。

12. 少なくとも1つの面の全部又は一部が請求項1～9のいずれかに記載のクロメン化合物が分散した高分子膜で被覆された光学基材を構成部材として有する光学物品。

5 13. 下記式(5)で示されるナフトール化合物。



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 a 、 R^5 、 b 、 R^8 および R^9 の定義は、
10 前記式(2)と同じである。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D311/78(2006.01)i, C07C323/21(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D311/78, C07C323/21, C09K9/02, G02B5/23, G02C7/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-521542 A (TRANSITIONS OPTICAL, INC.), 04 June 2009 (04.06.2009), paragraphs [0043], [0025], [0028] & US 2007/0138449 A1 & EP 1963896 A & WO 2007/073462 A1 & DE 602006012224 D & KR 10-2008-0081929 A & CA 2631935 A & CN 101346648 A & ZA 200804782 A & AU 2006327228 A & ES 2339389 T	1-13
A	WO 2011/010744 A1 (Tokuyama Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), page 4, lines 24 to 28 (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2012 (08.03.12)

Date of mailing of the international search report
19 March, 2012 (19.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052326

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/028465 A1 (Tokuyama Corp.), 31 March 2005 (31.03.2005), page 17, lines 18 to 25 & JP 4663523 B & US 2007/0215844 A1 & EP 1674460 A1 & DE 602004019237 D & AU 2004274303 A & ES 2321519 T	1-13
A	WO 2000/035902 A1 (JAMES ROBINSON LTD.), 22 June 2000 (22.06.2000), claim 1 & GB 9827596 A & GB 9827596 A0 & EP 1140892 A	1-13
A	US 2009/0309076 A1 (TRANSITIONS OPTICAL. INC.), 17 December 2009 (17.12.2009), claim 5 & JP 2007-519013 A & JP 2007-521507 A & JP 2007-526223 A & JP 2009-169422 A & JP 2009-217289 A & JP 2010-95528 A & JP 2009-545018 A & US 2005/0004361 A1 & US 2011/0129678 A1 & US 2011/0140056 A1 & US 2011/0143141 A1 & US 2008/0045704 A1 & US 2008/0051575 A1 & US 2008/0096048 A1 & US 2008/0096049 A1 & US 2005/0003107 A1 & US 2005/0012998 A1 & US 2007/0041071 A1 & US 2007/0047053 A1 & US 2007/0047054 A1 & US 2007/0047055 A1 & US 2007/0053047 A1 & US 2007/0053048 A1 & US 2007/0053049 A1 & US 2007/0053050 A1 & US 2007/0075388 A1 & US 2007/0098968 A1 & US 2007/0291345 A1 & US 2008/0123172 A1 & US 2009/0135462 A1 & US 2009/0146104 A1 & US 2010/0157241 A1 & US 2011/0080628 A1 & US 2007/0041073 A1 & EP 1639058 A & EP 1642160 A & EP 1644762 A & EP 2322958 A1 & EP 2322959 A1 & EP 2328002 A1 & EP 2333028 A1 & EP 2047305 A & WO 2010/065393 A1 & WO 2005/005570 A1 & WO 2005/006034 A2 & WO 2005/006035 A1 & WO 2008/111995 A1 & WO 2010/080311 A1 & WO 2010/065406 A1 & AU 2009322665 A & KR 10-2006-0025605 A & CN 1842580 A & CN 101033393 A & ZA 200600143 A & CA 2530858 A & CA 2531088 A & CA 2531390 A & KR 10-2006-0026122 A & KR 10-2006-0026123 A & KR 10-2007-0036178 A & KR 10-2007-0044494 A & CN 1839329 A & CN 1842730 A & KR 10-2007-0047349 A & KR 10-2007-0047350 A & CN 101013175 A & KR 10-2007-0100378 A & KR 10-2008-0033498 A & KR 10-2008-0033499 A & KR 10-2008-0027399 A & CN 101276015 A & ZA 200600146 A & ZA 200600144 A & HK 1093778 A & HK 1092540 A & BRA PI0412235	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052326

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& BRA PI0412278 & CA 2678715 A & AU 2004256030 A & AU 2004256412 A & MX PA06000167 A & MX PA06000173 A & AU 2010201777 A & CA 2707730 A & AU 2009200311 A & AU 2007348932 A & AU 2009322678 A	
	& BRA PI0412283 & HK 1109218 A & AU 2004256411 A & AU 2009200310 A & MX PA06000168 A & AU 2007202259 A & CA 2707699 A & CN 101930093 A & KR 10-2009-0046911 A & AU 2009336002 A & AU 2008200665 A	
A	WO 2004/085569 A1 (TRANSITIONS OPTICAL, INC.), 07 October 2004 (07.10.2004), claim 4; formula XIII & US 2004/0185268 A1	1-13
A	JP 2008-535971 A (TRANSITIONS OPTICAL, INC.), 04 September 2008 (04.09.2008), claim 36 & JP 2011-58000 A & US 2009/0032782 A1 & EP 1872173 A & DE 602006013611 D & CA 2603706 A & ZA 200708070 A & ES 2342490 T & MX 2007012303 A & KR 10-0951486 B	1-13
P,A	WO 2011/016582 A1 (Tokuyama Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D311/78(2006.01)i, C07C323/21(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D311/78, C07C323/21, C09K9/02, G02B5/23, G02C7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-521542 A (トランジションズ オプティカル, インコーポレイテッド) 2009.06.04, 段落【0043】、【0025】、【0028】 & US 2007/0138449 A1 & EP 1963896 A & WO 2007/073462 A1 & DE 602006012224 D & KR 10-2008-0081929 A & CA 2631935 A & CN 101346648 A & ZA 200804782 A & AU 2006327228 A & ES 2339389 T	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

砂原 一公

4 P

4 7 6 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/010744 A1 (株式会社トクヤマ) 2011.01.27, 第4頁第24-28行目 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2005/028465 A1 (株式会社トクヤマ) 2005.03.31, 第17頁第18-25行目 & JP 4663523 B & US 2007/0215844 A1 & EP 1674460 A1 & DE 602004019237 D & AU 2004274303 A & ES 2321519 T	1-13
A	WO 2000/035902 A1 (JAMES ROBINSON LIMITED) 2000.06.22, 請求項1 & GB 9827596 A & GB 9827596 A0 & EP 1140892 A	1-13
A	US 2009/0309076 A1 (TRANSITIONS OPTICAL. INC.) 2009.12.17, 請求項5 & JP 2007-519013 A & JP 2007-521507 A & JP 2007-526223 A & JP 2009-169422 A & JP 2009-217289 A & JP 2010-95528 A & JP 2009-545018 A & US 2005/0004361 A1 & US 2011/0129678 A1 & US 2011/0140056 A1 & US 2011/0143141 A1 & US 2008/0045704 A1 & US 2008/0051575 A1 & US 2008/0096048 A1 & US 2008/0096049 A1 & US 2005/0003107 A1 & US 2005/0012998 A1 & US 2007/0041071 A1 & US 2007/0047053 A1 & US 2007/0047054 A1 & US 2007/0047055 A1 & US 2007/0053047 A1 & US 2007/0053048 A1 & US 2007/0053049 A1 & US 2007/0053050 A1 & US 2007/0075388 A1 & US 2007/0098968 A1 & US 2007/0291345 A1 & US 2008/0123172 A1 & US 2009/0135462 A1 & US 2009/0146104 A1 & US 2010/0157241 A1 & US 2011/0080628 A1 & US 2007/0041073 A1 & EP 1639058 A & EP 1642160 A & EP 1644762 A & EP 2322958 A1 & EP 2322959 A1 & EP 2328002 A1 & EP 2333028 A1 & EP 2047305 A & WO 2010/065393 A1 & WO 2005/005570 A1 & WO 2005/006034 A2 & WO 2005/006035 A1 & WO 2008/111995 A1 & WO 2010/080311 A1 & WO 2010/065406 A1 & AU 2009322665 A & KR 10-2006-0025605 A & CN 1842580 A & CN 101033393 A & ZA 200600143 A & CA 2530858 A & CA 2531088 A & CA 2531390 A & KR 10-2006-0026122 A & KR 10-2006-0026123 A & KR 10-2007-0036178 A & KR 10-2007-0044494 A & CN 1839329 A & CN 1842730 A & KR 10-2007-0047349 A & KR 10-2007-0047350 A & CN 101013175 A & KR 10-2007-0100378 A & KR 10-2008-0033498 A & KR 10-2008-0033499 A & KR 10-2008-0027399 A & CN 101276015 A & ZA 200600146 A & ZA 200600144 A & HK 1093778 A & HK 1092540 A & BRA PI0412235 & BRA PI0412278 & BRA PI0412283 & CA 2678715 A & HK 1109218 A & AU 2004256030 A & AU 2004256411 A & AU 2004256412 A & AU 2009200310	1-13

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	A & MX PA06000167 A & MX PA06000168 A & MX PA06000173 A & AU 2007202259 A & AU 2010201777 A & CA 2707699 A & CA 2707730 A & CN 101930093 A & AU 2009200311 A & KR 10-2009-0046911 A & AU 2007348932 A & AU 2009336002 A & AU 2009322678 A & AU 2008200665 A	
A	WO 2004/085569 A1 (TRANSITIONS OPTICAL, INC.) 2004. 10. 07, 請求項 4、式 X I I I & US 2004/0185268 A1	1-13
A	JP 2008-535971 A (トランジションズ オプティカル, インコーポレイテッド) 2008. 09. 04, 請求項 3 6 & JP 2011-58000 A & US 2006/0228557 A1 & US 2009/0032782 A1 & US 2011/0042629 A1 & EP 1872173 A & WO 2006/110221 A1 & DE 602006013611 D & KR 10-2007-0118647 A & CA 2603706 A & CN 101176037 A & ZA 200708070 A & KR 10-2010-0016537 A & ES 2342490 T & AU 2006234854 A & MX 2007012303 A & BRA PI0612373 & KR 10-0951486 B	1-13
P, A	WO 2011/016582 A1 (株式会社トクヤマ) 2011. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-13